



高等教育材料类“十二五”规划教材

光伏材料学

常启兵 王艳香 主编

GUANGFU
CAILIAOXUE



化学工业出版社

高等教育材料类“十二五”规划教材

光伏材料学

常启兵 王艳香 主 编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书重点介绍光伏器件的工作原理及特性参数、各类电池的材料、结构与制备技术,力图从材料学的角度解析各类太阳能电池的材料-结构-性能之间的关系。全书共分7章,第1章介绍太阳电池的发展史及发展方向。第2章介绍半导体及p-n结相关基础知识,太阳能电池相关基础知识。第3~7章分别介绍了晶体硅太阳电池、Ⅲ-V族化合物电池、非晶硅薄膜电池、铜铟硒薄膜太阳电池、染料敏化电池与有机电池的原理、器件结构及性能。

本书可作为新能源材料与器件、光电材料、功能材料等相关专业本科生、研究生专业基础课教材,也可作为太阳能电池、硅材料等光伏行业生产企业技术指导参考书。



图书在版编目(CIP)数据

光伏材料学/常启兵,王艳青主编. —北京:化学工业出版社,2013.7

高等教育材料类“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-17385-0

I. ①光… II. ①常…②王… III. ①光电池-高等学校-教材 IV. ①TM914

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第102559号

责任编辑:杨 菁

文字编辑:颜克俭

责任校对:宋 玮

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张13½ 字数333千字 2014年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:30.00元

版权所有 违者必究

前言

相对其他绿色能源而言,太阳能电池的发明到现在仅有半个多世纪,但无论是太阳能电池的新材料、新技术及新工艺的研究,还是太阳能电池的产业化规模,都受到了前所未有的重视和获得高速的发展。光伏产业是新兴的高科技产业,它对人才的需求相比传统产业显得更加迫切。为满足这种对人才的强烈需求,经过近几年的发展,光伏行业所需的专业研究人才(研究生层次)和产业工人(高职层次)都得到了蓬勃发展,但是,作为研究人员的后备人才以及产业技术升级技术人才的本科层次的人才培养相对滞后。

新能源材料与器件专业是教育部2011年批准的战略性新兴产业相关专业之一。专业设置主要依托能源科学、材料科学、化学等多个学科,培养能掌握新能源材料专业基本理论、基本知识和工程技术技能,掌握新能源材料组成、结构、性能的测试技术与分析方法,了解新能源材料科学的发展方向,具备开发新能源材料、研究新工艺、提高和改善材料性能的基本能力的新能源材料专门人才。为满足这种本科层次人才培养需求,我们组织编写了这本《光伏材料学》教材。

本书重点介绍光伏器件的工作原理及特性参数、各类电池的材料、结构与制备技术,力图从材料学的角度解析各类太阳能电池的材料-结构-性能之间的关系。通过本课程的学习,使学生获得较广泛的光伏电池材料基础知识,初步掌握各种太阳能电池的工作原理、性能参数及其影响因素,能够进行材料的研究,改进传统材料和研制新材料。

全书共分7章,第1章绪论介绍了太阳电池的发展史及发展方向。第2章光伏原理基础介绍半导体及p-n结相关基础知识,太阳能电池相关基础知识。第3~7章分别介绍了晶体硅太阳电池、Ⅲ-V族化合物电池、非晶硅薄膜电池、铜铟硒薄膜太阳电池、染料敏化电池与有机电池的原理、器件结构及性能。本书由常启兵、王艳香任主编,第1~2章、第4~6章由常启兵编写,第3章由陈云霞和曾涛编写,第7章由王艳香和杨志胜编写。

编者力图将光伏电池的材料和工艺的相关知识进行平衡,使本书既不同于太阳能电池的专著,又不同于太阳能电池的技术手册,能够满足本科层次人才的培养需求。本书编写中参考借鉴了熊绍珍、朱美芳主编的《太阳能电池基础与应用》,对此,编者表示衷心感谢。因编者的水平有限、时间仓促,书中难免有不当之处,衷心希望能够得到广大读者和同行批评、指正,以利于后续改进。

编者
2013年3月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 太阳与太阳能	1
1.1.1 太阳是地球和大气的能量源泉	1
1.1.2 太阳常数和大气质量	1
1.1.3 太阳光谱分布	3
1.1.4 太阳辐射能量的影响因素	4
1.2 光伏发电历史与现状	6
1.2.1 光伏发展过程的里程碑	6
1.2.2 光伏发展历史的启示——寻找新材料，开发新技术，开拓新领域	7
思考题及习题	11
第2章 光伏原理基础	12
2.1 半导体基础	12
2.1.1 半导体中电子态与能带结构	12
2.1.2 半导体中的杂质与缺陷	20
2.1.3 平衡态载流子分布	22
2.1.4 半导体光吸收	25
2.1.5 非平衡载流子的产生与复合	28
2.1.6 载流子输运性质	33
2.2 半导体 p-n 结基础	36
2.2.1 热平衡的 p-n 结	36
2.2.2 p-n 结伏安特性	39
2.2.3 异质结	43
2.3 太阳能电池基础	46
2.3.1 光生伏特效应	46
2.3.2 太阳能电池电流-电压特性分析	46
2.3.3 太阳能电池性能表征	49
2.3.4 量子效率谱	51
2.3.5 太阳能电池效率分析	52

