

# 稀土元素上转换材料在钙钛矿太阳能电池中应用的研究进展

张梦炎<sup>1,2\*</sup>, 陈杰<sup>2</sup>, 孙利杰<sup>2</sup>, 周丽华<sup>2\*</sup>

(1. 华东师范大学信息科学技术学院电子工程系, 上海 200241;  
2. 上海空间电源研究所空间电源技术国家重点实验室, 上海 200241)

**摘要:** 无机有机杂化钙钛矿太阳能电池被认为是最有发展前景的第三代光伏技术之一。经过短短几年时间的研究, 钙钛矿太阳能电池现今的最高效率已经突破 22%。随着钙钛矿太阳能电池的效率越来越接近理论效率, 为了进一步提升电池效率, 研究人员将目光投向了钙钛矿材料不能有效吸收的近红外波段。在本文中, 我们回顾了近两年来自上转换材料与钙钛矿太阳能电池相结合的研究, 将它们分成较为传统的方法和新型方法。传统的方法即是使用较为单一的 NYF 纳米颗粒对钙钛矿太阳能电池进行掺杂, 利用稀土离子的上转换效应, 吸收近红外光, 拓宽钙钛矿的吸收范围, 从而提升太阳能电池的性能; 而新型的方法即是在传统的单一使用稀土离子的基础上, 添加其他离子或者引入重掺杂半导体材料来进一步提升太阳能电池性能的方法, 从实验结果来看, 这两种方法都取得了较好的结果。

**关键词:** 钙钛矿太阳能电池; 稀土离子; 上转换材料  
**中图分类号:** TM914.4+2 **文献标识码:** A

## Recent advances of rare-earth up-conversion materials doped perovskite solar cells

ZHANG Meng-Yan<sup>1,2\*</sup>, CHEN Jie<sup>2</sup>, SUN Li-Jie<sup>2</sup>, ZHOU Li-Hua<sup>2\*</sup>

(1. Department of electronic engineering, School of information science and technology, East China Normal University, Shanghai 200241, China;  
2. State Key laboratory of space power-sources technology, Shanghai Institute of Space Power-Source, Shanghai 200241, China)

**Abstract:** Organic-inorganic hybrid perovskite solar cells are considered as one of the most promising third-generation photovoltaic technologies. After only a few years of research, the highest efficiency of perovskite solar cells has exceeded 22%. As the efficiency of perovskite solar cells has become closer to theoretical efficiency, researchers have turned their attention to the near-infrared bands that perovskite materials cannot effectively absorb, in order to further increase the efficiency. In this article, we review the research of combining up-conversion materials with perovskite solar cells in the past two years and classify them into more traditional methods and new methods. The traditional method is to use a relatively single NYF nanoparticle to dope the perovskite solar cell, utilize the up-conversion effect of rare earth ions, absorb the near infrared light, widen the absorption range of the perovskite, and thus enhance the performance of the solar cell. The new method is to add other ions or introduce heavily doped semiconductor materials to further enhance the performance of solar cells based on the traditional single use of rare earth ions. From the experimental results, both methods have achieved better performances.

**Key words:** perovskite solar cell, rare earth ion, up-conversion materials

收稿日期: 2017-12-13, 修回日期: 2017-12-15

Received date: 2017-12-13, revised date: 2017-12-15

基金项目: 上海市青年科技启明星项目资助(14QB1402800)

Foundation items: Supported by the Shanghai Rising-Star Program (14QB1402800)

作者简介 (Biography): 张梦炎 (1984-), 男, 浙江诸暨人, 任职于上海空间电源研究所副总工程师, 长期从事新型高效光伏技术。

\* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: zhou\_lihua1983@163.com; mengyanzhang@126.com

PACS: 73.22.-f

## 引言

在过去的几年中,有机无机金属卤化物钙钛矿材料  $ABX_3$  (A:  $CH_3NH_3^+$  或  $HN=CHNH^+$  等; B:  $Pb^{2+}$  或  $Sn^{2+}$ ; X: I, Br 或 Cl) 因其简单的制备工艺及优越的光电性能在光伏器件的领域中大放异彩. 这得益于可调控的直接带隙、高吸收系数、高载流子迁移率、较长的载流子寿命及扩散距离等特点. 虽然 2009 年日本东京大学的宫坂教授第一次将具有钙钛矿结构的有机无机杂化  $CH_3NH_3PbI_3$  运用到太阳能电池中仅获得 3.81% 的能量转换效率<sup>[1]</sup>, 并未引起广泛关注. 但 2012 年牛津大学的 Snaith 博士带领的研究团队报道了将钙钛矿材料  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$  金属氧化物的多孔结构结合后, 成功制备出效率超过 10% 的太阳能电池<sup>[2]</sup>, 使得这一新型薄膜材料一跃成为太阳能电池研究的热点. 最近韩国研究机构 KRICT 学者们制备的钙钛矿太阳能电池能量转化效率达到 22.7%.

