

1 绪 论

1.1 清洁、新型能源——太阳能

太阳能是一种原始的基本能源。从人类开始食用植物充饥，到开采煤炭、天然气等生产能源动力，太阳能就与人们的生活息息相关，并给予人们无限的光明和热量。

依据能源消耗对环境的影响分类，太阳能属于清洁能源；按使用类型分类，太阳能属于新型能源。作为一种清洁、新型能源，太阳能具有自身独特的属性：

(1) 供给量庞大性^[1]。太阳能源于太阳内部高温、高压、高密度状态下的热核反应，每年辐射至地球表面的能量约为 5.52×10^{21} J，除去被云层及大气层发射到宇宙中的约 30%，世界上地球接收的能量约为 3.86×10^{21} J，这相当于燃烧 9.22×10^{21} t 石油所产生的能量。虽然太阳能源自自身能量的消耗，其反应可以维持几十亿甚至上百亿年，但相对于地球本身约四十五亿年的历史，这个时限对于人类而言可算是无限的。同时，太阳能会引起水体流动，形成水力发电；会引起大气循环，形成风力发电；此外，全世界每年消耗约 120 亿吨石油当量的能源，其中 80% 来源于化石能源，而这些化石能源都是几亿年前吸收太阳光后生长、进化最终形成的能源，是太古时代贮存至今的太阳能。从这个角度来看，人类使用的各种能源都来源于太阳能。由此可见太阳能庞大的供给量。

(2) 分布普遍性^[2]。有阳光存在的地方便有太阳能资源。虽然太阳能的分布会受到气候、纬度、海拔因素的影响，但相对于其他能源，地球上大部分地区都存在着太阳能资源，并且在一定程度上可以就地取用，无需运输，对解决偏远地区的供能问题有极大的优越性。

(3) 使用清洁、安全性。煤炭、石油等常规能源在使用过程中会释放出烟尘、 SO_x 、 NO_x 等有害物质和 CO_2 ，给环境造成负担，导致温室效应等，同时还会危害人类健康。而太阳能在利用过程中，耗用阳光辐射，因此具有清洁、环保特性。同时相比核能更具安全性，是人类理想的能源。

(4) 经济可行性。一方面，太阳能取之不尽，接收、利用太阳能不需付出任何“税”，可随地取用；另一方面，太阳能光伏发电的成本逐年降低，与其他能源的发电成本差距逐渐缩小。依据可再生能源机构（IRENA）2015 年 6 月 15 日发布的报告显示^[3]，预计到 2025 年，太阳能光伏的平均发电成本可比 2015 年

降低 59%。预计 2025 年，全球太阳能光伏发电平均成本约为 5~6 美分/度电。

基于上述优异属性，太阳能成为传统石化能源的理想替代品。图 1.1 显示了核能、风能、生物能、太阳能等多种能源所占比例和发展趋势。由图 1.1 可以看出，近期内石油、煤炭等传统石化能源的地位不可撼动，但是随着其储量的日益枯竭，新能源的开发、使用量逐年增加，具有清洁、环保、供给丰富等优点的太阳能，预计将会占据未来能源的主体地位。

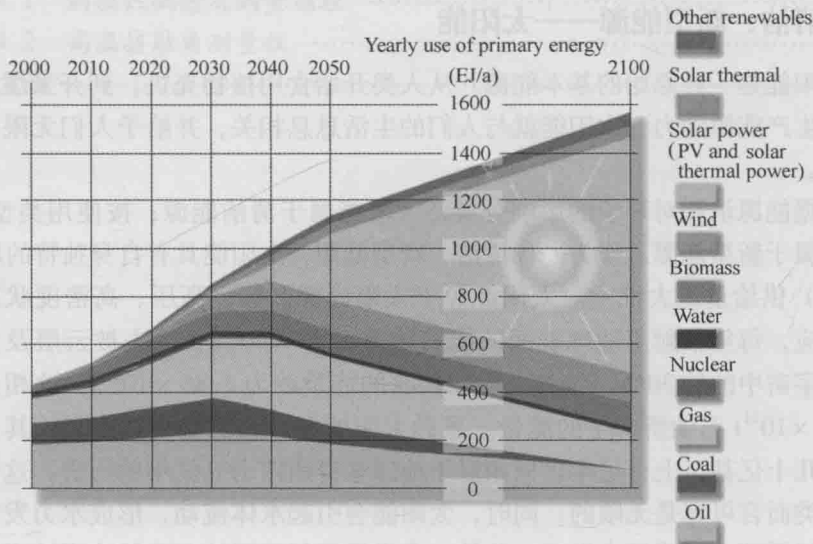


图 1.1 世界能源结构^[4]

1.2 我国太阳能资源分布情况^[5,6]

我国地处北半球欧亚大陆的东部，主要处于温带和亚热带，幅员辽阔，具有十分丰富的太阳能资源。

从全国太阳年辐射总量的分布来看，西藏、青海、新疆、内蒙古南部、山西、陕西北部、河北、山东、辽宁、吉林西部、云南中部和西南部、广东东南部、福建东南部、海南岛东部和西部以及台湾的西南部等广大地区的太阳辐射总量很大。其中，太阳辐射总量最大为青藏高原地区，太阳辐射总量最小为四川和贵州两省。我国太阳能资源分布的主要特点为太阳辐射总量的高值中心和低值中心都处在北纬 22°~35°；太阳辐射总量，西部地区高于东部地区，除西藏和新疆地区之外，基本上是南部低于北部；由于南方多数地区云、雾、雨多，在北纬 30°~40°地区，太阳辐射总量的分布情况与一般的太阳能随纬度而变化的规律相反，太阳能不是随着纬度的增加而减少，而是随着纬度的增加而增加。依据接受

