

[德] 彼得·乌夫尔 (Peter Würfel) 著
陈红雨 匡代彬 郭长娟 译



太阳能电池

—— 从原理到新概念

Physics of Solar Cells

From Principles to New Concepts



化学工业出版社

[德] 彼得·乌夫尔 (Peter Würfel) 著
陈红雨 匡代彬 郭长娟 译

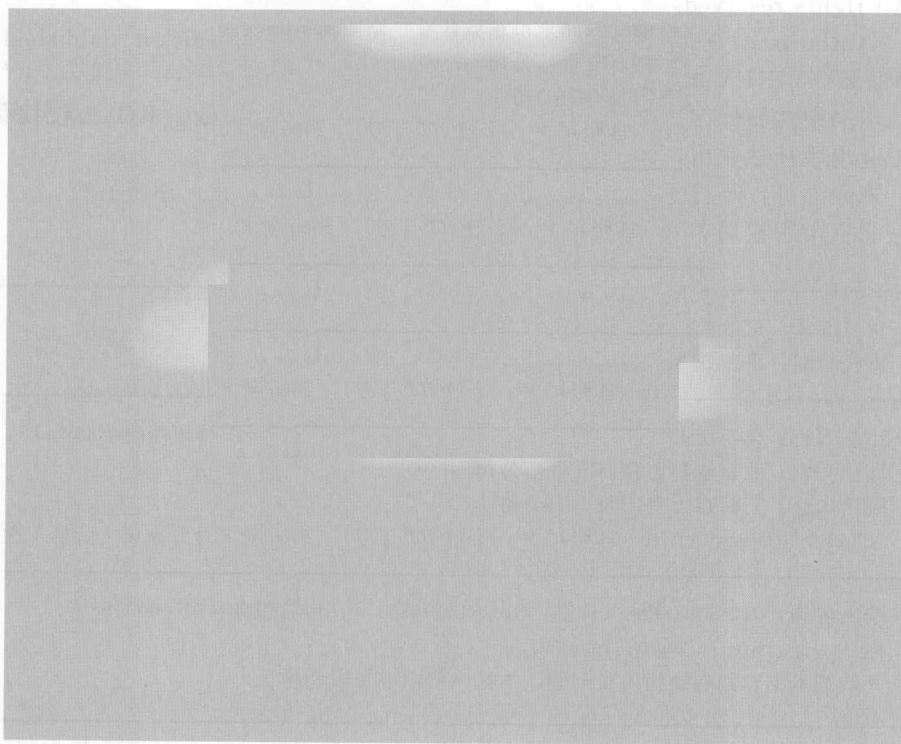


太阳能电池

——从原理到新概念

Physics of Solar Cells

From Principles to New Concepts



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

太阳能电池——从原理到新概念/[德] 乌夫尔 (Würfel, P.) 著; 陈红雨, 匡代彬, 郭长娟译. —北京: 化学工业出版社, 2009.7

书名原文: Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts

ISBN 978-7-122-05369-5

I. 太… II. ①乌…②陈…③匡…④郭… III. 太阳能电池 IV. TM914.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 063634 号

Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts/by Peter Würfel
ISBN 3-527-40428-7

Copyright©2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by
WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

本书中文简体字版由 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分, 违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2008-1124

责任编辑: 成荣霞

文字编辑: 管景岩

责任校对: 洪雅姝

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 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 14½ 字数 200 千字 2009 年 8 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: 48.00 元