我国在钙钛矿太阳能电池方向的研究进展也十分迅速, 近年来涌现出一批高水平的研究成果, 例如: 南京工业大学的黄维院士和王建浦教授团队研究发现钙钛矿薄膜中的激子寿命长于 100 ns<sup>[3]</sup>, 这一结果很好地对激子在钙钛矿薄膜中的扩散长度可以达到微米量级给出解释; 上海交通大学赵一新教授发现利用厄瓦尔德熟化有效提高钙钛矿太阳能电池性能<sup>[4]</sup>; 中科院青岛生物能源与过程研究所崔光磊与逢淑平研究员率先将乙醚胺引入钙钛矿<sup>[5]</sup>, 并且提出了用甲醚气体消除钙钛矿缺陷的新方法<sup>[6]</sup>; 中国科学院物理所的孟庆波研究员通过界面调控和薄膜沉积优化, 在无空穴传输材料的钙钛矿太阳能电池方面研究取得了重要进展<sup>[7]</sup>; 北京大学物理学院的俞大鹏院士研究了钙钛矿电池中可能存在的铁电效应<sup>[8]</sup>; 另外北京大学的朱瑞研究员<sup>[9]</sup>和南开大学信息学院张晓丹教授<sup>[10]</sup>分别用不同的方法对 ITO 电极进行表面修饰, 优化了能级匹配, 成功提高了钙钛矿层的覆盖率从而提高了器件的效率等等.

## 1 钙钛矿太阳能电池及其能量损失

对于每一种太阳能电池来说, 它都会有一定的光电转换效率极限. 在理想的情况下这一极限效率主要取决于半导体材料的带隙. 根据理论分析, 限制电池效率上限的主要因素是电池吸收带隙与太阳光

谱不匹配造成的, 称之为光谱失配. 在太阳能电池中负责吸光的半导体材料具有本征的带隙  $E_g$ , 因此只能吸收太阳光能量大于半导体材料带隙的光子, 那些能量小于带隙的光子将会因直接透过而损失, 这就是通常所说的亚带隙损失. 1961 年 William Shockley 和 Hans J. Queisser 在应用物理上发了 Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells 的文章<sup>[11]</sup>, 在这篇文章中提出了细致平衡效率极限的概念, 在一些假设的基础上推导出一个公式用来计算效率极限, 得出在最优的半导体带隙下 (1.31 eV), 单结太阳电池效率极限为 31%. 而对于  $CH_3NH_3PbI_3$  这一钙钛矿太阳能电池中常用的吸光材料来说, 由于其  $E_g$  为 1.55 eV, 相对应的光吸收边为 780 nm 左右, 也就是说对于波长大于 780 nm 的光都不能被  $CH_3NH_3PbI_3$  有效的吸收. 对比太阳辐射光谱图(如图 1 所示), 我们不难发现这些不能被吸收的光子能量占邻近太阳光能的 47% 左右. 亚带隙损失对降低电池极限效率的贡献占据重要地位, 成为太阳电池的主要能量损失机制之一.

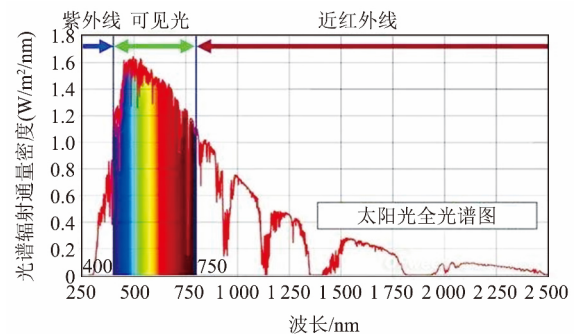


图 1 标准 (AM1.5) 太阳辐射光谱图

Fig. 1 Standard (AM1.5) solar spectra

为了提高钙钛矿在近红外的吸收能力, 研究人员尝试了许多方法. 例如利用钙钛矿材料的组分来调控其带隙. 利用甲醚离子替代甲胺离子就可以将钙钛矿层的吸收边拓展到 850 nm<sup>[12]</sup>; 将钙钛矿中的铅部分地用锡替换, 得到了光吸收响应波段超过 1000 nm 的钙钛矿薄膜材料<sup>[13]</sup>. 此外, 利用光谱转换技术中的上转换方法也可以将电池光谱响应范围拓展到近红外区, 从而提升对太阳光的利用率, 进而提高电池的光电转换效率. 理论模拟结果显示: 在非聚光的条件下, 采用上转换层的太阳电池可将单结晶体硅太阳电池的极限效率从 29% 提高到 46.7%,

