

文章编号: 1000-7032(2021)05-0724-09

基于 CsPbBr₃ 纳米晶掺杂硫醇-烯聚合物的 荧光太阳集光器制备及集光性能

顾港伟¹, 郑子达¹, 张 鑫¹, 张会红¹, 张晓伟^{1,2*}

(1. 宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211;

2. 南京大学 固体微结构物理国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘要: 荧光太阳集光器在光伏建筑一体化方面的潜在应用受到了广泛关注。本文采用 CsPbBr₃ 纳米晶作为集光器的发光中心, 采用硫醇-烯聚合物作为集光器的透明光波导基质。通过荧光发射谱、吸收谱以及荧光寿命谱等对集光性能进行研究, 发现将 CsPbBr₃ 纳米晶掺入硫醇-烯聚合物后, 发光峰位蓝移了 11 nm、半高宽展宽了 20.4 nm, 这可归因于硫醇-烯聚合物基质的介电约束效应。同时, 硫醇-烯聚合物基质大幅提高了 CsPbBr₃ 纳米晶的发光稳定性。当 CsPbBr₃ 纳米晶在硫醇-烯聚合物基质中的掺杂浓度为 5.6% 时, 荧光太阳集光器的集光效率可达 8.9%。采用商用的多晶硅太阳能电池耦合在荧光太阳集光器的边缘, 在标准 AM1.5 的太阳光照条件下, 器件开路电压为 0.47 V, 短路电流密度为 7.14 mA/cm², 填充因子为 24.01%, 光电转换效率为 2.30%。

关键词: 钙钛矿纳米晶; 硫醇-烯聚合物; 荧光太阳集光器; 光致发光; 集光效率

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210025

Fabrication and Optical Efficiency of CsPbBr₃ Nanocrystals and Thiol-ene Polymer-based Luminescent Solar Concentrator

GU Gang-wei¹, ZHENG Zi-da¹, ZHANG Xin¹, ZHANG Hui-hong¹, ZHANG Xiao-wei^{1,2*}

(1. Faculty of Electrical Engineering and Computer Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhangxiaowei@nbu.edu.cn

Abstract: Luminescent solar concentrator(LSC) attracts extensive attention due to the potential application in the building integrated photovoltaics. In this work, the CsPbBr₃ nanocrystal is chosen as the luminescent center and the thiol-ene polymer is used for the transparent optical waveguide matrix of LSC. The photoluminescence emission spectra, absorption spectra, and time-resolved emission spectra are performed to evaluate the optical efficiency, respectively. It is found that the emission peak blue-shifts by 11.0 nm and the full width at half maximum(FWHM) widens by 20.4 nm, which can be attributed to the dielectric screen effect of thiol-ene polymer matrix. Meanwhile, the introducing thiol-ene polymer matrix can greatly improve the photoluminescence emission stability of CsPbBr₃ nanocrystals. When the amount of CsPbBr₃ nanocrystals in the thiol-ene polymer matrix is

收稿日期: 2021-01-13; 修订日期: 2021-01-31

基金项目: 国家自然科学基金(61974078, 61704094); 浙江省自然科学基金(LY21F040002); 浙江省教育厅研究基金(Y201940881, Y201737316); 浙江省省属高校基本科研业务费专项资金(SJLY2021012); 宁波大学研究生科研创新基金(IF2020114)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61974078, 61704094); Natural Science Foundation of Zhejiang Province(LY21F040002); Research Foundation of Education Bureau of Zhejiang Province(Y201940881, Y201737316); Fundamental Research Funds for the Provincial Universities of Zhejiang(SJLY2021012); Scientific Research Foundation of Graduate School of Ningbo University(IF2020114)

5.6%, the corresponding optical efficiency of LSC can reach 8.9%, which is higher than that of nanocrystals-based LSC reported in most previous studies. Further, the commercial polycrystalline silicon solar cell is designed to install in the edge of an LSC. Under the standard AM1.5 solar simulator, the device demonstrated the attractive attributes of open-circuit voltage of 0.47 V, short-circuit current density of 7.14 mA/cm², fill factor of 24.01%, and high power conversion efficiency up to 2.30%.

Key words: perovskite nanocrystal; thiol-ene polymer; luminescent solar concentrator; photoluminescence; optical efficiency

1 引言

发展战略性新兴产业和加快推动绿色低碳发展已成为时代之需,大力发展可再生能源是推动能源转型发展的一个重要手段。作为可再生能源技术之一,太阳能光伏发电(Photovoltaic, PV)能够将太阳辐射能直接转换成电能。在过去的半个世纪中,光伏技术取得了长足的发展,但居高不下的单位发电成本仍是限制光伏产业进一步发展的瓶颈^[1]。换个角度思考这一问题,在光电转化效率一定的情况下,通过聚光技术在单位面积上获得更多入射太阳光,从而将会更有效地利用太阳能电池。传统的菲涅尔聚光光伏技术可大大提高太阳能电池的利用率,但需要额外的逐日系统,限制了光伏发电成本的进一步降低^[2]。作为一种新型的集光器件,平板型荧光太阳集光器(Luminescent solar concentrator, LSC)近年来在光伏建筑一体化方面的潜在应用受到了广泛关注^[3-4]。平板型荧光太阳集光器是由一块内含或表面涂有发光中心(如有机染料、纳米晶等)的透明基质(如聚合物、玻璃等)制成。发光中心吸收太阳光后发生光致发光过程,重新发射的光子由于全内反射(Total internal reflection, TIR)被限制在透明基质内并汇聚在荧光太阳集光器的边缘,最终被安装在边缘的太阳能电池收集从而将光能转化为电能^[5]。

