



染料敏化纳米晶

RANLIAO MINHUA NAMIJING
TAIYANGNENG DIANCHI

太阳能电池

杨术明 编著



郑州大学出版社

TM914. 4/5

2007

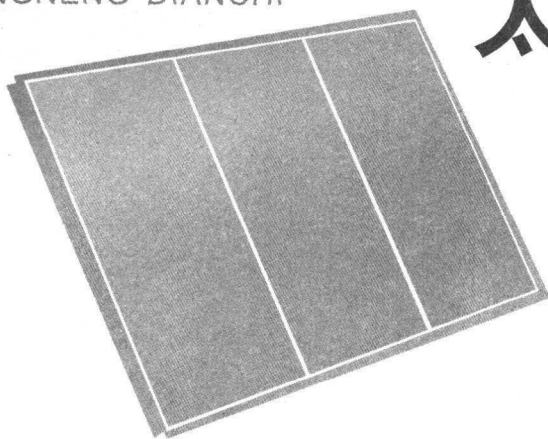


染料敏化纳米晶

RANLIAO MINHUA NAMIJING
TAIYANGNENG DIANCHI

太阳能电池

杨术明 编著



图书在版编目(CIP)数据

染料敏化纳米晶太阳能电池/杨术明编著. —郑州:郑州
大学出版社, 2007. 9

ISBN 978 - 7 - 81106 - 716 - 3

I. 染… II. 杨… III. ①染料 - 敏化 - 纳米材料 - 半导体
晶体 - 太阳能电池 IV. TM914.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 135528 号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人: 邓世平

全国新华书店经销

新乡市凤泉印务有限公司印制

开本: 787 mm × 1 092 mm

印张: 12.5

字数: 299 千字

版次: 2007 年 9 月第 1 版

邮政编码: 450052

发行部电话: 0371 - 66966070

1/16

印次: 2007 年 9 月第 1 次印刷

书号: ISBN 978 - 7 - 81106 - 716 - 3 定价: 28.00 元

本书如有印装质量问题, 请向本社调换

序

随着化石能源的逐渐枯竭以及温室气体导致的全球气候变化加剧,寻求新的替代能源及如何减少温室气体的排放等问题,日益引起人们的关注。太阳能作为替代能源是解决这些问题的最佳途径之一。太阳能电池将太阳能直接转化为电能,是一种清洁能源。因此太阳能电池的研究一直受到高度重视,并得到越来越快的发展。

染料敏化太阳能电池是一类新型的太阳能电池,具有巨大的发展潜力。杨术明博士在北京大学化学与分子工程学院攻读博士期间,开始从事染料敏化太阳能电池的研究,在半导体纳米晶合成、纳米晶薄膜电极的改性以及电池组装等研究方面取得了较为丰硕的成果。在美国加州大学 Merced 分校从事博士后研究期间,他又进行了窄禁带半导体纳米粒子的合成及光电化学性质研究,并运用超快光谱技术研究半导体纳米粒子中的电荷转移机理,对理解和改善半导体纳米晶电极的光电转化性能提供了理论支持。杨术明博士长期从事半导体纳米材料方面的基础及应用研究,具有较扎实的理论基础和丰富的研究经验。呈献给读者的这本书,是杨术明博士对该领域研究进展的总结,以及他本人多年研究成果的结晶。

本书共分 8 章,综述了染料敏化纳米晶太阳能电池的主要研究方向。第 1 章和第 2 章,作者着重介绍了半导体的一些重要基本概念和光伏过程;第 4~6 章分别讨论了染料敏化太阳能电池中半导体纳米晶及纳米晶薄膜的性质和制备方法、染料的合成和性质以及氧化还原电解质;第 7、8 章讨论了有关染料敏化太阳能电池电子转移的机理以及研究进展。最后介绍了一些具有代表性的半导体纳米粒子及薄膜的光电化学性质。

通观全书,作者采用翔实的资料和实验数据,从半导体纳米晶及纳米晶薄膜电极、染料、电解质,一直到电池中的电子转移机理等各个研究方向,全面阐述了染料敏化纳米晶太阳能电池相关的一些重要理论基础和研究进展。相信本书对相关领域的研究人员具有较大的参考价值。

董迨传

2007 年 6 月

前言

太阳能是干净、无污染的能源,而且取之不尽、用之不竭。目前使用的化石能源是不可再生能源,正逐渐耗尽,同时,化石能源的使用产生大量的温室气体,引发全球气候变化,因此太阳能作为替代能源是解决能源危机以及保护环境的最佳途径之一。太阳能电池将太阳能直接转化为电能,是利用太阳能资源的一种非常有效的手段。近年来,太阳能电池的发展非常迅速,已经广泛应用在国民经济的许多领域。如何提高太阳能电池的光电转化效率以及降低制造成本,目前已成为发展太阳能电池工业的研究重点。

