

The Progress of the Application of Terahertz Technology in Solar Cells

Jiqiang Li, Tao Shen, Shuhong Sun, Yan Zhu*

Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan
Email: *zhuyankmust@foxmail.com

Received: Mar. 19th, 2018; accepted: May 7th, 2018; published: May 14th, 2018

Abstract

Collecting carrier information is much more difficult than collecting other information in solar cells. Compared with other methods, terahertz technology owns a unique advantage on the capture of carrier information. This paper summarizes the research progress of terahertz technology applied to obtain the carrier dynamics information in different solar cells. Detecting the information of carrier dynamics in solar cells will guide the preparation of solar cells. It is believed that the THz technology will greatly promote the development of solar cells.

Keywords

Terahertz, Solar Energy, Carriers

太赫兹技术在太阳能电池领域的应用进展

李继强, 沈 韬, 孙淑红, 朱 艳*

昆明理工大学, 云南 昆明
Email: *zhuyankmust@foxmail.com

收稿日期: 2018年3月19日; 录用日期: 2018年5月7日; 发布日期: 2018年5月14日

摘 要

太阳能电池的载流子信息采集一直是其研究领域的短板。相比较于其他检测方法, 太赫兹技术对载流子信息的捕捉拥有独特的优势, 本文从太赫兹技术的角度出发, 综述了太赫兹技术应用于不同太阳能电池获得载流子动力学信息的研究现状及进展。通过对载流子动力学信息的检测, 能够对太阳能电池的制备加以指导, 相信太赫兹技术的发展将极大推动太阳能电池的发展。

*通讯作者。

关键词

太赫兹波, 太阳能, 载流子

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 太阳能电池概述

随着现代社会经济的高速发展, 人们对能源和环境问题越来越关注, 解决日益突出的能源短缺和环境污染问题是实现可持续发展、提高人民生活质量和保障国家安全的迫切需要。因此, 可再生能源的开发和大规模应用已经上升到了国家发展战略的高度。太阳能是一种取之不尽、用之不竭的可再生能源, 具有清洁、无污染、储量大、分布广等优点, 其开发和利用对于缓解能源与环境问题有重要的科学意义和显著的实践效果[1]。

目前太阳能利用的主要形式有太阳能光热转换、光电转换和光化学转换三种, 太阳能光电利用又分为太阳能热发电和太阳能光伏发电两种。其中, 太阳能电池光伏发电可以同时解决能源短缺和环境污染这两个重要的问题, 因而, 太阳能电池的研究与开发引起了世界各国的高度重视。目前, 太阳能电池已经广泛应用于农业、气象、交通、通讯、电器、军事国防和医疗卫生等各个领域[2]。

要将太阳能转换为电能, 需要低成本、高效率的太阳能电池, 其实现光电转换的两个必要步骤是: 吸收太阳光产生电子空穴对和光生电子空穴对的分离, 在这两个必要步骤中, 几乎所有电子空穴对的产生和传输都与太阳电池的吸收层有关, 也就是说太阳能电池的吸收层材料是整个电池器件的关键部件, 在很大程度上决定了太阳能电池的光伏性能, 以此为依据进行分类, 太阳能电池的吸收层材料目前已研发到了第三代, 第一代以高纯单晶硅材料为代表, 单晶硅太阳能电池的实验室转换效率已高达 24.7%, 接近其理论极限效率, 虽然硅原料丰富, 但高纯单晶硅的生产能耗巨大, 硅片处理与 p-n 结制备需要用到危险化学品, 成本高, 因此, 减少材料用量、降低原材料成本是第二代太阳能电池吸收层材料的出发点, 采用多晶硅、非晶硅、碲化镉、铜铟镓硒等薄膜作为吸收层, 原材料消耗大为减少, 成本更低。目前以硫化镉、铜铟镓硒为代表的薄膜太阳能电池的实验室转换效率已经分别达到了 18.7%和 20.4% [3], 但是商用薄膜太阳能电池的转换效率只有 6%~13%, 低于商用单晶硅太阳能电池的 18%。为了进一步提高光电转换效率, 人们研究了太阳能电池的效率极限和能量损失机制, 据此提出了第三代太阳能电池的概念, 如利用多带隙(前后叠层结构、中间能带结构等)、提高单光子效率(热载流子和冲击离子化等效应的利用)、光子能量重新分布(光谱的上、下转换等)等措施来提高转换效率[4]。目前, 以 CZTS 为吸收层的薄膜太阳能电池的最高效率已达到 12.7% [5]。铜锌锡硫有类似于铜铟镓硒的体结构, 保留了铜铟镓硒的优异性能: 禁带宽度约为 1.5 eV [6]。根据相关理论推算其光电转换效率为 32.2%, 所以铜锌锡硫材料是薄膜太阳能电池吸收层的最理想候选材料之一[7] [8] [9] [10], 而在 2014 年之后 CZTS 电池发展又陷入了停滞, 这虽然与四元半导体材料生长合成和其性质的复杂性使得相关研究具有颇大难度有关, 同时也与其对其微观结构及其相关的基本物理化学性质的认识仍有欠缺有一定的关系[11]。

根据不同材料可以对太阳能电池进行分类, 可分为: 硅基太阳能电池、化合物半导体薄膜太阳能电池、染料敏化太阳能电池、有机太阳能电池、钙钛矿太阳能电池等, 到目前为止, 基于这些材料的太阳能电池设计都面临光管理和载流子复合的问题。

半导体中的超快载流子动力学因其在高速光电器件中的应用而备受关注。以前许多光学技术被用来研究半导体中的载流子输运。相对于传统的实验技术,有分辨的光传输技术、光泵浦探测光谱和光泵浦太赫兹探测技术有许多优势,其中最显著的是具备解决载流子运动瞬态时间尺度问题的能力。光泵浦太赫兹探测技术是一种能够检测光诱导样品的载流子变化以及对由此产生的太赫兹传输变化进行测量的技术。光泵浦太赫兹探测技术的明显优势是能够直接测量光电导的光致变化,其中包含载流子浓度信息和迁移率的信息,时间分辨率为亚皮秒,甚至飞秒、纳秒。最近,时间分辨太赫兹光谱的实用性已经大大提高,并已广泛用于光生载流子的动力学信息的检测,包括载流子弛豫过程和机制,半导体中的载流子-声子散射。

