

钙钛矿电池纳米陷光结构的研究进展

潘恒 陈沛润 石标 李玉成 高清运 张力 赵颖 黄茜 张晓丹

Review of the research on nano-structure used as light harvesting in perovskite solar cells

Pan Heng Chen Pei-Run Shi Biao Li Yu-Cheng Gao Qing-Yun Zhang Li Zhao Ying Huang Qian
Zhang Xiao-Dan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 077101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20191660

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191660>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

肖特基钙钛矿太阳电池结构与优化

Simulation and architectural design for Schottky structure perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(5): 057901 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191891>

高效平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳电池的质量管理

Quality management of high-efficiency planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172600>

n-i-p结构钙钛矿太阳能电池界面钝化的研究进展

Research progress of interface passivation of n-i-p perovskite solar cells

物理学报. 2019, 68(15): 158803 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190468>

高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181457>

溶液法制备全无机钙钛矿太阳能电池的研究进展

Research progress of solution processed all-inorganic perovskite solar cell

物理学报. 2019, 68(15): 158806 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190355>

综述

钙钛矿电池纳米陷光结构的研究进展*

潘恒 陈沛润 石标 李玉成 高清运
张力 赵颖 黄茜[†] 张晓丹

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 天津 300071)

(2019年10月30日收到; 2020年1月15日收到修改稿)

随着材料性能不断提升,近年来纳米陷光结构在钙钛矿电池中的应用受到越来越多的关注. 纳米陷光结构的引入可以改变光子在电池中的传输路径以及被电池吸收的光子能量. 将纳米陷光结构用于钙钛矿电池中的不同界面可以不同程度地增加电池对光的吸收,最终提升电池效率. 如何有效地应用陷光结构是进一步提升钙钛矿电池转换效率的关键问题之一. 本文从阐述具有不同纳米陷光结构的钙钛矿电池性能出发,对不同结构进行了对比与总结,并分析了其中的优势与劣势.

关键词: 陷光结构, 钙钛矿太阳电池, 光子吸收**PACS:** 71.23.An, 73.40.Sx, 88.40.hj**DOI:** 10.7498/aps.69.20191660

1 引言

目前全球能源危机愈加严重,开发利用可再生能源提供了一种可行的解决方案,太阳能作为可再生能源是满足能源需求的重要途径. 有机-无机杂化卤化物钙钛矿^[1-8]电池因具有高吸收系数^[9,10]、可调的带隙宽度^[11,12]、双极性以及长载流子扩散浓度^[13,14]等特点,近几年其转换效率从3.8%迅速提升至25.2%^[15,16],成为了太阳能领域的研究热点. 如何降低电池的成本同时保持高效率也成为了钙钛矿电池研究的一个重要方向. 而对于高效率器件,光学优化是降低电池成本的关键. 一块普通的太阳电池板吸收大约25%的入射太阳辐射,反射1/3的入射太阳辐射,从而造成了反射损耗. 通过在基底与空气之间添加具有折射梯度的平面材料能够有效减少反射,可以解决这一问题. 由能量守恒原理可知,在吸收损耗保持不变的情况下,光的

反射减少,光的透过就相应增加^[17]. 然而这种介于玻璃基底与空气之间的低折射率和高透过率的超薄材料(如氟化镁($n = 1.39$))很少见,并且对于钙钛矿太阳电池而言,自身对光的吸收已经非常好,加上超薄的减反层效果不明显. 因此,引入可见光波长范围内的陷光结构是更为有效的方法. 陷光结构不仅可以增加光的散射、衍射,延长光的传播路径,还可明显减少入射光的干涉相消现象,提高太阳电池的吸收利用率^[18],使得电池转换效率得到提升. 陷光结构有望在降低有源层厚度的条件下,获得宽谱域、宽入射角范围的良好光子吸收性能,同时具有重复性好、便于模拟和易于改变结构等优点. 因此,采用各种陷光技术设计出高效的陷光结构成为太阳电池领域研究的热点. 迄今为止,对于陷光结构的报道在硅基薄膜太阳电池上的应用居多,而将陷光结构应用在钙钛矿电池上的报道较少. 本文系统地分析了应用于钙钛矿电池中的纳米陷光结构,并且对未来的发展趋势进行了展望.

* 国家重点研发计划项目(批准号: 2018YFB1500103)、天津市军民融合项目(批准号: 18ZXJMTG00220)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 63191101)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: carolinehq@nankai.edu.cn

2 陷光理论基础

最早期的陷光理论由 Yablonovitch 和 Cody^[19] 提出, 而后 Goetzberger^[20] 用各向同性散射表面即朗伯表面 (Lambertian surface) 增大了光捕获效率, 证明了当光子入射到具有陷光结构的介质中时会延长光的传播路径从而增加光的吸收. 此外, 电池的电磁学模型亦是需要考虑的因素之一, 即入射光照射到不同折射率的介质分界面上时将光子耦合进入有源层^[21,22], 带有陷光结构的有源层可以激发出四种常见的光学传输模式, 如图 1(b)—图 1(e) 所示. 这些特性来自入射光子与电池耦合得到的不同共振模式, 直观地称为“共振”. 图 1(a) 所示为纳米结构陷光原理图, 当入射光垂直照射时, 会发生 Mie 共振 (过程 1)、法布里珀罗共振 (过程 2)、波导共振 (过程 3) 以及衍射 (过程 4) 现象. 图 1(b) 所示的为 Mie 共振模式的电磁场分布图. 图 1(c) 显示的是低品质因子法布里珀罗驻波共振模式的电磁场分布图, 这种共振是由高折射率的吸收层上表面和底层的金属对光的限制作用而形成的共振. 图 1(d) 显示的为波导共振模式的电磁场分布图, 即吸收层在光子入射时, 由于纳米陷光结构的作用, 在阻抗匹配的情况下, 将光耦合到吸收层产生的波导共振从而增加光的吸收. 图 1(e) 显示的是衍射模式的电磁场分布图, 即当纳米陷光结构的周期在一个特定的值时, 光入射到表面时, 上层的纳米陷光结构可以视为光栅, 在光入射时发生衍射, 从而增强光的吸收^[23]. 在光入射到一定的陷光结构中时, 光的传播路径会改变, 这些模式被激发, 从而将光限制在一定的区域内, 使得该区域内的电磁场强度显著增强^[24].

