

新一代太阳电池概述*

赵颖[†] 熊绍珍 张晓丹

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所 天津 300071)

摘要 文章对新一代太阳电池的基本概念、研究现状和研究目标进行了详细的介绍,从“充分吸收光能,减少能量转换损失”的角度,分析了新一代太阳电池的结构设计特征.以纳米技术与叠层电池结构为基础,就高能光子的利用,介绍了宽带隙吸收层窗口电池、量子点热载流子电池和多重激子激发(MEG)的量子点电池;为解决低能光子损失,介绍了窄带隙光伏材料和中间带光伏器件包括量子点中间带和高失配构建的中间带电池;探讨了利用光-光转换的模式,对上转换和下转换的电池体系以及可能的极限效率进行了阐述.

关键词 第三代太阳电池,叠层太阳电池,纳米半导体结构,多重激子激发,中间带,光-光转换

Next generation solar cells

ZHAO Ying[†] XIONG Shao-Zhen ZHANG Xiao-Dan

(The Institute of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology,

Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract A detailed introduction to the concepts, current status and research targets for the next generation of solar cells is presented. Their structure and design characteristics are analyzed from the viewpoint of the full absorption of sunlight energy and low conversion loss. Wide band-gap solar cells, quantum dot hot-carrier solar cells, and multi-exciton generation quantum dot solar cells based on nanotechnology and tandem structures which can utilize high energy photons are described. To decrease the loss of low energy photons, narrow band-gap photovoltaic materials and intermediate band photovoltaic devices may be employed. Various modes of light conversion, solar cells with up-conversion and down-conversion, and the limits to their efficiency are discussed.

Keywords third generation photovoltaics, tandem solar cells, nano-structure semiconductor, multi-exciton generation, intermediate band, light conversion

1 引言

随国内外环境污染与能源紧张形势的日益窘迫,各国政府已把开发新能源作为节能减排、发展生产力的重要举措.2009年3月23日,财政部发布我国首部《太阳能光电建筑应用财政补助资金管理暂行办法》的条例即是一个明显的示例.如果要将光伏发电和常规化石能源相竞争,依据现有国内外电价状况,其组件的价格应该下降10倍以上.这对光伏技术提出了严峻的挑战.自1954年贝尔实验室的皮尔森^[1]发明

第一个具有实际意义的、效率达4.5%的pn结太阳电池以来,光伏技术已经历了半个多世纪.光伏技术的发展路径,以太阳电池转换效率来表征的话,从以晶体硅、砷化镓为代表的第一代电池,到1976年D. Carlson等研制出效率达到2.4%的非晶硅薄膜太阳

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2006CB202602, 2006CB202603)、国家高技术研究发展计划(批准号:2007AA05Z436, 2009AA050602)资助项目

2009-06-17 收到

[†] 通讯联系人. Email: zhaoygds@nankai.edu.cn

电池^[2],开始进入了以薄膜电池为特征的第二代电池的时代.半个世纪以来,单晶硅电池效率进入 25.1%^[3],逐步趋近其 29%的极限^[4].多结 III-V 族太阳能电池已达 40.7%^[5],三结硅基薄膜电池的效率也达到了 15.4%,离其理论效率 19%也不甚远.电池生产的尺寸也由 4 英寸的单晶片到现在 8 代线 5.7 平方米的母版玻璃^[6].但是纵观太阳电池效率增长趋势,参见图 1^[7]可知,除了染料敏化电池、有机电池以及聚光电池,属于新发展的电池技术,尚呈现出有提升的空间外,其他类型电池效率的增长速率日趋缓慢,几近饱和.这个现象说明,光伏技术已经到了期盼新的、带突破性的理论和技术的的时候了!

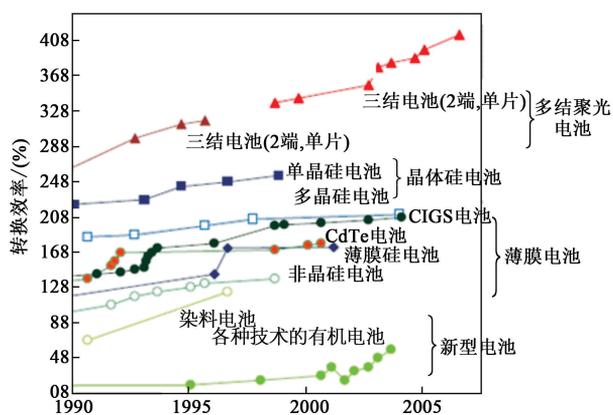


图 1 不同类型太阳电池效率的增长趋势^[7]

2007 年 M. Green 在日本召开的第十七届 PVSEC 国际会议上提出,提高电池效率,亦即提高单位面积输出功率是具有长期竞争力的关键^[8].他认为,采用藏量丰富、无毒、耐用的材料,开发环保的制造技术来获得高的电池效率,才是发展第三代电池充满希望的技术之路.文中提出了两大工程目标:第一是利用 Si 中量子点的量子限制效应去控制硅基薄膜的能隙,从而实现全硅基叠层电池;第二是要探索一种前景技术,它采用类似纳米的或者量子的技术,去减慢光生载流子的冷却速率,并通过一种可选择能量通过的接触方式,实现对热载流子的利用. M. Green 认为这是极具可能,且更具挑战意义的新概念高效电池^[9].

早在 2001 年, M. Green 就提出了第三代电池 (Third Generation) 的概念^[10]:“环保与低成本下的超高转换效率”.图 2(a)清晰地展示了他的构想.美国政府亦对下一代 (Future Generation) 电池技术提出了设计 (参见图 2(b))^[7,11],在美国能源部逐年发布的 2002—2007 年项目计划书中,对下一代电池的轮廓予以了描述.他们所称的下一代,是指全光谱的、非常规的、创新的概念,是现在尚未出现,需要长

期规划研究,但又是具有商业价值的实用技术,如用溶液法制备纳米量子点、量子阱,寻找更为廉价制备叠层电池的方法等.美国下一代电池的概念与第三代概念有所不同,它包含内容更为广泛,既包含 M. Green 第三代概念电池的科学意义,又具有实用、中长期可实现的价值.

