

双吸收层钙钛矿异质结策略提升全钙钛矿叠层太阳能电池的光伏性能*

袁翔¹⁾ 张子发¹⁾ 王明吉¹⁾ 何丹敏¹⁾ 鹿颖申¹⁾ 洪峰¹⁾ 蒋最敏²⁾
徐闰³⁾ 王应民^{4)†} 马忠权¹⁾ 宋宏伟¹⁾ 徐飞^{1)‡}

1) (上海大学物理系, 上海市高温超导重点实验室, 上海 200444)

2) (复旦大学物理系, 应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

3) (上海大学电子信息材料系, 上海 200444)

4) (南昌航空大学仪器科学与光电工程学院, 南昌 330063)

(2025 年 3 月 22 日收到; 2025 年 4 月 22 日收到修改稿)

本文提出一种双吸收层钙钛矿异质结 (dual-absorption-layer perovskite heterojunction, DPHJ) 策略, 即将能带交错的 II 型钙钛矿异质结 (p-pCsPbI₂Br-CsPbI₂Br) 应用到全钙钛矿叠层太阳能电池作为顶电池的双层结构的吸收层. 电池模拟结果表明, 与顶电池为单一吸收层 CsPbI₂Br 的全钙钛矿叠层太阳能电池相比, DPHJ 的引入使得叠层太阳能电池的开路电压显著增强 (从 2.16 到 2.25 V)、短路电流密度进一步提升 (从 15.96 到 16.76 mA·cm⁻²). 这主要归因于顶电池的双层结构的吸收层在 CsPbI₂Br/CsPbI₂Br 界面处形成能带弯曲, 诱导产生增强的内建电场, 促进载流子输运, 抑制了吸收层体内的非辐射复合. 由此基于 DPHJ 策略的叠层太阳能电池可达到高的理论能量转换效率 (32.47%). 进一步实验结果表明, 相比于单层 CsPbI₂Br (激子结合能 $E_2 = 101.9$ meV、电子-声子耦合强度 $\gamma_{ac} = 1.2 \times 10^{-2}$, $\gamma_{LO} = 6.9 \times 10^3$), 双吸收层薄膜展现出更高的激子结合能 ($E_2 = 110.7$ meV) 和更低的电子-声子耦合强度 ($\gamma_{ac} = 1.1 \times 10^{-2}$, $\gamma_{LO} = 6.3 \times 10^3$), 表现出更强的光、热稳定性, 这有利于制备长效稳定的全钙钛矿叠层太阳能电池.

关键词: 异质结, 钙钛矿, 叠层太阳能电池

PACS: 88.40.H-, 88.40.J-, 81.15.-z, 81.15.Aa

DOI: 10.7498/aps.74.20250372

CSTR: 32037.14.aps.74.20250372

1 引言

自 2009 年首次报道以来, 钙钛矿 (perovskite, PVSK) 单结太阳能电池能量转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 从 3.8% 升至目前的 26.95% (美国可再生能源实验室认证, NREL 认证), 已与

传统的晶硅电池效率 (PCE=27.3%, NREL 认证) 持平, 成为光伏领域发展最快的技术之一^[1]. 钙钛矿通常以 ABX_3 化学式表示, 其中 A 位: 一价阳离子, 如甲脒离子 (FA⁺)、甲胺 (MA⁺) 离子和铯离子 (Cs⁺); B 位: 二价金属阳离子, 如铅离子 (Pb²⁺)、锡离子 (Sn²⁺); X 位: 卤素阴离子, 如碘离子 (I⁻)、溴离子 (Br⁻)、氯离子 (Cl⁻)^[2]. A , B , X 位均可通过

* 国家重点研发计划 (批准号: 2024YFA1209500)、国家自然科学基金 (批准号: 62350054, 12175131, 12374379)、上饶科技计划 (批准号: 2022A004) 和江西省重点研发计划 (批准号: 20223BBE51026, 20232BBE50035) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wym@nchu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: feixu@shu.edu.cn

离子替代进行调控, 因此钙钛矿材料具有带隙可调 (一般为 1.2—2.3 eV) 特性, 为实现叠层结构的太阳能电池提供了独特优势, 可应用于钙钛矿/硅、钙钛矿/铜铟镓硒和钙钛矿/钙钛矿 (全钙钛矿) 叠层太阳能电池中^[3]. 其中, 全钙钛矿叠层太阳能电池带隙匹配灵活性更高, 可通过能带工程将宽带隙顶电池与窄带隙底电池进行光谱匹配. 根据肖克利-奎瑟 (Shockley-Queisser, S-Q) 理论, 其极限效率可达到 45% 以上^[4], 这得益于其对太阳有更宽的光谱响应和热损耗的有效抑制. 近年来, 全钙钛矿叠层太阳能电池实验室效率突破了 29%(NREL 认证), 得益于溶液加工工艺, 使其具有“高效率-低成本”的双重优势, 成为太阳能电池发展最具竞争力的途径之一^[5]. 虽然, 研究人员通过添加剂工程^[6]、界面优化^[7]、调控结晶^[8] 等方式优化全钙钛矿叠层太阳能电池, 使其性能和稳定性有所提升, 但仍面临多重挑战. 问题之一是因为离子迁移和相分离易导致窄带隙钙钛矿底电池效率衰减^[9]. 针对此问题, Bai 等^[6] 筛选了基于苯腈阳离子的添加剂, 促使其与 Sn^{2+} 强烈配位以增强 $\text{Sn}-\text{I}$ 键, 并使其与带负电的缺陷发生静电相互作用. 该协同机制抑制了光诱导单质碘的形成和 $\text{Sn}-\text{Pb}$ 钙钛矿的离子迁移和相分离, 使叠层电池在 300 h 后仍保持 90.3% 的初始效率, 但仍与晶硅电池的稳定性有很大差距. 问题之二是因为在互连层处的能级失配会导致载流子在界面处复合损失. Xie 等^[7] 开发了一种基于 SnO_x 的缓冲层, 将其应用到叠层太阳能电池的互连层, 增强了近红外区域的光捕获并减少了界面复合损失, 但太阳能电池的填充因子仅达到 74.9%, 这表明太阳能电池界面和内部存在严重的非辐射复合问题. 问题之三是因为宽带隙顶电池由于与传输层能带匹配不足会导致开路电压 (V_{OC}) 损失和电流密度 (J_{SC}) 不足. 目前研究重点主要集中在提高顶电池单一吸收层的结晶质量^[8] 和界面缺陷的钝化^[5], 但是这对全钙钛矿叠层太阳能电池的 PCE 提升有限. 值得注意的是, 将双吸收层应用于单结钙钛矿太阳能电池可以显著提升其 V_{OC} 和 J_{SC} . 如 Chu 等^[10] 通过表面原位重构的方法, 在 $\text{CsPbI}_x\text{Br}_{3-x}$ 上形成了能带交错的 II 型缓变异质结, 以促进对空穴的提取和抑制表面的非辐射复合, 使太阳能电池的 V_{OC} 由 1.15 V 显著提升到 1.27 V. Patil 等^[11] 通过热蒸发的方法, 制备出双吸收层 ($\text{MAPbI}_3+\text{FAPbI}_3$) 钙钛矿突变异质结, 使得太阳能电池的 V_{OC} , J_{SC} 和 PCE 显著

提高. 这表明双吸收层异质结为进一步提升叠层太阳能电池的性能提供了可能. 尽管如此, 对于异质结能带匹配特性、吸收层材料稳定性、界面处非辐射复合速率及吸收层内部的载流子浓度等关键问题仍亟待深入的理论研究. 就材料而言, 具有合适的带隙 (约 1.9 eV) 的全无机 CsPbI_2Br 材料平衡了效率和稳定性^[12], 适合作为宽带隙顶电池的光吸收层^[13]. 特别地, CsPbIBr_2 材料与 CsPbI_2Br 的晶格适配度较高, 且能带结构与传输层适配, 是构建双吸收层异质结的合适候选材料之一^[14]. 此外, 全无机窄带隙 CsSnI_3 材料具有合适的带隙 (约 1.3 eV) 并且能将吸收范围拓展至近红外区域, 适合作为全无机钙钛矿叠层太阳能电池中窄带隙底电池吸收层的材料^[15].

我们提出一种双吸收层钙钛矿异质结 (dual-absorption-layer perovskite heterojunction, DPHJ) 策略, 即构建了双吸收层 (300 nm $\text{CsPbI}_2\text{Br}+100$ nm CsPbIBr_2) 钙钛矿异质结 (p-p $\text{CsPbI}_2\text{Br}-\text{CsPbIBr}_2$) 并作为顶电池应用到两端 (2-terminal, 2T) 全钙钛矿叠层太阳能电池 (glass/ITO/ $\text{SnO}_2/\text{CsPbI}_2\text{Br}/\text{CsPbIBr}_2/\text{spiro-OMeTAD}/\text{interconnect layer(ITL)}/\text{PCBM}/\text{CsSnI}_3/\text{NiO}_x/\text{Au}$). 这增强了对太阳光的吸收, 且促进了载流子的输运, 展示出优异的光伏性能: 高的 V_{OC} (2.25 V)、大的 J_{SC} ($16.76 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 和高的 PCE (32.47%, 优于目前全钙钛矿叠层太阳能电池 PCE 的实验纪录). 在实验上, 我们采用溶液两步旋涂成功制备出了双吸收层 ($\text{CsPbI}_2\text{Br}+\text{CsPbIBr}_2$) 薄膜, 为后续制备出高效全钙钛矿叠层太阳能电池提供了可能. 进一步通过变温光致发光 (photoluminescence, PL) 测量和光浸润下 PL 时间跟踪测量, 发现在双吸收层展现出更高的激子结合能 ($E_2=110.7 \text{ meV}$) 和更低的电子-声子耦合强度 ($\gamma_{\text{ac}}=1.1\times 10^{-2}$, $\gamma_{\text{LO}}=6.3\times 10^3$), 展示了更加优异的相稳定性.