衡量纳米陷光结构对光吸收性能影响的最常用方法是计算增强因子, 即长波段的光电流除以参考样本的光电流. 但是这种方法的弊端之一是参考样本的光生电流往往噪声比较大, 造成结果不一致. 另一个方法是衡量两者之间的短路电流, 通过测量每个样品的外量子效率, 作为波长函数, 然后对太阳光谱的光子通量进行积分得到短路电流. 德国卡尔斯鲁厄大学物理研究所 Trupke 等^[25] 提出了一种采用电致发光测量荧光获得有用的吸光度和捕获光增强因子的方法, 同时可以推广到光致发光.

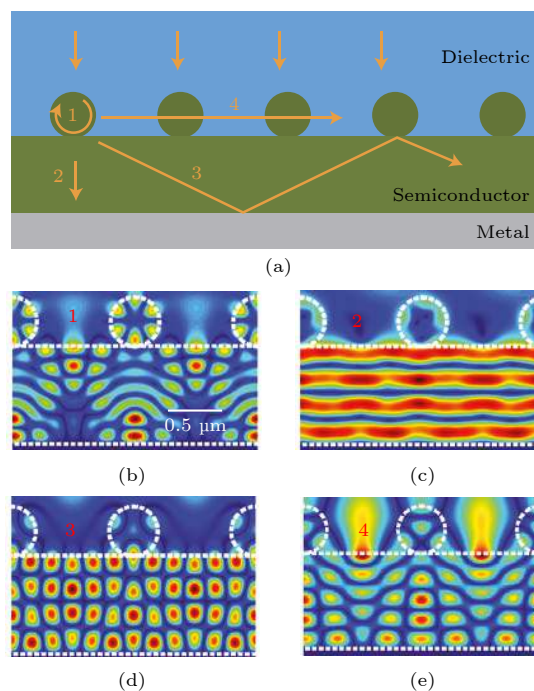


图 1 纳米陷光原理图^[24] (a) 纳米陷光结构图^[24]; (b) Mie 共振; (c) 低品质因子法布里珀罗共振; (d) 波导共振; (e) 光栅模式

Fig. 1. Schematic diagram of nano trapping^[24]: (a) Schematic diagram of nano-trapping structure^[24]; (b) Mie resonance; (c) low-quality-factor Fabry-Pérot standing-wave resonance; (d) guided resonance; (e) diffracted modes.

此外陷光结构对于提高电池开路电压同样具有重要的作用. 钙钛矿吸收层在光照下会产生载流子, 在开路状态下, 载流子无处可去. 理想情况下, 它们向外部发光释放能量, 来准确地平衡入射的阳光. 任何额外的非辐射复合都会损害载流子密度的增加, 从而限制开路电压. 在开路时, 载流子有效的向外部发光的效率越高, 非辐射复合就越低, 开路电压越大^[26,27]. 在几何光学限制和无损耗的条件下, 对于薄膜电池而言, 短路电流增加的同时, 开路电压也会上升.

综上所述, 陷光结构不仅可以对短路电流有所提升, 对开路电压也有正向作用, 进而提高电池的性能.

3 陷光结构在钙钛矿电池中的应用

在钙钛矿电池中, 半导体钙钛矿材料充当了非常有效的吸收层: 低的激子结合能使得钙钛矿中的电子空穴对能够有效地分离; 此外由于钙钛矿有非常好的结晶度^[28], 使得载流子扩散长度能够长达 $1 \mu\text{m}$ ^[29]. 因此卤化物铅碘钙钛矿有着很高的光吸

收系数^[30]、高载流子迁移率^[31], 并且可通过物理气相沉积和溶液处理两项廉价的技术获得^[32]. 快速的技术进步带来了性能的大幅度改进, 当前认证效率 (PCE) 已高达 25.2%^[33]. 为了进一步提高效率, 光学优化变得越来越重要. 通过运用纳米陷光结构来进一步增强对入射光子的有效吸收. 这种结构在保持高效率的同时能够通过降低电池的厚度来减少对原材料的使用, 可进一步降低成本并减少重金属铅对环境的污染. 陷光结构的设计以及在电池中的应用有多种方案, 将在下面一一介绍.

3.1 表面抗反射纳米结构

当一束光垂直入射到平面玻璃衬底时, 大约有 4% 的光会被反射回去, 如考虑到入射角度的问题会有 30% 的光被反射^[34]. 因此, 在衬底的前表面引入一定的纳米结构, 可以引起入射光子在界面处的散射与干涉, 降低光反射损失. 拉夫堡大学电子、电气和系统工程学院 Kaminski 等^[35] 采用交替生长的 ZrO_2 和 SiO_2 薄膜形成了介电抗反射层, 并将其

置于钙钛矿电池的玻璃基底上表面, 使玻璃基底的平均透过率增长了 2%—5%, 平均积分反射率减了 0.8%. 然而, 采用平面的干涉结构, 通过光子在平面反射层上表面的相位差实现反射相消, 非常依赖于入射角度, 不具有光入射角度使用范围上的普适性. 一种可行的解决方案是在入射光表面引入可见光波长范围内的透明陷光结构, 使可见光在纳米陷光结构界面处发生散射, 从而降低反射几率. 香港科技大学电子与计算机工程系 Tavakoli 等^[36] 将聚二甲硅氧烷 (PDMS) 纳米锥状陷光结构置于空气与柔性玻璃基底之间作为抗反射层, 构建了柔性钙钛矿电池, 当纳米锥之间的纵横比为 1 时, 入射波长在 300—850 nm 之间反射率减小了 6%. 这是由于纳米锥结构减小了空气与 PDMS 之间的有效折射率梯度, 纵横比越大, 折射率梯度越平缓. 另一方面, 高纵横比结构的散射作用有效减少了反射, 光子吸收的增加进一步促进短路电流从 17.7 mA/cm² 增长到了 19.3 mA/cm², 效率由 12.06% 提高至 13.14%, 具体器件结构及外量子效

