

激光与光电子学进展

太阳能电池光谱转换材料的研究进展

刘芷谕, 乔旭升*, 樊先平

浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310058

摘要 太阳光谱的能量低且高能量区域的光子响应较弱, 导致单结太阳能电池的效率出现瓶颈, 其中, 光谱失配损失是限制太阳能电池效率的主要因素。采用光谱转换材料可将低响应波段的光子转换为高响应波段的光子, 从而减少太阳能的光谱失配损失。光谱转换材料包括上转换(UC)、下转移(DS)、量子剪裁(QC)发光材料。在 UC 过程中, 多个能量低于太阳能电池带隙的光子被转换为能量更高的光子; 在 DS 过程中, 一个高能光子被转换为一个能量较低的光子; 在 QC 过程中, 一个高能光子被转换为多个能量较低的光子。这些经光谱转换的光子可被太阳能电池高效利用, 从而提高其能量转换效率。因此, 总结了不同种类太阳能电池的光谱适配条件, 详述了 UC、DS 和 QC 发光材料的最新研究进展, 并展望了利用光谱转换材料提高太阳能电池效率的未来发展方向。

关键词 材料; 光谱转换材料; 太阳能电池; 量子剪裁

中图分类号 O756

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1516010

Research Progress on Spectral Conversion Materials for Solar Cells

Liu Zhiyu, Qiao Xusheng*, Fan Xianping

School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University,
Hangzhou, Zhejiang 310058, China

Abstract The efficiency of single-junction solar cells has a limitation due to the low energy of the solar spectrum and weak photon response in the high-energy region. The spectral mismatch loss is the main factor that limits the efficiency of solar cells. An effective way of reducing the spectral mismatch loss is using spectral conversion materials to convert photons in low response regions into photons in high response regions. Spectral conversion materials include up-conversion (UC), down-shifting (DS), and quantum cutting (QC) luminescent materials. In the UC process, multiple photons with energies lower than the bandgap of the solar cell are converted into higher-energy photons. In the DS process, a high-energy photon is converted into a low-energy photon. In the QC process, a high-energy photon is converted into multiple low-energy photons. These spectrally converted photons can be efficiently used by solar cells, improving their energy conversion efficiency. Therefore, this study summarizes the spectral adaptation conditions of different types of solar cells, details the latest research progress of UC, DS, and QC luminescent materials and give a prospect of the future development direction of using spectral conversion materials to improve the efficiency of solar cells.

Key words materials; spectral conversion material; solar cells; quantum cutting

OCIS codes 160.4670; 160.5690; 230.2090

收稿日期: 2021-03-10; 修回日期: 2021-04-13; 录用日期: 2021-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(51672243, 51872255)

通信作者: *qiaoxus@zju.edu.cn

1 引言

近年来,由于不断增长的能源需求以及化石能源带来的环境破坏,解决全球能源危机成为人类面临的重要挑战之一。有效利用太阳能、风能和潮汐能等可再生能源是实现能源可持续利用的一种解决方案。太阳能作为一种清洁的可再生能源,具有利用范围广、能量巨大等优势,应用前景广阔。但无法有效收集和利用太阳光谱中所有波长的光,成为限制太阳能商业化和新兴光伏设备效率的主要因素^[1]。对于单晶硅(c-Si)太阳能电池,Shockley等^[2]研究的电池极限效率约为30%。只有能量大于带隙能量(E_g)的光子才会被太阳能电池捕获,产生光生载流子。一方面,能量小于 E_g 的入射光子会通过光吸收层,无法被太阳能电池利用。另一方面,高能入射光子中多余的能量也会通过光生载流子的非辐射复合,以热量形式损失掉,导致高能量光子的能量转换效率(PCE)较低。因此,光谱损失是限制太阳能电池效率的主要因素。

半导体太阳能电池材料的成本较高,而光谱转换材料具有成本低、工艺简单等优势,通过光谱转换材料提升电池组件的发电效率,可获得更高的边际收益率,降低单位发电量的成本,获得性价比更高的光伏组件。因此,用于提高太阳能电池效率的光谱转换材料逐渐成为人们研究的热门课题。将光谱转换层用于太阳能电池可以克服固有的热损

失和光谱损失,具有重大的应用潜力^[3]。光谱转换材料以光谱转换层的形式应用于太阳能电池,可吸收无法被有效利用或捕获的太阳光子,并将其转换为高响应波段的光子。光谱转换层的优点在于不需要修改标准的太阳能电池架构或本征器件材料,且可以针对特定类型的太阳能电池科学选择光谱转换材料^[4-5]。因此,本文总结了三种不同的光谱转换方法,即下转移(DS)发光、量子剪裁(QC)发光和上转换(UC)发光,并综述了每种光谱转换机制典型的发光中心和基质材料的要求、特性及研究进展。

2 太阳能电池的效率

2.1 太阳能电池的关键性能

根据p-n结的数量可将太阳能电池分为单结和多结太阳能电池,单结太阳能电池的结构如图1(a)所示,其典型的 J - V 曲线如图1(b)所示。其中, J_{sc} 为短路电流的密度, V_{oc} 为开路电压, J_{mp} 和 V_{mp} 分别为最大功率点的电流密度和电压, P_{max} 为最大输出功率。理论上,开路电压 V_{oc} 由p型和n型半导体之间的准费米能级的能量差决定^[6]。 F_f 为填充因子,最大输出功率 P_{max} 与 $V_{oc} \cdot J_{sc}$ 的比可表示电池对外所能提供的最大输出功率,是反映太阳能电池质量的重要光电参数之一^[6]。受串联电阻和并联电阻的影响,实际太阳能电池的填充因子会低于理想值,可表示为

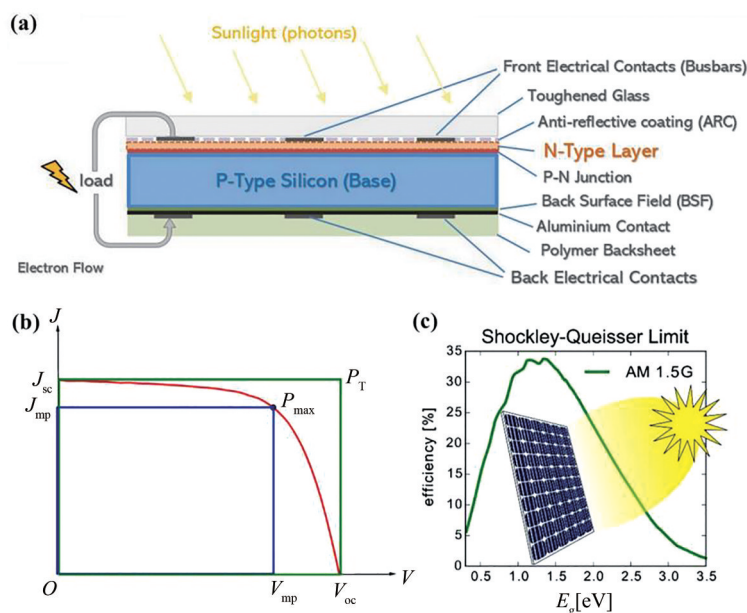


图1 太阳能电池的结构。(a)结构^[9];(b)典型的 J - V 曲线^[6];(c) PCE的理论极限^[10]

Fig. 1 Structure of the solar cell. (a) Structure^[9]; (b) typical J - V curve^[6]; (c) theoretical limit of the PCE^[10]

$$F_F = \frac{P_{\max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} = \frac{V_{mp}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (1)$$

外量子效率(EQE)指当注入一些光子时,光电流能取出的最多电子数。由于太阳能电池对于不同波长的光响应敏感度不同,因此,EQE是光波长 λ 的函数。EQE也是光子收集率、电荷分离率和电荷收集率的乘积^[7-8],可表示为

$$\eta_{EQE} = \frac{N_{\text{electrons}}}{N_{\text{photons}}} \times 100\%, \quad (2)$$

式中, N_{photons} 为入射的光子数, $N_{\text{electrons}}$ 为太阳能电池输出的电子数。

PCE^[7]指最大输出功率与单位面积入射光能量的比值,可表示为

$$\eta_{PCE} = \frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}} = \frac{V_m \cdot I_m}{LA} = \frac{F_F \cdot V_{oc} \cdot J_{sc}}{LA}, \quad (3)$$

式中, P_{in} 为输入功率, P_{out} 为输出功率, V_m 和 I_m 分别为功率最大时的电压和电流, I_{sc} 为短路电流, L 为光照强度, A 为有效面积。

Shockley等^[2]考虑到黑体辐射、电子空穴对辐射复合、太阳频谱损失,从理论上计算出单结太阳能电池的PCE极限。由于任何物质都存在黑体辐射,因此处于常温下的太阳能电池也会发射出少量能量大于 E_g 的光子,一定程度上降低了太阳能电池的效率。此外,还存在半导体吸收光子产生电子-空穴对的反向过程,即电子和空穴可以相遇并重新组