版权所有 违者必究

译者的话

今年正好是太阳能电池发明 170 周年，1839 年法国实验物理学科学家 E. Becquerel 发现液体的光生伏特效应（即光伏现象）至今已经经过漫长的发展。一直到 1995 年以后世界太阳能电池才获得高速发展，主要是德国和日本政府在太阳能电池应用方面采取了重大措施。德国太阳能领域的科学家、工程师以及企业为世界太阳能的发展作出了巨大的贡献，一系列数据显示德国已经成为世界头号太阳能电池强国：1998 年德国提出 10 万太阳屋顶计划，世界最大的屋顶太阳能电池系统（1MW）安装在新慕尼黑贸易展览中心；2000 年德国第一个颁布《可再生能源法》，世界太阳能电池年产量超过 287.7MW，安装超过 1000MW，标志着太阳能时代的到来；2003 年德国完成了 10 万太阳屋顶计划，同时又公布了《可再生能源促进法》，刺激了德国太阳能电池产业的飞速发展，德国 Fraunhofer ISE 的 LFC 晶体硅太阳能电池效率在 2003 年达到 20%，其多晶硅太阳能电池效率在 2004 年达到 20.3%；2004 年德国太阳能电池安装总量首次超过日本，德国发电总量为 601TW·h，可再生能源发电占 9.3%，其中太阳能电池发电为 0.5TW·h；2005 年世界太阳能安装超过 1460MW，其中德国安装为 837MW，占世界太阳能安装总量的 57%；2010 年太阳能电池成本将进一步降低，德国可再生能源发电可能达到 12.5%；2020 年太阳能电池发电成本可能与火力发电接近，德国可再生能源将占 20%；2030 年世界太阳能电池发电可能达到世界总发电量的 10%~20%，德国将关闭所有核电站；2050 年世界太阳能电池发电可能达到世界总发电量的 30%~50%，其中德国的太阳能安装总量将达到 80GW；2100 年化石能源将基本枯竭，全世界将主要依赖太阳能等清洁能源。

尽管我国太阳能电池产业在近几年获得飞速发展，但技术与工艺进

步还是不明显，特别是太阳能利用基础理论、光伏物理学科发展缓慢，研究条件较差，研究开发力量薄弱而分散。太阳能产业的迅速发展主要是依靠太阳能电池组件出口需求的拉动，如 2005 年我国太阳能电池组件主要销往德国等欧洲国家。而作为太阳能光伏产业最核心的太阳能电池，我国很少有属于自主创新的核心技术，主流的晶体硅太阳能电池的技术进步几乎全部依赖于先进的进口设备。我国绝大多数企业的太阳能电池产品质量总体上不如德国、日本和美国等科技发达的国家。可以认为，我国在太阳能电池领域的基础研究和应用研究仍然很薄弱。而作为世界太阳能电池技术与工业领头羊的德国，在太阳能电池领域已经积累了丰富的研究成果及产业化经验。

本书的作者是德国卡尔斯鲁厄大学（University of Karlsruhe）的 Peter Würfel 教授，他从事太阳能电池物理学研究与教学已经 20 多年，总结了一系列太阳能电池物理学的讲座与研究成果，曾经以德文出版得到德国太阳能电池行业的推崇和高度赞扬，获得了巨大的成功。本书于 2005 年由 WILEY-VCH 出版公司以英文出版，此书对太阳能电池原理与概念进行了极具深度和广度的精辟阐述，内容丰富且实用。主要通过提供非常深厚的基础知识来解释任何一种太阳能电池的基本原理，如黑体辐射与太阳光谱，半导体及其电子与空穴，热辐射-化学能的转换，化学能-电能的转换，太阳能电池的基本结构（包括硅太阳电池、薄膜太阳电池、染料敏化太阳电池等），太阳能电池能量转换的限制因素，提高太阳能电池效率的概念等。这对于我国许多高校、科研院所、企业从事太阳能电池的基础研究、应用研究、产品的开发及技术工艺革新等具有学习与借鉴价值，特别是增强和加深对太阳能电池基本原理的理解和掌握，为我国进一步研究开发出高效率与稳定的太阳电池会有非常大的帮助。德国是世界太阳能电池技术与产业的领头羊，而本书作者所在单位——德国卡尔斯鲁厄大学创办于 1825 年，是德国历史最悠久的理工科院校，2006 年成为德国首批三所精英大学之一，每年获得政府补贴超过 10 亿欧元的科研经费。电磁波鼻祖海因里希·赫茨（Heinrich Hertz）就是在本书作者所在的物理系证明了电磁波的存在。本书作者所在单位物理学科的学术水平得到了全世界同行的公认，他本