2 理论基础、数值模拟和实验过程

本工作利用 Silvaco 软件和光伏电池仿真设计平台^[16] 对钙钛矿太阳能电池的光伏性能进行了研究. 仿真模型中, 电流密度-电压 ($J-V$) 方程表示为 (1) 式:

$$J = J_{\text{ph}} - J_0 \{ \exp [(q(V + JR_{\text{S}}))/mk_{\text{B}}T] - 1 \} - (V + JR_{\text{S}})/R_{\text{Sh}}, \quad (1)$$

其中 J_0 , q , m , k_B , R_S , R_{Sh} 分别为反向饱和暗电流密度、基本电荷、理想因子、玻尔兹曼常数、串联电阻和并联电阻; T 和 J_{ph} 分别为温度和光生电流密度. 采用漂移-扩散和 Shokley-Read-Hall(SRH) 复合模型来计算太阳电池中的复合、捕获、掺杂和电场分布. SRH 复合率被定义为 (2) 式:

$$R_{SRH} = \frac{np - n_i p_i}{\tau_n p + \tau_p n}, \quad (2)$$

其中 n_i 和 p_i 分别为本征电子和空穴的浓度; τ_n 和 τ_p 分别为自由电子和自由空穴的寿命. 对于电子和空穴的漂移-扩散方程定义为 (3) 式:

$$J_n = qD_n \frac{\partial n}{\partial x} + q\mu_n n E, \quad J_p = -qD_p \frac{\partial p}{\partial x} + q\mu_p p E, \quad (3)$$

其中 μ_n 和 μ_p 为电子和空穴的迁移率; D_n 和 D_p 为电子和空穴的扩散系数; E 为电场强度. 在光照条件下, 空穴和电子的连续性方程为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + G_n - R_n, \\ \frac{\partial p}{\partial t} &= -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + G_p - R_p. \end{aligned} \quad (4)$$

稳态下 ($\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial p}{\partial t} = 0$), 有

$$\frac{\partial J_n}{\partial x} + qG_n = qR_n, \quad -\frac{\partial J_p}{\partial x} + qG_p = qR_p, \quad (5)$$

其中 G_n (R_n) 和 G_p (R_p) 分别为电子产生 (复合) 率和空穴产生 (复合) 率. 位置 x 处的光生载流子的产生率 $G(x)$ 可表示为:

$$G(x) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \varphi(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} d\lambda, \quad (6)$$

其中 $\varphi(\lambda)$ 为 AM1.5G 标准光谱不同波长的光子通

量; $\alpha(\lambda)$ 为不同波长的吸收系数. 使用传输矩阵法来模拟分层介质间的电磁波传播, 有效地将各层薄膜界面中发生的反射、透射和干涉等现象数值化. 通过下式积分各层吸收的光子通量计算总电流:

$$J_{SC} = q \sum_i^N \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} A_i(\lambda) \varphi(\lambda) d\lambda, \quad (7)$$

其中 $A_i(\lambda)$ 为 i 层的光吸收率; $\varphi(\lambda)$ 为 AM1.5G 标准光谱不同波长的光子通量. 钙钛矿太阳电池的光电转换效率定义为

$$\begin{aligned} PCE &= FF \cdot J_{SC} \cdot V_{OC} / P_{in}, \\ FF &= V_{mp} \cdot J_{mp} / V_{OC} \cdot J_{SC}, \end{aligned} \quad (8)$$

其中 FF 为填充因子; P_{in} 为光输入功率; V_{mp} 和 J_{mp} 分别为最大功率点的电压和电流. 钙钛矿异质结太阳电池和叠层太阳电池各层材料具体模拟参数见表 1. CsPbI₂Br 和 CsPbIBr₂ 为直接带隙半导体材料 [12,14]. 选取 SnO₂ 作为电子传输层 (electron transport layer, ETL), 选 2, 2', 7, 7'-四 [N, N-二 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9, 9'-螺二芴 (Spiro-OMeTAD) 作为空穴传输层 (hole transport layer, HTL), 定义互连层 ITL 为电极, 并在其两端设置一个较大的接触电阻, 以迫使电流从器件的阳极流向阴极. 各层材料的折射率和消光系数从相关文献中获取 [17-23].

本实验使用的化学品主要包括: 碘化铯 (CsI, 99.9%), 碘化铅 (PbI₂, 99.9%), 溴化铅 (PbBr₂, 99.9%), 二甲基亚砜 (DMSO, 99.9%), N, N-二甲基甲酰胺 (DMF, 99.9%), 乙腈 (ACN, 99.9%), 酒精 (ETOH, 95%), 所有化学品均按原规格未经进一步纯化使用.

表 1 全无机钙钛矿光吸收层和传输层的光伏模拟参数 [10,24-28]

Table 1. Photovoltaic simulation parameters of all-inorganic perovskite light-absorbing layer coupled with transport layers (ETL/HTL) [10,24-28].

参数	CsPbI ₂ Br	CsPbIBr ₂	CsSnI ₃	NiO _x	PCBM	SnO ₂	Spiro-OMeTAD
厚度/nm	300	100	800	30	30	50	50
受主浓度/cm ⁻³	1×10 ¹⁵	1×10 ¹⁵	5×10 ¹⁶	1×10 ¹⁵	0	0	1×10 ¹⁹
施主浓度/cm ⁻³	0	0	0	0	5×10 ¹⁷	1×10 ¹⁹	0
带隙/eV	1.92	2.11	1.27	3.50	2	3.49	2.6
导带有效态密度/cm ⁻³	5.1×10 ¹⁷	1×10 ¹⁹	1.58×10 ¹⁹	2.8×10 ¹⁹	1×10 ¹⁹	4.36×10 ¹⁸	2.5×10 ²⁰
价带有效态密度/cm ⁻³	1.8×10 ¹⁸	1×10 ¹⁹	1.47×10 ¹⁸	1.8×10 ¹⁹	1×10 ¹⁹	2.52×10 ¹⁹	2.5×10 ²⁰
电子亲和能/eV	4.16	3.56	4.47	1.80	4.30	4.31	2.60
相对介电常数	7.43	20	10.59	10.70	4	9	3
电子迁移率/(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	1.02×10 ⁵	2.3×10 ³	4.37	12	1×10 ⁻⁴	240	2×10 ⁻⁴
空穴迁移率/(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	1.93×10 ⁴	3.2×10 ²	4.37	25	1×10 ⁻²	25	2×10 ⁻⁴

CsPbI₂Br 前驱体溶液配制如下: 将 3.75 mmol CsI 粉末和 1.875 mmol PbI₂ 粉末及 1.875 mmol 的 PbBr₂ 粉末溶解在 4 mL DMSO 和 1 mL DMF 的混合溶剂中, 在 60 °C 搅拌台上进行搅拌至澄清淡黄色透明溶液, 配制成浓度为 0.75 mol·L⁻¹ 的前驱体溶液. CsPbIBr₂ 前驱体溶液配制如下: 将 2 mmol PbBr₂ 粉末和 2 mmol CsI 粉末加入 2.5 mL DMSO 和 2.5 mL DMF 中, 然后在 60 °C 下搅拌至完全溶解, 配制成浓度为 0.4 mol·L⁻¹ 钙钛矿前驱体溶液. 制备双吸收层薄膜时需要在配制好的 CsPbIBr₂ 前驱体溶液中加入 5 mL ACN 和 0.5 mL ETOH. 首先, 将玻璃衬底依次在丙酮、无水乙醇中超声清洗, 随后使用氮气流将其吹干, 并进行 15 min 的紫外线臭氧处理. 衬底预处理完成后, 在相对湿度>60% 的大气环境下, 将 120 μL 的 CsPbI₂Br 前驱体溶液滴在衬底上, 首先以 1000 r/min (revolutions per minute) 的转速旋转 10 s, 再以 2500 r/min 的转速旋转 30 s. 接着, 将薄膜放置在 160 °C 的加热台上退火 6 min, 随后再转移至在 260 °C 的加热台上退火 3 min, 以制得 CsPbI₂Br 薄膜. 同样地, CsPbIBr₂ 薄膜旋涂参数一致. 接下来, 将薄膜放置在 60 °C 的加热台上退火 2 min, 随后转移至 160 °C 的加热台上退火 10 min, 以制得 CsPbIBr₂ 薄膜. 双吸收层薄膜的制备过程第一步与 CsPbI₂Br 薄膜的旋涂参数一致, 第二步需要在高速旋涂的最后 10 s 滴加 40 μL 的优化的 CsPbIBr₂ 前驱体溶液, 随后将薄膜进行低温 160 °C 的加热台上退火 6 min, 接着将薄膜转移到在 260 °C 的加热台上退火 3 min, 最终制得双吸收层薄膜. 所有薄膜储存在相对湿度为 25% 的干燥箱中.

本实验采用自行搭建的光电集成测量系统测量钙钛矿薄膜 PL 和变温 PL. 采用 266 nm 激光器对样品进行激发, 激发后产生的荧光信号通过 SR540 型斩波器进行调制, 转换为方波信号. 随后, 使用 iHR320 型光谱仪收集该方波信号, 并将其转换为电信号. 最后, 利用 SR830 型锁相放大器对电信号进行处理并输入计算机. 在大气环境下, 采用功率为 100 mW·cm⁻² 的白光 LED 持续照明, 并跟踪测量其 PL 光谱.

