

铁电半导体耦合光伏器件的历史与最新进展

杨彪 刘向鑫 李辉

History and latest development of ferroelectric-semiconductor coupled photovoltaic devices

Yang Biao Liu Xiang-Xin Li Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038807 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038807

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038807>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高效率钙钛矿太阳能电池发展中的关键问题

Key issues in highly efficient perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038404 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038404>

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

progress in electron-transport materials for application at perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038802>

钙钛矿太阳能电池综述

A review of the perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳能电池

Pre-synthesized quantum dots deposition approach to obtain high efficient quantum dot solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038806 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038806>

金属氧化物基杂化型聚合物太阳能电池研究

Hybrid polymer-based solar cells with metal oxides as the main electron acceptor and transporter

物理学报.2015, 64(3): 038804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038804>

专题: 新型太阳能电池专题

铁电半导体耦合光伏器件的历史与最新进展*

杨彪 刘向鑫[†] 李辉

(中国科学院电工研究所中国科学院太阳能热利用及光伏系统重点实验室, 北京 100190)

(2014年10月20日收到; 2014年12月13日收到修改稿)

本文介绍了新型铁电-半导体耦合光伏器件的发展历史和现状, 阐述了所观察到的非经典行为, 即开路电压在直流偏置电场控制下的迟滞的现象. 将之与含有光诱导偶极子场的有机光伏器件和量子点电池、压电光电子器件、铁电光伏器件、钙钛矿电池等进行比较, 发现偶极子极化电场在多种光伏器件中均存在, 甚至可能起到主导作用. 因此, 提出了偶极子场半导体器件的概念, 期望从更广义的范围涵盖结场型器件和非结场型偶极子器件, 为促进光伏发电领域更多的创新提供思路.

关键词: 铁电-半导体耦合太阳能电池, 纳米偶极子太阳能电池, 偶极子场半导体器件

PACS: 88.40.H-, 73.40.Lq, 71.55.Gs, 77.90.+k

DOI: 10.7498/aps.64.038807

1 引言

由于可以将能量来源巨大的太阳辐射光能直接转换为清洁的电能, 光伏发电技术受到了世界各国的高度重视. 然而, 目前光伏技术的主要研究思路是围绕着如何通过提高传统p-n结光伏器件的能量转换效率和选择合适的工艺技术路线、吸收层半导体材料、扩大产业规模等途径来降低成本, 对光伏效应机理本身却少有关注. 本文阐述了铁电-半导体耦合光伏器件的研究历史和最新进展, 并与压电光电子器件、光诱导偶极子场、铁电光伏器件、钙钛矿电池等近年来人类在光伏研究中观察到的新现象进行比较和联系, 描述了偶极子极化电场对光生伏特效应的贡献. 本文试图通过引入偶极子场半导体器件的概念, 跳出p-n结器件模型的束缚, 进一步开拓光伏领域的创新范围.

光生伏特(简称光伏)效应依赖于两个基本过程来实现, 首先是光生载流子的产生; 其次是在内建电场的作用下光生电子和空穴分离和收集, 形成向特定方向流动的净电流. 实现光伏效应的器件称

为光伏器件. 不同于一般的光电器件, 光伏器件是一种功率器件, 对输出电流和输出电压同时具有较高的要求, 因为电功率是电流和电压的乘积. 好的光伏器件不仅要求具备良好的可见光吸收率和量子效率(输出电流), 同时要求具有足够强的内建电场(输出电压). 而内建电场的产生通常是依靠光伏器件结构中材料之间的显著差别在界面及其附近实现的, 如传统光伏器件中的p-n结(或肖特基结)内建电场就是在p型层和n型层之间的空间电荷区内形成的. 硅基和化合物薄膜(亦称为第一代和第二代)光伏器件的工作原理都是基于半导体技术, 利用结电场将光生载流子分离并运输到两极. 到了第三代光伏器件中的聚合物太阳能电池, 结电场的存在仍然是不可或缺的^[1].

结场结构器件不仅需要显著不同的成份来产生足够强的电场, 且同时要求它们之间有良好的电接触, 对器件的界面态控制提出了较高的要求, 这也是限制其性能的关键因素. 图1以传统CdS/CdTe薄膜电池为例给出p-n结光伏器件(结场结构)的结构示意图. 为了避免上述缺陷、获得更高的能量转换效率、促进光伏技术的突破性发展,

* 国家自然科学基金(批准号: 61274060, 51472239)、中国科学院电工研究所所科研基金(批准号: Y110471CSB)、中国科学院百人计划择优支持项目(批准号: Y210431C41)和中国科学院创新交叉团队项目资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: shinelu@mail.iee.ac.cn

人们对无结场结构光伏器件进行了不断地探索, 例如对染料敏化电池的研究^[2].



图1 传统 p-n 结结构的 CdS/CdTe 光伏器件结构示意图

2 铁电半导体耦合光伏器件的历史

2.1 理论模型的出现

2008年美国 Toledo 大学的 Shvydka 和 Karpov 首先提出了一种新型的光伏器件模型: 光伏器件内建电场产生机理, 这种模型在以往光伏技术研究中一直没有得到关注^[3-5]. 与结场型器件不同, 这种新型光伏器件的内建电场由纳米电偶极子矩阵宏观极化时所形成的极化电场来提供(图2), 利用包覆偶极子颗粒的半导体光伏吸收材料吸收光产生光生载流子提供电流, 因此最初被命名为“纳米偶极子太阳能电池”(nano-dipole solar cell). 在这种电池中, 偶极子的作用是提供分离载流子的电场, 而不必参与光吸收, 也不必为载流子运输提供通道, 而是在半导体光伏吸收材料中实现载流子的运输. 因此纳米偶极子和光伏效应介质之间不需要良好的电接触. 图3给出了 CdS 纳米偶极子光伏器件的理论结构示意图, 这种结构不需要 CdS 和 CdTe 之间形成良好的电接触. 由于两种材料的界面不是光生载流子必须流经的通道, 有望降低对界面态控制的需要, 在维持与结场器件同等强度的内建电场的情况下, 有望显著降低工艺难度与成本.

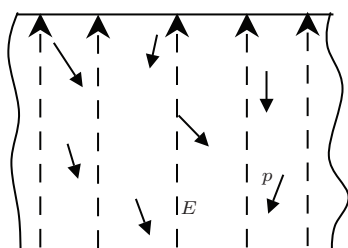


图2 偶极子极化产生的电场示意图

Diana 和 Victor 建议使用 CdTe, CIGS、染料敏化聚乙烯吡唑高分子薄膜等作为光伏吸收材料, CdS 或 CdSe 等纳米颗粒作为铁电效应电偶极

子, 采用粉末喷涂印刷的方法来制备具有这种内建电场产生机理的器件. CdS 是一种众所周知的压电材料, 常温常压下的稳定结构为六方相纤锌矿晶体结构. 六方相纤锌矿晶体结构具有非镜面对称性(图4), 在外力作用下发生晶格挤压或拉伸时、或者在外电场作用下都会出现明显的正负电荷中心不重叠现象, 因而产生电偶极矩. 因此, 从物理原理来看, 我们认为这种新型电池更适合被称为铁电-半导体耦合 (ferroelectric-semiconductor couple, FSC) 电池.

