光电器件

DOI: 10.16818/j.issn1001－5868.20250703001

基于双钙钛矿的高透过率透明光伏器件

刘罡宏*

（重庆大学 光电技术与系统教育部重点实验室，重庆 400044）

摘 要： 透明光伏器件可以对太阳光谱中不同成分进行选择性吸收，从而在维持器件透明性的条件下产生光伏效应，当前已有大量研究报道将多晶硅及钙钛矿材料应用于透明光伏器件。然而，传统多晶硅和钙钛矿材料的窄带隙特性使得所制备的透明光伏器件无法达到最高透明度，进而难以进行多功能系统集成。文章引入非铅双钙钛矿（$Cs_2AgBiBr_6$）作为透明太阳能电池的光吸收层，实现了具有紫外光吸收能力的透明光伏器件。在器件制备过程中，通过引入低压后处理步骤成功制备出高质量、低雾度以及高透过率的$Cs_2AgBiBr_6$多晶薄膜，利用该薄膜制备得到的透明光伏器件，平均可见透过率达到73%，光电转换效率达到1.56%，有效实现了透明光伏器件透过率与能量转换效率的平衡。

关键词： 双钙钛矿；太阳能电池；能量采集

中图分类号： TN21 **文章编号：** 1001－5868(2025)04－0602－06

High-Transmittance Transparent Photovoltaic Devices Based on Double Perovskites

LIU Ganghong

(Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Systems (Ministry of Education), Chongqing University, Chongqing 400044, CHN)

Abstract: Transparent photovoltaic (TPV) devices can selectively absorb specific components of the solar spectrum to produce a photovoltaic effect while maintaining the overall transparency of the device. Many studies have employed perovskites in TPV devices to achieve multifunctional systems. However, the narrow bandgap and sharp absorption edge of typical polycrystalline silicon and conventional perovskites hinder them from reaching the high levels of transparency required for aesthetic appeal and architectural integration. In this study, double perovskites with wide and indirect bandgap characteristics were introduced to fabricate TPV devices with long-term stability. During device preparation, we successfully fabricated high-quality $Cs_2AgBiBr_6$ polycrystalline thin films with low haze and high transparency by incorporating low-pressure post-processing steps. Subsequently, the device parameters were systematically optimized. The fully optimized devices exhibited a power conversion efficiency (PCE) of 1.56% and an average visible transmittance (AVT) of 73%, achieving a balance between power conversion capability and optical transparency.

Key words: double perovskite; solar cells; energy harvesting

0 引言

物联网技术硬件系统需要能够脱离外加供电而长时间运作，这推动了其向小型化、轻量化以及易于集成环境能量采集的方向发展。在太阳能、振

收稿日期：2025－07－03.

基金项目：重庆市自然科学基金项目（CSTB2023NSCQ-BHX0197）；中国博士后科学基金（2023MD734241）.

* **通信作者：**刘罡宏

动机械能、热能及电磁辐射能等多种环境能源中，太阳能因其分布广泛、能量密度高而备受关注[1]。

然而，已产业化的晶体硅光伏技术受限于原材料晶体硅高密度、不透明（纯黑色）特性，难以满足物联网器件对集成度与外观的需求。透明光伏（Transparent Photovoltaic，TPV）技术作为一种新兴方案，可在保持器件整体透光性的基础上进行光伏发电。其工作原理是对太阳光不同波段的选择性吸收：通过吸收紫外光（$\lambda < 380$ nm）与红外光（$\lambda > 900$ nm）进行光伏效应[2-4]，而允许可见光（380 nm $\leqslant \lambda \leqslant$ 900 nm）透过，从而使得器件可以在保持透明外观的基础上进行光伏发电。

TPV器件的光响应能力主要由其中的光吸收材料决定，目前研究提出的光吸收材料主要包括金属氧化物[2]、有机化合物[3-4]以及有机无机杂化钙钛矿[5]等。其中，钙钛矿是目前发展最为迅速的光吸收材料，但该材料含有剧毒铅元素，阻碍了其大范围应用[6]。而非铅双钙钛矿（$Cs_2AgBiBr_6$）作为一种低毒性材料，目前已应用于太阳能电池、光电探测器及光催化等领域[7]。

本文将$Cs_2AgBiBr_6$引入作为透明太阳能电池器件的光吸收层，成功制备出具有紫外吸收能力的TPV器件。首先，引入低压后处理工艺，制备出高质量、低雾度及高透过率的$Cs_2AgBiBr_6$多晶薄膜；然后，通过对器件参数的系统优化，最终制备出光电转换效率达1.56%、平均可见光透过率达73%的透明光伏器件，有效平衡了透光性与能量转换效率。

