

doi: 10. 3969/j. issn. 1002 - 154X. 2015. 01. 012

金属氧化物在薄膜太阳能电池中的应用研究进展

赵国亮 高云龙* 潘金艳 张磊

(集美大学信息工程学院 福建 厦门 361021; * 厦门大学信息学院 福建 厦门 361005)

摘要 太阳能电池是解决能源衰竭和环境污染问题的有效途径之一。在太阳能电池薄膜化发展过程中,金属氧化物因为工艺简单、清洁环保及优良的能带结构成为极具潜力的光伏材料,广泛用于制作各种结构薄膜电池。本文从结构、制备工艺及光电转换效率等方面综述了 TiO_2 、 ZnO 及铜氧化物材料在薄膜太阳能电池的应用研究现状,讨论了各种材料光伏性能的影响因素,并分析了各自的发展趋势及应用前景。

关键词 薄膜太阳能电池 TiO_2 ZnO Cu_xO

Metal Oxide Application on Thin Film Solar Cells

Zhao Guoliang Gao Yunlong Pan Jinyan Zhang Lei

(College of Information Engineering, Jimei University, Fujian Xiamen 361021;

* Information school of Xiamen University, Fujian Xiamen 361005)

Abstract Solar cells provide a feasible way to relieve energy crisis and prevent the environment pollution. In the process of developing thin film solar cells, metal oxides are proved as one of the most promising photovoltaic materials due to the simple processing technology, clean, green and the desired band-gap, and they have been widely used on different kinds of thin film solar cells. The research on current application of TiO_2 , ZnO and Cu_xO were introduced from structure, preparation and conversion efficiency of the cell, and the influence factors on photovoltaic property, the future developments and potential applications of each materials were discussed.

Keywords thin film solar cell; metal oxide TiO_2 ZnO Cu_xO

传统能源的日益枯竭和环境污染问题的日益加剧对人类的经济活动和社会生活提出了严峻挑战,开发新能源替代不可再生能源显得尤为迫切。太阳能作为一种清洁环保、取之不尽用之不竭的可再生能源,成为最具开发潜力的新能源之一,因此开发太阳能电池以实现经济和社会环境可持续发展具有长远的意义。

目前晶体硅太阳能电池已经实现商业化,具有成熟的生产工艺和较高的转化效率,然而,由于硅电池

对材料的纯度要求高,工艺繁琐,且硅原材料竞争激烈,导致生产成本居高不下;并且,制作过程环境污染严重;此外,硅太阳能电池光电转换效率存在上限,效率提高空间不大。因此,研究人员不断的在新工艺、新材料等方面进行探索,并将材料薄膜化,希望研制出廉价高效的太阳能电池。近年来,金属氧化物薄膜材料因其低成本、清洁环保、材料来源丰富、以及理想的光伏特性开始受到研究人员的关注,被广泛应用于研究制作各种结构太阳能电池。本文综述了近年来

收稿日期: 2014 - 12 - 24

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 61203176); 福建省自然科学基金(批准号: 2011J05154 2013J05098)

作者简介: 赵国亮(1988 ~) 男, 硕士, 研究方向: 半导体器件, E-mail: 15606009635@163.com; 通讯作者: 高云龙(1979 ~) 男, 副教授, 硕士生导师, 研究方向: 模式识别、人工智能、系统优化及调度, E-mail: gaoyl@xmu.edu.cn.

TiO₂、ZnO 以及铜氧化物(Cu_xO) 薄膜用于太阳能电池的应用研究现状,分析并论述了各种材料光伏特性的影响因素及改进技术,并对各金属氧化物半导体光伏材料的未来发展方向进行了展望。

