

新型高效太阳能电池研究进展^{*}

赵杰 曾一平[†]

(中国科学院半导体研究所 材料科学中心 北京 100083)

摘要 第三代太阳能电池以超高效率、薄膜化、低成本为主要目标,目前发展起来的有多结叠层太阳能电池、中间带太阳能电池、多激子产生太阳能电池、热载流子太阳能电池和热光伏太阳能电池等.文章简要介绍了以上几种新型太阳能电池的工作原理和最新进展,并对其发展前景作了分析和预测.

关键词 太阳能电池,多结叠层,量子点,中间带,多激子产生,热载流子,热光伏

Advances in novel high—efficiency solar cell research

ZHAO Jie ZENG Yi-Ping[†]

(Materials Science Center, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract A brief overview is presented of the operation principle and recent development of third generation photovoltaic devices, which are aiming at ultra—high efficiency, thin—film structure, and low cost. These solar cells include various types such as the multi—junction tandem, intermediate—band, multiple—exciton—generation, hot carrier and thermophotovoltaic cells. Their future prospects are predicted.

Keywords solar cell; multi—junction tandem; quantum dot; intermediate band; multiple exciton generation; hot carrier; thermophotovoltaic

1 引言

太阳能电池(solar cell, SC)是一种可以直接将太阳光转换成电能的光电器件,具有永久性、清洁性和灵活性三大优点.自从第一块硅单晶 p-n 结 SC 于 1954 年在贝尔实验室问世^[1],半个多世纪以来,人们对 SC 的研究经久不衰.迄今为止,已使用多种材料的单晶、多晶、无定形和薄膜形式制造出各种器件结构的太阳能电池.但研究人员对器件性能的优化以及新材料和新结构电池的探索时刻没有停止,并且一直受到人们的热切关注.

2001 年,Green^[2]提出把太阳能电池的发展过程划分为 3 个阶段,其中第一代体硅太阳能电池(单晶 Si 和多晶 Si)和第二代薄膜太阳能电池(非晶 Si, GaAs, CdTe, CIGS 等)都是单结电池,已基本实现了商品化.第三代太阳能电池除了继续保持薄膜化并采用丰富、无毒的原材料外,最大的特点就是具有更高的光电转换效率.如果我们取太阳表面温度为

6000K,电池温度为 300K,根据卡诺定理,可得电池能量转换的热力学极限效率为 95%;但是 Shockley 和 Queisser^[3]通过细致平衡极限原理计算得出,理想单结太阳能电池的效率是材料带隙能量(E_g)的函数,当 $E_g \approx 1.3\text{eV}$ 时,在 1sun 照射下的极限效率(也称 S-Q 极限)仅为 31%,全聚光(46200suns)下的极限效率为 40%.二者相差如此之大,原因是电池在吸收太阳光并转化成电能的过程中,各种方式导致的能量损失最终限制了它的效率.能量损失的内部原因主要有以下 3 方面:(1) 太阳光谱中能量($h\nu$)小于 E_g 的光子不能被吸收,从电池中透过;(2) 能量大于 E_g 的光子被吸收后激发出热载流子(电子和空穴),超过 E_g 的那部分能量($h\nu - E_g$)很快都以热能的形式释放掉了;(3) 光生载流子的辐射复合,所有太阳能电池在吸收太阳光的同时也向外辐射光.另外,在实际电池中由于结构设计和工艺

^{*} 国家自然科学基金(批准号:60876004)资助项目
2010—11—05 收到

[†] 通讯联系人. Email: ypzeng@semi.ac.cn

条件等外部因素的影响,还会产生一些损失机制使效率降低,例如表面反射、串联电阻、晶格缺陷等。

目前,单结 GaAs 薄膜电池的实验室纪录效率为 26.1%^[4],该值已接近于理论极限,但从太阳能利用率的角度来看还是比较低.为了研制高效太阳能电池技术,必须突破限制单结电池效率的主要束缚,也就是减小上述(1)和(2)两点造成的能量损失.近年来,研究者提出了一系列新型电池设计方案以超越 S-Q 极限,包括多结叠层电池、中间带电池、多激子产生电池、热载流子电池、热光伏电池等.本文简要回顾了各种新型太阳能电池的工作原理和最新研究进展,并指出了其下一步的发展趋势。

2 多结太阳能电池(MJSC)

提高电池效率的一种重要方法是采用多结(multi-junction, MJ)叠层结构,通常做法是将带隙不同的两个或多个子电池按带隙大小依次串联在一起.当太阳光入射时,高能量光子先被带隙大的子电池吸收,随后低能量光子再被带隙较窄的子电池吸收,依此类推.其实质相当于把太阳光谱分成了几段,各子电池吸收与它带隙最接近的那一段光.这样既增加了对低能量端光谱的吸收率,又降低了高能量光子的能量损失,提高电池效率的优势是很明显的。

在实际工艺中,制备 MJSC 需要从 3 个方面来考虑.首先,各子电池的带隙要满足电流匹配原则,因为带隙决定电流的大小,串联在一起的子电池如果各自产生的光电流不同,有效电流将以最小的光电流值为准.这暴露出叠层电池的一个缺点,即对太阳光谱的分布非常敏感.其次,不同材料间要有很好的晶格匹配度,失配过大必然会造成大量的缺陷复合中心.最后,子电池之间要通过超低阻方式连接,以减小电流损失.一种方法是采用多芯片机械叠加