2.3.6 太阳电池效率损失分析	56
2.3.7 p-i-n 结电池	57
思考题及习题	58

第 3 章 晶体硅电池 59

3.1 晶体硅太阳电池	59
3.1.1 早期的硅太阳电池	59
3.1.2 传统的空间电池	60
3.1.3 紫电池	61
3.1.4 黑体电池	62
3.1.5 表面钝化	64
3.1.6 PERL 电池设计	67
3.2 高效晶体硅电池	69
3.2.1 丝网印刷电池	69
3.2.2 掩埋栅太阳电池	71
3.2.3 高效背面点接触电极电池	72
3.2.4 异质结电池	74
3.2.5 Pluto 电池	77
思考题及习题	79

第 4 章 高效Ⅲ-V 族化合物太阳电池 80

4.1 Ⅲ-V 族化合物材料及太阳电池的特点	80
4.2 Ⅲ-V 族化合物太阳电池的制备方法	82
4.2.1 液相外延技术	82
4.2.2 金属有机化学气相沉积技术	83
4.2.3 分子束外延技术	84
4.3 Ⅲ-V 族化合物太阳电池	85
4.3.1 GaAs 基系单结太阳电池	85
4.3.2 GaAs 基系多结叠层太阳电池	87
4.3.3 Ⅲ-V 族聚光太阳电池	93
4.3.4 薄膜型Ⅲ-V 族太阳电池	94
4.4 Ⅲ-V 族化合物太阳电池的研究热点	95
4.4.1 更多结(三结以上)叠层电池的研究	95
4.4.2 Ⅲ-V 族量子阱、量子点太阳电池	97
4.4.3 热光伏电池	99
4.4.4 分光谱太阳电池	99
4.4.5 其他类型新概念太阳电池	100
思考题及习题	100

第5章 硅基薄膜太阳电池 101

5.1 硅基薄膜物理基础及其材料特性	101
5.1.1 硅基薄膜材料的研究历史和发展现状	101
5.1.2 非晶硅基薄膜材料的结构和电子态	102
5.1.3 非晶硅基薄膜材料的电学特性	105
5.1.4 非晶硅基薄膜材料的光学特性	107
5.1.5 非晶硅基薄膜材料的光致变化	109
5.2 非晶硅基薄膜材料制备方法和沉积动力学	111
5.2.1 非晶硅基薄膜材料制备方法	111
5.2.2 硅基薄膜材料制备过程中的反应动力学	116
5.2.3 氢稀释的作用以及对薄膜硅材料微结构的影响	118
5.3 硅基薄膜太阳电池	122
5.3.1 单结硅基薄膜太阳电池	122
5.3.2 多结硅基薄膜太阳电池	125
5.4 硅基薄膜太阳电池的产业化	130
5.4.1 非晶硅基薄膜太阳电池的优势	130
5.4.2 硅基薄膜太阳电池所面临的挑战	130
5.4.3 硅基薄膜太阳电池的发展方向	130
思考题及习题	131

第6章 铜铟镓硒薄膜太阳电池 132

6.1 CIGS 薄膜太阳电池发展史	132
6.2 CIGS 薄膜太阳电池吸收层材料	135
6.2.1 CIGS 薄膜材料	135
6.2.2 CIGS 薄膜的制备方法	142
6.3 CIGS 薄膜太阳电池	148
6.3.1 CIGS 薄膜太阳电池的异质结特性	148
6.3.2 CIGS 薄膜电池的结构	151
6.3.3 CIGS 薄膜太阳电池的器件性能	155
6.4 柔性衬底 CIGS 薄膜太阳电池	165
6.4.1 柔性衬底 CIGS 薄膜太阳电池的性能特点	165
6.4.2 柔性金属衬底 CIGS 太阳电池	166
6.4.3 聚合物衬底 CIGS 薄膜电池	167
6.4.4 CIGS 柔性光伏组件	168
6.5 CIGS 薄膜太阳电池的发展动向	168
6.5.1 无 Cd 缓冲层	168
6.5.2 其他 I-III-VI 族化合物半导体材料	170
6.5.3 叠层电池	171
思考题及习题	171

7.1 染料敏化太阳电池基础	172
7.1.1 染料敏化太阳电池的发展历史	172
7.1.2 染料敏化太阳电池的工作原理	173
7.1.3 染料敏化太阳电池的结构和组成	175
7.2 染料敏化太阳电池及材料	176
7.2.1 衬底材料	176
7.2.2 纳米半导体材料	177
7.2.3 染料光敏化剂	181
7.2.4 电解质	186
7.2.5 对电极	190
7.3 有机聚合物太阳电池	191
7.3.1 有机聚合物太阳电池的发展	191
7.3.2 器件结构和工作原理	192
7.3.3 给体光伏材料	194
7.3.4 受体材料	196
7.4 染料敏化太阳电池性能	198
7.4.1 电化学性能	198
7.4.2 光伏性能	202
7.5 染料敏化太阳电池未来的发展	207

第1章

绪 论

1.1 太阳与太阳能

可再生能源的概念中最重要的两点是：第一，要求提供可再生能源的源头应该是巨大的、无限制的；第二，从整体技术效率而言，要有明显的安全保障性。以这两点作判据，太阳能来源无穷无尽，并具有稳定性，其技术与现有电力的技术完全兼容，同时呈现很高的安全保障性。这表明它比其他可再生能源在技术应用方面有更大的潜力，充分说明太阳能的利用在可再生能源领域中的重要地位。