1 TiO₂

纳米 TiO₂ 具有化学稳定好、成本低、催化活性高、无毒及透光性好等优点,是一种良好的 n 型半导体材料,制备方法多样,有电子束蒸发法、低温氧化法、化学气相沉积法、物理气相沉积法、浸涂法、旋涂法、溶胶凝胶法等^[1]。TiO₂ 禁带宽度较大,光吸收位于紫外区,仅对部分可见光有一定吸收,然而其对光敏化剂具有良好的吸附性,因此主要作为光阳极应用于染料敏化电池,起到收集和传输光生电子的作用。自 1991 年 Grätzel 研究小组首次将 TiO₂ 纳米多孔膜与联吡啶钌配合物染料制备成染料敏化太阳能电池,在模拟太阳光照下获得了 7.1%~7.9% 的光电转换效率以后,基于 TiO₂ 的染料敏化电池引起了研究人员的广泛兴趣^[2]。TiO₂ 纳米多孔薄膜具有较大的比表面积,能够吸附大量的染料,且可以使阳光在膜内多次反射,但是其表面态延长了光电子的传输时间,使载流子复合几率增大,又使得其总效率不高。为了进一步提高 TiO₂ 的光电效率,研究人员对 TiO₂ 进行量子点敏化、表面修饰、掺杂、制备有序空间结构、核壳结构及复合薄膜等改性研究^[3-8]。Tae 等人先用 TiCl₄ 对 TiO₂ 进行表面处理,然后对 TiO₂ 多孔薄膜表面进行 Al₂O₃ 掺杂,有效减少了电子-空穴的复合,提高了光电流,获得了 6.29% 的转化效率^[9]。2001 年,Grimes 研究小组首次采用阳极氧化法在钛片表面制备了高度有序的 TiO₂ 阵列,随后又在高纯钛箔表面成功制备出管长 220 μm 的 TiO₂ 纳米管阵列,同其他二维结构相比,一维结构的 TiO₂ 纳米管有更好的电子传输特性,比表面积也更大,经过染料敏化处理后光电转化效率达到了 6.89%^[10,11]。Du 制备了 Au@TiO₂ 核壳电极,同传统的 P25 TiO₂ 光阳极相比,核壳界面层的存在有效减少了界面的电荷复合,使电池效率达到了 8.13%^[12]。Yang 等人将 Y-TiO₂ 作为钙钛矿型电池的电子传输层,同未掺杂 Y 的 TiO₂ 相比,短路电流明显增加,提高了电荷收集率,制备的钙钛矿电池最高转化效率达到了 19.3%^[13]。

二氧化钛对可见光区吸收有限,但其纳米材料结构多样,比表面积大,对敏化剂具有良好的吸附特性,用于制备的染料敏化电池可获得良好的转换效率。进一步改善工艺条件,制备出多种微观结构、高比表面积及低表面态的薄膜是 TiO₂ 今后的研究方向。

2 ZnO

ZnO 是另一种直接宽带隙半导体材料,其禁带宽度为 3.37 eV,具有较高的激子激活能和良好的化学稳定性^[14]。ZnO 具有和 TiO₂ 几乎相同的带隙,其制备过程简单,具有良好的电子迁移率,电荷收集效率高,是另一种性能良好的光阳极材料^[15]。目前 ZnO 不仅应用于染料敏化太阳能电池,而且在杂化结构太阳能电池有机太阳能电池等 p-n 结型电池中有良好的应用。自从 1994 年 Redmond 等人报道了效率为 0.4% 的染料敏化多孔 ZnO 薄膜电池以后,基于纳米多孔 ZnO 的太阳能电池引起了很多研究人员的兴趣^[16]。为了获得性能优良的 ZnO 光阳极材料,研究者们采用不同工艺制备了不同形貌的 ZnO,并通过掺杂、制备核壳结构、引入光散射层以及与其他材料复合等手段等来改善 ZnO 的光伏特性^[17-22]。任鑫等人研究了 ZnO 的形貌和晶体缺陷的分布对杂化电池的影响,并将块状结构和共形结构的杂化太阳能电池进行对比,发现共形结构的太阳能电池能有效缩短空穴到金属电极的传输距离,增大聚合物与金属电极的接触面积,其制备的单纯 ZnO 纳米棒共形结构电池效率为 1.46%^[23]。Li 等人用水溶液沉积法在玻璃基板上制备了高结晶和高密度的氧化锌纳米锥阵列,并发现热退火可以提高 ZnO 纳米锥的结晶质量,加入 ZnO 后的染料敏化电池性能提高了 16%^[24]。杨少鹏等人借助 ZnO 功函数接近 PCBM 的特点将 ZnO 薄层插入 Al 电极和 P3HT:PCBM 活性层之间,改善了活性层内部光场强度分布,增大了短路电流和填充因子,制成的异质结有机太阳能电池获得了 3.45% 的转化效率^[25]。Liu 等人将 ZnO 薄膜作为钙钛矿电池中的电荷传输层,同 TiO₂ 相比,ZnO 可以做得更薄,而且无需烧结,使得电池的制备进一步简化,获得了 15.7% 的转化效率^[26]。