太阳能辐射量大小, 全国大致上可分为 5 类地区^[2], 见表 1.1。其中, 一、二、三类地区的年日照时数大于 2000h, 辐射总量高于 5852MJ/cm², 是我国太阳能资源丰富或较丰富的地区, 面积约占全国总面积的 2/3 以上, 具有利用太阳能的良好条件; 四、五类地区的太阳能资源条件较差, 但仍具有一定的利用价值^[7]。

表 1.1 中国太阳能资源及其分布状况^[8]

区域划分	一类地区	二类地区	三类地区	四类地区	五类地区
年总辐射量 (MJ/cm ²)	6700 ~ 8370	5860 ~ 6700	5020 ~ 5860	4190 ~ 5020	3350 ~ 4190
日照时间/h	3200 ~ 3300	3000 ~ 3200	2200 ~ 3000	1400 ~ 2200	1000 ~ 1400
地域	青藏高原、甘肃北部、宁夏北部和新疆南部等地	河北西北部、山西北部、内蒙古南部、宁夏南部、甘肃中部和青海东部等地	山东、河南、河北东南部、山西南部、吉林、辽宁、云南、陕西北部、广东南部、福建南部、江苏北部、安徽北部等地	长江中下游、福建、浙江和广东部分地区	四川、贵州两省
特点	太阳能资源最丰富的地区。特别是西藏, 太阳辐射总量最高值达 9210 MJ/(m ² · a), 仅次于撒哈拉大沙漠, 居世界第二位	太阳能资源较丰富区	太阳能资源中等区, 面积较大, 具有利用太阳能的良好条件	春夏多阴雨, 秋冬季太阳能资源还可以	太阳能资源最少的地区, 仍有一定利用价值

1.3 太阳能利用及光伏发电技术的发展历程

早在两千多年前的战国时期, 中国人就知道利用钢制四面镜聚焦太阳光来生火, 并使用太阳光来干燥农副产品; 希腊数学家狄奥克勒斯也提出了采用抛物面镜聚光产生热量的方法。直至现代, 太阳能资源的利用已经十分广泛, 主要分为光热转换、光电转换和光化学转换三种。其中, 光电转换是利用光电转化器件(如太阳能电池)将太阳能转换为电能。

关于光伏发电的研究最早可追溯到 1839 年, 19 岁的法国物理学家 Edmond Becquerel 首先发现了光照半导体材料产生电位差的现象, 命名为“光生伏特效应”, 简称“光伏效应”; 1883 年, Charles Fritts 制造了第一块固态太阳能电池, 随后各国科学家不懈努力, 推进着光生伏特技术的飞速发展; 1954 年, Daryl Chapin、Calvin Souther Fuller 和 Gerald Pearson 在美国 Bell 实验室首次制成了具有

实用性的单晶硅太阳能电池，诞生了将太阳光能转换为电能的实用光伏发电技术。现如今，已经发展了围绕太阳能电池为核心的产业链——光伏发电产业，包括以硅材料为代表的原材料制备、太阳能电池及组件生产、逆变器、控制器等设备的制造等。

1.4 世界各国对光伏产业的政策

人们长期以来依赖于石油、天然气、煤炭等传统化石能源，但地球上这些资源的储量有限，并日益匮乏，同时化石燃料的消耗所产生的温室效应、酸雨、雾霾等恶劣极端天气严重危及着人类的生存环境及身体健康；2011年爆发的日本福岛核电站泄漏事件引起人们对能源安全性的高度重视。基于上述原因，各国不约而同地将目光集中到太阳能发电技术的研究和应用上，开始大力推行能源政策以促使太阳能光伏产业健康、迅速地发展。

1978年，美国政府以法律形式硬性要求建筑必须与节能相结合，并对购买太阳能系统的买主实行减免税等优惠政策；1992年，建立了光伏发电项目的研究开发国家队，致力于太阳电池的研发与应用；1997年，提出“克林顿总统百万太阳能屋顶计划”，计划在2010年之前在100万座建筑物上安装太阳能系统，以太阳能光伏发电系统和太阳能热利用系统为主；美国科学家提出向太空发射带有能量收集装置的卫星，利用天线把电能以微波的形式传回地面，从而提供“廉价、清洁、安全、可靠、可持续”的新能源。

1990年，德国提出了“2000个光伏屋顶计划”，每个家庭的屋顶安装3~5kWp光伏电池；1998年10月，德国政府提出“十万屋顶计划”。依据政府规定，太阳能电站在公共电网中每发1千瓦时电，政府补贴0.574欧分；2007年，德国太阳能发电已占整个发电行业的14.2%，至2010年底，德国光伏发电装机容量已达到1719.3万千瓦。

1997年，日本制定“新阳光计划”，其中太阳能的研究开发项目包含工业太阳能系统、太阳房、太阳热发电、太阳电池生产系统、分散型和大型光伏发电系统等；2011年，受到核电站泄漏的影响，日本大幅调低了核能开发比例，并提高了太阳能光伏的发展预期，同时开始着手建立太阳光预报系统，以此为光伏发电全面推广奠定基础；日本政府耗资数百亿美元实施空间太阳能系统计划，目的在于收集太阳能供地球使用。

作为发展中国家，飞速发展的经济导致我国对能源的依赖程度达到了前所未有的程度，同时对煤、天然气等化石能源的开采也近乎疯狂，急迫地需要发展太阳能作为替代能源以保持经济的高速增长。1983~1987年，我国先后从美国、加拿大等国引进77条太阳电池生产线，并制定了一系列支持可再生能源产业发展的政策；2009年3月，由财政部、住房和城乡建设部联合印发了《关于加快

推进太阳能光电建筑应用的实施意见》，我国政府正式全面注资推动光伏发电产业的应用及发展；同年还发布了《关于实施金太阳示范工程的通知》，决定综合采取财政补助、科技支持和市场拉动方式，加快中国光伏发电的产业化和规模化发展。图 1.2 显示了从 2005 年到 2015 年十年期间全球光伏器件装机总量情况。由图 1.2 可以明显看出，中国的光伏产业发展势头最为强劲，仅 2015 年一年的装机总量就达 45GWp，当之无愧地成为全球光伏发电装机容量最大的国家。