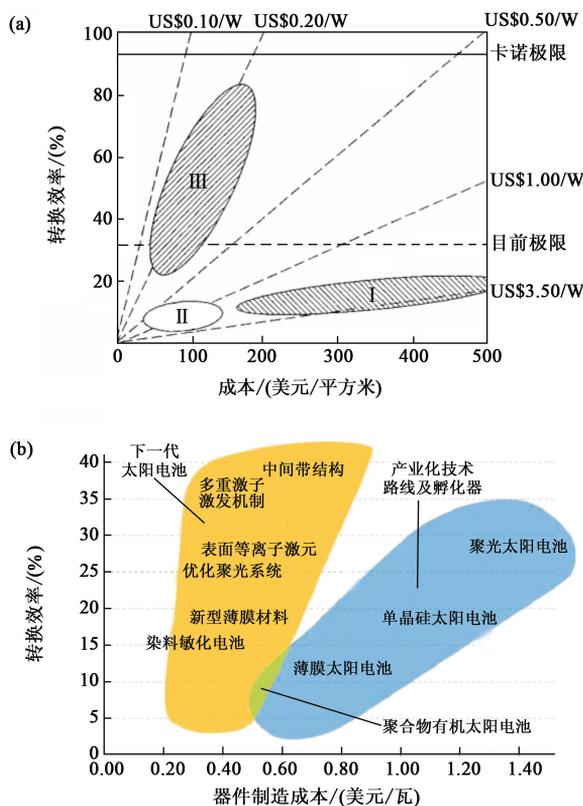


图 2 (a) M. Green 的第三代电池^[10]以及 (b) 美国政府的下一代电池^[11]的基本主旨

不管是第三代还是下一代,它们的出发点,都是建立在对现今太阳电池工作原理仔细分析的基础上的.作为将太阳光能转换成电能的转换器件,太阳电池的主要工作应该是充分吸收太阳光的全波段的光谱能量,并在减少各种可能的能量损失的基础上得到最大的电能输出.因此从光伏材料与电池结构出发,应该尽可能地满足“充分吸收光能,尽量减少转化损失”这两点,才有可能获得高的转换效率.

光电转换应满足热力学定律,将太阳看做 6000K 的绝对黑体.太阳电池处于室温 (300K) 的这个体系中,除非有新的能量转换机制,可使光-电转换的过程摆脱热力学机制的限制,否则由热力学定律决定的转换效率极限 (即卡诺极限),应为 86.8%.在实际的电池系统中还会存在其他的效应,又会加剧能量损失.

图 3 展示一般 pn 结太阳电池,在吸收了太阳光,

产生光生载流子之后,载流子在电池内运输的过程中,有可能遭受的损失. 太阳能电池只能吸收波长短于其长波吸收限(简称长波限)的光子. 材料的长波限 λ_{Eg} 由 hc/Eg 决定. 那些比吸收限 λ_{Eg} 波长长的近红外光光子, 电池无法吸收, 不能产生电子空穴对, 即为非吸收损失; 而波长小于长波限的光子, 又将多余的能量释放给了晶格, 也浪费掉了, 称为晶格热振动损失. 除光电转换的热力学损失外, 还会有光的损失, 亦即表面的反射损失以及因电池吸收厚度不够引起的透过损失. 现在人们正极力采取措施挽救这些损失, 以便提高实际效率. 就光损失, 已有很多文章对设计构建各类陷光结构^[12], 以及深入研究绒面材料的结构改进^[12] 方面作出论述, 本文在此不多赘述. 我们拟将重点放在如何构造电池的结构, 在减少“能量转换损失”方面进行综述.

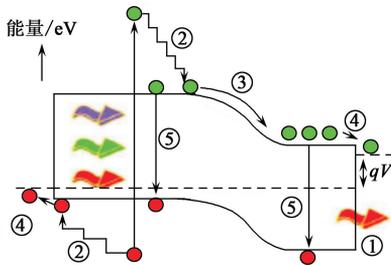


图3 标准太阳能电池中的能量损失过程: ①未吸收; ②热化损失; ③结内电压损失; ④接触处的电压损失; ⑤复合损失^[10]

2 新一代电池的基本概念及研究现状

如果从尽量多地利用太阳光能量的角度, 去分析新一代电池的基本概念以及其工作原理的话, 我们可以将太阳光分成三段: 波长长于吸收限的红光(或红外)波段; 短于长波限的可见光波段以及能量两倍于吸收层能隙以上的短波波段. 因此要想充分利用太阳能, 利用多能带子电池叠层结构^[13], 以充分吸收尽可能多的太阳光(含可见到近红外)能量, 应该是最佳途径. 这就是叠层电池的概念(如图4所示), 最早由 Jackson 于 1955 年提出^[14]. 叠层电池的极限效率依赖于所用子电池的数目. 对单结、双结, 乃至无穷个结的叠层电池, 对没有聚光和优化聚光条件下计算的结果, 示于表1之中. 数据显示, 虽然效率随子电池数的增多而增大, 但是效率的增益反而会减少. 对降低成本而言, 以叠摞 3—4 结电池为宜^[15].

表1 叠层电池极限效率随子电池数的增长趋势^[15]

	单结/(%)	双结/(%)	3结/(%)	4结/(%)	无穷个结/(%)
无聚光	31	42.5	48.6	52.5	68.2
聚光优化	40.8	55.5	63.2	67.9	86.8

有关这方面的文章发表很多, 本文将不做专门论述, 仅就高能与低能波段光子, 对所考虑的相应利用概念, 予以简要分述.

2.1 对高能光子的利用

对于现在常规的太阳能电池而言, 不论光子的能量有多大, 只要大于吸收层材料的带隙 Eg , 都只能产生一对电子空穴对, 也就是量子产率不是为 0 (能量小于 Eg), 就是为 1 (能量大于 Eg). 这样对于能量远高于 Eg 的光子来说, 损失就很大了. 由 SQ (Shockley-Queisser) 模型计算, 带隙宽度在 1.25—1.4eV 的材料, 转换效率的极限最大为 32%. 能量损失的成分中, 热化损失将是重要部分之一. 因此对它要特别予以重视. 多年研究以来提出解决的主要措施如下:

2.1.1 宽带隙吸收层窗口电池

采用宽带隙材料作为叠层电池的窗口电池, 是一个最为简单的设计思路. M. Green 提出在硅的三明治结构中添加 2nm 的 SiO_2 、 Si_3N_4 或 SiC 介质的量子点(对量子阱则仅 1nm), 这些空间间距足够近的量子点或者量子阱, 由量子效应将产生带隙宽度为 1.7eV 的新型超晶格电池, 可以作为单晶硅电池的顶电池, 而底电池是单晶硅电池, 两电池之间通过缺陷隧穿联结. 图5分别示出带有量子点的叠层电池结构、它的能带以及在不同量子结构电池的 I—V 曲线族, 其效率最高可达 10.58%^[16]. 它可将太阳光中蓝偏紫的光线进行吸收. 同时还可以利用在非晶硅中添加 O、N、C 等元素, 构成如 a-SiC:H, a-SiN:H, a-SiO:H 硅基合金, 调节合金成分以及沉积条件, 优化有源层材料的性能, 以利拓展全硅叠层电池的蓝光响应. 这类研究正在进行中.