3 结果与讨论

为了探究 DPHJ 的引入对全钙钛矿叠层太阳

电池中顶电池光伏性能的影响, 构建了双吸收层钙钛矿异质结单结太阳电池, 其结构为 glass/ITO/SnO₂/CsPbI₂Br/CsPbIBr₂/spiro-OMeTAD/Au (图 1(a)). 通过溶液法一步旋涂制备的 CsPbI₂Br 吸收层的厚度通常为 300 nm 左右^[29], 因此在本模型中设定为初始参考厚度. 随着异质结层 CsPbIBr₂ 厚度增加, J_{SC} 从 15.97 mA·cm⁻² 逐渐增大并趋于饱和至 16.80 mA·cm⁻² (图 1(b) 和图 1(c)), 这可以归因于双吸收层增强了对太阳光的利用, 产生了更多的光生载流子^[30]. V_{OC} 与 J_{SC} 变化趋势不同, 当引入 50 nm 的 CsPbIBr₂ 层时, V_{OC} 从 1.35 V 迅速增大至 1.47 V, 随后 V_{OC} 随着 CsPbIBr₂ 厚度的增加而缓慢变小. FF 和 V_{OC} 变化趋势一致, 这与已报道的实验文献变化趋势相同^[29,31-34]. 与之对应, 双吸收层钙钛矿异质结太阳电池的 PCE 随着 CsPbIBr₂ 厚度的增加呈现出先增大后减少的趋势, 在厚度为 100 nm 时, 钙钛矿异质结太阳电池的 PCE (22.29%) 达到最大. 在 (p-pCsPbI₂Br-CsPbIBr₂) 异质结的界面处存在较大的导带偏移 (0.63 eV) 和价带偏移 (0.42 eV) (图 1(d) 和图 4(e)) 方框区域). 在 Control 电池的吸收层中, 其电场强度在靠近 HTL 的界面处小范围 (约 40 nm) 内有显著增强, 然而内部的电场强度很弱 (约 0.6 V·μm⁻¹), 这不利于电子的输运. 而在 DPHJ 电池的吸收层中, 其内部的 CsPbI₂Br 层电场强度 (约 3.1 V·μm⁻¹) 大于 Control 电池吸收层内部的电场强度, 且在异质结界面处的电场强度突然增大 (约 4.9 V·μm⁻¹), 这有利于对空穴的抽取, 而阻挡电子进入 CsPbIBr₂ 层产生非辐射复合 (图 1(f)). 为了便于后续描述, 我们将采用 CsPbI₂Br (300 nm) 单一吸收层的太阳电池简记为 Control (叠层) 电池, 采用双吸收层 (300 nm CsPbI₂Br+100 nm CsPbIBr₂) 的异质结太阳电池简记为 DPHJ (叠层) 电池, 未特别注明的太阳电池均为单结太阳电池. 为了深入研究光生载流子通过钙钛矿异质结界面的输运机制, 对 DPHJ 电池内部的载流子分布以及界面处复合速率进一步研究. 在 350—450 nm 区域内 (即 CsPbIBr₂), DPHJ 电池中空穴电流密度略高于 Control 电池 (图 1(g)). 值得注意的是, 该区域中 DPHJ 电池的空穴浓度 (10¹¹—10¹⁵ cm⁻³) 显著高于 Control 电池 (10⁸—10¹¹ cm⁻³), 这表明钙钛矿体异质结增强了 DPHJ 电池对空穴的抽取能力, 导致界面处的载流子浓度显著降低 (图 1(h) 方框区域). 与 Control

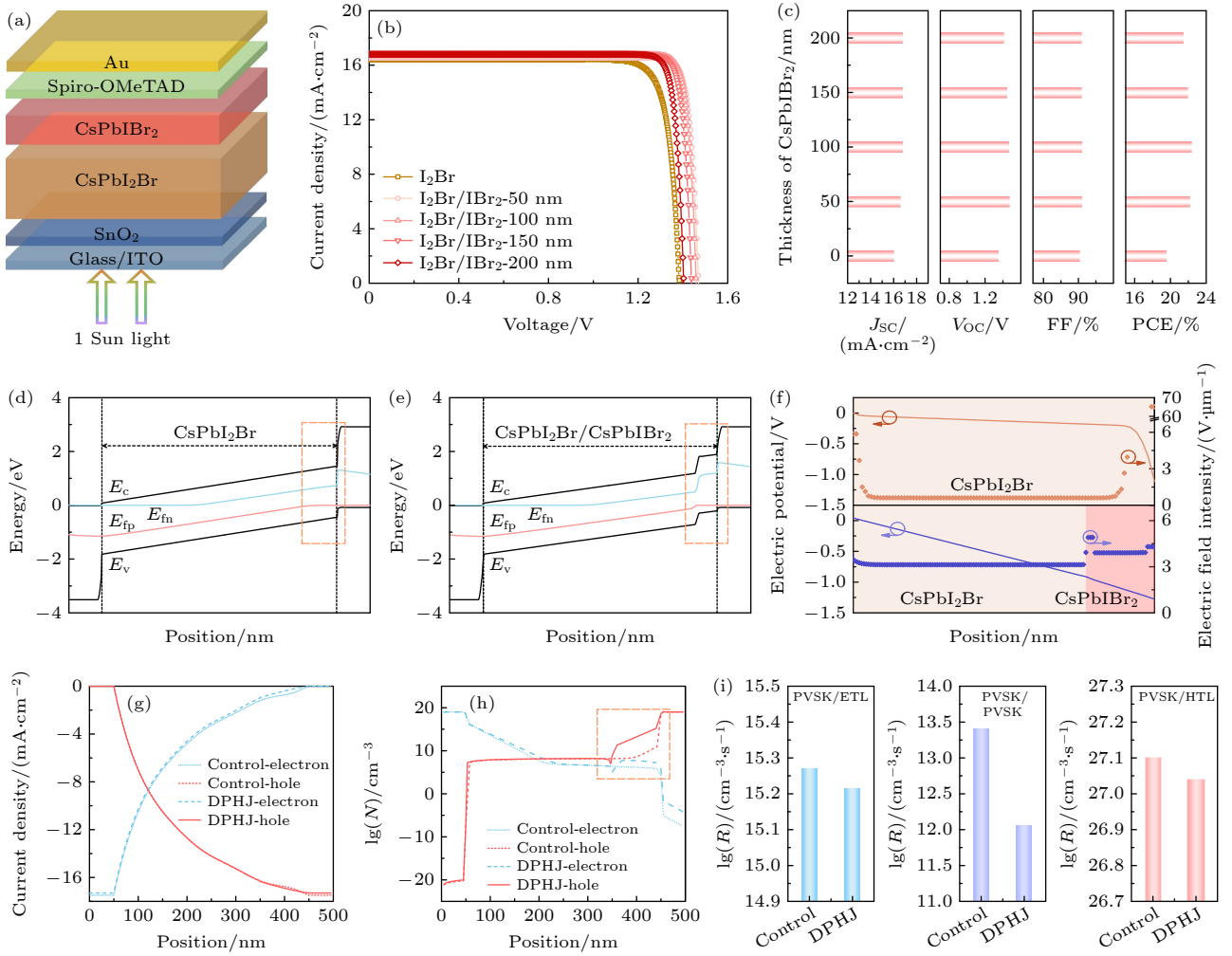


图 1 双吸收层钙钛矿异质结 (p-pCsPbI₂Br-CsPbIBr₂) 太阳电池 (a) 电池结构图; (b) J - V 曲线; (c) 光伏参数; (d) Control 电池能带图; (e) DPHJ 电池能带图. Control 和 DPHJ 电池 (f) 内部电势和电场强度图; (g) 电子电流密度和空穴电流密度分布曲线; (h) 载流子浓度分布曲线; (i) 钙钛矿与传输层界面处的复合速率

Fig. 1. Dual-absorption-layer perovskite heterojunction (p-pCsPbI₂Br-CsPbIBr₂) solar cells: (a) Device architecture diagram; (b) J - V curves; (c) photovoltaic parameters; (d) energy band diagram of Control device; (e) energy band diagram of DPHJ device. Control and DPHJ cells: (f) Internal potential and electric field-strength diagrams; (g) distribution curves of electron and hole current densities; (h) carrier concentration distribution curve; (i) recombination rate at the perovskite and transport layer interface.

电池相比, DPHJ 电池界面处的载流子复合速率 (R) 更小 (图 1(i)), 尤其在 PVSK/PVSK 吸收层内部复合速率显著降低, 这表明 II 型异质结可以抑制界面处和吸收层内部的非辐射复合, 使得反向饱和电流密度降低, 并且能带弯曲造成的内建电场增强会促使载流子输运, 使得短路电流密度提升^[35]. 在理想的太阳能电池中, V_{oc} 可以通过 (9) 式来估算^[36]:

$$V_{oc} \approx \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right), \quad (9)$$

其中 k_B 是玻尔兹曼常数; T 是温度; q 为基本电荷; J_0 为反向饱和电流密度. 根据 (9) 式可以半定性地推断出, 由于载流子输运的增强及非辐射复合的抑制使得 J_{sc} 增大和 J_0 减小, 这协同促使 DPHJ 电

池的 V_{oc} 提升.