目前,应用于荧光太阳集光器的发光中心材料主要包括有机荧光染料、纳米晶以及稀土离子^[6-7]。有机荧光染料虽然拥有较高的荧光量子产率(PLQY),但是差的光学稳定性以及不可避免的光谱自吸收现象,严重限制了其在荧光太阳集光器的应用。基于稀土离子的发光材料表现出较高的光稳定性和较大的斯托克斯位移,但由于

透明基质中稀土离子吸收截面只有 10^{-21} cm⁻², 导致其吸收系数远远小于纳米晶^[8]。这些缺点也使稀土离子作为发光中心材料应用于荧光太阳集光器面临极大挑战。纳米晶作为一种新颖的荧光材料,因其优越的光、化学稳定性和较高的荧光量子产率以及可谐调的荧光吸收谱和发射谱,在光电探测^[9-10]、电致发光^[11-12]和光伏发电^[13-14]等技术领域有着重要的应用前景,得到人们的广泛关注。近年来,南京大学邓正涛^[15]和青岛大学赵海光^[16]以及国外 Rosei^[17]、Klimov^[18]、Sargent^[19]和 Ou^[20]等课题组将纳米晶作为荧光太阳集光器中的荧光中心,极大地提升了器件的集光性能。到目前为止,荧光太阳集光器的光子收集效率仍有比较大的提升空间。一方面,具有高荧光量子产率、大斯托克斯位移的发光中心材料将极大地影响平板型荧光太阳集光器的集光效率;另一方面,具有大折射率、与发光中心良好兼容性的多种基质材料将会影响光子的输运效率,最终也会影响器件的集光效率。因此,探索光学性能优良的发光中心材料以及具有高光子输运效率的基质材料是提高荧光太阳集光器集光效率的关键。

本文采用 Protesescu 等^[21]报道的传统热注入法合成了全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 纳米晶,作为发光中心材料。尝试采用硫醇-烯聚合物作为透明波导基质,构建平板型荧光太阳集光器。由于硫醇-烯聚合物基质的介电约束效应,硫醇-烯聚合物基质中的 CsPbBr₃ 纳米晶的光致发光谱展示了峰位蓝移、半高宽展宽、发光稳定性提升等特性。当 CsPbBr₃ 纳米晶在硫醇-烯聚合物基质中的掺杂浓度为 5.6% 时,平板型荧光太阳集光器的集光效率可达 8.9%, 优于目前报道的绝大多数纳米晶荧光太阳集光器的集光性能。采用商用的多晶硅太阳能电池耦合在基于 CsPbBr₃ 纳米晶掺杂

硫醇-烯聚合物基质的平板型荧光太阳集光器的边缘,在标准的太阳光照条件下,器件开路电压为 0.47 V,短路电流密度为 7.14 mA/cm^2 ,填充因子为 24.01%,光电转换效率为 2.30%。现有研究结果表明,CsPbBr₃ 纳米晶是一种潜在的硫醇-烯聚合物荧光太阳集光器发光中心材料。

2 实 验

2.1 实验材料

实验材料包括:溴化铅(PbBr₂, 99.99%)、碳酸铯(Cs₂CO₃, 99.99%)、1-十八烯(ODE, 90%)、油胺(OLA, 80%~90%)、油酸(OA, 90%),丙烯单体(三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮, >90%),硫醇单体(季戊四醇四(3-巯基丙酸酯), 98%),光引发剂(Irgacure-184)。所有试剂均直接使用,未经过进一步纯化处理。

2.2 钙钛矿纳米晶合成

采用传统的热注入法合成全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 纳米晶。首先,将 220 mg Cs₂CO₃ 放入装有 10 mL ODE 和 1.25 mL OA 混合溶液的 50 mL 三颈烧瓶中,不断搅拌加热直至固体颗粒物完全溶解,完成 Cs 前驱体的制备。然后,将 69 mg PbBr₂、5 mL ODE、1.5 mL OA 和 1.5 mL OLA 置于 50 mL 的三颈烧瓶中,搅拌并加热至 110 °C。随后在氮气保护氛围中持续搅拌加热至 200 °C,并快速加入 0.5 mL Cs 前驱体,反应 60 s 后,迅速置于冰水混合溶液中冷却至室温。最后,将溶液进行多次离心清洗处理,最终产物分散至正己烷溶液中。

2.3 荧光太阳集光器制备

荧光太阳集光器结构如图 1 所示。采用光滑玻璃板作为模具制备平板型荧光太阳集光器。首先分别称取 5.4 g 丙烯单体和 5.4 g 硫醇单体,混合均匀,随后,将水热法合成的全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 纳米晶加入上述混合溶液中,并加入 0.054 g 光引发剂 Irgacure-184。混合溶液中,丙烯单体、硫醇单体与光引发剂的质量比控制在 1:1:0.01。然后将前驱液超声震荡 10~15 min,将超声完毕的混合溶液置于真空干燥箱内进行脱泡处理。混合溶液在小于 0.01 Pa 的真空环境下保持 1 h 后,将混合溶液轻轻注入自制玻璃模具中,采用中心波长为 365 nm 的紫外灯均匀照射 5~10 min,进行固化成型处理。最

