



装备科技译著出版基金

Solar Cells

Based on Colloidal Nanocrystals

胶体纳米晶太阳电池

[德] Holger Borchert 著

黄庆红 译

黄庆梅 审



国防工业出版社
National Defense Industry Press



Springer



装备科技译著出版基金

胶体纳米晶太阳电池

Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystals

[德] Holger Borchert 著

黄庆红 译

黄庆梅 审

国防工业出版社

· 北京 ·

著作权合同登记 图字:军-2016-147号

图书在版编目(CIP)数据

胶体纳米晶太阳电池 / (德)霍尔格·博尔歇特
(Holger Borchert) 著; 黄庆红译. —北京: 国防工
业出版社, 2017. 7

书名原文: Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystals
ISBN 978-7-118-11333-4

I. ①胶... II. ①霍... ②黄... III. ①纳米材料-应
用-太阳能电池-研究 IV. ①TM914.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 183143 号

Translation from the English language edition:

Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystals

by Holger Borchert

Copyright © Springer International Publishing Switzerland 2014

This Springer imprint is published by Springer Nature

The registered company is Springer International Publishing AG

All Rights Reserved

本书简体中文版由 Springer Science + Business Media 授权国防工业出版社独家出版发行。
版权所有, 侵权必究。

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京嘉恒彩色印刷有限责任公司印刷

新华书店经售

*

开本 710 × 1000 1/16 插页 8 印张 13¼ 字数 232 千字

2017 年 7 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 79.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 88540777

发行邮购: (010) 88540776

发行传真: (010) 88540755

发行业务: (010) 88540717

谨以此书献给我的父亲和母亲,感谢他们的培养和教育

——译者

译者序

全球对清洁能源的需求在日益增长,需要开发更加环境友好的清洁能源。太阳能电池作为清洁能源日益受到人们的重视。目前,最常用的太阳能电池技术是将晶体硅作为光敏材料。相对新型的太阳能电池是有机太阳能电池,其光敏层是能够传导载流子的有机材料。有机太阳能电池具有生产成本低、可在柔性衬底安置等优势,但具有转换效率低和使用寿命短的问题。为克服这些问题,有机材料和无机胶体纳米晶相结合的杂化太阳能电池应运而生。胶体纳米晶具有部分可控的物理和化学特性,从而为杂化太阳能电池带来生机勃勃的创新潜力。

本书针对太阳能电池这一迅猛发展的清洁能源领域,详细介绍了胶体纳米晶太阳能电池的基本原理、技术现状和相关材料的光电特性。主要内容包括:胶体半导体纳米晶和导电聚合物的物理与化学特性,胶体半导体纳米晶和导电聚合物的X射线光电子能谱,吸收和光致发光谱以及电子自旋共振光谱;利用电子显微镜测定胶体纳米晶的粒子尺寸,利用循环伏安法分析胶体半导体纳米晶缺陷态;对各种胶体纳米晶太阳能电池的特性分析,包括杂化聚合物/纳米晶太阳能电池,无机纳米晶(镉化合物、铅化合物)作有源层太阳能电池,量子点敏化太阳能电池,导电聚合物、富勒烯和半导体纳米晶三元混合物体异质结太阳能电池。本书的重点是,在无机太阳能电池和有机太阳能电池之间开辟一条二者兼容的光伏技术路径。作者利用完备的实验技术手段,尝试将不同种类的有机聚合物与无机纳米材料(晶硅、镉化合物、铅化合物)相组合,测试组合材料系统的电荷输运性质,既有界面施主-受主电荷转移的理论分析,还有胶体纳米晶太阳能电池的伏安测量、载流子迁移率测量等实验表征手段。这也是本书与其他只关注太阳能电池的理论设计或实际应用书籍的最大区别。

本书适用于太阳能电池或光伏技术领域的科学和技术工作者,是开展胶体纳米晶太阳能电池领域研究和产品开发的一本技术参考书。本书还可以作为专业教科书,为大专院校物理学、化学、材料科学和相关专业的师生提供参考。

本书出版得到了工业和信息化部电子科学技术情报研究所军工电子研究部和科技处的大力支持,同时得到了中国电子材料行业协会常务副秘书长袁桐女士和保定英利绿色能源控股有限公司首席技术官/光伏材料与技术国家重点实

验室主任宋登元博士的鼎力协助,得到复旦大学物理系蔡群教授对相关术语的翻译指教,并且得到国防工业出版社牛旭东责任编辑的热心指导和具体帮助,特此致以衷心的感谢!

