

# 氧化锌和硫化铟薄膜的 制备及光电应用

YANGHUAXIN HE LIUHUAYIN BAOMO DE  
ZHIBEI JI GUANGDIAN YINGYONG

张丽娜 马晋文 郑军 张伟 著



冶金工业出版社  
[www.cnmp.com.cn](http://www.cnmp.com.cn)

# 氧化锌和硫化铟薄膜的 制备及光电应用

张丽娜 马晋文 郑军 张伟 著



北京  
冶金工业出版社  
2017

## 内 容 提 要

本书介绍了结构新颖的 ZnO 和  $\text{In}_2\text{S}_3$  薄膜的制备方法, 及基于这两种材料的太阳能电池的基本原理、分类、制备工艺及过程。第 1 章介绍了太阳能电池的研究背景, 第 2 章介绍了敏化太阳能电池的研究现状, 第 3 章介绍了 ZnO 和  $\text{In}_2\text{S}_3$  在太阳能电池中的应用形态和进展, 第 4 章介绍了 CdSe 敏化 Al 掺杂 ZnO 纳米棒阵列复合薄膜的制备及其光电化学性能, 第 5 章介绍了大面积高能面裸露的 ZnO 纳米片阵列薄膜的制备及其光电化学性能, 第 6 章介绍了 II-VI 族半导体/ZnO 纳米片阵列复合薄膜的制备及其光电化学性能, 第 7 章介绍了片状  $\text{In}_2\text{S}_3$  薄膜的制备及其光电化学性能, 第 8 章介绍了楔形  $\text{In}_2\text{S}_3$  薄膜的制备及其光电化学性能。

本书可作为从事太阳能电池行业研究人员的入门读物, 同时也可以作为本科生和硕士研究生学习化合物薄膜太阳能电池的入门课程用书。

## 图书在版编目(CIP)数据

氧化锌和硫化铟薄膜的制备及光电应用 / 张丽娜等  
著. —北京: 冶金工业出版社, 2017. 6

ISBN 978-7-5024-7512-3

I. ①氧… II. ①张… III. ①氧化锌—薄膜技术  
②硫化物—铟—薄膜技术 IV. ①TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 101893 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 [www.cnmp.com.cn](http://www.cnmp.com.cn) 电子信箱 [yjcs@cnmp.com.cn](mailto:yjcs@cnmp.com.cn)

责任编辑 李 臻 于昕蕾 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7512-3

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 北京印刷一厂印刷

2017 年 6 月第 1 版, 2017 年 6 月第 1 次印刷

148mm×210mm; 5.25 印张; 154 千字; 158 页

29.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 [tougao@cnmp.com.cn](mailto:tougao@cnmp.com.cn)

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 [yjcs.tmall.com](http://yjcs.tmall.com)

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

# 前 言

当代社会，随着对能源安全问题的认识不断加深，人们在新能源特别是太阳能的利用方面投入了极大的热情和努力，虽然目前太阳能电池的发电成本还难于与常规能源竞争，但是从长远来看，随着太阳能电池制造技术的不断改进以及新型光电转换设备的发明，太阳能电池仍是对太阳能的利用中比较切实可行的方法。

近年来，随着氧化锌（ZnO）微/纳米结构制备的迅猛发展，对其相关性质的研究成为热点，其中以光电、气敏、催化、压电等特性尤其引人关注。ZnO 作为一种廉价、无毒且具有优良的电子传输特性的宽禁带半导体材料，被广泛地应用在太阳能电池研究领域。如铝元素掺杂的 ZnO 透明导电玻璃（AZO）常被用作太阳能电池的收集电极，被认为是最有希望替代 ITO 薄膜的材料之一；透明的本征 ZnO 半导体薄膜可以用作 CdTe 太阳能电池的高阻缓冲层；敏化太阳能电池常用  $\text{TiO}_2$  作为光阳极材料。ZnO 的能带结构和电子亲和力与  $\text{TiO}_2$  相似，而且 ZnO 的电子迁移率是  $\text{TiO}_2$  的 10 ~ 100 倍。ZnO 的制备方法更简单多样，形貌丰富可控，因此也常被用作敏化太阳能电池的光阳极。

