



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113437057 A

(43) 申请公布日 2021.09.24

(21) 申请号 202110694378.6

H01L 31/055 (2014.01)

(22) 申请日 2021.06.22

H01L 31/18 (2006.01)

(71) 申请人 浙江浙能技术研究院有限公司

H01L 51/44 (2006.01)

地址 311121 浙江省杭州市余杭区五常街
道余杭塘路2159-1号1幢5楼

C09K 11/02 (2006.01)

申请人 上海交通大学

C09K 11/59 (2006.01)

(72) 发明人 金胜利 寿春晖 杜长庆 彭浩
贺海晏 黄绵吉 邬荣敏 孙靖淞
任树桢 郭云龙

(74) 专利代理机构 杭州九洲专利事务所有限公
司 33101

代理人 张羽振

(51) Int. Cl.

H01L 25/16 (2006.01)

H01L 31/0216 (2014.01)

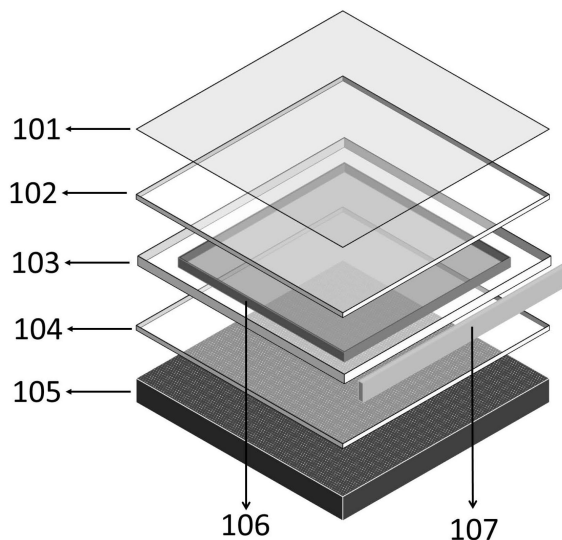
权利要求书2页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

一种基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池

(57) 摘要

本发明涉及一种基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池,包括:硅量子点集中器(SiQD-LSC)和钙钛矿太阳能电池(PSC);钙钛矿太阳能电池置于硅量子点集中器下方;硅量子点集中器由纳米多孔抗反射膜、前石英片、PMMA环和后石英片组成;前石英片的上表面均匀附有纳米多孔抗反射膜;其中前石英片、PMMA环和后石英片之间形成十八烯悬浮液层;硅量子点集中器四周侧边缘粘有硅电池片;硅电池片和钙钛矿太阳能电池电连接。本发明的有益效果是:提出了一种四端叠层太阳能电池,可以提高器件的效率和紫外稳定性;较于单一的同种PSC器件,SiQD-LSC/PSC叠层太阳能电池能够实现效率(PCE)和对紫外稳定性的显著提升。



1. 一种基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池,其特征在于,包括:硅量子点集中器(10)和钙钛矿太阳能电池(105);钙钛矿太阳能电池(105)置于硅量子点集中器(10)下方;

硅量子点集中器(10)由纳米多孔抗反射膜(101)、前石英片(102)、PMMA环(103)和后石英片(104)组成;前石英片(102)的上表面均匀附有纳米多孔抗反射膜(101);其中前石英片(102)、PMMA环(103)和后石英片(104)之间形成十八烯悬浮液层(106);硅量子点集中器(10)四周侧边缘粘有硅电池片(107);

硅电池片(107)和钙钛矿太阳能电池(105)电连接。

2. 根据权利要求1所述基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池,其特征在于:钙钛矿太阳能电池(105)和硅量子点集中器(10)之间设有气隙时,气隙宽度为0.2~2mm;钙钛矿太阳能电池(105)和硅量子点集中器(10)之间未设气隙时,原有气隙位置被填充物质填充。

3. 根据权利要求2所述基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池,其特征在于:填充物质为镜油。

4. 根据权利要求1所述基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池,其特征在于:钙钛矿太阳能电池(105)由多个子电池串联组成,子电池材质为钙钛矿型的金属卤化物半导体;且钙钛矿太阳能电池(105)由丁基胶密封在两块玻璃之间,封装玻璃厚度为2.2~3.2mm。

5. 根据权利要求1所述基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池,其特征在于:硅量子点集中器(10)四周侧边缘通过环氧树脂粘有硅电池片(107);硅电池片(107)和钙钛矿太阳能电池(105)以并联形式电连接。

6. 根据权利要求1所述基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池,其特征在于:纳米多孔抗反射膜(101)材质为聚甲基丙烯酸甲酯;十八烯悬浮液层(106)层填充有十八烯的悬浮液;前石英片(102)厚度为0.1~10mm,PMMA环(103)厚度为0.1~10mm,后石英片(104)厚度为0.1~10mm。

7. 一种如权利要求1所述基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池的十八烯悬浮液层内十八烯悬浮液的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1、在恒定电流条件下,在包含HF和甲醇的电解质混合物中对硅晶片进行电化学蚀刻,重复使用硅晶片,直到硅晶片被电化学蚀刻穿透为止;

步骤2、电化学蚀刻结束后,立即将硅晶片浸入脱氧纯净1-辛烯中,在白光下进行白光诱导的氢化硅烷化反应;

步骤3、收集硅晶片表面的光致发光多孔硅层和1-辛烯,并将其转移到研磨罐中进行高能球磨,得到混浊悬浮液;

步骤4、将步骤3得到的混浊悬浮液离心,收集其中黄色半透明的上清液,通过旋转蒸发器将1-辛烯完全蒸发,得到干燥的1-辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒固体粉末。

8. 根据权利要求7所述基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于:步骤1中硅晶片为p型晶体硅片;步骤2中脱氧纯净1-辛烯处于充满氮气的室内;步骤3中研磨罐为氧化锆研磨罐;步骤4中黄色半透明的上清液中含有1-辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒。

9. 根据权利要求7所述基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池的制备方法,其特征在于:步骤1中恒定电流的大小为 0.1mA cm^{-1} 至 10mA cm^{-1} ;HF的浓度范围为1wt%至49wt%,HF与甲醇的体积比范围为1:10至10:1;电化学蚀刻的时长为1min至10hr;步骤2中氢化硅烷化反应的时长为1hr至100hr;步骤3中研磨罐进行高能球磨的时长为1hr至100hr;步骤4中离心的转速为100rcf至20000rcf,离心的时间为10sec至1hr;步骤4中旋转蒸发器的蒸发时间为1min至1hr,旋转蒸发器的蒸发温度为 30°C 至 100°C 。

10. 一种如权利要求1所述基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池的纳米多孔抗反射膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1、将PMMA和聚苯乙烯按照设定质量比均匀溶于氯仿中,得到1wt%的溶液;

步骤2、将步骤1所得溶液旋涂于piranha溶液清洗过的石英片上;

步骤3、将镀有PMMA/PS涂层的石英片在 50°C 的真空烘箱中放置10h,在 110°C 的烘箱中退火10min后,在环己烷中浸泡5min,石英片上留下PMMA纳米薄膜;

步骤4、用去离子水冲洗10~60sec后,用氮气干燥10~60sec,在石英片上得到纳米多孔抗反射膜。

一种基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池

技术领域

[0001] 本发明属于太阳能电池领域,尤其涉及一种基于硅量子点集中器(SiQD-LSC)的四端叠层钙钛矿太阳能电池。

背景技术

[0002] 近年来,溶液型的钙钛矿太阳能电池(PSC)在实现高能量转换效率(PCE)方面取得了巨大的进展,从2009年的3.8%提升到了2021年的25.5%。同时,相较于传统的晶体硅太阳能电池,PSC在降低制造成本上体现出了巨大的潜力。虽然PSC具有高效率 and 低成本的优点,但是其相对较低的器件寿命成为商业化前的一个关键难题。PSC的不稳定性其中一方面源于紫外线的照射。