技术,通过金属电极把独立制作的电池压焊在一起.该方法适用于大失配的材料体系,但因其成本高,可靠性和工艺兼容性差,制备的电池质量重、体积大,应用空间也相对狭小,所以不利于大规模推广.另一种则是所谓的单片集成式技术,使整个电池直接生长在一个衬底上,子电池由重掺杂的宽带隙隧道结相连,这是目前普遍应用的连接方式。

MJSC 的概念自提出以来,一直是人们研究的重要内容.有多篇文献计算了 MJSC 的理论极限效率,由于使用的计算模型、条件假设、太阳光谱和工作参数等有所不同,因而计算结果也略有差别,但基本一致^[5].当能隙实现最佳匹配,子电池数目为 2,3,4 时,在 1sun(或全聚光)照射下的极限效率分别为 43%(55%)、49%(63%)和 53%(68%),当结数无限增大时, MJSC 效率的理论极限值可达 68%(86%)^[6].

目前有两种材料体系的 MJSC 实现了商业化生产.其中,基于 III-V 族 GaInP/GaAs 单晶体系的 2 结和 3 结电池已广泛应用于太空领域,在标准测试条件下(AM1.5, 100mW/cm², 25°C)的实验室纪录效率分别为 32.3%和 35.8%,商业模组效率达到 29%(AM1.5 是一种太阳斜入式的测试标准,下同).表 1 给出了 MJSC 的最新纪录效率^[7].另外,用于改善电池性能和可靠性的非晶硅(a-Si)/微晶硅(nc-Si)系列 3 结电池的纪录效率达到 12.5%,模组效率为 10.4%.由此可见,多结电池要获得高效率应首选单晶材料.人们在研究 III-V 族 MJSC 的同时,也在寻找其他适合制备 MJSC 的新材料。

2.1 晶格常数为 5.7Å 的 III-V 族 MJSC

III-V 族 MJSC 是由晶格常数与 GaAs (5.653Å)接近的一系列半导体材料制成的.最初以 GaAs 单结电池为基础,演变出 Al_{0.4}Ga_{0.6}As/GaAs 双结电池,由于 AlGaAs/GaAs 界面复合率很高,导致电池的短路电流很难再提高.考虑到与 GaAs 晶

表 1 高效多结薄膜太阳能电池的最高转换效率表(测试条件:AM1.5G, 25°C)

电池结构	效率 η (%)	面积/cm ²	光强度/suns	开路电压 V _{oc} /V	短路电流密度 J _{sc} /(mA/cm ²)	填充因子 FF/(%)
GaInP/GaAs	30.3	4.0	1	2.488	14.22	85.6
	36.1±2.2	0.313	30	—	—	—
GaInP/GaInAs/Ge	32.0±1.5	3.989	1	2.622	14.37	85.0
	41.6±2.5	0.3174	364	—	—	—
GaInP/GaAs/InGaAs	35.8±1.5	0.880	1	3.012	13.9	85.3
	41.3±2.5	1.088	343	—	—	—

格匹配的 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 和 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 的带隙接近, 而且 GaInP/GaAs 的界面复合率是最低的^[8], 因此用 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 取代 $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ 制备出了更高效的双结电池^[9]. 随后, GaAs 衬底逐渐被价格便宜、机械强度更大的 Ge 衬底取代, 发展到今天, $\text{GaInP}/\text{GaInAs}/\text{Ge}$ 3 结电池已成为 III-V 族 MJSC 领域研究和生产的主流. 美国 Spectrolab 公司掌握着制造高效 $\text{GaInP}/\text{GaInAs}/\text{Ge}$ 3 结电池的最先进技术, 采用的是金属有机物化学气相外延 (MOVPE) 工艺, 衬底为 p- Ge . 2009 年, 该公司的 King 等^[10] 制备的 $\text{GaInP}/\text{GaInAs}/\text{Ge}$ 3 结电池的效率达到了 41.6% (AM1.5, 364suns), 这是迄今为止多结太阳能电池获得的最高效率.

另外一种研究非常热的 III-V 族 MJSC 是由美国国家可再生能源实验室 (NREL) 的 Geisz 等^[11] 提出的超薄型 $\text{InGaP}/\text{GaAs}/\text{InGaAs}$ 3 结电池, 他们也是采用 MOVPE 工艺, 但不同的是使用倒序生长法和 GaAs 衬底制作电池, 最后再把 GaAs 衬底腐蚀掉. 2008 年, Geisz 等^[12] 制备的电池效率为 40.8% (AM1.5, 326suns). 2010 年, 美国 Spire 公司的 Wojtczuk 等^[13] 报道称, 他们采用双面外延技术将 $\text{InGaP}/\text{GaAs}/\text{InGaAs}$ 3 结电池的效率提高到了 41.3% (AM1.5, 343suns).

III-V 族 MJSC 经过近 20 年的迅速发展, 纪录效率不断被刷新, 在空间电源应用领域已占据了绝对地位, 目前正在向聚光型技术、3 结以上电池和其他新型电池的研制等方向发展. 鉴于 III-V 族 MJSC 的制备技术已相当成熟, 而且相关的文献报道也很多, 这里不再作过多阐述.