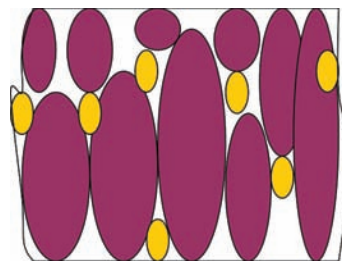


图3 CdS 纳米偶极子光伏器件结构示意图

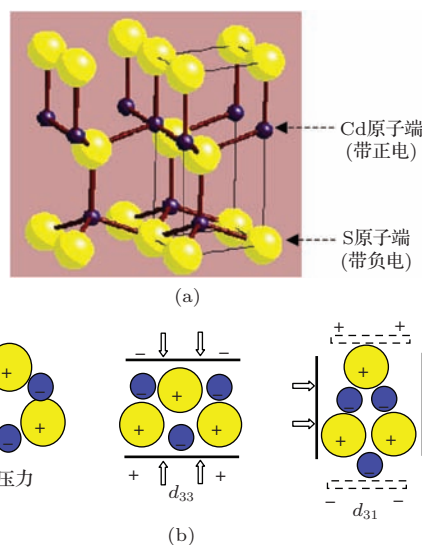


图4 (a) 纤锌矿结构 CdS 的三维晶体结构图; (b) CdS 晶体压电效应示意图

Diana 等人通过理论计算发现, 合理浓度的 CdS 纳米颗粒 (~10% 体积浓度) 可以产生均匀且足够强的宏观电场, 电场达到 3×10^4 V/cm^[3], 与理想 p-n 结电场相当, 因此可以为光伏器件提供足够强的内建电场和工作电压. 为了避免偶极子颗粒团聚、保持光伏器件的稳定性, CdS 偶极子颗粒最佳尺寸为 10 nm 量级. 虽然 Diana 等人最早提出了这种新结构、新原理的光伏器件理论, 但是他们提出的非真空粉末印刷方法到目前也未被尝试过, 因此可行性还有待于进一步去研究.

2.2 铁电-半导体耦合光伏器件的实现

为了验证这种新型光伏器件机制的可行性,同时又避免非真空制备方法带来的诸多不确定因素对器件性能的影响,2009年Liu与Wieland共同设计了一套沿用传统真空镀膜的技术路线来实现这种新型电池,并首次获得了最高8.3%的转换效率^[6].与Victor的常压印刷方法不同,这套技术路线的创新之处在于使用真空沉积的CdSTe膜二元合金薄膜,制备出与传统CdS/CdTe薄膜p-n结电池结构类似(图5)、但是结构和工艺更简单的电池^[6].图5给出了第一批CdS铁电-半导体耦合电池器件的假想结构示意图,器件的结构为“玻璃/TCO/CdTe-CdS混合薄膜/金属电极”.设计依靠后续的退火再结晶处理,可以使膜二元合金在特定温度下发生相分离(图6)^[7],在薄膜中形成富硫的六方相结构CdS_{1-y}Te_y微小颗粒,在TCO与CdS_xTe_{1-x}之间的肖特基结电场的作用下,自然沿表面的法线方向极化,形成内建电场.这里所利用的CdSTe膜二元相位关系在CdTe薄膜光伏领域已经研究得非常清楚,如图6所示,在400 °C时允许存在的CdS_xTe_{1-x}相分别为 $x < 5\%$ 和 $x > 97.5\%$ ^[7].因此,在高温环境中,CdTe-CdS体系将分离成富硫($x > 97.5\%$)的六方相纤锌矿(Wurtzite)结构和富碲($x < 5\%$)的立方相闪锌矿(Zinc blend)结构.这种技术路线仍然与传统CdTe薄膜光伏器件相似,使用真空沉积,可以直接在已有生产线上实现,技术路线既具有连续性,又可以验证新概念的可行性.

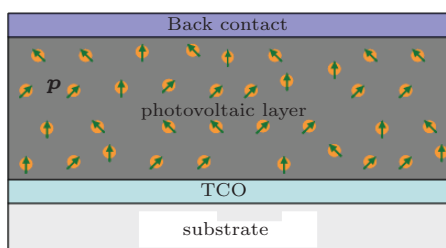


图5 CdS铁电-半导体耦合电池器件的假想结构示意图

采用这种技术路线制备的首批电池成品率高,最高效率达到了8.3%,平均效率在6%以上,开路电压(V_{oc})大于0.6 V且.而使用同样工艺过程和装备制备的纯CdTe肖特基结薄膜器件(玻璃/TCO/CdTe/金属电极)开路电压平均值小于0.46 V,最高开路电压小于0.6 V.两种电池唯一的区别是在于是否含有CdS,可见薄膜中CdS的存在对电池性能起到了十分明显的改进作用.虽然

EDX测试表明CdSTe薄膜中S的原子百分比含量只有2.2%,但是对电池性能、一致性和成品率的影响都已经十分显著,最主要的是明显提高了电池的 V_{oc} ,说明器件内建电场品质得到了明显改善.虽然并未能直接证明偶极子矩阵的极化电场对器件性能的贡献,但是,该工作提出了一种铁电-半导体耦合光伏器件可行的制备方法,为后续研究奠定了基础.

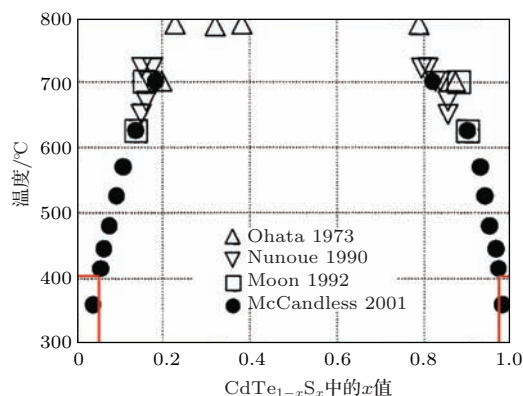


图6 CdTe-CdS膜二元相图

2.3 铁电-半导体耦合光伏机制的验证

2013年,中科院电工研究所化合物薄膜太阳能电池组继续沿用这条技术路线不仅将CdS铁电-半导体耦合电池的效率提高到了8.81% ($\phi = 3 \text{ mm}$),而且通过多种表征手段得到了铁电-半导体耦合光伏器件运行机理的微观和宏观证据^[8,9],并且发现了一些有趣的新现象.

在微观方面,首先,对退火后的CdSTe薄膜进行压电力显微镜扫描,发现薄膜存在明显的压电响应畴壁结构,且薄膜晶界处具有确定的铁电性质,即电滞回线现象.图7给出了同样退火工艺后的CdSTe薄膜和纯CdTe薄膜的压电力显微镜扫描振幅.图8给出了退火处理后CdSTe薄膜晶界位置(图7C点)的局域偶极矩与AC驱动信号之间的相位差(Phase)和DC偏转电压(V)之间的关系^[9],即偶极矩与薄膜表面法线方向之间的夹角随偏压的变化关系,证明确实具有明显的电滞回线特征.其次,通过XRD, SEM, EDS, STEM等数据的对比分析,观察到了薄膜在退火后出现了明显的相分离,证明了富硫的六方相纤锌矿结构CdS_{0.956}Te_{0.044}颗粒和富碲的立方闪锌矿结构CdS_{0.04}Te_{0.96}晶粒同时存在.证明了当初设想的通过高温相分离方法在膜二元CdS-CdTe薄膜中形成六方相铁电-半导体耦合颗粒确实得以实现.