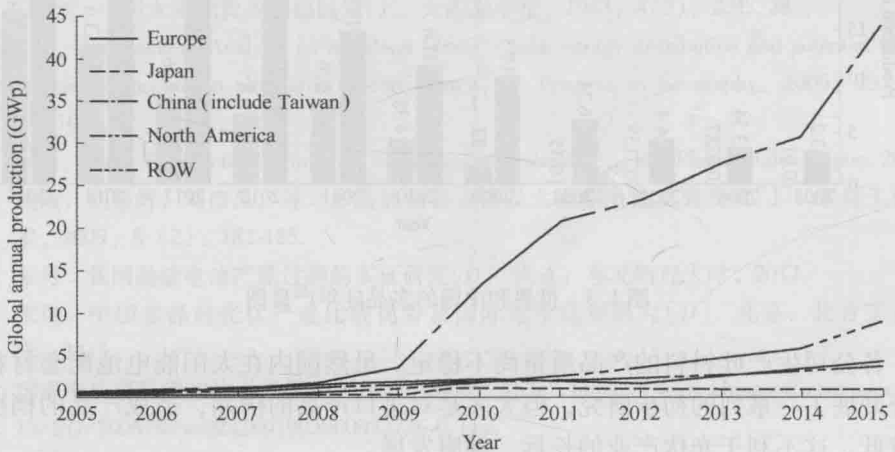


图 1.2 2005 ~ 2015 年间全球光伏器件装机总量^[9]

1.5 光伏产业面临的问题与未来发展的方向

飞速发展的中国光伏产业受到了世界的瞩目，而要实现由量到质的转变，我国光伏产业仍然面临诸多问题需要解决^[10-12]：

(1) 原材料产量剧增，但仍依赖进口。以硅材料为主的太阳能电池占据光伏器件市场主体，如图 1.3 显示了硅原材料年产量图（来自多种渠道搜集的数据）。由图可以看出，从 2005 年到 2015 年的十年间，国内多晶硅产量已从每年数百吨发展达到了如今的 16.9 万吨，但受有效产能影响，每年仍需要 50% 以上的进口量。

(2) 市场在外。国内光伏产业快速发展是靠国外快速发展的市场所拉动，95% 以上产品出口，快速发展的光伏产业和迟缓发展的光伏市场之间出现严重失衡和不协调。

(3) 缺乏自主创新能力。我国光伏产业起步较晚，目前光伏产业主要集中在低水平的加工领域，重要设备和原材料都来自海外。这就导致中国太阳能电池的生产工艺和设备更新速度无法为光伏产业的快速发展提供保障。

(4) 光伏产业的产品质量参差不齐。受制备工艺和冶金硅料质量等因素影

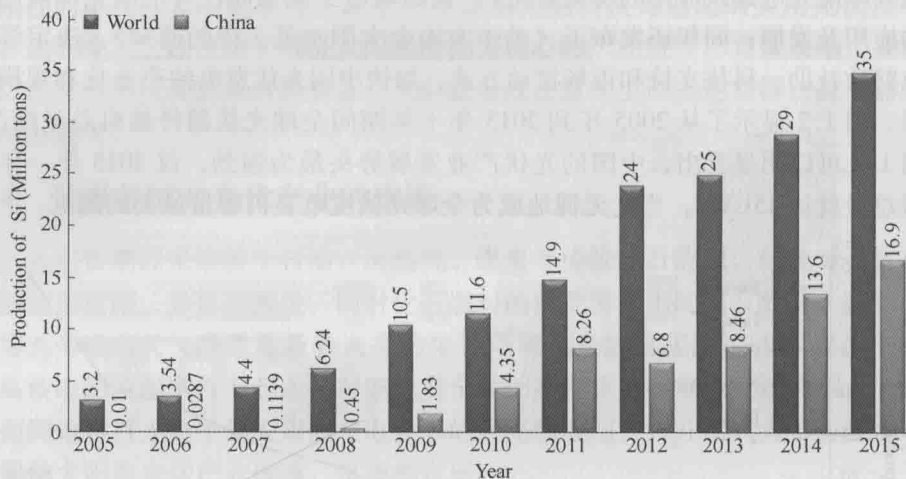


图 1.3 世界和中国的多晶硅年产量图

响，各公司生产硅材料的产品质量尚不稳定。虽然国内在太阳能电池配套材料上已经开展了一系列的初步研究，但大多是对进口产品的仿制，造成产品的档次普遍较低。这不利于光伏产业的长远、健康发展。

(5) 光伏发电转换效率较低。太阳能光伏发电的转换效率主要是指通过太阳能电池组件，将太阳能转换为电能的比率。目前，这一比率要远低于其他发电方式。受限于较低的光伏发电转换效率，导致光伏发电的发电功率密度非常低，很难形成很高功率的发电系统。

为了从根本上解决光伏产业面临的难题，促进光伏产业的可持续发展和国家能源结构调整，目前国际上已经形成开发低成本、低能耗的太阳能级多晶硅生产新工艺技术的热潮，并趋向于把生产低纯度的太阳能级多晶硅工艺和生产高纯度电子级多晶硅工艺区分开来，其目的主要在于降低硅材料的生产成本^[10]。我国在《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》中将“多晶硅材料产业关键技术开发”列入国家科技支撑计划重点项目^[13]，重点研发具有自主知识产权的高效、节能的太阳能级硅材料的清洁生产新技术，以此为光伏产业的可持续发展和国家能源结构调整提供必要的技术支撑和财力支持。

参 考 文 献

- [1] 佐藤胜昭. 金色的能量: 太阳能电池大揭秘[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [2] 沈义. 我国太阳能的空间分布及地区开发利用综合潜力评价[D]. 兰州: 兰州大学, 2014.