$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  具有优良的光学性能、声学性能、电学性能和光电化学特性，这些性能使得  $\text{In}_2\text{S}_3$  纳米材料在许多领域具有重要的应用前景，其中备受瞩目和期待的还是在太阳能电池中的应用。在 CIGS 薄膜太阳能电池中，由于  $\text{In}_2\text{S}_3$  的组成元素 In、

S 与 CIGS 电池包含的元素相同,能够削弱吸收层与缓冲层之间的界面态,从而有利于减少光生载流子在界面处的复合,促进光电转换效率的提高。目前,采用  $\text{In}_2\text{S}_3$  作为缓冲层的下基底型 CIGS 太阳能电池的光电转换效率已达到 16.4%。

在纳米材料的制备过程中,不同的合成方法和制备条件都会对薄膜的结构和形貌产生很大的影响,进而影响其物理和化学性质。因此,为了更好地对  $\text{ZnO}$  和  $\text{In}_2\text{S}_3$  的光伏特性进行研究和利用,必须对其制备方法和合成过程进行研究。本书着重介绍了结构新颖的  $\text{ZnO}$  和  $\text{In}_2\text{S}_3$  薄膜材料的制备工艺,并在此基础之上开展了对其光电化学性能的研究。全书共分为 8 章,第 1 章介绍了太阳能电池的研究背景,第 2 章介绍了敏化太阳能电池的研究现状,第 3 章介绍了  $\text{ZnO}$  和  $\text{In}_2\text{S}_3$  在太阳能电池中的应用形态和进展,第 4 章介绍了  $\text{CdSe}$  敏化  $\text{Al}$  掺杂  $\text{ZnO}$  纳米棒阵列复合薄膜的制备及其光电化学性能,第 5 章介绍了大面积高能面裸露的  $\text{ZnO}$  纳米片阵列薄膜的制备及其光电化学性能,第 6 章介绍了 II-VI 族半导体/ $\text{ZnO}$  纳米片阵列复合薄膜的制备及其光电化学性能,第 7 章介绍了片状  $\text{In}_2\text{S}_3$  薄膜的制备及其光电化学性能,第 8 章介绍了楔形  $\text{In}_2\text{S}_3$  薄膜的制备及其光电化学性能。

本书主要内容均源自作者博士学习期间的研究成果和近年来利用  $\text{ZnO}$  和  $\text{In}_2\text{S}_3$  薄膜制作光电化学电池的研究成果。本书的出版得到了渤海大学重点学科理论物理(光伏方向)教研室的大力支持。

作 者

2017 年 1 月

# 目 录

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 1 太阳能电池介绍 .....            | 1  |
| 1.1 引言 .....               | 1  |
| 1.2 太阳能电池的基本原理 .....       | 3  |
| 1.2.1 太阳能电池的工作原理 .....     | 3  |
| 1.2.2 太阳能电池的输出特性 .....     | 4  |
| 1.3 太阳能电池的发展历史及趋势 .....    | 5  |
| 1.4 太阳能电池的种类 .....         | 7  |
| 1.4.1 硅基太阳能电池 .....        | 7  |
| 1.4.2 无机化合物薄膜太阳能电池 .....   | 8  |
| 1.4.3 光电化学太阳能电池 .....      | 11 |
| 1.4.4 有机太阳能电池 .....        | 12 |
| 参考文献 .....                 | 13 |
| 2 量子点敏化太阳能电池的研究 .....      | 16 |
| 2.1 量子点敏化剂的特性 .....        | 16 |
| 2.1.1 量子限域效应 .....         | 16 |
| 2.1.2 量子尺寸效应 .....         | 17 |
| 2.1.3 多激子效应 .....          | 18 |
| 2.2 量子点敏化太阳能电池的结构和组成 ..... | 19 |
| 2.2.1 导电基底 .....           | 19 |
| 2.2.2 宽禁带纳米半导体薄膜 .....     | 20 |
| 2.2.3 量子点敏化剂 .....         | 20 |
| 2.2.4 电解质 .....            | 22 |
| 2.2.5 对电极 .....            | 22 |