2.1.2 热载流子电池

在前面图3所示的第②过程中, 当吸收层吸收了大于或远大于带隙宽度的光子后, 则会有电子从价带跃迁到远高于导带底的高能级区域内. 这些处于高能激发态的电子具有远比导带底的电子高得多的能量, 按照动能可表示成 $\frac{3}{2}KT$ 的方式可知, 此时的电子温度 T_e 应该远比平衡态的电子温度高, 因此, 可以将这些处于导带高能激发态的电子称为“热电子”. 它们将通过“热化”过程将多余的能量经与声子的互作用, 变成晶格振动能, 而自身弛豫落到导带底, 回到平衡态. 价带的空穴具有类似的过程. 仅此热化损失将达 60% 左右^[17]. 图6详细描述了热化过程, 亦即半导体材料受短波长、高强度脉冲激光

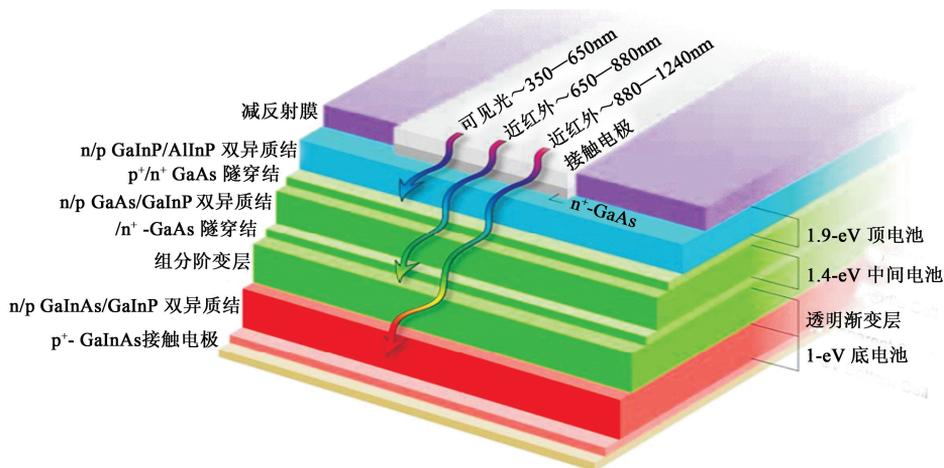


图4 III-V族高效叠层电池结构示意图^[11]

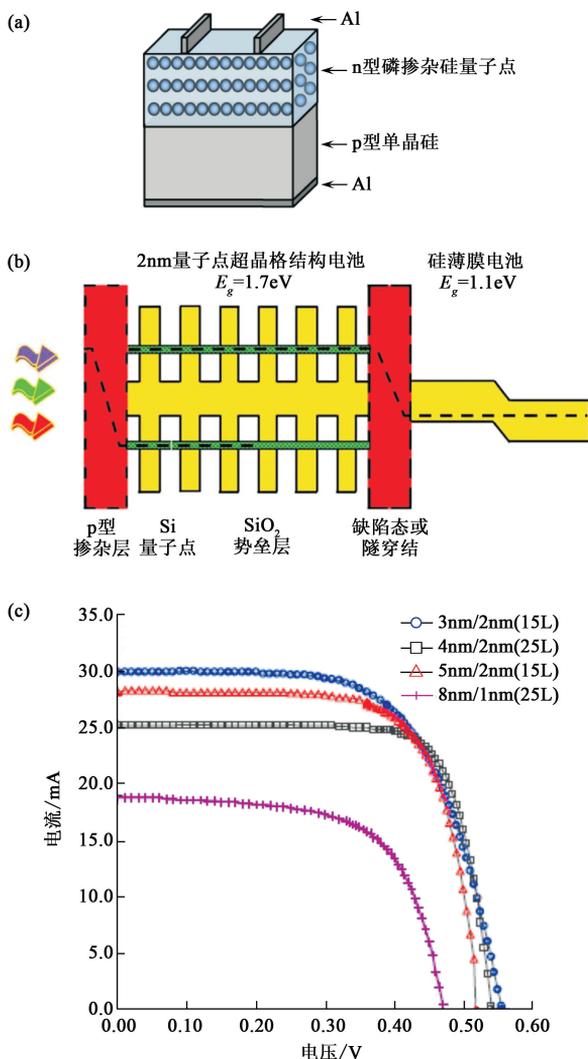


图5 Si量子点或量子阱/单晶硅叠层电池结构示意图(a), (b)能带图^[16]; (c) I-V曲线

照射后,电子(空穴)的能量分布随时间的演变过程.其中①表示受光照之前时刻的热平衡态,②代表直接受光照时刻非平衡电子的整体被激发、跃迁到导

带激发态的情况,③经过不到皮秒的载流子之间的散射,电子分布开始发散,④描述“热载流子”的热化,⑤说明载流子开始冷却,⑥在纳秒量级内,热化的载流子将能量交给晶格,然后大部分落入导带底,⑦描述在毫秒量级内发生载流子的复合,⑧回到热平衡状态.这个图示清晰给出热化的时间关系.可以设想,如果能有一种办法延缓热电子的弛豫过程,在它们热化回到导带底之前,就将它们传导输送到外部金属电极去,形成负载电流,则可挽回这部分损失.其中的关键是如何将热电子尽快导出.

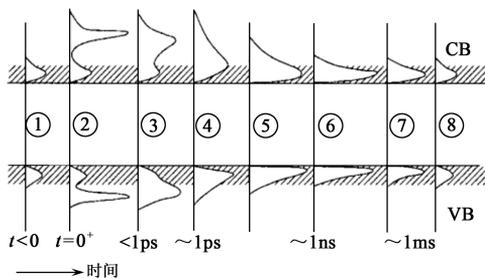


图6 当用短波长高强度的脉冲激光照射后,半导体内电子(空穴)分布的时间演变过程^[10]

早在1982年, Ross 和 Nozik 就提出热载流子电池的概念^[18].所谓的热载流子电池,就是要在这些“热”载流子还处于高能态的“热”状态下就被电池的电极所收集,以提高输出电压.这要求延缓热载流子的冷却速率,使其处于“热态”的时间从皮秒延长到纳秒量级(注:纳秒相当于常规情况下辐射复合的时间),这样才有可能使热电子仍处于高能状态下就被电极收集,而不至于通过声子散射将能量交给声子,自身“冷却”回落到导带底.要能及时传导这种“热”载流子,则要求有提供热载流子传导的通道.2002年, Nozik 发文^[17]称,可以通过量子点在宽导带或宽价带边形成能带很窄的导带 E_c 或价带 E_v ,

构成能量选择接触(energy selective contact, ESC), 为热电子提供共振隧穿通道, 将热电子快速传递到金属电极中. 所谓 ESC 的能量选择, 是指 ESC 要求之共振的热载流子的能量与自身窄的能带宽度(kT 量级)相当, 亦即该接触只选择接受和自身能量相当的热载流子进行传导, 并因此而得名. 从减少能量损失的角度, 这个窄能带的最高位置应该是尽量高为好; 而最低位置是阻止传导到外电极的冷载流子逆向返回到接受体内, 加速热载流子的冷却, 所以也要求最低位置尽可能的高, 因此这个窄带的宽度在 kT 量级.