1.1.1 太阳是地球和大气的能量源泉

太阳能是来自于太阳内部核聚变所蕴藏着的并能爆发向外辐射的能量。据粗略估计，太阳的发光度 (luminosity)，即太阳向宇宙全方位辐射的总能量流是 $4 \times 10^{26} \text{ J/s}$ 。其中向地球输送的光和热可达 $1.75 \times 10^{17} \text{ J/s}$ ，相当于燃烧 $4 \times 10^8 \text{ t}$ 烟煤所产生的能量。一年中太阳辐射到地球表面的能量，相当于人类现有各种能源在同期内所提供能量的上万倍。而地球从其他天体，如来自宇宙的辐射能仅为太阳辐射能的二十亿分之一。地球表面除了从太阳那里取得能源外，也从地球内部获得能量，地球内部传到地球表面的热量，全年仅约为 $5.4 \times 10^4 \text{ cal/m}^2$ ($1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$)，与太阳辐射能 (约为 $9.12 \times 10^8 \text{ cal/m}^2$) 相比可忽略不计，所以说，太阳是地球和大气能量的源泉。

1.1.2 太阳常数和大气质量

描述太阳离地球的距离称为日地平均距离，它是一个天文单位，称为大气上界，是指太空中一个特定位置——太阳离地球垂直平均距离为 149597870 km (约 $1.5 \times 10^8 \text{ km}$) 的上空位置。在地球大气层上界，距太阳一个天文单位处。与阳光垂直的单位面积上，单位时间所得到的太阳总辐射能量叫一个太阳常数 (solar constant, W/m^2)，用符号 R_{sc} 表示。1981年10月在墨西哥召开的世界气象组织仪器和观测方法委员会第8次会议上，通过了太阳常数为 $R_{\text{sc}} = 1367 \text{ W/m}^2$ 的标准值。

光要经过大气和云层之后才能到达地球，太阳光在传输至地球的过程中，将受到大气和云层的散射、反射和吸收等多种作用，如图 1.1 所示。其中向上的散射约为 40%，大气吸

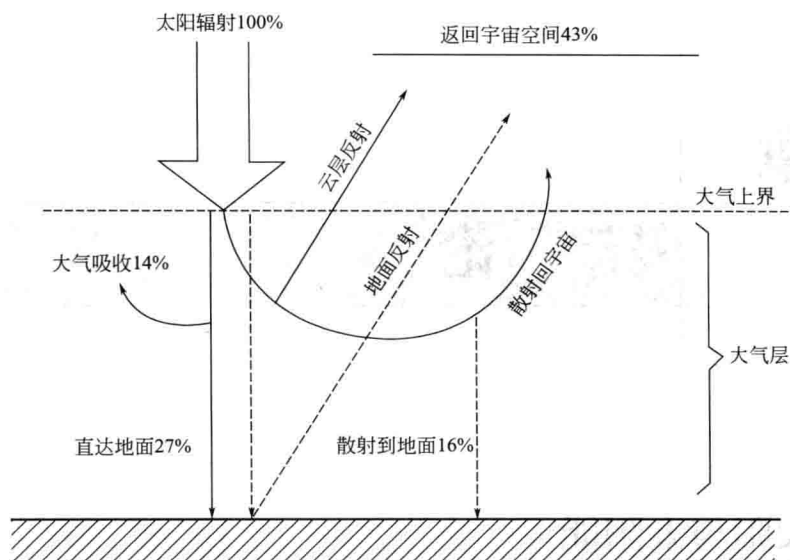


图 1.1 太阳辐射受大气和云层的散射、反射与吸收状况的示意

收（含大气层吸收和云层的吸收）共约为 14%（其中大气层吸收 11%，云层吸收约为 3%），云层的反射约为 23%，直接辐射到地面的太阳能量粗略计不到 30%。再考虑那些被散射或反射的太阳辐射将有一部分再返回到地面，这部分称为太阳漫射能量。因此太阳光到达地面的总辐射为直接太阳辐射与漫射太阳辐射之和，只有 43% 左右。

在地面的任何地方都不可能排除大气吸收对太阳辐射的影响。实际测量的太阳光能既和测试的时间、地点有关，也和当时的气象条件有关。为了描述大气吸收对太阳辐射能量及其光谱分布的影响，引入大气质量（air mass, AM）的概念。如果把太阳当顶时垂直于海平面的太阳辐射穿过大气的高度作为一个大气质量，则太阳在任意位置时的大气质量定义为从海平面看太阳通过大气的距离与太阳在天顶时通过大气的距离之比。所以平常所说大气质量是指相当于“一个大气质量”的若干倍，大气质量是一个无量纲的量。地球大气层外接受到的太阳辐射，未受到大气层的反射和吸收，称为大气质量为 0 的辐射，以 AM0 表示。图 1.2 为大气质量的示意。A 为地球海平面上一点，当太阳在天顶位置 S 时，太阳辐射穿过大气层到达 A 点的路径为 OA，而太阳位于任一点 A' 时，太阳辐射穿过大气层的路径为 O'A。则大气质量定义为：

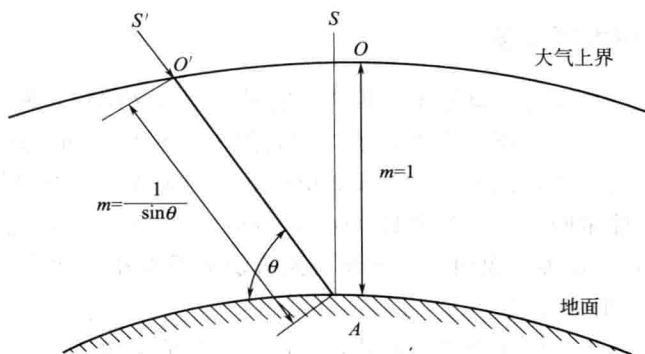


图 1.2 大气质量示意

$$AM = \frac{O'A}{OA} = \frac{1}{\sin\theta} \quad (1.1)$$

式中, θ 是直射入射的太阳光线与水平面之间的夹角, 叫太阳高度角。

如果考虑太阳入射到地球不同纬度的天顶角不同 (入射光线与地面法线的夹角), 也即光线在大气中的光程不同, 因此相对的等效大气质量可表示为:

$$AM = \frac{O'A}{OA} = \frac{1}{\sin\theta} = \frac{1}{\cos z} \quad (1.2)$$

可以看出, 太阳当顶时海平面处的大气质量为 1, 称为 AM1 条件。随着太阳高度的降低, 光通过大气的路径变长, 大气质量大于 1。当 $z = 48.20^\circ$, $AM = 1.5$; 当 $z = 60.1^\circ$, $AM = 2$ 。