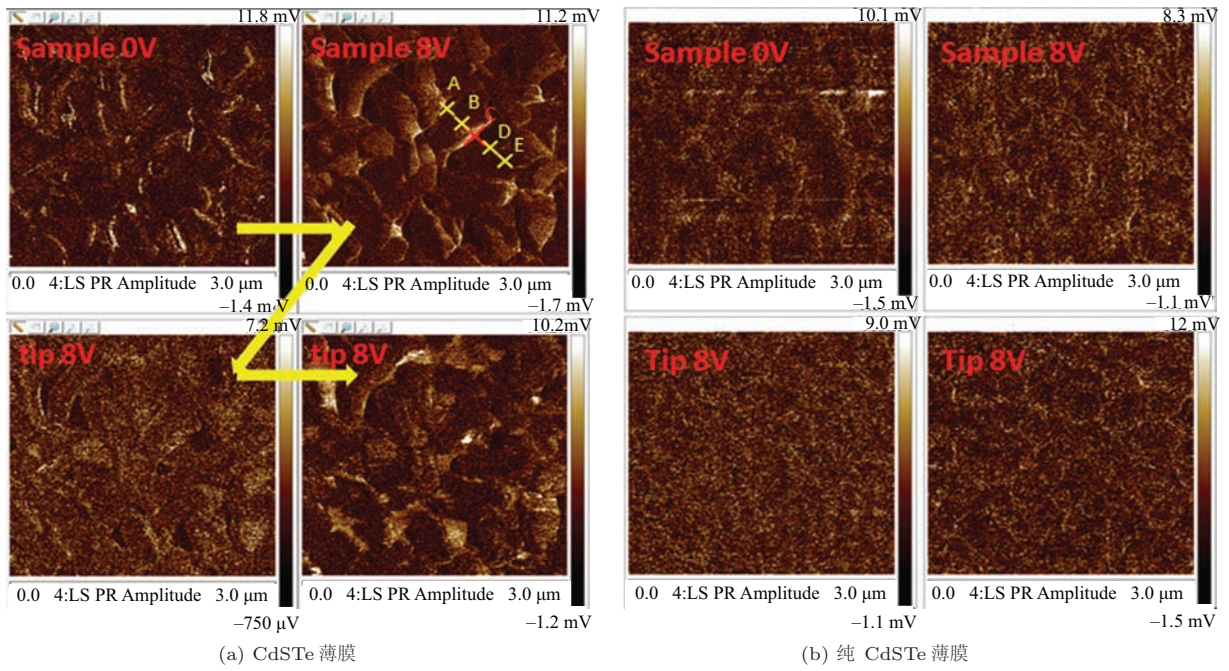


图7 (a) CdS 薄膜退火处理后薄膜压电力显微镜扫描振幅图; (b) 纯 CdTe 薄膜退火处理后薄膜压电力显微镜扫描振幅图

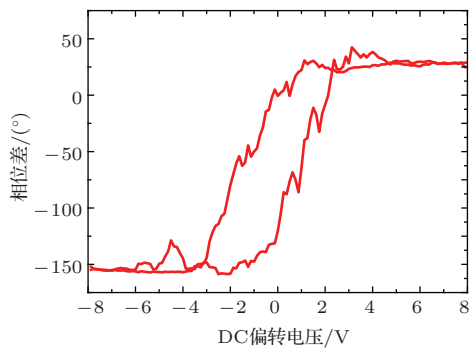


图8 局域偶极矩与 AC 驱动信号之间的相位差和 DC 偏转电压之间的关系

在宏观方面, 观察到这种器件具有类似电滞回线的特征, 即电池的开路电压可以受 DC 外电场调制. 图 9 给出了 CdS 纳米偶极子铁电-半导体耦合光伏器件与传统 CdS/CdTe p-n 结光伏器件的开路电压 V_{oc} 与外偏压电场 $E_{external}$ 之间的关系^[9]. 采用“ITO/CdS nanopole-CdTe/ITO”对称结构的器件, 其初始 V_{oc} 虽然只有 -150 mV, 但是当所施加的 DC 外偏压电场强度在 $+7 \times 10^4$ V/cm 至 -7×10^4 V/cm 之间变化过程中, 发现 V_{oc} 可以被分别减小和增大到 -100 mV 和 -270 mV. V_{oc} 为负值代表电池在光照下迎光面出现高电势, 背光面出现低电势; 正值则相反. 这里的 V_{oc} 都是在撤去外偏压并将电池两极短路 5 s 后, 在 1 个太阳光强的光照下测得的, 因此不存在外偏压与电池 V_{oc} 叠加的可能性. 对“FTO/CdS/CdTe/金属”结构的传统 p-n 结器件施加同样的直流电场, 却发现 V_{oc} 只有

10 mV 的变化. 这种现象在 CdS-CdTe 材料体系中是首次被报道. 因而不仅证明铁电-半导体耦合的极化对这种电池的输出电压起到了关键贡献, 而且由于输出电压可以被外电场调制, 为进一步提高这种电池的效率提供一种新的技术途径. 这种技术无法在 p-n 结光伏器件中实现, 因为传统 p-n 结光伏器件的 V_{oc} , 取决于 p 型和 n 型层在光照条件下的准费米能级差. 对 p-n 结器件施加外偏压, 既不能改变两层材料中的掺杂载流子浓度, 也不能改变光生过剩载流子浓度, 因此器件的静电势差不受外偏压

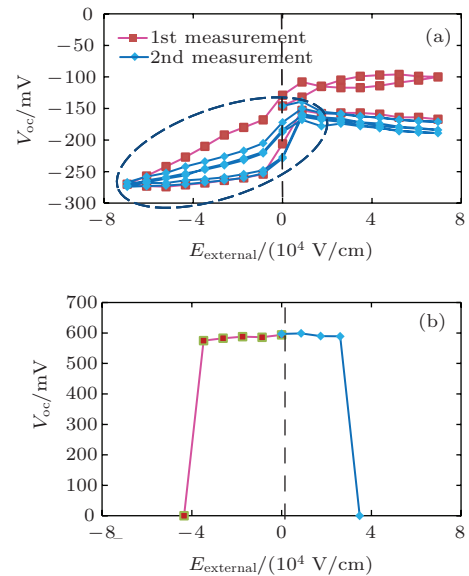


图9 光伏器件开路电压 (V_{oc}) 与外偏压电场强度 ($E_{external}$) 的关系 (a) CdS 铁电-半导体耦合光伏器件; (b) 传统 CdS/CdTe p-n 结光伏器件

的影响. 该工作采用相同的材料、设备和相近的工艺, 仅仅通过改变器件的结构就得到了这种完全不同的内建电场特性, 可知极化电场的作用是很明显的.