目前,基于 ZnO 光阳极的太阳能电池的转化效率和稳定性不高。主要原因在于 ZnO 比表面积相对较小,量子注入效率较低,且 ZnO 为双性氧化物,酸

性和碱性染料都容易与 Zn^{2+} 形成团聚,影响电子从激发态向 ZnO 导带转移。同 TiO_2 相比, ZnO 能够更好收集载流子,且工艺更加简单,是制作染料敏化太阳能电池光阳极的竞争性材料。进一步优化薄膜制备条件,制备出比表面积更高的 ZnO 薄膜对太阳能电池的更新换代具有潜在的应用价值。

3 铜氧化物

铜氧化物主要包括 Cu_2O 和 CuO ,其材料来源丰富、无毒、成本低廉,禁带宽度接近太阳能电池材料所需的理想能隙,能够有效吸收太阳光,理论转化效率高,使得其在异质结电池和光电化学领域受到研究人员的关注。同间接带隙的 Si 光伏材料相比,铜氧化物是一种直接带隙的半导体,更有利于光吸收,铜氧化物的薄膜结构能够提供更好的电荷注入,适于制作高效太阳能电池。铜氧化物薄膜的制备技术主要有真空热蒸发法、磁控溅射法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积和电化学沉积法等。目前铜氧化物的光伏器件研究主要放在通过改善薄膜的制备工艺和电池结构进而达到优化和提高其光电特性的目的。

3.1 Cu_2O

Cu_2O 稳定性良好,禁带宽度为 1.2 - 1.9 eV,理论光电转化效率高达 20%,使得其作为薄膜异质结电池的吸收层成为可能。由于对 Cu_2O 点缺陷条件下的电子和热力学性质还未完全清晰,而 Cu_2O 掺杂又很困难,导致对 Cu_2O 的研究工作非常有限, Cu_2O 电池的进展缓慢^[27]。 Cu_2O 电池类型主要包括同质结电池、异质结和肖特基电池。 Cu_2O 作为 p 型半导体材料,可以通过掺杂和调整 Cu 空位形成 n 型半导体,并与 p 型 Cu_2O 半导体结合成 Cu_2O 同质结^[28]。尽管同质结结构有望提高 Cu_2O 电池的光电转化效率,然而由于掺杂困难,难于制作 N 型氧化亚铜,且难找到有效的方法降低 Cu_2O 的电阻率,从而导致转化效率不高。McShane 发现相对于 Au、Cu 和 Al、ITO 能够与 Cu_2O 形成更好的欧姆接合,从而减小了电池的电阻率,获得了 1.06% 的转化效率,这是目前报道的转化效率最高的同质结 Cu_2O 电池^[29-30]。金属与 Cu_2O 结合可制成肖特基结构电池,但金属与 Cu_2O 接合后容易导致结合面 Cu_2O 还原为 Cu,从而导致形成 Cu 与 Cu_2O 肖特基结,此

类肖特基结构电池效率在 1% 左右,研究人员在设法抑制该还原过程来得出更高转换效率^[31]。Mittiga 将高温热氧化法和淬冷法相接合,极大降低了 Cu_2O 薄膜的电阻,并用离子束溅射法在 Cu_2O 薄膜上沉积 ZnO 和 ITO 薄膜,将 MgF_2 作为减反射层,构成的 $MgF_2/ITO/ZnO/Cu_2O$ 异质结电池转化效率达到 2.01%^[32]。Minami 发现降低 p-n 结接触面的薄膜缺陷可以提高电池效率,其采用室温脉冲激光沉积法在 AZO 透明导电膜和 Cu_2O 之间沉积一层高电阻率的无定形 Ga_2O_3 ,电池转化效率达到了 5.38%^[33]。