在太阳能电池中,染料敏化太阳能电池是一种新型的太阳能电池,它首先是在 1991 年由瑞士科学家 Michael Grätzel 和 Brian O'Regan 发明的。染料敏化纳米晶太阳能电池(Dye-Sensitized Nanocrystalline Photovoltaic Solar Cells)是一种非常有应用前景的清洁太阳能装置,它具有结构简单、成本低廉、易于制造等优点,对光强度变化和温度变化不敏感,光电转化效率较高,光稳定性好,对环境无污染。因此,自它诞生之日起就受到了人们的广泛关注。经过十多年的发展,染料敏化纳米晶太阳能电池的光电转化效率已稳定在 10% 左右。此项研究也已列入我国的“973”计划中。目前的研究主要集中在新染料的合成、新型半导体纳米晶薄膜材料的制备、新型固态电解质的合成以及电池的设计和封装工艺等方面。

本书较全面系统地讨论了染料敏化纳米晶太阳能电池研究的各个方面,主要包括:太阳能电池及染料敏化太阳能电池的基本原理、半导体纳米粒子及纳米晶薄膜的制备及性质、染料的合成及性质、电解质中及对电极上的电子转移、染料敏化太阳能电池机理研究、超快光谱技术及其在电子转移研究中的应用、一些具有代表性的半导体纳米晶及纳米晶薄膜的光电化学性质研究等。希望本书内容能够对相关领域的研究人员有所帮助。

由于作者水平所限,疏漏和错误之处,敬请广大读者批评指正,以便在今后修订时,使本书得到进一步完善。

本书的撰写及出版得到了信阳师范学院和郑州大学出版社等相关部门的关心和资助,以及人事部留学人员科技活动项目择优资助经费的资助;河南省化学会常务理事、信阳师范学院化学化工学院院长董迨传教授为本书作序。在此向他们表示衷心的感谢。

本书可作为从事相关研究领域的本科生和研究生的参考书。

杨术明

2007 年 6 月

目 录

第 1 章 太阳能电池概况	1
1.1 引言	1
1.2 太阳能电池的种类	1
1.3 半导体能带结构概念	5
1.4 半导体能带位置的测定方法	6
1.5 半导体的掺杂	9
1.6 光与半导体的作用	10
1.7 半导体的 PN 结	11
1.8 固态太阳能电池的光伏过程	12
第 2 章 染料敏化纳米晶太阳能电池基本原理	13
2.1 半导体 - 溶液界面	13
2.2 半导体的导带及价带的测定方法	15
2.3 染料敏化半导体表面以及光诱导电荷分离	16
2.4 染料敏化太阳能电池工作原理	17
2.5 染料敏化太阳能电池的测试方法	19
第 3 章 半导体纳米粒子与纳米晶薄膜	28
3.1 半导体纳米粒子的特性	28
3.2 半导体纳米粒子的制备方法	33
3.3 二氧化钛纳米晶薄膜的制备方法	37
3.4 二氧化钛纳米晶及其薄膜的表征方法	40
3.5 薄膜的表面电子能谱技术	47
第 4 章 染料敏化太阳能电池的敏化剂	59
4.1 染料敏化剂的概况	59
4.2 染料敏化剂的特点	59
4.3 敏化剂的种类	60
4.4 光敏染料的性质研究	72
第 5 章 氧化还原电解质及对电极	76
5.1 染料敏化太阳能电池的电解质体系	76
5.2 电解质中的电子转移反应	82
5.3 对电极上的电子转移反应	84
5.4 电解质中 Li^+ 的影响	84
5.5 4 - 叔丁基吡啶 (TBP) 的影响和作用机理	85
5.6 染料敏化太阳能电池空穴传输材料研究进展	91

第 6 章 染料敏化纳米晶太阳能电池的机理研究	98
6.1 光诱导电子转移反应	98
6.2 TiO_2 纳米晶薄膜电极的光电化学性质	104
6.3 TiO_2 纳米晶薄膜电极中的电子输运过程	112
6.4 TiO_2 纳米晶薄膜电极与电解液界面的复合反应	120
第 7 章 超快光谱及染料敏化太阳能电池中的电子注入	132
7.1 超快光谱简介	132
7.2 超短光脉冲与实验方法	140
7.3 染料与半导体纳米晶薄膜间电子注入研究	149
第 8 章 半导体纳米晶及薄膜光电化学体系的研究	156
8.1 硫化物复合敏化 TiO_2 纳米晶膜电极的光电化学研究	156
8.2 N_3^- 敏化 Sr^{2+} 表面修饰 TiO_2 纳米晶膜电极光电化学	167
8.3 染料敏化稀土离子修饰 TiO_2 纳米晶电极的光电化学性质	172
8.4 InSe 纳米粒子的光物理化学性质研究	178
参考文献	188

第1章 太阳能电池概况

1.1 引言

光伏效应是由法国科学家 Becquerel 在 160 多年前发现的。1839 年, Becquerel 在一个实验中将两个铂片放入卤化物溶液中,发现当光照射在溶液中时有电流通过两个铂片。这是人们首次观察到的光伏现象。1954 年, Bell 实验室的科学家们成功地制备了具有 PN 结的太阳能电池,其光电转化效率达到 6%,这是第一个可实用性的太阳能电池。随着太空研究的发展,基于半导体硅的太阳能电池也迅速成为卫星以及其他空间飞行器的能源。

光伏现象就是将太阳能直接转化为电能的现象。固态太阳能电池利用一种固态结——PN 结,将硅片中的导电电子和导电空穴分开。当光子照射在半导体上面时就产生了电子-空穴对,在 PN 结上就会产生电位差。由光照所产生的电子和空穴分别被收集在硅中的 N 型区和 P 型区,经过外电路复合。太阳能电池产生的是直流电,既可以直接用来为直流电装置提供能量,也可以转变为交流电使用。