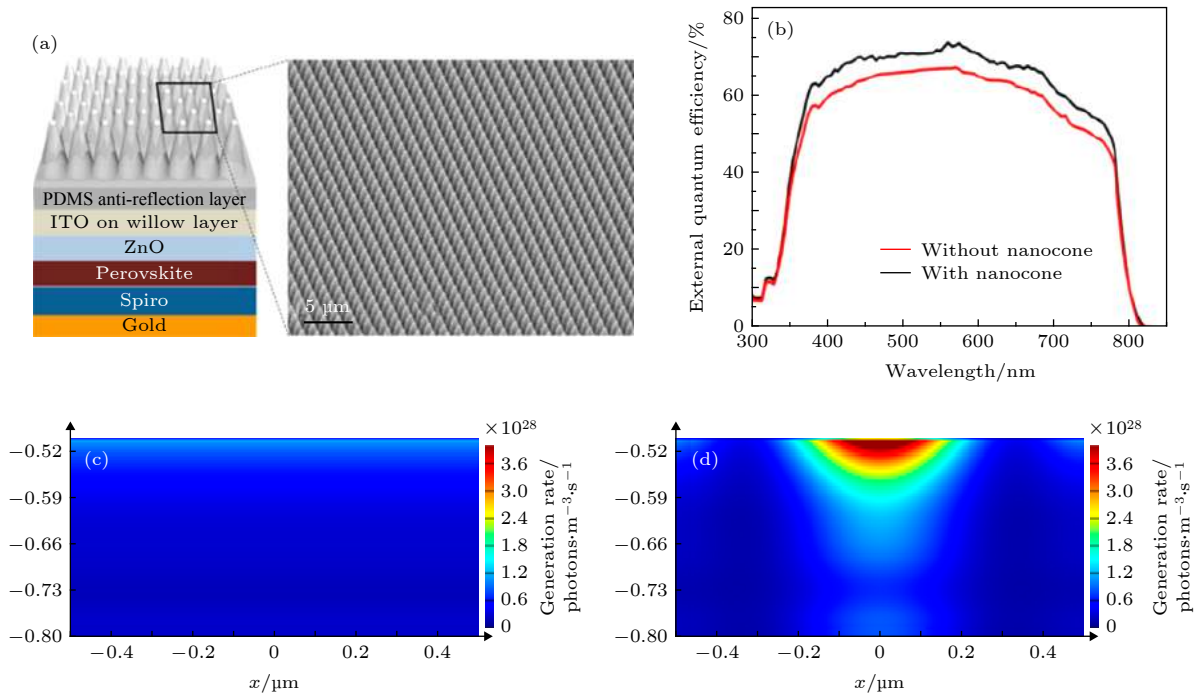


图 2 香港科技大学电子与计算机工程系 Tavakoli 等^[36] 制备的钙钛矿电池器件结构与性能³⁶ (a) 电池结构为纳米锥抗反射层/柔性玻璃衬底/掺锡氧化物透明电极/氧化锌/钙钛矿/Spiro-OmeTAD/金; (b) 有无纳米锥结构的电池外量子效率; (c) 无纳米锥结构时的活性层中电磁场分布特性; (d) 有纳米锥结构时的活性层中电磁场分布特性

Fig. 2. Structure and performance of perovskite cell made by Tavakoli^[36] from Department of electronic and computer engineering, Hong Kong University of science and technology³⁶: (a) Schematic structure of the perovskite solar cell device with nanocone PDMS film attached on the top and flexible glass substrate/tin doped oxide transparent electrode/zinc oxide/perovskite/spiro OmeTAD/gold; (b) QE measurement of perovskite devices with and without a PDMS nanocone film; Electric field in the active layer (c) without and (d) with PDMS nanocone film with red showing a high generation rate and blue showing a low generation rate.

表 1 有无抗反射层结构电池的各参数对比集合

Table 1. Photovoltaic parameters of perovskite solar cells with ('ARC') and without ('Ref') an anti-reflection coating placed at the air/glass interface of the cell.

Device structure	Source	$J_{SC}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$		V_{OC}/V		FF/%		PCE/%	
		Ref	ARC	Ref	ARC	Ref	ARC	Ref	ARC
PDMS/FTO glass/TiO ₂ /MAPbI ₃ /PTAA/Au	[37]	20.6	21.2	1.09	1.09	76.6	76.6	17.17	17.74
LMF/Glass/ITO/PEDOT:PSS/MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	[38]	20.7	21.7	1.11	1.11	70.9	71.2	16.3	17.1

LMF: Light management foil

率如图 2(a) 和图 2(b) 所示. 采用时域有限差分算法 (FDTD) 对有无纳米陷光结构下钙钛矿活性层中的电磁场分布特性进行了模拟仿真, 如图 2(c) 和图 2(d) 所示. 红色代表强度更高, 蓝色代表强度更低, 通过对比, 当引入纳米结构后, 对入射光电场强度进行了再分配, 通过与钙钛矿活性层之间的光学耦合, 可显著提高活性层中的电磁场强度, 吸收增强.

以上为有序自组装陷光结构表面抗反射层, 无序自组装陷光结构表面抗反射层亦有所报导, 如 PDMS 内部凹陷倒金字塔纳米结构 [37], 微观金字塔结构 [38] 等等, 如表 1 所列, 在开路电压、填充因子和电池效率不受影响的情况下, PDMS 内部凹陷倒金字塔纳米结构短路电流从 20.7 mA/cm² 提升到 21.7 mA/cm², 微观金字塔结构短路电流从 20.6 mA/cm² 提升到 21.2 mA/cm².

3.2 纹理陷光结构

通过在钙钛矿电池器件内部引入一定的陷光结构, 改变入射光子在电池内部的传输路径, 将获得光吸收几率的有效增大. 然而在钙钛矿电池中引入陷光结构, 却遇到了诸多挑战. 这源于传统的金字塔或弹坑类陷光结构特征尺寸较大, 一般在数百纳米或微米量级, 容易造成厚度仅为数纳米的电子/空穴传输层覆盖不均匀, 并引起钙钛矿活性层结晶特性恶化, 形成短路沟道. 模拟结果表明, 在具有周期性纳米锥结构的基板上生长 ETL 层和钙钛矿层可以显著增强钙钛矿材料的光学吸收 [39]. 因此采用特征尺寸较小的纹理陷光结构为以上问题提供了一条有效的解决途径.

