

钙钛矿太阳能电池效率提升策略分析

党威武

(陕西国防工业职业技术学院 陕西 西安 710300)

摘要: 主要论述钙钛矿太阳能电池的基本结构、工作原理和电池效率再提升的策略。详细阐述正向电池的面结结构和介孔结构。基于PN结介绍钙钛矿太阳能电池的发电原理,指出电荷传输机制。根据钙钛矿薄膜在电池光伏转换过程的作用,指出钙钛矿薄膜是钙钛矿太阳能电池的核心工作部件,进一步分析得出制备高相纯度且对基体全覆盖的高质量钙钛矿薄膜,包括可控的形貌、高覆盖率和尽量小的针孔等,是获得高效钙钛矿太阳能电池的核心要求。

关键词: 钙钛矿太阳能电池;效率;薄膜

中图分类号: TM914.4 文献标识码: A 文章编号: 94007-(2019)04-0027-04

1 基本结构

钙钛矿太阳能电池的基本结构可分为正向电池和反向电池。其中,正向结构电池偏向于无机方向,对制备环境及工艺要求低一些,是很有潜力的电池结构。正向结构电池根据阳极结构的不同可以分为介孔结构和面结结构,如图1所示。基本结构包括玻璃、掺氟氧化锡(Fluorine-doped tin oxide, FTO)基体、电子传输层、钙钛矿薄膜、空穴传输层和金属电极,不同之处在于介孔结构电池比面结结构电池多了一层厚度为几百纳米的半导体多孔层。

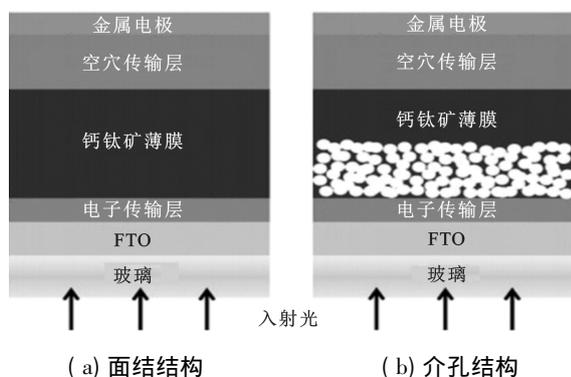


图1 常见的正向结构钙钛矿太阳能电池的结构

1.1 正向电池的面结结构

基于钙钛矿材料优异的双极性电荷传输能力,

即钙钛矿材料既能传递电子又能传递空穴,所以,电池结构中能级与钙钛矿薄膜匹配的半导体多孔层可有可无,因此,出现了面结钙钛矿电池,其实物结构如图2所示,电池从下到上包括FTO、TiO₂、致密层、钙钛矿薄膜、空穴传输层和金属电极。除此之外,面结结构钙钛矿电池各部分常用到的材料为:FTO通常可被替换为ITO (Indium-doped tin oxide);致密层的种类较多包括ZnO、TiO₂、NiO、ZrO₂等;经常使用的钙钛矿薄膜有CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I)等;在正向结构中HTM的主要成分为Spiro-OMeTAD,金属电极一般是功函数和电池能级匹配较好的Ag或者Au。

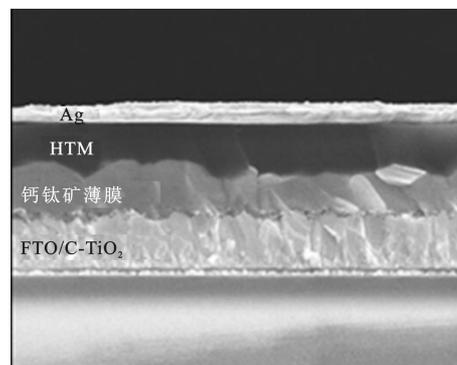


图2 正面向结钙钛矿太阳能电池的扫描电镜图像

收稿日期: 2019-10-22

作者简介: 党威武(1985-),男,陕西富平人,硕士,讲师,主要研究方向为光伏器件薄膜制备与应用。

1.2 正向电池的介孔结构

介孔结构类似于经典的染料敏化太阳电池结构,在电池结构中,由下到上为 FTO、TiO₂ 致密层、多孔 TiO₂ 电子传输层、钙钛矿薄膜、Spiro-OMeTAD 和 Au 金属汇流极,如图 3 所示。在该结构中钙钛矿仅仅作为光子捕获剂附着在多孔电子传输层上。需要指出的是在正向电池中,为了防止空穴传输材料和 FTO 直接接触引起的短路,普遍在多孔电子传输层和透明半导体汇流极之间使用致密且极薄的电子传输层,在不影响电子隧穿的同时阻止空穴的通过。