因为太阳能电池只是消耗太阳光而没有运动部件,运行非常可靠,而且对环境没有影响,自然成为人类最理想的能源。同时太阳提供给地球的能量是巨大的,每年达到 3×10^{24} J,相当于目前全球每年消耗能量的 10 000 倍。也就是说,只要将地球表面的 0.1% 用转化效率 10% 的太阳能电池覆盖就可以满足目前的能量需求。以前为太空设施提供能源主要考虑安全方便,很少考虑成本问题,20 世纪 70 年代爆发了石油危机以后,才使得人们认真地考虑太阳能电池的大规模应用。发展到今天,除了硅太阳电池以外,出现了许多其他材料的太阳能电池,像 III/V 化合物半导体、CuInSe 半导体、染料敏化纳米晶半导体以及高分子半导体等材料。目前,太阳能电池的研究主要集中在提高光电转化效率、降低成本以及增加可靠性方面。

1.2 太阳能电池的种类

制作太阳能电池主要是以半导体材料为基础,其工作原理是利用光电材料吸收光能后发生光电转换。对太阳能电池材料的要求一般有:① 半导体材料的禁带不能太宽;② 要有较高的光电转化效率;③ 材料本身对环境不造成污染;④ 材料便于工业化生产且材料性能稳定。根据所用材料的不同,太阳能电池可分为:① 硅太阳能电池;② 以无机多元化合物(如砷化镓 III-V 化合物、硫化镉、铜铟硒等)为材料的电池;③ 功能高分子材

料制备的太阳能电池;④ 纳米晶太阳能电池等。下面将简要地对各类太阳能电池进行综述。

1.2.1 硅基太阳能电池

1.2.1.1 单晶硅太阳能电池

在硅基太阳能电池中,单晶硅太阳能电池转化效率最高,技术也最为成熟。高性能单晶硅电池是建立在高质量单晶硅材料和成熟的加工处理工艺基础上。在电池制作中,一般都采用表面结构化、发射区钝化、分区掺杂等技术,开发的电池主要有平面单晶硅电池和刻槽埋栅电极单晶硅电池。提高转化效率主要是靠单晶硅表面微结构处理和分区掺杂工艺。在此方面,德国夫朗霍费费莱堡太阳能系统研究所保持着世界领先水平。该研究所采用光刻照相技术将电池表面结构化,制成倒金字塔结构,并在表面把一个 13 nm 厚的氧化物钝化层与两层减反射涂层相结合,通过改进了的电镀过程增加栅极的宽度和高度的比率。通过以上制得的电池转化效率超过 23%,最大值可达 23.3%。Kyocera 公司制备的大面积(225 cm^2)单晶硅太阳能电池转化效率为 19.44%,国内北京太阳能研究所也积极进行高效晶体硅太阳能电池的研究和开发,研制的平面高效单晶硅电池($2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$)转化效率达到 19.79%,刻槽埋栅电极晶体硅电池($5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$)转化效率达 8.6%。

单晶硅太阳能电池转化效率无疑是最高,在大规模应用和工业生产中占据主导地位。但由于受单晶硅材料价格及繁琐的电池工艺影响,致使单晶硅成本价格居高不下,要想大幅度降低其成本是非常困难的。为了节省高质量材料,需要寻找单晶硅电池的替代产品,其中多晶硅薄膜太阳能电池和非晶硅薄膜太阳能电池就是典型代表。

1.2.1.2 多晶硅薄膜太阳能电池

通常的晶体硅太阳能电池是在厚度 $350 \sim 450\text{ }\mu\text{m}$ 的高质量硅片上制成的,这种硅片从提拉或浇铸的硅锭上锯割而成。因此实际消耗的硅材料更多。为了节省材料,人们从 20 世纪 70 年代中期就开始在廉价衬底上沉积多晶硅薄膜,但由于生长的硅膜晶粒太小,未能制成有价值的太阳能电池。为了获得大尺寸晶粒的薄膜,人们一直没有停止过研究,并提出了很多方法。目前制备多晶硅薄膜电池多采用化学气相沉积法,包括低压化学气相沉积(LPCVD)和等离子增强化学气相沉积(PECVD)工艺。此外,液相外延法(LPE)和溅射沉积法也可用来制备多晶硅薄膜电池。

化学气相沉积主要是以 SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 或 SiH_4 等为反应气体,在一定的保护气氛下反应生成硅原子并沉积在加热的衬底上,衬底材料一般选用 Si 、 SiO_2 、 Si_3N_4 等。但是研究发现,在非硅衬底上很难形成较大的晶粒,并且容易在晶粒间形成空隙。解决这一问题的办法是先用 LPCVD 在衬底上沉积一层较薄的非晶硅层,再将这层非晶硅层退火,得到较大的晶粒,然后再在这层籽晶上沉积厚的多晶硅薄膜,因此,再结晶技术无疑是很重要的一个环节,目前采用的技术主要有固相结晶法和中区熔再结晶法。多晶硅薄膜电池除采用了再结晶工艺外,还采用了几乎所有制备单晶硅太阳能电池的技术,这样制得的太阳能电池转化效率明显提高。日本三菱公司用该法制备电池,效率达 16.42%。另外,液相外延(LPE)法的原理是通过将硅熔融在母体里,降低温度析出硅膜。美国 Astropower 公司采用 LPE 制备的电池效率达 12.2%。