后进行脱模工艺,并在器件边缘安装经过激光切割的商用多晶硅太阳能电池。具体实验流程图如图 2 所示。

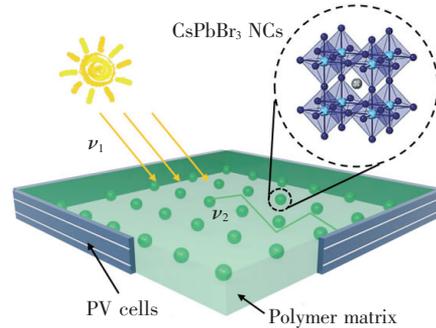


图 1 荧光太阳集光器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of an LSC

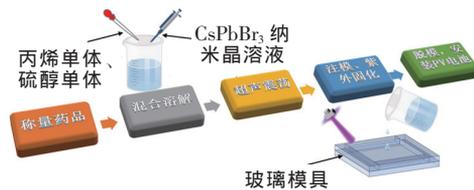


图 2 荧光太阳集光器制备流程图

Fig. 2 Flow diagram of the LSC fabrication process

2.4 测试与表征

采用日本岛津公司的 UV-3600 型紫外可见近红外分光光度计测试了 CsPbBr₃ 纳米晶在正己烷溶液以及在硫醇-烯聚合物基质中的室温吸收谱。采用日本滨松公司的 Quantaaurus-QY Plus 系统测试了 CsPbBr₃ 纳米晶的荧光量子产率。采用 Horiba Jobin Yvon 的 Fluorolo-3 稳态荧光测试系统测试了样品的光致发光谱,激发光源为 450 W 氙灯,探测器为日本滨松公司的 R928 光电倍增管(PMT)。采用英国爱丁堡公司的 FLS-1000 系统,利用时间相关单光子计数技术测试了荧光衰减曲线。利用美国 Newport-Oriel 公司生产的太阳能能量转换效率测试系统,在 AM1.5 ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的模拟太阳光照射条件下,测量了样品的 $J-V$ 曲线。所有测试数据均按照仪器参数进行了校正,并滤除了环境噪声。

3 结果与讨论

图 3(a)为热注入法所制备的全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 纳米晶的 TEM 图,CsPbBr₃ 纳米晶尺寸较为均一。纳米晶尺寸统计分布如插图所示,CsPbBr₃ 纳米晶的平均尺寸为 8.62 nm。当纳米

晶的平均半径小于或者接近波尔激子半径(约 7 nm)时,会出现量子限域效应^[22]。图 3(b)显示的是全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 纳米晶在正己烷溶液中的荧光发射谱和吸收谱,激发波长为 360 nm。插图为紫光灯照射下样品的实物图。荧光发射中心波长在 523 nm,发射峰半高宽(FWHM)为 14.2

nm,相对较小的 FWHM 值反映了 CsPbBr₃ 纳米晶尺寸的均一分布。Quantaaurus-QY Plus 系统测试结果显示,CsPbBr₃ 纳米晶的荧光量子产率为 78%。图 3(c)为 CsPbBr₃ 纳米晶在硫醇-烯聚合物基质中的荧光发射谱和吸收谱,激发波长同样是 360 nm。