实际上, 基于人类过去十几年积累的观察结果^[10-12], 多种无机材料(如CdS, CdSe, ZnO等)的纳米颗粒都具有很强的偶极矩, 可用于构建铁电-半导体耦合光伏器件.

2.4 铁电-半导体耦合光伏器件研究的最新进展

2014年, 中国科学院电工研究所再次将CdS铁电-半导体耦合光伏器件的性能提高到11.3% ($\phi = 3 \text{ nm}$) (见图10). 同时测量的一组电池的平均效率也达到了11%. 特别是这次电池性能的提高是通过在电池制备过程中对CdS-CdTe膜二元化合物薄膜施加DC偏压实现的. 通过在高温退火过程中, 对薄膜不同位置施加不等的DC偏压, 电场强度在 $(1-5) \times 10^4 \text{ V/cm}$ 之间, 发现电池的 V_{oc} 和效率均有明显增大. 其中 V_{oc} 在0.55—0.65 V的范围, 而作为同样薄膜没有施加偏压制备出的参考电池 V_{oc} 只有0.45—0.5 V.

3 类似原理在光伏器件中的出现

3.1 偶极子场作为结场的辅助

3.1.1 在其他光伏器件中的应用

类似的偶极子场对有机太阳能电池^[14-16]和量子点敏化太阳能电池^[17]的贡献也在近几年内被相继发现. 例如, CdS/ZnSe核壳结构量子点敏化电池^[17], 在光照条件下空穴由于无法传导出而在ZnSe核中积累, 与 TiO_2 之间形成光诱导偶极子; 这个光诱导偶极子场将 TiO_2 的能带提高了100 meV, 导致了电池 V_{oc} 的提高, 如图11所示. 而在有机太阳能电池中^[14,15], 通过导入铁电聚合物层来获得高达 10^5 V/cm 的内建电场强度并提高 V_{oc} . 其物理机制与铁电-半导体耦合电池相同, 均是采用具有偶极性的铁电材料来形成内建电场来分离光生电子-空穴对, 而依靠其他光吸收介质实现光电转换获得电流, 从而实现功率输出的功能. 与铁电-半导体耦合电池的区别在于, 目前仅使用了有机铁电材料.

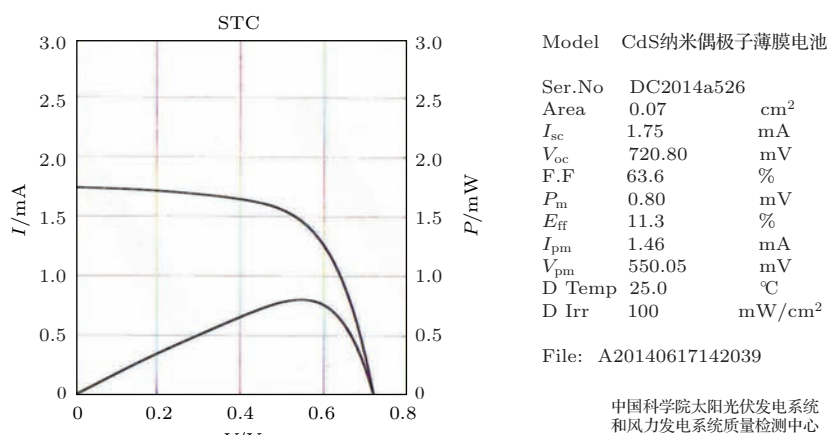


图10 转换效率为11.3%的CdS铁电-半导体耦合光伏器件的I-V和P-V曲线

表1 铁电-半导体耦合光伏器件研究历史简表

年份	机构	主要进展	文献
2008	美国 Toledo University	提出纳米偶极子电池原理	[3,5]
2009	美国 Toledo University	8.3%	[6]
2012	中国科学院电工研究所	8.81%	[8]
2013	中国科学院电工研究所	原理验证	[9]
2014	中国科学院电工研究所	11.3%	http://www.pv-tech.cn/news/

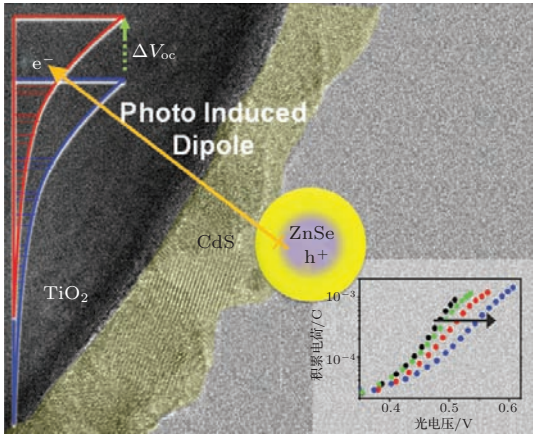


图 11 CdS/ZnSe 核壳结构量子点敏化电池的光诱导偶极子提高 V_{oc} 的原理图 [17]

3.1.2 在压电光电子器件中的应用

近年来, 纤锌矿结构的压电半导体材料引起了许多关注和研究兴趣, 其中包括了 ZnO, GaN, InN 及 CdS 等 [18–23]. 这些材料由于具有压电和半导体耦合的特性, 其纳米和微米导线已用于构建纳米发电机 [24–26]、压电场效应晶体管 [27]、压电二极管 [28]、压电化学传感器 [29] 等多种新型器件, 形成了压电电子学. 以美国王中林教授为代表的团队在该领域进行了大量深入的研究, 并取得了许多新颖的成果. 这个新领域利用晶格中产生的压电势来控制电荷的运输方式, 用于制备电子机械器件, 例如微电子机械系统、纳米机器人、人机界面及传感器等.

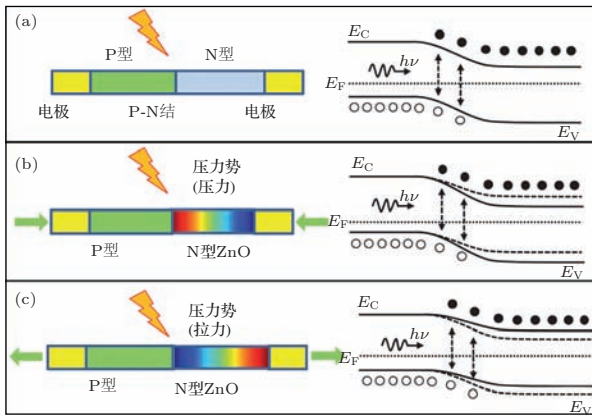


图 12 ZnO 压电光电子器件的原理示意图 [30]

ZnO 是一种常见的宽带隙 II-VI 族化合物, 是非常重要的光电子器件半导体之一, 在常温、常压下其稳定结构和 CdS 相同, 是六方相纤锌矿晶体结构, 具有明显的压电特性. ZnO 的压电特性也有被应用于光伏、光电子器件 [30,31], 但仅限于利用 ZnO 纳米线或纳米带作为二极管的 n 型层 (p 型 ZnO 较难获得). 如图 12 所示, 这种器件依靠 ZnO 纳米线

或纳米带中由内应力产生的偶极子场调节二极管结场的强度, 以获得更高的输出电压和更好的器件性能. 基本上仍然是二极管器件结构, 偶极子场仅作为补充形式, 并未触及器件结构和光伏效应机理的本质改变.