多晶硅薄膜电池由于所使用的硅远较单晶硅少,又无效率衰退问题,并且有可能在廉价衬底材料上制备,其成本远低于单晶硅电池,而效率高于非晶硅薄膜电池,因此,多晶硅薄膜电池具有巨大的实际应用潜力。

1.2.1.3 非晶硅薄膜太阳能电池

由于非晶硅薄膜太阳能电池的成本低,便于大规模生产,普遍受到人们的重视并得到迅速发展,其实早在20世纪70年代初,Carlson等就已经开始了对非晶硅电池的研制工作,近几年它的研制工作得到了迅速发展,目前已有许多家公司在生产该种电池。

非晶硅是一种很好的电池材料,但由于其光学带隙为1.7 eV,使得材料本身对太阳辐射光谱的长波区域不敏感,这样一来就限制了非晶硅太阳能电池的转化效率。此外,其光电效率会随着光照时间的延续而衰减,即所谓的光致衰退S-W效应,使得电池性能不稳定。解决这些问题的途径就是制备叠层太阳能电池,叠层太阳能电池是在制备的P-i-N层单结太阳能电池上再沉积一个或多个P-i-N子电池制得的。叠层太阳能电池能提高转化效率、解决单结电池不稳定性的原因在于:①它把不同禁带宽度的材料组合在一起,提高了光谱的响应范围;②顶电池的i层较薄,光照产生的电场强度变化不大,保证i层中的光生载流子抽出;③底电池产生的载流子约为单电池的一半,光致衰退效应减小;④叠层太阳能电池各子电池是串联在一起的。

非晶硅薄膜太阳能电池的制备方法有很多,其中包括反应溅射法、PECVD法、LPCVD法等,反应原料气体为以 H_2 稀释的 SiH_4 ,衬底主要为玻璃及不锈钢片,制成的非晶硅薄膜经过不同的电池工艺过程可分别制得单结电池和叠层太阳能电池。目前,非晶硅太阳能电池的研究取得了两大进展:第一、三叠层结构非晶硅太阳能电池转化效率达到13%;第二、三叠层太阳能电池年生产能力达5 MW。美国联合太阳能公司(VSSC)制得的单结太阳能电池最高转化效率为9.3%,三带隙三叠层电池最高转化效率达到13%。上述最高转化效率一般是在小面积(0.25 cm^2)电池上取得的。曾有文献报道,单结非晶硅太阳能电池转化效率超过12.5%。日本中央研究院采用一系列新措施,制得的非晶硅电池的转化效率为13.2%。

非晶硅太阳能电池由于具有较高的转化效率、较低的成本及重量轻等特点,有着很大的发展潜力。但同时由于它的稳定性不高,直接影响了它的实际应用。如果能进一步解决稳定性问题及提高转换率问题,那么,非晶硅太阳能电池无疑是太阳能电池的主要发展产品之一。

1.2.2 多元化合物薄膜太阳能电池

为了寻找单晶硅电池的替代品,人们除开发了多晶硅、非晶硅薄膜太阳能电池外,还不断研制着其他材料的太阳能电池,其中主要包括GaAs等III-V族化合物、CdS和CdTe等II-VI族化合物以及 $CuIn(Ga)Se$ 薄膜电池等。上述电池中,尽管CdS和CdTe多晶薄膜电池的效率较非晶硅薄膜太阳能电池效率高,成本较单晶硅电池低,并且也易于大规模生产,但由于镉有剧毒,会对环境造成严重的污染,因此,并不是晶体硅太阳能电池最理想的替代。III-V化合物及 $CuIn(Ga)Se$ 薄膜电池由于具有较高的转化效率,同时对环境无害,受到人们的普遍重视。GaAs属于III-V族化合物半导体材料,其能隙为1.4 eV,

能够有效地吸收太阳光,因此是很理想的电池材料。GaAs 等 III - V 化合物薄膜电池的制备主要采用 MOVPE 方法和 LPE 技术,其中 MOVPE 方法制备 GaAs 薄膜电池受衬底位错、反应压力、III - V 比率、总流量等诸多参数的影响。

除 GaAs 外,其他 III - V 化合物(如 GaSb、GaInP 等)电池材料也得到了开发。1998 年德国费莱堡太阳能系统研究所制得的 GaAs 太阳能电池转化效率达到 24.2%,首次制备的 GaInP 电池转化效率为 14.7%。另外,该研究所还采用堆叠结构制备 GaAs、GaSb 电池,该电池是将两个独立的电池堆叠在一起,GaAs 作为上电池,GaSb 作为下电池,所得到的电池效率达到 31.1%。

CuIn(Ga)Se 薄膜电池简称 CIS。CIS 材料的能隙为 1.1 eV,也非常适合于太阳光的光电转换,另外,CIS 薄膜太阳能电池不存在光致衰退问题。因此,CIS 用作高转化效率薄膜太阳能电池材料也引起了人们的注目。