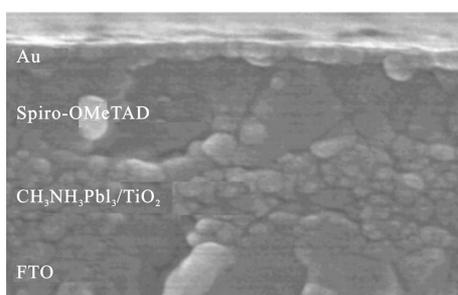


图 3 正向介孔结构钙钛矿太阳电池的扫描电镜图像

2 工作原理

在介绍钙钛矿太阳电池的工作原理之前,先介绍 PN 结的发电原理。有两块半导体材料,一块是 N 型,一块是 P 型。在 N 型半导体中,电子多而空穴少,在 P 型半导体中,空穴多而电子少。单独的 N 型和 P 型半导体是电中性的,但是,当两块半导体材料结合在一起,将形成一个以接触界面为中心的 PN 结。

由于它们之间存在载流子浓度梯度,N 型中的电子将通过接触界面扩散到 P 型,留下不可移动的带正电荷的电离施主,P 型中的空穴也将通过接触界面扩散到 N 型,留下不可移动的带负电荷的电离受主,这时在 N 型和 P 型的接触界面附近会形成一个由带正电荷的电离施主指向带负电荷的电离受主的电场,也就是内建电场。内建电场方向与电子扩散方向相反,所以随着扩散运动的进行,内建电场逐渐增强,最后将逐渐抑制载流子的扩散,直到形成稳定的空间电荷区。当用适当的波长的光照射 PN 结,所激发出来的电子和空穴会在内建电场的作用下将分别向 N 型受主和 P 型施主漂移,从而在两个电极之间形成光生电动势,如果将 PN 结与外电路接通,就会在外电路形成光生电流。

钙钛矿太阳电池发电原理的核心正是基于 PN

结,但有所不同的是,钙钛矿材料本身具有优异的双极性电荷传输能力,所以其既可以作为本征半导体被夹在电子选择性吸收层和空穴选择性吸收层中间形成 P-i-N 结,又可以单独与 P 型或者 N 型结合形成无需电子传输层或者空穴传输层的 PN 结。其中,电子传输层对电子有较高的传输速率,而对空穴的传输速率较低,一般为 N 型半导体;空穴传输层对空穴有较高的传输速率,而对电子的传输速率较低,一般为 P 型半导体。在光照下,钙钛矿材料捕获光子产生激子,基于电子传输层(Electron transport layer, ETL)、钙钛矿材料和空穴传输层(Hole transport layer, HTL)之间的能级高低关系,电子和空穴分别通过电子传输层和空穴传输层向两个方向汇流,并流入外电路。

3 效率提升策略

钙钛矿太阳电池的转换效率发展如图 4 所示。2009 年, Kojima 等人^[1]首次把 CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) 作为敏化剂用于传统染料敏化太阳电池中,即得到了 3.8% 的转换效率,但是由于钙钛矿材料在液态电解质中不稳定,所以电池在几分钟之后就失效了。到 2011 年, Park 等人^[2]将电解液的溶剂更换成非极性的乙酸乙酯,由于减缓了钙钛矿材料的溶解进程,所以电池的光电转换效率提高到 6.5%。为了彻底解决钙钛矿材料易被有机溶剂溶解的问题,2012 年, Park 等人^[3]将固态的以 spiro-OMeTAD 为主要成分的空穴传输材料用做电解质,使电池的转换效率提高到 9.7%。同年, Snaith 等人^[4]用 Al₂O₃ 取代 TiO₂, 以 CH₃NH₃PbI₂Cl 为光吸收层,所制备的钙钛矿太阳电池的转换效率达到了 10.9%。2013 年, Gratzel 等人^[5]在原有的一步溶液法的基础上,采用两步连续沉积的方法制备的钙钛矿太阳电池的效率直接突破了 15%,而 Snaith 等人^[6]用双源气相沉积法得到的平面异质结构钙钛矿太阳电池,由于钙钛矿薄膜对基体的覆盖率更高,而获得了 15.4% 的转换效率。美国 UCLA 实验室的华裔科学家 Yang 等人^[7]对 TiO₂ 电子传输层进行了 Y 掺杂,基于其更快得电子提取和传输能力,使钙钛矿太阳电池得效率达到了 19.3%。到 2016 年,韩国化学研究所研发的钙钛矿太阳电池的转换效率更是达到了 21.2%^[8]。但是这仍然未达到该电池的转换效率的 S-Q 极限,所以钙钛矿太阳电池的效率再提升依然是该领域的研究前沿。