本课题组石标等 [40] 使用绒面 SnO₂:F (FTO) 衬底, 构建了具有纹理陷光结构的正向钙钛矿太阳能电池. 电池结构如图 3(a) 所示. 图 3 给出了基于纹理陷光结构的钙钛矿活性层的形貌结构及电池吸收与 $I-V$ 特性曲线. 由图 3(b) 和图 3(c) 对比可见,

与平面 FTO 衬底相比, 生长于绒面 FTO 衬底之上的钙钛矿活性层具有更佳的结晶特性, 晶粒尺寸明显增大. 图 3(d) 的吸收特性曲线显示, 无论是钙钛矿活性层还是电池器件在绒面 FTO 衬底之上均表现出更好的吸收特性, 并且由于陷光效果的影响, 吸收曲线在长波段 500—800 nm 的吸收有明显的提升, 这源于绒面界面处的光散射效果. 图 3(e) 的电池 $I-V$ 特性曲线表明, 纹理陷光结构的引入不仅改善了电池的光吸收特性, 同时由于对钙钛矿活性层结晶特性的改善, 材料缺陷态密度降低, 光生载流子复合减少, 电学特性改善, 因此在图 3(d) 中吸收曲线的短波段 300—500 nm 有一定的吸收增强, 并且由于光学特性与电学特性的改善, 两者共同作用使得短路电流由 17.3 mA/cm² 提高至 19.8 mA/cm², 效率由 10.9% 提高至 13.3%, 展现了良好的陷光特性.

另一种方法是改变钙钛矿吸收层的表面形貌, 运用溶液法制备钙钛矿电池, 在溶液处理过程中通过改变界面的形貌、尺寸、大小形成绒面 [41,42]. 根据 LarMer 模型, 成核与晶体生长之间的动力学关系决定了最终的晶粒表面形貌和结晶度. 当钙钛矿前驱液达到了过饱和状态, 成核现象决定了钙钛矿上层的形貌.

莫纳什大学材料科学与工程系 Huang 等 [43] 用气体辅助制造法实现了对钙钛矿吸收层表面形貌的控制. 具体步骤为: 在旋涂钙钛矿前驱液的时候, 等待下层液体结晶之后, 用氮气吹走上层的溶剂, 只留下溶质 [43,44], 形成绒面钙钛矿吸收层, 如图 4(a) 所示. 在底部致密钙钛矿层成核之后, 上部的二次过饱和成核是形成绒面的关键. 如图 4(b) 所示, 此陷光结构增大了短路电流与外量子效率, 最高的短路电流达到了 22 mA/cm², 增长了一个百分点, 且最大效率达到了 16.8%, 如图 4(c) 所示. 北京大学介观物理国家重点实验室的 Shi 等 [40] 在使用两步旋涂法制作钙钛矿吸收层时, 通过提高反

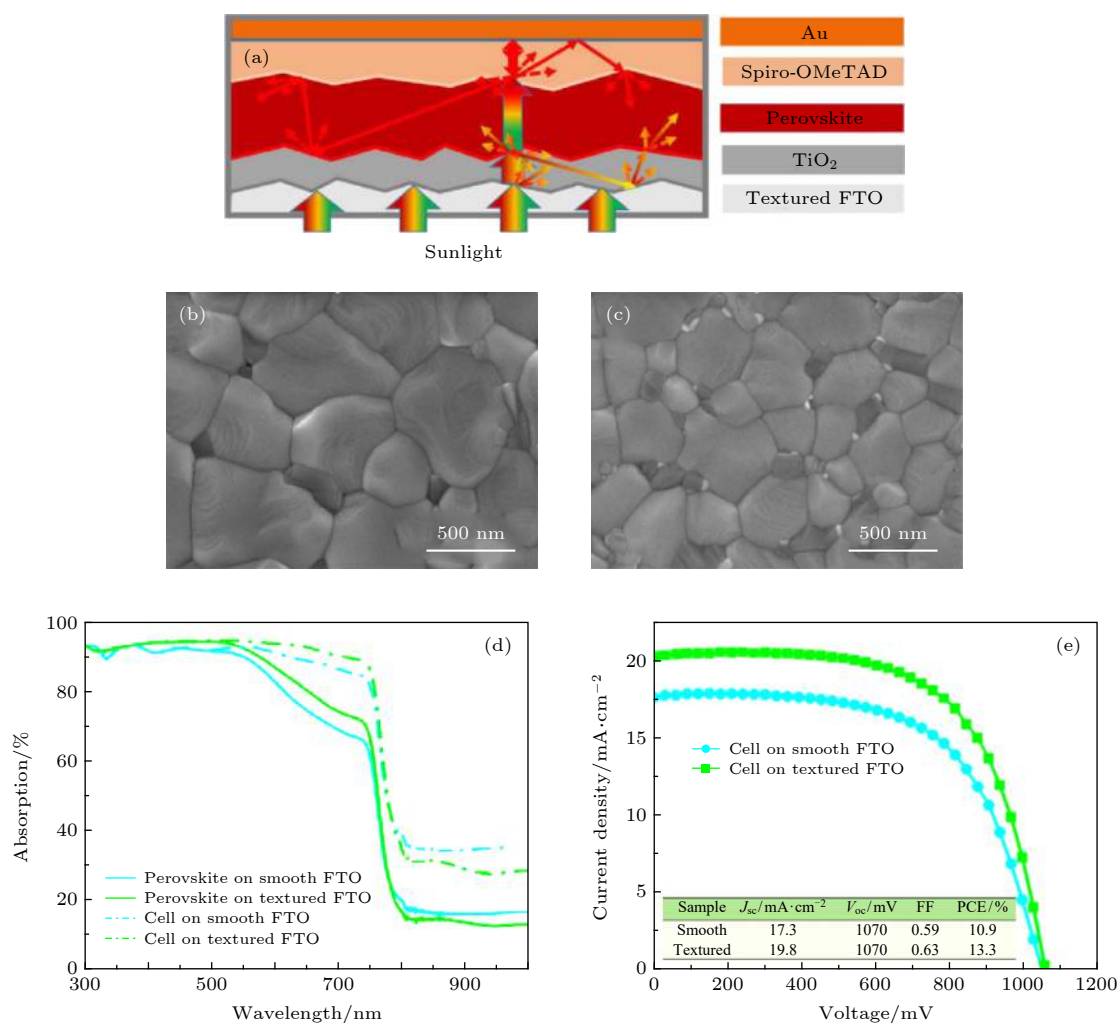


图3 本课题组石标等制作的钙钛矿电池器件结构与性能^[40](a)在绒面FTO玻璃上生长的钙钛矿太阳能电池;(b)在绒面结构上钙钛矿吸收层的表面形貌;(c)在平面结构上钙钛矿吸收层的表面形貌;(d)钙钛矿吸收层在平面和绒面FTO上的可见光吸收率以及钙钛矿电池在绒面和平面的FTO上的可见光吸收率;(e)在绒面和平面的FTO上的*I-V*特性曲线

Fig. 3. The structure and performance of perovskite cell made by Dr. Shi of our group^[40] of our research group: (a) Schematics of possible incident light paths within perovskite solar cells with textured substrate; (b) surface morphologies of SEM images of textured FTO/TiO₂/perovskite film; (c) surface morphologies of SEM images of smooth FTO/TiO₂/perovskite film; (d) absorption coefficient of different perovskite films without/with Au back contact; (e) performance of devices with different FTO substrates. *J-V* characteristics.