[0003] 作为封装的附加膜层,发光下转换二维器件通常被用来将太阳辐射中的紫外部分转换为对PSC器件伤害小且更有利于光电转换的可见光。这类下转换器件对于含有氧化钛电子转换层的PSC特别重要,因为在紫外线的照射下氧化钛和钙钛层的界面会产生光催化复合,从而影响电子的传导。一般的,发光下转换材料需要具备高紫外线吸收率和高可见光发光率。例如,铈掺杂的稀土材料薄膜可以镀于PSC的掺氟氧化锡(FTO)玻璃的非导电表面上,选择性的吸收紫外光,同时将PCE提升15%。另一方面,可以在介孔二氧化钛层中加入发光碳量子点和镧系多金属氧化盐,从而提升其稳定性和效率。除了发光下转换器,抗反射膜(ARC)也可以被应用于太阳能电池的封装,通过降低空气侧封装面的有效折射率,降低表面因反射导致的入射光损失。对于没有抗反射膜的传统硅太阳能电池,入射光的损失高达35~36%。因此,包括无机材料,例如 SiO_2 , MgF_2 和 TiO_2 的抗反射膜被镀于硅基光伏电池的封装玻璃表面。另一方面,通过刻蚀晶硅表面形成光捕获结构也可以有效的提高光线入射率。而对于PSC器件,由于钙钛矿层的性能易受微加工技术(如刻蚀)的影响,因此,抗反射结构的设计思路主要集中于封装层。例如,利用聚二甲硅氧烷(PDMS)材料制作的无序微金字塔结构薄膜被镀于PSC的FTO玻璃的非导电表面,在PSC的电学性质保持稳定的前提下,对光的吸收率提高了1.6倍。

[0004] 另一种减轻紫外线影响,同时提高光电效率的方法是引入叠层结构的太阳能电池。通常,叠层结构的上层太阳能电池吸收太阳辐射中的短波长光线,而剩余的长波长光线将被下层的电池吸收。近年来,大量基于钙钛矿的叠层电池器件(主要有钙钛矿/硅,钙钛矿/GIGS薄膜,钙钛矿/钙钛矿三种结构)的研究证实,叠层太阳能电池的总体PCE高于叠层结构中的任意单一器件。然而针对PSC,其他基于带隙调控的可作为上层太阳能电池的叠层光学器件仍少有被开发。

发明内容

[0005] 本发明的目的是克服现有技术中的不足,提供一种基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池。

[0006] 这种基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池,包括:硅量子点集中器

(SiQD-LSC) 和钙钛矿太阳能电池 (PSC); 钙钛矿太阳能电池置于硅量子点集中器下方; 硅量子点集中器由纳米多孔抗反射膜、前石英片、PMMA环和后石英片组成; 前石英片的上表面均匀附有纳米多孔抗反射膜; 其中前石英片、PMMA环和后石英片之间形成十八烯悬浮液层; 硅量子点集中器四周侧边缘粘有硅电池片; 硅电池片和钙钛矿太阳能电池电连接。

[0007] 作为优选, 钙钛矿太阳能电池和硅量子点集中器之间设有气隙时, 气隙宽度为0.2~2mm; 钙钛矿太阳能电池和硅量子点集中器之间未设气隙时, 原有气隙位置被填充物质填充。

[0008] 作为优选, 填充物质为镜油。

[0009] 作为优选, 钙钛矿太阳能电池由多个子电池串联组成, 子电池材质为钙钛矿型的金属卤化物半导体; 且钙钛矿太阳能电池由丁基胶密封在两块玻璃之间, 封装玻璃厚度为2.2~3.2mm。

[0010] 作为优选, 硅量子点集中器四周侧边缘通过环氧树脂粘有硅电池片; 硅电池片和钙钛矿太阳能电池以并联形式电连接。

[0011] 作为优选, 纳米多孔抗反射膜材质为聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA); 十八烯悬浮液层填充有十八烯的悬浮液; 前石英片厚度为0.1~10mm, PMMA环厚度为0.1~10mm, 后石英片厚度为0.1~10mm。

[0012] 这种基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池的十八烯悬浮液层内十八烯悬浮液的制备方法, 包括如下步骤:

[0013] 步骤1、在恒定电流条件下, 在包含HF和甲醇的电解质混合物中对硅晶片进行电化学蚀刻, 重复使用硅晶片, 直到硅晶片被电化学蚀刻穿透为止;

[0014] 步骤2、电化学蚀刻结束后, 立即将硅晶片浸入脱氧纯净1-辛烯中, 在白光下进行白光诱导的氢化硅烷化反应;

[0015] 步骤3、收集硅晶片表面的光致发光多孔硅层和1-辛烯, 并将其转移到研磨罐中进行高能球磨, 得到混浊悬浮液;

[0016] 步骤4、将步骤3得到的混浊悬浮液离心, 收集其中黄色半透明的上清液, 通过旋转蒸发器将1-辛烯完全蒸发, 得到干燥的1-辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒 (SiQDNPs) 固体粉末。

[0017] 作为优选, 步骤1中硅晶片为p型晶体硅片; 步骤2中脱氧纯净1-辛烯处于充满氮气的室内; 步骤3中研磨罐为氧化锆研磨罐; 步骤4中黄色半透明的上清液中含有1-辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒。

[0018] 作为优选, 步骤1中恒定电流的大小为 0.1mA cm^{-1} 至 10mA cm^{-1} ; HF的浓度范围为1wt%至49wt%, HF与甲醇的体积比范围为1:10至10:1; 电化学蚀刻的时长为1min至10hr; 步骤2中氢化硅烷化反应的时长为1hr至100hr; 步骤3中研磨罐进行高能球磨的时长为1hr至100hr; 步骤4中离心的转速为100rcf至20000rcf, 离心的时间为10sec至1hr; 步骤4中旋转蒸发器的蒸发时间为1min至1hr, 旋转蒸发器的蒸发温度为 30°C 至 100°C 。

[0019] 这种基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池的纳米多孔抗反射膜的制备方法, 包括如下步骤:

[0020] 步骤1、将PMMA和聚苯乙烯按照设定质量比均匀溶于氯仿中, 得到1wt%的溶液;

[0021] 步骤2、将步骤1所得溶液旋涂于piranha溶液清洗过的石英片上;

[0022] 步骤3、将镀有PMMA/PS涂层的石英片在50℃的真空烘箱中放置10h,在110℃的烘箱中退火10min后,在环己烷中浸泡5min,环己烷溶解了PS组分,只在石英片上留下PMMA纳米薄膜;

[0023] 步骤4、用去离子水冲洗10~60sec后,用氮气干燥10~60sec,在石英片上得到纳米多孔抗反射膜。

[0024] 本发明的有益效果是:

[0025] 本发明提出了一种四端叠层太阳能电池,可以提高器件的效率和紫外稳定性;较于单一的同种PSC器件,SiQD-LSC/PSC叠层太阳能电池能够实现效率(PCE)和对紫外稳定性的显著提升。

[0026] 在SiQD-LSC和钙钛矿太阳能电池之间留有气隙情况下,置于两片石英片夹层中的SiQD胶体吸收太阳光谱中的紫外部分,同时发出红光。红光继而沿着波导结构传递到石英片的侧边缘,最终被侧面硅太阳能电池片吸收从而发电。剩余的入射太阳光将被后方的PSC所吸收产生电能。与单一的同种PSC器件相比较,SiQD-LSC和PSC的外量子效率(EQE)总和在365nm单色光的照射下有明显的提高。

[0027] 当SiQD-LSC和PSC之间的气隙被移除时,SiQD-LSC周围的光学介质不再只是空气,因此SiQD-LSC的波导效应急剧减弱。在这种情况下,SiQD-LSC起到了发光下转换器的作用,大部分原来由LSC侧边缘硅太阳能电池片吸收的光线被后方的PSC所吸收。在这种状态下,相较于单一的同种PSC器件,SiQD-LSC/PSC叠层太阳能电池能够实现效率(PCE)和对紫外稳定性的显著提升。

附图说明

[0028] 图1基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池的3D结构图;