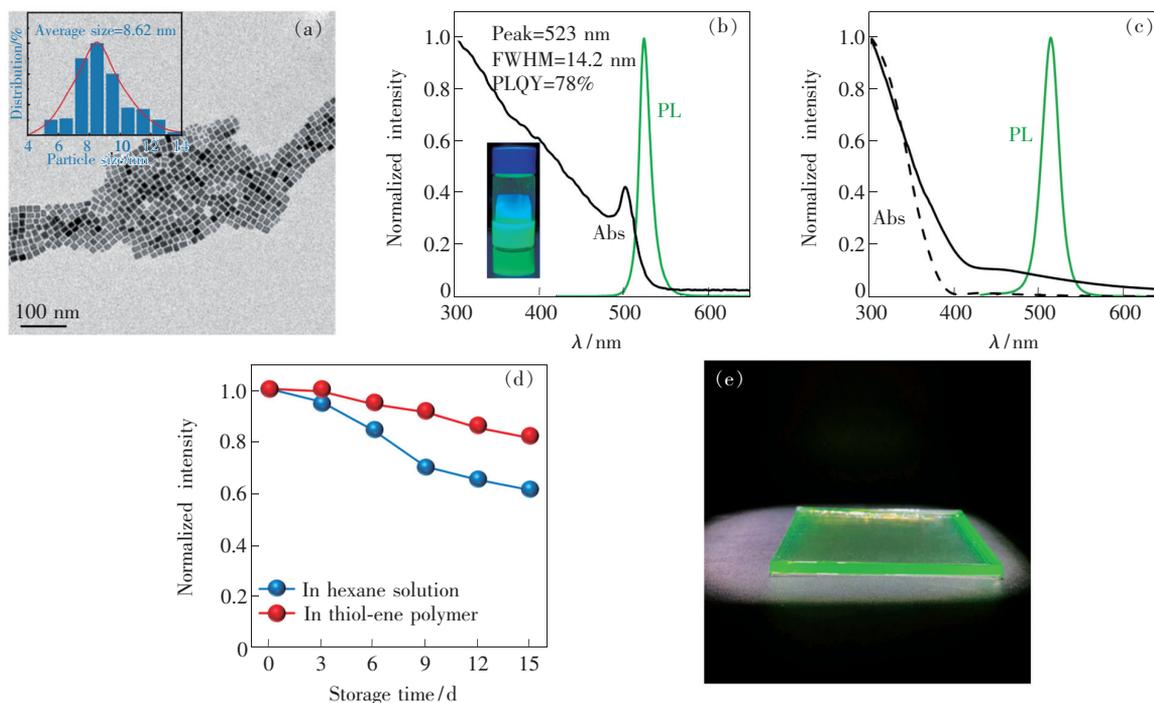


图 3 (a)CsPbBr₃ 纳米晶的 TEM 图,插图为 CsPbBr₃ 纳米晶颗粒的尺寸分布统计图;(b)在正己烷溶液中 CsPbBr₃ 纳米晶的荧光发射谱和吸收谱;(c)在硫醇-烯聚合物基质中 CsPbBr₃ 纳米晶的荧光发射谱和吸收谱(虚线为未掺杂 CsPbBr₃ 纳米晶纯的硫醇-烯聚合物的光学吸收谱);(d)不同贮存时间后 CsPbBr₃ 纳米晶的特征发光强度变化;(e)在标准的 AM1.5 模拟太阳光照射条件下荧光太阳集光器的实物图。

Fig. 3 (a)TEM image of CsPbBr₃ nanocrystals, and the insert is the statistical distribution of CsPbBr₃ nanocrystal sizes. (b) Photoluminescence emission and absorption spectra of CsPbBr₃ nanocrystals in hexane solution. (c) Photoluminescence emission and absorption spectra of CsPbBr₃ nanocrystals in thiol-ene polymer host(the dotted line stands for the absorption spectrum of the pure thiol-ene polymer host without introducing the CsPbBr₃ nanocrystals). (d) Normalized PL intensity of CsPbBr₃ nanocrystals after the different storage time from 0 to 15 d. (e) Digital image of an LSC under the standard AM1.5 solar simulator.

相比于正己烷溶液中的 CsPbBr₃ 纳米晶的吸收峰而言,硫醇-烯聚合物基质中的 CsPbBr₃ 纳米晶的吸收峰并不明显。我们认为小的吸收值是由硫醇-烯聚合物基质中的低的 CsPbBr₃ 纳米晶浓度导致的。与在正己烷溶液中的 CsPbBr₃ 纳米晶发射谱相比,在硫醇-烯聚合物基质中发射峰中心波长蓝移至 512 nm,并且半高宽从 14.2 nm 增加至 34.6 nm。根据我们之前的报道^[23]以及荧光寿命的对比测试分析,蓝移的发射峰以及明显展宽的半高宽可以归因于硫醇-烯聚合物基质的介

电约束效应。硫醇-烯聚合物基质对 CsPbBr₃ 纳米晶的介电约束效应,导致了 CsPbBr₃ 纳米晶激子结合能的下降。为了验证硫醇-烯聚合物基质是否能提高 CsPbBr₃ 纳米晶的稳定性,对其进行了光稳定性测试。图 3(d)对比了全无机钙钛矿纳米晶分别在硫醇-烯聚合物基质以及正己烷溶液中的发光稳定性。经过 15 d 的贮存处理,贮存的环境条件为室温环境,温度为(20 ± 5) °C,相对湿度为(65 ± 10)%,自然的光照条件(约为 30 ~ 80 mW/cm²)。分布在硫醇-烯聚合物基质中的

CsPbBr₃ 纳米晶发光强度下降了 19.8%,而在正己烷溶液中的 CsPbBr₃ 纳米晶发光强度下降了近 40%,是前者的两倍,这是由于硫醇-烯聚合物基质中的 CsPbBr₃ 纳米晶可有效地隔离空气和水分,因此发光稳定性大幅提升。图 3(e)为 CsPbBr₃ 纳米晶与硫醇-烯聚合物基质构成的平板型荧光太阳集光器在标准的 AM1.5 模拟太阳光照射条件下的实物图。全无机钙钛矿纳米晶均匀地分布在硫醇-烯聚合物基质中,由于聚合物基质较大的折射率,从图中明显可以看到光子聚集在平板型荧光太阳集光器四周。