|       |                                            |    |
|-------|--------------------------------------------|----|
| 2.3   | 量子点敏化太阳能电池的工作机理                            | 23 |
| 2.4   | 提高量子点敏化太阳能电池效率的方法                          | 25 |
| 2.4.1 | 光阳极材料和结构改进                                 | 25 |
| 2.4.2 | 共敏化                                        | 28 |
| 2.4.3 | 界面处理                                       | 30 |
| 2.4.4 | 离子掺杂                                       | 31 |
|       | 参考文献                                       | 32 |
| 3     | ZnO 和 $\text{In}_2\text{S}_3$ 在太阳能电池中的应用   | 41 |
| 3.1   | ZnO 的性质及其在太阳能电池中的应用                        | 41 |
| 3.1.1 | ZnO 的基本性质                                  | 41 |
| 3.1.2 | ZnO 在太阳能电池中的应用                             | 42 |
| 3.2   | $\text{In}_2\text{S}_3$ 在太阳能电池中的应用         | 44 |
| 3.2.1 | $\text{In}_2\text{S}_3$ 的基本性质              | 44 |
| 3.2.2 | $\text{In}_2\text{S}_3$ 在太阳能电池中的应用         | 44 |
| 3.2.3 | $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 薄膜的制备方法      | 47 |
| 3.2.4 | $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 粉体的制备方法      | 52 |
|       | 参考文献                                       | 54 |
| 4     | CdSe 敏化 Al 掺杂 ZnO 纳米棒阵列复合薄膜的制备及其<br>光电化学性能 | 63 |
| 4.1   | 引言                                         | 63 |
| 4.2   | 实验试剂和仪器设备                                  | 64 |
| 4.2.1 | 实验试剂                                       | 64 |
| 4.2.2 | 仪器设备                                       | 65 |
| 4.3   | Al 掺杂 ZnO 纳米棒阵列薄膜的制备与表征                    | 65 |
| 4.3.1 | 实验过程                                       | 65 |
| 4.3.2 | Al 掺杂 ZnO 纳米棒阵列薄膜的表征                       | 67 |
| 4.4   | CdSe 敏化 Al 掺杂 ZnO 纳米棒阵列薄膜的制备及其<br>光电化学性能研究 | 72 |

|                                                     |            |
|-----------------------------------------------------|------------|
| 4.4.1 CdSe 敏化 Al 掺杂 ZnO 纳米棒阵列薄膜的制备                  | 72         |
| 4.4.2 CdSe 敏化 Al 掺杂 ZnO 纳米棒阵列薄膜的表征                  | 73         |
| 4.4.3 CdSe 敏化 Al 掺杂 ZnO 纳米棒阵列薄膜性质研究                 | 75         |
| 4.5 本章小结                                            | 84         |
| 参考文献                                                | 85         |
| <b>5 大面积高能面裸露的 ZnO 纳米片阵列薄膜的制备及其<br/>光电化学性能</b>      | <b>88</b>  |
| 5.1 引言                                              | 88         |
| 5.2 ZnO 纳米片阵列薄膜的制备                                  | 89         |
| 5.3 ZnO 纳米片阵列薄膜的表征                                  | 89         |
| 5.3.1 ZnO 纳米片阵列薄膜的结构分析                              | 89         |
| 5.3.2 ZnO 纳米片阵列薄膜的形貌特征                              | 90         |
| 5.4 反应条件对形貌演变的影响                                    | 92         |
| 5.4.1 柠檬酸钠浓度对 ZnO 纳米片阵列薄膜形貌的影响                      | 92         |
| 5.4.2 反应时间对 ZnO 纳米片阵列薄膜厚度的影响                        | 94         |
| 5.4.3 ZnO 纳米片阵列薄膜生长机理                               | 94         |
| 5.5 ZnO 纳米片阵列薄膜的性质研究                                | 96         |
| 5.5.1 紫外-可见光吸收特性分析                                  | 96         |
| 5.5.2 光电化学性能研究                                      | 98         |
| 5.6 本章小结                                            | 101        |
| 参考文献                                                | 102        |
| <b>6 II-VI 族半导体/ZnO 纳米片阵列复合薄膜的制备及其<br/>光电化学性能研究</b> | <b>104</b> |
| 6.1 引言                                              | 104        |
| 6.2 CdS 敏化 ZnO 纳米片阵列薄膜的制备及其光电化学<br>性能研究             | 104        |
| 6.2.1 CdS 敏化 ZnO 纳米片阵列薄膜的制备                         | 104        |
| 6.2.2 CdS 敏化 ZnO 纳米片阵列薄膜的表征                         | 106        |