所以采用光谱上转换层是克服太阳能电池极限效率的有效途径之一。

## 2 上转换发光材料

上转换发光材料通常由基质和激活离子组成,部分材料中还包含有敏化离子。虽然基质材料无法构成激发态能级,但是基质材料所提供的晶体场是激活离子的前提条件。因此,要提高上转换材料的光谱转换能力,选取合适的基质是必不可少的。迄今为止,上转换发光都发生在掺杂稀土离子的化合物中,主要有氟化物、氧化物、含硫化合物、氟氧化物、卤化物等。其中,氟化物基质被认为是最为理想的发光基质材料。这主要是因为氟是化学元素周期表中电负性最强的元素,具有较低的解离能,易与其它元素发生化学反应。而常用的激活离子为稀土离子,包括铈( $\text{Er}^{3+}$ )、铥( $\text{Ho}^{3+}$ )、铥( $\text{Tm}^{3+}$ )、铽( $\text{Tb}^{3+}$ )等。稀土离子的吸收和发射光谱主要来自内层4f电子的跃迁。在外围5s和5p的电子的屏蔽下,其4f电子几乎不与基质发生相互作用,因此掺杂的稀土离子的吸收和发射光谱与其自由离子相似,显示出极尖锐的峰(半峰宽约为10~20 nm)。众所周知,镧系离子 $\text{Er}^{3+}$ 具有丰富的能级,吸收谱在920~1000 nm和1500~1580 nm区域,发射波长中心在540 nm和654 nm处。因此,对应用于太阳能电池而言, $\text{Er}^{3+}$ 是较理想的发光掺杂离子。但是 $\text{Er}^{3+}$ 的掺杂浓度却收到高浓度 $\text{Er}^{3+}$ 发光猝灭的限制,在较低的掺杂浓度下又 $\text{Er}^{3+}$ 的吸收截面较小不能形成有效的吸收。为了获得高效率的上转换发光材料,可以掺入吸收截面较大的其它稀土离子作为敏化剂,来敏化 $\text{Er}^{3+}$ 发光。与其它稀土离子相比, $\text{Yb}^{3+}$ 具有更大的吸收截面,吸收的能量可通过能量共振有效地传递给 $\text{Er}^{3+}$ ,所以 $\text{Yb}^{3+}$ 常常作为高效的敏化剂使用。 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 作为世界公认的高效发光材料,一直是太阳能电池应用中研究的重点材料。将上转换材料应用于太阳能电池上,能够有效地提高各种太阳能电池的性能,它不仅可以在GaAs和硅基薄膜电池上,也可以用在染料敏化太阳能电池、有机太阳能电池和最新的钙钛矿太阳能电池上。

## 3 稀土元素上转换材料纳米颗粒掺杂卤化钙钛矿的实验研究

### 3.1 传统的稀土离子上转换材料纳米颗粒掺杂卤化钙钛矿的研究

拓宽金属卤化钙钛矿太阳能电池的光谱吸收范

围,使吸收范围从可见光拓展到近红外光范围,能够有效地提升卤化钙钛矿太阳能电池的效率。在研究中,最有成效的措施就是应用稀土离子上转换材料纳米颗粒的上转换效应来减少光吸收损失。近年来,应用 $\text{LaF}_3:\text{Yb}/\text{Er}$ 、 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 、 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 以及 $\text{Tm}^{3+}/\text{NaYF}_4$ 核壳结构等材料在介孔钙钛矿太阳能电池的电子传输层上充当红外光吸收体的研究取得了显著的成效。与没有加入上转换材料纳米颗粒的装置相比,加入了上转换材料纳米颗粒的装置能够吸收近红外光的太阳光子,产生更高的短路电流密度 $J_{sc}$ ,从而得到更高的功率转换效率(PCE)。

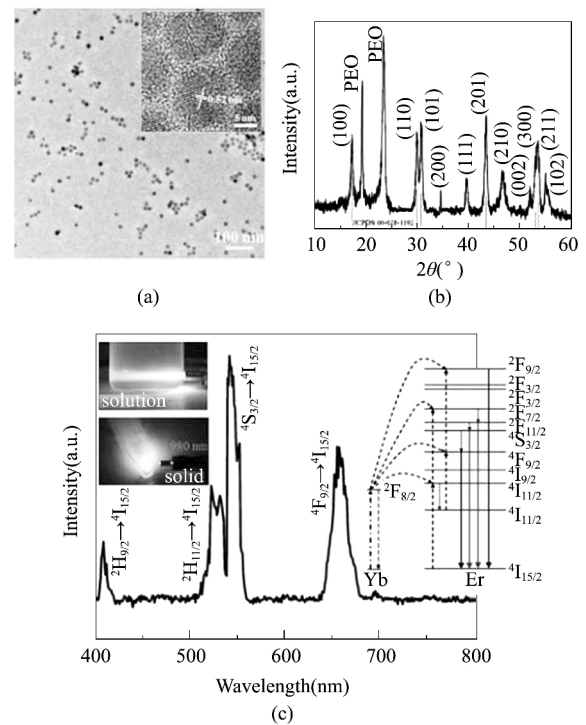


图2 (a)  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$  上转换纳米颗粒的 TEM 图像;插图: $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$  晶格的高分辨 TEM 图像 (b)  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$  上转换纳米颗粒的 XRD 图像 (c) 在 980 nm 近红外激光激发下的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$  上转换纳米颗粒的上转换荧光光谱图。对应的能量转换在右边的插图中,左边的插图是  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$  上转换纳米颗粒在 980 nm 近红外激光照射下,液体(上面)和固体(下面)状态下发射出的绿光的图像<sup>[14]</sup>