当半导体材料在没有外部激发的情况下,其内部载流子是处于动态平衡的,并没有宏观电荷,如果半导体受到激光脉冲的激发,内部载流子就不再是平衡的,其电导率就会发生变化,对太赫兹电磁波的透过率就会发生改变,通过检测激发前后透过半导体的太赫兹强度的变化,就可以探测半导体内部载流子的运动情况。光泵浦太赫兹探测技术(OPTP)的原理如图1所示,在泵浦探测系统中,激光器出射激光由分束镜分为两束,一束为泵浦光,一束为探测光,两束光之间通过一个时间延迟系统,可以调节泵浦光和探测光之间的延迟时间。对于不同的光学非线性机制,有着不同的形成时间和恢复时间,可以利用这一特点研究和区分材料的光学非线性响应机制。泵浦光与探测光作用在材料上相同的区域,泵浦光的光强较强,它的作用是激发材料的光学非线性响应。当强泵浦光入射到待测样品上时,样品在强光照射下产生非线性光学响应,材料的性质发生改变,因此能够对经过其中的探测光形成调制。通过调节泵浦光和探测光的光程差(延迟时间差),在不同延迟时间下测量样品的透过率,即可研究该材料的非线性动力学过程,由此观之,将其应用在太阳能电池的检测上是非常适合的,并且能够对太阳能电池结构加以指导,揭示其内在作用机理。本文就太赫兹在太阳能电池领域的应用进行综述。

2. 太赫兹在硅基太阳能电池领域的应用

硅基太阳能电池是第一代太阳能电池,目前仍在光伏发电产业占据重要地位,其主要包括单晶硅、多晶硅和非晶硅太阳能电池。

单晶硅太阳能电池是以高纯的单晶硅为原料的太阳能电池,是目前技术最成熟的电池,其效率已达25.1%,而其理论光电转换效率极限值为33.3% [12]。多晶硅的材料质量比单晶硅差,有许多晶界存在,效率低于单晶硅太阳能电池,但其材料制造简单,制造能耗相对较低,总的生产成本较低,自1998年以来得到快速发展。此外,多晶硅太阳能电池的使用寿命也要比单晶硅太阳能电池短。因此,性价比方面单晶硅太阳能电池还是略高于多晶硅太阳能电池。2011年, Farideh Meghdadi 等[13]人通过对太赫兹时间信号的分析,检测出在正向偏置下多晶硅太阳能电池中的缺陷。研究结果显示,在反射模式下,太阳能电池表面不同位置的太赫兹响应不同,在Si表面的两个不同区域得到的检测信号显示出太赫兹波谱负峰的偏移,表明其中一个区域正是由于有缺陷的存在,所以导致信号的偏移。之后,在2014年, H. Nakanishi 等人[14]利用激光太赫兹发射显微镜(LTEM),通过飞秒激光脉冲检测了多晶硅太阳能电池中产生的太赫

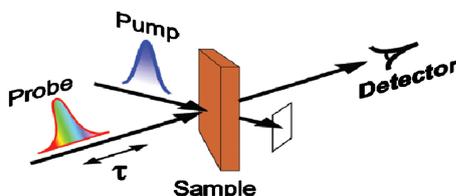


Figure 1. The schematic diagram of OPTP
图1. 光泵浦太赫兹探测技术原理示意图

兹辐射, 并拍摄出了太阳能电池的太赫兹辐射成像的照片, 如图 2 所示。随后, H. Nakanishi 等人在 LTEM 上应用泵浦探测技术研究了光激发载流子在太阳能电池中的动态响应。在这项研究中, H. Nakanishi 等人观察到反映不同载流子寿命的不同 DTEM(指将泵浦探测技术应用于 LTEM, 即动态太赫兹发射显微镜)数据。成功地使用带有电流计的 DTEM 获得了多晶硅太阳能电池中载流子寿命的变化图像。此外, 可以看到多晶硅太阳能电池的 THz 图像和 EL/PL 图像之间的区别。2016 年, V. Skoromets 等[15]人应用光学泵浦太赫兹探测技术对经多种技术处理的多晶硅太阳能电池进行检测, 发现超快载流子动力学与宏观参数(如开路电压)有紧密联系, 表明这个电池是处于一种稳态运行的状态。研究显示, 处理后的样品对快速衰减时间没有任何影响, 这是因为快速弛豫通道是在太阳能电池的层与层之间捕捉光生载流子, 而不是在电池内晶界处捕捉, 所以外界条件对其影响并不显著。从上述研究结果可以看出, 太赫兹技术不止在太阳能电池的表面缺陷及性能检测方面有所应用, 而且能够对太阳能电池的工作机理加以解释, 太赫兹在多晶硅太阳能电池中的应用大有可为[16]。

非晶硅具有较高的光吸收系数, 因而所需厚度仅为数千埃, 并且带隙在 1.5~2.0 eV 范围内可调, 制备工艺简单、能耗少、成本低, 易于制备柔性电池, 易于与建筑集成一体。但其转换效率较低, 实验室

