

上/下转换材料在染料敏化太阳能电池中的应用进展*

姜玲^{1,2} 阙亚萍¹ 丁勇¹ 胡林华¹ 张昌能^{1**} 戴松元^{1,3**}

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院应用技术研究部 中国科学院新型薄膜太阳能电池重点实验室 合肥 230031; 2. 中国科学技术大学 合肥 230026; 3. 华北电力大学可再生能源学院 新型薄膜太阳能电池北京市重点实验室 北京 102206)

摘要 上/下转换技术能将红外光和紫外光能量转换成与工作电池匹配的光谱范围内能量,解决了由于光谱不匹配造成的能量损失,实现拓宽电池的吸收光谱,提高电池的光利用率和转换效率,降低紫外光对电池稳定性的影响。稀土离子由于特殊的能级结构且发光效率高,常作为上/下转换发光材料的中心离子。近年来上转换发光中心主要集中在 Er^{3+} , Tm^{3+} 等三价离子,敏化中心则为具有特殊能级结构和较长激发态寿命的 Yb^{3+} 离子。 Tb^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} 等离子由于在紫外光区具有电荷迁移吸收带,易被高能紫外光子激发,量子效率接近 100% 且发射谱线主要位于可见光区,常被用作下转换发光中心。发光基质多选择声子能量低、透光范围广、易于掺杂的氟化物,并通过水热法制备出结晶度高、粒径小且分布均匀的粉体材料。目前,上/下转换技术应用于 DSC 的研究越来越受到人们的重视,本文将对上转换和下转换技术在 DSC 中的应用进行详细阐述,主要介绍上/下转换技术的发展背景,在太阳能电池中的应用和方法,详细综述近几年来各类上转换和下转换材料在太阳能电池中应用的研究进展,最后对其未来的发展方向进行了展望。

关键词 发光材料 上转换 下转换 稀土 太阳能电池

中图分类号:O614.33; TM914.4 文献标识码:A 文章编号:1005-281X(2016)05-0637-10

Applications of the Up and Down Conversion in Dye Sensitized Solar Cells*

Jiang Ling^{1,2} Que Yaping¹ Ding Yong¹ Hu Linhua¹ Zhang Changneng^{1**} Dai Songyuan^{1,3**}

(1. Key Laboratory of Novel Thin-Film Solar Cells, Institute of Applied Technology, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. Beijing Key Laboratory of Novel Thin-Film Solar Cells, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract The up and down conversion technology can convert the infrared and ultraviolet light into the visible light in the range of 300 ~ 800 nm, which can solve the energy loss caused by spectral mismatch, and the absorption spectrum of the cell can be expanded to improve the light utilization and conversion efficiency. The rare earth ion is often used as the center ion of the up and down conversion materials because of the special structure of the energy level and the high luminous efficiency. In recent years, the center ion of up conversion is mainly Er^{3+} , Tm^{3+} and the sensitization center is Yb^{3+} with longer excited state lifetime. Tb^{3+} , Eu^{3+} and Sm^{3+} have charge transfer absorption band in the ultraviolet region, which can be easily excited by ultraviolet light and the emission spectrum mainly located in the visible region, so they are often used as the center ion of down

收稿:2015年11月,收修改稿:2016年1月,网络出版:2016年5月15日

* 国家自然科学基金项目(No. 21173228, 21173227, U1205112)和国家高技术研究发展计划(863)项目(No. 2015AA050602)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21173228, 21173227, U1205112) and the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2015AA050602).

** Corresponding author e-mail: czhangipp@sina.com; sydai@ipp.cas.cn

conversion. The host is usually fluoride and the materials with high crystallinity, small particle size and uniform distribution were prepared by hydrothermal method. At present, the research on up and down conversion applied to DSC is getting more and more important. In this paper, we mainly discuss the application of up and down conversion in DSC, and prospect the future development direction.

Key words luminescence materials; up-conversion; down-conversion; rare earth; solar cell

Contents

- 1 Introduction
- 2 Up and down conversion technology
 - 2.1 Luminescence mechanism of up and down conversion
 - 2.2 Host of up and down conversion luminescent materials
 - 2.3 Preparation method of luminescent materials
- 3 Application of up and down conversion in dye sensitized solar cells
 - 3.1 Energy loss in solar cells
 - 3.2 Application modeling of up and down conversion in solar cell
 - 3.3 Application of up and down conversion luminescent materials in DSC
- 4 Conclusion and outlook

1 引言

染料敏化太阳电池(DSC)作为一种新型、绿色环保太阳电池受到世界各国的重视,其通过光化学过程实现光电转换的方式,使得太阳电池的光电转换材料不再局限于高纯无机半导体,目前DSC实验室效率已经超过13%^[1]。这为实现具有大规模应用前景的高效低价太阳电池带来可能,但若要实现DSC的产业化,还需进一步提高其光电转换效率。

影响DSC光电性能的因素主要包括光阳极材料结构^[2]、电解质组成^[3]、对电极性能^[4]及染料吸收光谱等,其中染料的吸收范围对DSC光电转换效率有很大影响^[5-7]。太阳辐射光谱99%以上在波长范围150~4000 nm(图1)。目前,DSC体系中常用染料为N3、N719、C101和C106等,其光谱吸收范围主要集中在400~700 nm,仅占太阳光谱的45%左右,这使得大部分太阳光无法参与电池的光电转换过程。光谱不匹配问题使得能量低的光子不能激发染料,能量高的光子由于热损失无法全部被电池有效利用。因此,如何有效利用太阳光谱中包括紫外和红外波段在内的宽光谱能量是目前太阳电池研

究中的一个重要课题。

扩大电池光谱响应范围的主要方法是制备高效宽光谱吸收染料。Hamann等表示如果染料的吸收光谱范围达到900 nm以上,DSC的光电转换效率有可能超过16%^[8]。然而目前效率最高的染料吸收范围也只是300~800 nm,大部分太阳光还是没被有效的利用。实验表明,DSC在400~700 nm波段的单色光转化效率能够达到80%^[9,10],而在紫外和红外区域的效率却微乎其微。

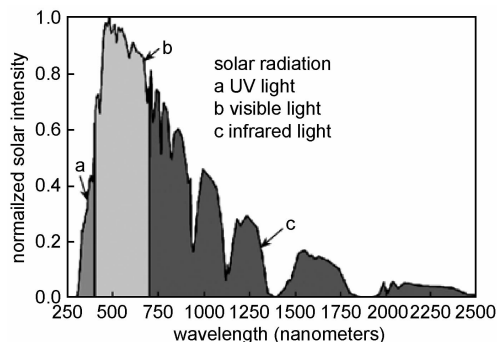


图1 太阳辐照光谱图(AM1.5G)

Fig.1 Solar radiation spectrum (AM1.5G)