2.2 晶格常数为 6.1Å 的 II-VI 与 III-V 族结合的 MJSC

2008 年, 美国亚利桑那州立大学的 Zhang 等^[14] 提出将晶格常数在 6.1Å 附近的 II-VI 和 III-V 族半导体化合物结合起来研制新型高效 MJSC 的新思路. 如图 1 所示, 很多重要的直接带隙半导体 (如 InAs , AlSb , GaSb , CdSe 和 ZnTe 等) 及其多元合金的晶格常数都在 6.1Å 附近, 而且带隙连续覆盖了从红外 (IR) 到紫外 (UV) 很宽的波段 (0.4—3.0eV). 若将这些晶格匹配的材料结合起来, 以 InAs 或 GaSb 为衬底, 理论上可以设计出对太阳光谱实现全吸收的超高效 MJSC. 他们提供了一个 6 结电池结构 (如图 2 所示), 各子电池的带隙完全满足电流匹配条件, 并用商业软件 Silvaco 对其可能达到的性能进行模拟. 结果表明, 若忽略隧道结和欧姆接触上的电压降, 电池在 AM0 (一种大气层外的测试标

准, 下同), 1sun 下的最大效率为 42%, 在 240suns 聚光下的最大效率可达 52%, 显示出该材料体系用于研制高效 MJSC 的巨大潜力. Zhang 等认为, 晶格匹配的材料体系使得表面和界面钝化变得容易, 并且多结电池的电流密度很小, II-VI 材料的稳定性不再是问题. 他们还对隧道结、欧姆接触和生长工艺的选择作了分析, 并报道了用分子束外延 (MBE) 工艺在 GaSb 和 InAs 衬底上生长高质量 ZnTe 薄膜和 $\text{ZnTe}/\text{ZnCdTe}$ 量子阱 (QWs) 材料的实验结果^[15], 进一步论证了这种新型 MJSC 结构的可行性.

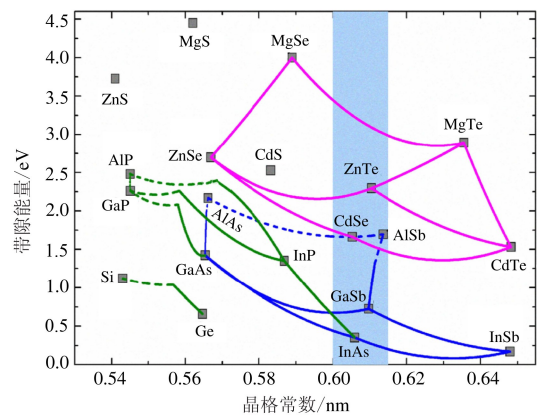


图 1 II-VI 与 III-V 族半导体材料的带隙能量与晶格常数关系图

ZnTe	子电池1, 2.27eV
$\text{Zn}_{0.18}\text{Cd}_{0.82}\text{Se}_{0.74}\text{Te}_{0.26}$	子电池2, 1.66eV
$\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{As}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$	子电池3, 1.30eV
$\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$	子电池4, 1.02eV
$\text{Al}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{As}_{0.01}\text{Sb}_{0.99}$	子电池5, 0.79eV
$\text{Ga}_{0.65}\text{In}_{0.35}\text{As}_{0.32}\text{Sb}_{0.68}$	子电池6, 0.52eV
GaSb 衬底	

图 2 晶格匹配的 6 结太阳能电池的结构示意图

2009 年, Zhang 等^[16] 报道了新的实验结果. 他们采用 MBE 工艺在 p- GaSb 衬底上成功地制作出 n- $\text{CdSe}/\text{p-ZnTe}$ 异质结薄膜太阳能电池, 因没有沉积窗口层和减反射膜 (ARC), 电池性能较差, 开路电压 $V_{oc} = 0.4\text{V}$, 填充因子 $FF = 53\%$. 2010 年, Tanaka 等^[17] 使用热扩散法将 Al 掺入 p- ZnTe 衬底中, 制备了 ZnTe 同质结太阳能电池, 最好的性能参数为 $V_{oc} = 0.9\text{V}$, $J_{sc} = 1.76\text{mA}/\text{cm}^2$, $FF = 49\%$, 效率 $\eta = 0.78\%$ (AM1.5G, 1sun). 分析表明, 提高 Al 扩散层的质量并降低其厚度, 可以进一步提高电池性能. 该方法对采用外延工艺制备 MJSC 中的 ZnTe 顶电池具有参考意义.

用晶格常数为 6.1\AA 的材料体系研制新型高效 MJSC 是一项非常有吸引力的工作, 拥有巨大的发展潜力, 但是也存在一些困难有待解决. 比如 II-VI 族材料的掺杂问题, 因为 II-VI 族半导体的电负性大, 通常只能得到其 n 型或 p 型材料, 较难实现高浓度的两性掺杂; 此外还有四元合金组分的精确控制等问题. 随着这些技术难题的攻克, 器件的研制工作将会迈上一个新台阶.

