

薄膜太阳能电池用纳米上转换材料制备及其特性研究*

金 鑫^{1)†} 张晓丹¹⁾ 雷志芳²⁾ 熊绍珍¹⁾ 宋 峰³⁾ 赵 颖¹⁾

1) 南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 光电信息技术科学教育部重点实验室, 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 天津 300071)

2) 河北工业大学信息工程学院, 天津 300130)

3) 南开大学物理学院光子学中心, 天津 300071)

(2007 年 11 月 26 日收到, 2007 年 12 月 26 日收到修改稿)

以应用于薄膜太阳能电池为目的, 采用水热法制备了掺杂稀土离子的纳米氟化钇钠上转换荧光材料. 研究了稀土离子 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 单独和共同掺杂对材料的晶体结构和光学性质的影响. 制备的 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺材料兼顾了两种稀土离子的光吸收谱, 吸收 980 nm 和 1530 nm 附近的红外光, 并发出能够被薄膜太阳能电池有效吸收利用的红光(653 nm)和绿光(520, 540 nm). 优化出较为合适的 18% Yb^{3+} 、2% Er^{3+} 的掺杂比例, 获得了具有较好上转换效果的纳米荧光颗粒材料.

关键词: 薄膜太阳能电池, 上转换, 氟化钇钠, 稀土元素

PACC: 7855, 4255R, 7840

1. 引 言

光伏发电是国际公认的解决能源缺乏与环境污染问题的有效途径之一. 现有的硅基薄膜太阳能电池的光学带隙为 1.1—1.5 eV(微晶硅)到 1.7 eV(非晶硅)之间, 对太阳光谱的长波区域反应并不敏感, 限制了其光电转换效率的进一步提高.

上转换荧光材料是一种在长波光激发下能够发射出短波长光的材料^[1]. 如果能将两者结合起来, 使用上转换荧光材料将红外光转换成为可见光让太阳能电池加以利用, 应当可以有效地提高其效率. 现有文献中, 对于上转换材料应用的研究, 主要集中于红外探测^[2]、红外激光器^[3]、三维立体显示^[4]、荧光生物分子标记^[5]等方面, 有关上转换材料围绕太阳能电池应用的研究, 至今仍处于萌芽阶段. 虽然早在 1995 年 Gibart 等人就进行了应用于 GaAs 电池上的研究^[6]. 他们采用 Er^{3+} 和 Tb^{3+} 离子共掺杂, 以玻璃陶瓷为基质材料, 在 1 W/0.039 cm^2 的光激发下, 发现在 1.391 eV 有一定的光谱响应的增长(GaAs 的带隙是 1.43 eV). 而正式提出太阳能电池和上转换材料耦

合, 以进一步提高太阳能电池的光电转换效率的设想, 始见于 Trupke 等人^[7]于 2002 年发表的文章, 此新型电池结构设计的目的, 是保持原有电池的电气特性和结构特性. 这样, 原理上不影响电池的开路电压和填充因子的前提下, 由于上转换材料的作用, 使得电池中可利用的光子数增加, 进而可提高电池的短路电流. 而实验上, 2005 年 Shalav 等人^[8]初步将工业上应用的 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ 上转换材料应用到双面硅太阳能电池的背面, 电池在激发波长为 1523 nm, 功率为 5.1 mW 的光辐照下, 电池的外量子效率为 2.5%, 内量子效率相当于 3.8%. 这些在晶体硅电池上的尝试, 无疑为薄膜电池的研究提供有益的数据, 这是因为就硅基薄膜电池而言, 它的长波限远比晶硅电池的短(单晶硅长波限在 1.1 μm , 而对非晶硅, 其长波限在 0.7 μm , 微晶硅电池的有效上限约短于 1 μm), 故可利用的红外光谱更为宽广, 效率提高更有余地.

我们采用水热法制备了掺杂 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的氟化钇钠(NaYF_4)上转换材料, 对其结构和光学性质进行了初步的研究, 为应用于薄膜太阳能电池奠定了基础.