为了研究 DPHJ 策略的引入对于全钙钛矿叠层太阳电池性能的影响, 构建了 2T 叠层太阳电池 (其结构为 glass/ITO/SnO₂/CsPbI₂Br/CsPbIBr₂/spiro-OMeTAD/ITL/PCBM/CsSnI₃/NiO_x/Au, 图 2(a)). 标准太阳光经过顶电池过滤后, 其波长在 650 nm 以内的光谱辐照度大幅降低, 并作为底电池的入射光 (图 2(b) 和图 2(c)). 通过对比不同厚度的底电池的 J_{sc} 和顶电池的 J_{sc} 来实现得叠层太阳电池的 J_{sc} 匹配. 随着 CsSnI₃ 厚度的增加, J_{sc} 逐渐增大并趋于饱和, 从 7.53 mA·cm⁻² 增大到 16.76 mA·cm⁻² (图 2(d)). 当 CsSnI₃ 厚度为 800 nm 可以实现全钙钛矿叠层太阳电池的 J_{sc} 匹配. 而后

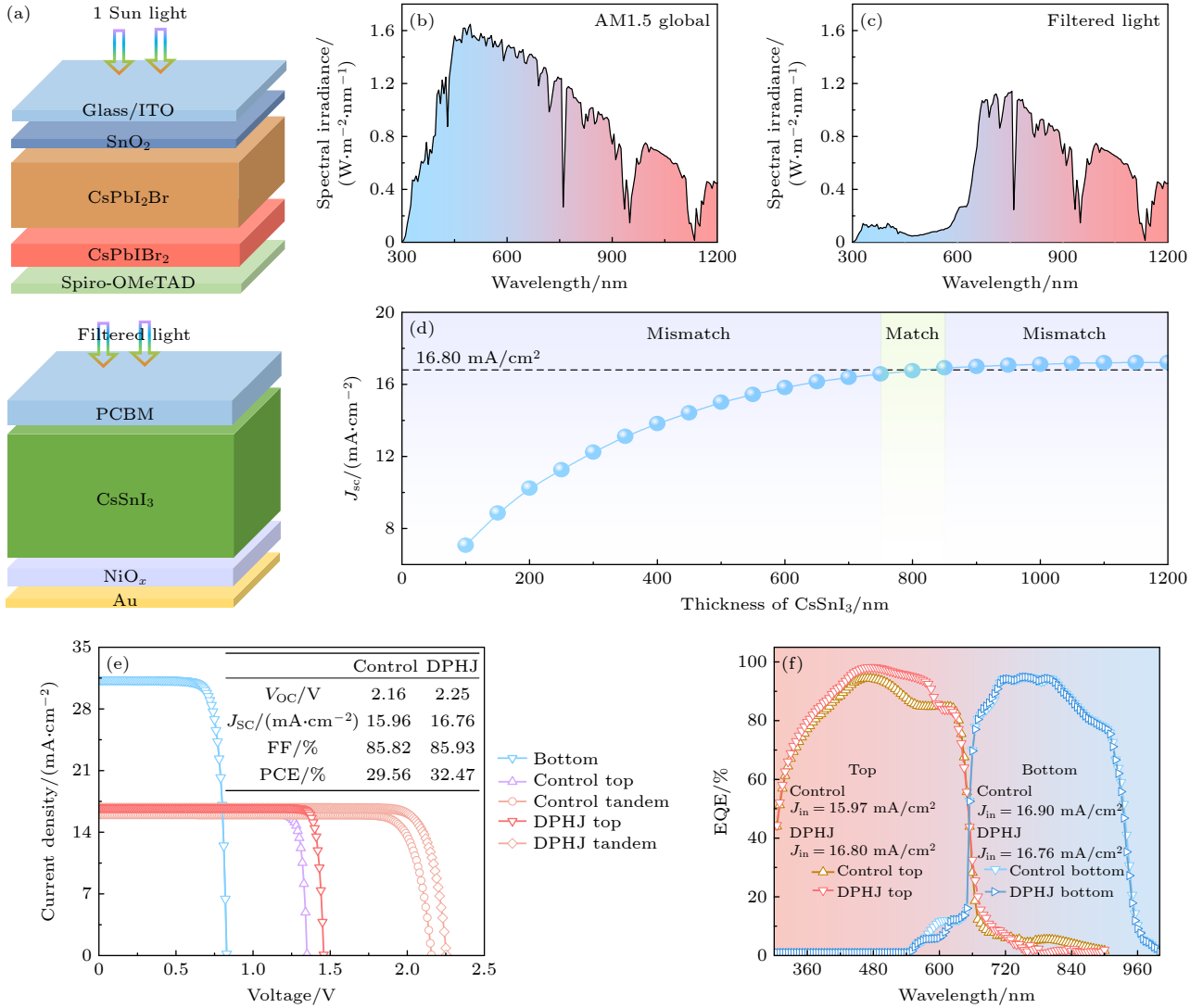


图 2 (a) 叠层太阳能电池结构图; (b) AM1.5G 标准太阳光谱辐照度; (c) 经过顶电池过滤后的太阳光谱辐照度; (d) 底电池的短路电流随厚度变化曲线; Control 电池和 DPHJ 电池作为顶电池的叠层太阳能电池及其子电池的 $J-V$ 曲线 (e) 和 EQE 曲线 (f)

Fig. 2. (a) Device architecture of tandem solar cells; (b) AM1.5G standard solar spectral irradiance; (c) filtered spectral irradiance through the top cell; (d) thickness-dependent short-circuit current density of the bottom cell; (e) $J-V$ curves and (f) EQE spectra of tandem solar cells with control top cell and DPHJ top cell.

分别采用 Control 电池与 DPHJ 电池作为叠层太阳能电池的顶电池来进行建模仿真. 与 Control 电池相比, 采用 DPHJ 电池作为顶电池的叠层太阳能电池的 PCE 明显提高, 其 PCE 达到了 32.47%(图 2(e)). 值得一提的是, DPHJ 叠层电池的 V_{OC} 明显提高, 达到了 2.25 V, 这主要归因于顶电池载流子输运能力的提升和界面处非辐射复合的抑制, 更高的顶电池 V_{OC} 叠加底电池后使得整体叠层太阳能电池 V_{OC} 提升. 此外, DPHJ 叠层电池在 500-580 nm 范围内的外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 明显增大, 这归因于 CsPbIBr_2 的带边吸收 (图 2(f)), 增加了对太阳光的吸收, 进而产生更多的光生载流子, 使得 J_{SC} 显著提升. 注意到, 底电池具有更大

的 J_{SC} , 获得更大的 2T 全钙钛矿叠层太阳能电池 J_{SC} 必须实现电流匹配, 这意味着顶电池的 J_{SC} 上限决定了叠层太阳能电池的性能. 以上结果充分展现了 DPHJ 策略在叠层太阳能电池中的应用潜力.

通过变温 PL 测量进一步研究单层 (CsPbI_2Br , CsPbIBr_2) 和双吸收层薄膜的光物理特性和热稳定性. 随着工作温度从 10 K 升高至 350 K, 三个薄膜的 PL 强度逐渐减小而半高宽逐渐增大, 这可以归因于热淬灭和电子-声子相互作用的影响 (图 3(a)–(f))^[37]. 此外, CsPbI_2Br 薄膜和 CsPbIBr_2 薄膜在 350 K 的 PL 强度下降分别为 10 K 时的 3% 和 16%, 而 DPHJ 薄膜在 350 K 的 PL 强度下降为 10 K 时的 11%. 这说明与 CsPbI_2Br 薄膜相比, 表

层的 CsPbI₂Br₂ 薄膜的热淬灭效应显著减小, 表明 CsPbI₂Br₂ 薄膜具有更高的热稳定性^[14], 这有利于提高 DPHJ 薄膜的热稳定性. 在钙钛矿材料中, 双指数 Arrhenius 方程适用于描述温度依赖性显著的多重过程, PL 的积分强度随工作温度变化的曲线可以采用 (10) 式拟合^[38]:

$$I_{\text{PL}}(T) = \frac{I_0}{1 + Ae^{-\frac{E_1}{k_B T}} + Be^{-\frac{E_2}{k_B T}}}, \quad (10)$$

其中 I_0 为 PL 在 0 K 时的积分强度; k_B 和 T 为玻尔兹曼常数和温度; A 和 B 为复合通道的权重; E_1 和 E_2 分别为低温和高温下的激子结合能. 如表 2 所列, DPHJ 薄膜的 E_1 和 E_2 分别为 8.98 meV 和 110.7 meV. 具有小的激子结合能 (E_1) 的第一个过程可以认为是在低温下的激子复合, 而具有大的激子结合能 (E_2) 的第二个过程可能与高温下伴随声子激发的深能带缺陷有关^[39-41]. 在 100 K (即相当于 8.67 meV 的热能) 附近时, 三个样品中的激子可以解离为自由载流子, 这与采用单指数 Arrhenius 方程 (图 3(g)–(i) 中的虚线) 拟合的结果一致. 与 CsPbI₂Br 薄膜相比, DPHJ 薄膜展现出较大的 E_2 (110.7 meV). 尽管高结合能可能导致电子-空穴对被解离成自由载流子的可能性降低, 但电子-空穴对可以免受非辐射衰变机制的影响, 如电子-声子耦合和缺陷能级等^[42]. 这些电子-空穴对可以在异质结的界面处分离, 从而在狭窄的区域内产生较大的载流子浓度梯度和强大的驱动力^[43,44].