CIS 电池薄膜的制备主要有真空蒸镀法和硒化法。真空蒸镀法是采用各自的蒸发源分别蒸镀铜、铟和硒。硒化法是使用 H_2Se 叠层膜硒化,但该方法难以得到组成均匀的 CIS。CIS 薄膜电池的光电转化效率从 20 世纪 80 年代的 8% 发展到目前的 15% 左右。日本松下电气工业公司开发的掺镓的 CIS 电池,其光电转化效率为 15.3% (面积 1 cm^2)。美国可再生能源研究室研制出转化效率为 17.1% 的 CIS 太阳能电池。

CIS 作为太阳能电池的半导体材料,具有价格低廉、性能良好和工艺简单等优点,将成为今后发展太阳能电池的一个重要方向。唯一的问题是材料的来源,由于铟和硒都是比较稀有的元素,因此,这类电池的发展又必然受到限制。

1.2.3 聚合物多层修饰电极型太阳能电池

在太阳能电池中以聚合物代替无机材料是太阳能电池的一个新的研究方向。其原理是利用不同氧化还原型聚合物的不同氧化还原电势,在导电材料(电极)表面进行多层复合,制成类似无机 PN 结的单向导电装置。其中一个电极的内层由还原电位较低的聚合物修饰,外层聚合物的还原电位较高,电子转移方向只能由内层向外层转移;另一个电极的修饰正好相反,并且第一个电极上两种聚合物的还原电位均高于后者的两种聚合物的还原电位。当两个修饰电极放入含有光敏化剂的电解质中时,光敏化剂吸光后产生的电子转移到还原电位较低的电极上,还原电位较低的电极上积累的电子不能向外层聚合物转移,只能通过外电路通过还原电位较高的电极回到电解液,因此外电路中有光电流产生。

由于有机材料柔性好、制作容易、材料来源广泛、成本低等优势,从而对大规模利用太阳能,提供廉价电能具有重要意义。但以有机材料制备太阳能电池的研究毕竟才刚开始,不论是使用寿命还是电池效率,都不能和无机材料(特别是硅电池)相比,要发展成为具有实用意义的产品,还需要进一步的研究探索。

1.2.4 染料敏化纳米晶太阳能电池

在太阳能电池中硅系太阳能电池无疑是发展最成熟的,但由于其成本居高不下,远不

能满足大规模推广应用的要求。为此,人们不断地在工艺、新材料、电池薄膜化等方面进行探索,其中新近发展的染料敏化 TiO_2 纳米晶太阳能电池受到国内外科学家的普遍重视。

染料敏化 TiO_2 纳米晶太阳能电池是瑞士科学家 Grätzel 教授等于 20 世纪 90 年代发展起来的一种新型高效太阳能电池。染料敏化纳米晶太阳能电池(简称 DSSC)是将吸附了染料的宽禁带半导体纳米晶薄膜作为正极,表面镀有一层铂的导电玻璃为对电极,正极和对电极之间加入氧化-还原电解质形成的。染料通常是由 Ru 和 Os 等过渡金属与多联吡啶形成的配合物,纳米晶薄膜一般由 TiO_2 、ZnO 和 SnO_2 等宽禁带半导体材料制备,氧化-还原电解质一般为含 I^-/I_3^- 离子对的液态或固态电解质。染料敏化 TiO_2 纳米晶太阳能电池模拟自然界中植物利用太阳光进行光合作用,将太阳能转化为电能,其工作原理是:染料分子吸收太阳光能,电子从基态跃迁到激发态,激发态上面的电子快速注入紧邻的 TiO_2 导带,染料中失去的电子则很快从电解质中得到补偿,进入 TiO_2 导带中的电子最终进入导电膜,然后通过外电路到对电极产生光电流。

目前,DSSC 电池光电效率稳定在 10% 以上。它的最大优点在于其简单的制作工艺,不需昂贵设备与高洁净度的厂房设施,制作成本仅为硅太阳电池的 $1/5 \sim 1/10$;其次,所使用的二氧化钛和电解质等材料亦非常便宜。至于铂金属触媒以及染料,相信生产规模变大时,价格亦会下降。另外,如同其他薄膜太阳能电池,因为可以使用柔性基材,因此应用范围可大幅扩张。

在未来,DSSC 如要具有商业竞争力,甚至达到高市场占有率,仍有几件事需要证明:①光电池本身的长期使用性。虽然说实验室以较严苛条件测试,估计使用十年以上没有问题,但毕竟还是缺乏对商业产品长期使用的实测数据。②对大面积的制备技术,有待努力发展。目前此方面工艺研究投入较少。③对整体电池模块细部的基础研究仍有许多工作需要做,此方面研究可促进产品质量与规格的确立。