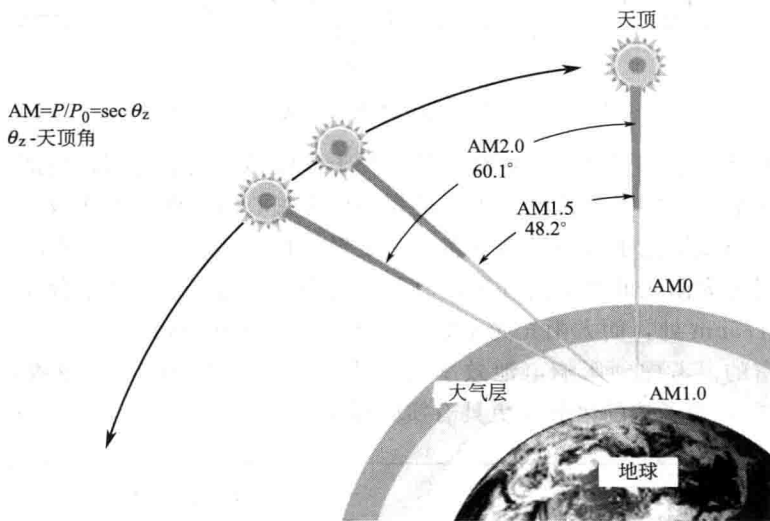


图 1.3 不同大气质量示意

由于大气吸收的增加使到达地面的光辐照度下降 (图 1.3)。由于地面上 AM1 条件与人类生活地域的实际情况有较大差异, 所以通常选择更接近人类生活现实的 AM1.5 条件作为评估地面用太阳电池及组件的标准。此时太阳高度角约为 41.8° , 光辐照度约为 963 W/m^2 。为使用方便国际标准化组织将 AM1.5 的辐照度定为 1000 W/m^2 。

1.1.3 太阳光谱分布

太阳可以看成是在宇宙空间中燃烧着的一个大火球, 它的光谱可以看成是个绝对黑体的辐射光谱。图 1.4 中点划线示出大气上界太阳辐射的光谱曲线, 虚线则是温度达 6000 K 的绝对黑体辐射的光谱曲线, 两者相比非常接近。图中实线为经大气层到达地球表面的太阳辐射光谱的实测曲线, 它反映了大气层对太阳辐射吸收的结果。大气层对太阳光的吸收, 使太阳的辐射能量流密度由大气上界 AM0 的 1368 W/m^2 降到大地上 AM1.5 的 1000 W/m^2 , 降低了 27% 左右。光谱曲线中出现很多的能量“谷”, 它们与大气中水汽、氧、臭氧、二氧化碳及固体杂质等选择吸收一定波长辐射性能的特性相关。正是大气中这些吸收的存在, 不仅使地面的太阳光辐射能量比大气上界小得多, 而且也明显改变了太阳光谱的能量分布。如在紫外光谱区 ($< 300 \text{ nm}$) 减少到几乎绝迹, 可见光谱区所占能量的比例由原来约占 50% 减少至约占 40%, 红外光谱区则由 43% 增至 55% 以上, 有的季节或不同地区甚至达 60%。

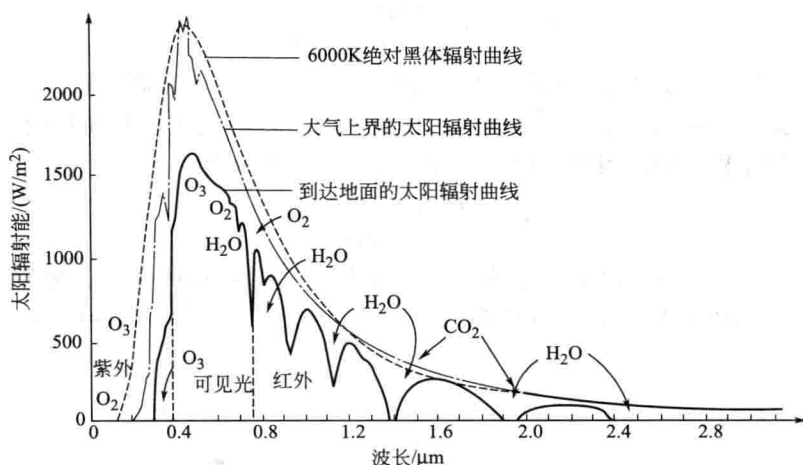


图 1.4 大气上界和地面太阳辐射光谱比较

在光伏能量转换中，只有带有足够能量的光子才能够与电子之间进行能量交换。因此太阳光谱中有多少能参与能量交换的光子数是我们更为关心的。图 1.5 比较了辐射到地球表面太阳光的能量谱与太阳光光子数的光谱分布，它是根据标准 AM1.5 太阳光谱辐照度的数据画出的。其中实线为太阳光的能量谱分布，而点划线为太阳光光子流的谱分布。太阳光能量的峰值位于波长 475nm 处，而太阳光光子数的峰值则位于 670nm 处。在 500~800nm 太阳的光子数是最丰富的。考虑到影响电池效率的主要是光生伏特效应，即吸收光子产生光生电子-空穴对的效应，光子流的谱分布更具有实际意义。