图 7(a) 示出热载流子电池的结构示意图^[16]. 它由光接受体和与能量相关的选择接触部分以及金属电极组成. 图 7(b) 所示, 由量子点的量子限制效应, 形成微型窄能带. 由于这些微型能带间距远大于声子的能量, 可降低热载流子冷却时间(亦即减缓与声子的能量交换时间), 有利于热载流子电池的实现^[17]. 其结果可以使输出电压由 ΔV_h 提高到 ΔE (视量子点微型能带的分裂状况而定). 理论计算的最高效率可达 60%; 若优化聚光条件, 理想的热载流子电池最高转换效率, 依计算参数选取的不同, 可达到或超过 85%^[15,17].

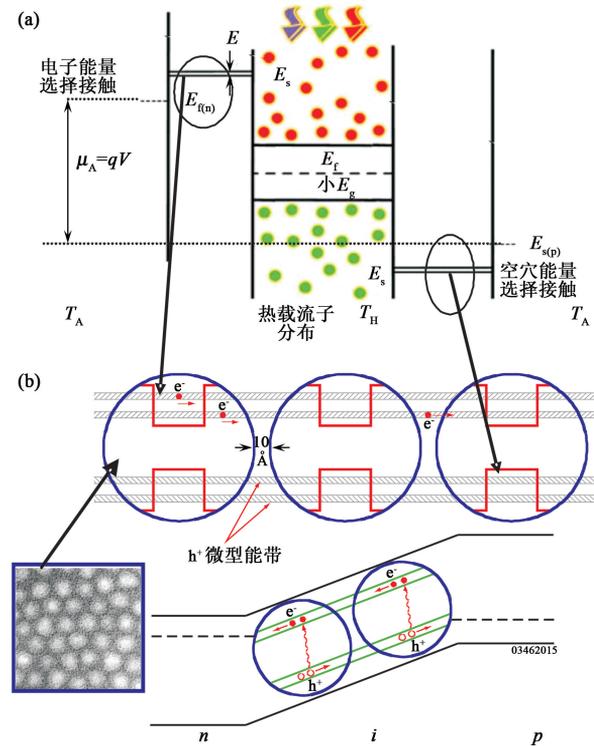


图 7 热载流子电池的能带图^[16](a) 及由量子点构成的微型窄能带的示意(b)^[17]

2.1.3 多重激子激发(MEG)的量子点电池

减小热化损失的另一种途径, 就是提高高能光子的量子产率^[19]. 一种称为多重激子激发(multiple exciton generation, MEG) 或者多载流子激发(multiple carrier generation, MCG) 过程被提了出来. 该过程实际是半导体内的碰撞离化的过程^[20], 亦是俄歇过程的逆过程, 即两个电子-空穴对的复合, 产生单个高能量的电子-空穴对. 针对热电子, 要能够产生电子-空穴对的多重激发, 就要求碰撞电离的速率或者电子空穴对多重激发的速率, 远高于热载流子冷却的速率($\gamma_{cooling}$); 热电子的转移速率(γ_{ET})以及正向俄歇过程的速率(γ_{Auger}), 也就是说热电子变成冷电子的速率必须快过于辐射复合速率($\gamma_{radiative}$ 和 γ_{Auger}). 对于晶体材料而言, 这种多重激发的几率总会存在但是比较小, 原因是这种激发除了要满足能量守恒之外, 还必须满足动量守恒. 例如对于晶体硅, 光子能量为 4eV (为硅带隙 E_{gSi} 的 3.6 倍), 多重激发的产生几率只有 5%; 如果光子能量为 4.8eV, 产生的几率也只有 25% (总量子产率为 125%)^[21]. 这是很低的, 常规情况下难以实现. 但是对于量子点而言, 参见图 8, 由于载流子在三维空间中的量子限制效应, 伴随电子空穴对之间库仑相互作用的增强将形成激子; 此时在量子点体系, “动量” 已不再是一个好的量子数. 因此, 在量子点结构中, 远高于带隙能量的光子无需满足在晶体中需要满足的动量守恒, 其正向“俄歇”过程的速率及其逆向过程的速率得以明显提高, 如图 8 中所示. 将价带电子激发到导带的高激发态, 它与价带中的空穴构成激子, 当落回导带底时, 将多余的能量不是交给声子而是交给价带中的另一个电子, 把它激发到导带底. 如是一个光子产生了两个以上的电子-空穴对, 量子产率为 2, 3 以上. 文献[11]报道, 对单结电池, 效率可从 33.7% 增至 44.4%. 无机纳晶半导体, 如球形量子点、量子棒、量子线, 均具有 MEG 的能力. 在纳米晶体的 PbSe、PbS 和 PbTe 中已经有多重激发电子空穴对的报道^[23], 更有甚者, 在 3.9nm 直径的 PbSe 量子点中, 当用 $4E_g$ 光子能量激发时可得到 300% 的量子产率^[24]. H. Queisser 等人根据热力学计算^[25], 给出极限效率与带隙的关系, 参见图 9 所示. 受到多重激子激发产额的调制, 带隙较窄的材料, MEG 对极限效率的贡献越大. 不过至今虽测到 MEG 的产额可达到 300%, 但还没有得到光电流也大于 100% 的报道^[17]. 这是因为在电池内, 不仅要求有高的激子(电子空穴对)的产生率, 同时还要求这

些电子-空穴对能够及时地以相反方向分离并被电极收集,才能形成光生电流,因此对光生激子的分离与收集的研究将是新的挑战。

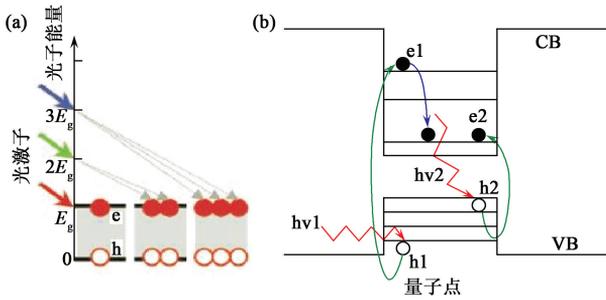


图8 (a)产生多重激子(MEG)的示意图^[11]; (b)量子点能增强电子空穴对(激子)的多重激发^[22]

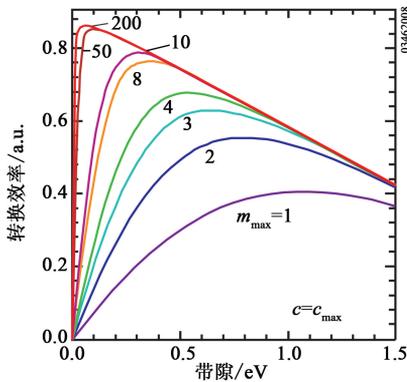


图9 MEG产额对带隙与极限效率关系的调制^[25]