Fig.2 (a) TEM image of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$  up conversion nanoparticle, inset: zoom in of TEM, (b) XRD of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$  up conversion nanoparticle (c) PL spectra of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$  up conversion nanoparticle excited by 980 nm laser, left: Photo of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$  up conversion nanoparticle excited by 980 nm laser<sup>[14]</sup>

M. He 提出了一种可行的方法来合成单分散  $\beta$ -

NaYF<sub>4</sub>: Yb/Er 上转换材料纳米颗粒<sup>[14]</sup> (平均尺寸 18.5 nm), 使其取代 m-TiO<sub>2</sub> 作为介孔电极(电子传输层). 由于上转换材料纳米颗粒的上转换效应, 所得到的光电流增加, 电池效率达到 18%. 具体过程是 Yb 离子吸收 980 nm 的红外光子, 将其能量传递给 Er 离子, Er 离子激发态上的电子被激发到更高的能级态上, 由于能级态的寿命不同, 发生无辐射弛豫跃迁和向基态的辐射跃迁, 从而产生了 408、523、542 和 655 nm 四个发射峰(如图 2). 作者证明了通过调控纳米颗粒的间隙以及介孔层的厚度, 器件的光伏性能可以调试到最佳: 作者应用了 PAA-b-PEO 二嵌段共聚物合成了高结晶度、均匀的 NaYF<sub>4</sub>: Yb/Er, 并能够有效地调控 NaYF<sub>4</sub>: Yb/Er 的孔径大小. 当孔径的直径在电子传输层中达到 30.5 nm 时, PCE 从 10.5% 增强到了 14.2%, 大尺寸的内部纳米颗粒间隙促进了钙钛矿的渗透, 由于上转换效应, 钙钛矿能够有效地吸收发射的可见光光子, 同时使得电荷载流子在介孔电极中的运输更加容易; 上转换材料纳米颗粒介孔层的最适宜厚度大约为 150 nm, 在此厚度可得到一个较高的 PCE(18%). 在 150 ~ 350 nm 增加介孔层的厚度, 由于 NaYF<sub>4</sub>: Yb/Er 上转换材料纳米颗粒的绝缘性导致了串联电阻的增加, 会使装置的光伏因数下降.

J. Roh 使用了 β-NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> (NYF) 六角棱镜上转换材料, 将它加入到 m-TiO<sub>2</sub> 电子传输层中<sup>[15]</sup>. 加入的上转换材料能够将近红外光转换为可见光从而被钙钛矿活性层吸收, 提高了太阳能电池的吸收效率. 在实验中, 作者分散了在 m-TiO<sub>2</sub> 电子传输层的 NYF 纳米棱镜(直径 550 nm, 高 600 nm), 使其达到合适的浓度(75 wt%). 上转换材料的作用机理为近红外邻近辐射激发了 Yb<sup>3+</sup>, 然后将能量传递给 Er<sup>3+</sup> 离子, 最后释放为高能量可见光(408, 523, 543, 655 nm), 同时近红外光在 1540 nm 通过三光子吸收现象也可以直接激发 Er<sup>3+</sup> 离子, 转换成 650 nm 的可见光被吸收. 上转换效应的应用扩宽了卤化钙钛矿的吸收光谱并加强了光伏性能: J<sub>sc</sub> 从 18.85 增长到 20.23 mA · cm<sup>-2</sup>, 转换效率从 14% 增长到适宜 NYF 纳米颗粒浓度下的 16%(图 3). 出现这些改善的原因是: (1) 上转换近红外光子在活性层产生了额外的被吸收的载流子. (2) 上转换材料纳米颗粒加强了钙钛矿在 TiO<sub>2</sub> 介孔层的填充, TiO<sub>2</sub> 数量减少使得介孔 TiO<sub>2</sub> 层数减少. 同时, TiO<sub>2</sub> 介孔层部分被 NYF 六角棱镜上转换材料纳米颗粒所占据, 在钙钛矿中被激发的电子有很大的几率传输到

钙钛矿层而不是 TiO<sub>2</sub> 层, 从而加强了电荷迁移效率. 总的来说, 六角 β-NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 上转换纳米颗粒加入钙钛矿太阳能电池的 m-TiO<sub>2</sub> 电子传输层是一个能够提高太阳能电池光伏性能的有效方法.