聚合物基质中发光中心的浓度极大地影响了平板型荧光太阳集光器的光子运输效率以及最终的集光效率^[24-26]。图 4 显示的是 5 种不同 CsPbBr₃ 纳米晶掺杂浓度的硫醇-烯聚合物基质的荧光衰减曲线。硫醇-烯聚合物基质中 CsPbBr₃ 纳米晶掺杂浓度为 1.9%、2.8%、3.7%、4.6%、5.6%,分别对应图 4 中的样品 1~5。更高的 CsPbBr₃ 纳米晶掺杂浓度将会导致平板型荧光太阳集光器的透光度大幅下降。根据之前的理论分析^[27],过高的掺杂浓度将会导致 CsPbBr₃ 纳米晶之间发生重吸收的几率大幅提高,最终将导致光子运输效率以及最终的集光效率下降。如图 4 所示,随着硫醇-烯聚合物基质中的 CsPbBr₃ 纳米晶掺杂浓度的提高,其特征发光峰的荧光寿命逐渐变短。样品的平均荧光寿命采用双指数函数拟合,其平均荧光寿命由公式(1)计算得出:

$$\tau_{av} = \frac{a_1\tau_1^2 + a_2\tau_2^2}{a_1\tau_1 + a_2\tau_2}, \quad (1)$$

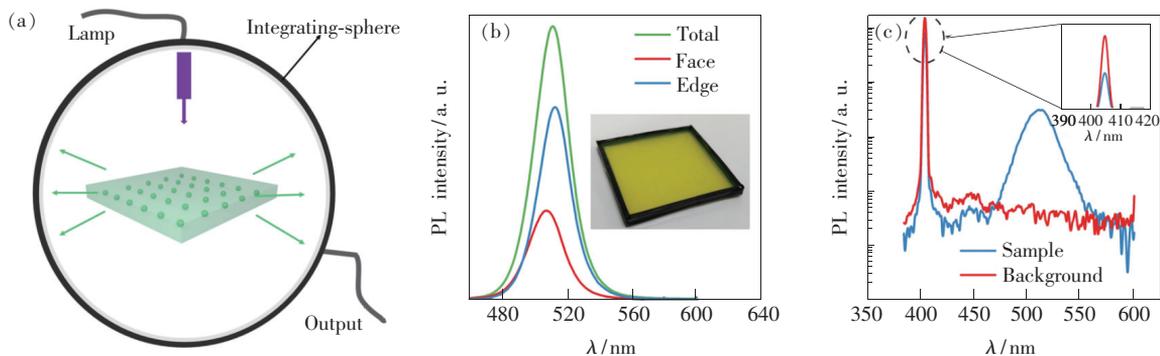


图 5 (a)集光效率测试装置示意图;(b)荧光太阳集光器的总发射、面发射、边缘发射荧光光谱,插图为边缘四周贴有黑色胶带的荧光太阳集光器;(c)放入荧光太阳集光器前后积分球收集的荧光发射谱。

Fig. 5 (a)Schematic diagram of set-up for optical efficiency measurement. (b)Photoluminescence emission spectra for the total, surface and edge of an LSC, respectively, and inset is the digital image of an LSC edge covered with black tape. (c)Photoluminescence emission spectra collected by the integrating sphere with/without the LSC.

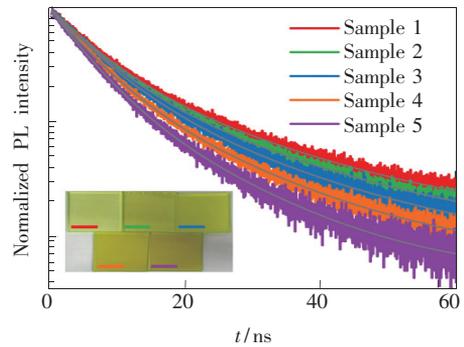


图 4 在 372 nm 脉冲激光源下测得的荧光寿命谱(样品 1~5 分别对应红色、绿色、蓝色、橙色、紫色曲线),插图为 5 种样品的实物图。

Fig. 4 Time-resolved PL curves recorded by use of a 372 nm pulsed laser as the excitation source (Sample 1 to 5 corresponds to red, green, blue, orange and purple curve, respectively), and the inset is the digital image of five LSCs.

其中, a_i 和 τ_i 分别为拟合 PL 曲线寿命的权重系数和荧光寿命系数。随着硫醇-烯聚合物基质中 CsPbBr₃ 纳米晶掺杂浓度的提高,CsPbBr₃ 纳米晶特征发光的平均荧光寿命分别为 13.45,12.54,11.55,10.08,8.49 ns,呈现逐渐减小的趋势。这是因为随着 CsPbBr₃ 纳米晶掺杂浓度的提高,光子运输过程中发生重吸收几率增加,导致其平均荧光寿命下降^[28-29]。插图为不同浓度 CsPbBr₃ 纳米晶掺杂硫醇-烯聚合物基质的实物图,标尺长度为 3 cm。