- [3] [http://www.irena.org/News/Description.aspx? NType = A&menu = cat&PriMenuID = 16&CatID = 84&News_ID = 1452](http://www.irena.org/News/Description.aspx?NType=A&menu=cat&PriMenuID=16&CatID=84&News_ID=1452).
- [4] 2009, German Advisory Council on Global Change.
- [5] 闫云飞, 张智恩, 张力, 等. 太阳能利用技术及其应用[J]. 太阳能学报, 2012, 33: 47-56.
- [6] 王峥, 任毅. 我国太阳能资源的利用现状与产业发展[J]. 资源与产业, 2010, 12(2): 89-92.
- [7] 王炳忠. 中国太阳能资源利用区划[J]. 太阳能学报, 1983, 4(3): 221-228.
- [8] Li Ke, He Fanneng. Analysis on mainland China's solar energy distribution and potential to utilize solar energy as an alternative energy source[J]. Progress in Geography, 2009, 29(9): 1049-1054.
- [9] Zamel, Nada. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE[R]. Photovoltaics Report. 2016.
- [10] 姚敏, 刘强辉, 刘彦昌, 等. 多晶硅制备方法 & 太阳能电池发展现状[J]. 宁夏工程技术, 2009, 8(2): 182-185.
- [11] 朱丹. 我国晶硅电池产能过剩的实证研究[D]. 大连: 东北财经大学, 2012.
- [12] 宋琪. 中国多晶硅光伏产业比较优势及国际竞争优势研究[D]. 北京: 北方工业大学, 2015.
- [13] 国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020). <http://www.chinaacc.com/new/63/73/157/2006/9/wa0242691903960022736-0.htm>.

2 太阳能电池的种类

随着光伏技术的不断革新，多种多样的太阳能电池不断涌现。根据基础原材料不同，太阳能电池可分为硅太阳能电池、多元化合物薄膜太阳能电池、纳米晶太阳能电池等，各电池的转换效率总结至图 2.1 中。其中，以硅太阳能电池的生产制备技术最为成熟，市场占有率约为 91%，占据主导地位（见图 2.2）。

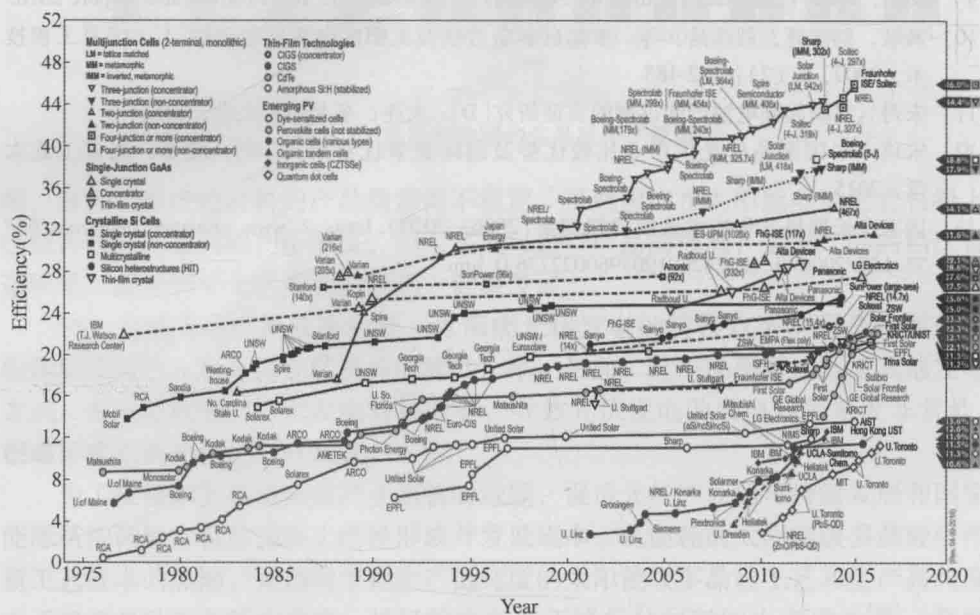


图 2.1 各种太阳能电池的转换效率^[1]

下面将对这些不同种类的电池分别进行介绍。

2.1 硅太阳能电池

依据原材料物相结构不同，硅太阳能电池分为单晶硅太阳能电池、多晶硅太阳能电池和非晶硅薄膜太阳能电池三种。

2.1.1 单晶硅太阳能电池

单晶硅太阳能电池是以高纯单晶硅棒为原料制备的太阳能电池，是硅系列太

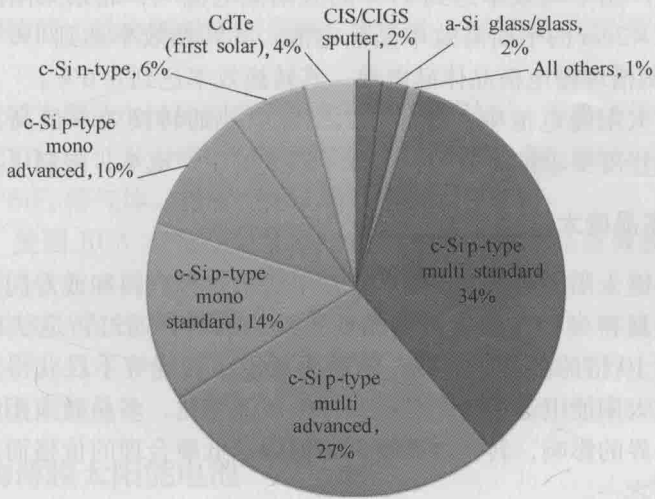


图 2.2 2014 年生产不同种类太阳能电池市场占有率关系图^[2]