1.3 半导体能带结构概念

半导体电子结构的特征是有有一个禁带(E_g), E_g 是在高密度态的价带(E_v)和导带(E_c)之间的低密度态区间。根据能带理论,固体是由统一的电子光谱来表征的,电子属于能带而不是某个键。一般来说,固体的最外层能带结构决定了固体的光电性质。在研究半导体和溶液中氧化还原电解质之间的电子转移时,关键是要确定最低未占据电子能级和最高占据电子能级,因为他们都参与电子转移过程。对于大多数的半导体,价带中的所有电子能级都是被占据的,而导带中的所有电子能级都是未占据的,因此,一般最高占据能级就是价带的最高点(E_v),而最低未占据能级是导带的最低点(E_c)。 E_v 与半导体电子的电离势(I)相关,而 E_c 则与电子的亲能和(A)相关。半导体的费米能级(E_f)代表了电子的化学势。本质上,费米能级是一个本征半导体的绝对电子亲和势($-\chi$),它位于价带和导带的正中间,如图 1.1 所示。

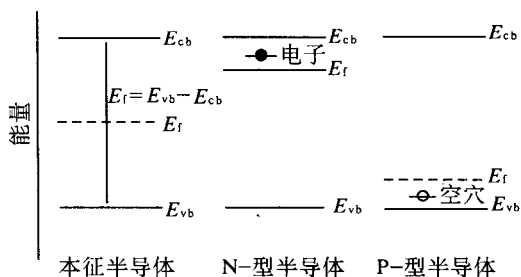


图 1.1 本征半导体、N-型半导体、P-型半导体的能带结构

E_{cb} —导带边; E_{vb} —价带边; E_g —禁带宽度; E_f —费米能级

价带边和导带边与电子亲和势具有下面的关系:

$$E_c = -A = -\chi + 0.5E_g \quad (1.1a)$$

$$E_v = -I = -\chi - 0.5E_g \quad (1.1b)$$

在半导体中掺杂其他杂质导致在禁带中产生受电子态能级或给电子态能级。由于受电子态和给电子态的存在,使得 P-型半导体的费米能级仅仅高于价带边,而 N-型半导体的费米能级则仅仅低于导带边。

金属中导带和价带彼此重叠在一起,所以没有禁带。绝缘体的导带和价带相距较远,禁带宽度一般大于 3 eV。但是有些固体的禁带宽度虽然大于 3 eV,但仍然被认为是半导体,如 TiO_2 (3.2 eV)、 ZnO (3.2 eV) 和 SnO_2 (3.8 eV) 等。当温度高于 0 K 时,半导体价带中一些电子的动能大于禁带宽度 E_g , 这些电子就会跃迁到导带中,而空穴则留在价带中。在本征半导体中,电子的浓度(n_0)与价带中空穴的浓度(p_0)相等。表征半导体中电子平衡分布的一个很重要的参数是费米能级。费米能级可以理解为当导带中增加一个电子时,体系自由能的增加。受热激发到较高能级的电子及空穴浓度可以用 Boltzmann 分布公式表示:

$$n_0 = N_{cb} e^{\frac{E_f - E_{cb}}{kT}}, \quad p_0 = N_{vb} e^{\frac{E_{vb} - E_f}{kT}} \quad (1.2)$$

式中, N_{cb} 和 N_{vb} 分别是导带和价带中的有效态密度, k 是 Boltzmann 常数, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, T 是绝对温度。

1.4 半导体能带位置的测定方法

实验上,半导体的能带结构可以从它们的平带电位的测量获得,而平带电位可以通过多种光电化学手段进行测量。测量平带电位的传统方法是 Schottky - Mott 法。另一种常用的方法就是通过分析光电流 - 电位图确定阳极光电流的电位阈值。近年来,结合电化学电荷收集技术,光电流 - 电位测量被广泛应用在半导体粒子体系的测量中。这个技术的优点是能够测量 pH 对稳态光电流影响,从而可以测量粒子体系表面的能量状态。这

里需要注意的是,由于量子尺寸效应,纳米粒子的禁带宽度要比宏观晶体的大,因此它的导带位于更高能量位置。

在过去的二十年中,人们对许多半导体的能带结构进行了量子计算。可是许多通过计算得到的能带和费米能级的位置都是相对于某个参考点而言的。因此尽管可以计算价带和导带的详细电子结构,但是却不能够计算价带和导带相对于真空能级的能级位置。对于半导体与电解质界面上的能级,Butler 和 Ginley 提出从元素的电负性来计算与电解质交界面上半导体的能带能级,即

$$U_{\text{fb}} = U_{\text{fb}}^0 + 2.303RT/[(\text{pH}_{\text{ZPC}} - \text{pH})F] \quad (1.3)$$

式中, pH_{ZPC} 是当吸附在 Helmholtz 层内的电荷为零时溶液的 pH 值, U_{fb}^0 是在 pH_{ZPC} 时的平带电位。

对于化合物半导体 M_aX_b , 其导带边的能级为

$$E_{\text{c}} = (M^a X^b)^{1/(a+b)} - \frac{1}{2}E_{\text{g}} + 0.059(\text{pH}_{\text{ZPC}} - \text{pH}) + E_0 \quad (1.4)$$

式中, M 和 X 分别是原子 M 和 X 电负性绝对值。

表 1.1 是由式(1.4)计算的一些氧化物半导体的导带边和禁带宽度能级,它们与实验测得的值基本吻合。在应用式(1.4)时, pH_{ZPC} 非常关键。只有部分氧化物半导体的 pH_{ZPC} 值可以由实验测得。表中各种 pH_{ZPC} 条件下的平带电位(U_{fb}^0)是由在各种 pH 下测得的平带电位,由式(1.4)计算出来的。