合,然后以光子的形式释放能量^[2]。对转换效率影响最大的是太阳频谱损失,每一种半导体材料都具有特定的禁带宽度 E_g ,一个能量大于 E_g 的光子可以激发出一个电压为 $V_g = h\nu_g/e$ 的载流子,其中, h 为普朗克常数, ν_g 为光子频率, e 为元电荷带电量。即能量小于 E_g 的光子均不能被太阳能电池利用,而每个高能量光子中仅有 E_g 的能量可以被利用,余下的 $(h\nu - E_g)$ 部分会以热能形式损耗。基于这些假设,得到太阳能电池PCE的理论极限与禁带宽度的关系如图1(c)所示。可以发现,当 $E_g \approx 1.5$ eV时,单结太阳能电池的理论效率最高,为33.7%。

根据材料与结构可将太阳能电池分为c-Si太阳能电池、薄膜硅系太阳能电池和III-V族太阳能电池以及新兴的钙钛矿太阳能电池(PSC)、有机太阳能电池(OPV)和染料敏化太阳能电池(DSSC)^[11]。各个种类单结太阳能电池的最佳PCE如表1^[11]所示。其中,da表示特定受光面积,ap表示孔径面积。目前,单结c-Si太阳能电池的PCE可达到26.7%,GaAs薄膜电池、CIGS电池的PCE可达到29.1%、23.3%,技术比较完善,均已趋近其理论肖克利-奎伊瑟(SQ)极限。因此,仅靠传统优化材料与器件的方法提高其PCE非常困难。新兴的DSSC、PSC以及OPV的PCE还在不断提高,PCE可分别达到11.9%、20.9%和17.3%。

表1 单结太阳能电池的最佳PCE

Table 1 Best PCE of the single junction solar cells

Classification	PCE / %	Area / cm ²	V_{oc} / V	J_{sc} / (mA·cm ⁻²)	Fill factor / %
Si (crystalline) ^[12]	26.7±0.5	79.0(da)	0.738	42.65	84.9
Si (amorphous) ^[13]	10.2±0.3	1.001(da)	0.896	16.36	69.8
GaAs (thin film) ^[14]	29.1±0.6	0.998(ap)	1.127	29.78	86.7
CIGS ^[15]	23.3±0.5	1.043(da)	0.734	39.58	80.4
Perovskite ^[16]	20.9±0.7	0.991(da)	1.125	24.92	74.5
Dye sensitised ^[11]	11.9±0.4	1.005(da)	0.744	22.47	71.2
Organic ^[17]	17.3±0.2	1.000(da)	0.841	26.20	78.3

2.2 提高太阳能电池效率的方法

除SQ极限考虑到的黑体辐射、电子空穴对辐射复合、太阳频谱损失外,人们还考虑了太阳能电池表面反射和电子空穴对无辐射复合对PCE的影响^[18-19]。如果电池表面的反射率过高,电池吸收的入射光就会减弱,从而大大降低电池的性能。因此,可通过为电池制备减反射薄膜以及特殊的表面结构,降低电池的表面反射率。Richards^[20]给出了太阳能电池能量损失的示意图和模型,如图2所示。

其中,①为晶格热损失,②为光穿过半导体的透过损失,③为电子空穴对复合损失,④为p-n结的电压损失,⑤为接触电压损失。

光谱转换材料一方面可以提高太阳能电池的理论SQ极限,另一方面可以解决太阳能电池固有的光谱损失问题,具有广泛的应用前景和较好的可行性。目前,提高单结太阳能电池效率的主要方法如下。

1) 调整禁带宽度:通过半导体材料的选择与结

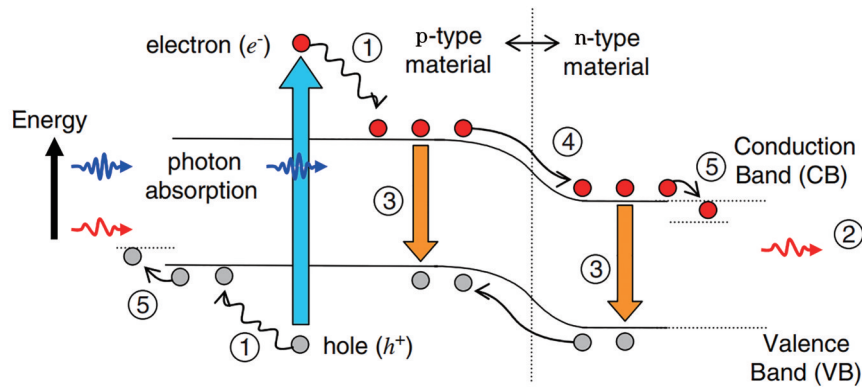


图 2 单结太阳能电池的能量损失示意图^[20]

Fig. 2 Schematic diagram of energy loss in single junction solar cell^[20]

构的调控,使半导体带隙位于SQ极限较高的位置(1.5 eV附近)^[21]。

2) 增大光的利用率:通过减反膜或聚光器增加照射到p-n结上的光子,通过光谱转换材料将响应较弱的光子转换为电池比较敏感的光子^[20,22]。

3) 促进电子空穴对分离:通过调控p-n结材料的结构或采用异质结等方式减少电子空穴对复合^[23-24]。

4) 促进电荷运输:通过调控能带结构、减少材料的缺陷和调控晶界,提高载流子的迁移率和传输性能^[25-26]。

3 利用光谱转换材料提高太阳能电池的效率

光谱转换材料包括DS发光材料、QC发光材料和UC发光材料。光谱转换材料利用光致发光的过程捕获低能量或高能量光子,这些无法被太阳能电池

有效利用的光子被光谱转换层吸收,并将其转换为高响应波段的光子。图3为光谱转换材料三个光致发光过程的示意图^[27],同时展示了将光谱转换层与单结太阳能电池集成在一起的不同架构,其中,NIR为近红外光谱。UC发光材料吸收两个(或多个)能量低于带隙的光子,并将其转换为一个能被太阳能电池吸收的高能量光子。UC层通常放置在太阳能电池的下方,以捕获和转换穿过太阳能电池的光子,反射层可确保将UC后的光子引导回太阳能电池^[28]。QC发光材料可通过吸收一个高能量光子并将其切割为两个(或多个)能量较低的光子,以减少热损失,这些光子可以被太阳能电池吸收^[4]。QC层通常放置在太阳能电池的上方,对入射光中的高能光子进行直接剪裁。UC和QC发光材料在光致发光过程中会产生额外的光子(在电池中产生电子-空穴对),从而提高SQ极限。UC发光材料可以将SQ极限提高至47.6%,而QC发光材料可以将SQ极限提高至39.6%^[29-30]。

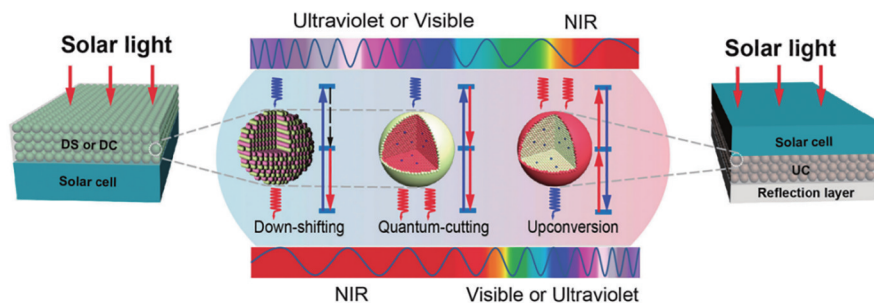


图 3 不同发光过程的示意图与集成构架^[27]

Fig. 3 Schematic diagram and integrated architecture of different light-emitting processes^[27]

DS发光材料可以吸收一个高能量光子,通过与声子的耦合,将其转换为一个容易被太阳能电池利用的低能量光子,实现PCE的提高。DS发光材料可用于两种太阳能电池架构:1)DS发光层放置在太阳

能电池的上方,对入射光中的高能量光子进行转移;2)发光太阳能聚光器(LSC)结构,其中,发光体涂覆在太阳能电池表面或掺杂在平面光波导内部,该透明平面光波导的边缘耦合有太阳能电池^[4],如图4所

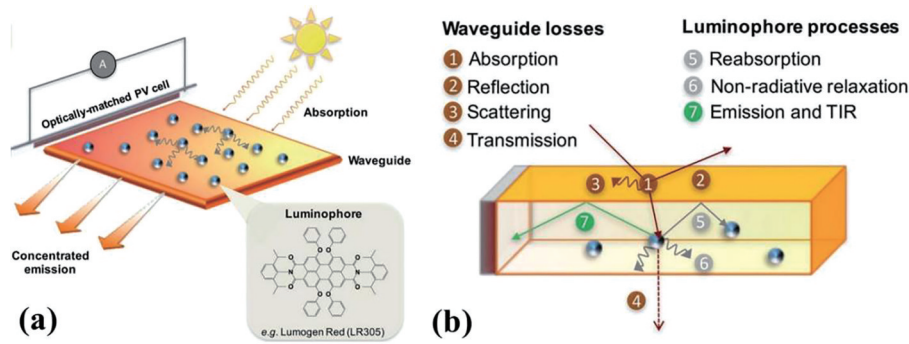


图 4 LSC 器件的结构与工作原理。(a) 结构; (b) 主要发光过程和光损失^[4]

Fig. 4 Structure and working principle of the LSC device. (a) Structure; (b) primary luminescent process and light loss^[4]

示。其中, TIR 为全内反射。平面光波导内的发光中心在太阳光辐射下, 吸收高能量光子并产生低能量光子。一部分发射光通过全内反射引导到平面光波导的边缘, 耦合的太阳能电池将光收集起来并转换为电能。LSC 的优点是可以大面积收集太阳光并将其集中到小区域, 从而减少所需太阳能电池的面积和数量, 进而减小制造成本^[31]。