目前, Cu_2O 电池的转化效率尚且不高,但不断有新的进展,而 Cu_2O 的理想转换效率还远未达到,因而,进一步提高 Cu_2O 成膜质量,并有效降低其电阻率对 Cu_2O 光伏性能的提升具有重要意义。

3.2 CuO

CuO 是另一种性能优异的光伏材料,具有成本低、光吸收率高、无毒、制备工艺简单、稳定性好和载流子浓度高等特点,禁带宽度为 1.2 - 2.1 eV^[34]。研究人员采用不同的制备工艺条件研究了不同形貌的 CuO 的光伏性能。Xia 等人在常温下先用醇热技术在 Si 表面沉积一层 10nm 厚的 CuO 薄膜,然后将其垂直放入环六亚甲基四胺中加热至 90℃,在其表面生长一层叶状的纳米 CuO ,同未在 Si 表面生长 CuO 相比,显著增大了光吸收波谱范围,减少了光反射引起的损失,短路电流提高了 10.3%,光转化效率提高了 17.9%^[35]。Masudy - Panah 等人采用射频磁控溅射法分两次在 Si 片表面溅射生长 CuO ,制成了 Si/ CuO 的 P-N 结电池,他们发现 CuO 在沉积过程中会伴有单质铜的存在,并且随着压强增大含铜量增加,而铜含量过高会引起 p-n 结界面质量变差,而两步射频磁控溅射技术不仅能够提高 P-N 结界面接触质量,而且使得 CuO 结晶性变好,提高了电池的光伏特性,该电池获得了 1.21% 的转化效率^[36]。Anandan 等人常温下用湿法化学法在 Cu 电极上生长一层 CuO 纳米棒,并将 CuO 纳米棒/Cu 电极作为染料敏化电池阴极,发现 PH 值越高纳米棒生长的越致密,光电转化率越高。在 PH 为 12.3 时获得了 0.29% 的光电转化效率^[37]。Liu 等人常温下用热氧化法在纯铜上制备一层 CuO 纳米针,作为 TiO_2 染料敏化电池的光阳极,获得了 1.12% 的转化效率,纳米针形貌有

效提高了 CuO 薄膜的表面积,使得染料吸附量增加,提高了电荷收集率^[38]。

可见,尽管 CuO 具有理想的太阳能电池带隙特点,但由于导电性不好,基于 CuO 的太阳能电池转化效率都比较低。如何利用有利的带隙特点,改善电池结构,提高电池转换效率,是 CuO 太阳能电池未来的研究方向。

4 结 论

太阳能电池的商业化必须满足转换效率高和成本低的要求。薄膜化、低成本材料及简单的电池制备工艺无疑是降低成本的有效方式。以 ZnO、TiO₂ 和 Cu_xO 为代表的金属氧化物薄膜制备方法多样、成本低、绿色环保,是理想的薄膜太阳能电池原材料。敏化后的 TiO₂ 薄膜电池能够获得良好的光电效率,但 TiO₂ 薄膜由于自身大量的表面态束缚了电子传输,又反而影响 TiO₂ 电池总效率的提高。ZnO 电荷传输特性好,且制备过程比 TiO₂ 简单,有望替代 TiO₂ 进一步降低电池成本,但实际制备中 Zn²⁺ 容易与染料形成团簇,影响了电子从激发态向导带转移,导致基于 ZnO 光阳极的太阳能电池效率普遍较低。且 TiO₂ 和 ZnO 由于禁带宽度较宽,不能有效吸收可见光,使光伏应用范围受到限制,主要作为太阳能电池的辅助传输层。Cu_xO 薄膜具有优异的带隙结构,有望制作出极具潜力的新型薄膜太阳能电池。目前此类电池的转化效率还不到 10%,但其禁带宽度接近太阳能理想能隙,能够吸收大部分可见光,物理化学特性良好,理论转化效率高,具有重要的研究价值和应用潜力。

参考文献

[1] 黄娟茹,谭欣,于涛等. 染料敏化太阳能电池光阳极 TiO₂ 薄膜的研究进展[J]. 材料导报. 2011, 07, 25(7): 134~141.