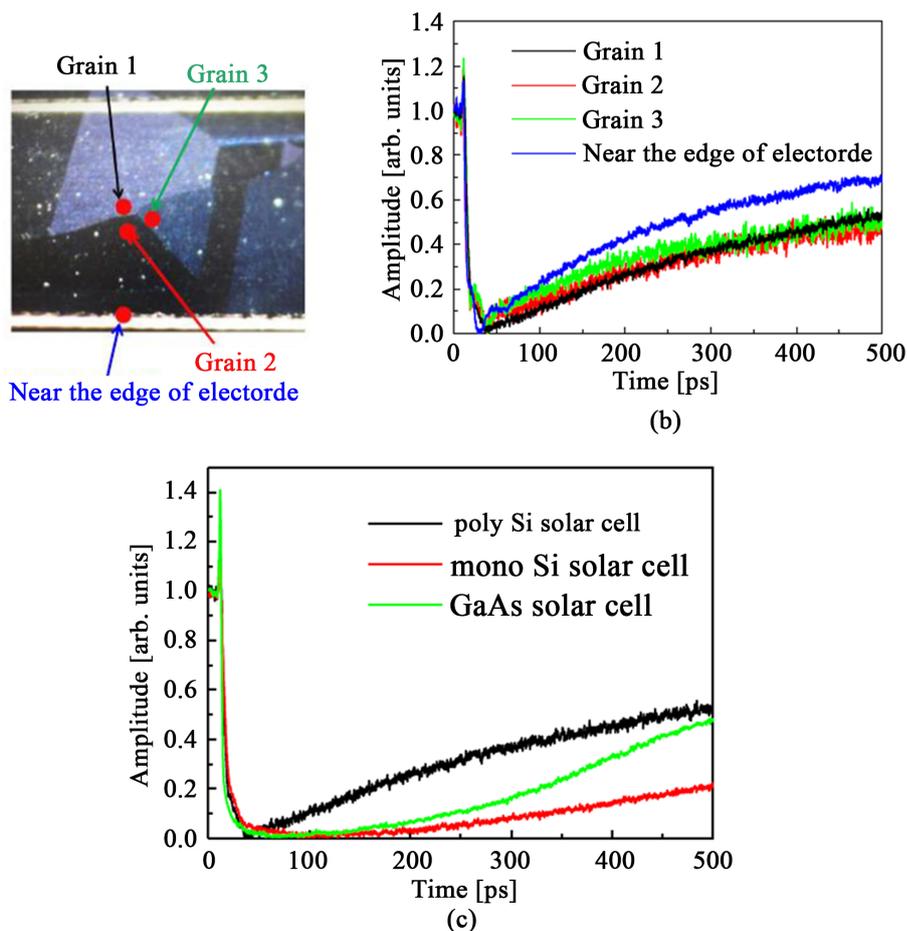


Figure 2. (a) Optical image of the polycrystalline silicon solar cell. (b) Pump-probe delay time dependence of THz peak amplitude of polycrystalline silicon solar cell. (c) Pump-probe delay time dependence of the different kinds of solar cell samples

图 2. (a) 多晶硅太阳电池的光学图像, (b) 硅太阳能电池的太赫兹峰值振幅与泵浦光延迟时间的关系, (c) 不同类型太阳电池样品的泵浦-探测延迟时间依赖性

中最高稳定转换效率为 12.7%。就目前来说, 非晶硅在太赫兹领域内的研究尚处于空白, 还需要研究者的继续努力。

3. 太赫兹在化合物半导体薄膜太阳能电池领域的应用

化合物半导体薄膜太阳能电池是国内外研究比较成熟的新一代太阳能电池, 指由两种或两种以上元素组成的具有直接带隙的化合物半导体材料制成的太阳能电池。这些材料一般禁带宽度在 1.0~1.60 eV 之间, 具有较高的光吸收系数(高达 $10^4\sim 10^5\text{ cm}^{-1}$), 将它们作为太阳能电池吸收层时使用量大大减少, 只需 1~2 μm 厚就能吸收大部分的有效太阳辐射, 能实现高的光电转换效率并降低制造成本。目前研究比较多的化合物半导体材料有 III-V 族化合物(砷化镓)、II-VI 族化合物(CdTe、CdS)、I-III-VI 族化合物(CuInSe_2 、 CuInGaSe_2 、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$)等。

在 2008 年, 首都师范大学的张存林教授课题组就通过太赫兹技术检测了电场偏置下砷化镓的超快载流子动力学信息[17], 这是一次对太赫兹应用的重要尝试, 张存林教授等人不只是通过实验检测到了化合物半导体中的载流子信息, 也通过检测验证了理论计算的正确性, 为科研人员利用太赫兹检测载流子提供了重要参考。到了 2013 年, 新加坡国立大学的一个课题组[18]又通过 OPTP 技术研究了掺硒硫化镉纳米带的光电导性质, 如图 3 所示, 研究者们主要探究了硒掺杂的作用, 随着掺杂量的变化, 纳米带表现出的性质也各不相同, 文章中既涉及到掺杂的影响, 又有纳米结构的制备, 十分全面。2014 年, 日本的课题组[19]用飞秒级别的时间分辨光谱学研究了铜锌锡硫晶体内的超快载流子动力学, 研究结果显示了铜