3 量子点太阳能电池(QDSC)

量子点 (quantum dot, QD) 是指尺寸在几十纳米范围内的纳米晶粒, 电子被约束在三维势阱中, 其运动在各个方向都是量子化的, 因而形成类似于原子内的分裂能级结构, 所以 QDs 也被称为人造原子. 最初提出 QDSC 的概念, 是考虑到 QWs, QDs 等低维结构在改善激光器、发光二极管及光电探测器等器件性能方面的成功应用. 与传统的体材料相比, QDs 的基本优势在于: 通过共振隧穿效应, 能提高电池对光生载流子的收集率, 从而增大光电流; 通过调节量子点的尺寸和形状, 可以优化量子化能级与太阳光谱的匹配度. 近年来, 随着各种新概念太阳能电池的提出, 人们认为 QDs 结构具有的物理特征使其有望在某些新型电池的制备中得到重要应用.

3.1 量子点中间带太阳能电池(QD-IBSC)

中间带 (intermediate band, IB) 太阳能电池是基于中间带材料的概念而提出的. 传统半导体的禁带中不存在能带, 实验证实通过一些方法可以在禁带中形成中间能带 (或能级), 例如在半导体中掺入过渡金属^[18] 或嵌入致密的 QDs 阵列^[19]. 图 3 所示为 IB 材料的能带结构^[19], 当光照射时, 电子可以吸收一个高能光子直接从价带 (VB) 跃迁到导带 (CB), 也可以分别吸收两个低能光子从 VB 经由 IB 再进入 CB 中. 可见 IB 起到了电子的跳板或台阶的作用, 能增加材料对长波段光子的吸收.

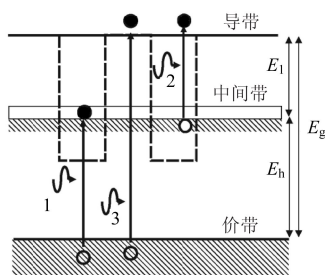


图 3 中间带材料的能带结构及电子跃迁示意图

制造 IBSC 需要把 IB 材料夹在传统的 p 型和 n 型半导体之间, 使其与电极隔开. 这样在电子从导带被提取到 n 区, 空穴从价带被提取到 p 区时, 载流子不会通过中间带被收集. 因此, IB 在提高电池 J_{sc} 的同时不会降低 V_{oc} , V_{oc} 仍由主体材料的带隙决定. 此外还有一些其他要求, 首先, 中间带必须是辐射复合中心, 以减少热损失; 其次, 为了使电子顺利地通过 IB 跃迁, IB 还应当是部分填满的 (可通过掺杂获得); 最后, 各带间跃迁的光吸收系数是有选择性的, 满足 VB 到 CB 的吸收系数最大, IB 到 CB 的吸收系数最小. Luque 和 Marti^[20] 根据理论计算指出, 当各带隙达到最优化值, 即 $E_l = 0.71\text{eV}$, $E_h = 1.24\text{eV}$, $E_g = 1.95\text{eV}$ 时 (见图 3), IBSC 在 1sun 和全聚光条件下的极限效率分别为 46% 与 63.2%, 这个值甚至超过了普通双结串联电池的效率 (43% 与 55.4%). 主要原因是 IBSC 不受电流匹配的限制, 而在多结电池中, 各子电池串联在一起, 使得总电流以最小电流为准.

制备 QD-IBSC 是目前非常活跃的一个研究领域. 当在主体材料中周期性地插入多层 QDs 后, 致密的 QDs 会使电子运动共有化, 载流子在垂直方向的强耦合作用使分裂的能级连在一起, 从而形成 IB. Martí 等^[21] 制作了第一个 InAs/GaAs QD-IBSC 原型器件. 势垒和量子点材料分别为 GaAs 和 InAs, InAs (Si δ 掺杂) QDs 共 10 个周期. 他们测试了电池在光照下的 $I-V$ 特性, 同时与一个具有相同基本结构但没有插入多层 InAs QDs 的 GaAs 参考电池进行比较, 发现插入 QDs 后的电池效率反而降低了. 分析可能的原因是: InAs/GaAs 系统形成的 IB 与 CB 的差值约为 0.2eV, 远小于其理论带隙优化值 (0.71eV); 量子点密度低、层数少导致其处在 pn 结的空间电荷区, 使中间带失效; 量子点有序性差, 不利于光吸收; QDs 中的缺陷使其自身成为非辐射复合中心. 后续的研究表明, 当量子点层数增加到 10 层以上时, 应力不断积累, 使得上层发射区材料中出现缺陷, 从而导致器件性能下降^[22]. Laghumavarapu 等^[23] 尝试在 GaAs 浸润层中加入 GaP 应变补偿层来缓解 InAs 量子点中的应力, 发现具有应变层的量子点电池与没有应变层相比, J_{sc} 与 V_{oc} 均有明显提高. Zhou 等^[24] 研究了 MBE 工艺参数对 InAs QDs 密度的影响, 发现在中等温度区间和小的 As/In 束流比条件下能得到密度高、均匀性好的 QDs, 他们用优化生长的 5 个周期的 InAs QDs 插入本征区制作 InAs/GaAs QDs 太阳能电池, 测试表明, 插入 QDs 后的电池在长波范围的光谱响应明显增强, 但在短波区的光谱响应却减弱了, 其原因还