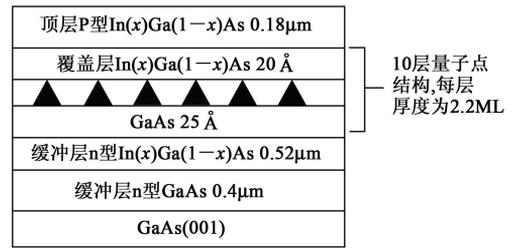
量子点电池的结构示例可参见图10所示.其中图10(a)中的p-i-n异质结电池的本征区内采用了具有多重激发效应的多层InAs量子点阵列^[22],高能光子可产生多个激子,再利用内建场去分离激子,达到提高光生电流的作用.图10(b)示出在聚合物中混有量子点的有机电池结构^[20].其他类型的,如染料敏化电池中的量子点结构的量子点电池,在此不多赘述。

在量子点电池中,可产生多激子的MEG和产生共振隧穿效应将热电子快速传导到外电极的作用是不能同时存在的.上述结果表明,这些以纳米量子效应为基点的新型器件尚属于概念验证阶段,还有很长的路要走。

2.2 对低能光子的利用

低能光子是指能量小于材料长波限的光子.既然能量小于带隙,就无法激发价带电子跃迁到导带去,也就不能被材料所吸收.从0.8到 $2.4\mu\text{m}$ 的红外光几乎占到太阳光谱的50%,未被吸收的损失对降低极限效率的贡献是非常明显的,几乎属首位.如何利用这部分光能,最容易想到的方法就是研发出窄带隙的光伏材料。

(a) P-I-N结构



(b)

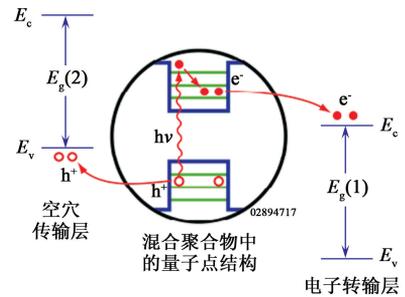


图10 产生多重激子的量子点电池结构示意图 (a)多层InAs量子点镶嵌于InGaAs的PN层之间的异质结器件结构^[21]; (b)分散于混合聚合物内的量子点构成的有机电池^[20]

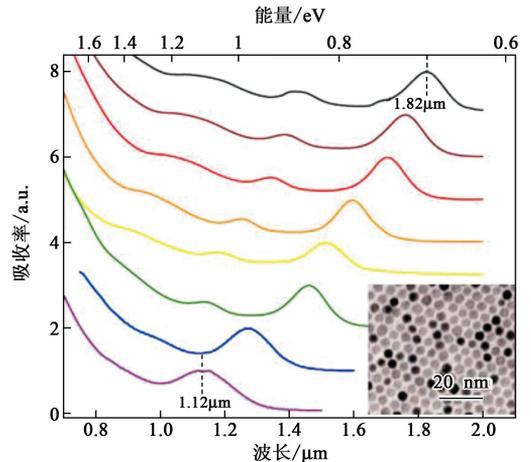


图11 PbSe量子点随量子尺寸(2.5nm到5.8nm)导致吸收光率的位移,插图为PbSe量子点($\sim 5.2\text{nm}$)的TEM照片^[11]

2.2.1 窄带隙光伏材料

文献[11]给出美国Solexant公司提出的以PbSe做窄带隙材料,利用PbSe的纳米点具有MEG效应制作高效电池的报道.文献[22]指出,PbSe材料的带隙在室温下为0.26eV,长波限约在 $4.77\mu\text{m}$,具有300%的MEG产额.图11示出这种材料在红外吸收区吸收率随量子尺寸发生红移的现象,这样能增强高能光子的利用,获得更多红外光的吸收。

但是窄带隙光伏材料的研究是一个长期的研究课题,如对 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的研究几乎走了十多年的历程,至今还在进行中.因此寻找其他利用红外光的路径,应该是更为有效的。

2.2.2 中间带光伏器件

已知载体材料,尤其是硅基薄膜的带隙中,有很多种能级或能带,它们常以杂质和缺陷态能级或连续带的形式存在于带隙之内.在光吸收测量中常会呈现它们的存在.那些不足以本征激发的光子,能不能对出现在带隙中的能带上(称为中间带 Intermediate Band, IB)的电子加以激发呢?文献[16]示出了如图 12 所示的含中间带的能级分布的图示.它描述了不足以本征激发的红光,可以先将价带电子激发到中间带,再由稍长的、也不足以产生本征激发的桔色光,将中间带上的电子激发到导带中去.这样两个无法利用的低能量光子,通过中间带的吸收,产生了一对电子空穴对而得以利用.这种器件具有和三能级叠层电池相当的极限效率,聚光条件下可达 63%,一个太阳下达 48%,其原因是它亦具有与三结电池相同数目的能量阈值.该计算是在非常理想假设情况下计算的,未计入材料的光敏性、光的选择性以及中间带电池自身潜在的其他问题.实际应用中又有具体要求,例如,要保证光的选择性,就必须调节器件的吸收和发射光谱范围,即各能带间的能隙所吸收的光子能量不能重叠.价带到中间带、中间带到导带、价带到导带,各自独立地只吸收与其能隙对应的光子,而不会去吸收比它更高能量的光子.同时为使被中间带吸收的电子,能够被再激发到导带而不是被复合,就要求电子在中间能级上的寿命延长,有时间等待第二个稍短波长光子将它激发到导带去.这就要求电子对中间带的填充是半空半满的,亦即图 12 所示的费米能级应位于中间带的中央,以便中间带吸收或发射电子的几率相当.这意味着对中间带与导带和价带的宽度提出了严格的限制,这在实际材料选择中是很困难的,因此只有人为地构造出这种结构.

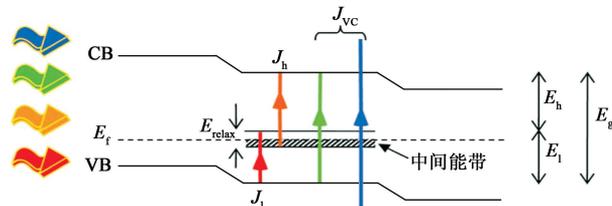


图 12 中间带电池结构示意图

(1) 量子点 (QD) 中间带

中间带可以在基质“垒”材料薄层中插入“阱”材料的量子点,由于量子限制效应会引起微带结构从而成为中间带[26].图 13 示出在带隙为 1.95eV 的垒材料 $Al_{0.4}Ga_{0.6}As$ 薄层中逐层插入带隙为 0.87eV、直径为 39nm 的阱材料 $In_{0.58}Ga_{0.42}As$ 的量子点 (QD) 而获得的中间带,从其费米能级到垒的高度为

0.71eV.可以通过垒材料的掺杂使 IB 带填满一半,达到利于红外波段的吸收而提高效率.