将上/下转换发光材料引入到太阳电池中,能够对太阳光谱进行量子整合及裁剪,将红外光和紫外光转换到染料的高效利用区域,可以提高电池的电流和光利用率,实现DSC对紫外和红外光的利用。上转换发光材料^[11,12]能够吸收低能量的长波长光(如红外光),发射高能量的短波长光(如可见光),提高太阳电池在红外区域的光利用率。另外,在DSC体系中掺杂三价上转换稀土离子属p型掺杂,有利于提高电池的开路电压。下转换发光材料受短波长光(如紫外光)激发后,会发射出长波长光(如可见光),能将染料的吸光范围拓宽到紫外区域,从而提高电池的光电转换效率,并且下转换发光还可以有效降低紫外线对染料的影响,减少氧化还原电对的消耗,一定程度提高工作电池的稳定性和光电转换效率。本文将对近年来国内外上/下转换发光材料及其在DSC中的应用研究进行综述,以期促进宽光谱高效DSC的发展。

2 上转换和下转换发光技术

2.1 上转换和下转换发光机制

上转换现象(效应)是 O'Brien 在 20 世纪 40 年代中期发现的。1959 年, Bloembergen 采用 960 nm 的红外光激发多晶 ZnS, 观察到了 525 nm 绿色发光。1966 年, Auzel 在研究钨酸铽钠玻璃时, 在基质材料中掺入了 Yb^{3+} 离子, 实验发现 Yb^{3+} 离子吸收红外光子后将能量有效传递给 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Tm^{3+} 离子并发出可见光子, 发光效率几乎提高了两个数量级。上转换发光本质上是一种反 Stokes 效应, 即发射的能量大于吸收的能量。上转换材料主要是利用所掺杂稀土元素的亚稳态能级特性, 吸收两个或多个低能量的长波辐射后发出高能的短波辐射, 从而将红外光转变为可见光。上转换机制^[13-15]大体分为三类: (1) 激发态吸收上转换 (ESA); (2) 能量转移上转换 (ETU); (3) 光子雪崩上转换 (PA)。图 2 给出 ESA 和 ETU 的能级简图。

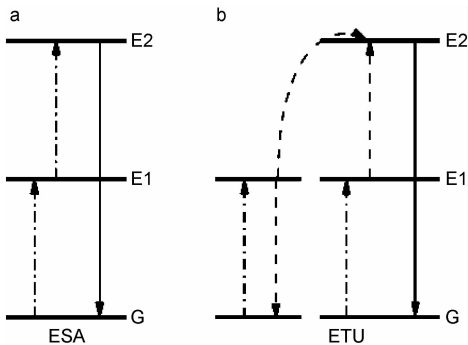


图 2 上转换机制简图

Fig. 2 Mechanism diagram of up conversion

激发态吸收过程 (ESA) 是 Bloembergen^[16] 在 1959 年提出的, 即同一个位于基态能级的离子连续吸收多个光子后到达能量较高的激发态能级的过程。ESA 过程是单个离子吸收, 不受材料中稀土离子浓度的影响。

能量转移过程 (ETU) 根据能量转移方式的不同分为: a) 连续能量转移 (SET)。SET 一般在不同类型的离子之间发生。b) 交叉弛豫 (CR)。CR 既能在相同类型的离子之间发生又能在不同类型的离子之间发生。c) 合作上转换 (CU)。CU 只在同时位于激发态的一类型的离子之间发生。

光子雪崩过程 (PA) 最早是 Chivian 等^[17] 在研究 Pr^{3+} 离子在 LaCl_3 晶体中的上转换发光时提出的, 它可以看成是 ESA 和 ETU 相结合的过程, 其主要特征有: (1) 泵浦波长能量对应的是离子的某一

激发态能级与其上能级的能量; (2) PA 引起的上转换发光明显依赖泵浦功率, 当泵浦功率低于阈值时, 上转换发光很弱, 当泵浦功率高于阈值时, 泵浦光被强烈吸收, 上转换发光强度增加。激发态上的粒子数积累是 PA 过程发生的关键, 因此只有在稀土离子掺杂浓度足够高时, 才会明显发生 PA 过程。另外, PA 过程只需单波长泵浦, 前提是泵浦光的能量与某一激发态与其上能级的能量差相匹配。上转换发光具有如下优点: (1) 可以有效降低光致电离作用引起基质材料的衰退; (2) 不需要严格的相位匹配, 对激发波长的稳定性要求不高; (3) 输出波长具有一定的可调谐性。

下转换发光是指遵循斯托克斯定律的光致发光现象, 即发射的光子能量低于吸收的光子能量, 材料的发射光谱位于激发光谱的长波边, 也就是说, 材料吸收高能短波辐射, 发射低能长波辐射。自 1964 年 Levine 和 Palilla 将 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 高效红色荧光粉用于彩电显象管以来, 人们对稀土发光材料的研究产生了浓厚兴趣。1999 年, Wegh 等在 *Science* 上报了量子效率高达 190% 的 $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的量子剪裁过程, 并给出了两种实现下转换的途径, 如图 3 所示^[18]。

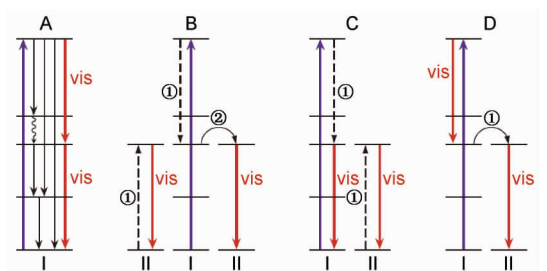


图 3 下转换机制概念图

Fig. 3 Mechanism diagram of down conversion

单个稀土离子的下转换发光 (如图 3A) 因为紫外光和红外光相互竞争而不容易发射出两个可见光子。多个稀土离子参与下转换过程有三种可能: (1) 离子 I 吸收激发能量后, 首先通过交叉弛豫将部分能量传递给邻近的离子 II 发射出一个光子, 接着离子 I 将剩余的能量传递给另一个离子 II 再发射出一个光子。这个过程中离子 I 经过两次能量传递, 量子效率达到 200% (如图 3B)。 (2) 离子 I 先通过交叉弛豫传递部分能量给邻近的离子 II 发射出一个光子, 之后用剩余的能量发射出第二个光子回到基态 (如图 3C)。 (3) 离子 I 吸收能量后先发射一个光子, 再将剩余的能量传递给附近的离子 II 发

射出第二个光子(如图 D)。其中过程 C、D 只发生了一次能量传递。

近年来,下转换发光材料因其可以调制太阳能电池的吸收光谱,提高太阳能电池的能量转化效率,引起人们的广泛关注。 Eu^{3+} 等离子因其在紫外光区有电荷迁移吸收带,易被紫外光激发,且发射谱线主要位于 400 ~ 700 nm,而常常被应用于太阳能电池中^[19]。 Yb^{3+} 离子也因其能在硅的禁带宽度附近发射近红外光子,成为新兴的近红外下转换材料的研究热点。Trupke 等计算表明,利用下转换可以使太阳能电池能量转化效率的 Shockley-Queisser 极限从 30.9% 提高到 38.6%^[20,21]。