[0029] 图2中A为SiQD悬浮液(1.08mg mL^{-1})在ODE中的吸收光谱和PL光谱图;图2中B为单石英片和镀有PMMA纳米多孔ARC的石英片的反射光谱图;

[0030] 图3中A、B为单纯LSC和含有不同浓度SiQD的SiQD-LSC的透射光谱图;图3中C为含有不同浓度SiQD的SiQD-LSC(实线)和SiQD(虚线)的吸收光谱图;图3中D为SiQD-LSC(SiQD浓度为 1.08mg mL^{-1})在365nm紫外线照射下的图片和通过不同浓度SiQD的SiQD-LSC的比例曲线图。

[0031] 图4中A为PSC器件的结构示意图;B为PSC的实物图;C为硅光伏片通过环氧树脂粘在SiQD-LSC的侧边缘且放置在PSC的前方的示意图;

[0032] 图5中A,B,C为在365nm(2.214mW cm^{-2})、465nm(2.207mW cm^{-2})和525nm(2.212mW cm^{-2})LED照射下,SiQD-LSC、后方PSC和两者的组合的EQE示意图;D,E,F为氙灯(8.109mW cm^{-2})照射下SiQD-LSC,后方PSC和两者组合的PCE;图5中C和F中的虚线分别代表了365nm、465nm和525nm下单一PSC的EQE和氙灯下单一PSC的PCE示意图;

[0033] 图6中A,B,C为在365nm(2.214mW cm^{-2})、465nm(2.207mW cm^{-2})和525nm(2.212mW cm^{-2})LED照射下,SiQD-LSC、后方PSC和两者的组合的EQE示意图;图6中D,E,F为氙灯(8.109mW cm^{-2})照射下SiQD-LSC,后方PSC和两者组合的PCE示意图。

[0034] 附图标记说明:纳米多孔抗反射膜101、前石英片102、PMMA环103、后石英片104、钙钛矿太阳能电池105、十八烯悬浮液层106、硅电池片107、钙钛矿2、碳3、电极4、致密 TiO_2 5、

TiO₂ 6、氧化锆ZrO₂ 7、FTO 8、玻璃9、硅量子点集中器10。

具体实施方式

[0035] 下面结合实施例对本发明做进一步描述。下述实施例的说明只是用于帮助理解本发明。应当指出,对于本技术领域的普通人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0036] 实施例一

[0037] 本申请实施例一提供了一种如图1和图4所示的基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池,包括:硅量子点集中器10(SiQD-LSC)和钙钛矿太阳能电池105(PSC);钙钛矿太阳能电池105置于硅量子点集中器10下方;硅量子点集中器10由纳米多孔抗反射膜101、前石英片102、PMMA环103和后石英片104组成;前石英片102的上表面均匀附有纳米多孔抗反射膜101;其中前石英片102、PMMA环103和后石英片104之间形成十八烯悬浮液层106;硅量子点集中器10四周侧边缘粘有硅电池片107;硅电池片107和钙钛矿太阳能电池105电连接。

[0038] 钙钛矿太阳能电池105和硅量子点集中器10之间设有气隙时,气隙宽度为0.2~2mm;钙钛矿太阳能电池105和硅量子点集中器10之间未设气隙时,原有气隙位置被镜油等填充。

[0039] 实施例二

[0040] 在实施例一的基础上,本申请实施例二提供了基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池的十八烯悬浮液层内十八烯悬浮液、纳米多孔抗反射膜的制备方法:

[0041] 1、SiQD-LSC的制备:

[0042] SiQD-LSC主体架构由前后两片石英玻璃和中间的PMMA圆环组成。前后石英玻璃片厚度为1mm,PMMA圆环厚度为2mm。由石英玻璃和PMMA圆环组成的空腔中填充有SiQD胶体。前侧的石英玻璃表面镀有PMMA纳米多孔ARC。SiQD的合成基于一种已开发的自上而下制成方法,包括以下步骤:

[0043] 步骤1、在恒定电流条件下,在包含HF和甲醇的电解质混合物中对硅晶片进行电化学蚀刻,硅晶片可以重复使用,直到被电化学蚀刻穿透为止;

[0044] 步骤2、电化学蚀刻结束后,立即将硅晶片浸入脱氧纯净1-辛烯中,在白光下进行白光诱导的氢化硅烷化反应;所述脱氧纯净1-辛烯处于充满氮气的室内;

[0045] 步骤3、收集硅晶片表面的光致发光多孔硅层和1-辛烯,并将其转移到研磨罐中进行高能球磨,得到混浊悬浮液;

[0046] 步骤4、将步骤3得到的混浊悬浮液离心,收集其中黄色半透明的上清液,通过旋转蒸发器将1-辛烯完全蒸发,得到干燥的1-辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)固体粉末。

[0047] 所述步骤1中硅晶片为p型晶体硅片。

[0048] 所述步骤3中研磨罐为氧化锆研磨罐。

[0049] 所述步骤4中黄色半透明的上清液中含有1-辛烯钝化的硅量子点纳米颗粒(SiQDNPs)。

[0050] 所述步骤1中恒定电流的大小为0.1mA cm⁻¹至10mA cm⁻¹;HF的浓度范围为1wt%至

49wt%，HF与甲醇的体积比范围为1:10至10:1。

[0051] 所述步骤1中电化学蚀刻的时长为1min至10hr；步骤2中氢化硅烷化反应的时长为1hr至100hr；步骤3中进行高能球磨的时长为1hr至100hr。

[0052] 所述步骤4中离心的转速为100rcf至20000rcf，离心的时间为10sec至1hr。

[0053] 所述步骤4中旋转蒸发器的蒸发时间为1min至1hr，蒸发的温度为30℃至100℃。

[0054] 如图2所示，SiQD可以在各种非极性有机溶剂中形成均匀稳定的悬浮液，如甲苯、正己烷和1-十八烯(ODE)，悬浮液在ODE中的SiQDs主要吸收紫外线，在400nm到500nm的可见光波段有微弱的吸收。由于轻微的蓝光吸收，SiQD悬浮液在白光下呈浅黄色。而在365nm单色光激发下，SiQD悬浮液发出明亮的红色荧光，其峰值波长位于690nm，且光致发光量子效率(PLQY)为38.86%。此外，当激发波长变为465nm和525nm时，PL峰波长几乎保持不变。最重要的是，吸收峰和发射峰之间的Stokes偏移较大，这有利于抑制SiQD荧光的重吸收效应。如图3所示，A、B为单纯LSC和含有不同浓度SiQD的SiQD-LSC的透射光谱；C为含有不同浓度SiQD的SiQD-LSC(实线)和SiQD(虚线)的吸收光谱；D为太阳紫外线的部分，即AM1.5G太阳光谱中300nm到400nm的部分，通过不同浓度SiQD的SiQD-LSC的比例；内部插图显示了SiQD-LSC(SiQD浓度为 1.08mg mL^{-1})在365nm紫外线照射下的照片。

[0055] 2、PMMA纳米多孔ARC通过一种微相分离方法制备：

[0056] 首先，将PMMA($M_w=15\text{kgmol}^{-1}$)和聚苯乙烯(PS, $M_w=14\text{kgmol}^{-1}$)按照4:6的质量比均匀溶于氯仿中，得到1wt%的溶液。接着，将所得溶液旋涂于piranha溶液清洗过的石英片上。随后，将镀有PMMA/PS涂层的石英片在50℃的真空烘箱中放置10h，之后在110℃的烘箱中退火10min，然后在环己烷中浸泡5min，环己烷溶解了PS组分，只在基片上留下PMMA纳米薄膜。最后，用去离子水冲洗10-60sec后，用氮气干燥10-60sec，便可用带有PMMA纳米多孔ARC的石英片构建SiQD-LSC。PMMA薄膜的顶部具有较大的孔隙而底部具有较小的孔隙，在300nm到800nm产生的有效折射率在1.2和1.3之间。与单一的石英片相比，附有PMMA纳米多孔ARC的石英片反射率明显降低，在400nm、600nm和800nm处的反射率分别从7.64%降至6.97%、7.15%降至4.33%、7.07%降至4.68%(图2B)。