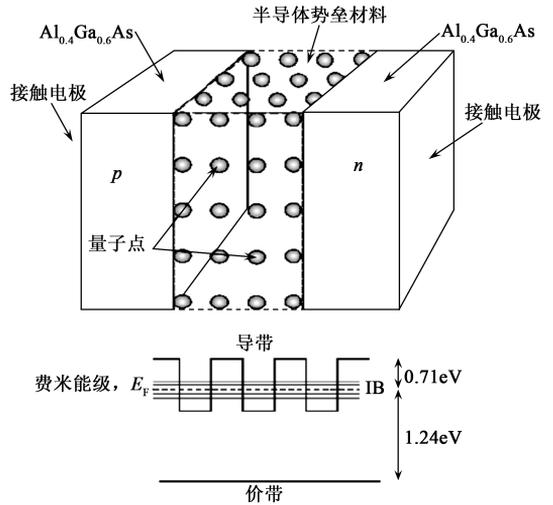


图 13 量子点电池结构及其中间带[26]

(2) 高失配构建中间带[27]

采用高失配合合金 (highly mismatch alloys, HMAs) 构建中间带,是按照“能带反交叉 (band anti-crossing, BAC) 模型”[28],基质的扩展态与添加成分的局域态之间的相互作用引起能带杂化,导致能带重组,例如氮 (N) 对 III-V 族化合物,氧 (O) 对 II-VI 族化合物作为添加成分对基质进行“稀释 (dilution)”构成新型合金 (如: GaN_xAs_{1-x} 或 $Zn_{1-y}Mn_yO_xTe_{1-x}$, $ZnOTe$) 等. N 的局域态 E_N 与 III-V (II-VI) 族基质扩展态 E_M 之间,会有强烈的反交叉相互作用,使得基质的导带分裂成两个子带 (E_- 和 E_+).如图 14(a) 所示,当对 GaAs 和含不同 P 成分的 GaAsP 的 III-V 族化合物进行 2% 的 N 离子注入之后,由光调制反射光谱 (photo-modulated reflectance spectra, PRS) 得到其能带发生分裂情况[28].对 E_M 处于 1.43eV 的 GaAs,注入 N 之后其能带将分裂成 $E_+ = 1.82eV$ 和 $E_- = 1.24eV$ 的两个能带.能带分裂重组后带隙增宽,导带底为 1.82eV,在离它 0.58eV 处有一个中间带,中间带的带隙为 1.24eV (如图 14(b) 所示).掺 N 后的 GaAs 不仅使带隙加宽,离导带 0.58eV 中间带的形成,而且构建了 1.24eV 和 0.58eV 两个有利于红外吸收的能隙.这项研究正在引起关注.

2.3 其他新概念电池

2.3.1 入射光能量的转换模式[29,30]

以上的介绍多是在器件结构中,通过设计构建纳米结构或是应变导致的能级分裂等物理因素,使

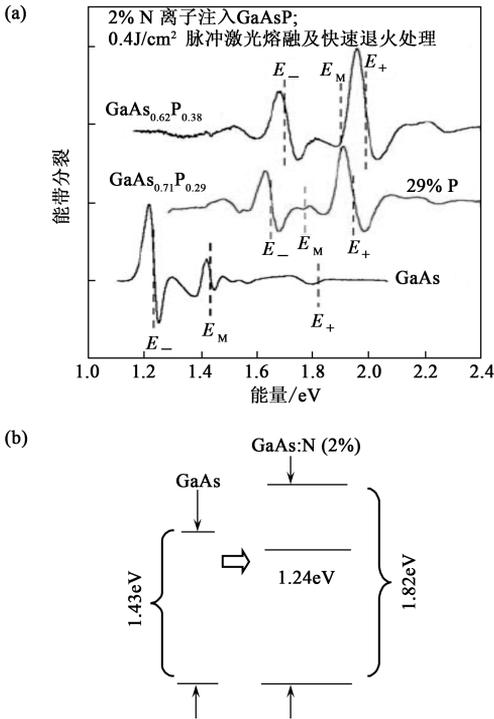


图 14 (a) 掺 N 引起 III-V 族材料的能带分裂^[28]; (b) GaAs 掺 N 前后的能带图

得器件得以改善对不同短波长光子的光电转换效率。如上所述, 这些结构都各有不同的限制因素, 并不是一朝一夕容易奏效的, 研究仍在继续。换位思考一下, 如果能直接将不易被光伏电池吸收的光子通过光-光转换方式, 转换成可见光范围, 这应该也是一个有效的途径。2008 年春季在美国召开的材料研究学会(MRS)上, M. Green 所作的报告中, 专门小结并详细论述了该实验室在光-光转换方面的前期研究成果^[30]。此处所谓的光-光转换, 是指将入射光的波长通过某种材料将它转换到另一种波长的现象。它可以分为上转换(Up-converter, UC)和下转换(Down-converter, DC)。UC 是指将低能光子转换成高能光子; 相反, DC 是指将高能光子向低能端转换。研究主要内容是如何将转换后的光子能量落入光伏材料的吸收限以内, 如何提高光转换效率以及拓宽对入射光谱的响应范围, 以利更多地加强对光能的吸收利用。

图 15(a)、(b) 分别示出光上、下转换系统用于光伏器件中的结构示意图^[30]。图中的空心箭头表示入射或发射的光; 实心箭头表示被转换材料吸收的光; 带短线的箭头, 表示材料发射出去无法利用的光, 反应光能的损失部分。图示表明, UC 或 DC 相对于电池, 放置的位置是不同的。UC 放置在电池的背后, 价带电子通过吸收两个低能光子跃迁到导带, 最

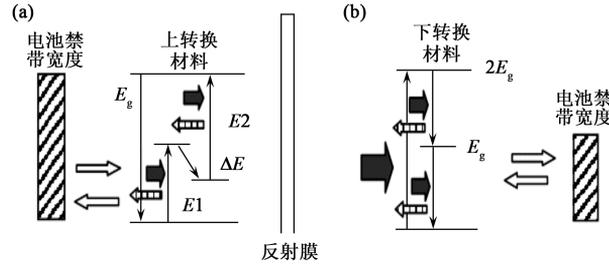


图 15 上(a)、下(b)转换材料用于光伏器件中的结构示意图^[30]