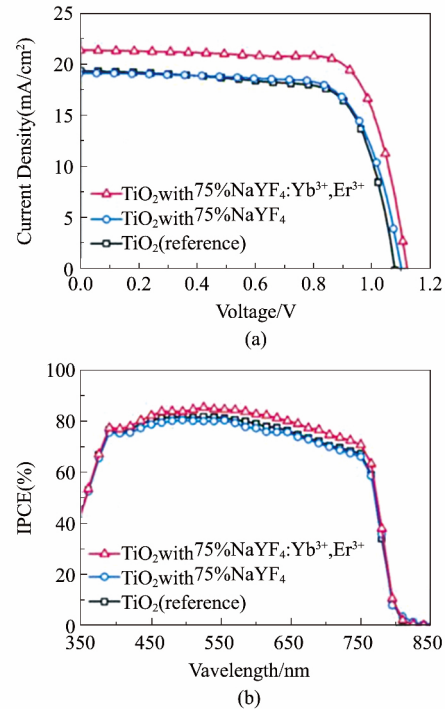


图 3 (a) 钙钛矿太阳能电池使用 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒, NaYF<sub>4</sub> 纳米棱镜和 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 纳米棱镜的 *J-V* 特征曲线 (b) 对应的光电转换效率<sup>[15]</sup>

Fig. 3 (a) The *J-V* characteristic of perovskite solar cell with TiO<sub>2</sub> nanoparticle, NaYF<sub>4</sub> nanoprism and NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> nanoprism<sup>[15]</sup>

### 3.2 新型方法与稀土离子结合的上转换材料纳米颗粒掺杂卤化钙钛矿的研究

上文中所提到的研究中, 虽然使用到了上转换材料, 但是其上转换材料的发光效率并不高, 在太阳能电池上的应用并没有达到理想的效果. 研究人员发现, 上转换效率不高的原因主要来自于稀土离子的光吸收界面有限以及提高掺杂浓度后导致的浓度猝灭效应这一矛盾, 同时稀土离子本身的禁戒跃迁也是上转换效率限制之一. 因此如何进一步提高稀土离子的光吸收能力, 降低高掺杂浓度后导致的浓度猝灭效应是应用上转换发光材料进一步提升太阳能电池的转换效率将面临的关键挑战.

D. Zhou 使用了半导体等离子 mCu<sub>2-x</sub>S@SiO<sub>2</sub>@Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mCSE) 纳米颗粒来完成更有效的光子能量上转换<sup>[16]</sup>, 他将 mCSE 合成为核壳结构, 与介孔 TiO<sub>2</sub> 混合加入钙钛矿太阳能电池中. 由于镧系元素氧化

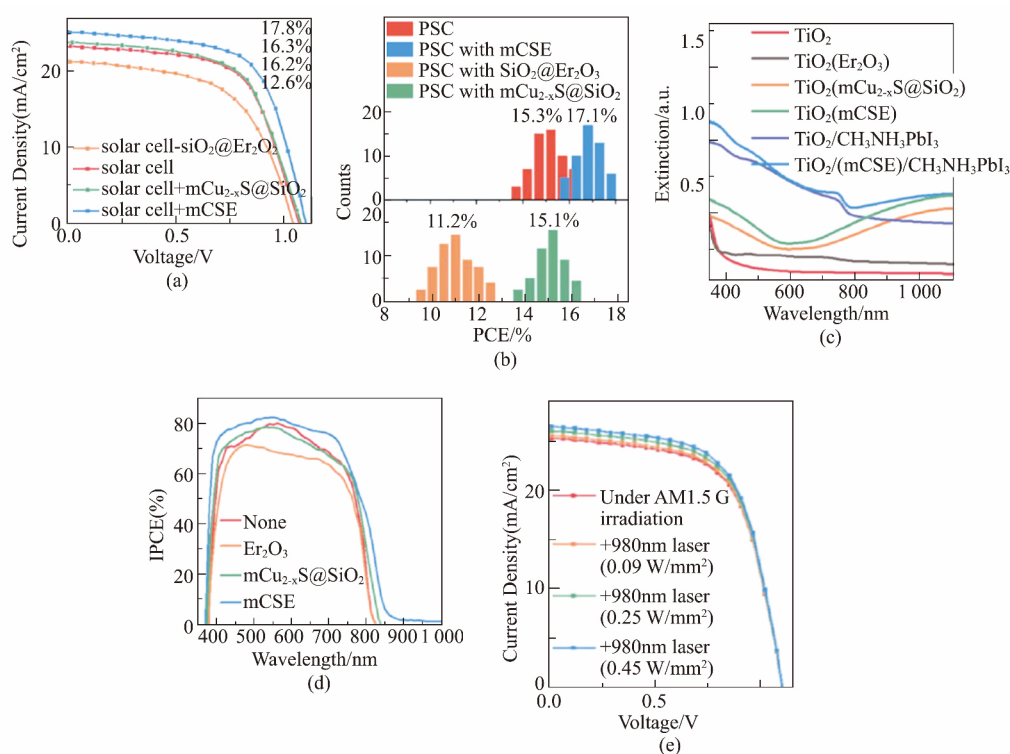


图4 (a) 在 AM 1.5,  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  的模拟光照下太阳能电池和  $\text{SiO}_2@ \text{Er}_2\text{O}_3$ 、太阳能电池和  $\text{mCu}_{2-x}\text{S} @ \text{SiO}_2$ 、太阳能电池和 mCSE 组分在性能最佳时的电流密度/电压曲线,(b) 钙钛矿太阳能电池和  $\text{SiO}_2@ \text{Er}_2\text{O}_3$ 、钙钛矿太阳能电池和  $\text{mCu}_{2-x}\text{S} @ \text{SiO}_2$ 、钙钛矿太阳能电池和 mCSE 组分的平均 PCE 以及 PCE 分布,(c) 介孔  $\text{TiO}_2$  层和钙钛矿层有无 mCSE 组分的紫外—可见—红外光谱图,(d) 钙钛矿太阳能电池最佳性能时的 IPCE 图像,(e) 在 AM 1.5 G 标准太阳光和附加的 980 nm 近红外激光照射下钙钛矿太阳能电池和 mCSE 组分的电流密度/电压曲线<sup>[16]</sup>