|                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.2.3 CdS 敏化 ZnO 纳米片阵列薄膜的性质研究 .....                                 | 109 |
| 6.3 CdSe 敏化 ZnO 纳米片阵列薄膜的制备及其光电化学性能研究 .....                          | 112 |
| 6.3.1 CdSe 敏化 ZnO 纳米片阵列薄膜的制备 .....                                  | 112 |
| 6.3.2 CdSe 敏化 ZnO 纳米片阵列薄膜的性质研究 .....                                | 113 |
| 6.4 CdS/CdSe 共敏化 ZnO 纳米片阵列薄膜的制备及其光电化学性能研究 .....                     | 114 |
| 6.4.1 CdS/CdSe 共敏化 ZnO 纳米片阵列薄膜的制备 .....                             | 114 |
| 6.4.2 CdS/CdSe 共敏化 ZnO 纳米片阵列薄膜的表征 .....                             | 115 |
| 6.4.3 CdS/CdSe 共敏化 ZnO 纳米片阵列薄膜的性质研究 .....                           | 118 |
| 6.5 本章小结 .....                                                      | 125 |
| 参考文献 .....                                                          | 127 |
| 7 片状 $\text{In}_2\text{S}_3$ 薄膜的制备及其光电化学性质 .....                    | 128 |
| 7.1 引言 .....                                                        | 128 |
| 7.2 实验过程 .....                                                      | 129 |
| 7.2.1 实验试剂 .....                                                    | 129 |
| 7.2.2 片状 $\text{In}_2\text{S}_3$ 薄膜的制备 .....                        | 130 |
| 7.3 结果与讨论 .....                                                     | 130 |
| 7.3.1 XRD 和 EDX 谱分析 .....                                           | 131 |
| 7.3.2 FESEM 分析 .....                                                | 131 |
| 7.3.3 $\text{In}_2\text{S}_3$ 薄膜的光学特性分析 .....                       | 136 |
| 7.3.4 $\text{In}_2\text{S}_3$ 薄膜的光电化学性质分析 .....                     | 138 |
| 7.4 $\text{In}_2\text{S}_3$ 薄膜向 $\text{In}_2\text{O}_3$ 薄膜的转化 ..... | 140 |
| 7.5 本章小结 .....                                                      | 143 |
| 参考文献 .....                                                          | 144 |
| 8 楔形 $\text{In}_2\text{S}_3$ 薄膜的制备及其光电化学性质 .....                    | 145 |
| 8.1 引言 .....                                                        | 145 |

|                                                 |     |
|-------------------------------------------------|-----|
| 8.2 实验过程 .....                                  | 146 |
| 8.3 结果与讨论 .....                                 | 146 |
| 8.3.1 XRD 与 EDX 分析 .....                        | 146 |
| 8.3.2 FESEM 和 TEM 分析 .....                      | 147 |
| 8.3.3 薄膜的形成机理分析 .....                           | 154 |
| 8.3.4 $\text{In}_2\text{S}_3$ 薄膜的光吸收特性分析 .....  | 155 |
| 8.3.5 $\text{In}_2\text{S}_3$ 薄膜的光电化学性质分析 ..... | 156 |
| 8.4 本章小结 .....                                  | 158 |

# 1 太阳能电池介绍

## 1.1 引言

太阳的中心区域每时每刻都在发生着热核聚变反应，产生的能量以辐射的形式向周围散发出去，其中二十二亿分之一的能量辐射到地球，成为地球上光和热的主要来源。太阳能转化为人类能够应用的能量形式主要有三种：光热转换、光化学转换和光电转换，如图 1-1 所示。