后由本征复合, 以高能光子将能量辐射出去, 返回到基态。背面的反射镜是加强反射用的。DC 放置在电池的前端, 将紫外光转换成可见光射入电池。图示中清晰显示两种转换材料对光的转换过程, 此处不予赘述。以下就上(下)光-转换的电池体系, 借助 SQ 模型所用的“粒子平衡原理”^[31]进行分析。从理想电池内流到外电路的电子的数目应该等于在所有能级内吸收的光子数目与该相同能量范围内器件发射的光子数目^[32], 表示成:

$$\frac{J}{q} = \dot{N}(0, T_s, E_l, E_h, \epsilon_s) + \dot{N}(0, T_a, E_l, E_h, \epsilon_a) - \dot{N}(\mu, T_c, E_l, E_h, \epsilon_c) \quad (1)$$

上式第一和第二项是从太阳和天体的吸收, 第三项是器件的发射。T 为温度, 用角标 s, a, c 分别表示太阳、天体和电池; ϵ 是介电常数, $\epsilon = \pi n^2 \sin^2 \theta$, 其中 n 是折射率, θ 是接受光的固体角(对一个太阳, $\theta = 2.15 \times 10^{-5}$) 或者发射光的固体角(对发射进入半球的 $\theta = 1$); μ_{e-h} 是电子空穴对的化学势, 等于准费米能级之差, 在方程(1)中的前两项的 $\mu_{e-h} = 0$, 表示热辐射达到平衡; J 是电流密度; q 是电子电荷; N 是发射到固体角中光子流, 由 Planck 产生率表达式表示^[33]:

$$\dot{N}(\mu, T, E_l, E_h, \epsilon) = \frac{2\epsilon}{h^3 c^2} \int_{E_l}^{E_h} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E - \mu_{e-h}}{\kappa T}\right) - 1} dE \quad (2)$$

分析极限效率的计算, 应将非辐射复合项包含在内。理想的光子选择率是假设吸收的光子是从紧接最低能级吸收的, 而不是从最低能级吸收的。在本分析中的大气质量数据, 是将入射源看做绝对黑体辐射, 式(1)中前两项可用文献[34]中的列表数据, 将太阳看成是 6000K 的绝对黑体。计算的结果如图 16 表示。对几种带隙不同的材料, 计算所得极限效率和电流密度由表 2 所示。

表 2 在设置带隙前提下计算含上下转换材料的光伏器件的理论效率值列表^[29]

优化 禁带宽度	转换效率		禁带宽度固定为 1.1eV	转换效率	
	6000K 黑体辐射	AM1.5G		6000K 黑体辐射	AM1.5G
单结电池	30.9%	33.2%	单结电池	30.0%	32.5%
E_g	1.3eV	1.2eV	E_g	1.1eV	1.1
$J(\text{cell})$	51.0	40.8	$J(\text{cell})$	61.3	42.2
上转换材料 应用于背电极	47.6%cf[1]	50.7%cf[4]	上转换材料 应用于背电极	36.6%	38.6%cf[4]
E_g	2.09eV	2.00eV	E_g	1.1eV	1.1eV
$E1$	0.98eV	0.94eV	$E1$	0.51eV	0.49eV
$E2$	1.44eV	1.39eV	$E2$	0.87eV	0.90eV
ΔE	0.33eV	0.34eV	ΔE	0.28eV	0.29eV
$J(\text{cell})$	44.5	32.0	$J(\text{cell})$	74.0	48.4
$J(\text{UC})$	22.8	17.2	$J(\text{UC})$	12.7	7.7
下转换材料 应用于前电极	36.7%cf[2]	37.9%	下转换材料 应用于前电极	36.6%cf[4]	37.7%
E_g	1.09	1.12	E_g	1.1eV	1.1eV
$J(\text{cell})$	74.8	47.8	$J(\text{cell})$	75.4	47.2
$J(\text{DC})$	19.6	9.9	$J(\text{DC})$	19.4	10.7

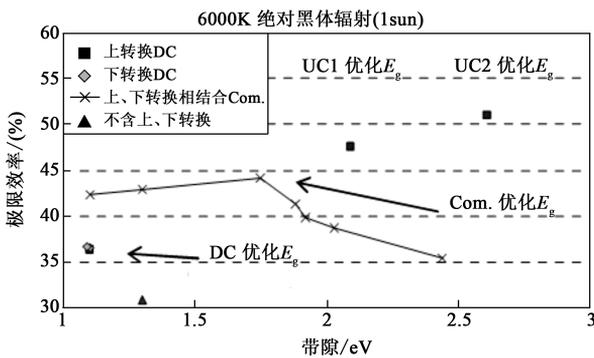


图 16 附加上、下光转换的光伏器件的极限效率的计算值^[29]

针对 E_g 为 1.1eV 计算的数据表明,如果能找到合适的能带匹配的上、下转换材料,对硅电池而言,光-光转换材料对提高效率的贡献几乎为 20%,是值得为之努力研究的途径。

2.3.2 纵向结构纳米太阳电池^[11]

当前常规电池结构采用平面结构,为了加大受光面,常需要形成表面的绒面结构,加大表面积,以便能最大限度地吸收太阳光能量^[12]。最近由一种以纳米尺度工程(Nano-scale engineering)的概念,发展出一种纵向结构的新型太阳电池,如图 17(a)所示。它在玻璃衬底上先形成公共金属底电极以及被 SiO_2 隔离成分立的作为接触电极的 n^+ 层,由此连续沉积出以柱状 n 型纳米线为中心(呈单晶特征)的辐射状 $nc\text{-Si}/a\text{-Si:H}/\text{ITO}$ 的纵向结。美国宾州大学的 Joan Redwing 提出的这种高占空比的异质结构,期望于 2010 年将电池效率提高到 15%。

Solasta 公司的 M. Naughton 提出以碳纳米管结

构/非晶硅吸收层/金属的纳米结构,形成纳米工程的太阳电池,它可以将光子与产生载流子的电子通道予以隔离以提高电池效率,图 17(b) 为已经生长的非晶硅薄膜体系的柱状纳米线的结构形状,预期效率可达 25%。而一种含有 CIGS/CdS/ZnO 的纳米线电池,预期电池效率达 30%,这种纳米线不仅为无机材料,也可为有机材料;而且可采用多种方法形成,开拓了其应用范围。这项研究刚刚开始,真正高的效率还没有见到。普遍认为通过将等离子体,三五族化合物量子阱和量子线应用于电池将有潜力提高电池效率。

3 结语

光伏作为未来能源主力,必须大幅降低成本才能得以生存,而提高转换效率是这场竞争中最具效力的关键。现有太阳电池技术,尤其是产业化技术,其潜能的挖掘显得很有限,需要创造新概念,引入新技术才能得以突破。一种带有 21 世纪特征的纳米技术,量子阱、量子线、量子点的新概念和其他新技术纷纷涌现,在这场革新运动中,担负着主力军的作用。但是如果仍然停留在借助微电子技术去开创新局面,是有着诸多困难的。我们需要在研究其原理的同时,开发低成本技术,才能走出真正的第三代电池的本意:低成本、绿色环保前提下的超高效率。