表 2 变温 PL 的拟合参数

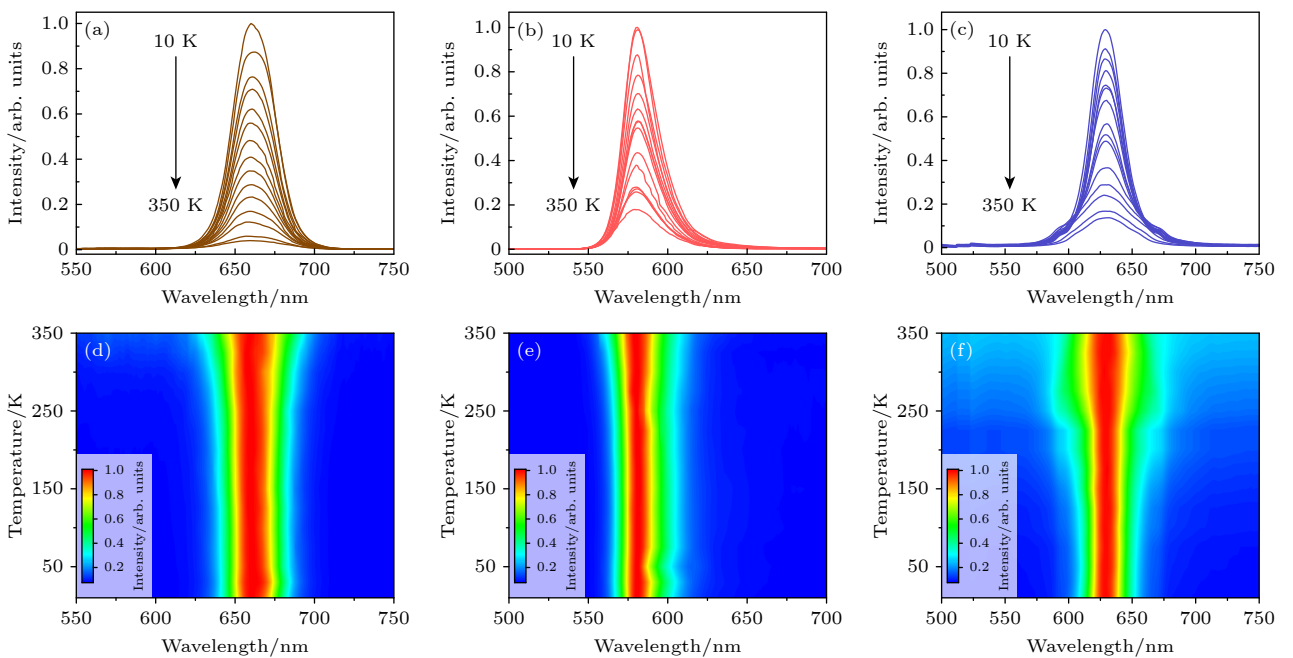
Table 2. Temperature-dependent photoluminescence fitting parameters.

Sample	E_1/meV	E_2/meV	γ_{ac}	γ_{LO}	E_{LO}/meV
CsPbI ₂ Br	7.85	101.9	1.2×10^{-2}	6.9×10^3	156.6
CsPbI ₂ Br ₂	9.25	85.8	1.8×10^{-3}	5.8×10^3	167.7
DPHJ	8.98	110.7	1.1×10^{-2}	6.3×10^3	162.5

因此, 具有高结合能的电子-空穴对可被视为寿命较长的载流子, 这可以提高电池光电性能^[45]. 此外, PL 光谱随工作温度的展宽现象可用 (11) 式拟合^[46]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \gamma_{\text{ac}}T + \frac{\gamma_{\text{LO}}}{e^{\frac{E_{\text{LO}}}{k_B T}} - 1}, \quad (11)$$

其中 Γ_0 为 0 K 时的半高宽; k_B 为玻尔兹曼常数; E_{LO} 为纵向光学声子能量; γ_{ac} 和 γ_{LO} 表示电子-声子耦合强度. (11) 式的第二项和第三项分别是声学声子散射和光学声子散射引起的展宽. 值得注意的是, 与 CsPbI₂Br 薄膜相比, DPHJ 薄膜展现出更低的电子-声子耦合强度 ($\gamma_{\text{ac}} = 1.1 \times 10^{-2}$, $\gamma_{\text{LO}} = 6.3 \times 10^3$). 由于在室温下钙钛矿晶格中的强电子-声子相互作用足以驱动钙钛矿中的卤化物分离, 因此更低的电子-声子耦合强度有利于抑制薄膜中的相偏析^[47]. 为了进一步探究 CsPbI₂Br, CsPbI₂Br₂ 和 DPHJ 薄膜的相稳定性, 我们采用白光 LED 对薄膜进行持续光浸润并定时测量其 PL 光谱. 随着老化时间的增加, 三种薄膜样品都表现出 PL 峰值强



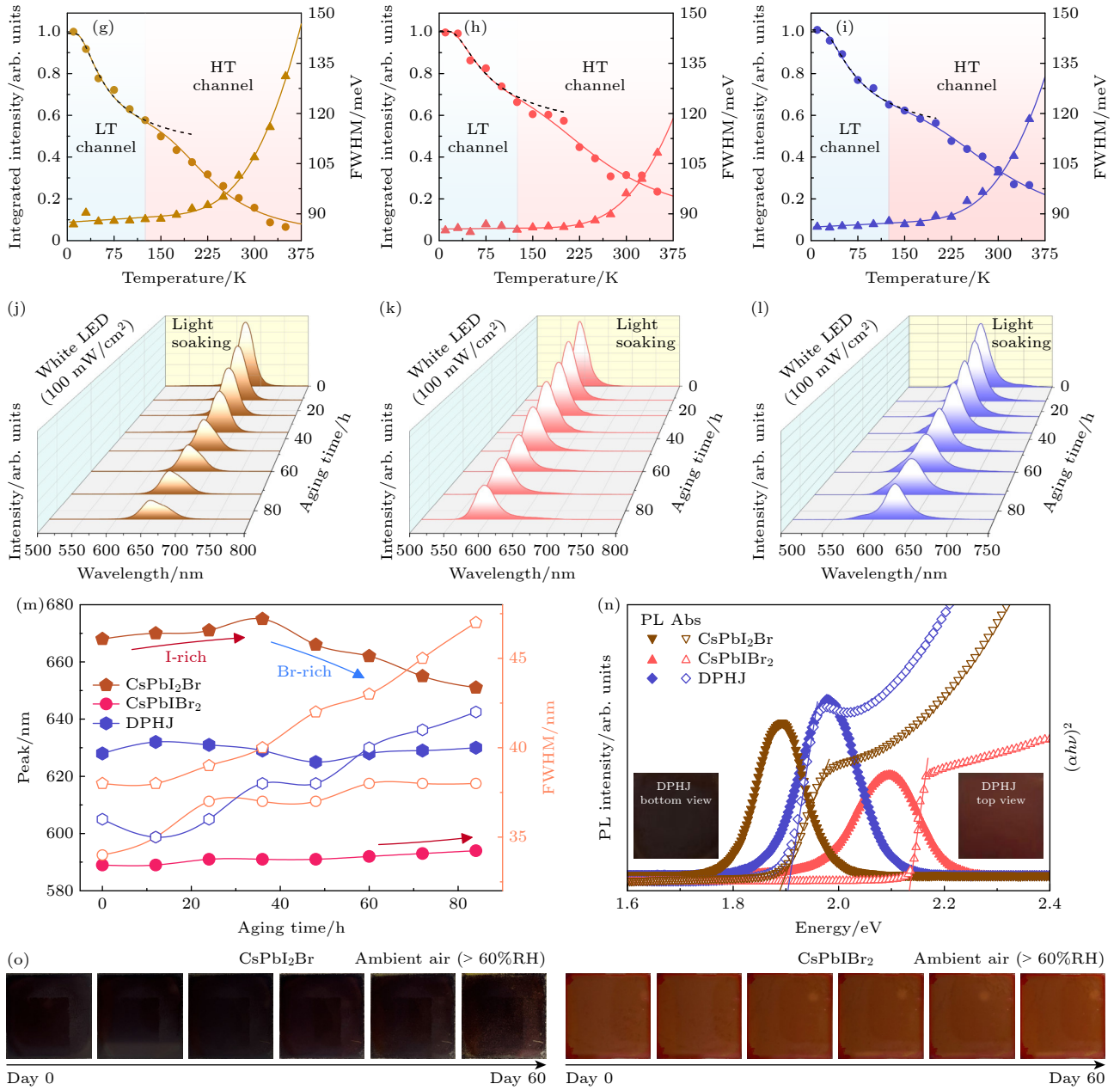


图3 CsPbI₂Br 薄膜、CsPbIBr₂ 薄膜和 DPHJ 薄膜的 (a)–(c) 变温 PL 谱, (d)–(f) 归一化投影图, (g)–(i) 积分强度和半高宽的温度变化曲线 (虚线为采用 (10) 式的单指数函数拟合的曲线); 持续光照下薄膜的 PL 谱随时间的变化 (j) CsPbI₂Br, (k) CsPbIBr₂, (l) DPHJ; (m) 峰位和半高宽随时间变化曲线 (实心表示峰位; 空心表示半高宽); (n) DPHJ 薄膜的顶视图和底视图以及其 PL 及紫外-可见吸收光谱; (o) CsPbI₂Br 薄膜和 CsPbIBr₂ 薄膜随时间老化图像

Fig. 3. (a)–(c) PL spectra of CsPbI₂Br films, CsPbIBr₂ films and DPHJ films; (d)–(f) normalized projection diagram; (g)–(i) temperature dependence of the integrated PL intensity and full width at half-maximum (FWHM); Dashed lines are single-exponential fits according to Eq. (10). Evolution of the PL spectra under continuous illumination for (j) CsPbI₂Br, (k) CsPbIBr₂ and (l) DPHJ films; (m) temporal evolution of the PL peak position (filled symbols) and FWHM (open symbols); (n) top-view and bottom-view photographs of the DPHJ film together with its PL and UV-vis absorption spectra; (o) photographic images showing the aging of CsPbI₂Br and CsPbIBr₂ films over time.