是应力积累导致上层材料的质量下降。

理论上 QD-IBSC 的 V_{oc} 取决于主体材料的带隙, 与插入 QDs 无关, 但实验上却发现插入 QDs 后的电池的 V_{oc} 明显减小(通常会有 40% 以上的下降)。2010 年, Zhou 等^[25] 发现在电池的 n 区(或 p 区)插入 QDs 后, 能保持 V_{oc} 比参考电池只小 20mV(或 30mV), 但缺陷的增加使 J_{sc} 下降更多, 致使电池效率从 7.2% 降到 4.1%。Guimard 等^[26] 分析了 InAs QDs 的基态能级(E_{GS})对电池性能的影响, 证明 E_{GS} 与电池的 V_{oc} 有关系。当 QDs 尺寸较小(高 4nm)时, 其 E_{GS} 较大, 电池的 $V_{oc}=870\text{mV}$, $J_{sc}=18.4\text{mA}/\text{cm}^2$, $\eta=13.0\%$; 对于没有 QDs 的电池, $V_{oc}=912\text{mV}$, $J_{sc}=18.3\text{mA}/\text{cm}^2$, $\eta=13.7\%$, 说明使用小尺寸 QDs 既能得到大 J_{sc} , 又不会使 V_{oc} 明显减小。而用大尺寸(高 9nm)QDs 制备的电池, V_{oc} 仅为 568mV, $J_{sc}=18.7\text{mA}/\text{cm}^2$, $\eta=7.6\%$ 。他们认为, 低的 E_{GS} 会减小材料系统的有效带隙, 使 V_{oc} 下降。

在理论方面, 为了防止 GaAs 中的光生载流子被 QDs 俘获并复合掉, Wei 等^[27] 建议用上下两层势垒更高的 AlGaAs“栅栏”把 InAs 量子点围起来, 以阻碍 GaAs 中的载流子进入量子点中。理论预言在 1sun 光照条件下, 10—20 层 InAs QDs 就可以使电池的效率高达 45%。但 Franceschetti 等^[28] 认为上述方法不可行, 原因是 AlGaAs 栅栏将会扩展到整个器件中, 从而阻碍载流子向电极的输运, 并且对 QDs 中载流子的提取也不利。他们提出了一种新的设计思路, 即采用反常 I 型能带结构(与通常的 I 型能带排列相反)作 QDs 中间带材料, 这里主体材料的带隙被 QDs 的带隙夹在中间, 目的在于有效地把 QDs 中的光生电子—空穴对注入到主体材料中, 防止其通过 IB 复合, QDs 可能成为散射中心, 但它们的影响会随缺陷和界面态的减少而降低。Gorji 等^[29] 设计了一种新的 InGaN/GaN QDs 电池结构, 并计算了载流子复合寿命(τ_r)和 InGaN QDs 层数对电池性能的影响, 当 τ_r 从 1ps 延长到 100ps 时, 电池的 J_{sc} 从 28.5 mA/cm² 增加到 43.3mA/cm², QDs 层数为 8 时, 电池最大效率为 28.3%, 而没有量子点时的最大效率为 16.1%。

3.2 量子点多激子产生太阳能电池(QD-MEGSC)

碰撞电离(impact ionization, II)是指处于高能态的电子通过与晶格碰撞把多余能量释放掉, 从而激发出第二个或更多个电子—空穴对, 故称为多激子产生(multiple exciton generation, MEG), 它是俄歇复合的逆过程。通常电子的有效质量比空穴的有

效质量小很多, 因此其冷却过程相对慢得多, 碰撞电离主要发生在高能电子和晶格之间。显然, 如果在电池材料中能发生有效的碰撞电离, 热载流子的多余能量就不会白白损失, 而是激发出更多的电子—空穴对使光电流增大, 从而大大提高电池效率。实现 MEG 的条件是: 碰撞电离速度要大于热载流子冷却速度和其他复合过程的速度; 有强的光吸收, 能产生大量热电子; 电子的动能至少是材料带隙的 2 倍。在体材料中, 热电子的冷却速度非常快, 碰撞粒子还需同时满足能量和动量守恒, 因此仅能观测到很低的碰撞电离效率^[30]。而在 QDs 中该效率将得到明显提高, 原因是分裂能级结构延长了热载流子的冷却时间, 尤其是当载流子的势垒限制空间与其体材料的德布罗意波长可比拟或更小时, 热载流子的冷却速度会显著下降; 而且, 对于在三维方向均受限制的载流子, 动量不再是一个好量子数, 碰撞不需要满足动量守恒。图 4 为 QDs 中电子的碰撞电离 MEG 过程示意图^[31]。