致谢 作者衷心感谢南开大学光电子所的郑新霞、纪伟伟、李杨等同学在资料收集上的大力帮助。

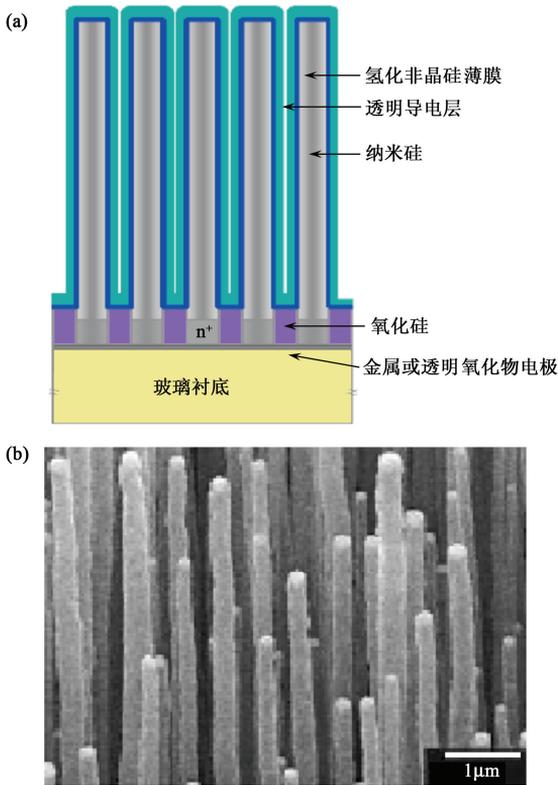


图 17 纵向纳米太阳能电池结构 (a)纵向结构示意图;(b)实际生长的柱状纳米线形貌^[11]

参考文献

[1] Pearson G L, Fuller C S. Proc. Inst. Radio Engrs., 42:760; Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L. J. Appl. Phys., 1954, 25:676

[2] Carlson D, Wronski C. Appl. Phys. Lett., 1976, 28:671

[3] Green, M A *et al.* Prog. Photovoltaics, 2007, 15:425

[4] Shockley W, Queisser H J. J. of Appl. Phys., 1961, 32:501

[5] King R. R. technology focus, 2008, 5:284

[6] Kadam A, Li L, Sheng S *et al.* Development of Highly Efficiency a-Si:H/ μ c-Si:H Tandem Thin Film Solar Cells on 5.7m² Size Glass Substrates, Proc. of 23rd Euro-PV Solar Energy Conference, 1—5 Sept. 2—8, Valencia, Spain

[7] McConnell R D, Matson R. “Next-Generation Photovoltaic Technologies in the United States”, 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition Paris France, 7—11 June 2004

[8] Green M. “SILICON BASED TANDEM AND HOT CARRIER CELLS”, Technical Digest of the International PVSEC-17, p. 10, Fukuoka, Japan, 2007

[9] Conibeer G, Ekins-Daukes N *et al.* Progress on Hot Carrier Cells”, Technical Digest of the International PVSEC-17, p. 295, Fukuoka, Japan, 2007

[10] Green M. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2001; 8:123—135

[11] Kevin B. Future Generation Photovoltaic Devices and Processes Selections, DOE Solar Energy Technology Program, USA, Thursday, November 8, 2007

[12] Krc J, Smole F, Topic M, J. Non-crystalline Solid, 2006, 352: 1892—1895; Oyama T, Kambe M, Taneda N *et al.*

Requirements for TCO Substrate in Si-based Thin Film Solar Cells-Toward Tandem”, Proc. MRS’2008, 1101-KK02-01

- [13] Green M A, Conibeer G, König D *et al.* Progress with All-Silicon Tandem Cells Based on Silicon Quantum Dots in a Dielectric Matrix, 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, September 2006
- [14] Jackson E. D. Proc. Conf. on the Use of Solar Energy, Tucson, Arizona, 1995, 122
- [15] Brown S. A, Green M. A. Prog. Photovoltaics, 2002, 10:299
- [16] Conibeer G. Materials today, 2007, Vol. 10(11):42; Cho E C, Park S. W, Hao X J *et al.* “Toward Silicon Quantum Dot Junction to Realize All-Silicon Tandem Solar Cells”, Proc. of 22nd European PSEC, P. 169, (2007), 3—7 Sept. 2007, Milan, Italy
- [17] Nozik A J. Physica E, 2002, 14:115
- [18] Ross R T, Nozik A J. J. Appl. Phys. 1982, 53:3813
- [19] Ekins-Daukes N J, Schmidt T W. “A Molecular Approach to the Intermediate Band Solar Cells”, Technical Digest of the International PVSEC-17, p. 528, Fukuoka, Japan, 2007
- [20] Kolodinski S, Werner J H, Wittchen T *et al.* Appl. Phys. Lett., 1993, 63:2405
- [21] Nozik A J. “Exciton Multiplication and Relaxation Dynamics in Quantum Dots: Applications to Ultra-High Efficiency Solar Photon Conversion”, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Volume 1, May 2006; 40—44
- [22] Wolf M, Brendel R, Queisser J H. J. Appl. Phys., 1998, 83:4213
- [23] Gandhi J, Clark K, Wiley P K. InAs Quantum Dots Based Solar Cell: Multi-Excitons, Photovoltaic Specialists Conference, 2008. PVSC’08, 33rd IEEE, 11—16 May, 2008, p. 1—4
- [24] Ellingson R J, Beard M C, Johnson J C *et al.* Nano Lett., 2005, 5:865
- [25] Queisser H *et al.* Max Planck Inst., Solar Energy Materials and Solar Cells, 41/42, 1996
- [26] Yasuhiko Takeda, Tadashi Ito, Tomoyoshi Motohiro *et al.* Solar energy conversion using temperature-controlled carriers. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, p. 187, 2007, Milan, Italy
- [27] Yu K M, Alberil K, Reichertz L A. “High mismatched semiconductor alloys for high-efficiency solar cells”, Proceedings of 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, p. 5, 2007, Milan, Italy
- [28] Shan W, Walukiewicz W *et al.* Phys. Rev. Lett., 1999, 82:1221
- [29] Green M A, Third Generation Photovoltaics, Berlin: Springer-Verlag,
- [30] Conibeer G, Shalav, A, Trupke T *et al.* Proc. Of MRS’2008, Vol. 1101-KK10-05
- [31] Shockley W, Queisser H. J. Appl. Phys., 1961, 32:510—519
- [32] Brown A. PhD Thesis, “Ultimate Efficiency Limits of Multiple Energy Threshold Photovoltaic Devices”, University of New South Wales, Sydney, Australia (2003)
- [33] Wuerfel P. J. of Phys. C, 1982, 15:3967
- [34] Bird R E, Riordan C. J. of climate and applied meteorology, 1986, 25:87