

耐用型全无机钙钛矿叠层光伏

闵洪宇, 段程皓, 严克友*

华南理工大学环境与能源学院, 发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510000

* 联系人, E-mail: kyyan@scut.edu.cn

Durable all inorganic-perovskite tandem photovoltaics

Hongyu Min, Chenghao Duan & Keyou Yan*

State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510000, China

* Corresponding author, E-mail: kyyan@scut.edu.cn

doi: [10.1360/TB-2024-1338](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1338)

金属卤化物钙钛矿(ABX_3)具有 $CaTiO_3$ 一样的晶体结构, 卤化物钙钛矿如 $FAPbI_3$ 、 $CsPbI_3$ 等具有高吸收系数、带隙可调、载流子寿命长等优异的光电特性, 在光伏发电、发光探测等领域具有广泛的应用潜力。自2009年用于光伏器件以来, 钙钛矿太阳能电池(PSCs)经过十几年的发展, 其单结电池最高光电转换效率(PCE)已经超过了26%^[1]。

为了获得更高的PCE, 叠层电池已被证实是一个行之有效的策略。叠层电池以宽带隙(WBG)子电池(1.7~2.3 eV)为顶电池, 窄带隙(NBG)子电池(1.25~1.40 eV)为底电池, 可以降低热弛豫损失, 提高光谱的利用率, 突破单结电池的理论极限。目前, 有机无机杂化钙钛矿叠层太阳能电池(HPTSC)已经达到了30%。然而, 杂化电池中的有机部分如 MA^+ 具有挥发性, 在长期光照和受热条件下, 稳定性达不到行业要求。

全无机钙钛矿电池采用 Cs^+ 代替有机阳离子, 避免了有机部分的挥发问题, 可以增强材料的光热稳定性。铅基无机 $CsPbI_{3-x}Br_x$ 钙钛矿的带隙在1.7~2.3 eV, 适合作为WBG顶电池。同时, 采用Sn-Pb可以获得带隙小于1.3 eV的钙钛矿, 可作为NBG底电池。所以全无机钙钛矿叠层太阳能电池(IPTSC)有望打破效率瓶颈并解决光热稳定性问题。然而, 无机NBG PSCs的成核结晶控制困难, Sn^{2+} 容易被氧化为 Sn^{4+} , 会导致钙钛矿薄膜质量差, 缺陷密度大, 最终限制了NBG无机PSC的PCE, 导致IPTSC在很长一段时间内都处于研究空白区。

本课题组^[2]采用了配体演变(LE)策略调控无机NBG钙钛矿的薄膜成核结晶、还原 Sn^{4+} 以及钝化钙钛矿表面缺陷, 首次构建了冠军效率为22.57%的2端(2T)IPTSC, 该研究成果发

表于*Nature*。

传统的钙钛矿前驱体溶液如 $CsPb_{1-x}Sn_xI_3$:DMSO所形成的钙钛矿薄膜往往具有较多的缺陷和针孔, 不利于自由电荷的分离与传输。在本研究中, 我们通过在配体溶液中添加对甲苯磺酰肼(PTSH), 可以获得均匀致密的无机NBG钙钛矿薄膜。PTSH作为一种绿色配体, 可以与 Pn^{2+}/Sn^{2+} 形成配位化合物。此外, PTSH可以将 Sn^{4+} 还原为 Sn^{2+} , 而生成对甲苯磺酸(PTSA)可以继续与 Pn^{2+}/Sn^{2+} 配位(图1(a)), 钝化表面缺陷。

为了验证PTSH结构演化对钙钛矿薄膜的调控作用, 我们对LE过程进行了监测。在低温(70℃)热处理时, PTSH可以与Sn/Pb阳离子进行配位, 从而调控钙钛矿晶体的生长获得取向性好和致密的钙钛矿薄膜。密度泛函理论计算结果表明, 相比于DMSO分子, PTSH可以与Pb/Sn离子形成更为牢固的配位键。随着温度的升高(105℃), PTSH中的肼基发生分解, 产生的PTSA可进一步与Sn/Pb离子形成配位键, 从而钝化钙钛矿的表面缺陷态(图1(b), (c), (e))。同时, Sn^{4+} 含量显著减少(图1(e)), 证实了PTSH的还原作用。