* 国家重点基础研究发展计划项目(批准号: 2006CB202602 和 2006CB202603), 国家自然科学基金(批准号: 60506003), 南开大学博士启动基金(批准号: J02031), 科技部国际合作重点项目(批准号: 2006DFA62390), 国家高技术研究发展计划(批准号: 2007AA05Z436)和教育部分子计划(批准号: NCET-05-0227)资助的课题.

† E-mail: jinxge@yahoo.com.cn

2. 实 验

2.1. 试剂与仪器

NaCl(99.95%), $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%), Yb_2O_3 (99.99%), Er_2O_3 (99.95%), NH_4F (96%), 盐酸(38%). 实验所用水均为去离子水(18 M Ω).

ESPEC LC-213 鼓风干燥箱 ;X^{pert} pro X 射线衍射仪(XRD)在室温下 ,采用 JASCO V-570 紫外/可见/近红外分光光度计测量材料的吸收光谱 ,样品的上转换发射光谱采用 F111AI 型荧光光度计测量 ,激发光源为 980 nm 波长的激光二极管(LD)经透镜聚焦后 ,照射在样品上 ,驱动电流 500 mA ,对应于激发功率约为 100 mW ,单色仪狭缝 0.2 mm。

2.2. 制备过程

2.2.1. 反应溶液制备

将一定量 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 NaCl 分别加适量去离子水溶解 ,配置成为 0.2mol/L 的 YCl_3 和 NaCl 溶液 . 分别取一定量 Yb_2O_3 , Er_2O_3 , 加入适量盐酸配置成为 0.2mol/L 的 $YbCl_3$ 和 $ErCl_3$ 溶液 .

2.2.2. 纳米材料合成

将上述溶液按实验需要以一定比例混合($n(Na)[n(Yb)+n(Er)]=1:1$)后倒入 100 ml 反应釜中 . 再称取适量 NH_4F ($n(Na):n(F)=1:4$)倒入反应釜中搅拌均匀后 ,加入适量酒精并封闭反应釜 . 放入加热炉中 200 $^{\circ}C$ 反应 24 h 后取出 . 所得沉淀经反复离心过滤、超声清洗后 ,放入干燥箱中 100 $^{\circ}C$ 以下温度干燥 ,得白色粉末即为样品 .

3. 结果与讨论

3.1. 基质材料基本结构

未掺杂的基质材料为氟化钇钠 ,为六角晶体与立方晶体的混合相晶体 ,如图 1 所示 . 图中以小方块标示出的为六角晶体(ICDD ,NO. 16-0334) β -Na($Y_{1.5}Na_{0.5}$)F₆ 的峰位 ,其他峰为立方晶体和少量 YF_3 . 可以看出 :在未掺杂的基质材料中 ,六角晶体的成分比立方晶体要多一些 . 一般认为 ,六角晶体结构对上转换荧光的贡献比立方晶体大很多^[9] .

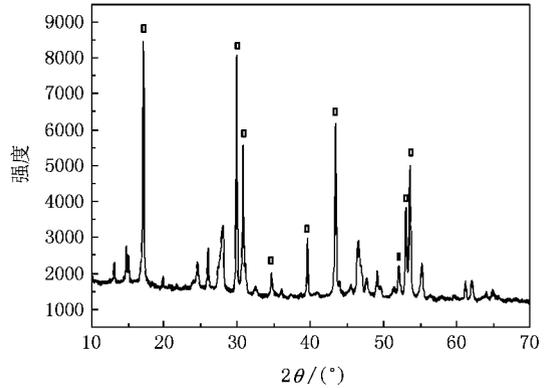


图 1 基质材料 $NaYF_4$ 的 X 射线衍射谱

3.2. 掺杂对材料结构和光学性质的影响

3.2.1. Er^{3+} 掺杂对材料结构和吸收谱的影响

图 2、图 3 为不同 Er^{3+} 掺杂浓度的材料 X 射线衍射谱和吸收谱图 . 少量的 Er^{3+} 掺杂有利于材料中六角晶体的生成 ,但是掺杂高于 10% 后六角晶相强度降低 . 吸收谱中 ,980 和 1529 nm 的峰值分别对应 Er^{3+} 从基态⁴ $I_{15/2}$ 到激发态⁴ $I_{11/2}$ 和⁴ $I_{13/2}$ 的跃迁 ,且掺杂浓度越高 ,材料的吸收越强 . 即使在掺杂高于 10% 之后 ,材料六角晶相比例减小 ,其光吸收强度也仍然会有较大提高 . 可见 ,材料的光吸收特性对 Er^{3+} 掺杂浓度的变化比较敏感 .