[2] O' Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films [J]. Nature, 1991, 353(6346): 737~740.

[3] Gao X F, Li H B, Sun W T., et al. CdTe Quantum dots-sensitized TiO₂ nanotube array photoelectrodes [J]. J. Phys. Chem. C, 2009, 113(18): 7531~7535.

[4] Park H H, Jin E M, Gu H B., et al. Effects of HNO₃ treatment of TiO₂ nanoparticles on the photovoltaic proper-

ties of dye-sensitized solar cells [J]. Mater. Lett., 2009, 63(26): 2208~2211.

[5] Ashahi R, Morikawa T, Ohwaki T., et al. Visible-Light photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides [J]. Science, 2001, 293(5528): 269~271.

[6] Adachi M, Murata Y, Okada I., et al. Formation of Titania nanotubes and applications for dye-sensitized solar cells [J]. J. Electrochem. Soc., 2003, 150(8): G488~G493.

[7] Feng J W, Hong Y, Zhang J., et al. Novel core-shell TiO₂ microsphere scattering layer for dye-sensitized solar cells [J]. J. Mater. Chem., 2014, 2: 1502~1508.

[8] Kusumawati Y, Martoprawiro M A, Pauporté T. Effects of graphene in Graphene/TiO₂ composite films applied to solar cell photoelectrode [J]. J. Phys. Chem. C, 2014, 118(19): 9974~9981.

[9] Eom T S, Kim K H, Bark C W., et al. Al₂O₃ doping of TiO₂ electrodes and applications in dye-sensitized solar cells [J]. J. Korean. Phys. Soc., 2014, 65(3): 368~371.

[10] Gong D W, Grimes C A, Varghese O K., et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation [J]. J. Mater. Res., 2001, 16(12): 3331~3334.

[11] Shankar K, Mor G K, Prakasam H E., et al. Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 μm in length use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells [J]. Nanotechnology, 2007, 18(6): 065707.

[12] Du J, Qi J, Wang D., et al. Facile synthesis of Au@TiO₂ core-shell hollow spheres for dye-sensitized solar cells with remarkably improved efficiency [J]. Energy Environ. Sci., 2012, 5: 6914~6918.

[13] Zhou H P, Chen Q, Li G., et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. Science, 2014, 345(6196): 542~546.

[14] Kim K H, Utashiro K, Abe Y., et al. Structural properties of Zinc Oxide nanorods Grown on Al-doped zinc oxide seed layer and their applications in dye-sensitized solar cells [J]. Materials, 2014, 7(4): 2522~2533.

[15] 张凌云, 杨玉林, 范瑞清等. 金属配合物 Cd(phen)₂(NO₃)(NO₂) 对 ZnO 光阳极的敏化特性[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34: 1470~1474.

[16] Redmond G, Fitzmaurice D, Grätzel M. Visible light sensitization by cis-Bis(thiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) of a transparent nanocrystalline ZnO film prepared by sol-gel techniques