应温度使得钙钛矿吸收层的上层界面同样形成了绒面结构,以增强钙钛矿吸收层与空穴传输层的陷光效果.并且在开路电压和填充因子不变的情况下,相比于平面结构的器件,该器件的短路电流从15.3 mA/cm²增长到16.5 mA/cm².

首尔国立大学机械与航空航天工程系 Seong 等^[45]通过控制电子传输层的表面形貌制备纳米陷光结构.第一步:等离子体刻蚀硅片形成半球状模板;第二步:全氟聚醚(PFPE)压印在硅片模板上;第三步:在半球凹陷状的PFPE上滴涂PDMS溶液,直到PDMS凝固从而得到和硅片一样的半球状阵列;第四步:旋涂完多孔二氧化钛溶液之后,将

PDMS压印在多孔二氧化钛这个电子传输层上,最终得到蛾眼的陷光结构,如图5(a)所示.电池的光吸收伴随着钙钛矿层的电场强度的增强而增大,如图5(b)所示,这是空腔共振的结果.此类陷光结构在钙钛矿电池领域应用广泛,如在FTO玻璃基底上通过电子束蒸发形成的有序二氧化钛电子传输层的螺旋型纳米线并且依次在此上旋涂HC(NH₂)₂PbI₃钙钛矿吸收层、spiro-OmeTaD、金电极^[46].当纳米线的半径为42 nm时,由于光的散射作用,短路电流从18.96 mA/cm²提高到19.88 mA/cm²,在此基础上巴黎化学研究所 Zhang 和 Pauporte^[47]通过电化学沉积形成的

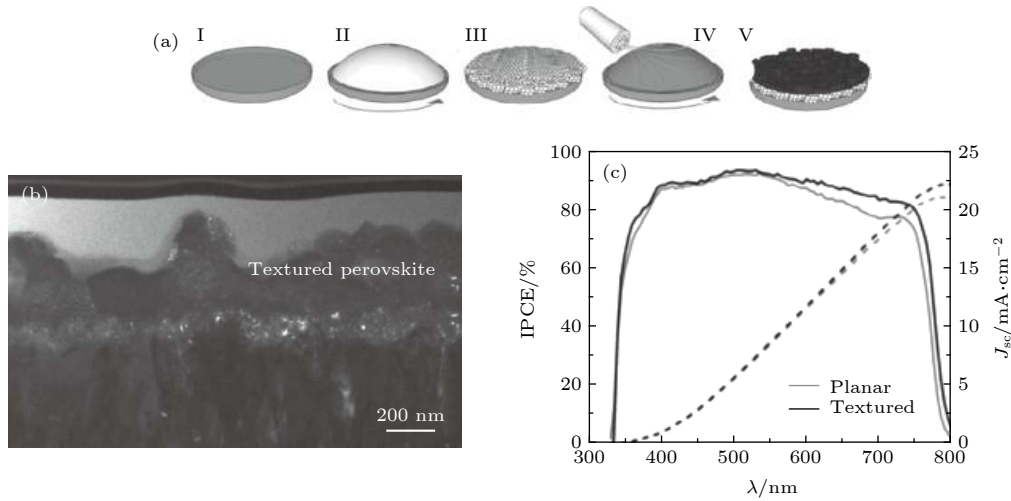


图 4 莫纳什大学材料科学与工程系 Huang 等制作的钙钛矿电池器件结构与性能^[43]制作的钙钛矿电池器件结构与性能 (a) 制作过程图解; (b) 绒面钙钛矿 TEM 图; (c) 平面钙钛矿与绒面钙钛矿的外量子效率与电流密度

Fig. 4. Structure and performance of perovskite battery devices made by Huang et al from Department of Materials Engineering, Monash University^[43]: (a) Schematic diagram illustrating the fabrication procedure (b) centred dark-field TEM image for a cross-section of a textured perovskite sample deposited on FTO-glass; (c) IPCE spectrum (solid lines) of a planar perovskite device (grey line) and a textured.

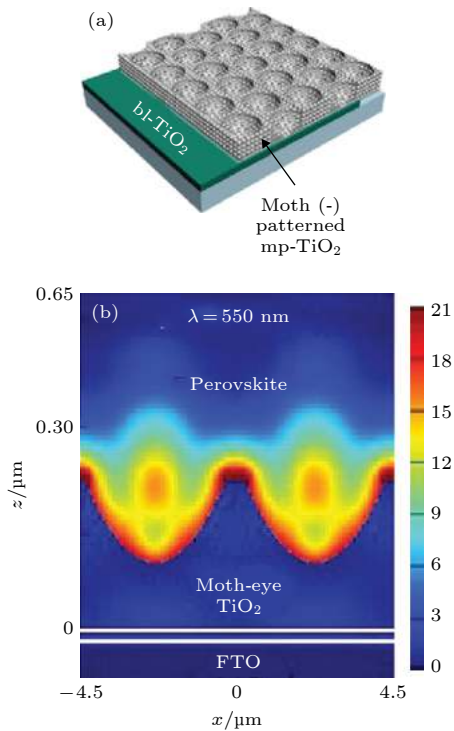


图 5 首尔国立大学机械与航空航天工程系 Seong 等制作的钙钛矿材料结构与陷光性能^[45] (a) 蛾眼介孔二氧化钛三维图解; (b) 带有蛾眼介孔二氧化钛的钙钛矿吸收层电磁场强度分布

Fig. 5. Material structure and light trapping properties of Seong^[45], Department of mechanical and aerospace engineering, Seoul National University (a) 3D illustration of moth-eye patterned mesoporous TiO_2 (mp- TiO_2) layer; (b) electric field on active layer with Moth-eye TiO_2 .