Fig. 4 (a) Current-density/voltage curves of the best-performing PSC, solar cell with  $\text{SiO}_2@ \text{Er}_2\text{O}_3$ , solar cell with  $\text{mCu}_{2-x}\text{S} @ \text{SiO}_2$  and solar cell with mCSE composites under simulated AM 1.5,  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  irradiance (simulated sunlight), (b) PCE distribution and the average PCE of PSCs, PSCs with  $\text{SiO}_2@ \text{Er}_2\text{O}_3$ , PSCs with  $\text{mCu}_{2-x}\text{S} @ \text{SiO}_2$  and PSCs with mCSE composites, (c) UV-Vis-Infrared extinction spectra of the mesoporous  $\text{TiO}_2$  layer and perovskite layer with/without mCSE composites, (d) IPCE curves of the best-performing PSC, (e) Current-density/voltage curves of the PSC with mCSE composites under AM 1.5 G standard sunlight and an additional 980 nm NIR laser<sup>[16]</sup>

物的有效上转换发光需要在高能量强度的激光照射下,通常这个强度远远大于太阳光的能量强度,同时使太阳光谱吸收范围变窄,所以引入了  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  来作为触角敏化镧系元素氧化物的上转换发光,在降低能量门槛的同时拓宽光谱的吸收范围.通过实验发现,退火温度在  $500^\circ\text{C}$  时能形成有效的 mCSE 纳米颗粒,在更高的温度时  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  会氧化为  $\text{CuO}$ .通过比较未掺杂、掺杂  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_{2-x}\text{S} @ \text{SiO}_2$ 、mCSE 的不同太阳能电池的电流强度、平均效率、IPCE 等,证明掺杂了 mCSE 的钙钛矿太阳能电池在合适浓度下(5 wt%)能达到很高的 PCE(17.8%) 在 15 个太阳光照强度下甚至能达到 18.8%(见图 4),且 mCSE 的加入不会对钙钛矿太阳能电池的稳定性和寿命产生

影响.在 15 个太阳光照强度下,mCSE 能够进行宽带上转换发射,一部分电子从氧缺陷直接转移到  $\text{TiO}_2$  的导带上,其他部分电子在辐射转移过程中不转移而被钙钛矿层重新吸收.总的来说,mCSE 纳米颗粒的使用不仅能增加光子上转换效率,同时也能增长钙钛矿太阳能电池的 PCE.

Y. Ding 将局域表面等离子共振和  $\text{Li}^+$  离子掺杂两种方法结合起来,将  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{Li}-\text{Ag} @ \text{SiO}_2$  组分加入到钙钛矿太阳能电池的空穴传输层去加强近红外光的吸收<sup>[17]</sup>.当在  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  发光中心附近放入 Ag 或  $\text{Ag} @ \text{SiO}_2$  纳米颗粒以后就可以将稀土离子的发光和金属纳米颗粒周围形成的表面等离子体激元局域场协同起来,利用表面等离子体激元

增强效应使得吸收的红外光子在金属纳米颗粒周围汇聚,使得局域的激发光功率密度显著提高,以达到稀土离子的光吸收所需的强度阈值。其次,通过选择合适形状和尺寸的银纳米颗粒,我们可以调控其产生的表面等离子体激光吸收峰与  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  的发射峰能量交叠,这样通过二者之间的共振耦合作用,也可以使发光增强。 $\text{Li}^+$  离子加入取代  $\text{Y}^{3+}$  离子或者成为空隙离子,这两种形式都会裁剪  $\text{Er}^{3+}$  周围的晶体场,打破稀土元素离子周围晶体场的对称性,晶体场的对称性越低,越容易使  $\text{Er}^{3+}$  离子的 4f 组态混入与它宇称相反的组态,4f 电子的部分禁戒跃迁被打破,提升了电子的辐射跃迁几率,从而使  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  的发光增强。采用掺杂  $\text{Li}^+$  增强和  $\text{Ag}@\text{SiO}_2$  纳米颗粒增强相结合的方法,与增强前的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  相比,绿光发射和红光发射强度分别增强了 4 倍和 6.3 倍;当加入  $12\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  的上转换纳米颗粒后,由于上转换效应和光散射,光电流强度从  $22.7\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  增长到  $23.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 装置的效率从 7.83% 提升到 9.34% (见图 5 和表 1)。可以从上面看出,加入  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ag}@\text{SiO}_2$  纳米颗粒是使得有机铅卤化钙钛矿太阳能电池的光吸收损失降低的有效方法。