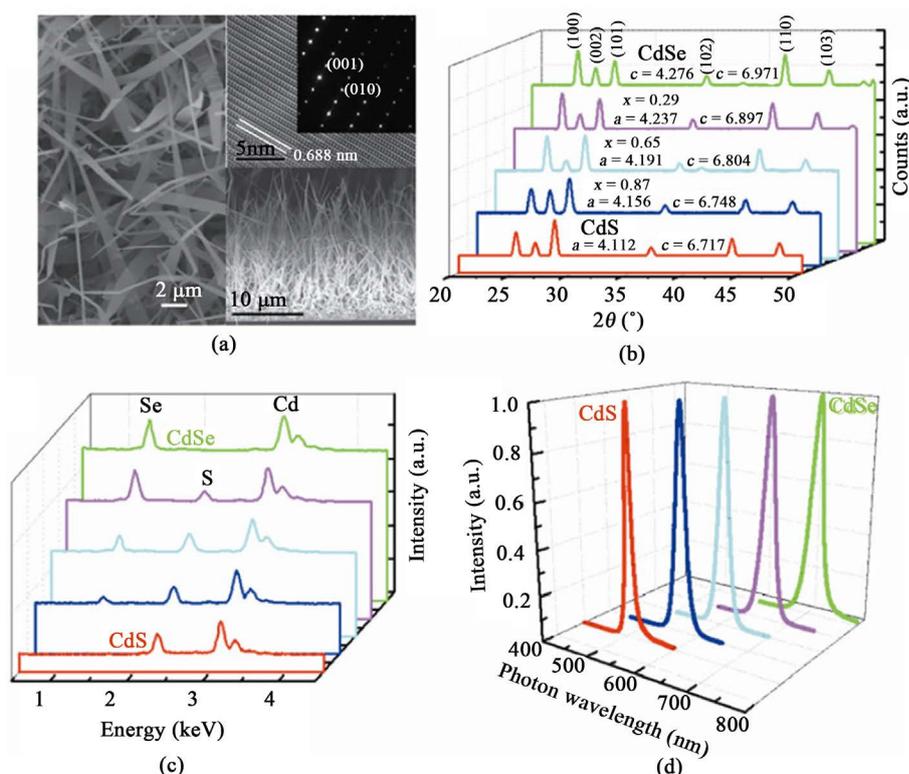


Figure 3. (a) SEM and HRTEM images of a representative $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ sample, (b) XRD patterns, (c) EDX spectra, and (d) PL spectra of five different $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ samples with $x = 0, 0.29, 0.65, 0.87,$ and 1 , respectively

图 3. (a) 掺硒硫化镉的扫描电镜与高分辨透射电镜图, (b) X 射线衍射分析, (c) 能谱分析, 和(d) $x = 0, 0.29, 0.65, 0.87$ 和 1 时, 五种样品的光致发光光谱图

锌锡硫单晶中自由载流子的能量弛豫和复合过程的全局特征。研究者们通过将光泵浦的瞬态反射(TR)检测和太赫兹的瞬态吸收(THz-TA)测量相结合的方法研究了铜锌锡硫单晶中自由载流子的动力学。在光泵浦的瞬态反射(TR)和太赫兹的瞬态吸收(THz-TA)衰减动力学中一致观察到,在尾状态中局部化的光载流子的热激发导致自由载流子寿命的延长。铜锌锡硫中热载流子的亚皮秒能量弛豫可能由带边缘附近的静电势波动引起。在高能光激发下,表面区域附近的非辐射复合影响铜锌锡硫的光电特性。他们的发现为基于铜锌锡硫的太阳能电池的光伏操作提供了物理上的重要参考。无独有偶,还是同样一个课题组使用同样的技术在2015年研究了铜锌锡硫中钠元素掺杂与未掺杂时晶体内的载流子动力学,研究发现了Na掺杂对CZTS单晶带边缘附近的光生载流子的动力学响应能够产生影响。发现Na掺杂剂作为非辐射复合位点的抑制剂,导致光生载流子的寿命更长。结果表明,Na掺杂剂的独特效应可能会改善CZTS太阳能电池的性能。2016年,H. Hempel等人[20]通过时间分辨太赫兹光谱学(TRTS)和时间分辨微波电导率(TRMC)测量了在铜锌锡硫薄膜中跟踪电荷从飞秒到纳秒变化的载流子动力学。这包括将光生载流子捕获,使其呈现带尾状态,然后以9.1ns的时间常数进行复合。其光生载流子相对较长的寿命可能是长时间的缺陷状态所导致的,而不是低浓度的复合中心造成的。2017年,Woo-Jung Lee等人[21]使用光泵浦太赫兹探测光谱研究了CIGS太阳能电池的超快载流子动力学,并且证明了太阳能电池性能与光激发载流子动力学行为之间的相关性。

4. 太赫兹在染料敏化太阳能电池领域的应用

染料敏化太阳能电池(DSSC)是太阳能电池中较新的技术产品,由透明导电基板、二氧化钛(TiO_2)纳米微粒薄膜、染料(光敏化剂)、电解质和ITO电极所组成,其工作原理涉及电化学发电过程,实际上是一种光电化学电池。具有原材料丰富无毒、部分材料可以被充分回收、工艺技术相对简单、易于实现大面积工业化生产的优势。瑞士洛桑联邦理工学院Michael Gratzel的研究小组采用钙钛矿结构的无机与有机混合型材料作为染料敏化材料,开发出由玻璃、FTO、 TiO_2 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、HTM、Au构成的转换效率达15%的固体染料敏化太阳能电池。

2009年,Priti Tiwana等人[22]利用光学泵浦太赫兹探测技术研究了以介孔二氧化钛为基底的染料敏化电池的光致电导率动力学,针对于具有和不具有染料敏化作用的介孔 TiO_2 膜,Priti Tiwana等人测量了其在亚纳秒时间范围内的瞬态光致电导率。这些测量可直接评估电荷注入速率、迁移率和在这个时间尺度上的缺陷复合。还探讨了 TiCl_4 处理过程对电荷注入和捕获速率的影响,如图4所示,目的在于确定DSSC中的光电流和效率增加的机制。通过研究光电导动力学获得的信息对于回答有关不同染料敏化剂和各种表面处理在改善DSSC中电荷注入和电子扩散长度方面的问题非常关键,这为优化电子传输和样品性能起到了积极作用。2010年,H. Nemeč等人[23]使用同样的方法探究了在染料敏化太阳能电池中纳米结构半导体中的电荷传输和复合过程。结果表明,由于注入电子和半导体纳米粒子表面上的染料阳离子之间强静电的相互作用,活性太阳能电池材料中的电荷传输可能与非敏化半导体中的电荷传输有很大差别。对于 ZnO ,染料的作用使其形成了电子-阳离子对,这种现象能够使电荷快速复合并且在复合物解离后也能显著降低电子迁移率。然而致敏 TiO_2 由于拥有高介电常数,能够有效地筛选电荷而不会受到这个问题的困扰。2016年,William Ghann等人[24]采用太赫兹光谱技术研究不同有机染料和无机染料钌(II)多吡啶配合物与 TiO_2 纳米粒子的相互作用。发现天然染料敏化 TiO_2 薄膜的太赫兹光谱与无机染料的太赫兹光谱明显不同,但二者对太赫兹的突出吸收都处于大致相同的波长。与无机染料相比,天然染料能够更加均匀的渗透入多孔 TiO_2 层。同时通过太赫兹3D成像很容易识别 TiO_2 薄膜上的缺陷。不仅如此,2015年,Jan C.等人[25]又通过时间分辨的太赫兹光谱学研究了染料敏化太阳能电池中界面电荷转移状态和载流子分离的动力学。由上述发现可以看出,太赫兹技术为染料敏化太阳能电池的表征提供了新的方