表 1.1 金属氧化物半导体的导带边和禁带宽度

半导体	χ/eV	E_{g}/eV	E_{CB}/eV	$U_{\text{fb}}^0/\text{eV}$	pH_{ZPC}
Ag_2O	5.29	1.20	-4.69		11.20
AlTiO_3	5.44	3.60	-3.64		8.23
BaTiO_3	5.12	3.30	-4.58	-4.21	9.00
Bi_2O_3	6.23	2.80	-4.83	-4.82	6.20
CdO	5.71	2.20	-4.61	-4.62	11.60
CdFe_2O_4	5.83	2.30	-4.68	-4.89	7.22
Ce_2O_3	5.20	2.40	-4.00		8.85
CoO	5.69	2.60	-4.39		7.59
CoTiO_3	5.76	2.25	-4.64		7.41
Cr_2O_3	5.68	3.50	-3.93		8.10
CuO	5.81	1.70	-4.96	-4.89	9.50
Cu_2O	5.32	2.20	-4.22		8.53
CuTiO_3	5.81	2.99	-4.32		7.29
FeO	5.53	2.40	-4.33		8.00
Fe_2O_3	5.88	2.20	-4.78	-4.69	8.60
Fe_3O_4	5.78	0.10	-5.73		6.50
FeOOH	6.38	2.60	-5.08		9.70
FeTiO_3	5.69	2.80	-4.29	-4.56	6.30
Ga_2O_3	5.35	4.80	-2.95		8.47
HgO	6.08	1.90	-5.13		7.30
$\text{Hg}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	6.21	1.80	-5.31	-5.05	6.25

续表

半导体	χ/eV	E_g/eV	E_{CB}/eV	U_{b}^0/eV	pH_{ZPC}
Hg ₂ Ta ₂ O ₇	6.24	1.80	-5.34		6.17
In ₂ O ₃	5.28	2.80	-3.88		8.64
KNbO ₃	5.29	3.30	-3.64		8.62
KTaO ₃	5.32	3.50	-3.57	-3.70	8.55
La ₂ O ₃	5.28	5.50	-2.53		10.40
LaTi ₂ O ₇	5.90	4.00	-3.90		7.06
LiNbO ₃	5.52	3.50	-3.77		8.02
LiTaO ₃	5.55	4.00	-3.55		7.94
MgTiO ₃	5.60	3.70	-3.75		7.81
MnO	5.29	3.60	-3.49		8.61
MnO ₂	5.95	0.25	-5.83		4.60
MnTiO ₃	5.59	3.10	-4.04		7.83
Nb ₂ O ₅	6.29	3.40	-4.59	-4.16	6.06
Nd ₂ O ₃	5.21	4.70	-2.87		8.81
NiO	5.75	3.50	-4.00		10.30
NiTiO ₃	5.79	2.18	-4.70		7.34
PbO	5.42	2.80	-4.02	-4.46	8.29
PbFe ₁₂ O ₁₉	5.85	2.30	-4.70	-5.20	7.17
PdO	5.79	1.00	-5.29		7.34
Pr ₂ O ₃	5.19	3.90	-3.24		8.87
Sb ₂ O ₃	6.32	3.00	-4.82		5.98
Sm ₂ O ₃	5.26	4.40	-3.07		8.69
SnO	5.69	4.20	-3.59		7.59
SnO ₂	6.25	3.50	-4.50	-4.55	4.30
SrTiO ₃	4.94	3.40	-3.24	-3.61	8.60
Ta ₂ O ₅	6.33	4.00	-4.33	-3.89	2.90
Tb ₂ O ₃	5.33	3.80	-3.44		8.50
TiO ₂	5.81	3.20	-4.21	-4.16	5.80
Tl ₂ O ₃	5.35	1.60	-4.55		8.47
V ₂ O ₅	6.10	2.80	-4.70	-4.84	6.54
WO ₃	6.59	2.70	-5.24	-5.29	0.43
Yb ₂ O ₃	5.47	4.90	-3.02		8.15
YFeO ₃	5.60	2.60	-4.30	-4.60	7.81
ZnO	5.79	3.20	-4.19	-3.91	8.80
ZnTiO ₃	5.80	3.06	-4.27		7.31
ZrO ₂	5.91	5.00	-3.41	-3.08	6.70

注:表中 χ 是半导体的电负性, E_g 是半导体禁带宽度, E_{CB} 是半导体导带边, U_{b}^0 是平带电位。

图 1.2 列出了通过计算得到的一些氧化物半导体在 $\text{pH} = 0$ 时的导带和价带能级。

对于非过渡金属氧化物半导体,如 ZnO、PbO、CdO 和 SnO₂ 等,导带主要是由金属的 s 轨道组成,而价带的主要成分是氧的 2p 轨道。对于由低占据 d 轨道形成的过渡金属氧化物,它们价带的主要成分也是氧的 2p 轨道,但是它们的导带则是由金属的 d 轨道组成。

因此对于这两类半导体,它们的价带位于氧的绝对电负性附近(-7.54 eV),大大低于水的氧化电位($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电对)。另一方面,它们的导带又很靠近水的还原电位(H_2/H^+)。因此,这类半导体导带中的电子和价带中的空穴对水具有很强的氧化还原性。