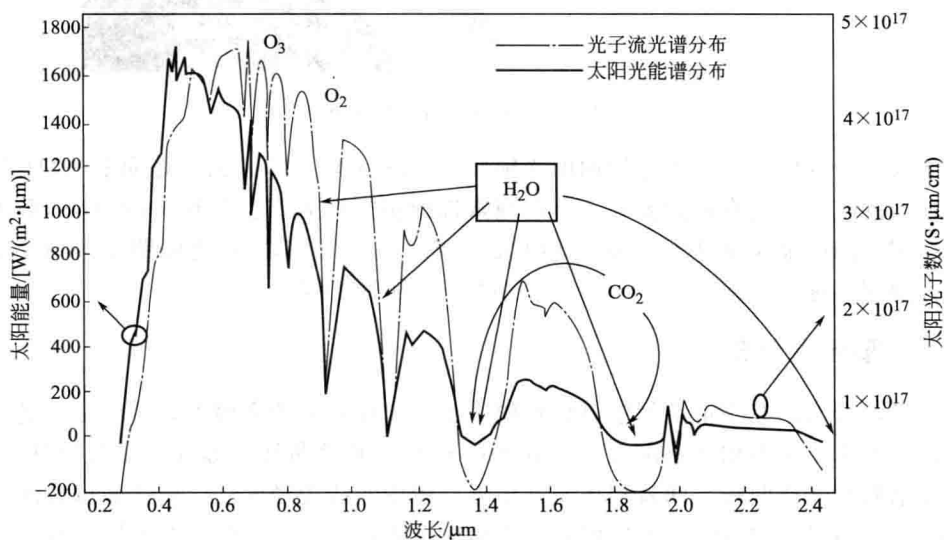


图 1.5 AM1.5 标准太阳光能谱分布及光子流光谱分布

1.1.4 太阳辐射能量的影响因素

(1) 太阳辐射的吸收 太阳辐射穿过大气层时，大气中某些成分具有选择吸收一定波长辐射性能的特性。大气中吸收太阳辐射的成分主要有水汽、氧气、臭氧、二氧化碳及固体杂

质等。太阳辐射被大气吸收后变成热能，因而使太阳辐射减弱。

水汽虽然在可见光区和红外区都有不少吸收带，但吸收最强的是在红外区，在 $0.93 \sim 2.85 \mu\text{m}$ 之间有几个吸收带。最强的太阳辐射能是短波部分，因此水汽从总的太阳辐射能里所吸收的能量是不多的。据估计，太阳辐射因水汽的吸收可以减弱 $4\% \sim 15\%$ 。所以大气因直接吸收太阳辐射能而引起的增温并不显著。大气中的主要气体是氮气和氧气，只有氧气能微弱地吸收太阳辐射。在波长小于 $0.2 \mu\text{m}$ 处为一个宽的吸收带，吸收能力较强；在 $0.69 \mu\text{m}$ 和 $0.76 \mu\text{m}$ 附近，各有一个窄吸收带，吸收能力较弱。

臭氧在大气中含量虽少，但对太阳辐射的吸收很强。 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 为一个强吸收带，使小于 $0.29 \mu\text{m}$ 的太阳辐射不能到达地面。在 $0.6 \mu\text{m}$ 附近又有一个宽吸收带，吸收能力虽然不强，但因位于太阳辐射最强烈的辐射带里，吸收的太阳辐射还是相当多的。

二氧化碳对太阳辐射的吸收比较弱，仅对红外区 $4.3 \mu\text{m}$ 附近的辐射吸收较强，但这一区域的太阳辐射很微弱，被吸收后对整个太阳辐射影响不大。

此外，悬浮在大气中的水滴、尘埃等杂质，也能吸收一部分太阳辐射，但其量甚微。只有当大气中尘埃等杂质很多（如有沙暴、烟幕或浮尘）时，吸收才比较显著。

大气对太阳辐射的吸收是具有选择性的，因而使穿过大气的太阳辐射光谱变得极不规则；由于大气主要吸收物质（臭氧和水汽）对太阳辐射的吸收带都位于太阳辐射光谱两端能量较小的区域，因而吸收对太阳辐射的减弱作用不大。也就是说，大气直接吸收的太阳辐射并不多，特别是对于对流层大气来说。所以，太阳辐射不是大气主要的直接热源。

(2) 太阳辐射的散射 太阳辐射通过大气时遇到空气分子、尘粒、云滴等质点时，都要发生散射。但散射并不像吸收那样把辐射能转变为热能，而只是改变辐射方向，使太阳辐射以质点为中心向四面八方传播开来。经过散射之后，有一部分太阳辐射就到不了地面。如果太阳辐射遇到的是直径比波长小的空气分子，则辐射的波长愈短，被散射愈厉害。其散射能力与波长的对比关系是：对于一定大小的分子来说，散射能力和波长的4次方成反比，这种散射是有选择性的。例如波长为 $0.7 \mu\text{m}$ 时的散射能力为1，波长为 $0.3 \mu\text{m}$ 时的散射能力就为30。因此，太阳辐射通过大气时，由于空气分子散射的结果，波长较短的光被散射得较多。雨后天晴，天空呈青蓝色就是因为辐射中青蓝色波长较短，容易被大气散射的缘故。如果太阳辐射遇到直径比波长大的质点，虽然也被散射，但这种散射是没有选择性的，即辐射的各种波长都同样被散射。如空气中存在较多的尘埃或雾粒，一定范围的长短波都被同样地散射，使天空呈灰白色的。有时为了区别有选择性的散射和没有选择性的散射，将前者称为散射，后者称为漫射。