[0057] SiQD-LSC器件的光学性质：

[0058] 本发明对填充有不同浓度SiQD悬浮液的SiQD-LSC的透射光谱进行了表征(图3A和3B)。与没有SiQD和PMMA纳米多孔ARC的单一LSC(线A)相比，仅添加ARC(线B)就能将透射率在400nm到800nm波段平均提高3%。当SiQD浓度增加到 0.13mg mL^{-1} (线C)和 0.27mg mL^{-1} (线D)时，紫外到蓝光波长范围的透射率显著下降，而绿光到近红外波长范围的透射率仍然高于单纯的LSC。当SiQD浓度进一步增加到 0.54mg mL^{-1} (线E)， 1.08mg mL^{-1} (线F)， 2.16mg mL^{-1} (线G)和 4.32mg mL^{-1} (线H)时，几乎所有波长的透射率都低于单纯的LSC。虽然透射率的提升由于SiQD的吸收(特别是在高浓度时)而被削减，吸收的入射光将被转换成红色荧光，并被后方的PSC和侧面的硅光伏片吸收发电。

[0059] 填充有不同浓度SiQD的SiQD-LSC的吸收光谱(图3C中的实线)由1减去相应的透射光谱(图3A)和反射光谱数据(图2B)得到，而用零浓度的SiQD-LSC的透射谱(图3A中实线B)减去其他各浓度下SiQD-LSC的透射谱，可以得到不同浓度SiQDs的吸收光谱(图3C中虚线)。如图3C，SiQD-LSC的吸收光谱和SiQDs的光谱在波长400nm以上基本一致，表明ARC，两块石英片和ODE在可见光到近红外波长范围的吸收(图3C的实线B)是可以忽略的。最后，为了了

解SiQD-LSC去除可能导致PSC不稳定的紫外线的的能力,我们计算了AM1.5G强度下太阳光谱中通过SiQD-LSC的UV的比例(300nm至400nm)。随着SiQD浓度从0增加到0.54到4.32mg mL⁻¹,紫外线通过SiQD-LSC的比例从90%下降到44%到3%。这表明SiQDs吸收的太阳紫外线被转换为红色荧光。除了SiQD-LSC前后表面的逃逸锥损失外,大部分红色荧光传播到SiQD-LSC的四个边缘。

[0060] 本实施例中,硅光伏片被用来吸收传播到侧方向上的SiQD荧光,而PSC主要吸收通过SiQD-LSC的剩余太阳辐射。PSC由5个串联的子光伏单元组成,每个子单元具有FTO/TiO₂/ZrO₂/钙钛矿((5-AVA)_xMA_{1-x}PbI₃)/碳的器件结构。需要注意的是,为了避免布线的复杂性,在接下来的实验中,SiQD-LSC边缘只附了一块硅光伏片,SiQD-LSC产生的总电量等于硅光伏片产生的电量乘以4。此外,在测量过程中,吸光面积始终为4cm×4cm,除吸光面积外,其他部分均完全遮挡光源。

[0061] 实施例三

[0062] 在实施例一、二的基础上,本申请实施例三提供了当SiQD-LSC和PSC之间存在1mm气隙时,基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池的作用及效果:

[0063] 当SiQD-LSC和PSC之间存在1mm气隙时,在365、465和525nm的LED照射下,表征了SiQD-LSC和后方PSC的外量子效率(EQE)。随着SiQD浓度从0增加到4.32mg mL⁻¹,SiQD-LSC的EQE在365nm的增加速度远远超过465nm和525nm,但达到1.08mg mL⁻¹时达到了峰值(图5A)。这是由于SiQD对紫外线吸收趋近饱和(图3C),和在高SiQD浓度下对光线二次吸收的影响。相比之下,只有一部分入射光通过SiQD-LSC到达PSC,因此PSC的EQE随着SiQD浓度的增加而减小(图5B)。最重要的是,当SiQD浓度高于0.27mg mL⁻¹时,365nm下SiQD-LSC/PSC叠层太阳能电池总的EQE高于365nm下单一PSC的EQE。其EQE峰值出现在1.08mg mL⁻¹,为15.36%,相比较同等条件下的单一PSC实现了47%的提高(图5C)。另一方面,除了在2.16mg mL⁻¹和4.32mg mL⁻¹外,465nm和525nm LED照射下的EQE比单一PSC更低。

[0064] 除了对于在单色光下基于短路电流测量而得出的EQE数值的分析,在氙灯照明下,本发明对上方SiQD-LSC器件、后方PSC器件以及两者整体的PCE进行了表征。随着SiQD浓度从0增加到4.32mg mL⁻¹,SiQD-LSC的PCE线性增加,从0增加到0.13%(图5D),而PSC的PCE单调下降,从2.20%下降到1.70%(图5E)。此外,SiQD-LSC/PSC叠层太阳能电池总的PCE在所有SiQD浓度下都低于单一的PSC(图5F)。综上所述,与单一PSC相比,SiQD-LSC/PSC叠层太阳能电池在高SiQD浓度下获得更高的EQE,但在所有SiQD浓度下获得更低的PCE。这一结果归因于PSC五个子单元的串联,这不利于在短路条件下提取光激发载流子。与此不同,SiQD-LSC的短路电流是由硅光伏片的短路电流乘以4计算的,即四个硅光伏片并联。因此,由SiQD-LSC引起的EQE增加(图5A)可以克服PSC(图5B)带来的EQE减少,特别是在365nm光照射下。然而,在评估PCE时,需要同时考虑短路电流和开路电压。考虑到五个子单元串联的PSC的开路电压远远大于SiQD-LSC的开路电压(表1),PSC引起的PCE下降(图5E)超过了SiQD-LSC引起的PCE上升(图5D)。

[0065] 表1为氙灯照射下(8.109mW cm⁻²),在SiQD浓度不同时,SiQD-LSC、后方PSC的短路电流(I_{sc})、开路电压(V_{oc})和填充因子(FF)的值。注意,表中显示的SiQD-LSC的I_{sc}值等于单个硅光伏片的I_{sc}值乘以4。

[0066] 表1存在1mm气隙时,氙灯照射下不同SiQD浓度时SiQD-LSC、后方PSC的短路电流

(I_{sc})、开路电压(V_{oc})和填充因子(FF)的参数表

Air Gap = 1 mm						
Xenon Arc Lamp						
SiQD (mg mL ⁻¹)	SiQD-LSC			PSC		
	I _{sc} (A)	V _{oc} (V)	FF	I _{sc} (A)	V _{oc} (V)	FF
0	5.97E-04 ±2.66E-05	0.13 ±0.00	0.335 ±0.001	2.14E-03 ±3.30E-05	3.53 ±0.03	0.378 ±0.006
0.13	6.84E-04 ±1.74E-05	0.14 ±0.00	0.338 ±0.007	2.15E-03 ±3.27E-05	3.53 ±0.03	0.372 ±0.013
0.27	7.81E-04 ±1.62E-05	0.15 ±0.00	0.337 ±0.004	2.16E-03 ±2.34E-05	3.50 ±0.00	0.361 ±0.011
0.54	9.08E-04 ±2.23E-05	0.16 ±0.00	0.341 ±0.012	2.10E-03 ±2.21E-05	3.48 ±0.03	0.365 ±0.012
1.08	1.14E-03 ±1.44E-05	0.18 ±0.00	0.358 ±0.008	1.98E-03 ±3.33E-05	3.50 ±0.05	0.379 ±0.010
2.16	1.52E-03 ±2.80E-05	0.20 ±0.00	0.375 ±0.004	1.92E-03 ±2.45E-05	3.50 ±0.05	0.375 ±0.009
4.32	2.08E-03 ±4.77E-05	0.23 ±0.00	0.409 ±0.002	1.84E-03 ±5.69E-06	3.40 ±0.00	0.353 ±0.003