人在太阳能物理学领域的建树也得到了世界太阳能领域的公认。因此，本书 2005 年以英文出版后，引起了世界太阳能电池领域的热烈反响，同行普遍认为这是一本非常好的研究参考书和教科书，它既是从事太阳能电池研究与应用的必备基础书，又适合相关专业研究生及高年级本科生作为教材。

本书由曾经留学德国卡尔斯鲁厄大学和瑞士联邦高工（洛桑）光子与界面实验室的匡代彬教授推荐给化学工业出版社，化学工业出版社经过调研了解到太阳能电池领域国内深入阐述物理概念的图书较少，深入探讨工艺过程原理及细节的图书很少。为了填补此方面书籍的不足，化学工业出版社从 WILEY-VCH 出版公司购买了本书的版权。华南师范大学广东高校电化学储能与发电技术重点实验室的陈红雨教授、郭长娟博士与中山大学化学与化工学院的匡代彬教授共同翻译了此书。三位译者同时具备化学学科背景和物理学科背景，都在从事太阳能电池的相关研究工作，特别是匡代彬教授多年在德国、瑞士等国从事太阳能电池的研究。这些保证了本书的翻译比较顺利。赵瑞瑞、陈妹琼等人做了部分译后整理工作。在翻译过程中，我们按照我国太阳能行业的常规以及中文的常规进行了处理，如采用了惯称的“太阳能电池”而没有采用直译“太阳电池”。由于我们水平所限，加之时间较为仓促，可能存在许多翻译不准确的地方，甚至可能出现不正确的地方，希望读者给我们提出宝贵意见。

本书获得国家重点基础研究发展计划的资助，感谢国家科技部 973 专项（2009CB226109）的支持。最后衷心感谢化学工业出版社的领导和编辑为引进和出版本书做出的艰苦努力，本书的出版必将为推动我国太阳能领域的高速发展作出较大的贡献。

陈红雨
2009 年 3 月

前 言

人类的生活需要能源。我们除了需要食物中的能量以维持身体所需外 (100W)，另外平均还需要较之食物中 30 倍的能量来满足我们的生活。而电能几乎可以用于任何用途，所以它是这些能源中最重要的形式之一。地球上所有的生命都是基于太阳能的（通过藻类植物的光合作用发现）。人类可以用太阳能电池通过光电能量转换来生产电能，这是人类历史上首次无需借助植物，而直接利用太阳能就可以制造出高品质的能量。因为任何可持续的，例如：长期能源的提供都必须是基于太阳能的，所以未来光电能量转换将是一种必不可少的生产能源的方式。

本书对太阳能电池的基本原理进行了详细的阐述。在对原理的讨论中尽量对现有技术和将来发展的原理做出全面的描述。太阳能电池中能量的转换包括两个步骤。第一步是吸收太阳辐射，生产化学能。这个过程可以发生在每个半导体中。第二步是通过产生电流和电压转换成电能。这个过程就需要适当的结构和力去驱动由于入射光产生的电子和空穴以电流的方式通过太阳能电池。这种由于特殊结构和力引起的电荷定向传输将在本书中有详细介绍。在这个过程中可以看出存在于暗区 pn 结中的电场（通常被认为是太阳能电池工作的先决条件），实际上是一个附加现象，是由于其他原因所必需的结构，并不是太阳能电池的基本特性。太阳能电池的结构可以由具有半导体特性的吸收体来描述，其内发生太阳热转换成化学能且包含两个半渗透膜，一个位于末端传输电子阻碍空穴，另一个位于另一末端传输空穴阻碍电子。此书力图以一种便于理解的方式全面阐述太阳能电池的基本物理原理。除了极少数的例外，所有的物理关系都会被推导且以实例说明，以便于没有物理背景的读者理解本书。

此书重点将放在热力学方法上，它独立于太阳能电池结构而存在。

这有利于对太阳能热辐射转换成电能的转换效率限制给出全面的判断，也可以说明现有太阳能电池的发展潜能及限制。我们将依循 W. Shockley 和 H. J. Queisser 开辟的路线进行说明^①。