1　理论分析

TPV器件的评价指标[8]主要包括：

（1）光电转换效率（Power Conversion Efficiency，PCE），定义为器件输出电功率与入射光功率的比值，以衡量器件产生电能的能力。

（2）平均可见透过率（Average Visible Transmission，AVT），衡量器件的可见光透过率，其定义式为：

$$AVT=\frac{\sum_{\lambda=380}^{\lambda=780}T(\lambda)D_\lambda V(\lambda)\Delta\lambda}{\sum_{\lambda=380}^{\lambda=780}D_\lambda V(\lambda)\Delta\lambda} \tag{1}$$

式中，λ为入射光波长，$T(\lambda)$为器件透过率函数，D_λ代表标准光源D65的能量在光谱上的相对强度分布（ISO/CIE 10526），$V(\lambda)$代表国际上光度测定用标准观测者所定义的人眼光响应函数（ISO/CIE 10527），$\Delta\lambda$表示波长的微小差值。

TPV器件需要同时兼顾高光电转换效率与高平均可见光透过率。其主要影响参数为吸光材料的禁带宽度E_g：过宽的E_g会导致器件可利用的光谱范围太小，从而无法得到较高的光电转换效率；而较窄的E_g则会使得器件对可见光存在吸收作用，从而降低平均可见光透过率。因此，选择合适的吸光材料是实现高性能TPV器件的前提[9]。

1.1　基于直接带隙材料的TPV器件理论分析

首先，从理论模型上对TPV器件中半导体吸光材料的选择进行分析。将直接带隙材料看做一个理想的吸收体，其吸收曲线是一个阶跃函数，能量高于带隙能量的光子全部被吸收，即吸收率为100%，透过率为0%，而能量低于带隙能量的光子则全部能透过，即吸收率为0%，透过率为100%，并忽略界面上光的反射与散射损失。通过肖特基-奎赛尔模型理论，可计算基于其上的TPV器件可发生的最大光电流J_{sc}，计算式为：

$$J_{sc}=q\int_0^{hc/E_g}\Phi_{AM1.5}(\lambda)\mathrm{d}\lambda \tag{2}$$

式中，q为电子带电量，h为普朗克常量，c为真空中光速，$\phi_{AM1.5}(\lambda)$表示标准AM1.5太阳光的能流密度谱分布。将相应参数代入，即可得到器件光电流的理论极限值与材料禁带宽度之间的函数关系，如图1所示。该图线的形貌非常接近于直线，表明光生电流的理论极限值随材料带隙对应的波长值几乎成线性增长的趋势。

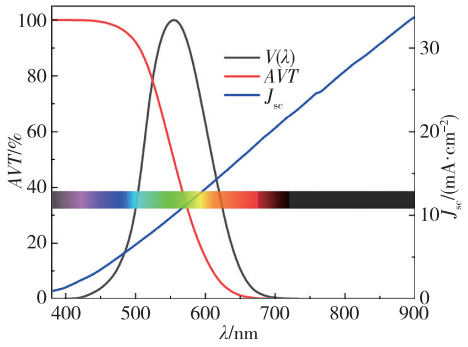


图1　基于直接带隙半导体材料的TPV器件的AVT以及J_{sc}的理论极限值与带隙能量对应光波长的函数关系

在公式（1）中，将相关参数标准代入，并同样将透过率谱$T(\lambda)$视为阶跃函数，可以得到AVT对于禁带宽度的函数关系，结果同样如图1所示。从图中可知，99%的AVT值要求TPV器件可透过光波

长小于420 nm，即需要吸光层材料的带隙值大于2.9 eV，否则器件AVT将大幅减小。因此，可认为E_g=2.9±0.1 eV的半导体材料比较适合制备TPV器件。尽管带隙值处于该范围内的材料相对丰富，但吸光材料的选取还需要兼顾稳定性、载流子传输能力及制备成本等关键性能。因此，对材料带隙值的严格限制，叠加其他要求，将显著缩小实际可用的候选材料范围，从而严重阻碍TPV技术的发展。