2.2 上/下转换发光材料基质

目前研究较多的基质主要包括卤化物、氟化物、氧化物、硫化物等^[22,23]。下面将对几种基质进行简单的介绍。

卤化物具有较低的振动能量,可以降低多声子弛豫过程的影响,增强交叉弛豫过程,从而提高上转换效率。此类化合物在上转换激光及磷光体材料中的应用具有相当的潜力。Gudel 等对 $\text{Cs}_3\text{RE}_2\text{X}_9$ (RE 为镧系离子, X 为 Cl, Br, I) 类化合物进行了研究,发现 $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Br}_9:\text{Er}^{3+}$ 受 980 nm 泵浦光激发后,可发射 500 nm 左右的蓝绿光, $\text{Cs}_3\text{RE}_2\text{X}_9:\text{Yb}^{3+}$ 可将 1500 nm 波长激发光转化成可见光^[24]。对于 RbGd_2Br_7 体系^[25],实验发现在 5 ~ 259 K 存在单一 $^4\text{F}_{7/2}$ 上转换发光,这为上转换发光材料的研究提供了新思路。但卤化物在空气中容易潮解,从而限制了其发展。

氟化物具有范围较广的透光性,且其较低的声子能量,使得稀土离子的能级在其中具有较长的寿命,能够形成更多的亚稳能级,具有丰富的激光跃迁。常见的氟化物有: LaF_3 , YF_3 和 NaYF_4 等,其中 YF_3 因其能带宽度大, Y^{3+} 离子容易被其他三价离子取代等优点而成为研究热点。2009 年,钟声亮等采用溶剂热法在乙醇溶液中合成了 Tb^{3+} 掺杂和 $\text{Tb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺杂的立方相 YF_3 ,并对其物相、形貌及发光性能进行了研究。结果显示, $\text{Tb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺杂的发光强度为 Tb^{3+} 单独掺杂的十倍^[26]。王国凤等通过微乳液法合成了长度约 500 nm,直径约 2 nm 的纳米束状的 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光粉。通过改变 Eu^{3+} 的掺杂量发现,当 Eu^{3+} 的摩尔含量为 30% 时, $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 获得了很强的发光性能^[27]。近年来,氟化物常作为掺杂基质应用到太阳能电池中,因为氟化物的结构稳定、发光能级窄、量子产率高、易掺杂稀土离子且声子能

量低、振动能量小,可降低稀土离子的无辐射跃迁几率,减少能量损失,提高稀土离子的发光效率。

氧化物具有制备工艺简单、稳定性好、热膨胀系数小、环境条件要求低等优点。2010 年,王士维课题组采用均相沉淀法制得单分散亚微米级的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 。研究表明, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉的形貌受 Er^{3+} 和 Y^{3+} 的影响很大,并且不同 Er^{3+} 掺杂浓度对样品的发光强度以及红绿光的相对强度变化也有较大的影响^[28]。杨飘萍等在不使用有机溶剂的条件下,以尿素为原料采用均相沉淀法后煅烧合成微球状单分散的多种离子掺杂的 Gd_2O_3 粉末,该研究为批量低价生产稀土掺杂 Gd_2O_3 发光粉提供了可能^[29]。氧化物基质凭借简单的制备工艺和良好的稳定性已成为稀土掺杂基质的研究热点,但其声子能量较高,不利于稀土离子发光。

硫化物材料同氟化物材料一样具有较低的声子能量,但其易受氧和水的影响,因此,必须在密封条件下制备。Das 等采用了一种低成本的合成方法制备了 $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂的立方相 CdS 量子点,该样品具有明显的下转换发光现象^[30]。研究发现量子点具有良好的光稳定性,其吸收和发射可以通过控制颗粒的大小来调节,但其发光量子效率较低,存在自吸收现象。

稀土离子能级丰富且电子层结构特殊,跃迁方式主要分为 f-d 和 f-f 两种跃迁,三价离子多为 f-f 跃迁, f 轨道本身受 $5s^25p^6$ 电子屏蔽而不受外界条件的影响。稀土离子具有激发态寿命长、发光强度大、色纯度高等特点,但是根据 Laporte 定则, f-f 跃迁属于宇称禁阻跃迁,对紫外及可见光的吸收能力较弱,所以单一的稀土离子很难获得较高的发光强度,必须要引入一种介质来敏化其发光。有机配体在紫外区有比较可观的吸收,并能通过“天线效应”将吸收的能量有效地传递给稀土离子,使其特征发光得到极大地提高。Weissman^[31] 在 1942 年首次发现了稀土配合物的特殊发光性质,目前研究较多的是以 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 为发光中心的稀土配合物的合成及发光性能^[32,33]。稀土配合物作为一种优良的发光材料,其特点为:发光效率高、单色性好、荧光寿命长、斯托克斯位移大等。但是它的光稳定性及热稳定性较差,易受周围猝灭剂的影响,产生非辐射多极声子衰变,使得发光强度逐渐降低。

2.3 发光材料的制备方法

(1) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法(sol-gel)^[34]主要过程是在液相下

将化合物前驱体均匀混合,加入络合剂等添加剂,并在合适的温度及酸碱条件下进行水解、缩合反应,形成透明溶胶体系,溶胶经陈化胶粒间缓慢聚合,形成凝胶。凝胶经干燥、烧结制备出所需材料。溶胶-凝胶法制备的发光材料具有混合均匀性好、纯度高、热处理温度低、制备简单、发光效率高等特点。常用于氧化物基质发光材料和稀土配合物杂化发光材料的制备^[35,36]。但其反应周期较长且凝胶在干燥过程中会收缩。

(2) 低温燃烧法

低温燃烧法^[37]主要过程是将金属硝酸盐和有机燃料溶入水中,然后迅速加热直至溶液自燃,整个燃烧过程在几分钟内结束,其产物即为所需材料。燃烧法的特点是操作简便、反应温度低、反应迅速、产品纯度高、发光亮度不易受破坏、节省能源且降低成本。用该法制得的粉体粒度小、比表面积大、研磨后发光亮度下降不大。该方法主要应用于氧化物、硼酸盐和硅酸盐等荧光粉的合成,采用此法可以获得具有强介观效应的 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米材料^[38]。

(3) 化学沉淀法

化学沉淀法是通过向原料溶液中添加沉淀剂,使溶液中的阴离子形成沉淀物,然后经过滤、洗涤、干燥、加热分解等工艺获得的纳米发光粉。此法工艺易于控制,是制备氧化物发光材料^[39]的一种有效方法,也是规模化生产中应用最多的一种,运用该方法可以制备出分散性良好的 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米微粒^[40]。