表 1 在  $\text{AM } 1.5, 100\text{ mW cm}^{-2}$  光照条件下,有无加入  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{Li-Ag}@\text{SiO}_2$  的装置的具体光伏参数<sup>[17]</sup>

Table 1 The parameters of solar cell with/without  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{Li-Ag}@\text{SiO}_2$ <sup>[17]</sup>

Sample	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
0 mg/mL	19.73	0.81	49	7.83
6 mg/mL	21.10	0.81	49	8.45
12 mg/mL	22.76	0.81	50	9.34
25 mg/mL	21.62	0.81	48	8.47

通过上文中提到的传统方法与新型方法与稀土离子结合的上转换材料纳米颗粒掺杂卤化钙钛矿的研究,我们可以将所提到的方法做一个比较(见表 2),可以看出上转换材料纳米颗粒掺杂卤化钙钛矿可以有效地拓展装置对红外和近红外的光子反应,

表 2 上转换纳米颗粒与稀土元素传统结合和新型结合的总结表

Table 2 The summary of perovskite solar cell with up conversion nano particle

钙钛矿	纳米颗粒类型	PCE/%	增强比例/%	增强机制
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	18.5 nm NYF: $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ /PAA-b-PEO 球体作为介孔支架在 $\text{m-TiO}_2$ 六角	18.1	~8	优秀的钙钛矿层结晶性和红外光利用率(上转换效应)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	NYF: $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米棱镜(直径 550 nm, 高 600 nm)	15.98	13.7	红外光的利用(上转换效率)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	$\text{mCu}_{2-x}\text{S}@\text{SiO}_2@\text{Er}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒	17.8	~10	红外光的利用(上转换效率)和 LSPR
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	$\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{Li-Ag}@\text{SiO}_2$ 组分	9.34	16	LSPR 和上转换效应、光散射

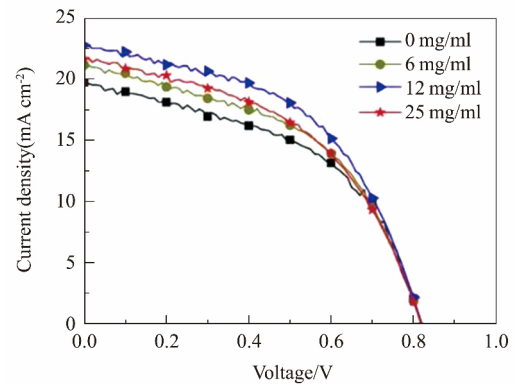


图 5  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  太阳能电池中加入不同数量的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{Li-Ag}@\text{SiO}_2$  后的  $J-V$  特征曲线<sup>[17]</sup>

Fig. 5  $J-V$  curve of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  solar cell with different  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{Li-Ag}@\text{SiO}_2$ <sup>[17]</sup>

从而减少未吸收光子的损失。

#### 4 总结与展望

在钙钛矿太阳能电池中引入不同结构的上转换发光材料已经被证明是一个行之有效的提升电池的光电转换效率的方法。在加入上转换发光材料的器件中,可以明显地看到近红外光的吸收以及这一部分吸收带来的光电流增加。引入稀土离子上转换材料与其他物质相结合的方法为提高太阳能电池效率开辟了一个新的领域,未来还有很大的发展空间。传统的稀土离子上转换材料加入钙钛矿太阳能电池,能够提升太阳能电池的光伏性能,引入的某些配体还可以增强钙钛矿的结晶性,有利于电荷载流子的运输;在已有的稀土离子的基础上,引入重掺杂的半导体材料或者掺杂  $\text{Li}^+$  离子,都可以在原来提升性能的基础上对太阳能电池的性能有进一步的提升。虽然在稀土离子的上转换材料的工作中取得了一些成果,且已经展现出了很广阔的发展前景,但是我们仍然在很多方面需要进行细致地思考和研究:(1) 在  $\text{NYF}:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  纳米颗粒中,是否还有其他更加合适的配体可以调控其颗粒尺寸大小,从而提高太

太阳能电池的性能。(2)  $\text{Li}^+$  离子掺杂提升  $\text{Er}^{3+}$  离子猝灭浓度机理是否还有进一步深入研究的空间,如果用其他离子来取代  $\text{Li}^+$ ,是否也会提升  $\text{Er}^{3+}$  离子猝灭浓度。(3) 在  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  上转换发光与金属纳米颗粒表面等离子体协同工作的研究中,目前的研究还集中在金属纳米颗粒掺杂浓度以及  $\text{SiO}_2$  壳层厚度的调控上,而忽略了金属纳米颗粒尺寸及形状对钙钛矿太阳能电池性能影响。(4) 引入重掺杂半导体材料  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  是为了解决镧系元素氧化物对照射激光强度要求高的问题,是否还有其他重掺杂半导体材料,能够很好的解决这个问题的同时提升太阳能电池的性能;或者能否用镧系元素的其他化合物替代镧系元素氧化物来提升发光性能。