1.2 基于间接带隙材料的TPV器件理论分析

上述计算是基于直接带隙材料的假设下进行的，即吸收系数在带隙附近发生阶跃性变化。而对于间接带隙材料，其吸收系数在带隙附近是平缓连续变化，此时对最大光电流J_{sc}及AVT值的计算结果则会有所不同。首先，确定某个间接带隙材料的吸收光谱曲线需要定义一些参量，这里吸收曲线沿用经典吸收体模型[10]，其中含有两个参量：(1)带隙波长$\lambda_{Bandgap}$，对应于吸收值从0开始上升的位置；(2)截止波长λ_{Cutoff}，定义为吸收值达到1.0，即透射率为10%时对应的波长值。图2给出了固定间接带隙值为2.07 eV，截止波长与带隙波长差值$\Delta\lambda$(=$\lambda_{Bandgap}-\lambda_{Cutoff}$)为50，100，150以及200 nm时的材料吸收曲线$A(\lambda)$。当截止波长等于带隙波长($\Delta\lambda$=0)时，材料成为直接带隙，因此直接带隙可以看作是间接带隙的一种特例。而当截止波长离带隙波长越远，即两者间差值$\Delta\lambda$越大时，吸收曲线的抬升则越平缓，从而使得材料在全光谱的吸收率下降，AVT上升。

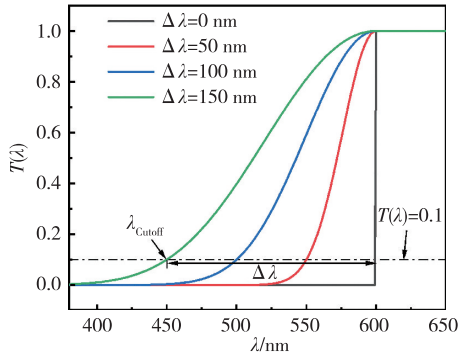
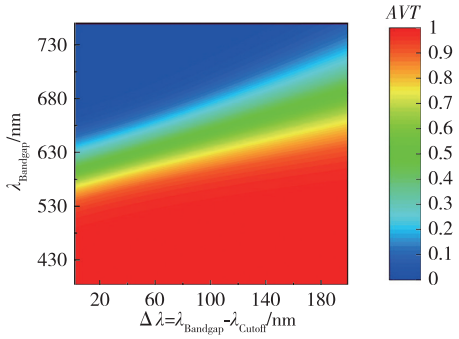
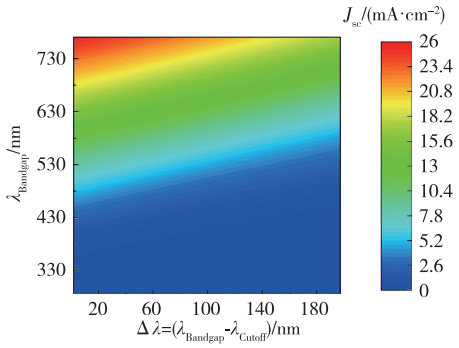


图2 经典吸收体模型下的间接带隙材料的透过率曲线

将以上吸收曲线分别代入公式(1)与(2)，可得到基于间接带隙材料的TPV器件可取得的最大J_{sc}及AVT。图3(a)给出AVT理论极限，图3(b)则给出光电流J_{sc}的理论极限。当拥有同样禁带宽度时，间接带隙材料在带边区域的吸收率虽然更低，但透过率更高，因此基于后者的TPV器件光电流会下降，但AVT会上升。例如，本研究中使用的$Cs_2AgBiBr_6$材料，其E_g=2.0 eV，若为直接带隙，TPV器件最高只能达到约16%的AVT。但$Cs_2AgBiBr_6$的截止波长达420 nm，基于该材料的TPV器件可拥有91%的AVT理论极限值，从而满足TPV器件的需求。以上结果表明，间接带隙材料，如$Cs_2AgBiBr_6$能够应用于TPV器件。



(a) AVT理论极限



(b) 光电流J_{sc}理论极限

图3 基于间接带隙半导体材料的透明光伏器件所能取得的AVT和光电流理论极限

2 实验方法

基于$Cs_2AgBiBr_6$材料的TPV器件制备分为以下步骤：

(1)基底清洗：ITO玻璃基底先后于去离子水、丙酮、丙醇中进行超声波清洗，每种溶液的清洗时间均为30 min；

(2)电子传层制备：将SnO_2胶体分散液旋转涂覆于ITO基底之上，转速为3 000 rpm，旋转时间为30 s，完成后置于温度为130℃加热台上进行30 min退火处理；