度的降低和半高宽 (full width at half maximum, FWHM) 增加的特征 (图 3(j)–(l)). CsPbI₂Br 薄膜在最初的 36 h 内出现了明显的红移 (即富碘相的形成), 在随后的 48 h 内出现了明显的蓝移 (即富溴相的形成) (图 3(m)). 这表明在白光的持续照

明下 CsPbI₂Br 薄膜不可避免的发生了相偏析 [48]. 然而, CsPbIBr₂ 薄膜在 84 h 的老化过程中, 只呈现出轻微的红移. 注意到, DPHJ 薄膜在老化过程中峰位小范围移动, 且相比于 CsPbI₂Br 薄膜, 其 PL 强度下降速度更慢. 这表明上层的 CsPbIBr₂

对下层的 CsPbI₂Br 具有良好的保护作用, 具有更加良好的光稳定性. 对三组薄膜分别测试了 PL 和紫外吸收图谱 (图 3(n)). DPHJ 薄膜的顶视图 (薄膜侧) 呈现 CsPbI₂Br 特征的暗红色, 底视图 (玻璃侧) 观察到薄膜的颜色呈现 CsPbI₂Br 特征的黑棕色, 这表明双吸收层薄膜的成功制备. CsPbI₂Br 和 CsPbIBr₂ 均为直接带隙的半导体材料, 可以通过 Tauc 方程 (公式 (12)) 拟合吸收系数得到材料的光学带隙 [12]:

$$(\alpha h\nu)^2 \propto (h\nu - E_g), \quad (12)$$

其中 h 为普朗克常数; ν 为光频率; E_g 为带隙. CsPbI₂Br, CsPbIBr₂ 和 DPHJ 薄膜的拟合带隙分别为 1.88, 2.13, 1.91 eV. 与两个单吸收层薄膜相比, 双吸收层薄膜表现出更高的吸光度, 并且带隙向更高的能量移动. 此外, 从薄膜侧进行 PL 测量, 双吸收层薄膜的峰强高于其他两种薄膜, 且峰位相较于 CsPbI₂Br 峰发生移动, 这表明 DPHJ 薄膜高效地产生并分离光生载流子且非辐射复合被抑制 [10,11,49,50]. 对 CsPbI₂Br 和 CsPbIBr₂ 薄膜进行了长达 60 天的拍照跟踪 (图 3(o)). 在相对湿度 >60% 的大气环境下, 第 50 天时 CsPbI₂Br 薄膜的四角区域的颜色变浅, 而 CsPbIBr₂ 薄膜的颜色从肉眼下几乎看不到变化, 这表明 CsPbIBr₂ 薄膜的稳定性更好.

为系统地评估钙钛矿太阳能电池的光伏性能演化规律, 我们总结了最新报道的 CsPbI₂Br 钙钛矿单结和全钙钛矿叠层太阳能电池光伏参数分布 [6,12,13,29,51–68]. CsPbI₂Br 单结太阳能电池 V_{OC} 分布多小于 1.4 V (图 4(a)), 这是由于材料固有带隙对单结太阳能电池 V_{OC} 的理论限制. 基于 S-Q 理论推算, 当前 CsPbI₂Br 材料的实验值已达理论值 (1.61 eV) 的 85%, 这表明了采用单吸收层对于提升 V_{OC} 已出现瓶颈 [69]. 采用 DPHJ 策略理论上可将 CsPbI₂Br 单结太阳能电池 V_{OC} 提升至 1.46 V (提升 0.11 V), 并且可以有效地增强太阳能电池的 EQE 且促进载流子输运从而提升顶电池的 J_{SC} . 值得注意的是, 叠层太阳能电池的总 V_{OC} 上限由顶电池的 V_{OC} 主导 (贡献值大于 65%) [8,13,59,62]. 采用 DPHJ 策略可以显著提升顶电池的 V_{OC} 和 J_{SC} , 进而提升叠层太阳能电池整体的极限性能. 本研究结果优于目前 CsPbI₂Br 单结和全钙钛矿叠层太阳能电池的 V_{OC} 和 PCE 的实验值 (图 4(b)). 此外, 现阶段关于叠层太阳能电池

的研究更多地集中在材料和界面的优化上, 而本工作从吸收层结构的角度作为切入点, 为设计开发高性能全钙钛矿叠层太阳能电池提供了理论依据与新的视角, 不仅表明了能带工程在叠层电池中的有效应用, 更为全钙钛矿多结太阳能电池的吸收层优化提供了普适性设计思路, 有望推动全钙钛矿叠层太阳能电池效率进一步提升.

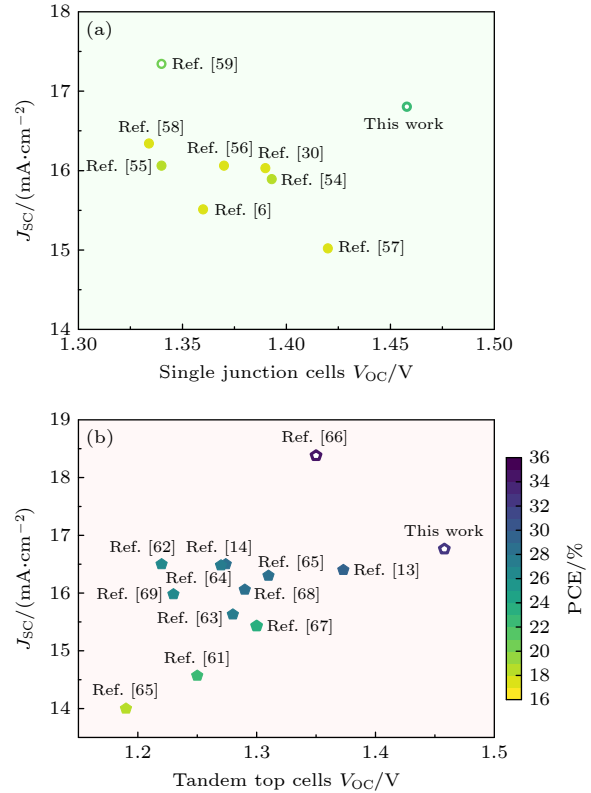


图 4 (a) 本工作与已经报道的 CsPbI₂Br 钙钛矿单结太阳能电池开路电压与效率对比图; (b) 本工作与全钙钛矿叠层太阳能电池顶电池开路电压与效率对比图 (实心点表示实验结果, 空心点为模拟结果)

Fig. 4. Performance benchmarking of this work: (a) Comparison of V_{OC} and PCE between this work and previously reported perovskite single-junction solar cells; (b) comparison of V_{OC} of the top subcell and PCE in this work with those of all-perovskite tandem solar cells reported in the literature. (Solid symbols: experimental records; open symbols: simulated values).

4 结 论

本文提出了 DPHJ 策略, 构建了结构为 glass/ITO/SnO₂/CsPbI₂Br/CsPbIBr₂/spiro-OMeTAD/ITL/PCBM/CsSnI₃/NiO_x/Au 的全钙钛矿叠层太阳能电池. 采用 DPHJ 策略的叠层太阳能电池协同实现出色的 V_{OC} (2.25 V) 和 J_{SC} (16.76 mA·cm⁻²),

PCE 达到 32.47%, 优于目前全钙钛矿叠层太阳能电池的实验 PCE 值. PCE 的显著提升可归因于双吸收层的引入增强了对光的吸收, 并且形成了能带弯曲, 诱导产生额外的内建电场, 促进了载流子输运, 抑制了界面和吸收层内部的非辐射复合. 实验表明, DPHJ 薄膜比 CsPbI₂Br 薄膜具有更好的光、热稳定性, 这有利于制备长效稳定的太阳能电池. DPHJ 策略从吸收层结构的设计出发, 为进一步提升全钙钛矿叠层太阳能电池效率和稳定性提供新的视角和理论指导, 为全钙钛矿多结电池的吸收层优化提供了普适性设计思路, 有望推动全钙钛矿叠层太阳能电池效率进一步提升.