太阳能电池中转换效率最高、技术最成熟、应用最广泛的产品，它多用于光照时间短、光照强度小、劳动力成本高的区域，如航空航天领域等^[3]。

单晶硅材料制备的工艺流程一般为：硅矿石→冶金级硅→提纯多晶硅→拉制单晶硅→硅片切割、加工，在电池制作中，一般都采用表面织构化、发射区钝化、分区掺杂等技术，开发的电池主要有平面单晶硅电池和刻槽埋栅电极单晶硅电池。

单晶硅太阳能电池的光电转换效率主要取决于单晶硅表面微结构处理和分区掺杂工艺^[4]。1999 年澳大利亚新南威尔士大学获得了高品质的 PERL（发射钝化，局部扩散背电极）单晶硅太阳能电池，其平均转换效率为 24.5%，组件转化效率为 22.7%，其结构如图 2.3 所示。此外，德国费莱堡太阳能研究所制得的单晶硅太阳能电池的转换效率超过 23%，BP Solar 公司采用 UNSW 开发的激光刻

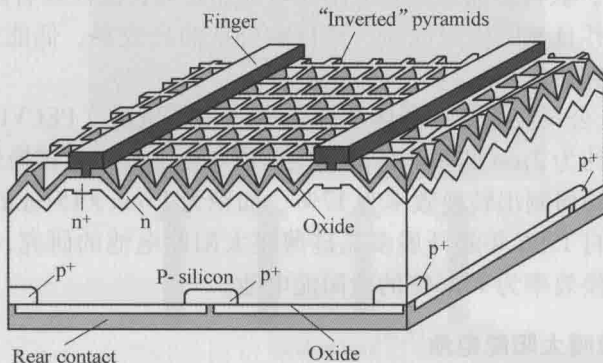


图 2.3 新南威尔士大学开发的 PERL 电池结构

槽埋栅技术生产出平均效率达到 17% 的太阳能电池^[5]，北京太阳能研究所研制出尺寸为 2cm × 2cm 的平面高效单晶硅电池，其转换效率达到 19.79%，尺寸为 5cm × 5cm 的刻槽埋栅电极晶体硅电池，其转换效率达到 8.6%。

在硅系列太阳能电池中，单晶硅太阳能电池的转换效率最高，但对硅的纯度、工艺复杂程度要求都比较高，造成了较高的生产成本，限制了其应用。

2.1.2 铸造多晶硅太阳能电池^[6,7]

铸造多晶硅太阳能电池采用废次、低等级的单晶硅料和或专门为太阳能电池生产的多晶硅材料（即太阳能级多晶硅）作为原料，通过铸造法获得相当于单晶硅铸锭尺寸 10 倍的多晶硅铸锭，随后再通过线切割等手段获得多晶硅片，制备得到多晶硅太阳能电池。与单晶硅太阳能电池相比，多晶硅太阳能电池因受材料中杂质和晶界的影响，转换效率较低，但因其低廉合理的价格而成为太阳能电池的主要产品之一。

近年来，随着多晶硅原料制备和铸造技术的不断提升，多晶硅太阳能电池的性能发生着飞跃地变化。2009 年 8 月，中国尚德公司宣布其制备的多晶硅组件转换效率达到 15.6%，并于次月将转换效率提高到了 16.53%；2009 年底，挪威 REC 公司与荷兰能源研究中心（ECN）制造出世界第一块转换效率为 17% 的多晶硅太阳能板，突破了尚德公司原有的产品纪录。2015 年底，天合光能光伏科学与技术国家重点实验室自主研发出转换效率高达 21.25% 的多晶硅太阳能电池，刷新了新的世界纪录。

2.1.3 多晶硅薄膜太阳能电池

线切割制备多晶硅片过程会造成严重的硅料损失，为了进一步节省成本，人们开始采用液相外延生长法（LPE）、区熔再结晶法（ZMR）、等离子喷涂法（PSM）、化学气相沉积法（CVD）等技术在廉价衬底上沉积多晶硅薄膜（厚度约为 5 ~ 150 μm），获得多晶硅薄膜太阳能电池。它对长波段具有高光敏性，能有效吸收可见光，并且光照稳定性强，是目前公认的高效率、低能耗的理想材料，成为近年来的研究热点^[8]。

日本 Kaneka 公司应用等离子体增强化学气相沉积法（PECVD）在玻璃衬底上制备出总厚度约为 2 μm 的多晶硅薄膜太阳能电池，其光电转换效率达到 12%；日本京工陶瓷公司研制出转换效率为 17%、面积为 15cm × 15cm 的光电池^[9]；北京太阳能研究所自 1996 年起开展多晶硅薄膜太阳能电池的研究，并在重掺单晶硅衬底上获得转换效率为 13.6% 的太阳能电池。

2.1.4 非晶硅薄膜太阳能电池^[7,10]

非晶硅薄膜太阳能电池具有吸光率高、质量轻、低成本、耐高温等优点，利

于以低成本、大面积、连续化方式生产非晶硅电池。但非晶硅薄膜太阳能电池的光电转换效率较低、且会随时间而衰减，即产生光致衰退 S-W 效应，造成电池性能不稳定。

非晶硅薄膜太阳能电池的制备方法包含反应溅射法、等离子体增强化学气相沉积法（PECVD）、低压化学气相沉积法（LPCVD）等，其反应原料通常为 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiF_4 等气体，衬底多为玻璃或不锈钢片等。

1976 年，美国 RCA 实验室制备得到世界上第一块非晶硅薄膜太阳能电池，由此拉开薄膜光伏技术的序幕；西班牙巴塞罗那大学 Villar 等采用热丝化学气相沉积法（HWCVD）在低于 423K 温度下制备得到非晶硅薄膜电池，其光电转换效率为 4.6%^[11]；日本三菱重工公司（MHI）成功制备得到世界上面积最大的高效非晶硅薄膜太阳能电池，尺寸为 1.4m × 1.1m，转换效率达到 8%。