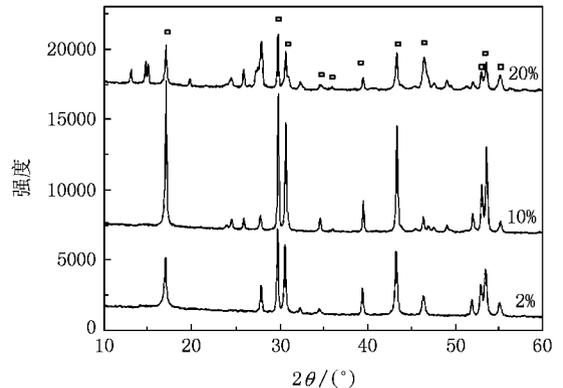


图 2 不同 Er^{3+} 掺杂浓度的材料 X 射线衍射谱(小方块标识出的是六角晶体)

但值得注意的是 ,随着 Er^{3+} 掺杂浓度的提高 ,材料对可见光的吸收也在增加 . 其中 ,位于 804 ,653 ,521 ,488 ,448 nm 的峰值 ,分别对应 Er^{3+} 从⁴ $I_{15/2}$ 到⁴ $I_{9/2}$,⁴ $F_{9/2}$,² $H_{11/2}$,⁴ $F_{7/2}$ 和⁴ $F_{5/2}$ 能级的跃迁 . 这意味着在实际应用中 ,材料吸收红外光后产生的可见光将被材料本身吸收 ,即光淬灭 . 这是不利于上转换效率

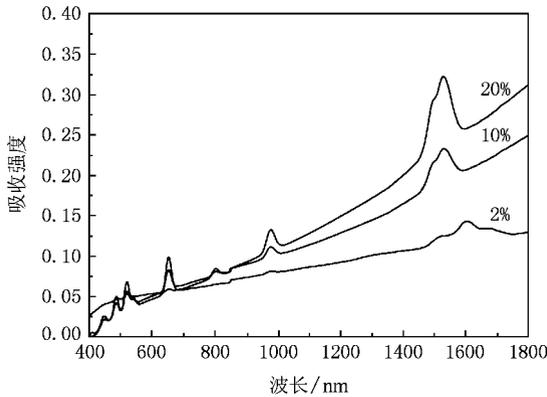


图 3 不同 Er³⁺ 掺杂浓度的材料吸收谱

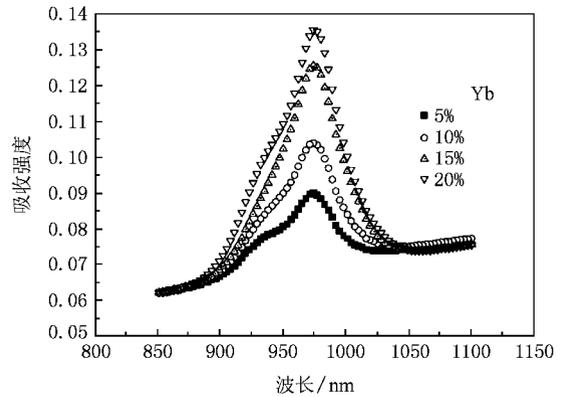


图 5 不同 Yb³⁺ 掺杂浓度的材料吸收谱

提高的。

Er³⁺ 掺杂 2% 的材料,虽然红外吸收强度相对较小,但是可见光吸收也非常微弱,不会出现明显的光淬灭效应.同时,其在 1529 nm 附近的吸收峰倾向于红移,也更宽一些,后者正符合了在太阳能电池中应用所需要的宽谱域吸收特性.