在 DS 过程中不会产生额外的光子, 发光体的光致发光量子产率 (PLQY) 不超过 100%, 因此基于 DS 发光材料的太阳能设备不能突破 SQ 极限^[28]。图 5 为 $E_g=1.55$ eV 的 PSC 在标准太阳光谱 AM1.5 G 光下可直接利用的光谱和通过 DS、QC 和 UC 可利用的光谱^[4]。可以发现, 除电池本身可以利用的太阳光之外, 约 39.5% 的光可以通过 UC 发光材料被利用, 约 28.6% 的光可通过 DS 或 QC 发光材料被利用, 从而有效提高太阳能电池的 PCE。

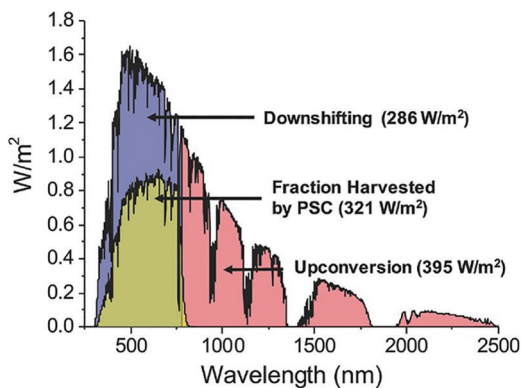


图 5 PSC 直接利用的光谱和通过光谱转换利用的光谱^[4]
Fig. 5 Spectra directly used by PSC and spectra used through spectrum conversion^[4]

三种光谱转换材料可适用于不同的太阳能电池, 表 2 为几种太阳能电池的禁带宽度和高响应区范围。在高 EQE 区外, 太阳能电池的响应会迅速下

表 2 不同太阳能电池的禁带宽度和高 EQE 区

Table 2 Band gap and high EQE region of different solar cells

Classification	E_g / eV	High EQE region / nm
Si (crystalline) ^[33]	1.1	450–1000
GaAs (thin film) ^[33]	1.4	500–800
CIGS/CZTS ^[33]	~1.5	500–900
Perovskite ^[33]	~1.6	400–750
Dye sensitised ^[34]	~1.6	450–800
Organic ^[35]	1.5–2.0	350–750

降, 因此, 有针对性的将高 EQE 区外的光子转换为高响应区内的光子具有重要意义。由于 c-Si 太阳能电池的带隙宽度较小 (1.12 eV), 高 EQE 区约为 450~1000 nm, 可适合使用 QC 发光材料中 Yb^{3+} 的 980 nm 发光^[32]。PSC、DSSC 和 OPV 的禁带宽度较大, 高 EQE 区约为 400~750 nm, 更适合采用 UC 发光材料将近红外光转换为可见光^[4]。

3.1 下转移发光材料

在最简单的架构中, DS 层通过在太阳能器件的顶表面上涂覆或覆盖光致发光层实现。大多数太阳能电池在紫外/蓝色光谱区域显示出低 EQE 的性质, 因此, DS 层可用于调整光谱吸收的窗口。DS 发光材料发光中心吸收高能量光子并转换为能量较低的光子, 随后被太阳能电池吸收, 产生更多的电子空穴对, 使短路电流 I_{sc} 增加^[27]。加入 DS 层时, V_{oc} 和填充因子不会有明显变化, 这两个因素主要取决于太阳能电池本身的固有材料^[27]。

无论采用 DS 发光层 (LDS) 构架, 还是采用 LSC 架构, 有效的 DS 发光材料需要满足的条件: 1) 吸收和发光波段与太阳能电池相匹配; 2) 较大的斯托克斯位移, 以尽量减少重吸收损失; 3) 较高的发光强度; 4) 具有高透光率的基质材料; 5) 较高的光稳定性^[20, 27]。常见的 DS 发光体包括有机染料^[36]、

量子点^[37-38]和镧系/过渡金属离子或复合物^[39-40]。DS发光的基质材料需具有适当的折射率(折射率 $n=1.4\sim 2.4$),以减少表面反射和逃逸损耗^[41]。典型的基质材料包括有机高分子材料^[42-43]、硅酸盐复合材料^[38,44]和玻璃^[45-51]等。表3为用于太阳能电池DS发光材料的部分参数,其中,PCE为不使用转换

材料的太阳能电池PCE,PCE_{DS}为加入DS发光材料的PCE, ΔPCE 为效率增加值, λ_{abs} 和 λ_{em} 分别为发光材料的吸收波长和发射波长。玻璃与玻璃陶瓷材料具有可见光透过率高、热稳定性高、化学稳定性高、实用性强和成本低等优点,适合作为光谱转换的基质材料,具有广阔的应用前景。

表3 DS发光材料的主要参数

Table 3 Main parameters of the DS luminescent materials

Cell type	Luminophore	Host material	λ_{abs}/nm	λ_{em}/nm	PCE /%	PCE _{DS} /%	ΔPCE /percentage point
Perovskite	LiZnPO:Sm ³⁺ , Ce ³⁺ [45]	glass	330	410, 597	7.13	7.84	0.71
c-Si	TeO ₂ -ZnO:Eu ³⁺ , Ag ^[46]	glass	405, 473	614	5.28	6.02	0.74
a-Si	SiAlBaCaOF:Ce ³⁺ [47]	glass	427	525	5.02	5.43	0.41
c-Si	TeO ₂ -ZnO:Eu ³⁺ , Ag ^[48]	glass	395, 473	610	10.00	11.27	1.27
CdTe	B ₂ O ₃ -BaO:Eu ³⁺ /Tb ³⁺ [49-50]	glass	395	611	—	—	1.32
c-Si	LiAlBaNaMgP:Tb ³⁺ [52]	glass	270, 380	545	14.21	15.10	0.89
c-Si	SiO ₂ :Cu ^{+[53]}	glass	260-350	510	—	—	0.80
c-Si	ZLAGF:Tm ³⁺ [54]	glass	467	650, 794	—	—	—
c-Si	silicate glass:Ag ^{+[55]}	glass	260, 350	550	—	—	—
—	SiO ₂ -LaF ₃ :Ce ³⁺ , Tb ³⁺ [56]	glass	275	488, 542	—	—	—
Perovskite	ZnGa ₂ O ₄ :Eu ³⁺ [57]	phosphor	400	610	7.41	7.93	0.52
Perovskite	NaYF ₄ :Eu ³⁺ [58]	phosphor	375	595, 614	16.99	19.89	2.90
InGaP	CdS _x Se _{1-x} /ZnS ^[37]	quantum dot	350	580	13.57	15.60	2.03
GaAs	CdSe/ZnS ^[59]	quantum dot	350	540	14.44	18.05	3.61
DSSC	TiO ₂ :Eu ³⁺ [60]	nanorods	325	614, 450	8.32	8.80	0.48

DS发光玻璃的发光中心以稀土离子为主,多利用Eu³⁺、Ce³⁺、Tb³⁺、Sm³⁺、Eu²⁺等稀土离子的价电子从4f壳层向4f壳层的f-f跃迁或从5d壳层向4f壳层的d-f跃迁实现DS发光。Song等^[45]采用Sm³⁺-Ce³⁺共掺杂的P₂O₅-Li₂O-ZnO玻璃陶瓷,用Ce³⁺作为敏化剂,增强可见光区域Sm³⁺的发光强度,将PSC的效率从7.13%提高至7.84%。Garcia等^[48]将含有Ag纳米颗粒的Eu³⁺掺杂碲酸盐玻璃作为Si太阳能电池的DS发光材料,利用Ag纳米颗粒的表

面等离子体效应增强Eu³⁺的发光强度,将太阳能电池的转换效率从10%提升至11.27%。Lima等^[46]采用Ag/Eu共掺的碲酸盐体系,证实了Ag纳米颗粒等离子体的增强效应,将Si太阳能电池的效率提升了0.74%,如图6所示。通过Eu³⁺在可见光波段的一系列发光,使太阳能电池短路电流有明显提高。Zhang等^[47]采用Ce³⁺掺杂的氟氧化物玻璃陶瓷,利用Ce³⁺的f-d跃迁在427 nm光激发下实现了480~600 nm的宽谱发射带,将非晶Si太阳能电池

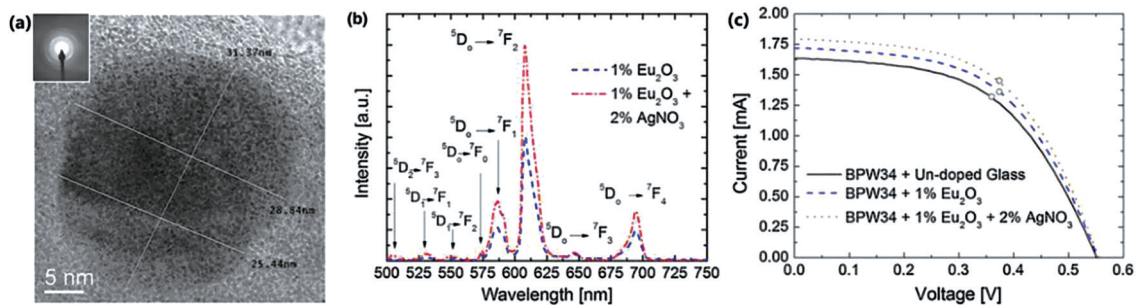


图6 TeO₂-ZnO DS发光玻璃。(a) Ag纳米颗粒的TEM照片;(b) 473 nm激发光下的发射光谱;(c) Si太阳能电池的J-V曲线^[46]
Fig. 6 TeO₂-ZnO DS luminescent glass. (a) TEM photo of Ag nanoparticles; (b) emission spectrum of 473 nm excitation light; (c) J-V curve of the Si solar cell^[46]