参考文献

- [1] Jiang Q, Zhu K 2024 *Nat. Rev. Mater.* **6** 399
- [2] Zhang Z, Wang X, Yan Q, Yuan X, Lu Y, Cao H, He D, Jiang Z, Xu R, Chen T, Ma Z, Song H, Hong F, Xu F 2024 *Sol. RRL* **8** 2400216
- [3] Jiang B, Chen S, Cui X, Hu Z, Li Y, Zhang X, Wu K, Wang W, Jiang Z, Hong F, Ma Z, Zhao L, Xu F, Xu R, Zhan Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 246801 (in Chinese) [蒋泵, 陈思良, 崔晓磊, 胡紫婷, 李跃, 张笑铮, 吴康敬, 王文贞, 蒋最敏, 洪峰, 马忠权, 赵磊, 徐飞, 徐闰, 詹义强 2019 *物理学报* **68** 246801]
- [4] Khan F, Rezgui B D, Khan M T, Al-Sulaiman F 2022 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **165** 112553
- [5] Kim J, Lee H, Lee Y, Kim J 2024 *ChemSusChem* **17** e202400945
- [6] Bai Y, Tian R, Sun K, Liu C, Lang X, Yang M, Meng Y, Xiao C, Wang Y, Lu X, Wang J, Pan H, Song Z, Zhou S, Ge Z 2024 *Energy Environ. Sci.* **17** 8557
- [7] Xie G, Li H, Wang X, Fang J, Lin D, Wang D, Li S, He S, Qiu L 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2308794
- [8] Liu Z, Lin R, Wei M, Yin M, Wu P, Li M, Li L, Wang Y, Chen G, Carnevali V, Agosta L, Slama V, Lempesis N, Wang Z, Wang M, Deng Y, Luo H, Gao H, Rothlisberger U, Zakeeruddin S M, Luo X, Liu Y, Grätzel M, Tan H 2025 *Nat. Mater.* **24** 252
- [9] Zou F, Duan C, Lin Z, Zhang Z, Xu S, Chen C, Chen J, Li J, Zou S, Ding L, Luo H, Yan K 2024 *Chem. Eng. J.* **491** 152118
- [10] Chu X, Ye Q, Wang Z, Zhang C, Ma F, Qu Z, Zhao Y, Yin Z, Deng H X, Zhang X, You J 2023 *Nat. Energy* **8** 372
- [11] Patil J V, Mali S S, Hong C K 2024 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2408721
- [12] Zhang Z, Yuan X, Lu Y, He D, Yan Q, Cao H, Hong F, Jiang Z, Xu R, Ma Z, Song H, Xu F 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 098803 (in Chinese) [张子发, 袁翔, 鹿颖申, 何丹敏, 严全河, 曹浩宇, 洪峰, 蒋最敏, 徐闰, 马忠权, 宋宏伟, 徐飞 2024 *物理学报* **73** 098803]
- [13] Duan C, Zhang K, Peng Z, Li S, Zou F, Wang F, Li J, Zhang Z, Chen C, Zhu Q, Qiu J, Lu X, Li N, Ding L, Brabec C J, Gao F, Yan K 2025 *Nature* **637** 1111
- [14] Lu Y, He D, Yuan X, Yan Q, Shu X, Hu Z, Zhang Z, Liu Z, Jiang Z, Xu R, Wang W, Ma Z, Chen T, Xu H, Xu F, Hong F, Song H 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2413507
- [15] Xu H, Guo Z, Chen P, Wang S 2024 *Chem. Commun.* **60** 12287
- [16] Sha W E I, Wang X Y, Chen W C, Fu Y H, Zhang L J, Tian L, Lin M S, Jiao S D, Xu T, Sun T G, Liu D X 2025 *Chin. Phys. B* **34** 018801
- [17] Liu X, Li J, Liu Z, Tan X, Sun B, Xi S, Shi T, Tang Z, Liao G 2020 *Electrochimica Acta* **330** 135266
- [18] Zou C, Zheng J, Chang C, Majumdar A, Lin L Y 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900558
- [19] Roy R, Byranvand M M, Zohdi M R, et al. 2025 *Energy Environ. Sci.* **18** 1920
- [20] Wang Y, Li J, Chen Q, Liu W, Gao Z, Fu Y, Liu Q, He D, Li Y 2023 *ACS Appl. Energy Mater.* **6** 4584
- [21] Sittinger V, Schulze P S C, Messmer C, Pflug A, Goldschmidt J C 2022 *Opt. Express* **30** 37957
- [22] Steirer K X, Ndione P F, Widjonarko N E, Lloyd M T, Meyer J, Ratcliff E L, Kahn A, Armstrong N R, Curtis C J, Ginley D S, Berry J J, Olson D C 2011 *Adv. Energy Mater.* **1** 813
- [23] Wang N, Zhou Y, Ju M G, Garces H F, Ding T, Pang S, Zeng X C, Padture N P, Sun X W 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1601130
- [24] Stewart A W, Bouich A, Soucase B M 2021 *J. Mater. Sci.* **56** 20071
- [25] Wang J, Zhao P, Hu Y, Lin Z, Su J, Zhang J, Chang J, Hao Y 2021 *Sol. RRL* **5** 2100121
- [26] Rahman M S, Miah S, Marma M S W, Ibrahim M 2020 2020 *IEEE Reg. 10 Conf. Cox'sBazar, Bangladesh*, February 7–9, 2019 p140
- [27] Chen W, Li D, Chen S, Liu S, Shen Y, Zeng G, Zhu X, Zhou E, Jiang L, Li Y, Li Y 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 2000851
- [28] Yuan Y, Yan G, Hong R, Liang Z, Kirchartz T 2022 *Adv. Mater.* **34** 2108132
- [29] Li Y, Zhang Y, Zhu P, Li J, Wu J, Zhang J, Zhou X, Jiang Z, Wang X, Xu B 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2309010
- [30] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, Krieg F, Caputo R, Hendon C H, Yang R X, Walsh A, Kovalenko M V 2015 *Nano Lett.* **15** 3692
- [31] Zhuang J, Wei Y, Luan Y, Chen N, Mao P, Cao S, Wang J 2019 *Nanoscale* **11** 14553
- [32] Ozturk T, Akman E, Shalan A E, Akin S 2021 *Nano Energy* **87** 106157
- [33] Han Y, Zhao H, Duan C, Yang S, Yang Z, Liu Z, Liu S (Frank) 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1909972
- [34] Meng L, Wei Z, Zuo T, Gao P 2020 *Nano Energy* **75** 104866
- [35] Lin R, Wang Y, Lu Q, et al. 2023 *Nature* **620** 994
- [36] Tress W, Petrich A, Hummert M, Hein M, Leo K, Riede M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 063301
- [37] Liu M, Wan Q, Wang H, Carulli F, Sun X, Zheng W, Kong L, Zhang Q, Zhang C, Zhang Q, Brovelli S, Li L 2021 *Nat. Photonics* **15** 379
- [38] Jiang B, Li Y, Zhu J, Hu Z, Zhou X, Zhang Y, Gao M, Wang W, Jiang Z, Ma Z, Zhao L, Chen T, Xu Z, Xu H, Xu F, Xu R, Hong F 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 072104
- [39] Yang Z, Wang M, Qiu H, Yao X, Lao X, Xu S, Lin Z, Sun L, Shao J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1705908
- [40] Dai J, Zheng H, Zhu C, Lu J, Xu C 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 4408
- [41] Zeng Q, Zhang X, Liu C, Feng T, Chen Z, Zhang W, Zheng W, Zhang H, Yang B 2019 *Sol. RRL* **3** 1800239
- [42] Blancon J C, Tsai H, Nie W, et al. 2017 *Science* **355** 1288
- [43] Li C, Cao Q, Wang F, Xiao Y, Li Y, Delaunay J J, Zhu H 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 4981
- [44] Gregg B A, Hanna M C 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3605
- [45] Jin B, Zuo N, Hu Z Y, Cui W, Wang R, Van Tendeloo G,

- Zhou X, Zhai T 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2006166
- [46] Wright A D, Verdi C, Milot R L, Eperon G E, Pérez-Osorio M A, Snaith H J, Giustino F, Johnston M B, Herz L M 2016 *Nat. Commun.* **7** 11755
- [47] Bischak C G, Hetherington C L, Wu H, Aloni S, Ogletree D F, Limmer D T, Ginsberg N S 2017 *Nano Lett.* **17** 1028
- [48] Hoke E T, Slotcavage D J, Dohner E R, Bowring A R, Karunadasa H I, McGehee M D 2015 *Chem. Sci.* **6** 613
- [49] Ji R, Zhang Z, Hofstetter Y J, Buschbeck R, Hänisch C, Paulus F, Vaynzof Y 2022 *Nat. Energy* **7** 1170
- [50] Mali S S, Patil J V, Shao J Y, Zhong Y W, Rondiya S R, Dzade N Y, Hong C K 2023 *Nat. Energy* **8** 989
- [51] Xiao H, Zuo C, Yan K, Jin Z, Cheng Y, Tian H, Xiao Z, Liu F, Ding Y, Ding L 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2300738
- [52] Shan S, Xu C, Wu H, Niu B, Fu W, Zuo L, Chen H 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2203682
- [53] Liu X, Lian H, Zhou Z, Zou C, Xie J, Zhang F, Yuan H, Yang S, Hou Y, Yang H G 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2103933
- [54] Guo Z, Jena A K, Takei I, Ikegami M, Ishii A, Numata Y, Shibayama N, Miyasaka T 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2103614
- [55] Mali S S, Patil J V, Shinde P S, de Miguel G, Hong C K 2021 *Matter* **4** 635
- [56] Ahmad K, Ahmad Khan R, Shakhawat Hossain M, Sonic M M R 2024 *ChemistrySelect* **9** e202401827
- [57] Duan Q, Ji J, Hong X, Fu Y, Wang C, Zhou K, Liu X, Yang H, Wang Z Y 2020 *Sol. Energy* **201** 555
- [58] Karthick S, Velumani S, Bouclé J 2020 *Sol. Energy* **205** 349
- [59] Lin R, Xu J, Wei M, Wang Y, Qin Z, Liu Z, Wu J, Xiao K, Chen B, Park S M, Chen G, Atapattu H R, Graham K R, Xu J, Zhu J, Li L, Zhang C, Sargent E H, Tan H 2022 *Nature* **603** 73
- [60] Chen J, Du J, Cai J, Ouyang B, Li Z, Wu X, Tian C, Sun A, Zhuang R, Wu X, Chen C, Cen T, Li R, Xue T, Zhao Y, Zhao K, Chen Q, Chen C C 2025 *ACS Energy Lett.* **10** 1117
- [61] Pan Y, Wang J, Sun Z, et al. 2024 *Nat. Commun.* **15** 7335
- [62] Li M, Yan J, Zhang A, Zhao X, Yang X, Yan S, Ma N, Ma T, Luo D, Chen Z, Li L, Li X, Chen C, Song H, Tang J 2025 *Joule* **9** 101825
- [63] Hu H, Pan T, Singh R, Nejand B A, Paetzold U W 2025 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17** 7804
- [64] Wang W, Yu G, Attique S 2023 *Sol. RRL* **7** 2201064
- [65] Xie Z, Zhang S, Chen S, Pei Y, Li L, Yang J, Fu G, Wu P 2025 *Chem. Eng. J.* **506** 159788
- [66] Xie Z, Chen S, Pei Y, Li L, Zhang S, Wu P 2024 *Chem. Eng. J.* **482** 148638
- [67] Moradbeigi M, Razaghi M 2024 *Renewable Energy* **220** 119723
- [68] Rajagopal A, Yang Z, Jo S B, Braly I L, Liang P W, Hillhouse H W, Jen A K Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702140
- [69] Lim E L, Yang J, Wei Z 2023 *Energy Environ. Sci.* **16** 862

Dual-absorption-layer heterojunction strategy for enhancing photovoltaic performance of all-perovskite tandem solar cell*

YUAN Xiang¹⁾ ZHANG Zifa¹⁾ WANG Mingji¹⁾ HE Danmin¹⁾
 LU Yingshen¹⁾ HONG Feng¹⁾ JIANG Zuimin²⁾ XU Run³⁾
 WANG Yingmin^{4)†} MA Zhongquan¹⁾ SONG Hongwei¹⁾ XU Fei^{1)‡}

1) (Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors, Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

2) (State Key Laboratory of Surface Physics, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

3) (Department of Electronic Information Materials, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

4) (School of Instrument Science and Optoelectronic Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(Received 22 March 2025; revised manuscript received 22 April 2025)