ZnO_2 纳米线, 再通过液相沉积法沉积二氧化钛的同时用 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 刻蚀掉氧化锌纳米线从而制作成二氧化钛纳米管电子传输层, 在增强陷光的同时, 也增大了电子传输层与钙钛矿层的接触面积, 当纳米管的直径为 120 nm 时, 电流从 $13.52 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 增加到了 $20.75 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

3.3 表面等离子激元

表面等离子激元是金属与电介质界面上的自由电子在入射光子激励下的集体振荡^[48]. 根据形成模式不同, 可将表面等离子激元分成两类: 一种是金属/半导体薄膜界面传播的表面等离子极化激元, 又称传播型表面等离子激元, 或等离极化激元 (SPP); 另一种是局限于封闭的粗糙金属表面或者金属纳米粒子上传播的局域型表面等离子激元, 称为近场增强型表面等离子激元 (LSP). 其主要机理是: 当入射光照射到金属纳米颗粒上时, 金属表面的自由电子在电磁场的激发下发生电子集体振荡, 在与入射光的频率相匹配的情况下便会发生共振现象^[49], 产生金属纳米颗粒表面等离子激元, 使得金属表面很小范围内的局域电磁场强度指数型增长. 将表面等离子激元引入太阳能电池中, 可以在一定波长上显著增强入射光场强度, 进而增强该波段上光吸收几率. 薄膜太阳能电池中表面等离子激元陷光结构示意图如图 6 所示, 图 6(a) 和图 6(b) 分别为近场增强型 (LSP) 和表面等离子极化激元 (SSP).

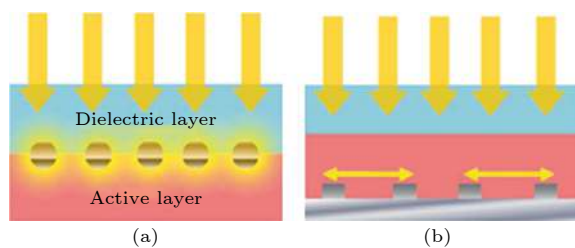


图 6 莫纳什大学材料科学与工程系 Pascoe 等制作的钙钛矿器件陷光原理图^[50]制作的钙钛矿器件陷光原理图 (a) 嵌入金属纳米粒子在吸收层附近的近场增强型表面等离子激元共振; (b) 周期性结构表面等离子激元纳米结构

Fig. 6. Trapping principle diagram of perovskite devices made by Pascoe^[50], Department of materials science and engineering, Monash University: (a) Near-field Enhanced Surface Plasmon Resonance of Metal Nanoparticles Embedded near the Absorption Layer; (b) surface plasmon nanostructures with periodic structures.

关于表面等离子激元在有机太阳能电池中应用的一些最早的报道集中于电荷传输层中等离子体纳米结构的集成, 实现了光吸收性能和器件电学性能的同时提高^[51,52]. 近年, 表面等离子激元在有机光伏器件中的应用显示出了吸收增强的优势, 如缓冲层的导电性和激子离解的增强^[53, 54]等离子激元. 从光学角度来看, 器件效率的提高与通过光散射或近场表面等离子激元模式增强光的吸收有关^[55,56]. 其他研究将器件性能的提高归因于电荷传输层或活性层的形态变化, 以及光吸收的增强^[57,58]. 等离子激元纳

米结构如纳米线、纳米光栅都已成功运用在钙钛矿电池中, 如银纳米光栅与金纳米光栅制作而成的双等离子体纳米器件增强宽带吸收^[59], 这是金纳米结构的局域等离子激元共振和银纳米结构等离子体共振同时产生的结果. 密歇根大学电子工程与计算机科学系 Kang 等^[60]将银用于纳米线电极的制备中, 利用等离子激元共振和波导效应提高了 35% 的功率转换效率, 调整银光栅的周期, 使增强的光谱范围与有机半导体的吸收峰相匹配, 可以进一步提高效率. 一些研究报道中将等离子激元纳米结构放在介孔钙钛矿电池的支架层里实现了光的吸收增强, 结果如表 2 所列, Al_2O_3 支架中 80 nm $\text{Au}@\text{SiO}_2$ 球形核壳纳米颗粒^[61], Al_2O_3 支架中 40 nm $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ 球形核壳纳米颗粒^[62], Al_2O_3 支架中直径为 40 nm 的球形纳米颗粒和纳米棒^[63], 在 TiO_2 支架中 100 nm 金银合金爆米花形状的纳米颗粒^[64], 一种金纳米颗粒 (60 nm)/ TiO_2 纳米纤维支架^[65] 以及 TiO_2 支架中的 Au 纳米颗粒^[66]. 等离子激元纳米结构的加入改善了太阳能电池的效率, 并且在短路电流上都有所改善. 牛津大学物理系 Zhang 等^[61]发现效率的增速要超过电流的增速, 他们将其归因于等离子激元纳米结构的近场增强导致激子结合能降低. 综上所述, 钙钛矿太阳能电池中等离子激元纳米结构的引入不仅会改善电池的光吸收, 还会对电池的电性能产生影响.

表 2 有无等离子激元纳米结构的电池参数

Table 2. Photovoltaic parameters of perovskite solar cells with the same fabrication parameters, with ('NSs') embedded plasmonic nanostructures, and without them ('Ref').

Source	NSs	$J_{\text{SC}}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$		V_{OC}/V		FF/%		PCE/%	
		Ref	NSs	Ref	NSs	Ref	NSs	Ref	NSs
[61]	Au@SiO ₂ 80 nm spheres	14.8	16.9	1.02	1.04	64	67	10.7	11.4
[62]	Ag@TiO ₂ 40 nm spheres	17.3	19.7	1.03	1.04	64	67	11.4	13.7
[63]	Au@SiO ₂ 40 nm rods	13.9	17.4	1.17	1.16	66	68	10.7	13.7
[64]	Au-Ag 100 nm popcorn	15.5	16.5	0.92	0.95	63	66	8.9	10.3
[65]	Au/TiO ₂ Fibres	19.6	20.8	0.85	0.99	62	70	10.3	14.4
[66]	Au stars 20 nm	21.1	23	1.05	1.08	69	71	15.2	17.7

4 结论与展望

本文主要论述了三种纳米陷光结构在钙钛矿电池中的应用, 第一种为表面抗反射纳米结构, 论述了有序和无序抗反射纳米结构增强钙钛矿电池

表面光的吸收, 在入射光表面引入波长级透明陷光结构, 使可见光在纳米陷光结构界面处发生散射, 从而降低反射率. 第二种为纹理陷光结构, 为避免电池内部短路沟道的形成, 引入尺寸较小的纹理陷光结构, 不仅改善了电池的光吸收特性, 同时由于钙钛矿活性层结晶特性的改善, 使得材料缺陷态

密度降低, 光生载流子复合减少, 电学特性改善. 第三种为等离激元纳米结构, 该结构可以进一步提升薄膜吸收材料在长波段的吸收, 以达到提高光利用率和电池效率的效果.