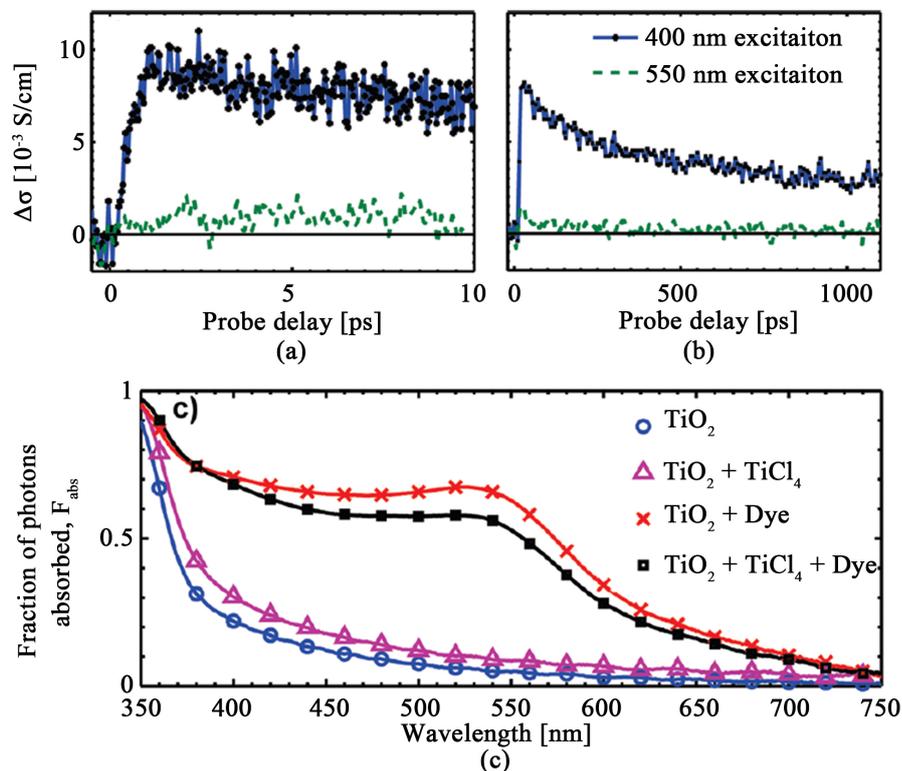


Figure 4. (a) Early-time and (b) later-time photoconductivity dynamics in mesoporous TiO_2 upon photoexcitation at 400 nm and 550 nm. (c) Steady-state absorption spectra of TiO_2 samples with and without TiCl_4 treatment, both before and after dye sensitization

图 4. 用 400 nm 光和 500 nm 光激发前(a)和激发后(b)的介孔二氧化钛的光电动力学对比, (c) 染料敏化处理前后的 TiO_2 和 TiCl_4 样品稳态吸收光谱

法, 太赫兹技术不仅能够最简单、最直观地检测出电池中的载流子动力学信息, 并且能够表征染料的作用过程, 为染料敏化太阳能的研发起到了指导作用。

5. 太赫兹在钙钛矿太阳能电池领域的应用

钙钛矿(perovskite, PVK)太阳能电池是近年出现的新型光伏技术, 2013 年被《科学》杂志评选为“年度十大突破”之一, 2016 年被达沃斯世界经济论坛列入“十大新兴技术”。经过 5 年多的发展, 转换效率经从 2009 年的 3.8% 迅速攀升到 19.3%。钙钛矿太阳能电池由有机分子和无机元素混合制成, 比硅更容易制造于柔性基板上。钙钛矿材料不仅具有优异的光电转化率, 且原料丰富, 成本低廉, 其制造成本有望达到目前晶硅太阳能电池的 1/3 到 1/5, 具有巨大的商业化前景[26]。

近期, 杭州纤纳光电科技有限公司采用自主知识产权的核心技术, 生产出面积超过 16 cm^2 、光电转化效率达到 15.24% 的大面积钙钛矿太阳能电池组件, 已具备大规模产业化前景。该成果已获得位于美国蒙大拿州的国际测试中心 Newport 公司的权威认证, 刷新了大面积钙钛矿太阳能电池组件的世界纪录, 但是导致钙钛矿太阳能电池高效率的基本光物理机制仍然处于模糊状态, 因此钙钛矿太阳能电池的快速发展和巨大前景对于表征方法的要求更为强烈。在 2014 年, Carlito S. Ponceca, Jr 等人[27]应用光致发光、瞬态吸收、时间分辨太赫兹光谱和微波电导率等检测来确定载流子的产生和其复合的时间, 以及载流子在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料中的传输性质。研究表明, 纯钙钛矿和钙钛矿/ Al_2O_3 具有几种近乎理想的太阳能电池特性: 在几微秒内可形成高速移动的电子和空穴, 并且两者的迁移率几乎均衡并且保持在微秒级