Abstract

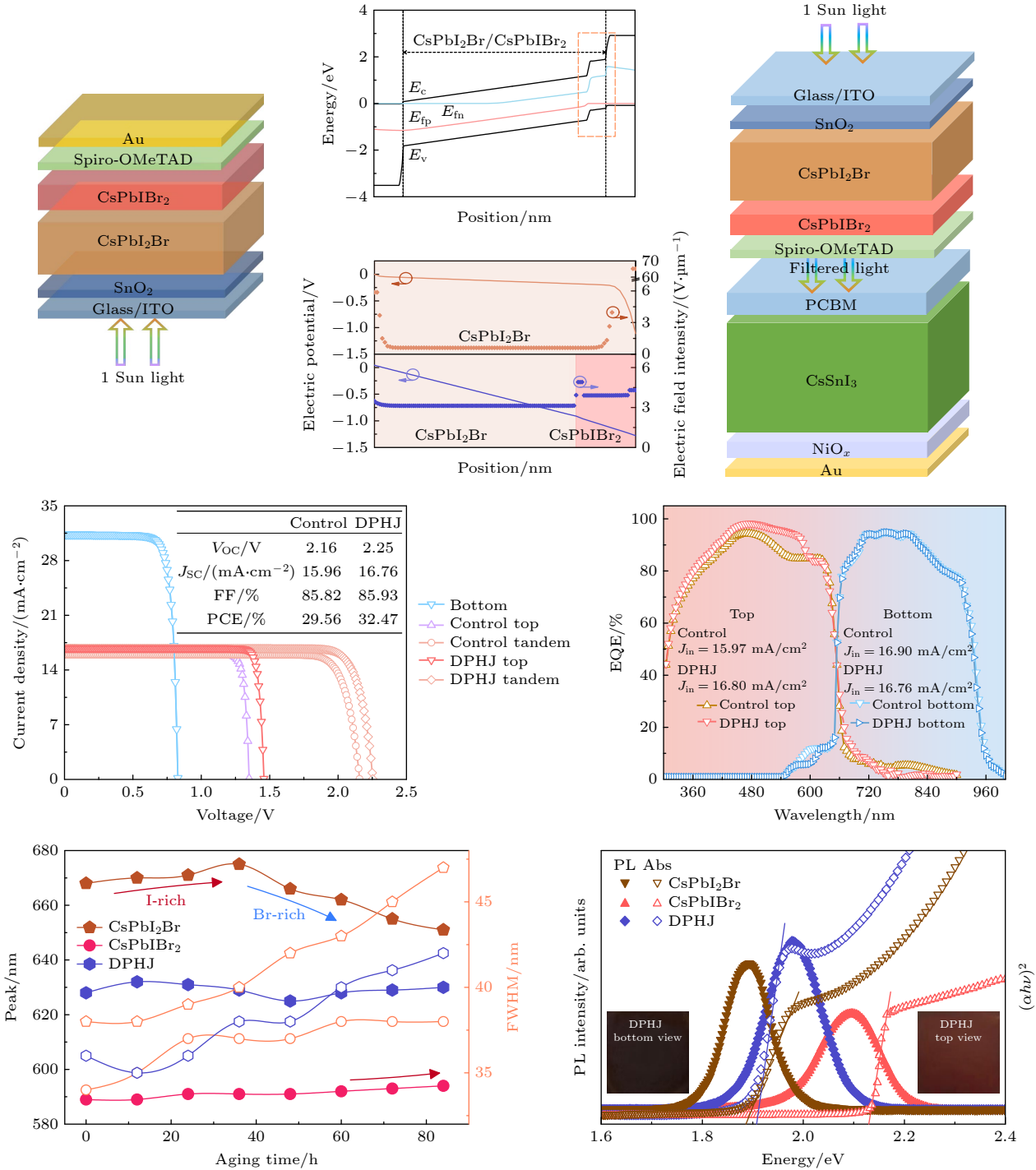
Organic cations in hybrid organic-inorganic perovskite solar cells are susceptible to decomposition under high temperatures and ultraviolet light, leading their power conversion efficiency (PCE) to decrease. All-inorganic perovskite solar cells exhibit both high PCE and superior photothermal stability, making them

* Project supported by the National Key Research and Development Project of China (Grant No. 2024YFA1209500), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62350054, 12175131, 12374379), the Shangrao Technology Project, China (Grant No. 2022A004), and the Key Research and Development Project of Jiangxi Province, China (Grant Nos. 20223BBE51026, 20232BBE50035).

† Corresponding author. E-mail: wym@nchu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: feixu@shu.edu.cn

promising candidates for single-junction and tandem photovoltaic applications. The mixed-halide perovskite CsPbI₂Br has received much attention as a top cell in semi-transparent and tandem solar cells due to its excellent thermal stability and suitable bandgap (1.90 eV). Although the PCE of CsPbI₂Br-based solar cells is approaching its theoretical limit, the energy loss caused by non-radiative recombination remains a major barrier to further improving performance. This non-radiative recombination is mainly caused by inadequate band alignment between the absorption layer and the transport layer, resulting in the loss of open-circuit voltage (V_{OC}) and decrease of short-circuit current density (J_{SC}). Two-dimensional perovskite passivation formed through solution processing can mitigate interfacial recombination, but it can also impede efficient charge transport. Constructing three-dimensional perovskite structures not only provides an effective solution to these



limitations but also enhances sunlight absorption and facilitates carrier transport. In this study, we propose a dual-absorption-layer perovskite heterojunction (DPHJ) strategy, which involves integrating a staggered type-II perovskite heterojunction (p-pCsPbI₂Br-CsPbIBr₂) into the absorption layer of the top cell in an all-perovskite tandem solar cell. The simulation result indicates that stacking a 100-nm-thick CsPbIBr₂ layer atop a 300-nm-thick CsPbI₂Br layer greatly enhances the PCE of the single-junction device from 19.46% to 22.29%. This improvement is mainly attributed to band bending at the CsPbI₂Br/CsPbIBr₂ interface, which enhances the built-in electric field, facilitates carrier transport, and suppresses non-radiative recombination within the absorption layer. Compared with the tandem solar cell utilizing a single-absorption-layer CsPbI₂Br top cell, the DPHJ-based tandem solar cell significantly increases V_{OC} from 2.16 to 2.25 V and J_{SC} from 15.96 to 16.76 mA·cm⁻². As a result, the DPHJ-based tandem solar cell achieves a high theoretical PCE of 32.47%. In addition, the DPHJ-based tandem solar cell exhibits a significantly enhanced external quantum efficiency in a wavelength range of 500–580 nm, which can be attributed to the band-edge absorption of CsPbIBr₂. This enhanced absorption generates more photogenerated carriers, thereby significantly improving the J_{SC} . The V_{OC} and PCE values in this study exceed those experimentally reported values of current CsPbI₂Br single-junction and all-perovskite tandem solar cells. Compared with the single-layer CsPbI₂Br ($E_2 = 101.9$ meV, electron-phonon coupling strength $\gamma_{ac} = 1.2 \times 10^{-2}$, $\gamma_{LO} = 6.9 \times 10^3$), the double-absorption-layer film exhibits a high exciton binding energy ($E_2 = 110.7$ meV) and reduced electron-phonon coupling strength ($\gamma_{ac} = 1.1 \times 10^{-2}$, $\gamma_{LO} = 6.3 \times 10^3$), which helps suppress phase segregation and enhance both optical and thermal stability, which is favorable for fabricating long-term stable all-perovskite tandem solar cells. This work provides new ideas and theoretical guidance for improving the efficiency and stability of all-perovskite tandem solar cells. In addition, it also proposes a universal design concept for optimizing absorption layers in all-perovskite multijunction cells, which is expected to further advance the research in this field.

Keywords: heterojunction, perovskite, tandem solar cell

PACS: 88.40.H-, 88.40.J-, 81.15.-z, 81.15.Aa

DOI: [10.7498/aps.74.20250372](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250372)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250372](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250372)

双吸收层钙钛矿异质结策略提升全钙钛矿叠层太阳电池的光伏性能

袁翔 张子发 王明吉 何丹敏 鹿颖申 洪峰 蒋最敏 徐闰 王应民 马忠权 宋宏伟 徐飞

Dual-absorption-layer heterojunction strategy for enhancing photovoltaic performance of all-perovskite tandem solar cell

YUAN Xiang ZHANG Zifa WANG Mingji HE Danmin LU Yingshen HONG Feng JIANG Zuimin
XU Run WANG Yingmin MA Zhongquan SONG Hongwei XU Fei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 148802 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250372

CSTR: 32037.14.aps.74.20250372

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250372>

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

钙钛矿/硅异质结叠层太阳电池: 光学模拟的研究进展

Perovskite/silicon heterojunction tandem solar cells: Advances in optical simulation

物理学报. 2021, 70(5): 057802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201585>

钙钛矿基三结叠层太阳电池的研究进展

Research progress of perovskite-based triple-junction tandem solar cells

物理学报. 2024, 73(24): 248802 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241187>

迈向效率大于30%的钙钛矿/晶硅叠层太阳能电池技术的研究进展

Research progress of perovskite/crystalline silicon tandem solar cells with efficiency of over 30%

物理学报. 2023, 72(5): 058801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222019>

基于Ga_N/(BA)₂PbI₄异质结的自供电双模式紫外探测器

Self-powered dual-mode UV detector based on Ga_N/(BA)₂PbI₄ heterojunction

物理学报. 2024, 73(6): 067301 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231698>

基于SnO₂:DPEPO混合电子传输层的钙钛矿太阳能电池性能研究

Performance of perovskite solar cells based on SnO₂:DPEPO hybrid electron transport layer

物理学报. 2024, 73(19): 198401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240827>

影响钙钛矿/异质结叠层太阳能电池效率及稳定性的关键问题与解决方法

Key issues and solutions affecting efficiency and stability of perovskite/heterojunction tandem solar cells

物理学报. 2024, 73(8): 088801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231977>