总体来说, 陷光结构在钙钛矿电池中的应用还有很大的进步空间. 到目前为止, 对于器件性能提升的研究主要还是在增强光的吸收, 而这些报道的提升主要是集中在短路电流的提升. 虽然本文大部分是通过单结电池来论述陷光结构的应用, 但是陷光结构在叠层电池中的应用将是热点. 相比于平面叠层电池, 绒面的叠层电池在短路电流上具有更大的提升空间. 然而, 目前的报道主要集中在中等效率的电池上, 在超过 20% 的单结电池中依然鲜有报道. 虽然理论工作表明了如何采用纳米陷光结构更好地优化器件光学性能, 但值得注意的是, 光学性能的改善不应以降低器件电学性能为代价. 因此, 在冲击高效率电池的时候需要同时考虑光学优化与电学优化的折中方案.

参考文献

- [1] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [2] Yu Z L, Zhao Y Q, He P B, Liu B, Cai M Q 2019 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 065002
- [3] Zhao Y Q, Ma Q R, Liu B, Yu Z L, Yang J L, Cai M Q 2018 *Nanoscale* **10** 8677
- [4] ZiD X, QiZ Q, Qing Z Y, Cai M Q 2019 *Curr. Appl. Phys.* **19** 279
- [5] Yu Z L, Ma Q R, Liu B, Zhao Y Q, Wang L Z, Zhou H, Cai M Q 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 465101
- [6] Liao C S, Zhao Q Q, Zhao Y Q, Yu Z L, Zhou H, He P B, Yang J L, Cai M Q 2019 *J. Phys. Chem. Solids* **135** 109060
- [7] Deng X Z, Zhang J R, Zhao Y Q, Yu Z L, Yang J L, Cai M Q 2019 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 065004
- [8] Yang D J, Du Y H, Zhao Y Q, Yu Z L, Cai M Q 2019 *Phys. Status Solidi B* **256** 1800540
- [9] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J 2014 *Nat. Photonics* **8** 506
- [10] De W S, Holovsky J, Moon S J, Löper P, Niesen B, Ledinsky M, Haug F J, Yum J H, Ballif C 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1035
- [11] Noh J H, Sang H I, Jin H H, Mandal T N, Sang I S 2013 *Nano Lett.* **13** 1764
- [12] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, Johnston M B, Herz L M, Snaith H J 2014 *Science* **7** 982
- [13] Dong Q, Fang Y, Shao Y, Mulligan P, Qiu J, Cao L, Huang J 2015 *Science* **347** 967
- [14] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S S, Lam Y M, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [15] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [16] Seo J, Noh J H, Seok S I 2016 *Acc. Chem. Res.* **49** 562
- [17] Raut H K, Ganesh V A, Nairb A S, Ramakrishna S 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 3779
- [18] Zhu J, Hsu C M, Yu Z 2010 *Nano Lett.* **10** 1979
- [19] Yablonovitch E, Cody G D 1982 *IEEE Trans.* **29** 300
- [20] Goetzberger A 1981 *15th Photovoltaic Specialists Conference, Kissimmee, FL* **11** 867
- [21] Yablonovitch E 1982 *Opt. Soc. Am.* **72** 899
- [22] Green M A 1999 *Prog. Photovoltaics* **7** 327
- [23] Lifante G 2005 *Phys. Scr. T.* **118** 72
- [24] Atwater J H, Spinelli P, Kosten E, Parsons J, Lare C V, Groep J V, Garcia de A J, Polman, Atwater H A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 151
- [25] Trupke T, Daub E, Wuerfel P 1998 *Sol. Cells* **53** 103
- [26] Miller O D, Yablonovitch E 2011 *arxiv preprint arXiv* **2** 303
- [27] Smestad G, Ries H 1992 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **25** 51
- [28] deQuilettes D W, Vorpahl S M, Stranks S D, Nagaoka H, Eperon G E, Ziffer M E, Snaith H J, Ginger D S 2015 *Science* **348** 683
- [29] Dong Q F, Fang Y J, Shao Y C, Mulligan P, Qiu J, Cao L, Huang J 2015 *Science* **6225** 967
- [30] Pazos-Outón L M, Szumilo M, Lamboll R, Richter J M, Crespo-Quesada M, Abdi-Jalebi M, Beeson H J, Vručinić M, Alsari M, Snaith H J, Ehrler B, Friend R H, Deschler F 2016 *Science* **351** 1430
- [31] Stranks D, Eperon E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **6156** 341
- [32] Snaith H J 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 3623
- [33] Long M, Chen Z, Zhang T, Xiao Y, Zeng X, Chen J, Yan K, Xu J 2016 *Nanoscale* **8** 6290
- [34] Raut H K, Ganesh V A, Nair AS 2011 *Energy. Environ. Sci.* **4** 3779
- [35] Kaminski P M, Womack G, Walls J M 2014 *40th IEEE Photovoltaic Specialist Conference* Denver, CO, USA, June 8–13 2014 **0160** 8371
- [36] Tavakoli M M, Tsui K H, Zhang Q P, He J, Yao Y, Li D D, Fan Z Y 2015 *ACS Nano* **9** 10287
- [37] Bhaskar D, Jin H H, Jung W L, Yu J S, Im S H 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 7573
- [38] Jošt M, Albrecht S, Kegelmann L, Wolff C M, Lang F, ipovšek B L, Krč J, Korte L, Neher D, Rech B, Topič M 2017 *ACS Photonics* **4** 1232
- [39] Omar A M, Abdelraouf, Nageh K A 2016 *Sol. Energy* **137** 364370
- [40] Shi B, Liu B F, Luo J S, Li Y L, Zheng C C, Yao X, Fan L, Liang J H, Ding Y, Wei C C, Zhang D K, Zhao Y, Zhang X D 2017 *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells* **168** 214
- [41] Zhou Y Y, Game O S, Pang S P, Padture N P 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4827
- [42] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 151
- [43] Huang F Z, Dkhissi Y, Huang W C, Xiao M D, Benesperi I, Rubanov S, Zhu Y, Lin X F, Jiang L C, Zhou Y C, Gray-Weale A, Etheridge J, McNeill C R, Caruso R A, Bach U, Spiccia L, Cheng Y B 2014 *Nano Energy* **10** 10
- [44] Xiao M, Huang F, Huang W, Dkhissi Y, Zhou Y, Etheridge J, Gray-Weale A, Bach U, Cheng Y B, Spiccia L, Chem A 2014 *In. Ed.* **53** 9898
- [45] Seong M K, Segeun J, Lee J K, Yoon J J, Yoo D E, Lee J W, Choi M, Park N G 2016 *Small Nano* **18** 2443
- [46] Lee J W, Lee S H, Ko H Se, Kwon J, Park J H, Kang S M, Ahn N Y, Choi M S, Kim J K, Park N G 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 9179
- [47] Zhang J, Pauporte T 2015 *Chem. Phys. Chem.* **16** 2836
- [48] Ho C C, Chen P Y, Lin K H 2011 *ACS Appl. Mater.*