别。其微秒级时间尺度的复合可确保非常有效的电荷收集，从而可提高太阳能电池的效率。结果还表明，由于电子从钙钛矿注入到电子迁移率非常低的二氧化钛，导致整体迁移率降低。研究者还注意到，较低费米能级的 TiO_2 降低了开路电压，从而导致整体效率降低。由上观之，可以得到一个结论是太阳能电池性能的一个可能的改进方法是设计活性材料，使得电子和空穴的迁移率都处于钙钛矿中电子迁移率的水平。在 2016 年，Carlito S. Ponseca, Jr 等人[28]又通过时间分辨太赫兹光谱检测了有机金属卤化物钙钛矿太阳能电池材料中的超快载流子动力学信息，对太赫兹光谱的分析结果表明不同组别的 MAPbI_3 钙钛矿薄膜中的迁移率有相似结果，观察到的细微差异很大程度上与样品制备方法中的差异有关。单晶钙钛矿之所以能够获得较高的迁移率，是因为其较低的缺陷浓度。而钙钛矿的 p 型掺杂之所以能够影响其重组，也是受到缺陷浓度的影响。所有这些结果都指出了控制这些材料中载流子动力学的一个非常重要的参数：缺陷。为了得到性能更好的太阳能电池，应首先关注由不同制备路线和方案引起的缺陷状态和浓度。一种方式是通过使用时间分辨太赫兹光谱，获得钙钛矿太阳能电池材料的这些早期过程。还有其他两种可能的方式可以通过时间分辨太赫兹光谱来理解这些材料中的载流子动力学。其一是研究纳米级钙钛矿的光物理特性，即将 THz 脉冲聚焦到扫描隧道显微镜(STM)的尖端，在使用该方案时，能够获得 2 nm 的空间分辨率，所以可以对缺陷位点进行研究。另一种方法是使用时间分辨太赫兹光谱扫描大规模的商业尺寸的太阳能电池板，例如，大约 1 平方米的钙钛矿太阳能电池板。这可以帮助绘制面板内的缺陷区域并识别制造商业规模太阳能电池时可能出现的故障。无论是微观还是宏观的检测上，太赫兹技术都证明是有价值的，不仅可以揭示其基本过程，而且可以为太阳能电池行业可能的工艺优化提供见解。

2016 年，上海大学金钻明等人[29]通过光泵浦太赫兹探测器(OPTP)实验，研究了室温下光激励滴铸法制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜的载流子动力学，如图 5 所示。与在 1.55eV 的泵浦光子能量激发相比，在 3.1eV 激发之后测得的 OPTP 信号显示光电导率拥有额外的快速衰减通道。实验结果表明有效的载流子寿命可以通过表面复合进行调节。此外，通过 Drude-Smith 模型分析瞬态太赫兹光电导谱图表明光生载流子在处理过的钙钛矿薄膜的晶界处会发生背散射。研究表明，利用光泵浦太赫兹探测 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜的光电导性质可以涵盖从亚皮秒到数百皮秒的时间量级，研究者发现电子空穴的复合非常缓慢，载流子迁移率范围为 $15\sim 35 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，无色散的太赫兹电导率实部和太赫兹电导率的小的负虚部表明光生载流子在样品中经历了晶界的背散射。这些结果为解释钙钛矿材料的内在光物理性质提供了支持，对未来的理论工作以及光电和光电应用具有直接影响。

6. 太赫兹在有机太阳能电池领域的应用

有机太阳能电池是用有机半导体聚合物作为吸收层制备的太阳能电池，具有原料易得，成本低廉，质量轻，可通过调整分子结构改变材料的吸光范围，电池十分透明等优点。有机半导体在低成本太阳能电池和柔性太阳能电池中有很大的应用价值。目前，有机太阳能电池的光电转换率在 7.3%。

2012 年，Sybren ten Cate 等人[30]使用超快瞬态吸收和时域太赫兹光谱来确定量子点上的电荷定位使其在有机半导体中电荷的库仑吸引力得以增强。如图 6 所示，研究表明，块状异质结中硫化铅(PbS)量子点与 PCBM 或 P3HT 作用时的电荷转移使电荷局域化，将电荷储存在量子点内，并且在有机材料中产生反电荷。量子点中的局部电荷以库仑力的方式吸引有机材料中的反电荷，这大大降低了其迁移率，并提高了其电荷复合的能力。CdSe 量子点和 P3HT 组成的块状异质结光伏器件的较低的效率是由于量子点缺陷处的快速电子俘获作用。根据目前研究的结果[31]，即使在量子点缺陷处出现没有电荷俘获的情况，器件效率也将受到 CdSe 量子点上的电子与 P3HT 的孔之间库仑力相互作用的限制，此时需要外部电场来分离通过库仑力结合的成对电荷对，进而提高器件效率。其中一个有趣的观察结果是，基于铅硫族化合物量子点和有机电荷受体块状异质结的光伏器件的近红外功率转换效率比基于有机块状异质结或量子点薄

膜器件的低 8 个数量级。量子点薄膜的高效操作由此有迹可循。因为量子点之间的强耦合作用允许电荷离域化, 电荷离域化通过降低库伦吸引力对电荷有效分离起到重要作用, 从而能够提高有机太阳能电池的效率。其研究结果为有机太阳能电池的光学架构提供了合理化的支持。