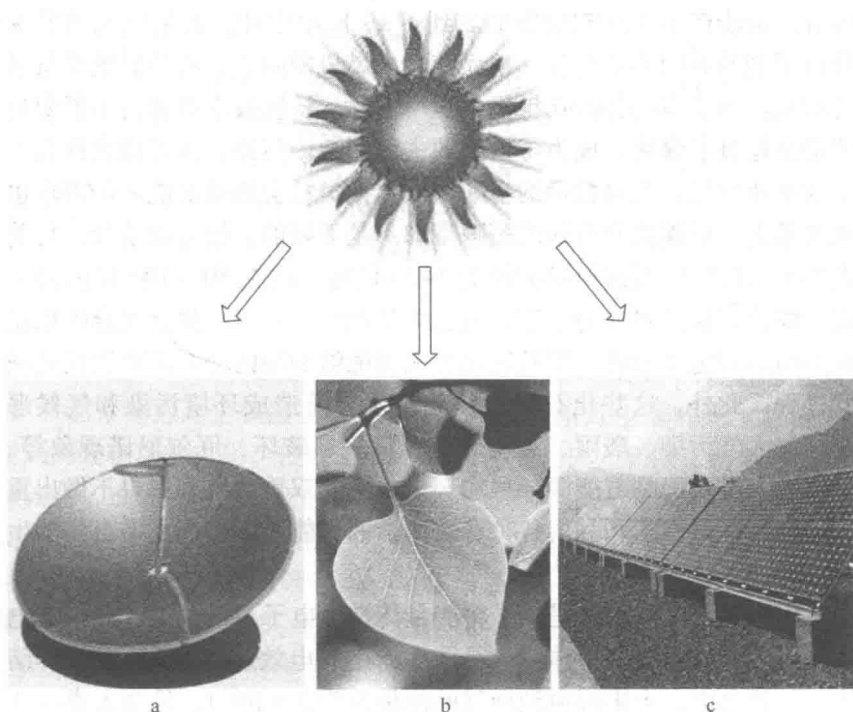


图 1-1 太阳能能量转换的 3 种方式

a—光热转换；b—植物的光合作用；c—光电转换

光热转换是指通过特制的太阳能采光设备,将投射在其上面的太阳辐射能最大限度地采集和吸收,并转换为热能。目前,人们已经开发了多种光热转换装置,如太阳能热水器、太阳能供暖房、太阳能灶等。光化学转化是指将太阳能转化成化学能、生物能等形式的能量。最常见的光化学转化主要蕴藏于植物的光合作用中,光合作用是地球上最大规模地将太阳能转化为化学能的过程。现代人类所用的燃料就是远古和当今光合作用固定的太阳能,如煤炭、石油是古代的植物和动物埋藏于地下经历了漫长而又复杂的生物化学和物理化学变化后逐渐形成的化石燃料。纵观人类发展的历史,煤炭和石油的开发和利用直接影响着人类的发展<sup>[1]</sup>。自 18 世纪工业大发展以来,煤炭资源的开发和利用规模逐步扩大,并成为世界的主流能源,以煤炭作燃料产生的二次能源,特别是蒸汽机的发明和应用对当时世界的工业布局和经济进步产生了深刻的影响。到了 19 世纪中叶,石油资源的发现开拓了能源利用的新时代。继而随着内燃机的问世,石油的消费量显著增加。到了 20 世纪 50 年代,使用方便、转换效率高的石油资源的消费量超过了煤炭,成为了世界的主流能源。然而,随着现代社会经济的快速发展和人口数量的不断增加,人类社会活动对能源的需求也越来越大,但煤炭和石油的蕴藏量却不是无限的。据专家估计,目前世界上已探明的石油储量大约为 1400 亿吨,将在 50 ~ 100 年内开采完。煤炭资源虽然较为丰富,但也不是取之不尽的。虽然光合作用正在不断地固定太阳能,但其转化为人类能够利用的能源需要漫长的演变过程,此外,这些化石能源在使用中容易造成环境污染和气候恶化,如大气污染、酸雨、温室效应、臭氧层破坏、厄尔尼诺现象等。可以说人类正面临着能源耗尽和环境污染的双重危机,如果不做出重大的努力尽早探索和利用各种有效清洁的新能源,那么人类自身的生存将遭受严重的威胁<sup>[2, 3]</sup>。