(4) 微乳液法

微乳液法是利用两种互不相溶的溶剂在表面活性剂的作用下形成均匀乳液,使前驱物在液滴中成核、生长、聚结、团聚,形成球形颗粒的过程。粒径的大小可通过调节液滴的大小来控制。该方法实验装置简单、易操作,制备出的粒子为纳米级且粒径小,单分散性好。但其产量少且有机溶剂需求量大,不宜用来大量制备材料。

(5) 水热法

水热法^[41]是指在高温、高压反应条件下,以水为反应介质,通过对化学反应和物理过程的控制,获得期望的尺寸和形貌的纳米材料的一个过程。与一般湿化学法相比,水热法反应条件更温和;制备的粉体晶粒发育完整、结晶度好、粒径小且分布均匀;无需煅烧和研磨处理,避免了晶粒团聚和结构缺陷,降低了发光损失;反应气氛可控制,提供适当的氧化-化学进展, 2016, 28(5): 637 ~ 646

还原气氛,获得其他方法难以达到的亚稳相。总之,水热法是一种极具潜力的合成方法,具有很大的研究空间。

(6) 微波法

介质材料由极性分子和非极性分子组成,在电磁场作用下,这些极性分子从原来的随机分布状态转向依照电场的极性排列取向。而在高频电磁场作用下,这些取向按交变电磁的频率不断变化,这一过程造成分子的运动和相互摩擦从而产生热量。此时交变电场的场能转化为介质内的热能,使介质温度不断升高,这就是微波加热。不同物质的微波场频率不同,吸收的功率也不一样。物质在微波场中的产热大小与物质的种类及其介电特性有关。

(7) 高温固相法

高温固相法^[42]是制备发光材料的一种最简单且常用的方法。固相法是将金属盐或金属氧化物研磨后按化学计量比混合均匀,通过高温煅烧,得到具有一定粒度的发光粉。通常,固相反应取决于材料的晶体结构和缺陷结构。固相反应是通过颗粒界面进行的,将反应物研磨并均匀混合,可以增大反应物之间的接触面积,使原子或离子的扩散输运比较容易进行,使反应速率增大。固相法制备的粉体颗粒间无团聚、填充性好、产量大且制备工艺简单。

以上方法为常见制备稀土发光材料的方法,其中水热法由于反应气氛可控、制备的发光粉结晶度好、粒径小且均匀,可降低材料的发光损失等优点更常用于稀土发光材料的合成。

3 上下转换在染料敏化太阳电池中的应用

3.1 太阳电池中的能量损耗

效率极限是太阳电池发展的瓶颈,热力学定律指出太阳电池光电转换效率的理论极限为 86.8%,而目前占据光伏市场的单晶硅太阳电池的极限效率只有 29%。原因是单结太阳电池在光电转换过程中有能量损耗,如图 4 所示^[43]。其中,由于光谱不匹配造成的晶格热振动和传送损失(①,②)占总损耗的 70% 以上,是主要的能量损失。

减少上述能量损耗的两种基本方法:(1)改进太阳电池,让其更好地利用太阳光谱;(2)让入射太阳光谱更好地与太阳电池的光谱吸收特性相匹配。方法一已成功应用于多结串联太阳电池中,效率已超过 40%^[44]。Shockley-Queisser^[45]平衡模型中指

出,对于 $E_g = 1.1 \text{ eV}$ 的单结太阳能电池,其理论效率范围为 30%。2007 年,Strümpel 等^[46] 尝试利用上下转换调整太阳光谱,以期超过 Shockley-Queisser 理论效率范围。

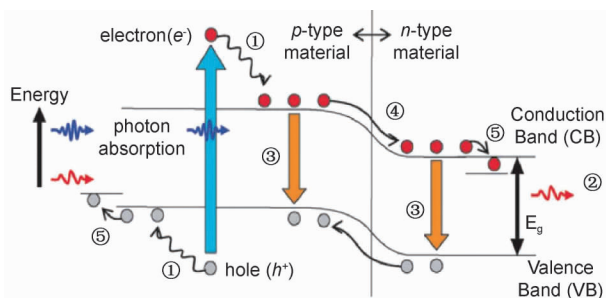


图 4 太阳能电池的能量损耗:①晶格热损耗;②传送损耗;③复合损耗;④汇接损耗;⑤接触电压损耗。

Fig. 4 Energy loss of solar cells: ① lattice heat loss; ② transmission loss; ③ compound loss; ④ junction loss; ⑤ contact voltage loss.

传统太阳能电池中,带隙中的光传送损耗是主要能量损耗之一。1960 年, Wolf^[47] 提出在太阳能电池材料中掺入杂质离子,改变其能带隙,降低传送损耗;另一种降低传送损耗的方法是把低能光子转换成可被太阳能电池吸收利用的高能光子。Gibart 等^[48] 就无基底 GaAs 太阳能电池背面引入掺杂稀土的材料进行了研究。

传统太阳能电池中另一个主要能量损耗是载流子吸收高能量的光子并以热量的形式损耗掉。太阳能电池吸收光子产生倍增电子-空穴对的过程中,电离的影响至关重要^[49]。迄今为止任何太阳能电池材料都无法彻底排除电子-光子的相互作用和最大限度地降低电离对效率的影响^[50]。目前,太阳能电池模型中是利用下转换机理计算吸收一个光子产生倍增电子-空穴对的效率范围。Van der Ende 等^[51] 认为上/下转换在太阳能电池中可以增强电池的效率。

3.2 上/下转换在电池中的应用模型

近年来,利用上/下转换发光材料提高太阳能电池效率的研究越来越多^[52,53]。2002 年, Trupke 等^[54] 首次提出以 Shockley-Queisser 模型为基础的上/下转换应用于太阳能电池上的模型,即在太阳能电池上加一层光谱转换层,如图 5 所示。

对于上转换模型,转换层位于太阳能电池的底部与太阳能电池相互独立,反射层在上转换层的下面,能将未被太阳能电池吸收的光子重新吸收,然后通过两个或两个以上连续跃迁产生电子-空穴对。电子-空穴对再通过辐射带带间跃迁进行复合,随后发射出

能量与能带隙相匹配的光子。Trupke 等通过计算上转换系统的极限转换效率发现入射太阳光谱的种类不同,其极限转换效率也不同。在非聚光和 AM1.5G 的太阳光谱条件下,当 $E_g = 2 \text{ eV}$, $E_1 = 0.92 \text{ eV}$ 时,最大转换效率为 50.6%;而当 $E_g = 1.1 \text{ eV}$ 时,则为 40.2%。上转换模型提高太阳能电池效率的优点为:(1)对上转换发光已具备足够的研究基础;(2)上转换层可置于太阳能电池的底部,不会影响太阳能电池对能量高于 E_g 的光子的吸收,上转换的电流是实实在在的增益;(3)反射层的引入,避免了光逃逸。但上转换需要很大的入射功率,原因是上转换是一个非线性光学过程。最适合用上转换来提高效率的太阳能电池有染料敏化太阳能电池、非晶硅太阳能电池等^[55-57]。因为很大部分的太阳光谱无法被其吸收。1996 年, Gibart 等采用上转换模型研究用 Er-Yb 共掺杂上转换透明玻璃陶瓷来提高 GaAs 的红外光谱响应,发现稀土的引入使得 GaAs 电池的响应成二次幂增长。在 1.39 eV 的输入激励下,面积为 0.039 cm^2 的无基底电池获得的转换效率达到 2.5%^[48]。