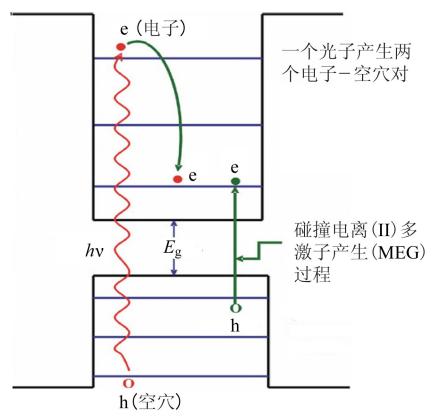


图 4 量子点中碰撞电离多激子产生过程

QDs 材料中的碰撞电离 MEG 过程已得到实验证实。2004 年, Schaller 和 Klimov^[32] 首次报道了 PbSe 纳米晶 QDs 中的 MEG 现象。PbSe 是一种 IV-VI 族半导体, 其体材料的 $E_g=0.29\text{eV}$, 根据量子尺寸限制效应, 调节晶粒的尺寸可以使 E_g 在 0.32—1.3eV 之间变化。他们用最大能量为 3.10eV 的光, 激发直径在 4—6nm 范围内(E_g 为 0.81—0.94eV)的 PbSe QDs 时发现, 当 $h\nu/E_g \geq 2.9$ 时, 光子的量子产额迅速增大, 当 $h\nu/E_g=3.8$ 时, 量子产额为 218%, 这说明有些被吸收的光子产生了 2 个甚至 3 个激子。2005 年, 该研究小组在 CdSe QDs 中也观测到了碰撞电离引起的 MEG 现象(能量阈值 $E_{th}=2.5E_g$), 从而证明了该现象在半导体 QDs 中的普遍性^[33]。另外, 美国 NREL 的 Nozik 等^[34,35] 研

究了 PbS 和 PbTe 的胶体 QDs 中量子产额随 $h\nu/E_g$ 的变化关系. 迄今为止, 除上述 4 种半导体外, 还在 InAs 和 Si 的 QDs 中观测到了高效的 MEG 现象^[36,37].

文献[35]计算了以纳米晶 QDs 作吸收层的单一带隙 MEGSC 在全聚光条件下的转换效率 η 与 E_g , 碰撞电离效率(η_{ii})及 E_{th} 之间的关系. 结果表明, 随 η_{ii} 的增大, 转换效率 η 也增大, 同时最优化 E_g 向低能方向移动; E_{th} 越小(最小为 $2E_g$), 则 η 越大. 计算得出, 当 $E_g = 0.8\text{eV}$, $\eta_{ii} = 100\%$, $E_{th} = 2E_g$ 时, 电池将达到极限效率 60.3%. Hanna 和 Nozik^[38]用细致平衡模型计算得到, 单结 QD-MEGSC 在 1sun 下的极限效率为 44.4%, 对应的 $E_g = 0.7\text{eV}$. 由以上结论可知, MEGSC 材料的最佳 E_g 在 0.8eV 左右, 因此体材料带隙较宽的 CdSe (1.7eV) 和 Si (1.12eV) 不是理想的选择, 而带隙在 0.3—0.4eV 之间的 PbS, PbSe, PbTe 和 InAs 应作为首选材料. 为了利用 QDs 的特性提高太阳能电池效率, Nozik^[39]曾提出 3 种不同的结构设计, 分别为以 QDs 为吸收层的 p-i-n 电池, QDs 敏化太阳能电池, 即在染料敏化电池中用 QDs 取代染料分子作 TiO₂ 层的敏化剂^[40], 还有一种是把 QDs 阵列与有机聚合物结合起来, 形成无机/有机半导体太阳能电池^[41].

3.3 QDSC 的发展趋势

基于 QDs 纳米结构的新型太阳能电池主要有上述两种, 即 QD-IBSC 和 QD-MEGSC, 它们均通过提高电池的短路电流来提高转换效率. 但二者的理论基础不同, 前者是依靠 QDs 阵列在主体材料中产生的 IB 增加对低能光子的吸收; 而后者则是通过 QDs 中热载流子的碰撞电离 MEG 提高对高能光子的利用率. 这两种电池的理论极限效率都很高 (45%, 1sun 光照条件下), 而且各自存在的基本要素已得到实验证实, 但是, 目前制备的 QDSC 的效率还远远没有达到预期目标.

对 QD-IBSC 而言, 研究最多的是 InAs/GaAs QDs 电池, 这个材料体系主要的问题是能带结构与理想情况相差甚大; 其次是实际电池的效率比期望值低得多, 具体表现在 J_{sc} 增加不大, V_{oc} 反而有所降低. 针对以上问题, 改进 QD-IBSC 的性能需从以下 3 方面入手: 第一, 寻找满足最佳带隙分配的新的 QD/势垒层材料组合, Zunger^[42]等经过计算, 建议尝试 InAs/InP 和 GaSb/GaAs 材料体系; 第二, 在平衡应力生长技术的基础上增加 QDs 层数以提高光吸收; 第三, 采用带隙更大的势垒层抵消 QDs 引

起的有效带隙的窄化^[43].

QDs 中的 MEG 现象已经在多种材料中被证实, 而且理论上给出了制作 MEGSC 所需材料的最佳带隙值. 但在电池中还没有发现明显的 MEG 过程对光电流的贡献, 而利用 QDs 结构研制的 QDs 敏化太阳能电池和 QDs/聚合物太阳能电池的效率还比较低 (<5%). 我们认为, 当前的工作重点是在现有材料基础上, 选择碰撞电离能量阈值低的半导体 QDs 作吸收层来研制 p-i-n 结构 MEGSC, 并通过对电池性能表征和理论分析, 来改进结构设计和工艺参数, 从而加快其走向实用化的步伐.

制备 QDSC 在材料生长方面还有一定的技术难度. 例如生长的 QDs 要有一定的尺寸, 而且需要其密度高、均匀性好、排列规则, 还有在多层结构中如何减小界面态和应力积累形成的缺陷等. 即便有合适的材料体系, 这些要求对生长工艺而言仍是相当严格的. 所以要制作高效率的 QDSC, 还需要在材料制备技术上不断的探索和研究.