黄庆红

2017-5-14

前 言

胶体纳米晶太阳能电池是一个正在快速发展的研究领域。当晶体颗粒的物理尺寸降低到纳米尺度时,晶体颗粒的许多物理和化学特性会发生显著变化。这为调节材料性质以用于特定场合敞开了机遇之门。半导体纳米晶通过与导电聚合物(或无机吸收层)相结合,可作为有效吸收太阳光的可调材料,应用于薄膜太阳能电池。因而,利用液体介质合成纳米尺度颗粒的化学方法为从溶液沉积制备吸收层提供了可行性。而且与有机太阳能电池相类似,相对简单和有成本效益的工艺如印刷技术可用于制造所需薄膜。

有机太阳能电池是一个相对年轻和正在开发的领域,近年来已经出版数本书对此技术进行全面综述和深入探讨。将导电聚合物与无机半导体纳米晶相结合的杂化系统方法在有机太阳能电池或有机电子器件的论著中有所涉及,但是专门论述无机纳米晶太阳能电池的著作尚属罕见。此外,近年来基于纳米颗粒的太阳能电池已经取得突飞猛进的发展,具有其特殊性,值得在专著中集中论述其进展。这正是我写这本书的主要原因和动机。

对胶体纳米晶太阳能电池的研究横跨数个学科,覆盖物理学、化学和材料科学的许多方面。本书旨在为涉及的各学科之间搭起桥梁,将不同领域的重要基础原理融入一个应用领域。本书汇集了相关材料和不同类型纳米粒子太阳能电池的研究现状,为研究人员、博士、学生、工程师以及其他有兴趣应用胶体纳米粒子太阳能电池的技术人员提供参考。本书还可以作为先进的教科书,辅导物理学、化学、材料科学和相关领域的专业讲座。

本书由三部分组成:第1部分阐述胶体纳米晶和导电聚合物的总体特性;第2部分聚焦于相关领域的材料表征方法选择,给出不同方法的简单介绍,讨论了各种方法在探索材料和太阳能电池特性中的应用潜力;第3部分描述了太阳能电池使用胶体纳米晶的各种概念,总结了此领域研究现状和最新发展趋势。

作为本书作者,我要向支持我写这本书、阅读部分手稿或是帮助我设计本书框架的热心朋友表示衷心感谢。在此我想提到我的妻子,Yulia Borchert 博士,以及现在和以前的同事,Martin Knipper 博士,Marta Kruszynska 博士,Florian Witt 博士,以及 Elizabeth von Hauff 博士、教授。我要向 Jürgen Parisi 博士、教授表示格外感谢。因为是 Jürgen Parisi 教授给我提出计划建议,在他的工作组我

获得从事科学研究的机会,而此书正是实验研究的结晶。我希望此书能够提供有用和令人欣喜的工作成果,希望读者喜欢阅读此书。

霍尔格·博尔希特

(Holger Borchert)

2014 年 2 月,于德国奥尔登堡 (Oldenburg)