(3) 太阳辐射的反射 大气中云层和较大颗粒的尘埃能将太阳辐射中的一部分能量反射到宇宙空间去。其中反射最明显的是云。不同的云量、不同的云状、云的不同厚度所发生的反射是不同的。高云平均反射 25% ，中云平均反射 50% ，低云平均反射 65% ，很厚的云层反射可达 90% 。笼统地讲，云量反射平均达 $50\% \sim 55\%$ 。假设大气层顶的太阳辐射是 100% 。那么太阳辐射通过大气后发生散射、吸收和反射（反射云量反射表示），向上散射占 4% ，大气吸收占 21% ，云量吸收占 3% ，云量反射占 23% 。

(4) 太阳辐射能量与地域的关系 受高度角的影响，世界各国因所处经纬度的不同以及地表高度的不同，它所接受到太阳辐射的能量会有所差异。同时季节变化、近日点距离的变化，亦会影响各地域间所接受到的太阳能量的大小。随高度角的增大，整个光谱发生蓝移，红光成分减少而蓝绿光成分明显增加。光谱蓝移的结果说明所能获得的能量也就越大。

即使相同经纬度,该地区太阳辐照能量也将受到地形、地貌、气候条件的影响。我国太阳能资源主要分布在北纬 $22^{\circ}\sim 35^{\circ}$ 。青藏高原为太阳能资源的高值中心,而四川盆地则处于低值中心;我国所接受到的太阳辐射总量,西部高于东部;南北比较,除青藏高原外,南部低于北部,这是因为我国南部地区多云雾常下雨的天气所致。我国平均日照时间大于 2000h/a,属于丰富或较丰富区。有阳光辐照地区占全国面积的 $2/3$ 以上,很有利用价值,中国是一个有条件大力发展太阳能利用的国家。

1.2 光伏发电历史与现状

1.2.1 光伏发展过程的里程碑

光伏的发展历程应该追溯到 19 世纪 30 年代。

1839 年法国的贝克雷尔首先发现了液体电解液中的光电效应。

1877 年英国的亚当斯和戴尔首次在固体 Se 中观察到光伏效应。

1883 年美国的弗瑞兹制出第一个大面积 (30cm^2) 的太阳电池 (Au/Se/Metal 结构)。

1941 年奥尔在 Si 上也发现了光伏效应。

1954 年美国贝尔实验室皮尔森发现单晶硅 p-n 结会产生一个电压,并首次发表单晶硅太阳电池效率达 6% 的报道,开启了“p-n”结型电池的新时代。

1954~1960 年,由普锐斯、劳弗斯基、威索基等陆续发表一系列文章,系统地讲述了以 p-n 结为基础的太阳电池工作原理,包括能带、光谱响应、温度、动力学和效率之间的理论关系。

20 世纪 60 年代,CdTe 薄膜电池也能产生 6% 的效率。首次实现 Si 太阳电池的并网运行。

1970 年苏联研制出第一块 GaAs 异质结太阳电池。

1973 年美国确立了光伏作为可再生能源的地位,正式立法设立研究基金予以支持。世界上第一个太阳电力住宅在美国 Delaware 大学建立,当时用的不是 Si 电池,而是硫化亚铜 (Cu_2S) 的太阳电池组件。

1980 年研制出第一个效率大于 10% 的 CuInSe 电池和效率达 8% 的非晶硅太阳电池,树立了非晶硅电池的里程碑。

1981 年在沙特阿拉伯建立起 350kW 的聚光电池矩阵,开启了聚光电池的新纪元。

1985 年澳大利亚西南威尔士大学 (UNSW) 制备出在一个标准太阳下效率大于 20% 的 Si 电池。

1986 年薄膜 a-Si 电池组件商业化。

1994 年 GaInP/GaAs 两端聚光多结电池效率大于 30%。

1998 年“染料敏化”固/液电池效率达 11%。

1998 年 CuInSe 薄膜电池效率达 19%。第一个 $\text{GaInP}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ 三结聚光电池应用。

1999 年 M. Green 研究组研制的单晶硅电池效率达 24.7%,创世界纪录并保持至今。

进入 21 世纪以来,当单晶硅电池的效率长时间增长缓慢。最高纪录徘徊在 25% 上下。在其难以提高的时候,澳大利亚西南威尔士大学的 M. Green 教授提出了“第三代 (third generation)”或“下一代 (future generation)”电池的理念。要用全新的概念,采用清洁

的、绿色环保的制造技术，达到电池的高效率与新概念、新材料、新技术并举。一种量子点型的太阳能电池理论转换效率可达60%以上，是备受瞩目的未来高效太阳能电池的候选技术之一。

1.2.2 光伏发展历史的启示——寻找新材料，开发新技术，开拓新领域

提高太阳电池和系统的效率，同时降低光伏系统的制造成本，是光伏界的最终目标。实现这一目标，重要的是两点：一是要有理论指导；二是技术要切实可行。纵观光伏进步的历程，新材料、新结构的出现和与之相关

新技术的开发是当今呈现有诸多类型电池的主要驱动力。

(1) 新材料 获得极限电池效率的关键在于两个基本条件：第一是光生载流子的产生与无辐射复合的分离；第二是有良好的无损电接触收集。只要达到这两个条件的器件都可以具有光伏转换能力，而且可以得到很高的转换效率。对于一个p-n结电池，图1.6显示了电池效率极限和材料带隙的关系，提供了选择合适光伏材料的依据。