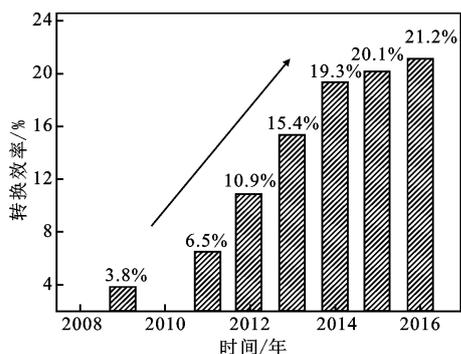


图4 近年来钙钛矿太阳能电池的效率发展情况

用于钙钛矿太阳能电池的钙钛矿材料,其A位通常是某种有机基团,如 CH_3NH_3^+ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NH}_3^+$ 等,B位是 Pb^{2+} 和 Sn^{2+} 等金属阳离子,X位是卤族阴离子,如 Cl^- 、 Br^- 和 I^- ,这种由有机基团和无机元素共同构成的钙钛矿材料称为有机无机杂化钙钛矿,代表性的有机无机杂化钙钛矿材料有 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 。以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为例,如图5所示,在理想的钙钛矿晶型中,Pb和6个I组成一个 $[\text{PbI}_6]$ 八面体,8个 $[\text{PbI}_6]$ 八面体在三维空间共角顶连接组成网络框架, CH_3NH_3^+ 位于三维网络的最中间,起到平衡钙钛矿空间结构的作用。凭借钙钛矿这种特殊物相结构,有机无机杂化材料不仅可以使半径差别悬殊的离子稳定共存,还可以使其本身具有许多优异的电化学性能,包括窄禁带宽度、高吸收系数、高载流子迁移率和扩散长度等。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的禁带宽度为 1.5eV ,对应于 500nm 的吸收系数为 10^5 ,载流子迁移率为 $50\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,载流子的扩散长度可超过 $1\mu\text{m}$,这些特性使极薄的钙钛矿薄膜就可以实现对太阳光谱的充分利用。

为了得到更高的转换效率的钙钛矿太阳能电池,最直接的办法是增加钙钛矿薄膜的厚度以增加光子

的捕获效率。但是,这在钙钛矿电池中并不是最有效的方法,因为钙钛矿薄膜的质量、并联通路以及器件的光吸收能力都决定于钙钛矿薄膜的结晶行为,所以关于钙钛矿太阳能电池性能提升领域最大的挑战就是制备高质量的钙钛矿薄膜,包括可控的形貌、高覆盖率和尽量小的针孔,电池的电学性能包括电荷的分离效率、电荷的传输和扩散长度,这些都取决于钙钛矿薄膜的结晶度,而钙钛矿前驱体的结晶行为通常由沉积方法、前驱体组成、基体表面特性(包括表面化学、润湿性和表面结构)以及添加物的使用等决定。因此,高效稳定钙钛矿太阳能电池的核心是制备高质量钙钛矿薄膜。

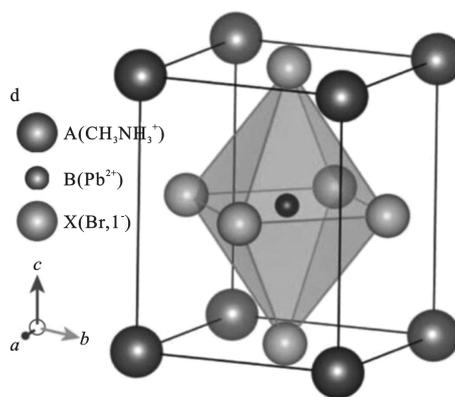


图5 钙钛矿材料的晶体结构

钙钛矿薄膜是钙钛矿太阳能电池的核心工作部件,钙钛矿薄膜质量的好坏直接影响甚至决定了钙钛矿太阳能电池的效率,根据钙钛矿薄膜在电池光伏转换过程的作用,可以明白制备高质量的钙钛矿薄膜,即高相纯度且对基体全覆盖,是高效钙钛矿太阳能电池的核心要求。