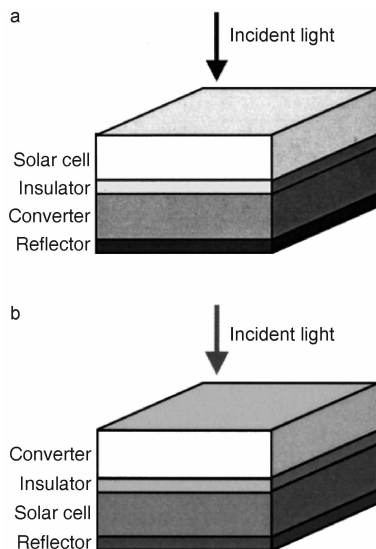


图 5 提高太阳能电池效率的上转换模型(a)和下转换模型(b)

Fig. 5 Up conversion model (a) and down conversion model (b) for improving the efficiency of solar cells

对于下转换模型,转换层位于太阳能电池的表层,下转换层吸收高能光子,发射出低能光子,然后这些低能光子被太阳能电池吸收产生电子-空穴对。Trupke 等对下转换系统的极限效率进行了计算,发现其最大效率要高出 Shockley-Queisser 极限效率 30.9%。该下转换模型是目前最适用于提高硅太阳

电池效率的方法之一^[52]。Badescu 等就入射光强度、下转换层和太阳电池折射率的变化对下转换系统造成的影响进行了研究^[58]。研究表明,在仅考虑辐射复合作用的前提下,当太阳电池折射率取一定数值时,转换效率将会提高。Badescu 等发现界面反射和系统中各个层之间的反射对转换效率也有较大影响。最近 Shpaisman 等研究了结合上下转换的太阳电池模型^[59],研究表明,在非聚光条件下,对于 $E_g = 1.1 \text{ eV}$,太阳电池极限效率约为 38%。

3.3 上/下转换发光材料在 DSC 中的应用进展

上下转换作为光转换材料应用到太阳电池是近年才开始的,有关在太阳电池中的实际应用不是很多。下面分别就上转换和下转换在太阳电池中的应用进行简单的介绍。

(1) 上转换在太阳电池中的应用进展

上转换材料的特点是吸收长波长光辐射短波长光,能把占太阳光总能量 43% 的红外光转换成可供电池吸收和利用的可见光,这对电池光电转换效率的提高有重要意义。

上转换在太阳电池中的应用大致分为两种情况:a)外置,将上转换材料置于电池的外部(通常是电池的底部),与电池互不干扰且相对独立。这种结构类似于叠层太阳电池;b)内置,与外置相反,是将上转换材料置于电池的内部。这里上转换材料除了作为光转换层以外,还能被当做光散射层使用。

上转换材料外置最大的优势是利用上转换材料能够明显提高太阳电池的光电流。近年来 $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 等三价离子常作为发光中心被掺杂到基质中, Yb^{3+} 离子则因其激发态寿命长和能级结构特殊等特点成为敏化中心。Shalav 等^[60]将 Er^{3+} 离子掺杂到 NaYF_4 基质中制得上转换发光粉体材料,并附着在太阳电池的底部,成功地增强了电池在近红外区域的响应度,从而提高太阳电池的光电转换效率。Wild 等^[61]在此基础上采用 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 双离子掺杂到目前发光效率最高的基质 $\beta\text{-NaYF}_4$ 中,将制备的高效发光粉应用于太阳电池的背面,发现在 980 nm 激光照射下,有 $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流增益。为了提高上转换材料在电池中的利用率, Kim 等^[62]在 2014 年通过将纳米上转换材料 $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}, \text{Er}, \text{Fe}$ 与银微粒在 Pt 电极背面成膜,设计出一种新型背反射结构 DSC。研究表明,该结构能有效吸收和反射太阳光,电池效率也从 5.8% 提高到 7.04%。为上转换材料在 DSC 中的应用提供了新思路。

通过外置上转换材料,一定程度上提高了电池

的性能和光电转换效率,但其泵浦能量过高,且位于电池底部,部分能量受电池阻挡,无法激发上转换发光从而降低了上转换材料的量子效率和发光效率。为解决这一问题,人们采取了上转换材料内置的方法。

上转换材料内置起初是人们将三价稀土离子掺杂到纳米 TiO_2 光阳极中,通过 p 型掺杂效应,成功地提高了电池的开路电压,进而提高电池的效率。李树全等^[63]用水热和高温煅烧相结合的方法制备出的掺 Ho^{3+} 离子的 TiO_2 上转换发光层组装在 DSC 中。实验结果显示在 $80 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 红外光照射下,开路电压从掺杂前的 0.16 V 增加到掺杂后的 0.34 V,光电转换效率从 0.03% 提高到 0.12%,提高了 4.6 倍。吴季怀等^[64]通过水热法合成出 $\text{TiO}_2(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ 发光粉用于 DSC 光阳极,将红外光转换成染料可吸收的 510 ~ 700 nm 可见光,提高了电池光电流,获得了 7.28% 的效率。澳大利亚昆士兰大学王连洲教授^[65]带领的小组,采用一锅水热法合成了空心壳结构上转换 TiO_2 ,此结构获得了 9.12% 的光电转换效率。

但是 TiO_2 作为氧化物基质其声子能量较高,限制了稀土离子的发光效率。氟化物基质的声子能量低,能延长稀土离子能级的寿命,因此人们用其替代 TiO_2 作为发光材料的基质。2010 年,Shan 和 Demopoulos^[66]首次报道了 Yb/Er^{3+} 共掺杂 LaF_3 应用于 TiO_2 光阳极来提高 DSC 在近红外区的吸收。之后,吴季怀课题组^[67]在溶胶-凝胶法基础上进一步优化稀土离子的最佳掺杂比例,即 $\text{Y}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{F}_3$ 。将其掺入 DSC 纳米 TiO_2 光阳极中,发现电池在红外区域(900 nm 以外)吸收增强,光电流明显提高,电压也由 0.73 V 增加到 0.8 V,且效率提高了 35%。此外,他们还通过沉淀-煅烧法制备了管状 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉并引入到 DSC 的光阳极中,利用其上转换和光散射的双重作用,拓宽了电池的光吸收范围,提高了电池的光电流和光电压,同时,他们发现,当 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 发光粉的掺杂量为 5 wt% 时,电池的光电转换效率从 5.93% 提高到 7.55%^[68]。武汉大学赵兴中课题组^[69]在 2013 年成功地将高效发光基质引入 DSC 中,并对其进行了结构优化,降低了发光材料的荧光猝灭,进一步提高其量子产率。通过水热法合成核-壳结构的 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$,将其作为光散射层应用在 DSC 光阳极上。研究发现,在 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光源照射下,双壳结构($\beta\text{-NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$)