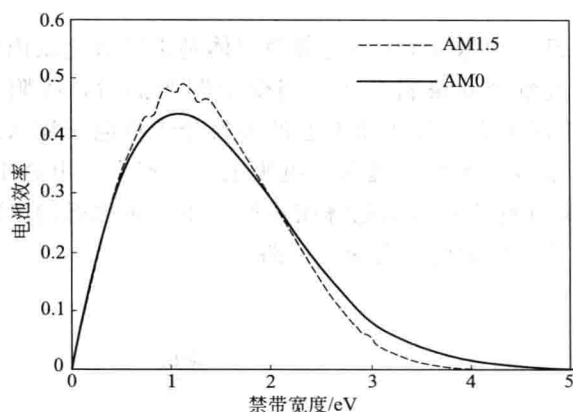


图 1.6 电池效率极限和材料带隙的关系

① 化合物材料 GaAs 的带隙宽度为 1.35eV，处于高效电池范围。而且 GaAs 具有直接带隙能带结构（图 1.7），载流子可从价带直接跃迁到导带，无需声子的参与就能满足能量守恒与动量守恒，因此吸收系数很高。这也是人们乐于选用 GaAs 电池的重要原因。采用非常精细的 MOCVD 沉积技术，获得高纯、高完整的晶格结构，将使得 GaAs 电池的效率更高。然而该类电池成本高昂，主要适用于航空、航天器的能源需求，对地面应用难以推广。

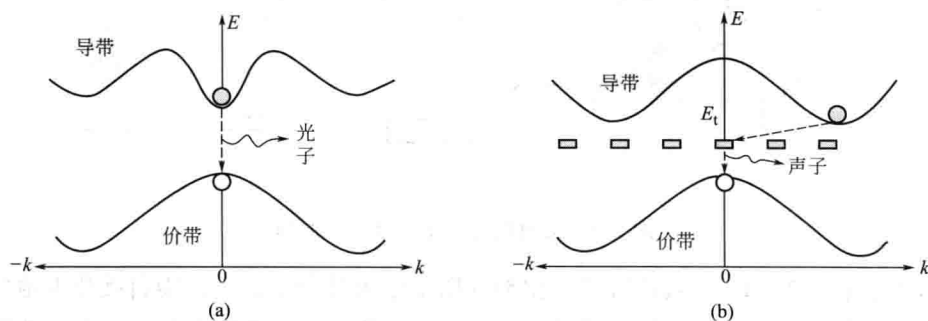


图 1.7 直接 (a) 和间接 (b) 带隙能带结构

CuInGaSe₂ (CIS) 及 CdTe 等化合物薄膜材料电池的带隙分别为 1.68eV 和 1.44eV，也是直接带隙材料，属于高效电池材料之列。面积为 (60×120)cm² CIS 电池转换效率已达 13%，成为很有发展前途的薄膜电池之一。

② 硅基薄膜电池 单晶硅为间接带隙材料，禁带宽度为 1.12eV，而非晶硅随着制备条件的不同，其禁带宽度在 1.48~2.0eV 之间，所以非晶硅材料比单晶硅和砷化镓材料有更高的开路电压和更好的温度特性。在同样的工作温度下，非晶硅电池的饱和电流远小于单晶

硅电池和砷化镓电池，而短路电流的温度系数却高于晶体硅电池，这十分有利于在高温下保持较高的开路电压 (V_{oc}) 和填充因子 (FF)。而且，从其在地球含量的丰富度、对环境无污染以及比单晶硅高两个量级的光吸收系数来看，非晶硅基薄膜电池具有明显特色。

材料的选择，除参照图 1.6 规律之外，电池的研究已从体电池发展到薄膜电池，以实现高效、环保、低成本的目标。其他新材料、新原理电池的研究正遵循着这个理念。

③ 染料敏化薄膜电池 不是只有 p-n 结才能产生光伏效应。只要能够有光生载流子的产生以及能够有效地被外电路收集，就能产生光生电流（电压）。染料敏化电池的基本原理不是基于 p-n 结的光伏效应。

图 1.8 显示了染料敏化太阳电池工作原理。纳米 TiO_2 多孔薄膜固体是染料敏化太阳电池的核心之一，其作用是利用高的比面积大量吸附染料分子。当受太阳光照后，吸附于 TiO_2 表面的染料分子吸收光后由基态跃迁至激发态，处于激发态的染料分子将电子注入到半导体的导带中，产生光生电子，光生电子很容易传导到透明导电膜上，后流入外电路中，这层膜也被称作“光阳极”。处于氧化态的染料被还原态的电解质还原再生，氧化态的电解质在对电极接受电子后被还原，这样构成了光生电流的闭合循环回路。