[0068] SiQD-LSC的光学效率(η_{opt})的定义为:发出的SiQD荧光被硅光伏片接收的比例,且可通过以下方程计算: $\eta_{opt} = [4 \times \Delta I_{sc}/q/\Phi_{PV}]/[I_{light} \times W_{LSC}^2 \times A_{SiQD}/h\nu_{365nm} \times \Phi_{PL}]$,其中 ΔI_{sc} (在1.08mg mL⁻¹下 2.85×10^{-4} A)代表减去零浓度下值之后硅光伏片中产生的短路电流,q (1.6x 10⁻¹⁹C)代表单位电荷的电量, Φ_{PV} (约0.9)代表硅光伏片在690nm光照射下的量子效率, I_{light} (2.214mW cm⁻²)代表365nm单色光的光强, A_{SiQD} (在1.08mg mL⁻¹浓度下61.71%)代表在365nm单色光下SiQD的吸收率, $h\nu_{365nm}$ (5.44x 10⁻¹⁹J)为365nm光子的光子能量, Φ_{PL} (38.86%,测出)代表SiQD悬浮液在365nm下的PLQY。当SiQD的浓度为1.08mg mL⁻¹时,SiQD-LSC的 η_{opt} 约为50.66%,与之前制备的SiQD-LSC相似。而根据Snell定律,在没有SiQD时,理论上 η_{opt} 的最大值为 $(1 - n_{air}^2/n_{ODE}^2)^{1/2} = 72\%$,其中 $n_{air} = 1$, $n_{ODE} = 1.44$ 。其中的光损耗可以归因于SiQD的重吸收和非理想波导结构引起的吸收和散射。

[0069] 实施例四

[0070] 在实施例一至三的基础上,本申请实施例四提供了当SiQD-LSC和PSC之间没有气隙时,基于硅量子点集中器的四端叠层钙钛矿太阳能电池的作用及效果:

[0071] 当气隙消除,并且在SiQD-LSC和PSC间加入镜油(折射率=1.52)时,SiQD-LSC不再彻底被空气包围着,因此SiQD-LSC的 η_{opt} 从50.66%下降到12.73%。这表明SiQD荧光光子除前表面逃逸锥损失外,倾向于传播到后方的PSC而不是侧面的硅光伏片。在这种情况下,SiQD-LSC的作用更像是一个发光下转换器件,而不是发光集中器。因此,没有气隙的SiQD-LSC(图6A和图6D)的EQE和PCE要比有气隙的SiQD-LSC(图5A和图5D)小得多。例如,在365nm光线照射下,在SiQD浓度为1.08mg mL⁻¹时,SiQD-LSC的EQE从10.94%下降到2.75%;在4.32mg mL⁻¹浓度下,SiQD-LSC的PCE从的0.13%下降到0.02%。另一方面,没有气隙时PSC的EQE和PCE(图6B和6E)比有气隙时的PSC(图5B和5E)略有改善。最重要的是,当SiQD浓度在0

到 1.08mg mL^{-1} 范围时, SiQD-LSC/PSC叠层太阳能电池在465nm和525nm光线照射下, EQE分别较单一PSC电池最大提高了4.6%和5.0%。而PCE则较单一的PSC电池最大提高了6.2%。(图6C和6F, 表3)的情况有很大不同, 在有气隙时, 在SiQD浓度较高的情况下, 叠层电池总的EQE高于单一PSC, 而其总的PCE总是低于单一的PSC(图5C和5F, 表3)。可以看出, 气隙虽然使SiQD-LSC具有导波能力, 但在PSC前表面引入了一层反射界面, 这抵消了PMMA纳米多孔ARC在SiQD-LSC前表面带来的透射率增强。最后, 当SiQD浓度为 1.08mg mL^{-1} 时, 尽管SiQD-LSC/PSC叠层太阳能电池达到的PCE与单一的PSC基本一致(图6F), 叠层结构上半部分的SiQD-LSC吸收了69%的太阳紫外线(图3D), 使叠层电池下半部分的PSC更稳定。

[0072] 表2不存在气隙时, 氙灯照射下不同SiQD浓度时SiQD-LSC、后方PSC的短路电流(I_{sc})、开路电压(V_{oc})和填充因子(FF)的参数表

No Air Gap						
Xenon Arc Lamp						
SiQD (mg mL^{-1})	SiQD-LSC			PSC		
	I_{sc} (A)	V_{oc} (V)	FF	I_{sc} (A)	V_{oc} (V)	FF
0	4.80E-04 $\pm 4.00\text{E-}06$	0.16 ± 0.00	0.348 ± 0.007	2.41E-03 $\pm 5.13\text{E-}06$	3.53 ± 0.03	0.383 ± 0.008
0.13	4.85E-04 $\pm 2.31\text{E-}06$	0.16 ± 0.00	0.335 ± 0.007	2.32E-03 $\pm 1.59\text{E-}05$	3.55 ± 0.00	0.394 ± 0.004
0.27	5.05E-04 $\pm 4.62\text{E-}06$	0.15 ± 0.00	0.351 ± 0.005	2.41E-03 $\pm 2.89\text{E-}05$	3.52 ± 0.03	0.379 ± 0.003
0.54	5.28E-04 $\pm 1.83\text{E-}05$	0.16 ± 0.00	0.342 ± 0.004	2.25E-03 $\pm 2.03\text{E-}05$	3.53 ± 0.03	0.392 ± 0.008
1.08	5.53E-04 $\pm 1.67\text{E-}05$	0.17 ± 0.00	0.346 ± 0.009	2.27E-03 $\pm 1.59\text{E-}05$	3.53 ± 0.03	0.382 ± 0.002
2.16	5.88E-04 $\pm 1.44\text{E-}05$	0.17 ± 0.00	0.368 ± 0.014	2.22E-03 $\pm 4.95\text{E-}05$	3.50 ± 0.00	0.362 ± 0.011
4.32	6.88E-04 $\pm 2.62\text{E-}05$	0.19 ± 0.00	0.365 ± 0.014	2.18E-03 $\pm 1.22\text{E-}04$	3.50 ± 0.00	0.346 ± 0.021

[0074] 表3不同浓度SiQD时, SiQD-LSC/PSC叠层太阳能电池能够实现效率(PCE)和EQE的取值表

SiQD-LSC/PSC Tandem Solar Cell								
SiQD (mg mL ⁻¹)	Air Gap = 1 mm				No Air Gap			
	365-nm EQE	465-nm EQE	525-nm EQE	PCE	365-nm EQE	465-nm EQE	525-nm EQE	PCE
0	8.459%	10.638%	10.436%	2.199%	10.588%	12.501%	12.428%	2.509%
0.13	10.076%	11.219%	10.505%	2.184%	10.123%	12.346%	12.177%	2.499%
0.27	11.162%	11.289%	10.222%	2.113%	9.614%	12.103%	12.128%	2.470%
[0075] 0.54	12.738%	11.224%	10.315%	2.071%	8.958%	12.092%	11.933%	2.409%
1.08	15.356%	11.872%	10.634%	2.061%	7.985%	11.823%	11.941%	2.362%
2.16	13.150%	12.530%	11.895%	2.006%	6.989%	11.114%	11.948%	2.180%
4.32	12.910%	12.726%	12.833%	1.829%	6.260%	9.935%	11.908%	2.040%
Bare PSC								
365-nm EQE	465-nm EQE	525-nm EQE	PCE					
10.450%	11.946%	11.840%	2.363%					

[0076] 在365nm, 465nm, 525nm单色光照射下, 不同浓度SiQD时, SiQD-LSC/PSC叠层太阳能电池的EQE, 以及其在氙灯下的PCE。突出显示的值表示相较于单一PSC值的增强。

[0077] 结论:

[0078] 本发明提出了一种四端叠层太阳能电池, 该太阳能电池包含一种填充有SiQDs并置PSC前方的LSC。SiQD-LSC前表面均匀覆盖着PMMA纳米多孔ARC, 从可见光到近红外范围提高了3%的透射率。LSC内悬浮于ODE中的SiQD主要吸收太阳辐射中的UV部分, 并发射峰值波长位于690nm的红色荧光, 其在365nm光线照射下的PLQY为38.86%。SiQD发出的荧光通过平面波导结构传播到LSC结构边缘, 在那里集中的荧光被传统的硅光伏片转化为电能。通过前面吸收UV的SiQD-LSC后, 其余的入射阳光被后面的PSC吸收。当SiQD-LSC与PSC之间存在气隙时, 在高SiQD浓度下, SiQD-LSC/PSC叠层太阳能电池与单一PSC相比, 可以在365nm、465nm和525nm照射下获得更高的EQE。特别的, 当浓度为1.08mg mL⁻¹时, 365nm照射下的EQE峰值为15.36%, 与单一PSC相比提高了47%。然而, SiQD-LSC/PSC叠层太阳能电池的PCE在所有SiQD浓度下均低于单一PSC。相反的, 去掉气隙后, SiQD-LSC的光学效率从50.66%下降到12.73%, 这表明SiQD发射的荧光光子除了前表面逸出锥损失外, 更倾向于传播到后方的PSC而不是侧面的硅光伏片。在这种情况下, SiQD-LSC变成了发光下转换器而不是发光集中器, SiQD-LSC/PSC叠层太阳能电池在低SiQD浓度下比单一的PSC在465nm和525nm单色光照射下分别实现了最高4.6%和5.0%的EQE增强, 在氙灯下实现最高6.2%的PCE增强。特别的, 在1.08mg mL⁻¹时, 尽管叠层太阳能电池的PCE与单一的PSC基本相同, 但上层的SiQD-LSC吸收了69%的太阳紫外线, 使下层的PSC比单一的PSC结构更稳定。