$\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$) 较单壳结构 ($\beta\text{-NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} @ \text{SiO}_2$) 效率高出了 10.9%, 更是比普通电池高出了 29%。南京工业大学陆春华等在研究核-壳结构 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+} @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$ 时发现, 上转换材料的性质是影响其近红外光催化活性的主要因素^[70], 上转换发光层的引入有效地提高了 DSC 的光电性能。

上转换材料内置, 可以减少发光材料的能量损失, 使其光转换性质得到有效发挥。通过掺杂和包覆 TiO_2 使电池获得了较高的开路电压和光利用率, 是提高太阳电池光电转换效率的一种有效方法。

(2) 下转换在太阳电池中的应用进展

下转换发光的特点是受到高能量光子(紫外光)激发后能自发地发射出低能量光子(可见光)。目前, 最高效率的染料能吸收的最短波长在 300 nm 以上, 导致高能紫外光能量不能被充分利用。下转换发光能将闲置的紫外光转换成可以被有效利用的可见光, 进而提高电池的效率。此外, 紫外辐射严重影响 DSC 的化学稳定性。研究发现, 在紫外光照下, 染料会迅速光氧化, 电解质中的碘离子也会被不可逆转的消耗掉, 致使电池性能迅速下降^[71]。利用下转换发光可以有效消除紫外线对电池的影响。考虑到下转换吸收的大部分短波长光都为紫外光, 因而下转换都是置于太阳电池的顶层或与 TiO_2 光阳极相结合。

近年来, 碱土钒酸盐因其在透光性、结晶性和热稳定性等方面都有良好的表现, 受到人们的青睐。2006 年, 清华大学李亚栋研究小组^[72]将水热法合成的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$ 下转换材料涂覆在 DSC 光阳极表面, 有效地降低了紫外光对 DSC 化学稳定性的影响, 明显提高了电池的寿命。并且通过将紫外光转换成可见光抑制了光能量的损失。与未涂覆 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$ 的电池相比, 其能量转换效率提高了 23.3%。2011 年, 华南理工大学张勤远等^[73]报道了 $\text{Bi}^{3+}-\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Eu}, \text{and Sm}$) 共掺杂 YVO_4 下转换发光材料, 可将波长范围在 250 ~ 400 nm 区域内的紫外线吸收并转换为染料可吸收的可见光。并且, 他们在文章中预言上述材料可以提高 DSC 的光转换效率和染料的光催化稳定性。

但是钒酸盐基质的光谱吸收范围较窄, 能利用的紫外光十分有限, 为了寻找稳定高效的纳米结构光阳极材料, Park 等^[74]分别尝试将 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$ 和 $(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Al}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}$ 等宽吸收带转换材料引入 TiO_2 光阳极, 探究其对 DSC 光电转换效率的影响。

实验发现, 引入 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 的电池效率为 7.98% 较普通电池提高了 30%, 引入 $(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Al}_{11}\text{O}_{19}:\text{Eu}$ 的电池效率也达到 7.16%。同时, 研究者还发现当引入的 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 质量比为 5% 时, 光阳极的界面电阻减小, 电池在紫外及近红外区的吸收也有所增加。华东师范大学黄素梅等^[75]将 Eu^{3+} 掺杂六方相纳米晶 NaGdF_4 引入 DSC 作为光转换层和光散射层, 研究其厚度对电池光电性能的影响。研究发现, 100 nm 厚度的 $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 层可明显提高电池对紫外光及可见光的利用率, 短路电流密度 J_{sc} 达到 $0.74 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电池效率较未加 $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 层的电池提高了 4.5%。为开发新型纳米发光材料提供了方法。

对于常用的氧化物和氟化物基质研究者也做了系列研究。济南大学徐锡金等^[76]将沉淀法合成的 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ 引入 TiO_2 光阳极并设计出一种多功能结构: $\text{TiO}_2/\text{G}/\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ (G 为石墨烯) 复合薄膜。通过将紫外光转换成对应染料可吸收的蓝光, 实现了电池的宽光谱吸收。实验发现, 引入 0.5 wt% 的石墨烯, 可减少电池界面复合, 增强电子传输速率。当 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ 含量达 1.75 wt% 时, 电池可获得 $8.92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的短路电流密度和 4.48% 的光电转换效率。

吴季怀等^[77]采用沉淀法制备了 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Sm}^{3+}$ 下转换发光粉并将其应用于染料敏化太阳电池 (DSC)。结果表明, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Sm}^{3+}$ 下转换发光粉可以增加电池对太阳光的吸收范围, 提高电池的光电流和光电压。同时他们还研究了掺杂量对电池性能的影响, 发现当掺杂量为 3% 时, 光电转换效率从 5.05% 提高到 5.94%。之后他们对下转换材料 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 应用于 DSC 做了探索^[78], 并指出 Eu^{3+} 离子的掺入提高了 TiO_2 的费米能级, 进而提高了电池的开路电压。同时, 研究还发现 $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{TiO}_2$ 最佳的掺杂比例为 5 wt%, 电池在该比例下的工作效率达到 7.74%, 比未掺杂电池效率高出 32%。Saif 等^[79]将 $\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 掺杂到 TiO_2 光阳极中, 通过 Eu^{3+} 和 Sm^{3+} 的下转换作用分别获得了 0.67 和 0.69 的填充因子以及 5.81% 和 5.16% 的光电转换效率。Hong 等^[80, 81]在研究 $\text{KMgF}_3:\text{Sm}$ 下转换发光粉在太阳电池中的应用时发现, 500 nm 以下的光谱能被其转换成太阳电池吸收更好的 540 nm 以上, 从而增加太阳电池对 500 nm 以下光谱的响应度, 使得电池的最大输出功率和转换效率都有增加。

此外, 大连理工大学郝洪顺等^[82]对长余辉稀土

铝酸盐应用于 DSC 进行了探索。采用溶胶-凝胶法合成了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉随后将其嵌入 TiO_2 纳米管制备电池光阳极,提高了电池的捕光效率。 Eu^{2+} 作为 p 型掺杂剂,提高了 TiO_2 的费米能级,进而增大了电池的开路电压。另外, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 发光粉的光散射效应有利于光电流的增加,掺杂 1 wt% 含量的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 可使电池效率提高 38.6%,研究结果充分显示采用转换发光材料及 p 型掺杂提高电池光电转换效率的可行性,为获得高转换效率的电池提供了一种有效方法。