缩 略 语

APCE	Absorbed photon - to - current efficiency	吸收光电转换效率
BHJ	Bulk heterojunction	体异质结
CIS	Copper indium disulfide	二硫化铜铟
CTC	Charge transfer complex	电荷转移复合物
CT state	Charge transfer state	电荷转移态
CV	Cyclic voltammetry	循环伏安法
CVD	Chemical vapor deposition	化学气相沉积
DSSC	Dye - sensitized solar cell	染料敏化太阳电池
EDX	Energy dispersive X - ray analysis	能量色散 X 射线分析
EMA	Effective mass approximation	有效质量近似
EPM	Empirical pseudopotential method	经验赝势法
EPR	Electron paramagnetic resonance	电子顺磁共振
EQE	External quantum efficiency	外量子效率
ESR	Electron spin resonance	电子自旋共振
FEG	Field emission gun	场发射电子枪
FF	Fill factor	填充因子
FIB	Focused ion beam	聚焦离子束
FRET	Förster resonance energy transfer	福斯特共振能量转移
HAADF	High angle annular dark - field	大角环形暗场
HDA	Hexadecylamine	十六烷基胺
HOMO	Highest occupied molecular orbital	最高占有分子轨道
HRTEM	High - resolution transmission electron microscopy	高分辨率透射电子显微术
ICBA	Indene - C ₆₀ bisadduct	茚 C ₆₀ 双加成物
ICMA	Indene - C ₆₀ monoadduct	茚 C ₆₀ 单加成物
IPCE	Incident photon - to - current efficiency	入射光电转换效率
IQE	Internal quantum efficiency	内量子效率
ITO	Indium tin oxide	铟锡氧化物
LCAO	Linear combination of atomic orbitals	原子轨道线性组合
L - ESR	Light - induced electron spin resonance	光诱导电子自旋共振

LSPR	Localized surface plasmon resonance	局域表面等离子体共振
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital	最低空分子轨道
MDMO-PPV	Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene]	聚[2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-苯乙炔]
MEG	Multiple exciton generation	多激子产生
MEH-PPV	Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-para-phenylene vinylene]	聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-对苯乙炔]
MO	Molecular orbital	分子轨道
MPP	Maximum power point	最大功率点
OFET	Organic field effect transistor	有机场效应晶体管
OPV	Organic photovoltaics	有机太阳电池
P3EBT	Poly(3-(ethyl-4-butanate)thiophene)	聚(3-(乙基-4-丁酸甲酯)噻吩)
P3HS	poly(3-hexylse-lenophene)	聚(3-己基硒吩)
P3HT	Poly(3-hexylthiophene)	聚(3-己基噻吩)
P3OT	Poly(3-octylthiophene)	聚(3-辛基噻吩)
PANI	Polyaniline	聚苯胺
PCBM	Phenyl-C ₆₁ -butyric acid methyl ester	苯基-C ₆₁ -丁酸甲酯
PCE	Power conversion efficiency	功率转换效率
PCPDTBT	Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]	聚[2,6-(4,4-双-(2-乙基己基)-4H-环戊二烯[2,1-b;3,4-b']噻吩)-alt-4,7-(苯并噻二唑)]
PDFDPTM	Poly[2,7-(9,9-dioctylfluorine)-alt-2-((4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)malononitrile]	聚[2,7-(9,9-二辛基氟)-alt-2-((4-(二苯氨基)苯基)噻吩)丙二腈]
PDI	Polydispersity index	多分散指数
PDTPBT	Poly(2,6-(N-(1-octylnonyl)dithieno[3,2-b;20,30-d]pyrrole)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole))	聚(2,6-(N-(1-辛壬)二噻吩并吡咯)-alt-4,7-(苯并噻二唑))
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)	聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)
PESA	Photoelectron spectroscopy in air	大气中光电子能谱
photo-CELIV	Photocharge extraction by linearly increasing voltage	通过线性增加电压提取光电荷
PIA	Photoinduced absorption	光诱导吸收