2.2 化合物薄膜太阳能电池

化合物半导体材料多为直接带隙，禁带宽度大，采用化合物制备的薄膜太阳能电池具有光吸收系数大、抗辐射性能良好、温度系数小等优点。化合物类薄膜太阳能电池主要包括碲化镉、铜铟硒以及砷化镓三种薄膜太阳能电池^[12]。

2.2.1 碲化镉（CdTe）薄膜太阳能电池^[13]

CdTe 薄膜太阳能电池的常见结构如图 2.4 所示。它是在玻璃或其他柔性材料上依次沉积多层薄膜而成的。其中，玻璃衬底主要起电池支架、防止污染和太阳光入射窗口等作用；TCO 层主要起透光和导电作用；CdS 窗口层和 CdTe 吸收

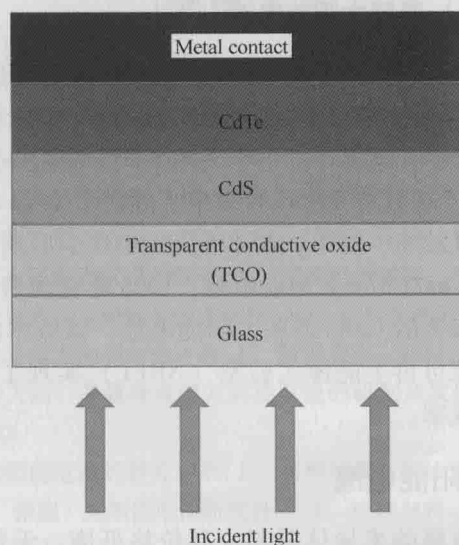


图 2.4 CdTe 薄膜太阳能电池结构示意图

层构成 PN 结,是整个电池的核心部分;背接触层和背电极可降低 CdTe 和金属电极之间的接触势垒,引出电流,使金属电极与 CdTe 之间形成欧姆接触。CdTe 薄膜太阳能电池具有成本低、转换效率高、性能稳定的优势,是技术上发展较快的一种薄膜太阳能电池。但是构成该电池的 Te 和 Cd 都属于有毒元素,其制备过程和使用阶段都应注意环保问题。

CdTe 薄膜太阳能电池的制备方法主要有丝网印刷烧结法、近空间升华法(CSS)、真空蒸发法、电沉积法、溅射法等。

1982 年, Kodak 公司制造出第一个 CdTe 薄膜太阳能电池,其转换效率超过 10%;2013 年,美国 GE 公司采用近空间升华法制备出转换效率高达 19.6% 的 CdTe 太阳能电池^[14];2014 年,美国 First Solar 公司采用蒸汽运输沉积法制备出转换效率为 21% 的 CdTe 太阳能电池,其组件电池的效率达到 17.5%^[15]。

2.2.2 铜铟硒(CIS)薄膜太阳能电池

铜铟硒薄膜太阳能电池不存在光致衰退问题,寿命可达 30 年之久,可以作为高转换效率的薄膜太阳能电池,同时兼具低成本、性能稳定、抗辐射能力强等优点。其制备方法主要有真空蒸发法和硒化法。

20 世纪 70 年代,波音公司采用真空蒸发法制备得到转换效率为 9% 的 CIS 薄膜太阳能电池;在国内包含清华大学、中国科学技术大学等科研院所也相继开展了 CIS 薄膜材料太阳能电池的相关研究工作,2003 年,南开大学通过蒸发硒化法制备得到转换效率为 12.1% 的 CIS 薄膜太阳能电池。

2.2.3 砷化镓(GaAs)薄膜太阳能电池^[9,10,16]

砷化镓薄膜太阳能电池具有抗辐照能力强、对热不敏感、转换效率高等优点,适用于制造高效率薄膜太阳能电池。但 GaAs 材料的价格较高,限制了其普及应用。其制备技术主要有金属有机化学气相沉积、液相外延、晶体生长法等。

1954 年, GaAs 被发现具有光生伏特效应,随后于 1974 年报道该材料薄膜电池效率的理论值可达到 22%~25%;20 世纪 80 年代中后期,美国 ASEC 公司采用 MOVPE 技术制备 GaAs/GaAs 太阳能电池;1998 年德国费莱堡太阳能系统研究所制得转换效率为 24.2% 的 GaAs 薄膜太阳能电池,该效率创下了当时的欧洲记录;2011 年,美国国家可再生能源实验室(NREL)实现了 GaAs 薄膜太阳能电池 28.3% 的光电转换效率。

2.3 敏化纳米晶太阳能电池

TiO₂ 是一种非常重要的半导体材料,其价格低廉、无毒,并且性质极为稳定,该材料同时具有合适的禁带宽度(3.2eV),是制备敏化纳米晶太阳能电池

的理想材料。图 2.5 为敏化纳米晶太阳能电池的结构示意图, 包含导电基底、染料、介孔氧化物薄膜、电解质和对电极, 其中介孔氧化物薄膜为 TiO_2 , 此外还有 ZnO 、 SnO_2 、 WO_3 、 Nb_2O_5 等二元氧化物。

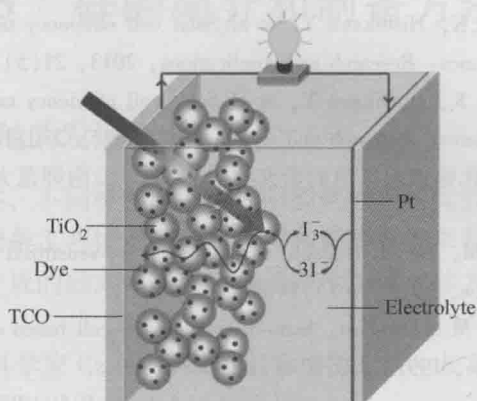


图 2.5 染料敏化太阳能电池结构示意图^[17]