以1.31 eV $CsPb_{0.4}Sn_{0.6}I_3$ NBG PSC为例, 相比于对照组12.36%的效率, 使用LE策略的器件实现了17.41%的创纪录效率。以 $CsPb_{0.4}Sn_{0.6}I_3$:LE PCE为底端NBG子电池, 1.92 eV的 $CsPbI_2Br$ PSC作为顶端WBG子电池成功构建出全球首个超过单结无机PSC效率的2T IPTSC(图2(a))。IPTSC中NBG活性层最佳厚度接近320 nm(图2(b))。WBG $CsPbI_2Br$ 子电池效率可以达到15.57%, 而2T IPTSC则实现了22.57%的效率。所制备的2T叠层电池充分地利用入射光谱, 每个子电池的电流密

引用格式: 闵洪宇, 段程皓, 严克友. 耐用型全无机钙钛矿叠层光伏. 科学通报, 2025, 70: 301–303

Min H, Duan C, Yan K. Durable all inorganic-perovskite tandem photovoltaics (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 301–303, doi: [10.1360/TB-2024-1338](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1338)

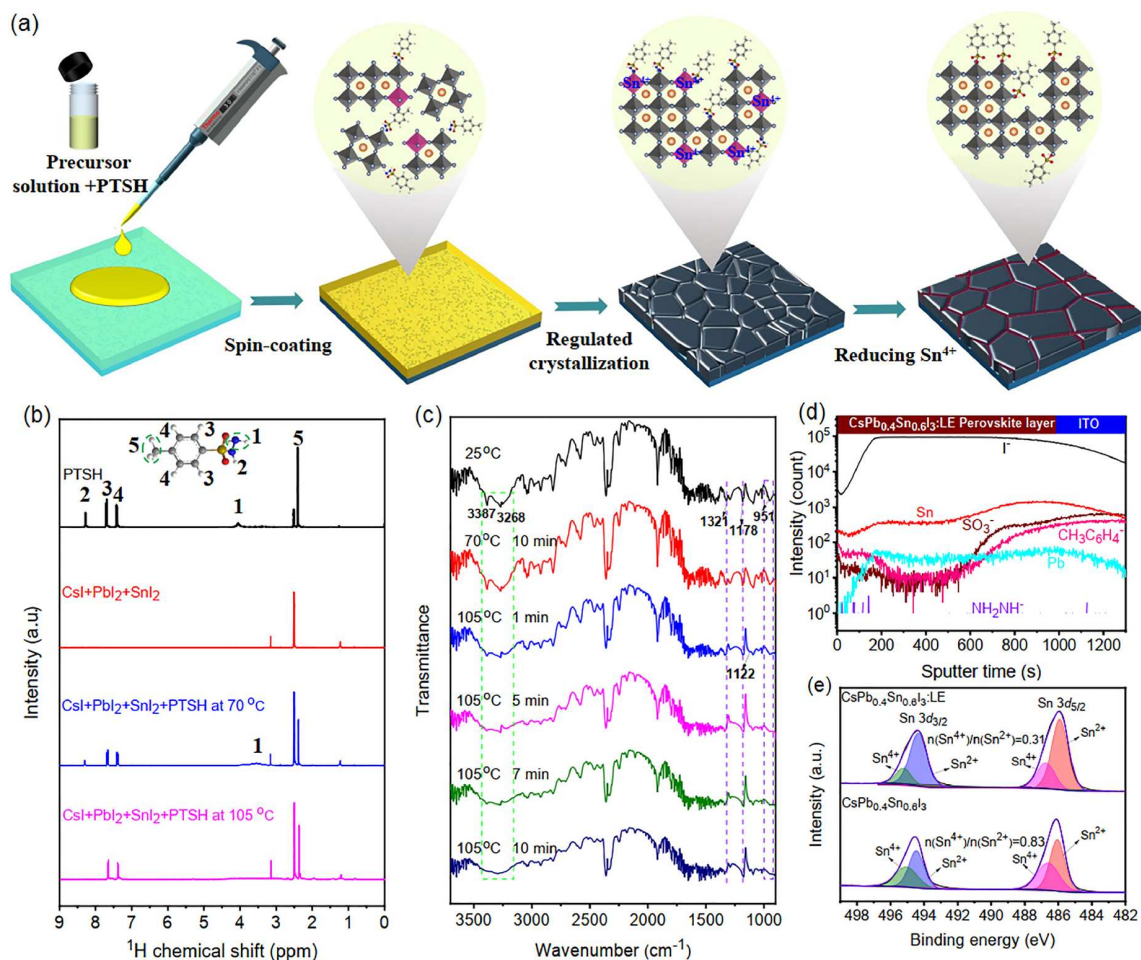


图 1 (网络版彩色) LE 的机制探究. (a) 钙钛矿膜中 LE 过程及相互作用机理示意图. (b) PTSH、CsPb_{0.4}Sn_{0.6}I₃、70 °C 处理的 CsPb_{0.4}Sn_{0.6}I₃:PTSH 和 105 °C 处理的 CsPb_{0.4}Sn_{0.6}I₃:PTSH 在 DMSO-*d*₆ 溶液中的 ¹H NMR 谱. (c) CsPb_{0.4}Sn_{0.6}I₃:LE 薄膜制备过程的 TG-FTIR 光谱. (d) CsPb_{0.4}Sn_{0.6}I₃:LE 膜内阴离子分布深度剖面的 ToF-SIMS. (e) CsPb_{0.4}Sn_{0.6}I₃ 和 CsPb_{0.4}Sn_{0.6}I₃:LE 薄膜的 XPS Sn 3d 光谱^[2]. Copyright © 2024, Springer Nature