7. 结论

本文从不同种类的太阳能电池与太赫兹技术的结合入手, 综述了太赫兹技术近年来在不同种类太阳

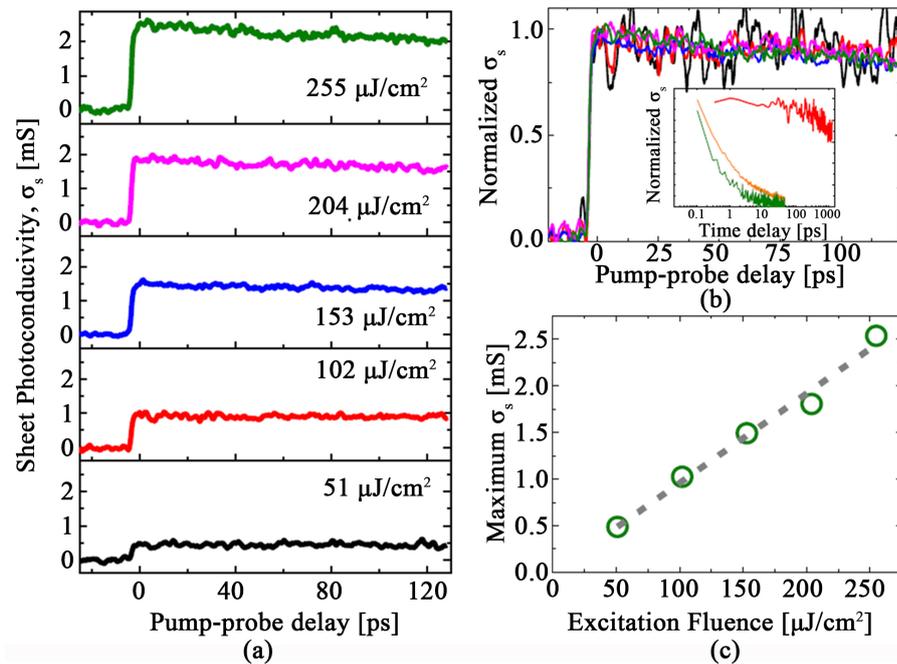


Figure 5. (a) Photodynamics of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ measured by optical pump-terahertz probe (OPTP) spectroscopy. The $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin film was photoexcited at representative pump fluences ranging from 51 to 255 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. (b) Normalized the transient terahertz photoconductivity to show the carrier relaxation at varying pump fluences. (c) The pump fluence dependence of the peak of terahertz conductivity. The dashed line is the linear fit to the data

图 5. (a) 使用光泵浦-太赫兹系统检测的泵浦激发能量从 51~255 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 变化的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 光动力学, (b) 归一化暂态太赫兹光在不同的泵浦能量的载流子弛豫, (c) 泵流量密度与太赫兹电导率峰值的关系, 虚线是对数据的线性拟合

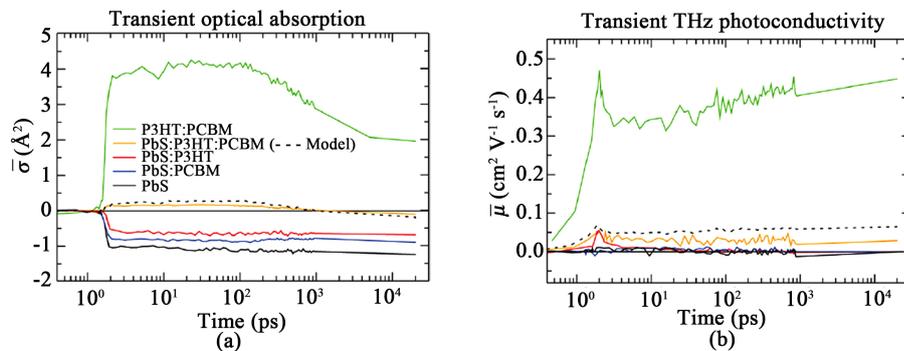


Figure 6. (a) Transient change of optical absorption per absorbed excitation photon. (b) Time-resolved terahertz conductivity per absorbed excitation photon

图 6. (a) 吸收激发光子光吸收的瞬态变化, (b) 每吸收一次激发光子的时间分辨太赫兹电导率

能电池研究中的应用，主要是应用于获取载流子信息。太赫兹技术能够精准检测太阳能电池内部的载流子信息。对电池内部工作信息的了解有利于解释太阳能电池的工作机理，从而对太阳能电池效率的提高起到积极作用。相信不断发展的太赫兹技术，能够进一步推动太阳能电池的发展。