3.2.2. Yb³⁺ 掺杂对材料结构和吸收谱的影响

在上转换机理中,一般认为 Yb³⁺ 是良好的敏化剂.可以特征吸收 980 nm 左右波长的光子(对应 Yb³⁺ 的²F_{7/2} 到²F_{5/2} 能级跃迁),再将能量传输给如 Er³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺ 等其他稀土离子,从而大幅度提高材料整体的上转换荧光效率^[10].

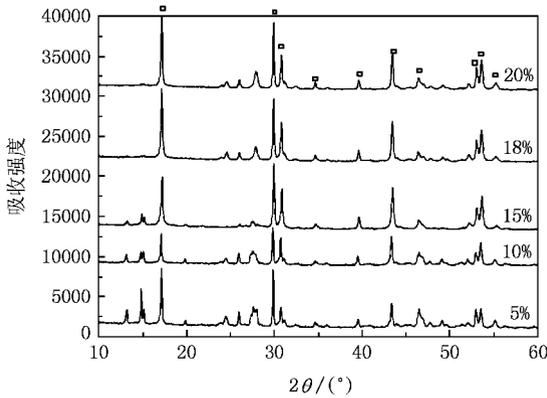


图 4 不同 Yb³⁺ 掺杂浓度的材料 X 射线衍射谱(标示出的是六角晶体的峰位)

图 4,5 为基质材料中掺杂不同浓度 Yb³⁺ 的 X 射线衍射谱和吸收谱图.少量的 Yb³⁺ 掺杂有助于材料中六角晶体的生成,但过多的掺杂也会使得晶体结构向立方晶体发展,峰值在 15% 左右.相对应的,在吸收谱中,Yb³⁺ 掺杂越多,975 nm 峰位越强,掺杂高于 15% 时,材料立方晶体比例增加,吸收效率有

所下降,吸收强度提高不大.

3.2.3. Yb³⁺, Er³⁺ 共掺材料的结构、吸收谱和荧光光谱

结合前面优化的结果,在 Er³⁺ 掺杂为 2% 的条件下,改变 Yb³⁺ 的掺杂浓度,得到材料的 X 射线衍射谱与吸收谱如图 6,7.

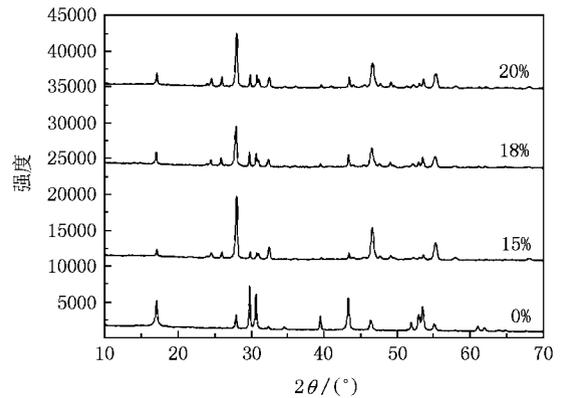


图 6 不同 Yb³⁺ 的掺杂浓度材料的 X 射线衍射谱(Er³⁺ 掺杂 2%)

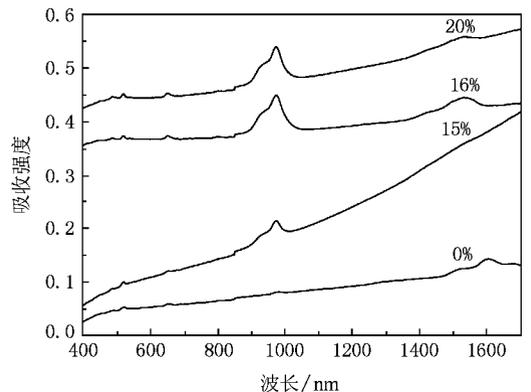


图 7 不同 Yb³⁺ 掺杂浓度材料的吸收谱(Er³⁺ 掺杂 2%)