(3)吸光层沉积：将212 mg CsBr(1 mmol)，94 mg AgBr(0.5 mmol)以及224 mg $BiBr_3$(0.5 mmol)溶解于1 mL DMSO溶剂中。所得溶液旋涂于SnO_2薄膜之上，旋涂转速为2 000 rpm，旋涂

时间为 7～10 s，旋涂完成后将薄膜置于低压腔中进行真空处理，待形成淡黄色透明膜层后取出器件，置于 270℃加热台退火 10 min 后，即可形成黄色 $Cs_2AgBiBr_6$ 薄膜；

(4)空穴传输层(Hole Transport Layer，HTL)制备：将 0.074 mmol Spiro-OMeTAD，1.81 mmol Li-TFSI 以及 1.81 mmol tBP 溶解于 1 mL 氯苯中。待溶液澄清后，旋涂于 $Cs_2AgBiBr_6$ 薄膜上，旋涂转速设置为 4 000 rpm，时间为 30 s；

(5)电极制备：厚度为 7 nm 的 MoO_3 薄膜通过真空热蒸镀的方式沉积于 HTL 上方。若需制备的是常规不透光器件，则在 MoO_3 上方同样蒸镀一层厚度为 60 nm 的金属银电极；若需制备透明器件，则通过溅射沉积氧化铟锡(ITO)于 MoO_3 膜层上方。

3　实验结果

3.1　$Cs_2AgBiBr_6$ 多晶薄膜的沉积

传统 $MAPbI_3$ 钙钛矿以及 $Cs_2AgBiBr_6$ 薄膜的沉积方法是溶液一步旋涂法[11-12]，即将前驱液滴加于基底上进行旋转涂覆，旋涂完成后进行再退火操作，完成薄膜沉积。但由于前驱液中溶质的低溶解度以及低结晶速率，基于一步法制备得到的 $Cs_2AgBiBr_6$ 薄膜往往具有较高的表面粗糙度，其伏度均方根(Rough Mean Square，RMS)大于 20 nm(如图 4)，不利于其中产生的光生载流子在传输层界面的分离与传输。同时薄膜展现出较高的雾度，引起光在界面上的散射，从而大幅降低器件的 AVT 值。因此，需要开发新的薄膜沉积方法，以制备表面更为平整且雾度较低的 $Cs_2AgBiBr_6$ 薄膜。

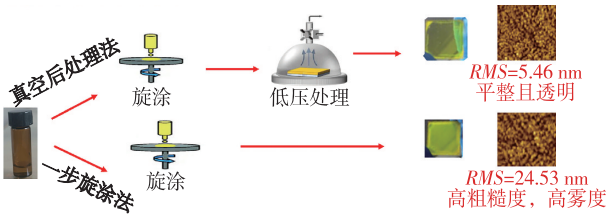


图 4　真空后处理法以及传统一步旋涂法流程示例和基于此制备得到的 $Cs_2AgBiBr_6$ 薄膜的光学照片以及原子力显微镜图像

考虑到低气压可以加快溶剂挥发速率[13]，本工作采用一种低压后处理工艺来制备 $Cs_2AgBiBr_6$ 薄膜。首先同样将前驱液旋涂于 ITO/SnO_2 基底之上，待旋转台停转之后，迅速将器件置于一密闭容器中，容器仅与抽气泵相连接。器件放入后即开始进行真空处理，在低压环境下，溶剂得到加速挥发，从而促进了溶质的析出以及结晶[14]。随着腔内压强逐渐降低，可以清晰看到薄膜由浑浊逐渐变澄清透明，结束低压处理过程后将器件置于热台上进行退火，就可以得到如图 4 所示的平整且透明的 $Cs_2AgBiBr_6$ 薄膜。

3.2　TPV 器件的优化与测试

TPV 器件的结构框架为底电极/空穴(电子)传输层/光吸收层/电子(空穴)传输层/顶电极，目前 $Cs_2AgBiBr_6$ 光伏器件多采用金属银作为顶电极，难以满足 TPV 器件对可见光透过的要求。因此，有必要重新设计器件结构。本工作中器件的所有功能层都采用可见光透明材料来制备[15]，如图 5 所示为透明太阳能电池的器件结构。首先，在 ITO/玻璃基底上通过溶液旋涂的方式沉积一薄层 SnO_2(厚度约为 20 nm)作为器件的电子传输层。而空穴传输材料选用的是目前发展较成熟的 Spiro-OMeTAD，其对于可见光也具备良好的透过率[16]。器件顶电极采用透明电极氧化铟锡来制备，氧化铟锡通过磁控溅射的方式沉积。