Figure 1 (Color online) Exploring the mechanism of LE. (a) Schematic diagram of the LE process and interaction mechanism on the perovskite film. (b) ¹H NMR spectra of PTSH, CsPb_{0.4}Sn_{0.6}I₃, CsPb_{0.4}Sn_{0.6}I₃:PTSH treated at 70 °C and CsPb_{0.4}Sn_{0.6}I₃:PTSH treated at 105 °C in DMSO-*d*₆ solution. (c) TG-FTIR spectra of CsPb_{0.4}Sn_{0.6}I₃:LE film preparation process. (d) ToF-SIMS of depth profiles of anion distribution within CsPb_{0.4}Sn_{0.6}I₃:LE film. (e) XPS Sn 3d spectra of CsPb_{0.4}Sn_{0.6}I₃ and CsPb_{0.4}Sn_{0.6}I₃:LE films^[2]. Copyright © 2024, Springer Nature

度接近 14.4 mA/cm², 这与 *J*-*V* 曲线测试结果相匹配(图 2(d)). 此外, 2T 器件在连续照射 300 s 后稳态输出效率达到了 22.11% (图 2(e)), 表现出良好的稳定效率.

通过对两个子电池的降解活化能(*E*_a)进行计算, 发现 NBG 电池的活化能(0.34 eV)低于 WBG 电池的 0.44 eV(图 2(f)), 通过在 NBG 钙钛矿薄膜上原子层沉积(ALD)一层薄的 SnO₂ 层以提高叠层器件的稳定性. 相比于杂化叠层电池, 优化后的 2T IPTSC 表现出出色的光热稳定性, 未封装的情况下, 在 65 和 85 °C 维持 80% 的初始效率分别能达到 1510 和 800 h, 表现

出更好的实际应用价值.

该研究采用 PTSH 绿色配体, 通过配体演变的策略调控无机 NBG 钙钛矿薄膜的形成, 首次报道效率为 22.57% 的 2T IPTSC, 其优异的光热稳定性, 为钙钛矿电池商用化的注入了信心. 当然无机钙钛矿叠层器件依然面临不少难题, 如进一步降低无机子电池的能量损失、提高无机 NBG 子电池的薄膜厚度和光伏效率, 以及叠层子电池的光电匹配优化等还有很大的发展空间, 未来还需要更多的研究来推动 IPTSC 的发展.