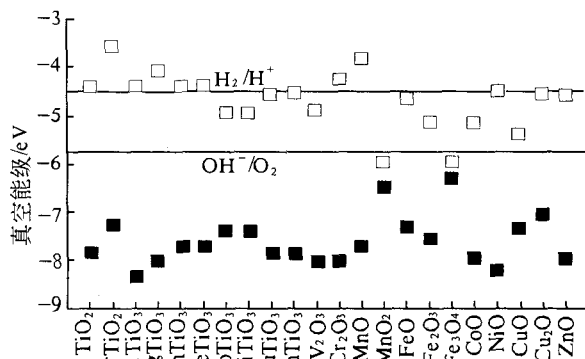


图 1.2 金属氧化物半导体在 pH=0 时计算得到的导带边和价带边能级位置

对于由高占据 d 轨道形成的过渡金属氧化物半导体, d 轨道在导带和价带中都占一定的成分,因此它们的能带结构比较复杂,而且大多为窄禁带半导体。如三氧化二铁,它的价带是由铁 3d 轨道的双重态 E_g 与氧的 2p 轨道杂化构成,而导带是由铁的三重态 t_{2g} 组成。

1.5 半导体的掺杂

本征半导体的费米能级在绝对零度时位于导带边和价带边的中间,如图 1.1 所示。如果温度升高,电子就会不断地从价带激发到导带中,费米能级也就相应地向导带移动。

$$E_f = \frac{1}{2}(E_{cb} + E_{vb}) - kT \ln \frac{n_{cb}}{n_{vb}} \quad (1.5)$$

式中, n_{cb} 是导带中电子的浓度, n_{vb} 是价带中电子的浓度。

另外,通过在本征半导体中掺杂进少量的电子给体或受体也可以在本征半导体中引入电子或空穴。例如,砷是第五主族元素,如果将它掺杂进第四主族的本征硅半导体中取代原来硅原子的位置,由于砷比硅多一个电子,这个多余的电子结合的比较松,处于较高能量状态,能够容易地激发到导带中,此时费米能级将向导带移动,如图 1.1 中所示,这种半导体称为 N-型半导体。如果将第三主族的镓掺杂进本征硅半导体中,取代原来硅原子的位置,由于镓比硅少一个电子,产生了一个多余的空穴,它也处于禁带中稍高于价带的能级上,很容易激发到价带中,此时费米能级将向价带移动,这种半导体称为 P-型半导体,如图 1.1 所示。

1.6 光与半导体的作用

光与半导体的作用存在两种情况,一是当入射光的能量低于半导体的禁带宽度时,半导体对光的吸收可以用 Lambert 定律表示为

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.6)$$

式中, I_0 是照射在半导体表面入射光的强度, α 是线性消光系数, x 是光路径; α^{-1} 一般称为穿透深度,表示入射光随距离减弱的程度;二是当入射光能量大于半导体的禁带宽度时, α 随光能量的增加而增加,一般可以表示为

$$\alpha h\nu = \text{const} (h\nu - E_g)^n \quad (1.7)$$

式中,对直接带隙半导体 n 为 0.5,对间接带隙半导体 n 为 2。

当光照射在本征半导体上时,如果入射光的能量大于半导体的禁带宽度,就会将价带中的电子激发到导带中,在价带中产生一个空穴,如图 1.3 所示。

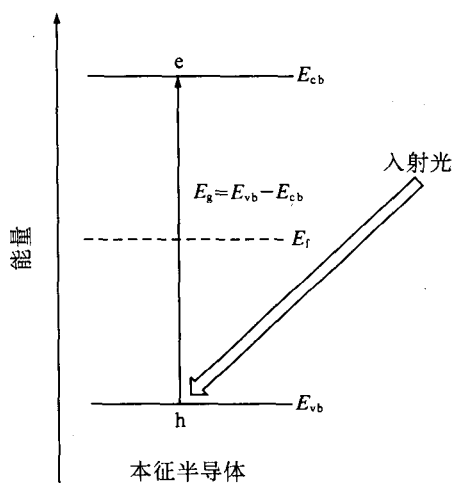


图 1.3 本征半导体的光激发过程

E_{cb} —导带边; E_{vb} —价带边; E_g —禁带宽度; E_f —费米能级

由于光激发破坏了原来的平衡状态,所以这些光产生的电子和空穴就称为非平衡载流子。另外,在这个过程中,电子和空穴成对地产生,这种光吸收也叫做本征吸收。

激发到导带中的电子非常容易跳回到价带,与价带上的空穴复合,这样就不能够产生电流。为了能够从太阳能装置获得电能,必须将光激发所产生的电子和空穴分开。电子和空穴可以通过扩散或者在电场下迁移分开。在一个掺杂半导体中,因为多数载流子的浓度远远大过少数载流子的浓度,电子和空穴的复合过程可以用假一级动力学来表示。因此复合过程可以用少数载流子的寿命来表示 $\tau_{\min}$,一般 $\tau_{\min}$ 在 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ s 之间。 $\tau_{\min}$ 与晶体纯度以及掺杂浓度有关。另外,可以用少数载流子的扩散系数来表征少数载流子:

$$L_{\min} = (\pi D \tau_{\min})^{1/2} \quad (1.8)$$