参考文献

- [1] Liu, J., Zhang, Z., Wang, Z., *et al.* (2017) Flower-like $\text{WO}_3/\text{CoWO}_4$ /Co Nanostructures as High Performance Anode for Lithium Ion Batteries. *Journal of Alloys & Compounds*, **727**.
- [2] Aman, M.M., Solangi, K.H., Hossain, M.S., *et al.* (2015) A Review of Safety, Health and Environmental (SHE) Issues of Solar Energy System. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **41**, 1190-1204. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.086>
- [3] Zhang, S., Worrell, E., Crijs-Graus, W., *et al.* (2016) Modeling Energy Efficiency to Improve Air Quality and Health Effects of China's Cement Industry. *Applied Energy*, **184**, 574-593. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.10.030>
- [4] Yao, Y.F., Liang, Q.M., Yang, D.W., *et al.* (2016) How China's Current Energy Pricing Mechanisms Will Impact Its Marginal Carbon Abatement Costs. *Mitigation & Adaptation Strategies for Global Change*, **21**, 799-821. <https://doi.org/10.1007/s11027-014-9623-y>
- [5] Qing, H., Zhu, Y., Hu, Y., *et al.* (2016) A Facile Two-Step-Heating Route to Synthesize Hierarchical Metastable Wurtzite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Microcrystals under the Open-Air Condition. *Materials Letters*, **176**, 177-180. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.084>
- [6] Shin, B., Gunawan, O., Zhu, Y., *et al.* (2013) Thin Film Solar Cell with 8.4% Power Conversion Efficiency Using an Earth-Abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Absorber. *Progress in Photovoltaics Research & Applications*, **21**, 72-76. <https://doi.org/10.1002/ppp.1174>
- [7] Gonce, M.K., Aslan, E., Ozel, F., *et al.* (2016) Dye-Sensitized Cu_2XSnS_4 (X=Zn, Ni, Fe, Co, and Mn) Nanofibers for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ChemSuschem*, **9**, 600. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501661>
- [8] Xie, Y., Zhang, C., Yang, G., *et al.* (2016) Highly Crystalline Stannite-Phase Cu_2XSnS_4 (X = Mn, Fe, Co, Ni, Zn and Cd) Nanoflower Counter Electrodes for ZnO-Based Dye-Sensitised Solar Cells. *Journal of Alloys & Compounds*, **696**.
- [9] Quintero, E., Quintero, M., Moreno, E., *et al.* (2010) Magnetic Properties for the $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ Compounds. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, **71**, 993-998. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.04.010>
- [10] Riha, S.C., Parkinson, B.A. and Prieto, A.L. (2009) Solution-Based Synthesis and Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 12054-12055. <https://doi.org/10.1021/ja9044168>
- [11] Wolden, C.A., Kurtin, J., Baxter, J.B., *et al.* (2015) Photovoltaic Manufacturing: Present Status, Future Prospects, and Research Needs. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces & Films*, **29**, 30801. <https://doi.org/10.1116/1.3569757>
- [12] Polman, A., Knight, M., Garnett, E.C., *et al.* (2016) Photovoltaic Materials: Present Efficiencies and Future Challenges. *Science*, **352**, d4424. <https://doi.org/10.1126/science.aad4424>
- [13] Meghdadi, F., Arnold, T., Biasio, M.D., *et al.* Analysis of THz Time Signals for Defect Inspection of Si Solar Cells.
- [14] Nakanishi, H., Ito, A., Takayama, K., *et al.* (2014) Analysis of Various Kinds of Solar Cell using Dynamic Terahertz Emission Microscope. *Lasers and Electro-Optics*, San Jose, 8-13 June 2014.
- [15] Skoromets, V., Pikna, P., Becker, C., *et al.* (2016) Contactless Probing of Thin Film Si Solar Cells by Time-Resolving THz Spectroscopy. *International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, Copenhagen, 25-30 September 2016. <https://doi.org/10.1109/IRMMW-THz.2016.7758571>
- [16] Matsui, T., Mori, H., Inose, Y., *et al.* (2016) Efficient Optical Terahertz-Transmission Modulation in Solution-Processable Organic Semiconductor Thin Films on Silicon Substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*, **55**, 3D-12D.
- [17] Zhou, Q., Shi, Y., Jin, B., *et al.* (2009) Ultrafast Carrier Dynamics and Terahertz Conductivity of Photoexcited GaAs under Electric Field. *Applied Physics Letters*, **93**, Article ID: 102103. <https://doi.org/10.1117/12.835242>
- [18] Liu, H., Lu, J., Zheng, M., *et al.* (2013) Composition-Dependent Ultra-High Photoconductivity in Ternary $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ Nanobelts as Measured by Optical Pump-Terahertz Probe Spectroscopy. *Nanoscale Research*, **6**, 808-821.
- [19] Phuong, L.Q., Okano, M., Yamada, Y., *et al.* (2014) Ultrafast Free-Carrier Dynamics in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Single Crystals Studied using Femtosecond Time-Resolved Optical Spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **105**, 1421. <https://doi.org/10.1063/1.4903802>
- [20] Hempel, H., Dennler, G., Müller, S., *et al.* (2016) Charge Carrier Dynamics in $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S/Se)}_4$ Thin Film Solar Cells Measured by Time Resolved Terahertz and Microwave Spectroscopy. *International Conference on Infrared, Millime-*

ter, and Terahertz Waves, Copenhagen, 25-30 September 2016.

- [21] Lee, W.J. and Chung, Y.D. (2017) Ultrafast Carrier Dynamics at p-n Junction of Cu(In,Ga)Se₂ Based Solar Cells Measured by Optical Pump Terahertz Probe Spectroscopy. InTechOpen, London.
- [22] Tiwana, P., Parkinson, P., Johnston, M.B., *et al.* (2010) Ultrafast Terahertz Conductivity Dynamics in Mesoporous TiO₂: Influence of Dye Sensitization and Surface Treatment in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 1365-1371. <https://doi.org/10.1021/jp908760r>
- [23] Němec, H., Rochford, J., Taratula, O., *et al.* (2010) Influence of the Electron-Cation Interaction on Electron Mobility in Dye-Sensitized ZnO and TiO₂ Nanocrystals: A Study using Ultrafast Terahertz Spectroscopy. *Physical Review Letters*, **104**, Article ID: 197401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.197401>
- [24] William, G., Aunik, R., Anis, R., *et al.* (2016) Interaction of Sensitizing Dyes with Nanostructured TiO₂ Film in Dye-Sensitized Solar Cells using Terahertz Spectroscopy. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 30140. <https://doi.org/10.1038/srep30140>
- [25] Brauer, J.C., Marchioro, A., Paraecattil, A.A., *et al.* (2015) Dynamics of Interfacial Charge Transfer States and Carriers Separation in Dye-Sensitized Solar Cells: A Time-Resolved Terahertz Spectroscopy Study. *Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 26266-26274. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06911>
- [26] Ponseca, C.S., Abdellah, M., Zheng, K., *et al.* (2014) Ultrafast Charge Generation, High and Balanced Charge Carrier Mobilities in Organo Halide Perovskite Solar Cell. *International Conference on Ultrafast Phenomena*, Okinawa, 7-11 July 2014.
- [27] Ponseca, C.S., *et al.* (2014) Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 5189-5192. <https://doi.org/10.1021/ja412583t>
- [28] Ponseca Jr., C.S. and Sundström, V. (2016) Revealing the Ultrafast Charge Carrier Dynamics in Organo Metal Halide Perovskite Solar Cell Materials using Time Resolved THz Spectroscopy. *Nanoscale*, **8**, 6249-6257. <https://doi.org/10.1039/C5NR08622A>
- [29] Yan, H., An, B., Fan, Z., *et al.* (2016) Ultrafast Terahertz Probe of Photoexcited Free Charge Carriers in Organometal CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Thin Film. *Applied Physics A*, **122**, 414. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9957-2>
- [30] Ten, C.S., Schins, J.M. and Siebbeles, L.D. (2012) Origin of Low Sensitizing Efficiency of Quantum Dots in Organic Solar Cells. *ACS Nano*, **6**, 8983-8988. <https://doi.org/10.1021/nn303058u>
- [31] Dan, S., Mihai, L., Sporea, A., *et al.* (2016) Optical and THz Reflectance Investigations of Organic Solar Cells. *Proceedings of the SPIE*, **9898**, Article ID: 989814.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7567, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: app@hanspub.org