4 其他新型太阳能电池

4.1 热载流子太阳能电池 (HCSC)

热载流子 (hot carrier, HC) 冷却造成的能量损失是限制单结电池效率的一个重要因素. 减小这部分损失的方法有两种: 一是前面讲到的碰撞电离 MEG; 另一个是在热载流子冷却之前将其收集到电池两端, 从而增加 V_{oc} , 这就是 HCSC 的基本思想. 理论计算表明, HCSC 电池在全聚光下的极限效率为 85%, 在 1sun 下的极限效率为 52%^[44]. 实现 HCSC 要求热载流子的收集速度比其冷却速度快. 这可以从两方面入手: 通过提高材料迁移率并减小传输距离来缩短收集时间; 或者想办法延长热载流子的冷却时间. 如前所述, 量子化的能级有助于减慢热载流子的冷却速度, 所以 QWs, QDs 和超晶格等低维结构已被广泛用于研究光生载流子的冷却动力学过程^[45,46]. 另外, 强光注入也有利于增加载流子的冷却时间, 这在实验中已得到证实^[47].

4.2 热光伏太阳能电池 (TPVSC)

在热光伏 (thermophotovoltaic, TPV) 光电转换系统中, 太阳光不是直接照射到电池表面, 而是照到一个中间吸收/发射体上, 如图 5 所示^[48], 这个吸收/发射体被加热后, 再以特定波长辐射到电池表面, 产生电能. TPV 电池的优势在于能避免普通单结电池中的能量损失. 若在发射体和电池之间插入

一个滤波片,只允许能量略大于电池材料禁带的光子通过,则低能量和高能量光子都被反射回发射体.或者通过电池背面的反射镜将低能量光子送回给发射体,甚至连电池本身的辐射复合都可以被发射体吸收后再利用.

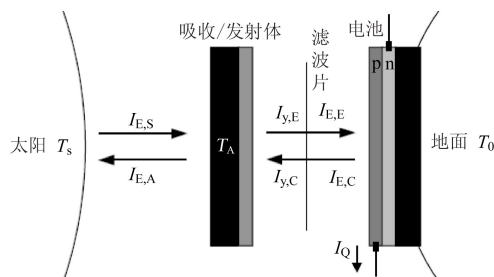


图5 TPV 太阳能电池的工作原理图(其中 T_s, T_A, T_0 分别为太阳、吸收体和地面(或电池)的温度. $I_{E,S}, I_{E,A}, I_{E,E}, I_{E,C}$ 分别为太阳、吸收体、发射体、电池的能量流密度. $I_{y,E}, I_{y,C}$ 分别为发射体、电池的粒子流密度. I_Q 为电池的输出电流)

Harder 和 Würfel^[48] 用细致平衡理论计算了 TPVSC 的极限效率,结果与 HCSC 的极限效率几乎相同.在全聚光条件下,当发射体的工作温度为 2544K 时,电池的极限效率为 85%;在 1sun 光照条件下,发射体的温度为 865K 时,电池的极限效率达到 54%.在大多数情况下,发射体的温度在 1100—1500K 之间,对应辐射波长为 1.9—2.6 μm ,因此制备 TPVSC 应选窄带隙(0.5—0.6eV)的半导体材料.近几年,基于 InP 和 GaSb 的 TPVSC(如 GaInAs, GaAsInSb 等)取得了迅速发展^[49—51].

5 结束语

第三代太阳能电池具有薄膜化、低成本、超高效率等突出优点,是当前光伏应用领域重要的发展方向.其中,III-V 族 MJSC 近年来获得了迅速发展,3 结 GaInP/GaInAs/Ge 电池的纪录效率达到了 41.6%,其商业化产品在空间电源应用中占据着主要地位.为了进一步降低成本,提高效率,III-V 族 MJSC 正在向聚光型、3 结以上电池、其他新型太阳能电池等方向发展.由于晶格常数在 6.1 \AA 附近的 II-VI 和 III-V 族半导体化合物及多元合金的带隙连续覆盖了从红外到紫外(0.4—3.0eV)几乎整个太阳光谱,所以近几年来,人们提出将它应用于研制新型高效 MJSC,理论上已设计出几种多结电池的结构方案,II-VI 族单结电池的研制也取得了成功.QDSC 是当前一个非常活跃的研究方向,与普通单结甚至多结电池相比,QDSC 在成本和效率方面均

表现出巨大的优势.关于 QDs IB 材料及 MEG 的实验研究已取得重要进展,QDs 材料及电池的性能正在不断改进.此外,有关 HCSC 和 TPVSC 的研究也在积极开展中.可以预见,随着工艺条件的改善和理论研究的深入,新型高效太阳能电池的研制必将获得成功,应用领域也会变得更加广阔.