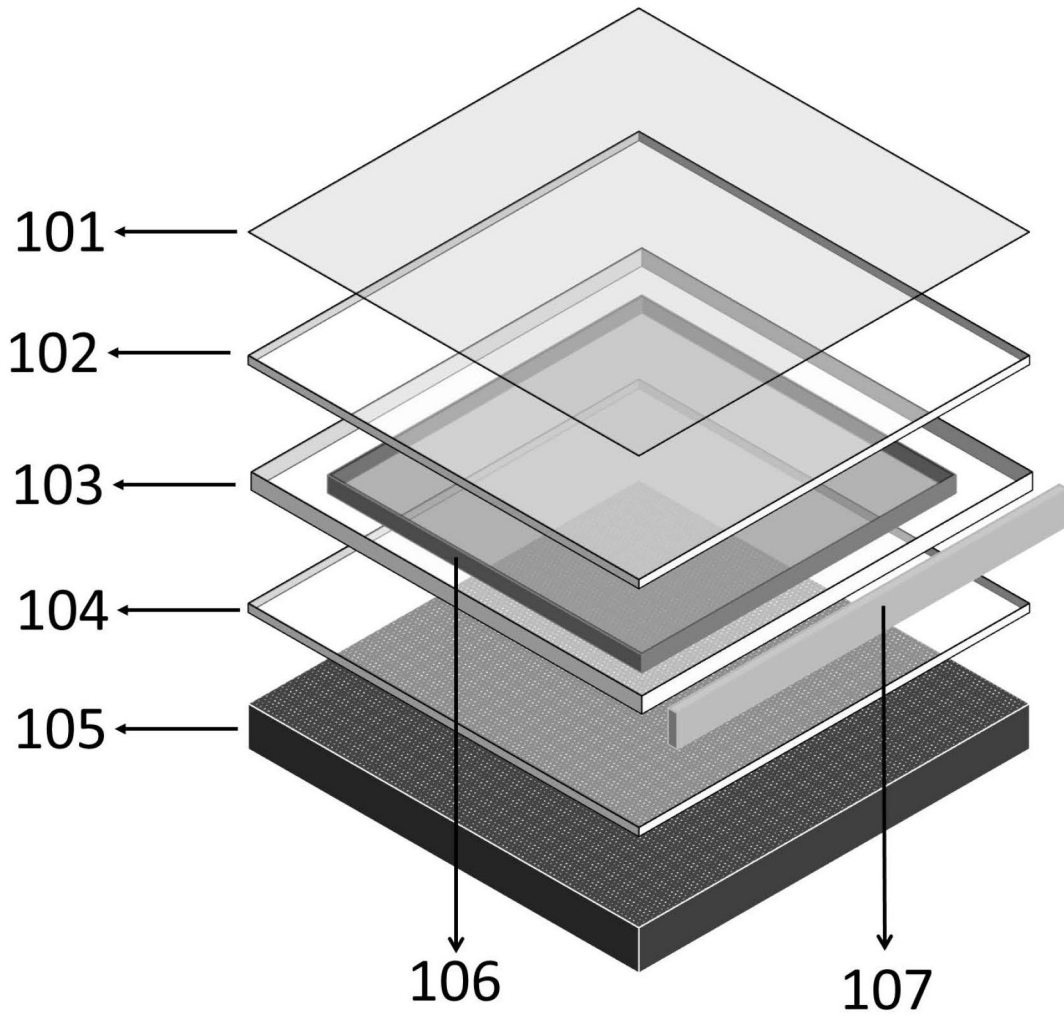


图1

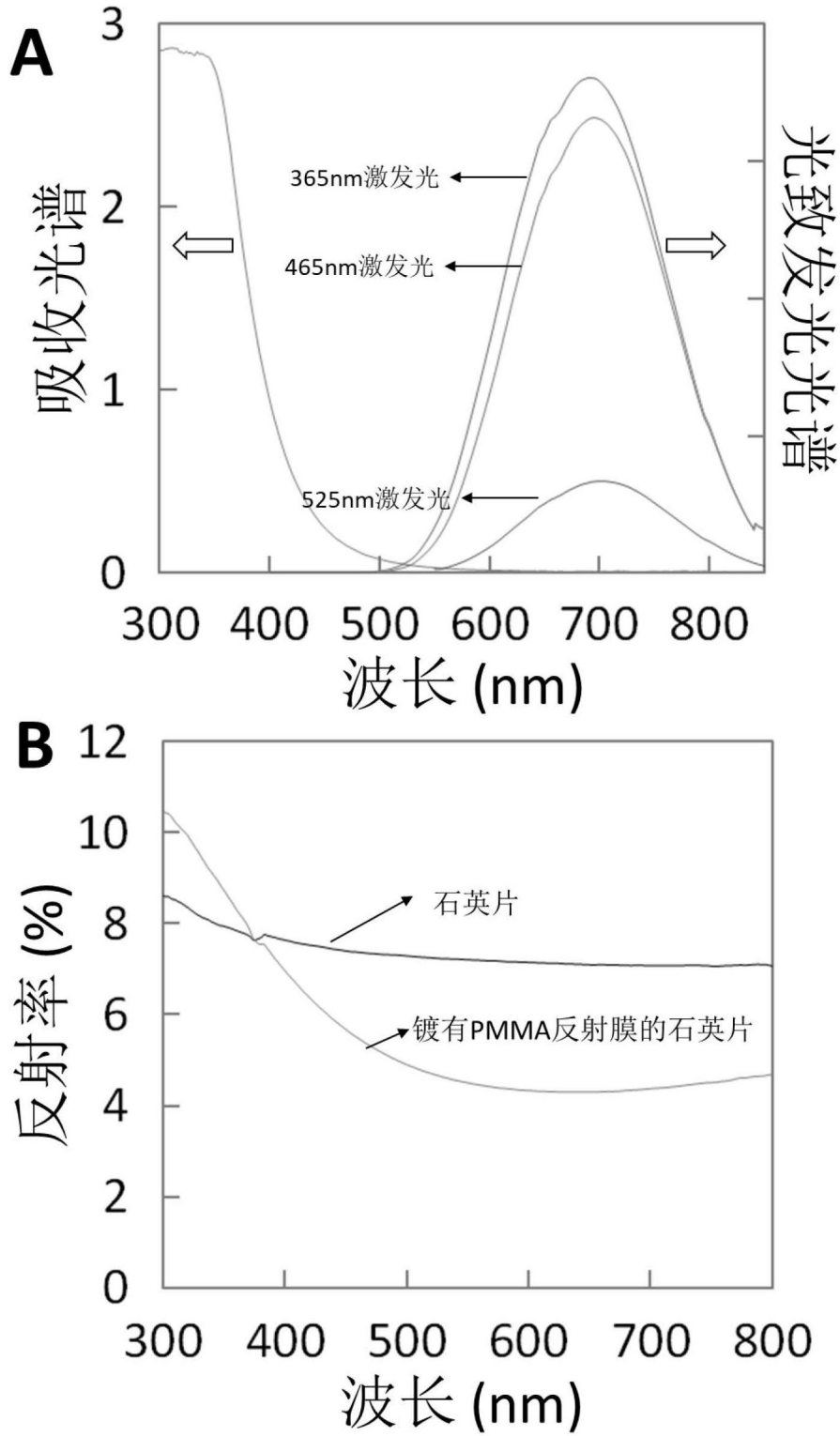


图2

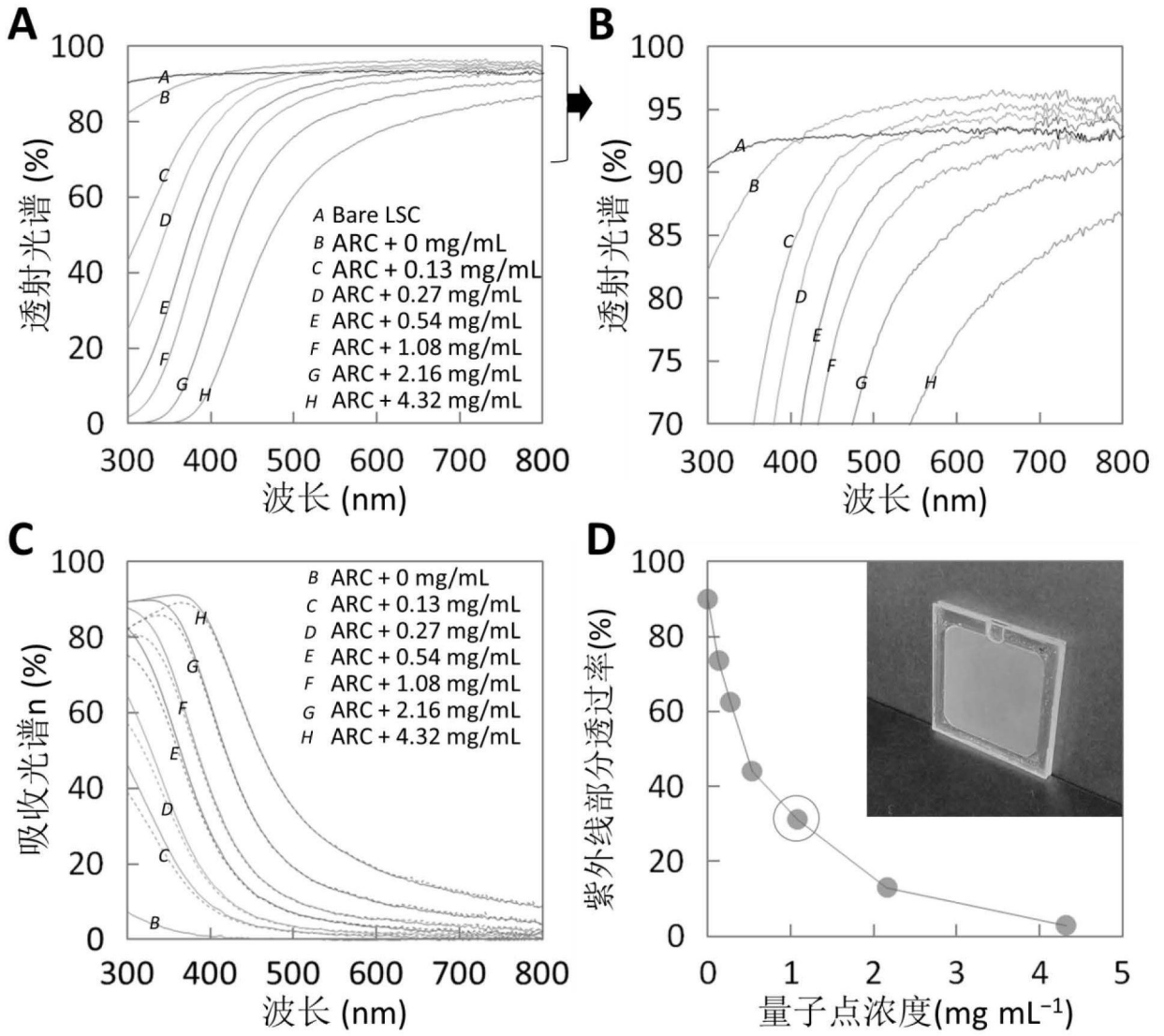


图3