本书是综合了一系列关于太阳能电池物理学的讲座而成的。我非常感谢那些给我提出建议和指出错误的学生。这里所展现的素材与一般依赖于电场提供驱逐力的太阳能电池的处理不同，它是多年来与我的老师 W. Ruppel 合作研究的成果。

在某种程度上来说，本书相比于一般的半导体物理学和太阳能电池物理学更为严谨。最明显的就是同样的物理量将用同样的物理符号表示，如：流量密度将用 j 表示，它所传输的量用不同的下标来区分， j_q 表示电荷流的密度， j_e 表示电子流的密度。根据此原则，所有微粒的浓度都用 n 表示， n_e 表示电子的浓度， n_h 表示空穴的浓度， n_γ 表示光子的浓度。希望习惯于用 n 和 p 表示电子和空穴浓度的读者不会觉得很难适应这种更合理的表示方法。

促使我们从消耗储存能源转变为使用可再生能源，并不是消耗储存能源本身，尽管油、气储量只能够维持一百年。能源的耗尽并不会困扰我们，因为这将是我们有生之年看不到的事情。但假设我们能活到 500 岁，那我们就不得不去面对现在这样消耗能源的后果了。促使我们转变为使用可再生能源的应该是使用化石燃料和核能产生的副产物对环境产生的灾难性后果。因为这是使用太阳能电池的最实际动机，本书将从讨论我们现有能源经济引起的后果和对气候的影响开始展开。因为太阳能经济被证明可以消除上述问题，所以我们应大力发展光电技术，此书将为此提供理论基础。

Peter Würfel

① W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 32, (1961), 510.

符号表

$h, \hbar = h/(2\pi)$	普朗克常数	eV · s
$\hbar\omega$	光子能量	eV
$a(\hbar\omega)$	吸收率	
$r(\hbar\omega)$	反射率	
$t(\hbar\omega)$	传输率	
$\varepsilon(\hbar\omega) = a(\hbar\omega)$	发射率	
$\alpha(\hbar\omega)$	吸收系数	1/cm
k	玻耳兹曼常数	eV/K
σ	斯蒂芬-玻耳兹曼常数	W/(m ² ·
K ⁴)		
T	温度	K
n_j	j 粒子的浓度	1/cm ³
e	电子	
h	空穴	
γ	光子	
Γ	声子	
n_e, n_h	电子、空穴的浓度	1/cm ³
n_i	电子和空穴的本征浓度	1/cm ³
N_C, N_V	导带、价带中的有效态密度	1/cm ³
$\varepsilon_e, \varepsilon_h$	电子、空穴的能量	eV
ε_C	导带底的电子能量	eV
ε_V	价带顶的电子能量	eV
μ_j	j 粒子的化学势	eV

η_i	j 粒子的电化学势	eV
χ_e	电子亲和势	eV
φ	电势	V
e	元电荷	A · s
V	电压 = $[\eta_e(x_1) - \eta_e(x_2)]/e$	V
ϵ_{FC}	导带中电子分布的费米能级	eV
ϵ_{FV}	价带中电子分布的费米能级	eV
m_e^*, m_h^*	电子、空穴的有效质量	g
b_e, b_h	电子、空穴的迁移率	cm ² /(V · s)
D_e, D_h	电子、空穴的扩散系数	cm ² /s
τ_e, τ_h	电子、空穴的复合寿命	s
R_e, R_h	电子、空穴的复合率	1/(cm ³ · s)
G_e, G_h	电子、空穴的产生率	1/(cm ³ · s)
σ_e, σ_h	杂质俘获电子、空穴的横截面	cm ²
j_j	j 粒子的流量密度	1/cm ²
j_Q	电荷流的密度	A/cm ²