参考文献

- [1] Pfann W G, Roosbroeck W V. J. Appl. Phys., 1954, 25: 1422
- [2] Martin A G, Prog. Photovolt: Res. Appl., 2001, 9: 123
- [3] Shockley W, Queisser H J. J. Appl. Phys., 1961, 32: 510
- [4] Bauhuis G J, Mulder P, Haverkamp E J *et al.* Sol. Energ. Mat. Sol. C., 2009, 93: 1488
- [5] Kurtz Sarah, Myers Daryl, McMahon W E *et al.* Prog. Photovolt: Res. Appl., 2008, 16: 537
- [6] Alexis De Vos, J. Phys. D: Appl. Phys., 1980, 13: 839
- [7] Martin A G, Keith E, Yoshihiro H *et al.* Prog. Photovolt: Res. Appl., 2010, 18: 346
- [8] Olson J M, Ahrenkiel R K, Dunlavy D J *et al.* Appl. Phys. Lett., 1989, 55(12): 1208
- [10] King R R, Boca A, Hong W *et al.* Band-gap-engineered architectures for high-efficiency multijunction concentrator solar cells. In: The 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Hamburg, Germany, 2009. 21
- [11] Geisz J, Kurtz S, Wanlass M W *et al.* Appl. Phys. Lett., 2007, 91: 023502
- [12] Geisz J F, Friedman D J, Ward J S *et al.* Appl. Phys. Lett., 2008, 93: 123505
- [13] Wojtczuk S, Chiu P, Zhang X *et al.* InGaP/GaAs/InGaAs 41% concentrator cells using Bi-facial epigrowth. In: 35th IEEE PVSC. Honolulu, 2010. 001259
- [14] Zhang Y-H, Wu S-N, Ding D *et al.* A proposal of monolithically integrated multijunction solar cells using lattice-matched II/VI and III/V semiconductors. In: 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference. San Diego, 2008. 1
- [15] Wang S, Liu X, Ding D *et al.* Lattice-matched ZnTe and CdZnTe/ZnTe heterostructures grown on GaSb for multijunction solar cell applications. In: 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference. San Diego, 2008. 1
- [16] Wang S, Ding D, Scott R *et al.* CdSe/ZnTe heterojunction solar cells grown on GaSb. In: 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Philadelphia, 2009. 001654
- [17] Tanaka T, Yu K M, Stone P R *et al.* J. Appl. Phys., 2010, 108: 024502
- [18] Tablero C. Phys. Rev. B, 2005, 72: 035213
- [19] Martí A, Antolin E, Stanley C R *et al.* Phys. Rev. Lett., 2006, 97: 247701
- [20] Luque A, Martí A. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 5014
- [21] Martí A, Loópez N, Antolin E *et al.* Thin Solid Films, 2006, 638: 511
- [22] Martí A, Loópez N, Antolin E *et al.* Appl. Phys. Lett.,

- 2007, 90:233510
- [23] Laghumavarapu R B, El-Emawy M, Nuntawong N *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2007, 91:243115
- [24] Zhou D, Sharma G, Thomassen S F *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2010, 96:061913
- [25] Zhou D, Vullum P E, Sharma G *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2010, 96:083108
- [26] Guimard D, Morihara R, Bordel D *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2010, 96:203507
- [27] Wei G, Forrest S R. Nano Lett. ,2007, 7:218
- [28] Franceschetti A, Lany S, Bester G. Physica E, 2008, 41:15
- [29] Gorji N E, Movla H, Sohrabi F *et al.* Physica E, 2010, 42: 2353
- [30] Califano M, Zunger A, Franceschetti A. Appl. Phys. Lett. , 2004, 84:2409
- [31] Nozik A J. Chem. Phys. Lett. ,2008, 457:3
- [32] Schaller R D, Klimov V I. Phys. Rev. Lett. ,2004, 92: 186601
- [33] Schaller R D, Petruska M A, Klimov V I. Appl. Phys. Lett. ,2005, 87:253102
- [34] Ellingson R J, Bead M C, Johnson J C *et al.* Nano Lett. , 2005, 5:865
- [35] Murphy J E, Beard M C, Norman A G *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,2006, 128:3241
- [36] Schaller R D, Pietryga J M, Klimov V I. Nano Lett. ,2007, 7: 3469
- [37] Beard M C, Knutsen K P, Yu P *et al.* Nano Lett. ,2007, 7: 2506
- [38] Hanna M C, Nozik A J. J. Appl. Phys. , 2006, 100: 074510
- [39] Nozik A J. Physica E, 2002, 14: 115
- [40] Chang C-H, Lee Y-L. Appl. Phys. Lett. ,2007, 91:053503
- [41] Nadarajah A, Word R C, VanSant K *et al.* Phys. Stat. Sol. (b),2008, 245:1834
- [42] Zunger A, Franceschetti A, Luo J-W *et al.* Understanding the physics of Carrier-Multiplication and intermediate-band solar cells based on nanostructures ——What is going on? In: 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Philadelphia, 2009. 000322
- [43] Luque A, Martí A. Adv. Mater. , 2010, 22:160
- [44] Würfel P. Sol. Energ. Mat. Sol. C. , 1997, 46:43
- [45] O'Dwyer M F, Humphrey T E, Lewis R A *et al.* Microelectron. J. , 2008,39: 656
- [46] Conibeer G J, König D, Green M A *et al.* Thin Solid Films, 2008, 516:6948
- [47] Rosenwaks Y, Hanna M C, Levi D H *et al.* Phys. Rev. B, 1993, 48:14675
- [48] Harder N-P, Würfel P. Semicond. Sci. Technol. ,2003, 18: S151
- [49] Mauk M G, Andreev V M. Semicond. Sci. Technol. ,2003, 18:S191
- [50] Wang C A, Huang R K, Shiau D A *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2003, 83:1286
- [51] Cederberg J G, Blaich J D, Girard G R *et al.* J. Crystal Growth,2008,310:3453