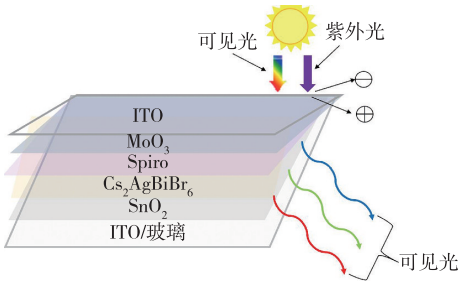


图 5　紫外吸收透明太阳能电池器件结构

器件结构确定后，通过结构参数的优化以进一步提升 TPV 器件的 PCE 与 AVT。其中对照组采用基于金属 Ag 电极的不透明器件。对照组器件的 PCE 为 2.05±0.08%，与其他工作所报道的结果基本相当[7,17]。而把 Ag 电极替换为厚度为 150 nm 的透明 ITO 电极后，器件的短路电流 J_{sc} 达到了 2.48±0.10 mA/cm^2，开路电压 V_{oc} 则为 0.97±0.03 V，填充因子 FF 为 0.74±0.06，器件最终的 PCE 为 1.56±0.04%。同时顶电极 ITO 的膜厚对于器件性能的影响也得到了研究。如图 6 所示，当 ITO 膜厚低于 150 nm 时，膜层的方块电阻值较高(约为 80 Ω/□)，增大了器件的串联电阻，使得 PCE 降低；而当膜厚高于 150 nm 时，继续增加膜厚对于性能的影响则变得微乎其微。因此，将顶电极 ITO 的膜厚定

为150 nm。

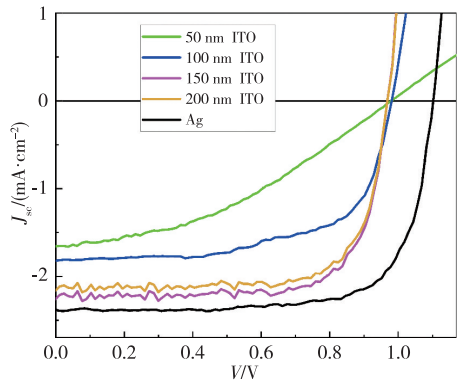


图6 使用不同ITO顶电极厚度以及金属Ag电极的器件的*J-V*曲线对比

图7展示了整体光伏器件的透过率谱线，器件AVT对ITO顶电极膜厚的依赖性较低。当ITO膜厚从50 nm增大到200 nm时，器件AVT只是从74.02%减小到71.96%。因为透明太阳能器件可以看作是一个法布里-泊罗腔，不同ITO顶电极厚度会使得器件的透射光谱发生变化，导致加权计算得到的AVT值发生差异，但差异值并不显著。因此可认为150 nm为ITO顶电极的最佳膜厚度，此时器件的AVT约为73.0%。

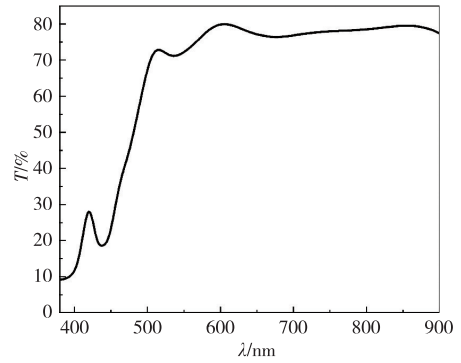


图7 双钙钛矿透明光伏器件的透射光谱

与其他已报道的基于宽禁带材料（如NiO及ZnO[2]）的TPV器件相比，本工作中制备的器件光电性能表现更为优越，但$Cs_2AgBiBr_6$光伏器件的PCE仍低于理论预测值（7.92%[17]）。这是因为材料内部的缺陷态密度较高，引起了较强的非辐射复合过程[18]，同时电子-声子耦合作用较强。若想进一步提升器件的光电转化性能，缺陷钝化方法是必经之路[19]。

4 结语

本文将$Cs_2AgBiBr_6$引入作为透明太阳能电池器件的光吸收层，成功制备了可吸收紫外光的透明光伏器件。透明光伏器件可以对太阳光谱中不同成分进行选择性吸收，从而在维持器件整体透明度的要求下产生光伏效应。采用低压后处理工艺，成功沉积得到高质量、低雾度以及高可见光透过率的$Cs_2AgBiBr_6$多晶薄膜。基于该薄膜，所制备得到的TPV器件光电转换效率达到1.56%，平均可见透过率达到73%。该研究不仅拓宽了双钙钛矿材料的应用场景，也为物联网系统的环境能量采集方式提出了一种新的方法。

参考文献：

[1] 曹自平，王 楚，袁 明，等. 环境能量采集技术的研究现状及发展趋势[J]. 南京邮电大学学报(自然科学版)，2016，36(4)：1-10.
Cao Ziping，Wang Chu，Yuan Ming，et al. Survey on ambient energy harvesting techniques and its development tendency[J]. Journal of Nanjing University of Posts and Telecommunications (Natural Science Edition)，2016，36(4)：1-10.