为了定量评价基于 CsPbBr₃ 纳米晶掺杂硫醇-烯聚合物基质的平板型荧光太阳集光器的集

光效率, 本文首先通过黑色胶带(接近 100% 吸收光子)覆盖器件边缘, 如图 5(b) 插图所示。利用积分球测量了整个平板型荧光太阳集光器的 PL 积分强度 (I_{Total}) 以及由于光子逃逸锥而损失的 PL 积分强度 (I_{Face})。平板型荧光太阳集光器的边缘发光积分强度 (I_{Edge}) 可通过计算求出^[30]。图 5(a) 展示了集光效率计算测试装置示意图。图 5(b) 为当 CsPbBr₃ 纳米晶在硫醇-烯聚合物基质中的掺杂浓度为 5.6% 时, 样品的 PL 测试结果。根据公式:

$$\eta_{edge} = \frac{I_{edge}}{I_{total}}, \quad (2)$$

可知, 样品的边缘发射效率为 70.4%。从图中可看出, 边缘发射谱相对于面发射谱呈现出明显的红移现象, 这是由于硫醇-烯聚合物基质中 CsPbBr₃ 纳米晶发生了重吸收过程。根据菲涅尔定律, 对于折射率 $n = 1.5$ 的硫醇-烯聚合物波导, 理论计算的最大光子捕获效率为 75%^[31]。但由于荧光分子间的重吸收作用会引起波导光传输过程中的随机化而降低器件的边缘效率^[32-33], 这与我们的实验测试结果接近。

进一步, 本文定量测算了平板型荧光太阳集光器的荧光量子产率, 图 5(c) 为积分球中放入样品和未放入样品的情况下, 输出端的发射谱。根据公式^[30]:

$$\eta_{PL,LSC} = \frac{S_{PL}}{S_{abs}}, \quad (3)$$

其中, S_{PL} 是基于 CsPbBr₃ 纳米晶掺杂硫醇-烯聚合物基质的平板型荧光太阳集光器发射的光子总数, S_{abs} 是基于 CsPbBr₃ 纳米晶掺杂硫醇-烯聚合物基质的平板型荧光太阳集光器吸收的光子总数。计算得出, 当 CsPbBr₃ 纳米晶在硫醇-烯聚合物基质中的掺杂浓度为 5.6% 时, 荧光太阳集光器的荧光量子产率为 58.3%。内量子效率定义为边缘收集光子数与吸收光子数之比。结合公式(2)和(3), 基于 CsPbBr₃ 纳米晶掺杂硫醇-烯聚合物基质的平板型荧光太阳集光器的内量子效率可表示为:

$$\eta_{int} = S_{edge}/S_{abs} = \eta_{PL,LSC} \times \eta_{edge}. \quad (4)$$

图 6(a) 显示的是 5 种 CsPbBr₃ 纳米晶不同掺杂浓度样品的边缘发射效率、荧光量子产率和内量子效率。从图中可以看出, 荧光太阳集光器的边缘发射效率、荧光量子产率都随着掺杂浓度

的增加而增大, 边缘发射效率从 60.4% 增大到 64.0%, 增加了约 5%, 荧光量子产率从 24.6% 增大到 34.6%, 增加了约 41%。集光效率定义为边缘收集光子数与入射光子数之比。通过计算可知, 当 CsPbBr₃ 纳米晶在硫醇-烯聚合物基质中的掺杂浓度为 5.6% 时, 平板型荧光太阳集光器的集光效率可达 8.9%。如表 1 所示, 与之前已报道的多种发光中心材料相比, 基于 CsPbBr₃ 纳米晶掺杂硫醇-烯聚合物基质的平板型荧光太阳集光器展示出较高的集光效率和光增益系数, 这证明了 CsPbBr₃ 纳米晶在提高荧光太阳集光器器件集光效率方面具有一定的应用前景。

为了进一步评估基于 CsPbBr₃ 纳米晶掺杂硫醇-烯聚合物基质的平板型荧光太阳集光器的集

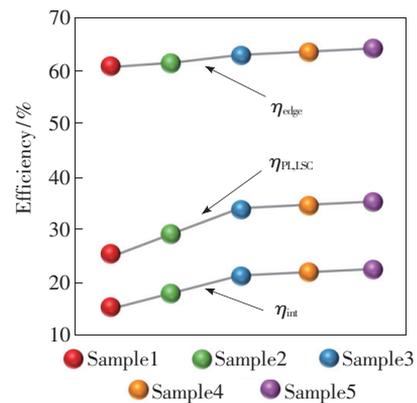


图 6 不同 CsPbBr₃ 纳米晶掺杂浓度的荧光太阳集光器的边缘发射效率、荧光量子产率和内量子效率。

Fig. 6 Edge emission efficiency, PLQY, and internal quantum efficiency from LSC samples with different CsPbBr₃ nanocrystals doping concentrations.

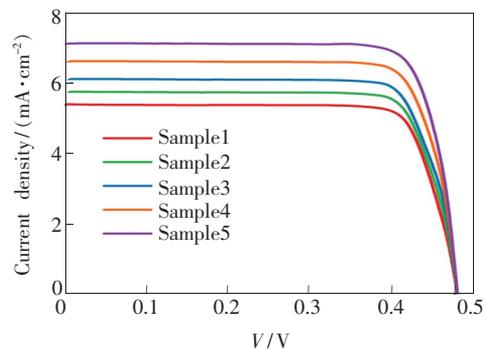


图 7 不同 CsPbBr₃ 纳米晶掺杂浓度的荧光太阳集光器在 AM1.5 标准太阳光模拟器下测得的 J-V 曲线

Fig. 7 J-V curves from LSC samples with different CsPbBr₃ nanocrystals doping concentrations under the standard AM1.5 solar simulator