3.2 偶极子场替代结场

3.2.1 铁电光伏器件应用

早在 20 世纪 70 年代, 人们就先后发现 $SbSi_{0.35}Br_{0.65}$ 固溶体 [32] 和 $BaTiO_3$ 单晶体 [33], 这些铁电材料在光照条件下会出现异常的光伏效应, 其光电压远大于材料本身的光学带隙 ($V_{oc} \gg E_g$). 由于铁电材料薄膜内电极化的存在, 可以在其内部形成内建电场, 因此这种材料的光伏效应并不局限于界面附近, 不需要在器件中构建复杂的多层结构. 虽然在 20 世纪 70 和 80 年代铁电材料光伏效应曾一度引起了许多研究者的兴趣 [34–38], 但是始终无法获得合理的转换效率. 21 世纪以来, 随着光伏生产和应用规模的扩大, 铁电材料光伏效应再次成为研究关注点. $Sn_2P_2S_6$ [39]、 $(Pb_{0.97}La_{0.03})(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ [40,41], $BiFeO_3$ [42] 等铁电材料先后成为研究关注的对象. 如图 13 所示的 2011 年由 Seidel 等人报道的 $BiFeO_3$ 铁电畴壁薄膜, 在薄膜表面形成连续多层的铁电畴壁, 这种结构在光照下能够提供高达几十伏的输出电压 [43], 曾受到广泛的关注. 然而, 由于铁电材料的光吸收性能和光生载流子的输运性能没有明显提高, 以致器件的量子效率极低 ($\sim 10^{-5}$) [43], 远低于常规 p-n 结光伏器件的量子效率 ($\sim 10^{-1}$). 这主要是因为: 1) 铁电材料通常是宽带隙材料, 只能吸收紫外波段的光线 [44, 45], 而对于可见光和近红外的吸收都很弱; 2) 本质上铁电材料的电导率都很低, 阻碍了光生载流子在电场中的漂移, 而提高电导率又可能导致材料内部漏电, 致使无法维持足够强的电极化 [46]. 因此, 如何在保持铁电材料的强极化电场的同时, 又能获得合理的可见光吸收率、光电导就成为获得理想的无结光伏器件研究的关键问题. 虽然铁电-半导体耦合光伏器件和铁电光伏器件都利用了铁电材料实现光伏效应, 但是却有本质的区别. 因为铁电光伏器件是试图将产生内建电场和光生载流子的双重功能同时赋予一种材料, 而铁电-半导体耦合光伏器件则将两种功能分别赋予两种材料, 同时又将两种材料巧妙的耦合起来实现光伏器件功率输出的功能. 因此, 铁电-半导体耦合光伏器件更应该称为“铁电-半导体耦合光伏器件”.

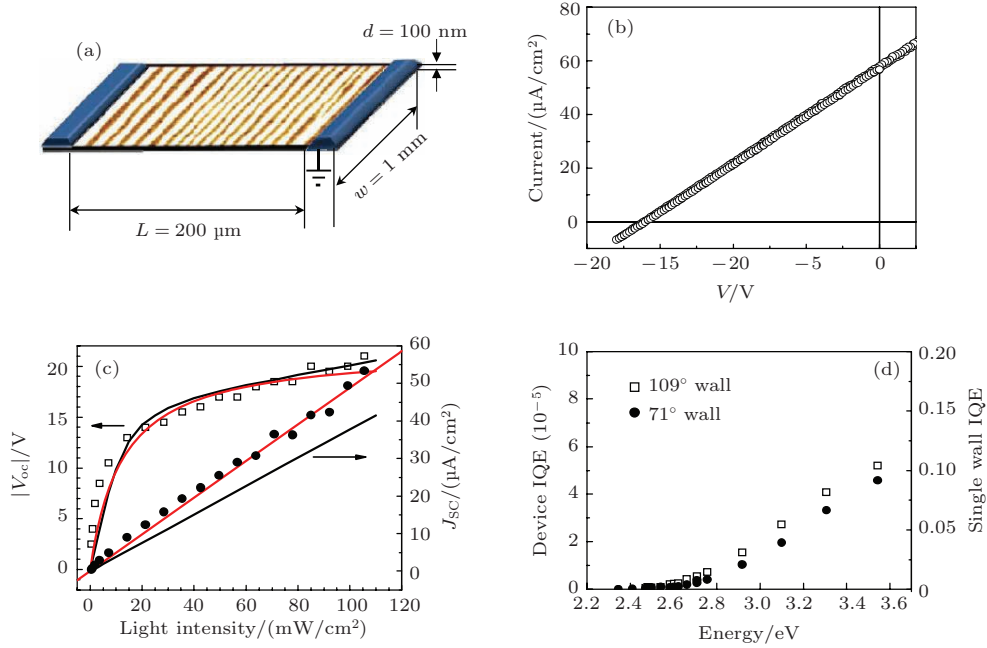


图 13 BiFeO₃ 铁电畴壁光伏效应 [43]

3.2.2 钙钛矿太阳能电池

最近几年来, 以钙钛矿结构有机金属卤化物 [CH₃NH₃PbX₃ (X=Cl, Br, I)](或 MAPbX₃) 作为吸光材料的薄膜太阳电池(即钙钛矿太阳电池)转换效率迅速得到提高, 已经成为太阳能技术研究

前沿, 受到全世界的关注与重视. 然而, 由于这种电池最初使用了与染料敏化电池类似的材料和结构, 随后还采用了与异质结薄膜类似的结构, 其高性能光伏效应的机理仍存在不少争论. 既有认为是基于敏化原理的 [47], 也有认为是 p-n 结原理的 [48].