目 录

符号表

1 能源经济问题	1
1.1 能源经济	2
1.2 化石能源最大储量的估算	4
1.3 温室效应	7
1.3.1 燃烧	7
1.3.2 地球的温度	7
 2 光子	 11
2.1 黑体辐射	12
2.1.1 空腔光子密度 n_γ (普朗克辐射定律)	12
2.1.2 通过面积 dA 进入立体角 $d\Omega$ 的能量电流	17
2.1.3 从球面进入立体角 $d\Omega$ 的辐射	20
2.1.4 从表面单元进入半球的辐射 (斯蒂芬-玻耳兹曼辐射定律)	21
2.2 非黑体辐射的基尔霍夫定律	23
2.2.1 半导体吸收	25
2.3 太阳光谱	26
2.3.1 大气质量	28
2.4 太阳辐射强度	29
2.4.1 阿贝正弦条件	31
2.4.2 几何光学	32
2.4.3 正弦条件下的辐射强度	33
2.5 太阳能转化的最大效率	34

3 半导体	43
3.1 半导体中的电子	45
3.1.1 电子的分布函数	46
3.1.2 电子的态密度 D_c	47
3.1.3 电子的密度	51
3.2 空穴	53
3.3 掺杂	56
3.4 准费米分布	60
3.4.1 费米能级及电化学势	63
3.4.2 功函	68
3.5 电子和空穴的产生	69
3.5.1 光子吸收	69
3.5.2 电子-空穴对的发生	72
3.6 电子与空穴的复合	76
3.6.1 辐射复合, 光子发射	76
3.6.2 非辐射复合	79
3.6.3 寿命	89
3.7 半导体发光	91
3.7.1 跃迁率与吸收系数	92
4 热辐射转化为化学能	97
4.1 化学能产生的最大效率	100
5 化学能转化为电能	107
5.1 电子及空穴传输	108
5.1.1 场电流	108
5.1.2 扩散电流	110
5.1.3 总电荷电流	111
5.2 电子和空穴的分离	114
5.3 少数载流子的扩散长度	116

5.4	介电弛豫	118
5.5	双极扩散	119
5.6	丹培效应	120
5.7	数学描述	123
6	太阳能电池的基本结构	125
6.1	化学太阳能电池	126
6.2	太阳能电池基本机理	130
6.3	染料太阳能电池	131
6.4	pn 结	133
6.4.1	黑暗中电子在 pn 结中的电化学平衡	133
6.4.2	pn 结电位分布	134
6.4.3	pn 结的伏安 (电流-电压) 特性	138
6.5	pn 结掺杂复合二极管模型	143
6.6	异质结	146
6.7	半导体-金属接触	148
6.7.1	肖特基接触	150
6.7.2	金属-绝缘体-半导体接触	151
6.8	电场在太阳能电池中的作用	152
7	太阳能电池能量转换限制	157
7.1	太阳能电池最大效率	158
7.2	太阳能电池效率与能隙的函数	161
7.3	最理想的硅太阳能电池	162
7.3.1	光捕捉	164
7.4	薄膜太阳能电池	168
7.4.1	太阳能电池的最小厚度	169
7.5	等效电路	171
7.6	开路电压的温度依赖	172
7.7	效率的强度依赖	173

7.8 单个能量转换过程效率	174
8 提高太阳能电池效率的概念	177
8.1 串接电池	178
8.1.1 串接电池的电连接	181
8.2 聚光器电池	183
8.3 热伏能量转换	184
8.4 碰撞电离	186
8.4.1 碰撞电离热电子	189
8.4.2 热电子与空穴的能量转换	189
8.5 三水平体系中的两步激发	192
8.5.1 杂质光伏效应	193
8.5.2 光子的上转换与下转换	197
9 前景展望	203
附录	208
索引	211