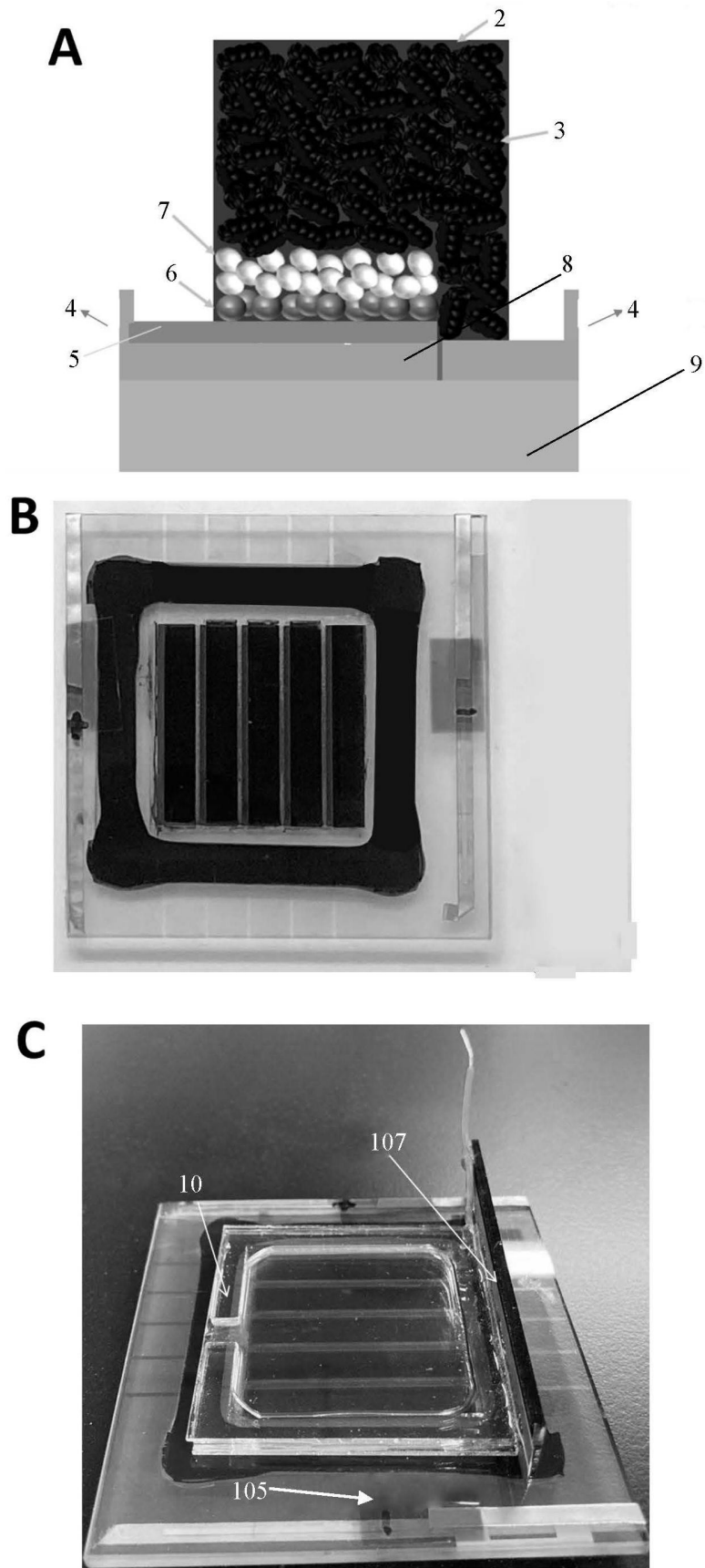


图4

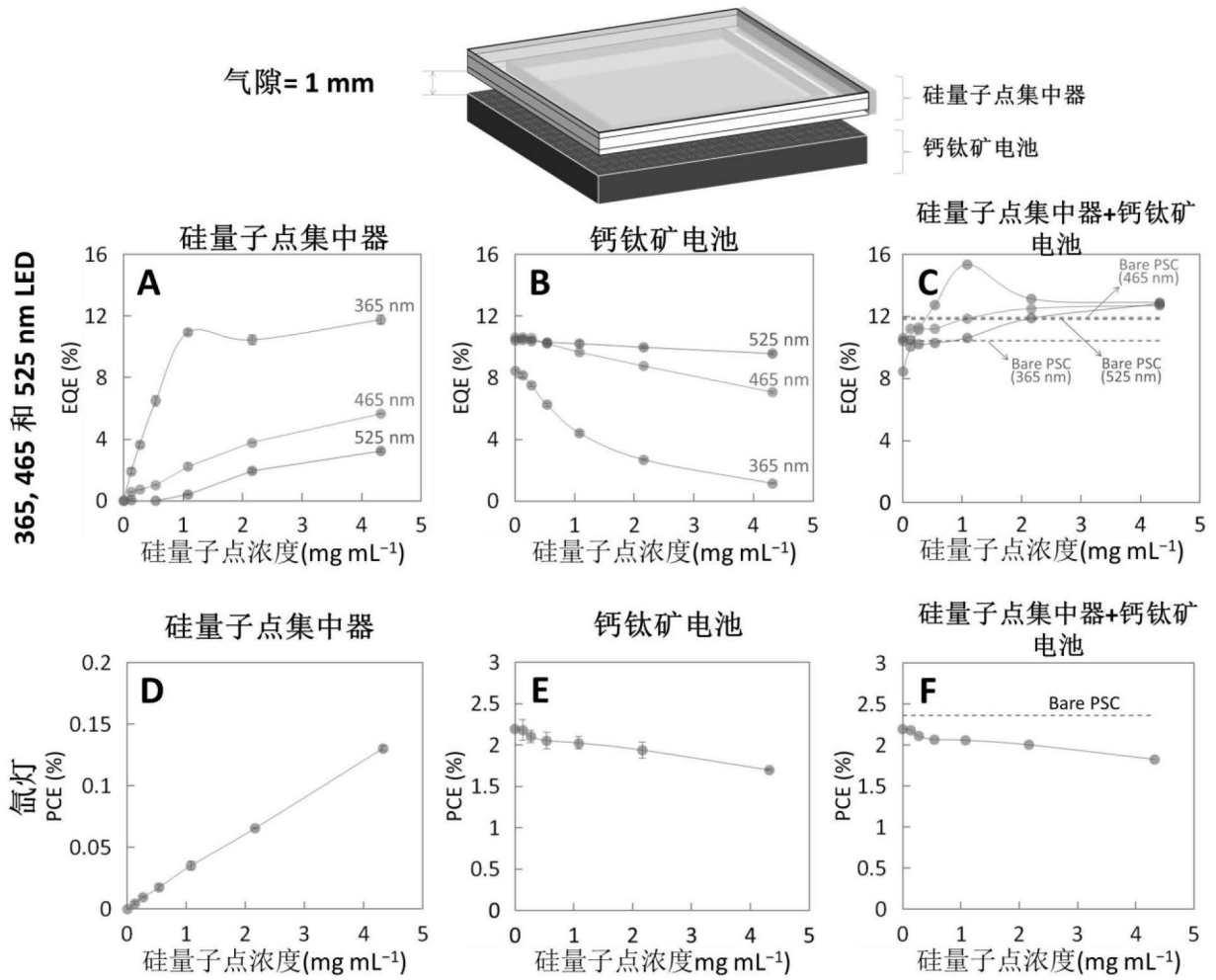


图5

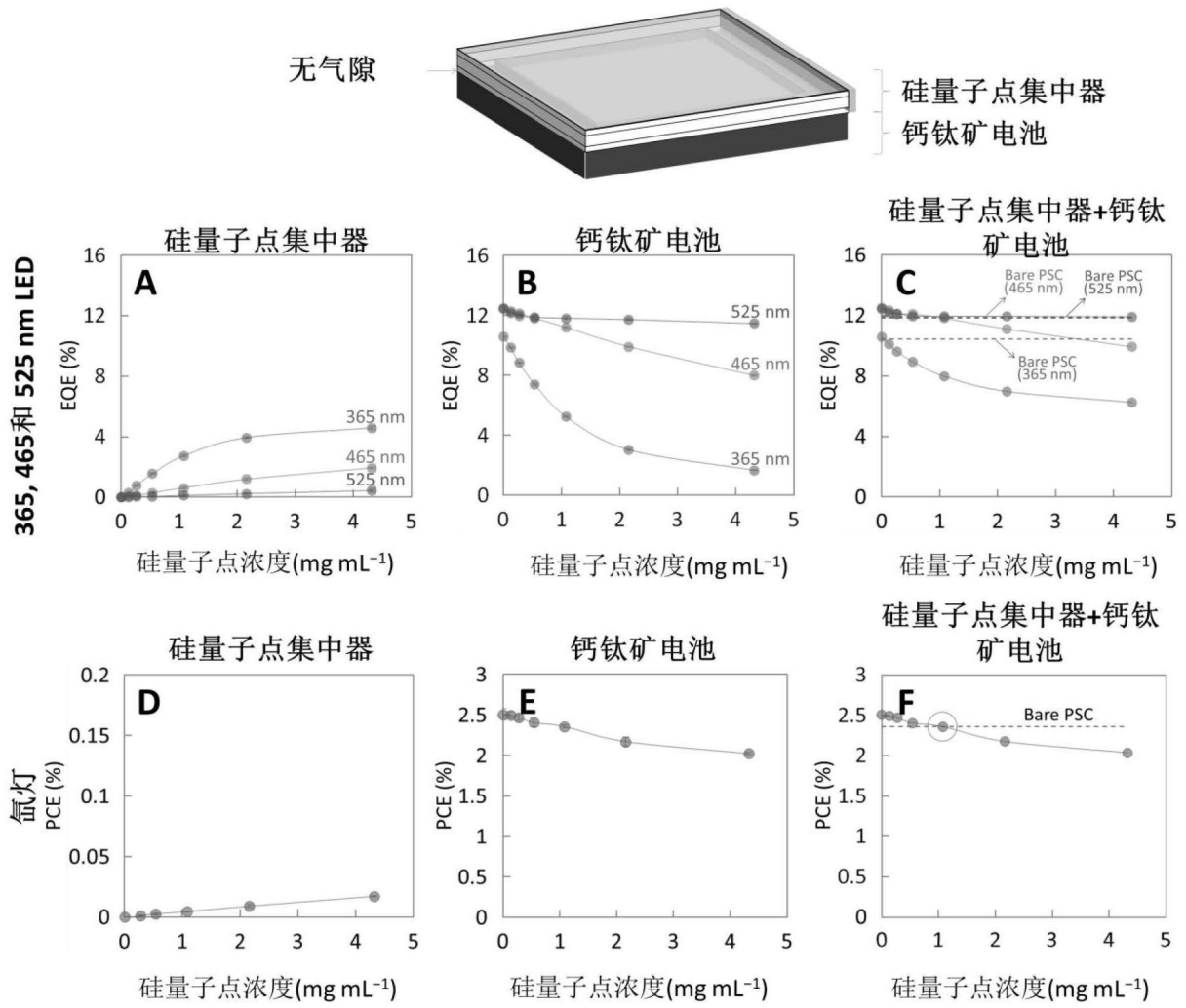


图6