上/下转换技术在太阳能电池中的应用目前还处于起步阶段,应用方法还不够健全,虽然一定程度提高了电池的开路电压 (V_{oc}) 和短路电流 (J_{sc}),但是还存在一些问题阻碍电池效率的提高,例如下转换光转换层对入射太阳光的阻挡作用,内置上转换材料对染料吸附量的影响等问题还有待解决。

4 总结与展望

上转换和下转换技术用于改善染料敏化太阳电池的光谱响应特性,能够有效拓宽电池的光谱响应范围,提高电池的开路电压和短路电流,从而使电池获得较高的光电转换效率。其应用方式具有结构简单、成本低廉等优势。

目前常用于实现上转换发光的中心离子为 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 等三价离子,敏化剂为可提高离子间交叉弛豫效率的 Yb^{3+} 离子。下转换发光的中心离子则选择量子效率接近 100%,易被紫外光激发且发射谱线主要位于 400 ~ 700 nm 的 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 等离子。氟化物基质具有较低的声子能量可减少由于多光子弛豫导致的无辐射跃迁损失,另外,其透光范围广、易于掺杂等优点使其成为研究热点。水热法可以控制反应气氛,直接获得结晶良好且分布均匀的粉体,降低发光损失,是一种极具潜力的合成方法。

上转换和下转换技术在染料敏化太阳电池中的应用具有良好的前景,但目前大部分的上转换材料都主要是针对近红外光的转换,对于低光子能量的中、远红外光几乎没有吸收。另外上转换材料需要的泵浦光能量较高,自然光下很难充分发挥其光转换特性。同样,下转换材料也存在着发光效率不高,光转换过程中能量损失严重等问题。此外,光转换材料自身的光散射、发光材料稳定性以及是否与电池光谱匹配等问题,都是制约上下转换技术应用于太阳电池的因素。

参考文献

- [1] Mathew S, Yella A, Gao P, Humphry-Baker R, Curchod B F, Ashari-Astani N, Tavernelli I, Rothlisberger U, Nazeeruddin M K, Grätzel M. *Nat. Chem.*, 2014, 6: 242.
- [2] Ding Y, Mo L E, Tao L, Ma Y M, Hu L H, Huang Y, Fang X Q, Yao J X, Xi X W, Dai S Y. *J. Power Sources*, 2014, 272: 1046.
- [3] 桃李 (Tao L), 霍志鹏 (Huo Z P), 潘旭 (Pan X), 张昌能 (Zhang C N), 戴松元 (Dai S Y). *化学进展 (Progress in Chemistry)*, 2013, 25(6): 990.
- [4] Liu F, Zhu J, Hu L H, Zhang B, Yao J X, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Dai S Y. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3: 6315.
- [5] Wu G H, Kong F T, Zhang Y H, Zhang X X, Li J Z, Chen W C, Liu W Q, Ding Y, Zhang C N, Zhang B, Yao J X, Dai S Y. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118: 8756.
- [6] Wu G H, Kong F T, Li J Z, Fang X Q, Li Y, Dai S Y. *J. Power Sources*, 2013, 243: 131.
- [7] 武国华 (Wu G H), 孔凡太 (Kong F T), 翁坚 (Weng J), 戴松元 (Dai S Y), 奚小网 (Xi X W), 张昌能 (Zhang C N). *化学进展 (Progress in Chemistry)*, 2011, 23(9): 1929.
- [8] Hamann T W, Jensen R A, Martinson A B F, Ryswyk H V, Hupp J T. *Energy Environ. Sci.*, 2008, 1: 66.
- [9] Wang Z S, Yamaguchi T, Sugihara H, Arakawa H. *Langmuir*, 2005, 21: 4272.
- [10] Hara K, Dan-oh Y, Kasada C, Ohga Y, Shinpo A, Suga S, Sayama K, Arakawa H. *Langmuir*, 2004, 20: 4205.
- [11] 徐东勇 (Xu D Y), 臧竞存 (Zang J C). *人工晶体学报 (Journal of Artificial Crystal)*, 2001, 30(2): 203.
- [12] 杨建虎 (Yang J H), 戴世勋 (Dai S X), 姜中宏 (Jiang Z H). *物理学进展 (Progress in Physics)*, 2003, 23(3): 284.
- [13] Auzel F. *Chem. Rev.*, 2004, 104(1): 139.
- [14] Gamelin D R, Güdel H U. *Transition Metal & Rare Earth Compounds*, 2001, 214: 1.
- [15] Gamelin D R, Güdel H U. *Cheminform*, 2000, 33: 235.
- [16] Bloembergen N. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, 2: 84.
- [17] Chivian J S, Case W E, Eden D D. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, 35: 124.
- [18] Wegh R T, Donker H, Oskam K D, Meijerink A. *Science*, 1999, 283: 663.
- [19] 孙家跃 (Sun J Y), 杜海燕 (Du H Y), 胡文祥 (Hu W X). *固体发光材料 (Solid Luminescent Material)*. 北京: 化学工业出版社 (Beijing: Chemical Industry Press), 2003.
- [20] Trupke T, Green M A, Würfel P. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92: 1668.
- [21] Trupke T, Green M A, Würfel P. *J. Appl. Phys.*, 2002, 92: 4117.
- [22] 何捍卫 (He H W), 周科朝 (Zhou K C), 熊翔 (Xiong X), 黄伯云 (Huang B Y). *中国稀土学报 (Journal of the Chinese Society of Rare Earth)*, 2003, 21(2): 123.
- [23] An L, Zhang J, Liu M, Wang S W. *J. Lumin.*, 2007, 122/123: 125.
- [24] Güdel H U, Pollnau M. *J. Alloy. Compd.*, 2000, 307: 303.
- [25] Riedener T, Kramer K, Güdel H U. *Inorg. Chem.*, 1995, 34: 2749.
- [26] Zhong S L, Wang S J, Xu H L, Li C G, Huang Y X, Wang S