(a-Si)的效率从 5.02% 提高到 5.43%。Song 等^[52]将 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 掺杂的磷酸盐玻璃用于多晶 Si 太阳能电池,利用 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 跃迁实现 DS,将电池效率提高了 0.89%。Maalej 等^[54]采用 Tm^{3+} 掺杂的氟化物 ZLAG 玻璃,利用 Tm^{3+} 的 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 跃迁发射出 794 nm 的光,从而将其作为 DS 发光材料。

此外,人们还通过离子交换方式制备光谱转换玻璃。Mardegan 等^[53]将硅酸盐玻璃浸入温度为 400 °C 的熔融铜盐混合物中进行离子交换,实现了 Cu 离子的发光。掺铜的硅酸盐玻璃由于 Cu^+ 的 $3\text{d}^{10}-3\text{d}^94\text{s}^1$ 电子跃迁,会在 500 nm 左右出现一个宽谱发光峰。Cattaruzza 等^[55]利用 Na^+ 和 Ag^+ 的离子交换制备掺杂 Ag^+ 的玻璃,利用 Ag^+ 的 DS 发光提高太阳能电池的效率。这些研究虽然能检测到离子的发光,但用于太阳能电池上得到的效率提升并不明显。一方面,在 DS 发光太阳能电池构架中,DS 层的透过率通常为 90% 左右,部分光被散射或吸收;且 DS 层的表面存在折射,进一步增加了太阳光的损失,降低了太阳能电池的效率,因此,提高 DS 发光材料的透过率对提高太阳能电池的效率具有重要意义。另一方面,采用离子交换方式获得的光谱转换材料 PLQY 较低,约为 13%~26%,利用太阳光谱中不多的紫外光转换发出的可见光强度则更加微弱,能产生有效波段的光子较少,难以补偿玻璃透过率不高造成的损失。因此,可通过提高量子效率和 DS 层的透过率进一步优化光谱转换材料。

目前,许多新型 DS 发光材料如量子点、纳米晶体和有机-无机复合材料逐渐被应用于太阳能电池中。Cardoso 等^[61]将镧系离子配合物与离子硅符合,并嵌入到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中,制备了有机无机复合的 DS 层,使 300~360 nm 波段的 EQE 提高了 32%。Lopez-Delgado 等^[62]进行了硅量子点(SiQDs)的合成和表征,并将其用于太阳能电池的 DS 层,实现了硅纳米结构从 450~650 nm 的宽可见光区域发光,使短路电流密度 J_{sc} 从 33.4 mA/cm^2 提升到了 38.3 mA/cm^2 ,PCE 从 11.9% 提高至 13.4%。Nakamura 等^[63]通过热注入法制备了 PLQY 为 59.9% 的 CIS/ZnS/ZnS 核/壳结构量子点,并将其嵌入乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)树脂中,以制造 QD-EVA 薄膜并将其作为 LDS 层,将电池的 PCE 从 16.69% 提高至 17.04%。Higuera-Valenzuela 等^[64]在氧化锌膜中掺入 SiQDs,

使 Si 太阳能电池的 PCE 从 4.61% 提高至 5.39%。

由于 OPV 光敏层和电荷提取层中使用的有机材料对于长时间紫外线辐射的稳定性较差,而染料敏化剂和 PSC 在紫外线辐射下存在活性材料降解的问题^[4]。因此,可将 DS 发光材料用于 OPV、PSC 和 DSSC,在减少紫外线辐射的同时提高电池效率。Xu 等^[65]将镧系元素的发光体在 LDS 中用于 OPV,采用基于 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ 的纳米薄膜有效抑制 P3HT 薄膜的降解,从而提高了器件的稳定性。Bella 等^[66-67]用 EuD_4TEA 作为发光材料,将其添加到氟化聚合物涂层中作为 DS 发光层,用于 DSSC,将电池的效率从 2.68% 提高到 4.50%。图 7 为将掺杂不同质量分数(wt. %) EuD_4TEA 的 DS 发光层用于太阳能电池得到的光谱响应曲线,可以发现,使用 DS 发光层后,太阳能电池在紫外波段的光电转换效率(IPCE)有明显提高。该研究在真实室外条件下进行了长期(大于 2000 h)耐候性测试,证实了新涂层在 DSSC 电池上具有出色的稳定作用。目前有许多针对减少 OPV、PSC 和 DSSC 紫外辐射的研究,采用的光谱转换材料更多集中在有机染料和荧光粉,而光谱转换玻璃仍有巨大的发展潜力和研究空间。

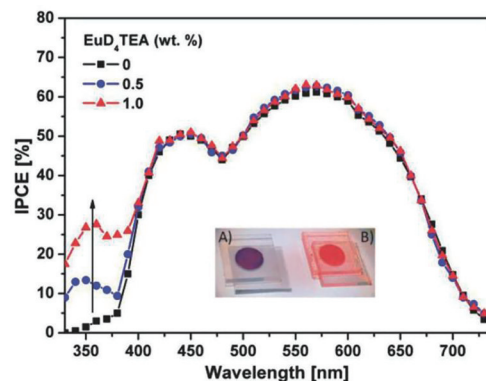


图 7 基于 DS 发光材料 DSSC 的 IPCE 曲线^[67]

Fig. 7 IPCE curve based on DS luminescent material DSSC^[67]

实际应用中,LSC 架构在建筑节能方面具有广阔的前景。根据《联合国 2030 年可持续发展议程》,联合国与欧盟推动了零能耗建筑的建设,使建筑可以产生比其消耗更多的能源。但太阳能电池通常为黑色且不透明,这成为建筑物集成太阳能电池面临的主要问题之一^[68],而 LSC 可以制成任何颜色和形状,可以嵌入立面或窗户中,且可在阳光散布或遮蔽的建筑环境中正常运行^[69],实现大面积应

用,是一种适用于建筑环境中经济有效的技术^[70-71]。此外,LSC在高速公路声音屏障中也有实际应用^[72]。

目前DS发光材料面临着诸多挑战,一方面随着太阳能电池发电成本的不断降低,利用光谱转换材料提高效率获得的边际收益逐渐降低;另一方面,采用叠层太阳能电池可以科学选择具有合适禁带宽度的材料,实现对更大范围太阳能光谱的利用,如III-V族六结太阳能电池可将太阳能电池的效率提升至47.1%^[73]。但光谱转换材料可在不改变电池结构的情况下提高太阳能电池的效率,且相对于叠层太阳能电池的成本更低,因此研究使用光谱转换材料的单结电池具有重要的现实意义。

3.2 量子剪裁发光材料

QC发光指通过稀土离子之间的能量传递,将高能光子转换成低能光子的过程,发光材料吸收一个短波光光子后能放出两个或两个以上的长波光光子,使量子效率超过100%^[74]。QC的发光途径如图8所示,其中,vis表示可见光。第一种途径是吸收高能光子后,分步发出多个低能光子,从而实现多光子发射的过程。第二种途径是将离子I充当敏化剂,离子II充当激活剂。吸收光子到达高能态的离子I通过交叉弛豫将能量转移到离子II。离子II通过发射一个光子返回基态时,离子I仍处于激发态,从而将剩余能量转移到基态离子II使其跃迁至激发态,激发态离子II发射一个光子,从而实现QC^[75]。

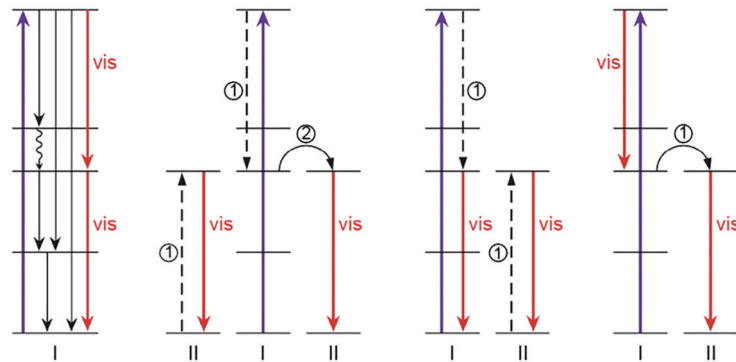


图8 QC材料的发光途径^[75]

Fig. 8 Luminescence pathway of the QC material^[75]

在稀土离子中, Yb^{3+} 只有 ${}^2\text{F}_{7/2}$ 基态和 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 激发态两个能级,能级差为1.27 eV(对应的波长为980 nm),刚好与Si的禁带宽度匹配,因此,稀土离子和 Yb^{3+} 共掺杂的发光材料可提高Si太阳能电池的效率^[32],如RE- Yb^{3+} (RE为 Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+})共掺杂了粉末、玻璃和玻璃陶瓷。由于4f-4f跃迁是宇称禁戒的,大多数稀土离子的吸收截面较低,限制