1

能源经济问题

- 1.1 能源经济
- 1.2 化石能源最大储量的估算
- 1.3 温室效应

Physics
of Solar Cells

所有国家（特别是发达国家）的能源经济都是基于储存能源的利用，主要是以煤、油、气形式存在的化石能源以及以铀的同位素 U^{235} 形式存在的核能。用这些储藏的能源来满足我们的能源需求会导致两个问题。一种能源只能持续使用到它耗尽。在这种能源耗尽前，我们必须考虑能源耗尽后生活要如何继续，所以我们必须开发替代的能源。此外，随着能源的消耗还伴随着一些不好的效应。长久埋藏于地下的物质得到释放后会通过一些途径侵入到大气、水和食物中。虽然直到目前，这些弊端还不是很明显，但它会对后世子孙造成影响。在这一章中我们将要精确评估化石能源的数量，不仅包括化石载体的部分，也包括随大气中氧气一起燃烧的部分。另外，我们还要研究温室效应的原因，它实际上是燃烧化石燃料所不可避免的后果。

1.1 能源经济

储存在化石能源载体中的化学能的数量以能源单位来估量，有些多，有些则很少。最常用的基本单位是焦耳，简写为 J，它是一个很小的单位，代表给 1g 水加热 0.25°C 所需的能量或功率 1kW 的吹风机 1ms 所消耗的能量。更实用的单位是千瓦时 ($\text{kW} \cdot \text{h}$)，等于 $3.6 \times 10^6 \text{J}$ 。 $1\text{kW} \cdot \text{h}$ 表示在 100g 巧克力中所包含的能量。这个单位有一个问题，就是它是通过瓦特这个功率的单位延伸而来的，表示的是单位时间的能量。这使得能量等于功率乘以时间。这就会导致一些错误的认识：以为每小时 kW 是功率的单位，因为很多人会错误地认为 kW 是能量最基本的单位。化石燃料中的能源经常用油的桶数来等价或煤的吨数来等价 (t coal equ.)。

以下为单位转换关系式：

$$1\text{kW} \cdot \text{h} = 3.6 \times 10^6 \text{J} = 1\text{kW} \cdot \text{h}$$

$$1\text{t coal equ.} = 29 \times 10^9 \text{J} = 8200\text{kW} \cdot \text{h}$$

$$1\text{kg oil} = 1.4\text{kg coal equ.} = 12.0\text{kW} \cdot \text{h}$$

$$1\text{m}^3 \text{ gas} = 1.1\text{kg coal equ.} = 9.0\text{kW} \cdot \text{h}$$

$$1\text{barrel oil} = 195\text{kg coal equ.} = 1670\text{kW} \cdot \text{h}$$

表 1.1 2002 年德国主要能源的消耗

类 型	消耗量 /(10 ⁶ t coal equ. /a)	人均消耗量 /(kW/人)
油	185	2.24
气体燃料	107	1.30
煤	122	1.48
核能	62	0.75
其他	17	0.21
总计	494	5.98

表 1.2 2002 年世界主要能源的消耗

类 型	消耗量 /(10 ⁶ t coal equ. /a)	人均消耗量 /(kW/人)
油	4.93	0.82
气体燃料	3.19	0.53
煤	3.36	0.56
核能	0.86	0.14
其他	0.86	0.14
总计	13.2	2.19

单位时间消耗的化学能是能源储量中减少的有效流量（功率）。因而，如果每年消耗 1t 煤的话，则总计一年的能量流平均值为：

$$1\text{t coal equ. /a} = 8200\text{kW} \cdot \text{h/a} = 0.94\text{kW}$$

现在让我们来看看德国这个人口密度较大的工业化国家。表 1.1 说明了 2002 年德国 8250 万人口的能源消耗情况。其中包含每年消耗的电能为：

$$570\text{TW} \cdot \text{h/a} = 65\text{GW} \Rightarrow 0.79\text{kW/人}$$

在德国人均消耗能源总量 5.98kW，这相比于人类从食物中摄取的能量流 2000kcal/d = 100W = 0.1kW（代表维持生命的最低需求）是很高的了。

表 1.2 表示的是 2002 年世界上 60 亿人口消耗的主要能源的情况。这些能源的消耗是由可利用的能源储备（除了水力发电、风能和生物质）提供的。当前的能源储备量如表 1.3 所示。这些能源总量是在当前价格下用当前的技术从可重获的经济学上评估出来的。实际储存量大概