太阳能的光电转换是光子将能量传递给电子,使其运动而形成电流的过程。其装置的主体部分是能够产生光电效应的 PN 结半导体结构。一年之内,太阳辐射到地球的能量约为  $3 \times 10^{24}$  J,是全人类一年消耗能量总和的一万倍,换言之,如果能够把太阳在地球表面照射 1h 所产生的能量完全转化成电力,那么这些电力就可以满足全球一

年的用电需求<sup>[4]</sup>。而且与煤炭、石油和核能相比,太阳能电池不会产生有害废渣和气体,不产生噪声和辐射,且没有地域和资源的限制,可以这样说,太阳能发电是一种清洁的可再生能源,如果我们能够开发出廉价而又高效的太阳能电池,最大化地利用太阳能,那么解决能源短缺和环境污染的问题将指日可待。

## 1.2 太阳能电池的基本原理

### 1.2.1 太阳能电池的工作原理

太阳能电池工作的基础是半导体 PN 结的光生伏特效应<sup>[5,6]</sup>。当 P 型和 N 型半导体紧密地结合在一起时,由于 PN 结两边的电子和空穴的浓度不同,电子和空穴会向着对方的区域扩散,导致在 N 型的一边出现正电荷,P 型的一边出现负电荷,这样正负两种电荷在半导体的内部建立了电场,形成了势垒,称之为内建电场,其电场方向由 N 区指向 P 区。而内建电场的建立反过来会阻挡电子和空穴进一步的扩散,人们把包含这两种电荷的空间称为空间电荷区,即 PN 结。在平衡状态下,由于热运动产生的少数载流子在内建电场的作用下发生漂移运动,当载流子的扩散和漂移达到平衡后,扩散产生的电流和漂移产生的电流相等。此时用导线将 PN 结两侧连接起来的电路中没有电流通过。

当太阳光照射到 PN 结时,能量大于或等于半导体材料带隙宽度的光子会把价带中的电子激发到导带上去,而在原来的地方留下一个带正电的空穴,也就是形成了半导体物理学中所谓的“电子-空穴对”,通常称为光生载流子。在半导体内部结附近生成的光生载流子受到内建电场的作用,使电子流入 N 区,空穴流入 P 区,结果导致 N 区储存了过剩的电子,P 区储存了过剩的空穴,从而在 PN 结附近形成了与内建电场方向相反的光生电场。光生电场除了部分抵消势垒电场的作用外,还使 P 区带正电,N 区带负电,在 N 区和 P 区之间的薄层就产生光生电动势,这就是光生伏特效应。这时用导线连接 PN 结两端形成的回路中有电流通过,这个电流称作短路电流,它的数值与入射光能量成正比。这就是太阳能电池工作的基本原理,示意图如图 1-2 所示。

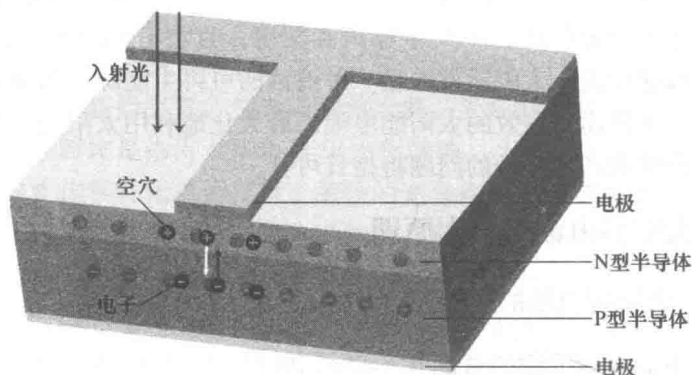


图 1-2 太阳能电池工作原理示意图

### 1.2.2 太阳能电池的输出特性

PN 结型太阳能电池的等效电路如图 1-3 所示，它包括恒流源、串联电阻  $r_s$ 、并联电阻  $r_{sh}$  和负载  $R_L$ ，其中  $I_L$  为通过恒流源的电流即为光生电流。