了稀土离子的能量传输效率。而 Ce^{3+} 允许4f-5d跃迁且可以吸收紫外可见光区域中的宽带太阳辐射,因此, Ce^{3+} - Yb^{3+} 共掺杂体系逐渐引起了人们的关注,有望成为未来可应用的QC光谱转换材料。

表4为用于太阳能电池的QC发光材料的主要参数,其中,QE为量子效率, PCE_{QC} 为使用QC发光材料的PCE。Florêncio等^[76]制备了 Tb^{3+} 和 Yb^{3+} 共

表4 QC发光材料的主要参数

Table 4 Main parameters of the QC luminescent materials

Cell type	Luminophore	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	QE / %	PCE / %	$\text{PCE}_{\text{QC}} / \%$	$\Delta\text{PCE} / \text{percentage point}$
c-Si	$\text{TeO}_2\text{-ZnO:Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ^[76]	355	548, 980	113	6.98	7.46	0.48
CIGS	$\text{SnO}_x:\text{Yb}^{3+}$ ^[77]	355, 482	973	—	9.86	10.45	0.59
c-Si	$\text{YAG:Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ^[82]	400	980	177.8	—	—	—
c-Si	$\text{YAG:Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ^[80]	339, 460	980	166.8	—	—	—
c-Si	$\text{SiN}_x:\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ^[79]	325	990	—	—	—	—
c-Si	$\text{SiAlBONaCaF:Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ^[78]	430	970, 1010	133.5	—	—	—
c-Si	$\text{SALC:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ^[83]	460	980	150.6	—	—	—
c-Si	$\text{SAMOF:Eu}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ ^[84]	323	976	158.9	—	—	—

掺的硝酸盐玻璃,可吸收 355 nm 和 482 nm 的光子并发出两个 980 nm 的光子,实现 QC,将 Si 太阳能电池的效率从 6.98% 提高至 7.46%。Bouras 等^[77]用掺 Yb³⁺的 SnO_x层涂覆 CIGS 太阳能电池,用紫外光子直接激发 SnO_x基质,使 Yb³⁺激发近红外光子。将掺杂 Yb(摩尔分数为 1.3%)的 SnO_x层沉积在 CIGS 太阳能电池上,取代标准 ZnO 的 n 型导电层,如图 9 所示。其中, Yb³⁺发出大量 980 nm 的红外光子,以实现 QC,使太阳能电池的 EQE 在 360 nm 处增加了 10%,太阳能电池的效率 η 提高了 0.59 个百分点。Fu 等^[78]用掺杂离子的氟氧化硅酸盐玻璃吸收 430 nm (Cr³⁺:⁴A_{2g}-⁴T_{1g})和 627 nm (Cr³⁺:⁴A_{2g}-⁴T_{2g})

的光,通过 Cr³⁺和 Yb³⁺间的能量传递发出 1010 nm 的光,其发光量子效率为 133.5%。Dumont 等^[79]制备了 Tb³⁺-Yb³⁺共掺杂 SiN_xDS 层,用 Tb³⁺作为敏化剂,用 SiN_xDS 层与 Tb³⁺之间的协同能量传递实现 QC,有望用于晶体 Si 太阳能电池效率的提高。Tai 等^[80]制备了含有 YAG 纳米晶的 Ce³⁺-Yb³⁺共掺杂透明玻璃陶瓷,Ce³⁺在实现宽带吸收的同时能与 Yb³⁺交叉弛豫转换为两个 980 nm 的近红外光子,可用于太阳能电池效率的提高。Zhou 等^[81]利用 Ce³⁺和 Yb³⁺共掺杂的卤化物钙钛矿量子点 CsPbCl_{1.5}Br_{1.5}:Yb³⁺,Ce³⁺,其发光量子效率可达到 146%,能使 Si 太阳能电池效率提高 3.4%。

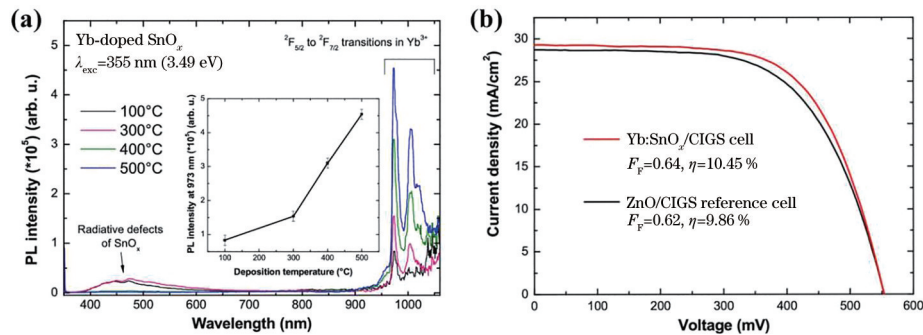


图 9 基于 Yb-SnO_x 的 QC 发光薄膜。(a) 荧光光谱;(b) CIGS 太阳能电池的 J - V 曲线^[77]

Fig. 9 QC luminescent film based on Yb-SnO_x. (a) Fluorescence spectrum; (b) J - V curve of the CIGS solar cell^[77]

QC 发光材料虽然可以提高 SQ 极限,具有接近 200% 的理论发光量子效率,但在实际的能量传递过程中存在较多的无辐射跃迁和离子间交叉弛豫;且玻璃陶瓷透过率对入射光的削弱,导致太阳能电池效率的提升不明显。目前,大多数研究仅限于材料的制备与表征,并未将其安装到太阳能电池上检验实际性能,其 PCE 的提高还有待于进一步研究与优化。

3.3 上转换发光材料

UC 发光材料主要可分为两类:1) 基质材料中的金属离子,主要是镧系元素离子和过渡金属离子^[85-88];2) 包含扩展共轭 π 键的有机生色团^[89-91]。镧系元素可掺杂在各种固体中,如晶体、纤维或玻璃陶瓷,使这些材料具有所需的光学性能。对于光谱转换玻璃,通常采用掺杂稀土离子作为发光中心。稀土 UC 发光包括激发、能量传递和发光过程,发光原理主要包括激发态吸收 (ESA) 和能量转移 UC (ETU)。ESA 包含两步或多步激发,发光中心吸收一个光子,并从基态跃迁至中间亚稳态能级上。若光子能量恰好与亚稳态能级和更高激发态能级之

间的能级差匹配,则电子会吸收光子跃迁至更高能级,形成双光子吸收。在 ETU 情况下,通过两种激发离子(通常是不同类型的离子)之间的能量转移,可实现从低激发态到高激发态的 UC^[92-93]。UC 过程的示意图如图 10 所示^[28],可以发现,在 ETU 的能量传递过程中会耦合声子的能量。

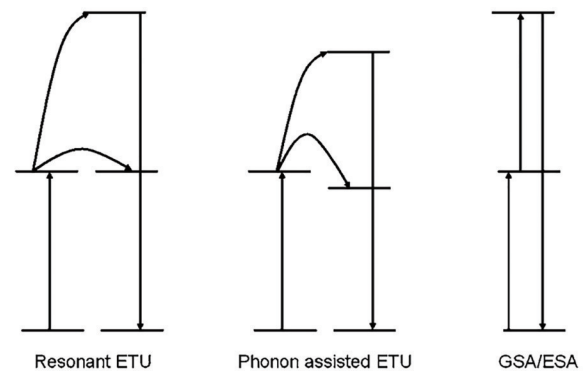


图 10 UC 发光材料的发光示意图^[28]

Fig. 10 Schematic diagram of the UC luminescent material^[28]

DS 和 QC 光谱转换器需放置在太阳能电池的前面,因此任何效率损失,如光谱转换层光学透过率的降低都会降低系统的整体效率。相反,UC 涉

及未被太阳能电池吸收的低能光子,如透射光子,因此 UC 层可以放置在太阳能电池的背面,从而将部分透射的光子转换为可利用的光子^[71-72]。由于 UC 层被放置在太阳能电池的背面,因此,在 UC 层的后面放置一个反射器可以很容易地将 UC 光子导入太阳能电池中。

常用于近红外光到可见光转换的 UC 发光材料是 NaYF₄:Er³⁺,用 Yb³⁺ 作为敏化剂,Er³⁺ 作为活化剂。由于 Yb³⁺/Er³⁺ 的吸收与发射光谱比较匹配,且离子之间存在有效的 ETU, Yb³⁺/Er³⁺ 成为人们广泛研究的近红外-可见光(NIR-VIS)UC 离子对,应用于多种基质材料中,其能量传递过程如图 11 所示^[28,95]。其中,⁴F_{7/2},²H_{11/2},⁴S_{3/2},⁴F_{9/2},⁴I_{15/2} 等对应着 Er³⁺ 的不同原子态能级。首先,Yb³⁺ 吸收 980 nm 的光子激发到激发态,处于基态的 Er³⁺ 与激发态 Yb³⁺ 发生能量传递:²F_{5/2}(Yb³⁺)+⁴I_{15/2}(Er³⁺)→²F_{7/2}(Yb³⁺)+⁴I_{11/2}(Er³⁺)。然后,另一个处于激发态的 Yb³⁺ 将能量传递给 ⁴I_{11/2} 的 Er³⁺,产生 ⁴F_{7/2} 能级的 Er³⁺:²F_{5/2}(Yb³⁺)+⁴I_{11/2}(Er³⁺)→⁴I_{7/2}(Yb³⁺)+⁴F_{7/2}(Er³⁺)^[94]。最终,Er³⁺ 从高能级向低能级发出一系列可见光。此外,可用于 NIR/VIS 的 UC 发光材料离子对还有 Yb³⁺/Tm³⁺,但其发出蓝色光的过程需要三光子吸收