[2] Karsthof R，Räcke P，von Wenckstern H，et al. Semi-transparent NiO/ZnO UV photovoltaic cells [J]. Physica Status Solidi (a)，2016，213(1)：30-37.

[3] Davy N C，Sezen-Edmonds M，Gao J，et al. Pairing of near-ultraviolet solar cells with electrochromic windows for smart management of the solar spectrum[J]. Nature Energy，2017，2：17104.

[4] Lunt R R，Bulovic V. Transparent，near-infrared organic photovoltaic solar cells for window and energy-scavenging applications [J]. Applied Physics Letters，2011，98 (11)：113305.

[5] Zhang K，Qin C，Yang X，et al. High-performance，transparent，dye-sensitized solar cells for see-through photovoltaic windows[J]. Advanced Energy Materials，2014，4(11)：1301966.

[6] Véron A C，Zhang H，Linden A，et al. NIR-absorbing heptamethine dyes with tailor-made counterions for application in light to energy conversion [J]. Organic Letters，2014，16 (4)：1044-1047.

[7] Wu C，Zhang Q，Liu Y，et al. The dawn of lead-free perovskite solar cell：highly stable double perovskite $Cs_2AgBiBr_6$ film [J]. Advanced Science，2018，5 (3)：1700759.

[8] Lunt R R. Theoretical limits for visibly transparent photovoltaics [J]. Applied Physics Letters，2012，101 (4)：043902.

[9] Wu C，Du B，Luo W，et al. Highly efficient and stable self-powered ultraviolet and deep-blue photodetector based on $Cs_2AgBiBr6/SnO_2$ heterojunction [J]. Advanced Optical Materials，2018，6(22)：1800811.

[10] Scholz M, Morgenroth M, Oum K, et al. Exciton and coherent phonon dynamics in the metal-deficient defect perovskite $(CH_3NH_3)_3Sb2I9$ [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(11): 5854-5863.

[11] Gao W, Ran C, Xi J, et al. High-quality $Cs_2AgBiBr_6$ double perovskite film for lead-free inverted planar heterojunction solar cells with 2.2% efficiency[J]. ChemPhysChem, 2018, 19(14): 1696-1700.

[12] Wang M, Wang W, Ma B, et al. Lead-free perovskite materials for solar cells[J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13(1): 62.

[13] Kentsch R, Scholz M, Horn J, et al. Exciton dynamics and electron–phonon coupling affect the photovoltaic performance of the $Cs_2AgBiBr_6$ double perovskite [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(45): 25940-25947.

[14] Boopathi K M, Hanmandlu C, Singh A, et al. UV- and NIR-protective semitransparent smart windows based on metal halide solar cells[J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(2): 632-637.

[15] Warasawa M, Watanabe Y, Ishida J, et al. Fabrication of visible-light-transparent solar cells using p-type NiO films by low oxygen fraction reactive RF sputtering deposition [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2013, 52(2R): 021102.

[16] Nguyen W H, Bailie C D, Unger E L, et al. Enhancing the hole-conductivity of spiro-OMeTAD without oxygen or lithium salts by using spiro$(TFSI)_2$ in perovskite and dye-sensitized solar cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(31): 10996-11001.

[17] Savory C N, Walsh A, Scanlon D O. Can Pb-free halide double perovskites support high-efficiency solar cells? [J]. ACS Energy Letters, 2016, 1(5): 949-955.

[18] Xu J, Liu J B, Liu B X, et al. Defect engineering of grain boundaries in lead-free halide double perovskites for better optoelectronic performance [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(8): 1805870.

[19] Yang B, Pan W, Wu H, et al. Heteroepitaxial passivation of $Cs_2AgBiBr_6$ wafers with suppressed ionic migration for X-ray imaging[J]. Nature Communications, 2019, 10: 1989.

作者简介：

刘罡宏(1995—)，男，博士，工程师，主要从事半导体光电材料与器件技术研究。