- P, Xu R. *Mater. Lett.*, 2009, 63: 530.
- [27] Wang G F, Qin W P, Zhang J S, Zhang J S, Wang Y, Cao C Y, Wang L L, Wei G D, Zhu P F, Kim R. *J. Fluorine Chem.*, 2008, 129: 621.
- [28] Qin X P, Zhou G H, Yang H, Yang Y, Zhang J, Wang S W. *J. Alloy. Compd.*, 2010, 493: 672.
- [29] Gai S L, Yang P P, Wang D, Li C X, Niu N, He F, Li X B. *CrystEngComm*, 2011, 13: 5480.
- [30] Das S, Mandal K C. *Mater. Lett.*, 2012, 66: 46.
- [31] Weissman S I. *J. Chem. Phys.*, 1942, 10: 214.
- [32] Wang Y, Jiang Z H, Lv Y G, Zhang Y J, Ma D Y, Zhang F J, Tan B. *Synthetic Met.*, 2011, 161: 655.
- [33] Chen B T, Dong B, Wang J, Zhang S, Xu L, Yu W, Song H. *Nanoscale*, 2013, 5: 8541.
- [34] Lin J, Yu M, Lin C K, Liu X M. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 5835.
- [35] Guo H, Dong N, Yin M, Zhang W P, Lou L R, Xia S D. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 19205.
- [36] Matthews L R, Knobbe E T. *Chem. Mater.* 1993, 5: 1697.
- [37] Yang C H, Yang G F, Pan Y X, Zhang Q Y. *J. Fluoresc.*, 2009, 19: 105.
- [38] Wei Z G, Sun L D, Liao C S, Jiang X C, Yan C H, Tao Y, Hou X Y, Ju X. *J. Appl. Phys.*, 2003, 93: 9783.
- [39] Zhang J, Wang S W, Rong T J, Chen L D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87: 1072.
- [40] Li Q, Gao L, Yan D S. *Nanostruct. Mater.*, 1997, 8: 825.
- [41] Chen L M, Liu Y N, Huang K L. *Mater. Res. Bull.*, 2006, 41: 158.
- [42] Kong L B, Zhang T S, Ma J, Boey F. *Prog. Mater. Sci.*, 2008, 53: 207.
- [43] Richards B S. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2006, 90: 2329.
- [44] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, Warta W. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2009, 17: 320.
- [45] Shockley W, Queisser H J. *J. Appl. Phys.*, 1961, 32: 510.
- [46] Strümpel C, McCann M, Beaucarne G, Arkhipov V, Slaoui A, Švrček V, Cañizo C D, Tobias I. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2007, 91: 238.
- [47] Wolf M. *Proceedings of the IRE*, 1960, 48: 1246.
- [48] Gibart P, Auzel F, Guillaume J C, Zahraman K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, 35: 4401.
- [49] Werner J H, Kolodinski S, Queisser H J. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 72: 3851.
- [50] Würfel P. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 1997, 46: 43.
- [51] van der Ende B M, Aarts L, Meijerink A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11: 11081.
- [52] Zhang Q Y, Huang X Y. *Prog. Mater. Sci.*, 2010, 55: 353.
- [53] Liu S M, Chen W, Wang Z G. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, 10: 1418.
- [54] Trupke T, Green M A, Würfel P. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 92 (7): 4117.
- [55] De Wild J, Meijerink A, Rath J K, van Sark W G J H M, Schropp R E I. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2010, 94: 1919.
- [56] Wild J D, Rath J K, Meijerink A, van Sark W G J H M, Schropp R E I. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2010, 94: 2395.
- [57] Shan G B, Demopoulos G P. *Adv. Mater.*, 2010, 22: 4373.
- [58] Badescu V, Vos A D. *J. Appl. Phys.*, 2007, 102: 073102.
- [59] Shpaisman H, Nittsoo O, Lubomirsky I, Cahen D. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2008, 92: 1541.
- [60] Shalav A, Richards B S, Green M A. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2007, 91: 829.
- [61] Wild J D, Meijerink A, Rath J K, van Sark W G J H M, Schropp R E I. *Energ. Environ. Sci.*, 2011, 4: 4835.
- [62] Ramasamy P, Kim J. *Chem. Commun.*, 2014, 50: 879.
- [63] 李树全(Li S Q), 林建明(Lin J M), 吴季怀(Wu J H), 张秀坤(Zhang X K), 李彪(Li B), 徐波(Xu B). *功能材料(Functional Material)*, 2009, 40(1): 82.
- [64] Xie G X, Lin J M, Wu J H, Lan Z, Li Q H, Xiao Y M, Yue G T, Yue H F, Huang M L. *Chinese Sci. Bull.*, 2011, 56: 96.
- [65] Wu X, Lu G Q, Wang L Z. *Adv. Energy Mater.*, 2013, 3: 704.
- [66] Shan G B, Demopoulos G P. *Adv. Mater.*, 2010, 22: 4373.
- [67] Wu J H, Wang J L, Lin J M, Lan Z, Tang Q W, Huang M L. *Adv. Energy Mater.*, 2012, 2: 78.
- [68] 范乐庆(Fan L Q), 李兆磊(Li Z L), 黄昀昉(Huang Y F), 林建明(Lin J M), 吴季怀(Wu J H). *无机化学学报(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, 2015, 31(1): 147.
- [69] Liang L L, Liu Y M, Bu C H, Guo K M, Sun W W, Huang N, Peng T, Sebo B, Pan M M, Liu W, Guo S S, Zhao X Z. *Adv. Mater.*, 2013, 25: 2174.
- [70] Wang W, Huang W J, Ni Y R, Lu C H, Xu Z Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6: 340.
- [71] Kay A, Grätzel M. *Chem. Mater.*, 2002, 14: 2930.
- [72] Liu J F, Yao Q H, Li Y D. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88: 173119.
- [73] Huang X Y, Wang J X, Yu D C, Ye S, Zhang Q Y, Sun X W. *J. Appl. Phys.*, 2011, 109: 113526.
- [74] Hong C K, Ko H S, Han E M, Yun J J, Park K H. *Nanoscale Res. Lett.*, 2013, 8: 3975.
- [75] Shen J, Li Z Q, Cheng R, Luo Q, Luo Y D, Chen Y W, Chen X H, Sun Z, Huang S M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6: 17454.
- [76] Yao N N, Huang J Z, Fu K, Liu S Y, Dong E, Wang Y H, Xu X J, Zhu M, Cao B Q. *J. Power Sources*, 2014, 267: 405.
- [77] 王江丽(Wang J L), 林建明(Lin J M), 吴季怀(Wu J H), 兰章(Lan Z), 范乐庆(Fan L Q), 黄昀昉(Huang Y F), 唐子颖(Tang Z Y). *厦门大学学报: 自然科学版(Journal of Xiamen University: Natural Science)*, 2011, S1(B09): 98.
- [78] Wu J H, Wang J L, Lin J M, Xiao Y M, Yue G T, Huang M L, Lan Z, Huang Y F, Fan L Q, Yin S, Sato T S. *Sci. Rep.*, 2013, 3: 2058.
- [79] Hafez H, Saif M, Abdel-Mottaleb M S A. *J. Power Sources*, 2011, 196: 5792.
- [80] Hong B C, Kawano K. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2003, 80: 417.
- [81] Kawano K, Hong B C, Sakamoto K, Tsuboi T, Seo H J. *Opt. Mater.*, 2009, 31: 1353.
- [82] Wang L J, Li Y Y, Hao H S, Guo W H, Su Q, Jin S S, Qin L, Gao W Y, Liu G S, Hu Z Q. *J. Chim. Ceram. Soc. (Eng.)*, 2015, 2: 103.