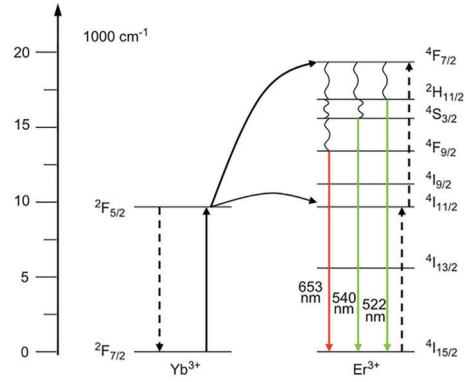


图 11 基于 Yb³⁺/Er³⁺ UC 的发光示意图^[94]

Fig. 11 Schematic diagram of luminescent based on Yb³⁺/Er³⁺ UC^[94]

且效率较低^[96-97]。表 5 为用于太阳能电池 UC 发光的材料和主要参数,其中,PCE_{UC} 为加入 UC 发光材料的 PCE。目前大多数用于太阳能电池的 UC 玻璃采用 Yb³⁺/Er³⁺ 离子对将 980 nm 的近红外光转换为波长约 550 nm 的黄绿光,用于 DSSC、a-Si 电池和 PSC 效率的提高。也有少量研究通过吸收 1550 nm 波长进行 UC 发光,用于提高 c-Si 太阳能电池的效率。

Lia 等^[86]用熔融急冷法制备了 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺杂五氧化二铌玻璃,如图 12 所示。在 980 nm 激光激发下,具有不同掺杂浓度的样品均显示出良好的

表 5 UC 发光材料的主要参数

Table 5 Main parameters of the UC luminescent materials

Cell type	Luminophore	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	PCE / %	PCE _{UC} / %	$\Delta\text{PCE} / \text{percentage point}$
DSSC	CeO ₂ :Er ³⁺ ,Yb ³⁺ ^[85]	980	550,562	6.16	6.66	0.50
DSSC	(rGO)NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Er ³⁺ ^[98]	980	550	5.63	6.20%	0.57
DSSC	Nb _{0.64} La _{0.2} Zr _{0.16} O _{2.22} :Yb ³⁺ ,Er ³⁺ ^[86]	980	547,670	6.78	6.84	0.06
Perovskite	LiYF ₄ :Yb ³⁺ ,Er ³⁺ ^[87]	980	547,556	11.00	11.87	0.87
DSSC	Gd ₂ O ₃ :Ho ³⁺ ,Yb ³⁺ ^[99]	980	550,665	6.70	7.40	0.7
a-Si	β -NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Er ³⁺ ^[100]	980	540,653	—	—	—
c-Si	In ₂ ZnSrBaF ₁₂ :Er ³⁺ ^[101]	1550	660,980	—	—	—

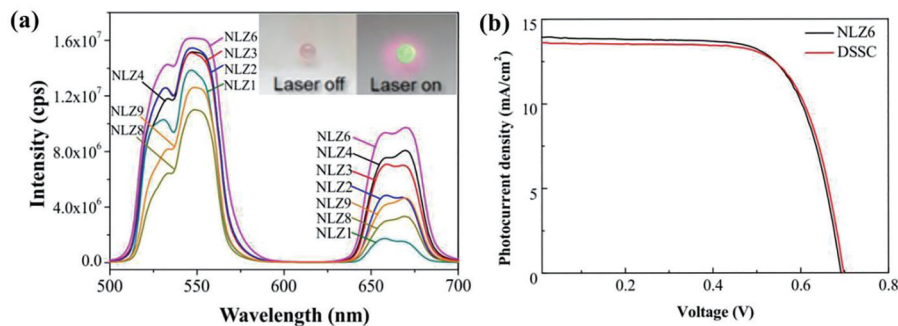


图 12 基于 NLZ 的 UC 玻璃陶瓷。(a) 发射光谱(980 nm);(b) DSSC 的 J-V 曲线^[86]

Fig. 12 UC glass ceramic based on NLZ. (a) Emission spectrum (980 nm); (b) J-V curve of the DSSC^[86]

UC 发光性能。将其用于 DSSC 电池进行光谱转换,可使电池的效率从 6.78% 提高到 6.84%,此外,短路电流 I_{sc} 也有一定的提高。Chen 等^[87]制备了 $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 单晶,实现了较好的 UC 效果,将 PSC 的效率提高了 0.87%。Gao 等^[102]在 $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 的氟氧玻璃体系中加入 Li^+ ,相比不掺 Li^+ 的玻璃陶瓷样品,其 UC 发光强度有明显增加,543 nm 处的发光强度增加了一倍,可作为太阳能电池的 UC 发光材料。部分研究还采用荧光粉或纳米颗粒作为 UC 发光材料,如 Du 等^[99]将 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的 Gd_2O_3 纳米颗粒用于染料敏化太阳电池,将电池的 PCE 从 6.7% 提升至 7.4%。Bai 等^[85]制备了 Er, Yb 共掺的 CeO_2 纳米线,将 980 nm 近红外光转换为 550 nm 的可见光,使染料敏化太阳能电池的 PCE 提升了 0.5%。此外,人们在玻璃和玻璃陶瓷中单掺 Er^{3+} 吸收 1550 nm 的红外光,通过二阶或高阶多光子转换发出 980 nm 和 550 nm 的光,可用于晶体 Si 太阳能电池效率的提高^[101]。

4 结 论

综述了光谱转换材料,包括 DS、QC 和 UC 发光材料,以用于提高太阳能电池效率的研究。DS 发光玻璃以 $\text{Eu}^{2+},\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ 等稀土离子掺杂的玻璃与玻璃陶瓷为主,可对不同太阳能电池适配波段进行有针对性的调节。虽然 DS 发光材料理论上无法提高 SQ 极限,但其发射光谱的波段更容易调节,且具有较高的发光强度和量子效率,具有广阔的应用前景。QC 玻璃材料用稀土离子与 Yb^{3+} 共掺,用稀土离子间的能量转移实现 Yb^{3+} 的 980 nm 发光,从而提高 c-Si 电池的效率。QC 发光材料虽然可将 SQ 极限从 33% 提高至 39.6%,但实际量子产率不高、发光和吸收波段过窄,难以提高太阳能电池的效率。UC 发光玻璃材料常利用 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺,通过交叉弛豫和能量转移将 980 nm 的红外光转换为可见光,主要用于提高 DSSC 和 a-Si 电池的效率。由于 UC 发光材料所需的激发光强度阈值较高,在非相干太阳光辐射下的光致发光强度较低,与理论极限还有较大差距。

实际生活中,LSC 荧光太阳能聚光器架构在建筑节能方面具有广阔的应用前景。LSC 可以制成几乎任何颜色和形状,也可以嵌入立面或窗户中,且在直射和漫射的阳光条件下均可正常运行,有望大面积应用。为了进一步提高太阳能电池的

IPCE,光谱转换材料还需进行深入优化。对于 DS 和 QC 发光材料,光谱转换层位于电池上方,光谱转换材料的透过率对太阳能电池效率的影响较大,因此,提高玻璃陶瓷的透过率具有很强的实用价值。可以通过合理调控玻璃陶瓷中析出的晶体类型(合适的透过率)及大小,在 DS 层上复合一层减反射膜,或采用与量子点/纳米颗粒折射率相近的基质材料提高其透过率。UC 发光材料的发射峰和激发峰为线状光谱,且在太阳光下的光致发光较弱,可通过器件的结构设计如反射层提高其效率。此外,可通过研究宽谱带的吸收和发射实现更大范围内的光谱利用,从而提升太阳能电池的 IPCE。用表面更均匀、尺寸更合适的光谱转换材料取代太阳能电池盖板玻璃,将其与 ITO 膜和太阳能电池集成为一体化器件,可进一步提高电池的 IPCE。

参 考 文 献

- [1] Richards B S. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: down-conversion[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, 90(9): 1189-1207.
- [2] Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells[J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, 32(3): 510-519.
- [3] Klampaftis E, Ross D, McIntosh K R, et al. Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: a review[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(8): 1182-1194.
- [4] McKenna B, Evans R C. Towards efficient spectral converters through materials design for luminescent solar devices[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(28): 1606491.
- [5] Huang X Y. Down conversion luminescence properties of rare-earth ions doped luminescent materials [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
黄小勇. 稀土掺杂发光材料下转换发光特性研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [6] Han G F, Zhang S, Boix P P, et al. Towards high efficiency thin film solar cells[J]. *Progress in Materials Science*, 2017, 87: 246-291.
- [7] Yang X L, Deng J X. Organic solar cells[J]. *Physics*, 2012, 41(10): 669-674.
杨学良, 邓金祥. 有机太阳能电池的研究进展[J]. *物理*, 2012, 41(10): 669-674.