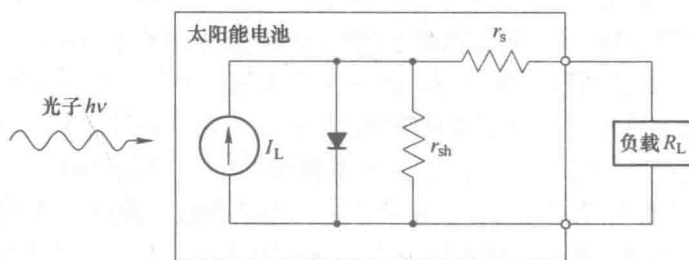


图 1-3 PN 结太阳能电池的等效电路示意图

一般情况下，衡量一个太阳能电池性能的主要参数有：短路电流、开路电压、填充因子和光电转换效率<sup>[7]</sup>。短路电流（short circuit current,  $I_{sc}$ ）：电路处于短路（外电阻为零）时的光电流称为短路电流，单位面积内的短路电流称为短路光电流密度（ $J_{sc}$ ）；开路电压（open circuit voltage,  $V_{oc}$ ）：电路开路（外电阻为无穷大）时的光电

压称为开路电压；填充因子 (fill factor, FF)：是人为定义的一个参数，在最佳工作点，太阳能电池达到最大功率 (maximum power density,  $P_{mp}$ ，如图 1-4 所示)，对应的工作电流和工作电压分别为  $I_{mp}$  和  $V_{mp}$ ，则填充因子为：

$$FF = \frac{P_{mp}}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{I_{mp} V_{mp}}{I_{sc} V_{oc}}$$

光电转换效率 (efficiency,  $\eta$ )：太阳能电池的输出功率和入射光功率的比值即为电池的光电转换效率：

$$\eta = \frac{P_{mp}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}}$$

可以看出，串联电阻和并联电阻是影响太阳能电池输出特性的主要内在因素，串联电阻越大则短路电流就会越小，但它几乎不会对开路电压产生影响，并联电阻越大则开路电压越小，但不会影响短路电流。

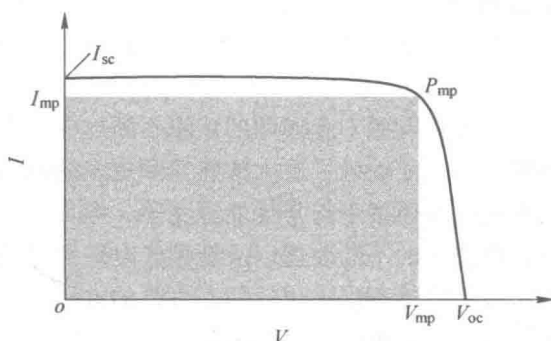


图 1-4 PN 结太阳能电池的  $I$ - $V$  曲线

### 1.3 太阳能电池的发展历史及趋势

自 1839 年法国科学家 Edmond Becquerel 发现在电解质溶液中半导体产生的光电现象算起，太阳能电池已经走过了 170 多年的岁月。从总体来看，太阳能电池的基础研究和生产工艺都得到了积极的发展<sup>[8]</sup>。1876 年，英国天文学家 John Couch Adams 在固态硒的系统中

也观察到了光伏效应,并制作了第一片硒太阳能电池。1904年,德国物理学家爱因斯坦提出了解释光电效应的理论并因此获得了1921年的诺贝尔物理奖。1954年,美国Bell实验室报道了效率为6%的实用型单晶硅电池,这一里程碑式的研究成果引发了太阳能电池研究的热潮。1955年,在亚利桑那大学召开了国际太阳能会议,Hoffman电子公司推出了效率为2%的商业太阳能电池。1958年,美国人造卫星使用太阳能电池作为电源,成为世界上第一个用太阳能供电的卫星。同年,我国也开始了对太阳能电池的研制。1960年,硅太阳能电池首次并入常规电网。1973年,美国特拉华大学建成了世界上第一个光伏住宅。1979年,世界太阳能电池安装总量达到1MW。此后,太阳能电池的光电转换效率记录不断刷新。其间,在德国,太阳能电池开始与常规电网相结合用来提供民生用电;瑞士科学家Michael Grätzel开发了一种光电效率可达7.1%的染料敏化太阳能电池,这种电池以廉价的纳米二氧化钛多孔薄膜作为光阳极,以Ru配合物为敏化染料,经过近30年的研究与优化,这类电池的光电转换效率已经超过12%<sup>[9, 10]</sup>。到了2010年,世界太阳能电池年产量超过15000MW。