光性能,我们采用标准的紫外固化胶在平板型荧光太阳集光器边缘安装了商用的多晶硅太阳能电池。图 7 为 5 种样品在 AM1.5 标准太阳光模拟器下测得的 J - V 曲线。当 CsPbBr₃ 纳米晶在硫醇-

烯聚合物基质中的掺杂浓度为 5.6% 时,太阳能电池的开路电压为 0.47 V,短路电流密度为 7.14 mA/cm²,填充因子为 24.01%,光电转换效率为 2.30%。

表 1 基于不同纳米晶发光中心的荧光太阳集光器集光效率对比

Tab. 1 Optical efficiency comparison of LSCs based on different nanocrystals as the luminescent center

荧光中心	吸收范围/nm	尺寸/cm	集光效率/%	光增益系数	参考文献
CdSe/CdS	370 ~ 540	21.5 × 1.3 × 0.5	1.00	0.01	[33]
CsPbBr ₆	300 ~ 500	10 × 10 × 0.4	2.40	0.15	[34]
Yb ³⁺ doped CsPbCl ₃	300 ~ 400	5 × 5 × 0.2	3.70	0.23	[35]
Si	450 ~ 950	12 × 12 × 0.26	2.86	0.33	[36]
Cu doped Zn-In-Se	300 ~ 620	$G^1 = 10$	3.67	0.37	[24]
CsPbBr ₃	300 ~ 525	6 × 6 × 0.3	8.90	0.45	This work

¹ G 表示为器件的几何因子

4 结 论

本文选取全无机钙钛矿 CsPbBr₃ 纳米晶作为发光中心,选取硫醇-烯聚合物作为光波导基质材料,制备了平板型荧光太阳集光器。由于硫醇-烯聚合物基质的介电约束效应,硫醇-烯聚合物基质中的 CsPbBr₃ 纳米晶的光致发光谱显示了峰位蓝移、半高宽展宽、发光稳定性提升等

特性。当 CsPbBr₃ 纳米晶在硫醇-烯聚合物基质中的掺杂浓度为 5.6% 时,平板型荧光太阳集光器的集光效率可达 8.9%。采用标准的紫外固化胶在平板型荧光太阳集光器边缘安装商用的多晶硅太阳能电池,在标准的太阳光照条件下,器件的开路电压为 0.47 V,短路电流密度为 7.14 mA/cm²,填充因子为 24.01%,光电转换效率可达 2.30%。

参 考 文 献:

- [1] JENA A K, KULKARNI A, MIYASAKA T. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(5):3036-3103.
- [2] 李红博, 尹坤. 基于量子点的荧光型太阳能聚光器 [J]. *中国光学*, 2017, 10(5):555-567.
LI H B, YIN K. Quantum dots based luminescent solar concentrator [J]. *Chin. Opt.*, 2017, 10(5):555-567. (in Chinese)
- [3] DEBIJE M G, VERBUNT P P C. Thirty years of luminescent solar concentrator research: solar energy for the built environment [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2012, 2(1):12-35.
- [4] MEINARDI F, BRUNI F, BROVELLI S. Luminescent solar concentrators for building-integrated photovoltaics [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2017, 2(12):17072.
- [5] WEBER W H, LAMBE J. Luminescent greenhouse collector for solar radiation [J]. *Appl. Opt.*, 1976, 15(10):2299-2300.
- [6] RONCALI J. Luminescent solar collectors: quo vadis? [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(36):2001907.
- [7] MCKENNA B, EVANS R C. Towards efficient spectral converters through materials design for luminescent solar devices [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(28):1606491.
- [8] ZHANG X W, CHEN R W, WANG P J, et al. Investigation of energy transfer mechanisms in rare-earth doped amorphous silica films embedded with tin oxide nanocrystals [J]. *Opt. Express*, 2019, 27(3):2783-2791.
- [9] RAMASAMY P, LIM D H, KIM B, et al. All-inorganic cesium lead halide perovskite nanocrystals for photodetector applications [J]. *Chemmmun.*, 2016, 52(10):2067-2070.