- [8] Peumans P, Yakimov A, Forrest S R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(7): 3693-3723.
- [9] Jason S. Solar PV cell construction[EB/OL]. (2020-10-30) [2021-03-02]. <https://www.cleanenergyreviews.info/blog/solar-pv-cell-construction>
- [10] Rühle S. Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells[J]. *Solar Energy*, 2016, 130: 139-147.
- [11] Green M A, Dunlop E D, Hohl-Ebinger J, et al. Solar cell efficiency tables (version 56)[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2020, 28(7): 629-638.
- [12] Yoshikawa K, Kawasaki H, Yoshida W, et al. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%[J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 17032.
- [13] Matsui T, Bidville A, Maejima K, et al. High-efficiency amorphous silicon solar cells: impact of deposition rate on metastability[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(5): 053901.
- [14] Kayes B M, Nie H, Twist R, et al. 27.6% conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination[C]//2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, June 19-24, 2011, Seattle, WA, USA. New York: IEEE Press, 2011: 4-8.
- [15] Nakamura M, Yamaguchi K, Kimoto Y, et al. Cd-free Cu(In, Ga)(Se, S)₂ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35% [J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2019, 9(6): 1863-1867.
- [16] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange[J]. *Science*, 2015, 348(6240): 1234-1237.
- [17] Cui Y, Yao H, Zhang J, et al. Single-junction organic photovoltaic cells with approaching 18% efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(19): e1908205.
- [18] Zhang X T, Ren M S. The factors influencing photoelectric conversion efficiency and improving measures for crystalline silicon solar cell[J]. *Information Recording Materials*, 2013, 14(4): 36-42.
张希堂, 任明淑. 影响晶体硅太阳能电池片效率的因素分析及改善措施[J]. *信息记录材料*, 2013, 14(4): 36-42.
- [19] Rowan B C, Wilson L R, Richards B S. Advanced material concepts for luminescent solar concentrators [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2008, 14(5): 1312-1322.
- [20] Richards B S. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, 90(15): 2329-2337.
- [21] Green M A. Solar cells: operating principles, technology and system applications[J]. *Solar Energy*, 1982, 28(5): 447-449.
- [22] van der Ende B M, Aarts L, Meijerink A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(47): 11081-11095.
- [23] Alam M, Ray B, Khan M, et al. The essence and efficiency limits of bulk-heterostructure organic solar cells[J]. *MRS Online Proceedings Library*, 2020, 1390(1): 136-147.
- [24] Edri E, Kirmayer S, Mukhopadhyay S, et al. Elucidating the charge carrier separation and working mechanism of CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x perovskite solar cells [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3461.
- [25] Umari P, Mosconi E, de Angelis F. Relativistic GW calculations on CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃SnI₃ perovskites for solar cell applications[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4467.
- [26] Nie W Y, Tsai H, Asadpour R, et al. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains[J]. *Science*, 2015, 347(6221): 522-525.
- [27] Huang X Y, Han S Y, Huang W, et al. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(1): 173-201.
- [28] de Wild J, Meijerink A, Rath J K, et al. Upconverter solar cells: materials and applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(12): 4835-4848.
- [29] Trupke T, Green M A, Würfel P. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(7): 4117-4122.
- [30] Trupke T, Green M A, Würfel P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(3): 1668-1674.
- [31] Debije M G, Verbunt P P C. Thirty years of luminescent solar concentrator research: solar energy

- for the built environment[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(1): 12-35.
- [32] Li L. Infrared quantum-cutting materials for solar cell application[D]. Nanjing: Southeast University, 2019. 李路. 红外量子剪裁材料及其在太阳能电池中的应用研究[D]. 南京: 东南大学, 2019.
- [33] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, et al. Solar cell efficiency tables (version 48) [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2016, 24(7): 905-913.
- [34] Mathew S, Yella A, Gao P, et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers[J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6(3): 242-247.
- [35] Zhao J B, Li Y K, Yang G F, et al. Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents[J]. *Nature Energy*, 2016, 1: 15027.
- [36] Uekert T, Solodovnyk A, Ponomarenko S, et al. Nanostructured organosilicon luminophores in highly efficient luminescent down-shifting layers for thin film photovoltaics[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 155: 1-8.
- [37] Brossard M, Hong C Y, Hung M, et al. Novel non-radiative exciton harvesting scheme yields a 15% efficiency improvement in high-efficiency III-V solar cells[J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(2): 263-269.
- [38] Xuan T T, Liu J Q, Li H L, et al. Microwave synthesis of high luminescent aqueous CdSe/CdS/ZnS quantum dots for crystalline silicon solar cells with enhanced photovoltaic performance[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(10): 7673-7678.
- [39] Chen K, Wang X J, Yang G H, et al. Luminescent properties of $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12} \cdots \text{Mn}^{4+}$ and Bi^{3+} codoped phosphors[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(2): 0216001. 陈凯, 王小军, 杨国辉, 等. $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12} \cdots \text{Mn}^{4+}$ 及 Bi^{3+} 共掺杂荧光粉的发光性能研究[J]. *光学学报*, 2019, 39(2): 0216001.
- [40] Wang X J, Liang L F, Chen K, et al. Synthesis and luminescence properties of $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, y\text{M}$ ($\text{M}=\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$) phosphors[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(11): 1116001. 王小军, 梁利芳, 陈凯, 等. $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, y\text{M}$ ($\text{M}=\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$) 荧光粉的合成及发光性能[J]. *光学学报*, 2019, 39(11): 1116001.
- [41] Goetzberger A, Greube W. Solar energy conversion with fluorescent collectors[J]. *Applied Physics*, 1977, 14(2): 123-139.
- [42] Hodgson S D, Brooks W S M, Clayton A J, et al. The impact of quantum dot concentration on the optical properties of QD/PMMA luminescent down-shifting films applied to CdTe photovoltaic devices [J]. *Nano Energy*, 2014, 4: 1-6.
- [43] Marchionna S, Meinardi F, Acciarri M, et al. Photovoltaic quantum efficiency enhancement by light harvesting of organo-lanthanide complexes[J]. *Journal of Luminescence*, 2006, 118(2): 325-329.
- [44] Machida K, Li H, Ueda D, et al. Preparation and application of lanthanide complex incorporated ormosil composite phosphor films[J]. *Journal of Luminescence*, 2000, 87/88/89: 1257-1259.
- [45] Song P, Zhu P F, Zhang C M. Sm^{3+} - Ce^{3+} -doped glass-ceramic waveguide as reduced ultraviolet light induced degradation and improved photon harvesting for perovskite solar cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 731: 1009-1013.
- [46] Lima B C, Gómez-Malagón L A, Gomes A S L, et al. Plasmon-assisted efficiency enhancement of Eu^{3+} -doped tellurite glass-covered solar cells[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46(12): 6750-6755.
- [47] Zhang C M, Wang L J, Ji X, et al. Effect of melting times on the down-shifting properties in Ce^{3+} -doped oxyfluoride glass ceramics for a-Si solar cells[J]. *Journal of Russian Laser Research*, 2017, 38(6): 554-558.
- [48] Garcia J A M, Bontempo L, Gomez-Malagon L A, et al. Efficiency boost in Si-based solar cells using tellurite glass cover layer doped with Eu^{3+} and silver nanoparticles[J]. *Optical Materials*, 2019, 88: 155-160.
- [49] Loos S, Steudel F, Ahrens B, et al. Optical properties of down-shifting barium borate glass for CdTe solar cells [J]. *Optical Materials*, 2015, 41: 143-145.
- [50] Steudel F, Loos S, Ahrens B, et al. Luminescent borate glass for efficiency enhancement of CdTe solar cells[J]. *Journal of Luminescence*, 2015, 164: 76-80.
- [51] Kawano K, Arai K, Yamada H, et al. Application of rare-earth complexes for photovoltaic precursors[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1997, 48(1/2/3/4): 35-41.
- [52] Song P, Zhang C M, Zhu P F. Research phosphate glass in combination with Eu/Tb elements on turning sunlight into red/green light as photovoltaic precursors[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2015, 51(6): 1-5.
- [53] Mardegan M, Cattaruzza E. Cu-doped photovoltaic