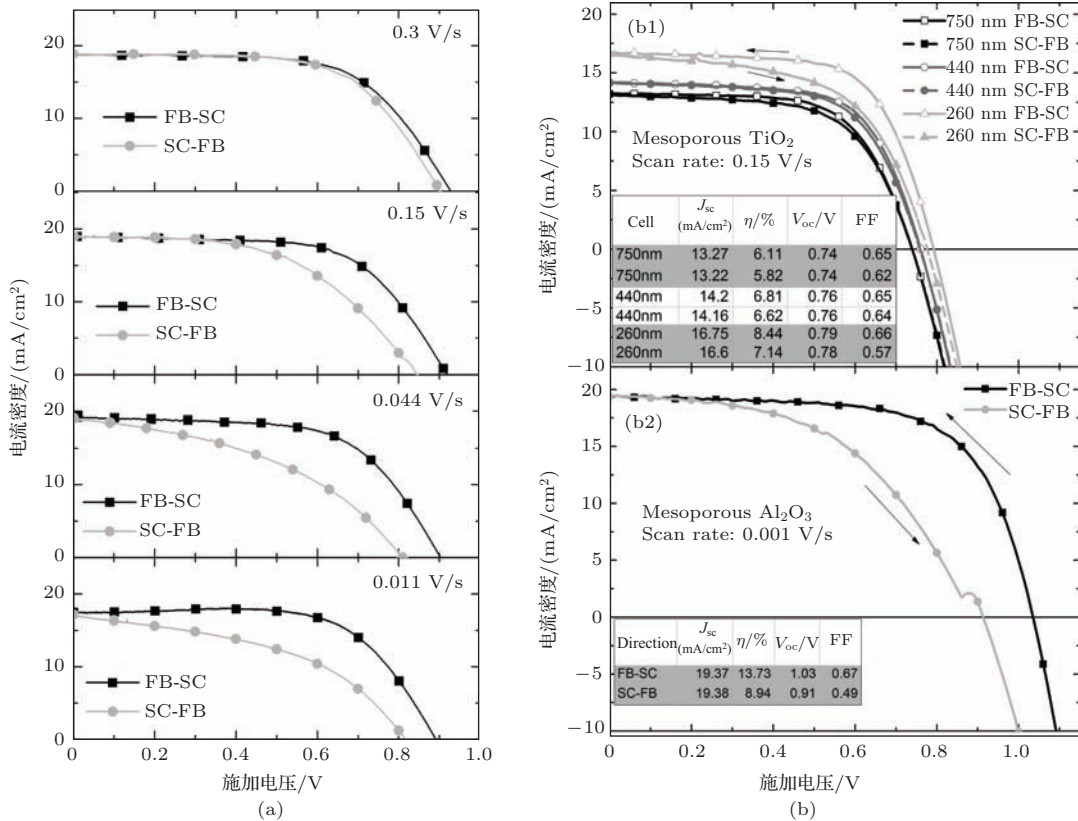


图 14 无多孔层平面结构 (a) 和采用 TiO₂ 多孔层 (b1)、Al₂O₃ 多孔层 (b2) 的 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x 混合有机金属卤化物钙钛矿电池不同扫描方向的 I-V 曲线 [49]

2014年初Snaith等人^[49]在钙钛矿电池中发现了反常迟滞现象,为钙钛矿具有大于1 V的开路电压提供了新的研究思路和物理机理.他们发现,无多孔层平面结构的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 混合有机金属卤化物钙钛矿电池的 $J-V$ 曲线,根据偏压扫描的方向不同有显著的不同;从正偏压向短路方向(FB-SC)扫描时的 V_{oc} 和FF均比反向扫描时大, J_{sc} 却没有明显区别(图14(a)).而且电压扫描速度越小,这种差别就越大.而当采用 TiO_2 多孔层(图14(b1))和 Al_2O_3 多孔层(图14(b2))时,只要钙钛矿层没有完全浸润在多孔层中,存在固态钙钛矿覆盖层,电池就存在同样的迟滞现象.Snaith等人还研究了两种结构的电池:1)去掉n型 TiO_2 只留下FTO作为导电电极;2)去掉p型空穴传输层,留下Au背金属电极.正反向 $J-V$ 扫描结果如图15所示,可见电滞回线更加明显.他们认为迟滞现象主要是由钙钛矿材料本身的性质引起的,接触材料(p型和n型)、 TiO_2 和 Al_2O_3 多孔结构、和所谓的平板异质结结构对电滞回线影响不大.Snaith等人提出了三种物理机理对钙钛矿电池的迟滞现象进行解释:1)钙钛矿层在界面处或靠近界面处有很多缺陷,产生界面态;2)过量的离子作为间隙缺陷,在电场下向两极运动;3)钙钛矿材料本身的铁电性.

Gottesman等人^[50]也利用这三种物理机制对 MAPbI_3 材料的光电导缓慢响应现象进行了分析.

如图16所示,他们对两块金电极之间的 MAPbI_3 薄膜施加直流偏压,同时测量薄膜的光暗电流区别,发现在光照开始后的光电流有两种瞬态表现:1)尖峰→衰减→稳定;2)单调上升→稳定.两种瞬态变化的时间常数都随暗态维持时间的增加而增大,但是偏压的大小和方向不能决定瞬态变化情况出现的类型.他们提出了与Snaith等人^[49]类似的三种可能物理机制:1)光照在 MAPbI_3 内部诱导出载流子缺陷;2)在电场和光照条件下,MA离子在薄膜内部迁移;3)在光照和电场作用下, MAPbI_3 内部偶极子发生对齐运动,即极化过程.然而经分析,他们认为前两种可能性均不能解释在

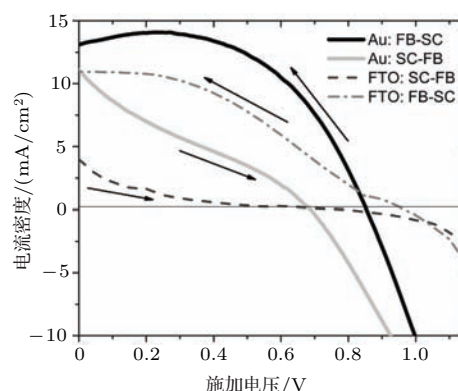


图15 没有spiro-OMeTAD(仅Au电极)和没有 TiO_2 (仅FTO)的钙钛矿电池不同扫描方向的 $J-V$ 曲线^[49]

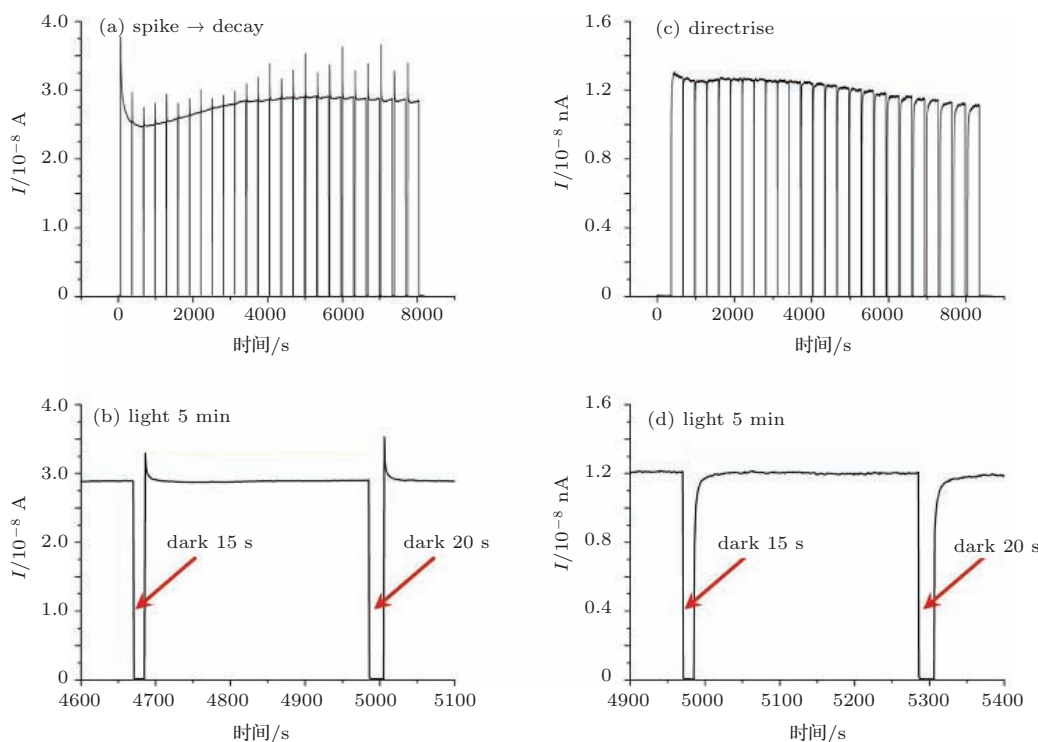


图16 MAPbI_3 的两种光暗电流瞬态行为^[50]