PL	Photoluminescence	光致发光
PPP	Poly(para - phenylene)	聚对苯
PPV	Poly(para - phenylene vinylene)	聚对苯乙炔
PSFDHTBT	Poly[(2,7 - silafluorene) - alt - (4,7 - di - 2 - thienyl - 2,1,3 - benzothiadiazole)]	聚[(2,7 - 硅芴) - alt - (4,7 - 二 - 2 - 噻吩基 - 2,1,3 - 苯并噻二唑)]
PV	Photovoltaics	光伏打
PVD	Physical vapor deposition	物理气相沉积
PVP	Polyvinylpyrrolidone	聚乙烯吡咯烷酮
Q - DLTS	Charge - based deep level transient spectroscopy	电荷 - 深能级瞬态谱
SAXS	Small - angle X - ray scattering	小角 X 射线散射
SCLC	Space charge limited current	空间电荷限制电流
SEM	Scanning electron microscopy	扫描电子显微术
SILAR	Successive ionic layer adsorption and reaction	连续离子层吸附反应法
STEM	Scanning transmission electron microscopy	扫描透射电子显微术
TBP	Tributylphosphine	三丁基磷
TCO	Transparent conducting oxide	透明导电氧化物
TDPA	Tetradecylphosphonic acid	十四基膦酸
TEM	Transmission electron microscopy	透射电子显微术
TOP	Trioctylphosphine	三辛基磷
TOPO	Trioctylphosphine oxide	三辛基氧化膦
UHV	Ultra - high vacuum	超高真空
UPS	Ultraviolet photoelectron spectroscopy	紫外光电子能谱术
XPS	X - ray photoelectron spectroscopy	X 射线光电子能谱术
XRD	X - ray diffraction	X 射线衍射

目 录

第1章 概述	1
参考文献	8

第1部分 材料

第2章 胶体半导体纳米晶物理学与化学	13
2.1 胶体合成基本概念	13
2.2 材料简要概述	16
2.3 依赖于粒子尺寸的材料特性	17
2.4 依赖于胶体纳米晶表面的材料特性	24
参考文献	29
第3章 导电聚合物物理学与化学	33
3.1 有机材料电导率	33
3.1.1 杂化	33
3.1.2 共轭双键	36
3.1.3 反式聚乙炔的结构和导电性	37
3.2 不同类型的导电聚合物	42
3.3 导电聚合物的物理和化学特性	45
3.3.1 结构特性:链长和分子区域有序性	45
3.3.2 吸收特性	47
参考文献	50

第2部分 胶体纳米晶和聚合物薄膜特征

第4章 电子显微术	55
4.1 电子显微术基础	55
4.2 高分辨率透射电子显微术	58
4.3 傅里叶分析和图像滤波	61
4.4 确定微粒大小	62

4.5	样品制备与稳定性	64
4.6	扫描电子显微术	65
4.7	电子层析成像	65
	参考文献	67
第5章	X射线衍射	69
5.1	X射线衍射基础	69
5.2	确定粒子尺寸	74
5.3	Rietveld 分析	76
5.4	小角 X 射线散射	79
5.5	软物质 X 射线衍射	80
	参考文献	81
第6章	光电子能谱术	83
6.1	X 射线光电子能谱基本原理	83
6.2	表面灵敏度	85
6.3	半导体纳米晶高分辨率光电子能谱术	87
6.4	定量光电能谱术:化学成分的深度轮廓	90
	参考文献	93
第7章	循环伏安法	96
7.1	循环伏安法基本原理	96
7.2	有机半导体能级研究示例	99
7.3	胶体半导体纳米晶缺陷态分析	100
	参考文献	100
第8章	吸收光谱和光致发光谱术	102
8.1	吸收光谱术基本原理	102
8.2	光致发光谱术基本原理	103
8.3	光诱导吸收光谱术	105
8.4	时间分辨光谱术	107
	参考文献	109
第9章	电子自旋共振	110
9.1	电子自旋共振谱基本原理	110
9.2	探测施主/受主系统中电荷转移过程的光诱导电子自旋共振	112
	参考文献	116
第10章	太阳电池电学表征	118
10.1	电流-电压测量	118
10.1.1	基本原理	118

10.1.2 测量条件	121
10.2 量子效率测量	123
参考文献	124
第 11 章 载流子迁移率测量	126
11.1 电荷输运一般性质	126
11.2 有机场效应晶体管	127
11.3 单载流子二极管	129
参考文献	130