- glasses by ion exchange for sunlight down-shifting[J]. *Optical Materials*, 2016, 61: 105-110.
- [54] Maalej O, Merigeon J, Boulard B, et al. Visible to near-infrared down-shifting in Tm^{3+} doped fluoride glasses for solar cells efficiency enhancement[J]. *Optical Materials*, 2016, 60: 235-239.
- [55] Cattaruzza E, Caselli V M, Mardegan M, et al. $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$ ion exchanged silicate glasses for solar cells covering: down-shifting properties[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(5): 7221-7226.
- [56] Velázquez J J, Rodríguez V D, Yanes A C, et al. Down-shifting in Ce^{3+} - Tb^{3+} co-doped SiO_2 - LaF_3 nano-glass-ceramics for photon conversion in solar cells[J]. *Optical Materials*, 2012, 34(12): 1994-1997.
- [57] Hou X, Xuan T T, Sun H C, et al. High-performance perovskite solar cells by incorporating a $ZnGa_2O_4:Eu^{3+}$ nanophosphor in the mesoporous TiO_2 layer[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 149: 121-127.
- [58] Jia J B, Dong J, Lin J M, et al. Improved photovoltaic performance of perovskite solar cells by utilizing down-conversion $NaYF_4:Eu^{3+}$ nanophosphors [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(4): 937-942.
- [59] Han H V, Lin C C, Tsai Y L, et al. A highly efficient hybrid GaAs solar cell based on colloidal-quantum-dot-sensitization[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 5734.
- [60] Hafez H, Wu J, Lan Z, et al. Enhancing the photoelectrical performance of dye-sensitized solar cells using $TiO_2:Eu^{3+}$ nanorods[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(41): 415201.
- [61] Cardoso M A, Correia S F H, Frias A R, et al. Solar spectral conversion based on plastic films of lanthanide-doped ionosilicas for photovoltaics: down-shifting layers and luminescent solar concentrators[J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38(5): 531-538.
- [62] Lopez-Delgado R, Higuera-Valenzuela H J, Zazueta-Raynaud A, et al. Solar cell efficiency improvement employing down-shifting silicon quantum dots[J]. *Microsystem Technologies*, 2018, 24(1): 495-502.
- [63] Nakamura Y, Iso Y, Isobe T. Bandgap-tuned $CuInS_2/ZnS$ core/shell quantum dots for a luminescent downshifting layer in a crystalline silicon solar module[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(4): 3417-3426.
- [64] Higuera-Valenzuela H J, Ramos-Carrasco A, García-Gutierrez R, et al. Efficiency enhancement of silicon solar cells by silicon quantum dots embedded in ZnO films as down-shifting coating[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(22): 20561-20570.
- [65] Xu W, Song H W, Yan D T, et al. $YVO_4:Eu^{3+}, Bi^{3+}$ UV to visible conversion nano-films used for organic photovoltaic solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(33): 12331-12336.
- [66] Bella F, Griffini G, Gerosa M, et al. Performance and stability improvements for dye-sensitized solar cells in the presence of luminescent coatings[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 283: 195-203.
- [67] Griffini G, Bella F, Nisic F, et al. Multifunctional luminescent down-shifting fluoropolymer coatings: a straightforward strategy to improve the UV-light harvesting ability and long-term outdoor stability of organic dye-sensitized solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(3): 1401312.
- [68] Vossen F M, Aarts M P J, Debije M G. Visual performance of red luminescent solar concentrating windows in an office environment[J]. *Energy and Buildings*, 2016, 113: 123-132.
- [69] Kanellis M, de Jong M M, Slooff L, et al. The solar noise barrier project: 1. effect of incident light orientation on the performance of a large-scale luminescent solar concentrator noise barrier[J]. *Renewable Energy*, 2017, 103: 647-652.
- [70] Ferreira R A S, Correia S F H, Monguzzi A, et al. Spectral converters for photovoltaics: what's ahead [J]. *Materials Today*, 2020, 33: 105-121.
- [71] Frias A R, Cardoso M A, Bastos A, et al. Transparent luminescent solar concentrators using Ln^{3+} -based ionosilicas towards photovoltaic windows [J]. *Energies*, 2019, 12(3): 451-457.
- [72] Debije M G, Tzikas C, de Jong M M, et al. The solar noise barrier project: 3. the effects of seasonal spectral variation, cloud cover and heat distribution on the performance of full-scale luminescent solar concentrator panels[J]. *Renewable Energy*, 2018, 116(Part A): 335-343.
- [73] Geisz J F, France R M, Schulte K L, et al. Six-junction III-V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 suns concentration[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(4): 326-335.
- [74] Dexter D L. A theory of sensitized luminescence in solids[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1953, 21(5): 836-850.
- [75] Wegh R, Donker H, Oskam K, et al. Visible

- quantum cutting in $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ through downconversion[J]. *Science*, 1999, 283(5402): 663-666.
- [76] Florêncio L D A, Gómez-Malagón L A, Lima B C, et al. Efficiency enhancement in solar cells using photon down-conversion in Tb/Yb-doped tellurite glass[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 157: 468-475.
- [77] Bouras K, Schmerber G, Ferblantier G, et al. Cu(InGa)Se₂ solar cell efficiency enhancement using a Yb-doped SnO_x photon converting layer[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(7): 5094-5102.
- [78] Fu W B, Zhang C M, Li Z W, et al. Luminescence of Cr³⁺/Yb³⁺ co-doped oxyfluoride silicate glasses for crystalline silicon solar cell down-conversion devices [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 15054-15060.
- [79] Dumont L, Cardin J, Benzo P, et al. SiN_x: Tb³⁺-Yb³⁺, an efficient down-conversion layer compatible with a silicon solar cell process[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 145: 84-92.
- [80] Tai Y P, Li X Z, Du X G, et al. Broadband near-infrared quantum cutting by Ce-Yb codoped YAG transparent glass ceramics for silicon solar cells[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(41): 23268-23273.
- [81] Zhou D L, Liu D L, Pan G C, et al. Cerium and ytterbium codoped halide perovskite quantum dots: a novel and efficient downconverter for improving the performance of silicon solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(42): 1704149.
- [82] Tai Y P, Li X Z, Pan B L. Efficient near-infrared down conversion in Nd³⁺-Yb³⁺ co-doped transparent nanostructured glass ceramics for photovoltaic application[J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 195: 102-108.
- [83] Tai Y P, Wang H Y, Wang H, et al. Near-infrared down-conversion in Er³⁺-Yb³⁺ co-doped transparent nanostructured glass ceramics for crystalline silicon solar cells[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(5): 4085-4089.
- [84] Wang H Y, Ye S, Li S, et al. Broadband down-conversion through the co-contribution of simultaneous energy transfer from Eu^{3+/2+} to Yb³⁺ and CTS absorption of Yb³⁺ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 648: 13-17.
- [85] Bai J Y, Zhao R F, Han G, et al. Synthesis of 1D upconversion CeO₂: Er, Yb nanofibers via electrospinning and their performance in dye-sensitized solar cells[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(54): 43328-43333.
- [86] Lia X Y, Li J Y, Li J Q, et al. Upconversion 32Nb₂O₅-10La₂O₃-16ZrO₂ glass activated with Er³⁺/Yb³⁺ and dye sensitized solar cell application[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2017, 6(4): 312-319.
- [87] Chen X, Xu W, Song H W, et al. Highly efficient LiYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ upconversion single crystal under solar cell spectrum excitation and photovoltaic application[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(14): 9071-9079.
- [88] Xie Y L, Shen B, Zhou B S, et al. Progress in research on rare-earth upconversion luminescent nanomaterials and bio-sensing[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(2): 0207017.
谢炎玲, 沈博, 周兵帅, 等. 稀土上转换发光纳米材料及生物传感研究进展[J]. *中国激光*, 2020, 47(2): 0207017.
- [89] Singh-Rachford T N, Castellano F N. Photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254(21/22): 2560-2573.
- [90] Yakutkin V, Aleshchenkov S, Chernov S, et al. Towards the IR limit of the triplet-triplet annihilation-supported up-conversion: tetraanthraporphyrin[J]. *Chemistry*, 2008, 14(32): 9846-9850.
- [91] Balushev S, Yakutkin V, Miteva T, et al. A general approach for non-coherently excited annihilation up-conversion: transforming the solar-spectrum[J]. *New Journal of Physics*, 2008, 10(1): 013007.
- [92] Trupke T, Shalav A, Richards B S, et al. Efficiency enhancement of solar cells by luminescent up-conversion of sunlight[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, 90(18/19): 3327-3338.
- [93] Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(1): 139-174.
- [94] Kong D Y, Quan Z W, Yang J, et al. Avidin conjugation to up-conversion phosphor NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ by the oxidation of the oligosaccharide chains[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, 11(4): 821-829.
- [95] Krämer K W, Biner D, Frei G, et al. Hexagonal sodium yttrium fluoride based green and blue emitting upconversion phosphors[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(7): 1244-1251.
- [96] Suyver J F, Grimm J, van Veen M K, et al. Upconversion spectroscopy and properties of NaYF₄ doped with Er³⁺, Tm³⁺ and/or Yb³⁺ [J]. *Journal of*

- Luminescence, 2006, 117(1): 1-12.
- [97] Wang G F, Qin W P, Wang L L, et al. Intense ultraviolet upconversion luminescence from hexagonal NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ microcrystals[J]. Optics Express, 2008, 16(16): 11907-11914.
- [98] Wu S L, Sun X Q, Zhu J C, et al. Increasing electrical conductivity of upconversion materials by in situ binding with graphene[J]. Nanotechnology, 2016, 27(34): 345703.
- [99] Du P, Lim J H, Kim S H, et al. Facile synthesis of Gd₂O₃:Ho³⁺/Yb³⁺ nanoparticles: an efficient upconverting material for enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells[J]. Optical Materials Express, 2016, 6(6): 1896-1904.
- [100] de Wild J, Meijerink A, Rath J K, et al. Towards upconversion for amorphous silicon solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, 94(11): 1919-1922.
- [101] Castro T, Manzani D, Ribeiro S J L. Up-conversion mechanisms in Er³⁺-doped fluoroindate glasses under 1550 nm excitation for enhancing photocurrent of crystalline silicon solar cell[J]. Journal of Luminescence, 2018, 200: 260-264.
- [102] Gao Y, Hu Y B, Ren P, et al. Effect of Li⁺ ions on the enhancement upconversion and stokes emission of NaYF₄:Tb, Yb co-doped in glass-ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 667: 297-301.