同一种材料中同时存在两种相反的瞬态现象的情况. 因此, 他们认为材料内部存在偶极子, 光照和偏压诱导使偶极子发生极化才是同时出现这两种现象的物理本质. 通过密度泛函理论计算, Gottesman 等发现, 在光照和偏压下, 甲基铵离子的旋转自由度增强, 并可能会受电场影响形成极化. 沉积参数决定了薄膜的结构和取向, 不同的结构和取向使得某些结构中光电导增强, 而某些结构中光电导减弱.

虽然只是理论计算结果, 却为钙钛矿电池中的某些奇特现象提供了有力的解释, 如电池功率在光照条件下趋于一个最大值, 以及在 $I-V$ 扫描中表现出的迟滞现象. 这种结论与铁电-半导体耦合光伏效应的机理在物理机制本质上是一样的: 材料本身具有铁电性, 极化电场在器件光伏效应中起主导作用. MAPbX_3 ($X=\text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) 类有机金属卤化物钙钛矿材料的带隙为 1.55 eV^[51,52], 和 CdTe (1.5 eV)、 GaAs (1.43 eV) 一样与地面阳光的光谱匹配非常好; 具有高的吸收系数, 是很好的吸收材料. 同时, 钙钛矿材料中固有的偶极性结构为形成偶极子极化电场提供了结构基础. 从另一个方面考虑, 偶极子极化场的存在也很容易解释为什么钙钛矿电池没有经过精细的界面态控制和外延薄膜生长, 仅通过非真空沉积技术就能在这种器件中普遍得到 $V_{\text{oc}} > 1.0 \text{ V}$ 的突出性能^[53,54].

4 广义的偶极子器件

如前所述, 铁电-半导体耦合光伏器件实际是铁电-光伏介质耦合器件, 不仅利用了铁电材料的极化为电池提供高开路电压, 同时也保持了光伏吸光材料对可见光的高吸收率, 为电池提供光生电流, 这是铁电-半导体耦合光伏器件和铁电光伏器件的区别所在. 但应该承认铁电-半导体耦合光伏器件、铁电光伏器件甚至可能钙钛矿电池都是基于偶极子电场构建的, 因此是否可以统称为“偶极子光伏器件”呢?

同时, 传统的结场型(p-n结和肖特基结)光伏器件的内建电场是由两层类型相反的半导体材料在界面附近形成的正、负固定电荷构建而成的, 这种在界面附近分布的固定电荷区域(即耗尽区)实际上是一种面分布的偶极子(图 17(a)), 因此广义概念而言, 结场型器件也是一种偶极子器件. 而铁电-半导体耦合电池的概念将偶极子电场的产生从

“面”偶极子扩展为“体”偶极子矩阵(图 17(b)). 这样看铁电-半导体耦合光伏器件、铁电光伏器件和结场型光伏器件都可以统一在一个偶极子光伏器件的理论体系内.

本文所描述的这些新现象、新概念、新器件和新原理表明, 有必要从一个更开阔的角度来归纳偶极子场构建的半导体器件, 并对其运行现象和机理进行预测. 这种偶极子场半导体器件将由宏观极化的偶极子矩阵来提供内建电场, 可能还包括偶极子场效应三极管、偶极子场光伏器件、偶极子发光二极管、偶极子场逻辑器件、偶极子场光电探测器等. 理论上, 偶极子场概念不仅应能同样描述和解释传统结场器件的工作行为, 也应能解释和预测结电场以外其他偶极子场半导体器件可能出现的“非经典”行为, 例如在 CdS 铁电-半导体耦合电池中发现的输出电压在受外偏压作用下的类电滞现象(图 9). 这种偶极子场半导体器件除了针对以无机材料为基础的器件, 也可能延伸到有机半导体. 基于偶极子场半导体器件的非经典行为, 有望涌现出许多新的应用.

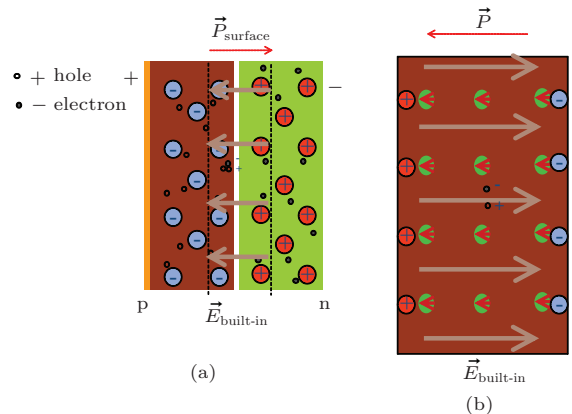


图 17 内建电池 ($\vec{E}_{\text{built-in}}$ 绿色实线箭头) 和偶极矩 (\vec{P} 红色虚线箭头) 的示意图 (a) 传统 p-n 结器件 (b) 铁电-半导体耦合光伏器件

5 结 论

本文概述分析了铁电-半导体耦合光伏器件、钙钛矿光伏器件、铁电光伏器件、压电光电子器件, 以及含有光诱导偶极子场的有机太阳能电池和量子点敏化太阳能电池, 发现偶极子极化电场在半导体器件中不仅可作为对结电场的一种有益补充形式, 甚至可以作为器件内建电场的主导形式. 这种以偶极子电场为主导的偶极子场半导体器件广义上有望涵盖经典结场结构器件的模型, 同时又可解