当代社会,随着对能源安全问题的认识不断加深,人们在新能源特别是太阳能的利用方面投入了更大的热情和更多的努力,虽然目前太阳能电池的发电成本还难于与常规能源竞争,但是从长远来看,随着太阳能电池制造技术的不断改进以及新型光电转换设备的发明,太阳能电池仍是对太阳能的利用中比较切实可行的方法。目前它的开发研究将继续围绕着提高光电转换效率和降低成本两大基本目标进行。在相当长的一个时期之内,晶体硅太阳能电池仍将占据光伏器件的主导地位,并向效率更高和成本更低的方向发展;同时,各类薄膜太阳能电池也将成为太阳能电池研究开发的热点和重点,特别是非晶硅太阳能电池、铜铟镓硒(CIGS)太阳能电池、碲化镉(CdTe)太阳能电池和多晶硅太阳能电池等都将成为发展光伏产业的重心。对非晶硅太阳能电池的研究主要集中在解决电池的光致衰退和提高效率上;CIGS太阳能电池的发展仍以提高效率为重,而且要注重对In这种稀缺资源的有效利用;研发CdTe太阳能电池时除了要重点关注提高效

率和降低成本两个方面之外,也要关注对环境的影响,应在发展的过程中妥善处理含 Cd 的电池组件,以及生产中排放的废水等问题;多晶硅太阳能电池的发展主要集中于大面积、大颗粒的生长技术和电池优化设计等。相信随着太阳能电池技术的日益发展,太阳能电池的光电转换效率将不断提高,生产成本将逐渐降低,太阳能电池必将在更多领域中扮演其不可替代的作用。而且对其进行合理开发和利用将减轻对化石燃料的依赖,利于发展低碳经济,改善生态环境和应对全球气候变暖,希望它的出现和发展能够给新时期的人们带来更加清新的世界。

## 1.4 太阳能电池的种类

目前世界上研究开发出的太阳能电池种类繁多,如果按照使用材料划分,太阳能电池可分为硅基太阳能电池、无机化合物薄膜太阳能电池、有机太阳能电池和光电化学太阳能电池等<sup>[11]</sup>。

### 1.4.1 硅基太阳能电池

在目前的太阳能电池产业中,生产和使用最多的产品就是硅基太阳能电池。硅是地球上储量第二大元素,它的性能稳定且无毒。按照晶体类型划分它还可以分为单晶硅太阳能电池、多晶硅太阳能电池和非晶硅太阳能电池3种。其中,单晶硅太阳能电池的生产工艺最为成熟,其实验室转换效率最高可达24.7%<sup>[12]</sup>,商品单晶硅电池的效率也达到了15%~18%。但是,高纯晶体硅的提炼是一个高温而又耗时的过程,并且其电池制备工艺繁琐,导致了单晶硅电池的成本价格非常高。虽然目前电池制备工艺得到不断改进,单晶硅电池的制作成本有所下降,但是与常规电力相比还是缺乏竞争力。另外,从材料科学的角度来讲,晶体硅并不是理想的太阳能电池材料。这是因为:首先,硅的带隙宽度为1.1eV,且是一种间接带隙半导体,在其能带结构中,导带底和价带顶不在同一波矢方向上,这样吸收的光子能量将有一部分能量消耗于声子振动,而不能完全用于激发电子。另外,硅的光吸收系数较低,为了提高它的光吸收率,需要增加其厚度,但这样做的结果会增大光生载流子的扩散长度。而且,晶体硅太阳能电池