Interfaces **3** 204

- [49] Chan K, Wright M, Elumalai N 2016 *Adv. Opt. Mater.* **5** 160
- [50] Pascoe A R, Meyer S, Huang W C, Li W, Benesperi I, Duffy N W, Spiccia L, Bach U, Cheng Y B 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 1278
- [51] Stenzel O, Stendal A, Voigtsberger K, von Borczyskowski C 1995 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **37** 337
- [52] Morfa A J, Rowlen K L, Reilly I T, Romero M J, Van De Lagemaat J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 013
- [53] Salvado M, MacLeod B A, Hess A, Kulkarni P, Munechika K, Chen J I, Ginger D S 2012 *ACS Nano* **6** 10024
- [54] Liu C M, Chen C M, Su Y W, Wang S M, Wei K H 2013 *Org. Electron.* **14** 2476
- [55] Jankovic V, Yeng Y, You J, Dou L, Liu Y, Cheung P, Chang J P, Yang Y 2013 *ACS Nano* **7** 3815
- [56] Cheng C E, Pei Z, Hsu C C, Chang C S, Shih-Sen Chien F 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **121** 80
- [57] Baek S W, Park G, Noh J, Cho C, Lee C H, Seo M K, Song H, Lee J Y 2014 *ACS Nano* **8** 3302
- [58] Chen X, Zuo L, Fu W, Yan Q, Fan C, Chen H 2013 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **111** 1
- [59] Li X, Choy W C H, Huo L, Xie F, Sha W E I, Ding B, Guo X, Li Y, Hou J, You J, Yang Y 2012 *Adv. Mater.* **24** 3046
- [60] Kang M G, Xu T, Park H J, Luo X, Guo L J 2010 *Adv. Mater.* **22** 4378
- [61] Zhang W, Saliba M, Stranks S D 2013 *Nano Lett.* **13** 4505
- [62] Saliba M, Zhang W, Burlakov V 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 5038
- [63] Cui J, Chen C, Han J B, Cao K, Zhang W J, Shen Y, Wang M K 2016 *Adv. Sci.* **3** 1500312
- [64] Lu Z L, Pan X J, Ma Y Z, Zheng L L, Zhang D F, Xu Q, Chen Z J, Wang S F, Qu B, Liu F, Huang Y D, Xiao L X, Gong Q H 2015 *RSC Adv.* **5** 111
- [65] Mali S, Shim C S, Kim H, Patil P S, Hong C K 2016 *Nanoscale* **8** 2664
- [66] Batmunkh M, Macdonald T J, Peveler W J 2017 *ChemSusChem* **10** 1

REVIEW

Review of the research on nano-structure used as light harvesting in perovskite solar cells*

Pan Heng Chen Pei-Run Shi Biao Li Yu-Cheng Gao Qing-Yun
Zhang Li Zhao Ying Huang Qian[†] Zhang Xiao-Dan

(*Tianjin Key Laboratory of Optoelectronic Thin Film Devices and Technology, Institute of Optoelectronic*

Thin Film Devices and Technology, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(Received 30 October 2019; revised manuscript received 15 January 2020)

Abstract

In recent years, nano-structures used as light harvesting have been widely used in perovskite cells to enhance the photon absorption of cells. The introduction of trapping structures in perovskite cells can change the photon propagation in the cell and the photon energy absorbed by the cell. The nano-structure used in different interfaces of perovskite cells can increase the absorption of light by the device to different degrees, and ultimately improve the efficiency of the solar cell. Therefore, the effective light trapping structure has become trending in the application of perovskite cells. How to effectively apply the such nano-structure is the key to improve the power conversion efficiency(PCE) of perovskite cells. So far, there is three ways including surface antireflection nanostructure, texture structure and plasmon nanostructure to apply to perovskite solar cell. The first one is ordered and disordered antireflection nanostructure that enhance the absorption of light on the surface of perovskite cells and makes visible light scatter at the interface of the nanostructure to reflection probability, the second one is texture structure that can not only improve the light absorption but avoid the formation of short-circuit channel inside the cell, the third one is plasmon nanostructure that can further improve the absorption of the thin film absorption material in the long band, so as to achieve the effect of improving the light utilization and cell efficiency. The trap structure is expected to achieve good photon absorption performance in wide spectral range and wide incidence angle range under the condition of reducing the thickness of active layer. At the same time, it has the advantages of good repeatability, easy to simulate and easy to change the structure. Therefore, using various trap technologies to design efficient trap structure has become a research hotspot in the field of solar cells. So far, most of the reports on the trapping structure have been applied to the silicon-based thin film solar cells, but few of them have been reported on the perovskite cells. This paper starts from the description of the perovskite cell with different nano-structures, comparing and summarizing the different structures, and analyzes the advantages and Disadvantage.

Keywords: nano-structure, perovskite solar cell, photonic absorption

PACS: 71.23.An, 73.40.Sx, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.69.20191660

* Project supported by the National Key Research Program of China (Grant No. 2018YFB1500103), Tianjin Research Key Program of Science and Technology, China(Grant No. 18ZXJMTG00220), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 63191101).

[†] Corresponding author. E-mail: carolinehq@nankai.edu.cn