1991 年, 瑞士洛桑联邦高等工业学院 Grätzel 教授首次将多孔纳米晶 TiO_2 薄膜应用至染料敏化太阳能电池, 获得其光电转换效率为 7.1%^[18], 又于 2005 年获得了模拟太阳光下 11% 的光电转换效率^[19]; Konno 等采用 SnO_2 和 MgO 的混合材料制备得到转换效率为 8% 的太阳能电池, 可以与 TiO_2 材料电池相匹配^[20]。

参 考 文 献

- [1] <https://en.wikipedia.org/wiki/Photovoltaics>.
- [2] NPD Solarbuzz PV Equipment Quarterly. 2014.
- [3] Bruton T. General trends about photovoltaics based on crystalline silicon[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2002, 72(1):3-10.
- [4] 邓志杰. 硅单晶材料发展动态[J]. 稀有金属, 2000, 24(5):369-372.
- [5] 成志秀, 王晓丽. 太阳能光伏电池综述[J]. 信息记录材料, 2007, 8(2):41-47.
- [6] 佐藤胜昭. 金色的能量: 太阳能电池大揭秘[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [7] 李怀辉, 等. 硅半导体太阳能电池进展[J]. 材料导报, 2011, 25(19):49-53.
- [8] 秦桂红, 严彪, 唐人剑. 多晶硅薄膜太阳能电池的研制及发展趋势[J]. 上海有色金属, 2004, 25(1):38-42.
- [9] 章诗, 等. 薄膜太阳能电池的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(9):126-131.
- [10] 张秀清, 李艳红, 张超. 太阳能电池研究进展[J]. 中国材料进展, 2014(7):436-441.
- [11] Villar F, et al. Amorphous silicon thin film solar cells deposited entirely by hot-wire chemical vapour deposition at low temperature ($< 150^\circ\text{C}$) [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(12):

3575-3577.

- [12] 林秀瑶. 薄膜太阳能电池研究进展[J]. 电力电子, 2016, 3: 254.
- [13] 蒋文波. 化合物半导体薄膜太阳能电池研究现状及进展[J]. 西华大学学报: 自然科学版, 2015, 34(3):60-66.
- [14] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, et al. Solar cell efficiency tables (version 42) [J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2013, 21(5):827-837.
- [15] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, et al. Solar cell efficiency tables (version 45) [J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2015, 23(1):1-9.
- [16] 陈颢, 陈庭金. 砷化镓太阳能电池的研究与展望[J]. 云南师范大学学报: 自然科学版, 1989, 9(3):52-57.
- [17] Yang X, Yanagida M, Han L. Reliable evaluation of dye-sensitized solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 6(1):54-66.
- [18] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films[J]. Nature, 1991, 353(6346): 737-740.
- [19] Grätzel M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells[J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44(20): 6841-6851.
- [20] Tennakone K, Bandara J, Konno A. Enhanced efficiency of a dye-sensitized solar cell made from MgO-coated nanocrystalline SnO₂ [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2001, 40(40):L732-L734.

3 硅的简介和制备方法

3.1 硅太阳能电池的发展历史

依据第2章所述,不同材料制备的太阳能电池各具优势,适合于不同环境及目的,但依据电池制备工艺技术的成熟程度和制造成本来看,这些太阳能电池在短期内还不能与常规的硅太阳能电池相提并论。针对硅太阳能电池的研究最早始于20世纪初。

1918年,波兰科学家 Czochralski 提出采用提拉法生长单晶硅(CZ工艺)^[1]。

1925年,开始采用坩埚移动法制备单晶硅。

1940年,Bell实验室 Ohl 偶然制备得到一块含有裂缝的“特殊”硅样品,发现将该样品放置在阳光下时有电流通过,而这一裂缝是由于样品内部杂质分布不均造成的,裂缝一侧由施主杂质掺杂,另一侧由受主杂质掺杂,即PN结^[2]。

1948年,Ohl将硅太阳能电池申请了专利,其转换效率仅为1%^[3]。

1954年,Bell实验室的 Daryl Chapin、Calvin Souther Fuller 和 Gerald Pearson 三位科学家制备得到了第一块实用型单晶硅电池,转换效率为4.5%,几个月后将转换效率提升至6%。据《纽约时报》预测,太阳能电池的出现将会为人类带来无尽的能源。

1956年,P. Pappaport、J. J. Loferski 和 E. G. Linder 发表《锗和硅PN结电子电流效应》的文章^[4]。

1957年,Hoffman 电子制备得到转换效率为8%的单晶硅太阳能电池。

1958年,美国信号部队的 T. Mandelkorn 制成N/P型单晶硅光伏电池,该电池抗辐射能力强,这对于太空电池很重要;同年,Hoffman 制备得到转换效率为9%的单晶硅太阳能电池;中国研制出了首块单晶硅。

1960年,Hoffman 电子制备得到转换效率为14%的单晶硅太阳能电池。

1963年,Sharp 公司成功生产硅太阳能电池组件,并将器件安装在浮标上放置于日本东京横滨湾,这成为世界上第一个由太阳能供电的浮标。

1974年,Fischer 和 Pschunder 首次提出P型掺硼单晶硅在太阳光直照作用下会发生“光衰减效应”^[5],为提高硅太阳能电池的光电转换效率提供理论依据;Tyco 实验室生长得到第一块EFG晶体硅带,宽为25mm,长为457mm。

1975年,Wacker 提出采用浇铸法制备多晶硅,这种方法取代了传统CZ技

术^[6]，相比之下具有产量大、成本低等优点。

1976年，RCA实验室的Carlson和Wronski使用氢化硅(α -Si:H)制作出世界上第一块非晶硅薄膜太阳能电池，虽然该类电池在当时的光电转换效率仅为1.1%^[3]，但这种具有低成本、制备简单等优点的材料开始受到人们的关注；Fischer和Pschunder开始使用多晶硅片制备太阳能电池^[7]，并将目标对准陆地用太阳能电池市场。