共掺材料兼顾了 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 单掺材料的吸收波段。在 980 nm 附近, Yb^{3+} 、 Er^{3+} 都有对应的吸收峰, 尤其是敏化离子 Yb^{3+} 的作用, 使得这个峰位明显展宽和增强。掺杂比例为 Yb^{3+} 18%、 Er^{3+} 2% 时, 材料中六角晶体的比例相对最高, 在 980 nm 和 1532 nm 附近的吸收峰也更宽、更强。

我们采用功率约为 100 mW 的 980 nm 激光对几种不同掺杂比例的材料进行激发, 肉眼可以观察到明亮的绿色和红色上转换荧光, 得到的光荧光谱如图 8。

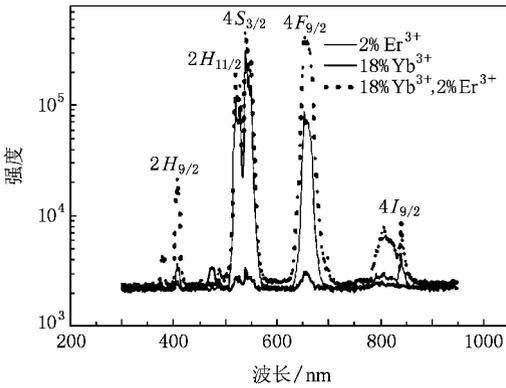


图 8 不同掺杂比例的材料发射谱

从图 8 中可以看到, 材料主要发射出的正是太阳能电池可以有效吸收利用的绿光和红光(各峰位对应的激发态能级如图中标示)。单掺 Yb^{3+} 并没有明显的光荧光效果, 单掺 Er^{3+} 的光荧光效果是有限的, 而 Yb^{3+} 18%、 Er^{3+} 2% 共掺时, 光荧光效果最好。

$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺后, Yb^{3+} 的敏化效果明显, 材料的各个特征发射峰强度都有明显提高。在单掺 Er^{3+} 条件下, 绿光为主导, 而共掺条件下, 红绿光的强度基本相当。这可能是由于 Yb^{3+} 的掺杂极大的增加了从 $^4I_{11/2}$ 无辐射跃迁到 $^4I_{13/2}$ 能级的 Er^{3+} 向 $^4F_{9/2}$ 能级的跃迁概率(如果在太阳光照条件下, 还会有吸收 1530 nm 入射光而跃迁到的 $^4I_{13/2}$ 能级的 Er^{3+})。图 9 所示即为材料发射谱中三个主要峰位的三种主要上转换机理。

1. 双光子直接跃迁, 单声子辅助发射

$$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2} \rightarrow ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$$

$$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2} \rightarrow ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$$