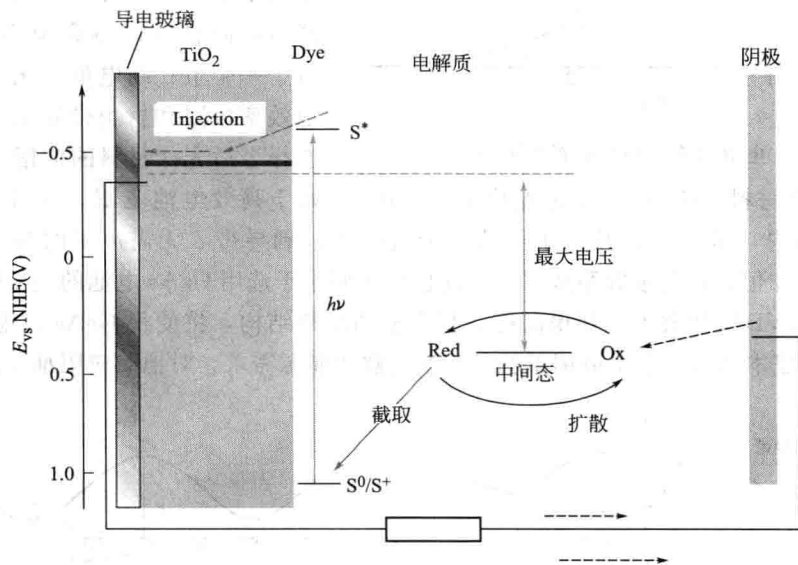


图 1.8 染料敏化太阳电池工作原理

图 1.9 是采用 N-719 二氧化钌作敏化剂（图中给出其分子式）的染料敏化电池的光谱响应，可看出光电流对入射光子的转换效率（IRE）有很宽的光谱响应范围，在紫外波段，乃至可见直至近红外波段的优异的响应显示出比单结非晶硅优越的宽谱响应特性。电池的 I - V 曲线及其电池参数同样列出，染料敏化的电池效率可达 11.18%。

④ 聚合物太阳能电池 聚合物太阳能电池（polymer solar cell）也称为有机光伏电池（organic photovoltaics, OPV），它属于由“HOMO”、“LUMO”描述的有机半导体“类 p-n 结”的电池结构。HOMO 和 LUMO 是前线轨道理论中的概念，HOMO 能级是指已被电子占据的能级最高的分子轨道，LUMO 为未被电子占据的能级最低的分子轨道。HOMO 与 LUMO 之间的能量差被称为“能带隙”，有时可以用来衡量一个分子是否容易被激发：带隙

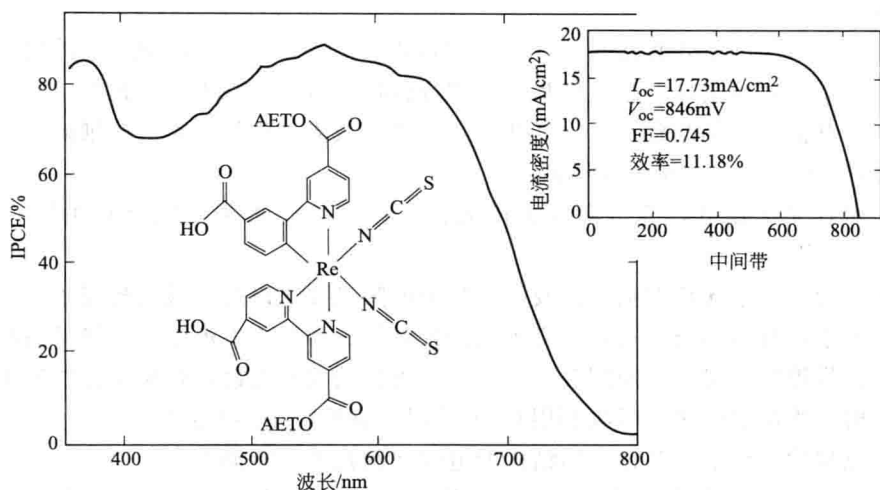


图 1.9 用二氧化钨作敏化剂的染料敏化电池光谱响应

越小，分子越容易被激发。在有机半导体和量子点中的 HOMO 与无机半导体中的价带类似，而 LUMO 则与导带类似。

图 1.10(a)、(b) 分别示出双层 OPV 电池能带示意及叠层电池结构示意图。其结构特点是在有机电池中插入一层钛氧化物 (TiO_2) 的中间层，以有效加强对透过顶电池的部分光的反射，增加光程，使电池效率由原来的 5% 提高到 6.5%。

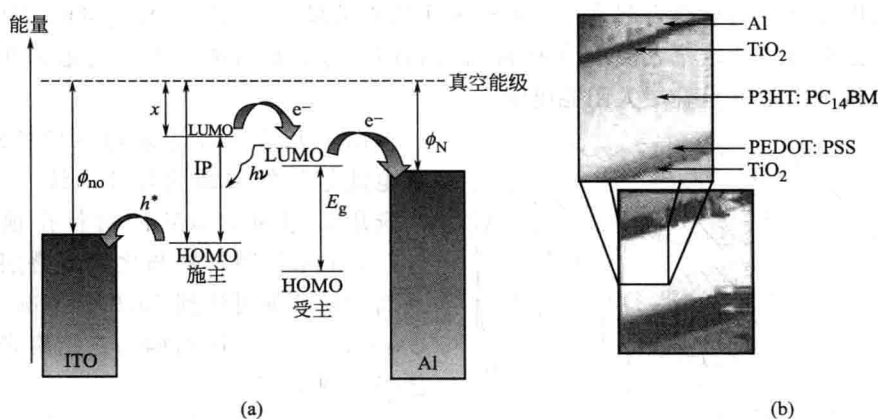


图 1.10 双层 OPV 电池能带示意 (a) 及叠层电池结构示意图 (b)

总结起来，在光伏材料方面，热门话题是，打破材料门类框框，寻找各类光电效应最佳的材料；开发有利吸收太阳光并能有效收集光生载流子的不同电池结构，借鉴其他成熟技术，采用降低成本的工艺，提高效率与产率。

(2) 新技术 若使光伏能源成为能源市场的主力，必须要具有与现代化石能源相比拟的价格。而效率与产率是降低太阳能电池成本的至关重要的两大因素。除了选择合适的光伏材料和制备设备之外，采用新技术与新结构显得尤为重要。

对任一确定材料的极限效率是仅考虑了材料自身本征特性条件的理想状态。在现实状态下，为趋近这一极限效率，应该做到的是以下两个方面。

第一是减少电学损失：减小体内与界面复合，仅存在俄歇复合过程；理想接触特性以及