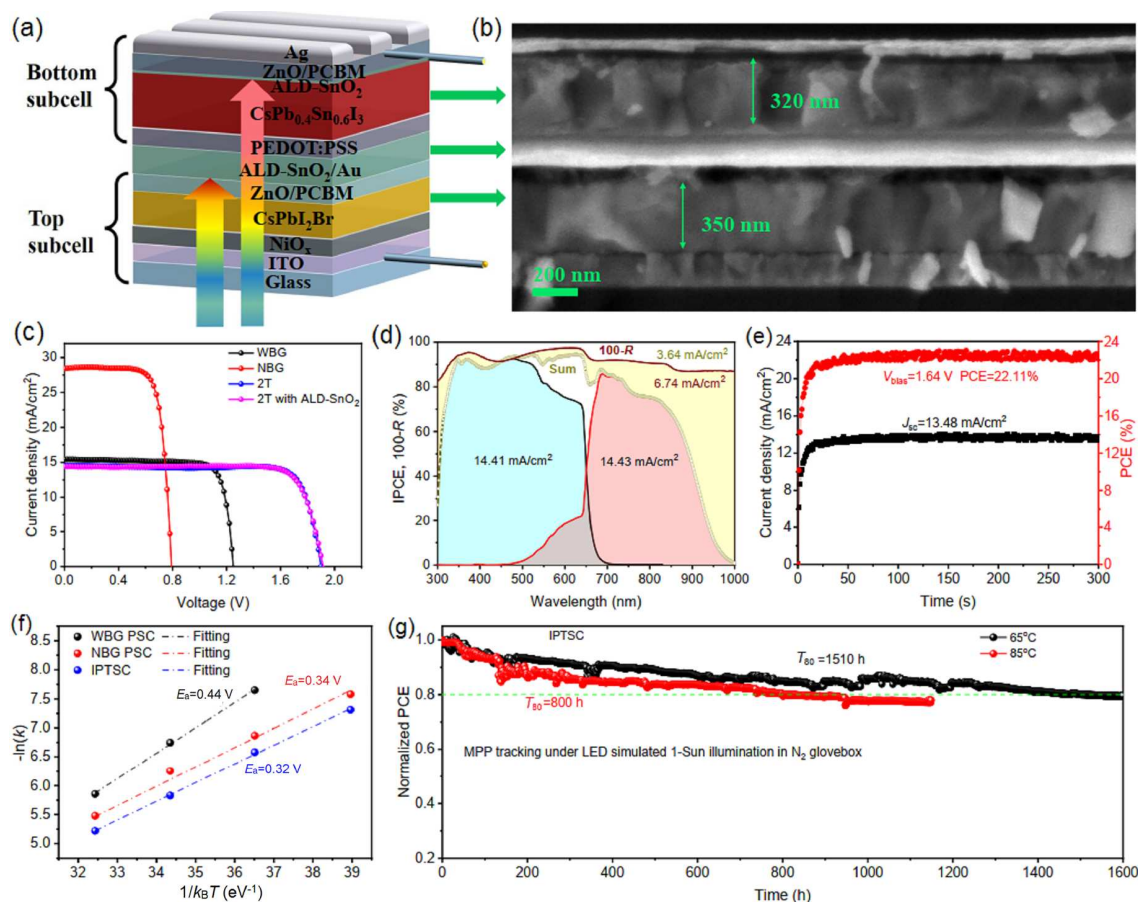


图 2 (网络版彩色)优化后的2T IPTSC的PV和稳定性. (a) 2T IPTSC结构示意图. (b) 2T器件的SEM截面图. (c) 2T TSC与NBG和WBG单结太阳能电池的典型 $J-V$ 特性. (d) 2T叠层器件中单个子单元的IPCE光谱; 2T IPTSC的内量子效率(IQE)和反射光谱. 反射损耗为 3.64 mA/cm^2 , 寄生吸收损耗为 6.74 mA/cm^2 . (e) 2T IPTSC PCE的稳态测量. (f) 降解率的自然对数和相应装置的 $1/k_B T$. 采用线性拟合得到相应器件的 E_a . (g) IPTSC在65和85°C的 N_2 手套箱中连续1个太阳下的运行稳定性^[2]. Copyright © 2024, Springer Nature

Figure 2 (Color online) PV and stability performance of optimized 2T IPTSC. (a) Schematic diagram of the structure of the 2T IPTSC. (b) The cross-section SEM image of the 2T devices. (c) Typical $J-V$ characteristics of 2T TSC along with that of the NBG and WBG single-junction solar cells. (d) IPCE spectra of individual subcells in 2T monolithic tandem device; internal quantum efficiency (IQE) and reflectance spectra of the 2T IPTSC. The current losses from reflectance of 3.64 mA/cm^2 and parasitic absorption of 6.74 mA/cm^2 . (e) Steady-state measurement of PCE of 2T IPTSC. (f) Natural logarithm of degradation rates and $1/k_B T$ for corresponding devices. The linear fitting was employed to obtain the E_a of corresponding devices. (g) Operational stability of IPTSC under continuous 1 sun in N_2 glovebox at 65 and 85°C, respectively^[2]. Copyright © 2024, Springer Nature

推荐阅读文献

- 1 Green M A, Dunlop E D, Yoshita M, et al. Solar Cell Efficiency Tables (Version 65). *Prog Photovoltaics*, 2025, 33: 3–15
- 2 Duan C, Zhang K, Peng Z, et al. Durable all inorganic perovskite tandem photovoltaics. *Nature*, 2024, doi: 10.1038/s41586-024-08432-7