2. 双光子、单声子辅助跃迁, 直接发射

$$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$$

3. 双光子直接跃迁, 直接发射

$$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$$

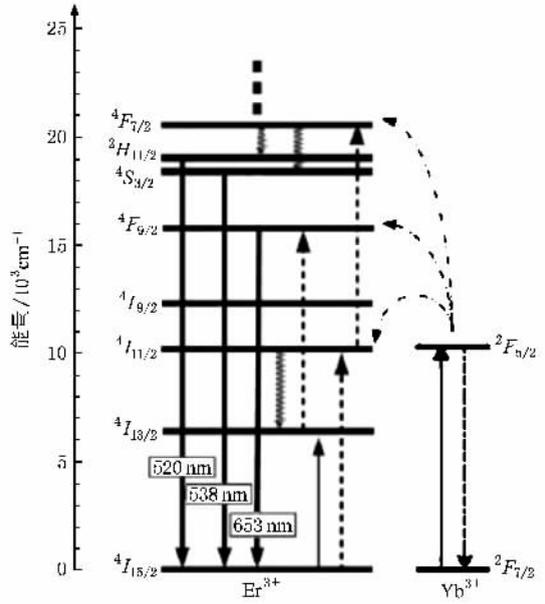


图 9 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 在氟化钇钠中的能级和主要上转换机理

4. 结 论

在水热法制备氟化钇钠上转换材料时, 应选择合适掺杂浓度的稀土离子。单掺条件下, Yb^{3+} 掺杂高于 15% 后, 六角晶体比例降低, 光吸收的增加就不再明显。 Er^{3+} 掺杂高于 10% 时, 材料对可见光的吸收非常强烈, 光淬灭现象明显, 上转换效率降低。适当的掺杂比例下, 共掺材料可以兼顾 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 离子的吸收峰。共掺机理下, Yb^{3+} 离子的敏化作用明显, 材料主要发出红光和绿光, 比较适宜的共掺比例为 Yb^{3+} 18%、 Er^{3+} 2%。下一步如能通过其他方法(如增加除 Yb、Er 外的稀土元素的掺杂等)获得更宽光谱的红外光吸收, 并高效地转换为可见光发射出来, 从而更加全面地利用太阳光, 那么这种材料在薄膜太阳能电池中将起到更大的作用。

[1] Bloembergen N 1959 *Phys. Rev. Lett.* 2 84

[2] Urbach F, Pearlman D, Hemmendinger H 1946 *J. Opt. Soc. Am.*

[3] Allain J Y, Monerie M, Poignant H 1992 *Electronics Letters* 28 111

- [4] Downing E A , Hesselink L , Macfarlane R M 1994 *Conference Proceedings Lasers and Electro Optics Society Annual Meeting* 8NJ 6
- [5] Rijke van de F , Zilmans h , Li S , Vail T , Raap A K , Niedbala S R , Tanke H J 2001 *Nat. Biotechnol.* **19** 273
- [6] Gibart P , Auzel F , Guillaume J C , Zahraman K 1995 *13th EPVSEC* (Nice , France) p85
- [7] Trupke T , Green M A , Würfel P 2002 *J. App. Phys.* **92** 4117
- [8] Shalav A. , Richards B , Trupke T , Krämer K , Güdel H 2005 *App. Phys. Lett.* **86** 013505
- [9] YU X E 1997 *Practical Luminescent Materials and Their Photoluminescent Mechanism* (Beijing : Light Industrial Publishing Company of China) [in Chinese] 余宪恩 1997 *实用发光材料与光致发光机理* (北京 : 中国轻工业出版社)
- [10] Suyver J F , Aebischer A , Biner D , Gemer P , Grimm J , Heer S , Krämer K W , Reinhard C , Güdel H U 2005 *Optical Materials* **27** 1111

Synthesis and properties of nanocrystal up-converting materials for thin film solar cells^{*}

Jin Xin^{1)†} Zhang Xiao-Dan¹⁾ Lei Zhi-Fang²⁾ Xiong Shao-Zhen¹⁾ Song Feng³⁾ Zhao Ying¹⁾

1) *Institute of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique of Nankai University , Key Laboratory of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique of Tianjin , Key Laboratory of Photo-electronic Information Science and Technology (Nankai University) , Ministry of Education , Tianjin 300071 , China)*

2) *College of Information Engineering , Hebei University of Technology , Tianjin 300130 , China)*

3) *Center of Photonics , College of physics , Nankai University , Tianjin 300071 , China)*

(Received 26 November 2007 ; revised manuscript received 26 December 2007)

Abstract

Nanocrystals of up-conversion phosphor , rare earth-doped sodium yttrium fluoride were prepared by hydro-thermal method for the application in thin film solar cells. Effect of Yb^{3+} and/or Er^{3+} doped materials on the crystal structure and optical properties were studied. Up-conversion materials with $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped absorb the infrared near 980 nm and 1530 nm and emit red (653 nm) and green (520 nm , 540 nm) light , which is well adapted for use in thin film solar cells. Nanoparticles with efficient near-infrared to visible up-conversion fluorescence with appropriate doping concentrations of 18% Yb^{3+} and 2% Er^{3+} were prepared.

Keywords : thin film solar cells , up-conversion , sodium yttrium fluoride , rare earth element

PACC : 7855 , 4255R , 7840

^{*}Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2006CB202602 , 2006CB202603) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60506003) , the Starting Project of Nankai University (Grant No. J02031) , the International Cooperation Project between China-Greece Government (Grant No. 2006DFA62390) , the Hi-Tech Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA05Z436) , and the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education , China (Grant No. NCET-05-0227).

[†] E-mail : jinxge@yahoo.com.cn