- [10] LI S X, XU Y S, LI C L, *et al.*. Perovskite single-crystal microwire-array photodetectors with performance stability beyond 1 year [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(28):2001998.
- [11] SCHOLE S G D, RUMBLES G. Excitons in nanoscale systems [J]. *Nat. Mater.*, 2006, 5(9):683-696.
- [12] ZHAO H F, HU Z J, WEI L F, *et al.*. Efficient and high-luminance perovskite light-emitting diodes based on CsPbBr₃ nanocrystals synthesized from a dual-purpose organic lead source [J]. *Small*, 2020, 16(46):2003939-1-7.
- [13] NOZIK A J, BEARD M C, LUTHER J M, *et al.*. Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells [J]. *Chem. Rev.*, 2010, 110(11):6873-6890.
- [14] ZHANG J R, HODES G, JIN Z W, *et al.*. All-inorganic CsPbX₃ perovskite solar cells: progress and prospects [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(44):15596-15618.
- [15] WU J J, TONG J Y, GAO Y, *et al.*. Efficient and stable thin-film luminescent solar concentrators enabled by near-infrared emission perovskite nanocrystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(20):7738-7742.
- [16] ZHAO H G, LIU G J, YOU S J, *et al.*. Gram-scale synthesis of carbon quantum dots with a large Stokes shift for the fabrication of eco-friendly and high-efficiency luminescent solar concentrators [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2021, 14(1):396-406.
- [17] ZHAO H G, ZHOU Y F, BENETTI D, *et al.*. Perovskite quantum dots integrated in large-area luminescent solar concentrators [J]. *Nano Energy*, 2017, 37:214-223.
- [18] WU K F, LI H B, KLIMOV V I. Tandem luminescent solar concentrators based on engineered quantum dots [J]. *Nat. Photonics*, 2018, 12(2):105-110.
- [19] WEI M Y, DE ARQUER F P G, WALTERS G, *et al.*. Ultrafast narrowband exciton routing within layered perovskite nanoplatelets enables low-loss luminescent solar concentrators [J]. *Nat. Energy*, 2019, 4(3):197-205.
- [20] CAI T, WANG J Y, LI W H, *et al.*. Mn²⁺/Yb³⁺ codoped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals with triple-wavelength emission for luminescent solar concentrators [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(18):2001317-1-9.
- [21] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.*. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6):3692-3696.
- [22] WORKU M, TIAN Y, ZHOU C K, *et al.*. Hollow metal halide perovskite nanocrystals with efficient blue emissions [J]. *Sci. Adv.*, 2020, 6(17):eaz5961-1-8.
- [23] HU Y J, SHU J P, ZHANG X W, *et al.*. Encapsulation of colloid perovskite nanocrystals into solid polymer matrices: impact on electronic transition and photoluminescence [J]. *J. Lumin.*, 2020, 219:116938.
- [24] LIU X, LUO B, LIU J B, *et al.*. Eco-friendly quantum dots for liquid luminescent solar concentrators [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8(4):1787-1798.
- [25] CHANDRA S, MCCORMACK S J, KENNEDY M, *et al.*. Quantum dot solar concentrator: optical transportation and doping concentration optimization [J]. *Sol. Energy*, 2015, 115:522-561.
- [26] FAYSAL A, NAHAR M T, NAWAR N, *et al.*. Investigation of optimal concentration of QDs on the performance of QD-based luminescent solar concentrators [C]. *Proceedings of 2020 IEEE Region 10 Symposium (TENSYP)*, Dhaka, Bangladesh, 2020:1616-1619.
- [27] 束俊鹏, 汪鹏君, 张晓伟, 等. 基于钙钛矿量子点荧光太阳集光器的蒙特卡罗光子追踪模拟 [J]. *发光学报*, 2019, 40(4):484-490.
SHU J P, WANG P J, ZHANG X W, *et al.*. Monte-carlo ray-tracing simulations of perovskite quantum dots-based luminescent solar concentrators [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(4):484-490. (in Chinese)
- [28] GAN Z X, CHEN W J, YUAN L, *et al.*. External Stokes shift of perovskite nanocrystals enlarged by photon recycling [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, 114(1):011906-1-5.
- [29] GAN Z X, WEN X M, CHEN W J, *et al.*. The dominant energy transport pathway in halide perovskites: photon recycling or carrier diffusion? [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(20):1900185-1-11.
- [30] LI H B, WU K F, JIM J, *et al.*. Doctor-blade deposition of quantum dots onto standard window glass for low-loss large-area luminescent solar concentrators [J]. *Nat. Energy*, 2016, 1(12):16157.
- [31] MARININS A, SHAFAGH R Z, VAN DER WIJNGAART W, *et al.*. Light-converting polymer/Si nanocrystal composites

- with stable 60% –70% quantum efficiency and their glass laminates [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017,9(36): 30267-30272.
- [32] TONG J Y, LUO J W, SHI L, *et al.*. Fabrication of highly emissive and highly stable perovskite nanocrystal-polymer slabs for luminescent solar concentrators [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019,7(9):4872-4880.
- [33] MEINARDI F, COLOMBO A, VELIZHANIN K, *et al.*. Large-area luminescent solar concentrators based on ‘Stokes-shift-engineered’ nanocrystals in a mass-polymerized PMMA matrix [J]. *Nat. Photonics*, 2014,8(5):392-399.
- [34] ZHAO H G, SUN R J, WANG Z F, *et al.*. Zero-dimensional perovskite nanocrystals for efficient luminescent solar concentrators [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019,29(30):1902262.
- [35] LUO X, DING T, LIU X, *et al.*. Quantum-cutting luminescent solar concentrators using ytterbium-doped perovskite nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2019,19(1):338-341.
- [36] MEINARDI F, EHRENBERG S, DHAMO L, *et al.*. Highly efficient luminescent solar concentrators based on earth-abundant indirect-bandgap silicon quantum dots [J]. *Nat. Photonics*, 2017,11(3):177-185.



顾港伟(1997 -),男,浙江绍兴人,硕士研究生,2019年于南京理工大学泰州科技学院获得学士学位,主要从事微纳光电子器件的研究。
E-mail: 1911082176@nbu.edu.cn



张晓伟(1987 -),男,河北石家庄人,博士,副教授,2016年于南京大学获得博士学位,主要从事稀土掺杂硅基薄膜发光材料与光电子器件方面的研究。
E-mail: zhangxiaowei@nbu.edu.cn