- [J]. Chem. Mater., 1994, 6(5): 686-691.
- [17] Zhang M L, Jin F, Zheng M L, et al. High efficiency solar cell based on ZnO nanowire array prepared by different growth methods [J]. RSC Adv., 2014, 4(21): 10 462 ~ 10 466.
- [18] 魏浩铭, 陈令, 巩海波等. 氧化锌纳米棒形貌对 ZnO/Cu₂O-异质结太阳能电池光伏性能的影响 [J]. 无机材料学报, 2012, 27(8): 833~837.
- [19] Kim K H, Utashiro K, Jin Z G., et al Dye-sensitized solar cells with sol-gel solution processed Ga-doped ZnO passivation layer [J]. Int. J. Electrochem. Sci., 2013, 8: 5 183 ~ 5 190.
- [20] Chen Y X, Wei L, Zhang G H, et al. Open structure ZnO/CdSe core/shell nanoneedle array for solar cells [J]. Nanoscale Res. Lett., 2012, 7(1): 516
- [21] Zhang Q F, Dandeneau C S. Park K, et al. Light scattering with oxide nanocrystallite aggregates for dye-sensitized solar cell application [J]. J. nanophotonics, 2010, 4(1): 041540-1-041540-23.
- [22] Kim K H, Utashiro K, Abe Y., et al. Structural properties of Zinc Oxide nanorods Grown on Al-doped zinc oxide seed layer and their applications in dye-sensitized solar cells [J]. Materials, 2014, 7(4): 2 522 ~ 2 533.
- [23] 任鑫, 曹娇, 袁帅等. 电沉积 ZnO 纳米棒阵列及共形结构杂化太阳能电池 [J]. 无机化学学报, 2014, 30(8): 1 863 ~ 1 874.
- [24] L M K, Yen H, Cheng N R. Efficiency Enhancement of DSSC with aqueous solution deposited ZnO Nanotip Array [J]. IEEE Photon. Technol. Lett., 26(5): 454~456.
- [25] 杨少鹏, 李占峰, 赵艳新等. ZnO 薄层对体异质结有机太阳能电池性能的影响 [J]. 人工晶体学报, 2011, 40(3): 589~593.
- [26] Liu D Y, Kelly T L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room temperature solution processing techniques [J]. Nat. Photon., 2014, 8(2): 133~138.
- [27] RAI B P. Cu₂O-solar cells: A review [J]. sol. C., 1988, 25(3): 265~272.
- [28] 肖秀娣, 徐刚, 苗蕾. 氧化亚铜太阳能电池的研究进展 [J]. 材料导报 A, 2013, 27(6): 148~152.
- [29] Wei H M, Gong H B, Chen L., et al. Photovoltaic efficiency enhancement of Cu₂O⁻ solar cells achieved by controlling homojunction orientation and surface microstructure [J]. J. Phy. C hem. C., 2012, 116: 10 510 ~ 11 515.
- [30] McShane C M. Choi K S. Junction studies on electrochemically fabricated p-n Cu₂O⁻ homojunction solar cells for efficiency enhancement [J]. PCCP, 2012, 14(17): 6 112 ~ 6 118.
- [31] Rakhshani A E. Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide-a review [J]. Solid-State electron., 1986, 29(1): 7~17.
- [32] Mittiga A, Salza E, Sarto F., et al. Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O⁻ substrate [J]. Appl. phy. lett., 2006, 88(16): 163502-1-2.
- [33] Minami T, Miyata T, Nishi Y. Cu₂O-based heterojunction solar cells with an Al-doped ZnO/oxide semiconductor/thermally oxidized Cu₂O-sheet structure [J]. Sol. Energy, 2014, 105: 206~217.
- [34] Zhang Q B, Zhang K L, Xu D G., et al. CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications [J]. Pro. Mater Sci., 2014, 60: 208~337.
- [35] Xia Y S, Pu X X, Liu J., et al. CuO nanoleaves enhance the C-Si solar cell efficiency [J]. J. Mater. Chem., 2014, 2(19): 6 796 ~ 6 800.
- [36] Masudy-panah S, Dalapati G K, Radhakrishnan K., et al. Reduction of Cu-Rich interfacial layer and improvement of bulk CuO property through two-step sputtering for p-CuO/n-Si heterojunction solar cell [J]. J. Appl. Phys., 2014, 116(7): 074 501 ~ 074 506.
- [37] Anandan S, Wen X G, Yang S H. Room temperature growth of CuO nanorod arrays on copper and their application as a cathode in dye-sensitized solar cells [J]. Mater. Chem. Phys., 2005, 93(1): 35~40.
- [38] Liu Y L, Liao L, Li J C., et al. From copper nanocrystalline to CuO nanoneedle array: synthesis, growth mechanism, and properties [J]. J. Phy. C hem. C., 2007, 111: 2 050 ~ 5 056.