第 3 部分 胶体纳米晶太阳电池

第 12 章 杂化聚合物/纳米晶太阳电池	135
12.1 采用无机纳米晶作为替代电子受主的潜在优势	135
12.2 杂化太阳电池的材料组合	138
12.2.1 镉硫属化合物太阳电池	138
12.2.2 铅硫属化合物太阳电池	143
12.2.3 基于三元 I - III - VI 族化合物的太阳电池	146
12.2.4 基于 III - V 族半导体太阳电池	149
12.2.5 基于过渡金属氧化物太阳电池	149
12.2.6 硅纳米晶太阳电池	152
12.3 杂化太阳电池基本原理和改进策略	152
12.3.1 有机 - 无机施主 - 受主界面的电荷分离	153
12.3.2 有机 - 无机杂化系统的电荷输运	155
12.3.3 杂化太阳电池中的缺陷和载流子捕获	157
12.3.4 杂化体异质结太阳电池需要的配位体交换选择方案	165
参考文献	167
第 13 章 纳米晶无机吸收层太阳电池	172
13.1 无导电聚合物采用溶液可生产胶体半导体纳米晶吸收层的太阳电池概念	172
13.2 镉硫属化合物纳米晶作无机吸收层的太阳电池	174
13.3 铅硫属化合物纳米晶作无机吸收层的太阳电池	175
13.4 其他半导体纳米晶作无机吸收层的太阳电池	180
参考文献	181
第 14 章 胶体制备纳米晶其他类型太阳电池	183
14.1 导电聚合物、富勒烯和半导体纳米晶三元混合物体异质	

结太阳电池.....	183
14.2 作为有机太阳电池隔层的宽禁带半导体纳米晶.....	186
14.3 量子点敏化太阳电池.....	188
14.4 有机太阳电池中增强光吸收的金属纳米粒子.....	191
参考文献.....	194

第 1 章 概 述

摘要: 太阳能电池吸收阳光并将太阳辐射转换为人类所需的电能。目前全球的能源需求在持续增长,而化石燃料却日益枯竭,因此需要更加环保的清洁能源,所以太阳能电池的重要性日益凸显。迄今为止,最常用的太阳能电池是将硅晶作为光敏材料。能源专家正在寻找替代硅晶的其他材料。相对新颖的尝试是有机太阳能电池,其光敏层是传导电荷的有机材料。有机太阳能电池具有成本效益,可以规模生产并具其他特点,例如可以采用安置在弯曲或柔性表面上的柔性基板。但有机太阳能电池的光/电转换效率和使用寿命却受到限制。替代单纯有机太阳能电池的是有机材料和无机胶体纳米晶相结合的杂化(hybrid)太阳能电池。胶体纳米晶具有令人感兴趣的部分可控物理化学特性,将会引发太阳能电池技术的创新和突破。本书将对胶体纳米晶太阳能电池基本原理与最新进展进行回顾与综述。

2014 年,全世界人口大约有 72 亿,人口每年持续增长 8000 万。随着人口增长,日益扩大的工业生产需求和为改善生存条件的自然需求导致全球的能源需求日益强烈^[1]。今天,绝大部分消费能量来自化石能源:石油、煤和天然气。迄今已知的化石燃料资源储备仅能支撑到今后数十年。然而着眼于更远未来,化石燃料资源是有限的,未来开采将愈发困难,因为不是所有储藏都同样容易利用。此外,化石燃料燃烧排放二氧化碳对气候环境会产生不利影响^[2]。基于上述原因,需要寻找化石燃料以外的其他能源。一种可替代能源是核能,但核能技术具有高安全风险,并需要处理核废料等诸多难题。而且全世界的铀储备是有限的,从海水提取铀相当困难。幸好地球上还存在一种无碳排放可再生能源:太阳光辐射。如果太阳能是世界能源问题的较容易的解决方案,那么作者就不需要写本书。遗憾的是,以有效方式和低廉成本把太阳能转换成其他形式能量仍然面临巨大险阻。