## References

- [1] Kojima, A, Teshima, K, Shirai, Y *et al.*, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2009, **131**: 6050-6051.
- [2] Lee, M M, Teuscher, J, Miyasaka, T *et al.*, Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites [J]. *Science* 2012, **338**: 643-647.
- [3] Wang J, Wang N, Jin Y, *et al.*, Interfacial Control Toward Efficient and Low-Voltage Perovskite Light-Emitting Diodes [J]. *Advanced Materials*, 2015, **27**( 14): 2311-2316.
- [4] Yang M, Zhang T, Philip S, *et al.*, Facile fabrication of large-grain  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  films for high-efficiency solar cells via  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ -selective Ostwald ripening [J]. *Nature Communications* 2016, **7**: 12305.
- [5] Pang S, Hu H, Zhang J, *et al.*,  $\text{NH}_2\text{CH}_3\text{-NH}_2\text{PbI}_3$ : An Alternative Organolead Iodide Perovskite Sensitizer for Mesoscopic Solar Cells [J]. *Chemistry of Materials* 2014, **26**: 1485-1491.
- [6] Zhou Z, Wang Z, Zhou Y, *et al.*, Methylamine Materials itizer for Mesoscopic Solar Cellsolar Cellsr Mesoscopic Solar Cellsia  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{B}$  [J]. *Angewandte Chemie International Edition* 2015 **54**: 9705-9709.

- [7] Shi J, Dong J, Lv, S T, *et al.* Hole-conductor-free perovskite organic lead iodide heterojunction thin-film solar cells: High efficiency and junction property [J]. *Applied Physics Letters* 2014 **104**: 063901.
- [8] Wei J, Zhao Y, Li H, *et al.* Hysteresis Analysis Based on the Ferroelectric Effect in Hybrid Perovskite Solar Cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2014, **5**( 21): 3937-3945.
- [9] Hu Q, Wu J, Jiang C, *et al.* Engineering of Electron-Selective Contact for Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 15% [J]. *ACS Nano* 2014 **8**: 10161-10167.
- [10] Ding Y, Yao X, Zhang X, *et al.*, Surfactant enhanced surface coverage of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  perovskite for highly efficient mesoscopic solar cells [J]. *Journal of Power Sources* 2014 **272**: 351-355.
- [11] Shockley W, Queisser H J, Detailed balance limit of efficiency p-n junction solar cells [J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, **32**: 510-519.
- [12] Koh T M, Fu K, Fang Y, *et al.*, Formamidinium-containing metal-halide: An alternative material for near-IR absorption perovskite solar cells [J]. *J. Phys. Chem. C* 2014, **118**: 16458-16462.
- [13] Hao F, Stoumpos C C, Chang R P H, *et al.*, Anomalous Band Gap Behavior in Mixed Sn and Pb Perovskites Enables Broadening of Absorption Spectrum in Solar Cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**( 22): 8094.
- [14] He M, Pang X, Liu X, *et al.*, Monodisperse Dual-Functional Upconversion Nanoparticles Enabled Near-Infrared Organolead Halide Perovskite Solar Cells [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**: 4280-4284.
- [15] Roh J, Yu H and Jang J, Hexagonal Cellsolar CellsEr ( $3^+$ ) Nanoprism-Incorporated Upconverting Layer in Perovskite Solar Cells for Near-Infrared Sunlight Harvesting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**: 19847-19852.
- [16] Zhou D, Liu D, Jin J, *et al.*, Semiconductor plasmon-sensitized broadband upconversion and its enhancement effect on the power conversion efficiency of perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017 **5**: 16559-16567.
- [17] Ding Y, Qiao H, Yang T, *et al.*, Upconversion luminescence co-enhanced by  $\text{Li}^+$  ions doping and localized surface plasmon resonance for perovskite solar cells [J]. *Optical Materials*, 2017, **73**: 617-622.

(上接第 331 页)

- [23] Rawe R, Martin C, Garter M, *et al.* Novel high fill-factor, small pitch, reticulated InSb IR FPA design [J]. *Proc. of SPIE*, 2005, **5783**: 899-906.
- [24] Leng Han-bing, Gong Zhen-dong, Xie Qing-sheng, *et al.* Adaptive blind pixel detection and compensation for IRFPA based on fuzzy median filter [J]. *Infrared and Laser Engineering*(冷寒冰, 宫振东, 谢庆胜, 等. 基于模糊中值的

- IRFPA 自适应盲元检测与补偿. 红外与激光工程) 2015, **44**( 3): 821-826.
- [25] HOU Zhi-jin, FU Li, SI Jun-jie, *et al.* Study on Identification and Orientation of Connected Defective Elements in FPA [J]. *J. Infrared Millim. Waves*(侯治锦, 傅莉, 司俊杰, 等. 面阵探测器相连缺陷元识别定位. 红外与毫米波学报) 2017, **36**( 2): 208-213.