1979年，中国开始利用半导体工业废次硅材料生产单晶硅太阳能电池。

1980年，日本三洋电气公司利用非晶硅电池率先制成手持式袖珍计算器。

1981年，日本三洋电气公司实现了非晶硅工业化生产，当年的非晶硅电池年销售量占到世界光伏销量的40%。

1984年，面积为929cm²的商品化非晶硅太阳能电池组件问世。

1985年，新南威尔士大学建立了第一个光伏可再生能源研究团队，Green等创造出钝化发射极硅太阳能电池(Passivated Emitter Solar Cell, PESC cell)，这是光电转换效率首次突破20%的硅太阳能电池。

1996年，北京太阳能研究所开展多晶硅薄膜太阳能电池的研究。

1998年，世界太阳能电池年产量超过151.7MW；多晶硅太阳能电池产量首次超过单晶硅太阳能电池；多晶硅太阳能电池市场占有率约为30%，并呈上升趋势。降低硅片厚度成为研究的热点问题，科学家也开始尝试切割更薄的硅片，进而发展了硅片的线切割技术；中国政府开始关注太阳能发电，拟建第一套3MW多晶硅电池及应用系统示范项目。

1999年，哈佛大学教授Eric Mazur等发现了黑硅材料，它是一种表面呈现纳米结构，对入射光在较宽波段范围均有极高吸收率的一种硅材料。由于黑硅材料对可见光吸收率可以达到95%以上，因此其表面反射率极低，导致该样品在肉眼呈现黑色，故称之为黑硅。

2000年，Ebara Solar公司开始研究枝网带硅生长技术(Dendritic Web Growth, DWG)，并进行小规模生产。带状多晶硅制造技术最早始于1974年，还包含边缘限制薄膜带硅技术(Edge Defined Film-fed Growth, EFG)、线牵引带硅生长技术(String Ribbon Growth, SRG)、工艺粉末带硅生长技术(Silicon Sheet of Powder, SSP)等多种，这种技术不仅可以有效避免线锯切片过程中的硅料损耗，还可以有效降低硅料成本；在中国，以双结非晶硅薄膜太阳能电池为重点的硅基薄膜太阳能电池被列入国家重点基础研究发展技术“973”项目。

2003年，Green提出了第三代太阳能电池概念^[8]，包含叠层太阳能电池、多载流子激发太阳能电池，热光伏技术和多带隙太阳能电池，它需要兼具薄膜化、转换效率高、原料丰富且无毒的特点；德国Fraunhofer ISE的LFC晶体硅太阳能

电池效率达到 20%。

2004 年, 德国 Fraunhofer ISE 多晶硅太阳能电池效率达到 20.3%; 非晶硅太阳能电池占市场份额 4.4%, 降为 1999 年的 1/3; 2004 年, 中国洛阳单晶硅厂与中国有色设计总院共同组建的中硅高科, 自主研发出了 12 对棒节能型多晶硅还原炉, 以此为基础, 于次年投产建成国内第一个 300 吨多晶硅生产项目, 从而拉开了中国多晶硅大发展的序幕。

2005 年, 清华大学朱静课题组在国内率先开展黑硅电池的制备和研究工作, 并利用金属离子辅助刻蚀 (MAE) 法在单晶硅和多晶硅衬底上制备出了纳米线阵列黑硅, 并将其应用于光伏器件; 德国 Juelich 光伏研究所 (IPV) 制备出转换效率为 10.3% 的单结微晶硅太阳能电池。

2006 年韩国成均馆大学 Yoo 研究组利用反应离子刻蚀 (RIE) 系统制备出具有锥状纳米结构的黑硅电池, 单晶和多晶黑硅电池效率分别达到 11.7% 和 10.2%。并于 2009 年, 将黑硅样品进行损伤层刻蚀处理, 使得单晶黑硅电池效率提升至 15.1%。

2007 年, 非晶硅薄膜太阳能电池占据市场份额的 4%; 多晶硅太阳能电池占据市场份额的 50% 以上^[9]。

2009 年, 中国尚德公司制备转换效率为 15.6% 的多晶硅组件; 同年底, 挪威 REC 公司与荷兰能源研究中心 (ECN) 制造出转换效率为 17% 的多晶硅太阳能板。

2012 年, 美国可再生能源实验室的 Hao-Chih Yuan 利用抑制发射极载流子复合, 使未进行任何沉积减反射膜黑硅电池的效率突破 18.2%。

3.2 硅的基本概念

硅 (Si) 占地球表层总质量的 25.7%, 仅次于含量为 49.5% 的氧元素, 处于第二位。硅以硅酸盐或二氧化硅形式广泛存在于岩石、砂砾和尘土之中。正是由于硅极为丰富的储量使其一直广泛应用于半导体、电子等领域。

硅位于元素周期表第三周期 IV 主族, 原子序数 14, 相对原子质量 28.0855。硅原子的电子结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, 在原子核最外层轨道上分布着 4 个电子, 硅与硅或其他原子结合时会形成 2 价或稳定的 4 价。

依据原子排列方式, 硅具有单晶硅、多晶硅和非晶硅三种形态, 结构示意图如图 3.1 所示。如图 3.1(a), 单晶硅是指硅原子排列具有周期性且方向一致的晶体。常压下, 单晶硅具有正四面体晶体学特征, 即金刚石型结构, 如图 3.2 所示。硅晶体的晶格常数 $a = 0.357 \text{ nm}$, 相邻原子的间距 $\sqrt{3}a/4 = 0.235 \text{ nm}$, 原子密度 $5 \times 10^{22} \text{ 个/cm}^3$ 。如图 3.1(b), 多晶硅是由多个单晶硅颗粒以任意方式聚集形成的集合体, 各个晶粒呈现不同的晶面取向, 并通过界面连接。如图 3.1(c),