光伏技术是将太阳能转换成电能的技术。从原理而言,任意类型太阳能电池都遵循如下基本步骤:首先吸收太阳光,吸收的光子能量将吸光材料中的电子激发到更高能级;受到激发的电子在原有能级留下一个空穴——带正电荷的准粒子。从此意义来说,光吸收在吸光材料内产生带电粒子:电子激发到更高能级时相应空穴留在原能级。为了在外部电路利用载流子,需要在空间隔离正、负电荷,输运并萃取电荷到太阳能电池外部电极上。因而能量转换进程依次排序为光

吸收电荷生成、电荷隔离、电荷输运和电荷萃取。各种类型太阳电池都可以将上述进程付诸于实践进行开发。

至今占市场主导地位的光伏技术是基于 pn 结——将 p 型和 n 型掺杂晶体硅——作为光吸收材料的太阳能发电技术^[3]。图 1.1 给出平衡态 pn 结能级示意图,说明太阳电池中隔离电荷的基本工作原理。硅是间接能带半导体,禁带宽度为 1.1eV,只有波长小于 1100nm 的光子可以被晶体硅吸收,激发电子从价带跃迁到导带^[4]。将电子激发到导带并使空穴留在价带的驱动力是 pn 结能带结构^[3]。晶体硅太阳电池光/电转换效率可以达到 25%^[5,6],其使用寿命持续 20 年或更长^[7],能安装到太阳能发电厂、各种类型建筑物屋顶等。尽管有着相对高的转换效率和较长的使用稳定性,晶体硅太阳电池与化石燃料发电和核能发电竞争,仍面临严重挑战。因为晶体硅太阳电池制造成本和电池模块安装成本相对较高,晶体硅太阳电池所需硅晶圆的生产是成本密集和能量密集的^[3]。晶体硅太阳电池的另一个缺陷是其模块难以弯曲和质量较大,因此限制了其安装表面和使用范围。

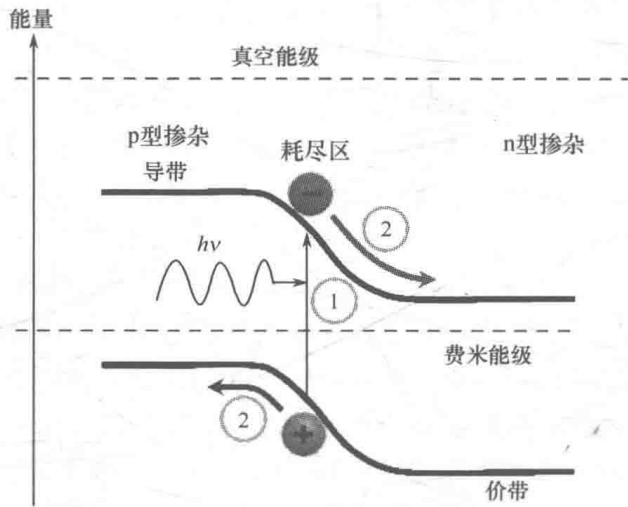


图 1.1 平衡态的 pn 结能级图。p 型和 n 型掺杂区的费米能级排成一行,在界面形成耗尽区。如果一个能量 $h\nu$ 大于禁带宽度的光子被吸收,便生成一个电子-空穴对(步骤①)。耗尽区的能带弯曲为电荷分离提供一个驱动力(步骤②)

鉴于晶体硅太阳电池的上述缺陷,人们开发了可替代硅材料的光伏技术。另一类型的薄膜太阳电池是基于 $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ 化合物,采用溅射和蒸发工艺制备光敏层薄膜的无机化合物太阳电池^[8-11]。这些化合物半导体通常缩写为 CIS(纯 CuInS_2)、CIGS(含 Ga 材料)、CISE(含 Se 材料)或 CIGSe(含 Ga 和 Se 材料),都具有黄铜矿结构,通过调节元素成分,其能带隙范围可达 1.04 ~ 2.4 eV^[12,13]。化合物薄膜太阳电池已经进入规模化生产阶段,单个电池光/电