释和预测结场结构以外其他偶极子场半导体器件可能出现的非经典行为。这些新器件可能出现的非经典行为,有可能会刺激人类产生许多新的创新思路、创造新发明和新应用。

参考文献

- [1] Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudi F, Heeger A J 1995 *Science-AAAS-Weekly Paper Edition* **270** 1789
- [2] O'regan B, Grfitzeli M 1991 *nature* **353** 737
- [3] Shvydka D, Karpov V G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 053507
- [4] Shvydka D, Karpov V G 2008 *33th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* San Diego, CA, USA, May 11–16 2008 p1
- [5] Shvydka D, Karpov V G 2009 *US Patent* 2009094366
- [6] Jha R, Liu X, Wieland K, Ordosgoitti J, Paudel.N, Sun K, Commpaan A 2010 *MRS Spring Meeting* San Francisco, CA , USA , April 26, 2010 p1260
- [7] McCandless B E, Hanket G M, Jensen D G, Birkmire R W 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 1462
- [8] Huang F, Liu X 2013 *Appl.Phys. Lett.* **102** 103501
- [9] Huang F, Liu X, Wang W 2013 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* DOI: 10.1002/pip.2432
- [10] Schmidt M E, Blanton S A, Hines M A, Guyot-Sionnest P 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 5254
- [11] Blanton S A, Leheny R L, Hines M A, Guyot-Sionnest P. 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 865
- [12] Shim M, Guyot-Sionnest P 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 6955
- [13] Zhang X, Zhang Z, Glotzer S C 2007 *J. Chem. Phys. C* **111** 4132
- [14] Nalwa K S, Carr J A, Mahadevapuram R C, Kodali H K, Bose S, Chen Y Q, Petrich J W, Ganapathysubramanian B, Chaudhary S 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 7042
- [15] Garbugli M, Porro M, Roiati V, Rizzo A, Gigli G, Petrozza A, Lanzani G 2012 *Nanoscale* **4** 1728
- [16] Zi Li, Xu Zhang, Gang Lu 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 9845
- [17] Buhbut S, Itzhakov S, Hod I, Oron D, Zaban A 2013 *Nano Lett.* **13** 4456
- [18] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L 2001 *Science* **291** 1947
- [19] Lu W, Lieber C M 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 387
- [20] Wang Z L 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 3553
- [21] Wang Z L 2007 *Adv. Mater.* **19** 889
- [22] Wang Z L 2009 *Materials Science and Engineering: Reports* **64** 33
- [23] Wang Z L 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 1388
- [24] Wang Z L, Song J 2006 *Science* **312** 242
- [25] Wang X, Song J, Liu J, Wang Z L 2007 *Science* **316** 102
- [26] Qin Y, Wang X, Wang Z L 2008 *Nature* **451** 809
- [27] Wang X, Wang X, Zhou J, Hui J, Liu J, Xu N S, Wang Z L 2006 *Nano. Lett.* **6** 2768
- [28] He J H, Hsin C L, Liu J, Chen L J, Wang Z L 2007 *Adv. Mater.* **19** 781
- [29] Lao C S, Kuang Q, Wang Z L, Pack M C, Deng Y L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 262107
- [30] Zhang Y, Yang Y, Wang Z L 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 50
- [31] Zhang Y, Liu Y, Wang Z L 2011 *Adv. Mater* **23** 3004
- [32] Grekov A A, Malitskaya M A, Spitsyna V D 1970 *Sov. Phys. Crystallogr* **15** 423
- [33] Volk T R, Grekov A A, Kosonogov N A, Fridkin V M 1973 *Sov. Phys. Solid State* **14** 2740
- [34] Stefanovich S Y, Malhasyan S S, Venevtsev Y N 1980 *Ferroelectrics* **29** 59
- [35] Fridkin V M, Popov B N, Verkhovskaya K A 1978 *Appl. Phys.* **16** 313
- [36] Fridkin V M, Popov B N 1978 *Soviet Physics Uspekhi* **21** 981
- [37] Kraut W, Baltz R 1979 *Phys. Rev. B* **19** 1548
- [38] Presting H, Von Baltz R 1982 *Phys.Status .Solidi. B* **112** 559
- [39] Cho Y W, Choi S K, Vysochanskii Y M 2001 *J. Mater. Res.* **16** 3317
- [40] Qin M, Yao K, Liang Y C 2009 *Appl.Phys.Lett.* **95** 022912
- [41] Qin M, Yao K, Liang Y C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 122904
- [42] Choi T, Lee S, Choi Y J, Kiryukhin V, Cheong S W 2009 *Science* **324** 63
- [43] Seidel J, Fu D, Yang S Y, Alarcón-Lladó.E, Wu J X, Ramesh R, Ager J W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 126805.
- [44] Studenyak I P, Mitrovciij V V, Kovacs G S 2001 *Ferroelectrics* **254** 295
- [45] Gu B, Wang Y, Wang J, Ji W 2009 *Opt.Express* **17** 10970
- [46] Huang H 2010 *Nat.Photonics* **4** 134
- [47] Lee M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T, Snaith H 2012 *Science* **338** 643
- [48] Shi J, Dong J, Lv S, Xu Y, Zhu L, Xiao J, Xu X, Wu H, Li D, Luo Y, Meng Q 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063901
- [49] Snaith H, Abate A, Ball J, Eperon G, Leijtens T, Noel N, Stranks S Wang J T, Wojciechowski K, Zhang W 2014 *J. Phy. Chem. Lett.* **5** 1511
- [50] Gottesman R, Haltzi E, Gouda L, Tirosh S, Bouhadana Y, Zaban A 2014 *J. Phy. Chem. Lett.* **5** 2662
- [51] Nayak P, Bisquert J, Cahen D 2011 *Adv. Mater.* **23** 2870
- [52] Hodes G 2013 *Science* **342** 317
- [53] Lee M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T, Snaith H 2012 *Science* **338** 643
- [54] Edri E, Kirmayer S, Cahen D, Hodes G 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 897

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

History and latest development of ferroelectric-semiconductor coupled photovoltaic devices*

Yang Biao Liu Xiang-Xin[†] Li Hui

(Key Laboratory of Solar Thermal Energy and Photovoltaic System, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 20 October 2014; revised manuscript received 13 December 2014)

Abstract

This paper introduces the history and current research status of the novel ferroelectric-semiconductor coupled photovoltaic devices, in which a ferroelectric field of polarized dipoles from nanoparticles separates the photogenerated carriers. Fabrication of such devices by combining a CdS nanodipole and a CdTe absorber via a feasible method is described, which involves a phase segregation process of CdS from a CdS–CdTe pseudobinary system. An irregular behavior is observed on this type of devices, i.e. the hysteresis of open circuit voltage due to external bias of direct-current (DC) electric field. Other macroscopic and microscopic evidences of the dipole field photovoltaic effect are also described. Meanwhile, similar photovoltaic mechanism observed in other types of solar cells are also discussed, such as organic photovoltaic devices and quantum dot devices with photo-induced dipole polarization field, piezo-phototronic devices, ferroelectric photovoltaic devices, as well as perovskite solar cells. It is apparent that the polarization field of dipoles not only exists in the various types of photovoltaic devices, but also may dominate the behavior of devices. Therefore, we propose that a new concept of dipole field semiconductor devices could be properly used to explain the photovoltaic behavior of both junctional and un-junctional devices. The junctional devices could function with either pn junction or Schottky junction, while the un-junctional devices include all the devices mentioned above. We expect that various innovation should be inspired by this concept in photovoltaic community.

Keywords: ferroelectric-semiconductor coupled solar cell, nano-dipole solar cell, dipole field semiconductor devices

PACS: 88.40.H-, 73.40.Lq, 71.55.Gs, 77.90.+k

DOI: 10.7498/aps.64.038807

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61274060, 51472239), the Research Foundation of IEE, CAS (Grant No. Y110471CSB), the 100 Talents Preferred Support Program of the CAS (Grant No. Y210431C41), and the Chinese Academy of Sciences Innovative and Interdisciplinary Team Award—“High-efficiency Utilization of Renewable Energy Resources Innovative and Interdisciplinary Team”.

[†] Corresponding author. E-mail: shinelu@mail.iee.ac.cn