Analysis of the Efficiency of Perovskite-type Solar Cells

DANG Weiwu

(Shaanxi Institute of Technology Xi'an Shaanxi 710300)

Abstract: The basic structure, working principle, and the strategic of the cell efficiency's further promotion of perovskite-type solar cells are mainly discussed in this thesis. The surface structure and mesoporous structure of the positive cells are illustrated in detail in this thesis. Based on the power generation principles of this perovskite-type solar cell is introduced based on the PN knot, and transmission mechanism of the charges is pointed out.

Key Words: Perovskite-type Solar Cells; Efficiency; Thin film

参 考 文 献

- [1] Kojima A. ,Teshima K. ,Shirai Y. ,et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. Journal of the American Chemical Society 2009 ,131(17) :6050-6051.
- [2] Im J. H. ,Lee C. R. ,Lee J. W. ,et al. 6.5% Efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell [J]. Nanoscale 2011 (03) :4088-4093.
- [3] Park N. G. Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters ,2013 4(15) :2423-2429.
- [4] Burschka J. ,Pellet N. ,Moon S. J. ,et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. Nature 2013 499(7458) :316-319.
- [5] Singh T. ,Miyasaka T. High performance perovskite solar cell via multi-cycle low temperature processing of lead acetate precursor solutions [J]. Chemical Communications 2016 52(26) :4784-4787.

(上接第4页)

时代的鲜明特征,将会为地区经济的发展增光添彩,百万扩招的学生群体是地方经济建设的不可获取的组成部分。为了保证学生的大胆的去创新、创意,为了营造创新创业的氛围,为了让学生的想法最终转化为创业的行动,需要在建立地区众创空间。众创空间的设立,不是单单新颖的装修设计和独特的桌子板凳,会涉及互联网、大数据、人工智能、穿戴电子、VR等多种技术,因需要向不同层次和类别的人员、企业学习和交流,可以将众创空间甚至校园向全校、周边的企业和全社会开放,同时积极制定法律、税务、金融、人事等各个方面的帮扶制度,让众创空

间真正的发挥众创作用。

4 结语

高职百万扩招后,学生群体和国家政策导向发生了重要变化,因此创新创业教育需要针对不同人群的不同需求,确定科学合理的教学目标;同时必须面向所在地区发展,尤其是身处西部的高职院校,要让创新创业教育促进该地区的经济发展,面向区域重点行业,对创新创业教育环境不断优化和提升,最终促进教育融合企业、行业及地方经济,以满足国家战略需要。

The Target Location and Environment Construction of the Innovation and Start – up Education in the Majors of the Type of Electronics

ZHANG Weiran , HOU Yanhong

(Shaanxi Institute of Technology Xi'an Shaanxi 710300)

Abstract: The million-booming enrollment in high vocational colleges makes the education-affected population varied , and puts forward the new demand for the innovation education. Through the analysis on the existing problems in the innovation education , the location of the teaching target and environment construction have been illustrated and some improving measures have been put forward in this thesis.

Key Words: Innovation and start-up; Electronic information; Teaching target

参 考 文 献

- [1] 李艳梅. 基于 SYB 模式的高职院校创业教育研究 [D]. 长沙: 湖南师范大学 2018.
- [2] 中华人民共和国中央人民政府网. 国务院关于印发国家职业教育改革实施方案的通知 [EB/OL]. http://www.gov.cn/jzhengce/content/2019-02/13/content_5365341.htm 2019-02-13.
- [3] 王丽华. 创新创业教育目标研究 [J]. 邢台职业技术学院学报 2018(03) :45-48.
- [4] 罗昆 张廷龙. 创新创业教育与专业教育融合的模式、路径与实践——基于“三螺旋理论”的视角 [J]. 山东科技大学学报 (社会科学版) 2019(05) :103-108.