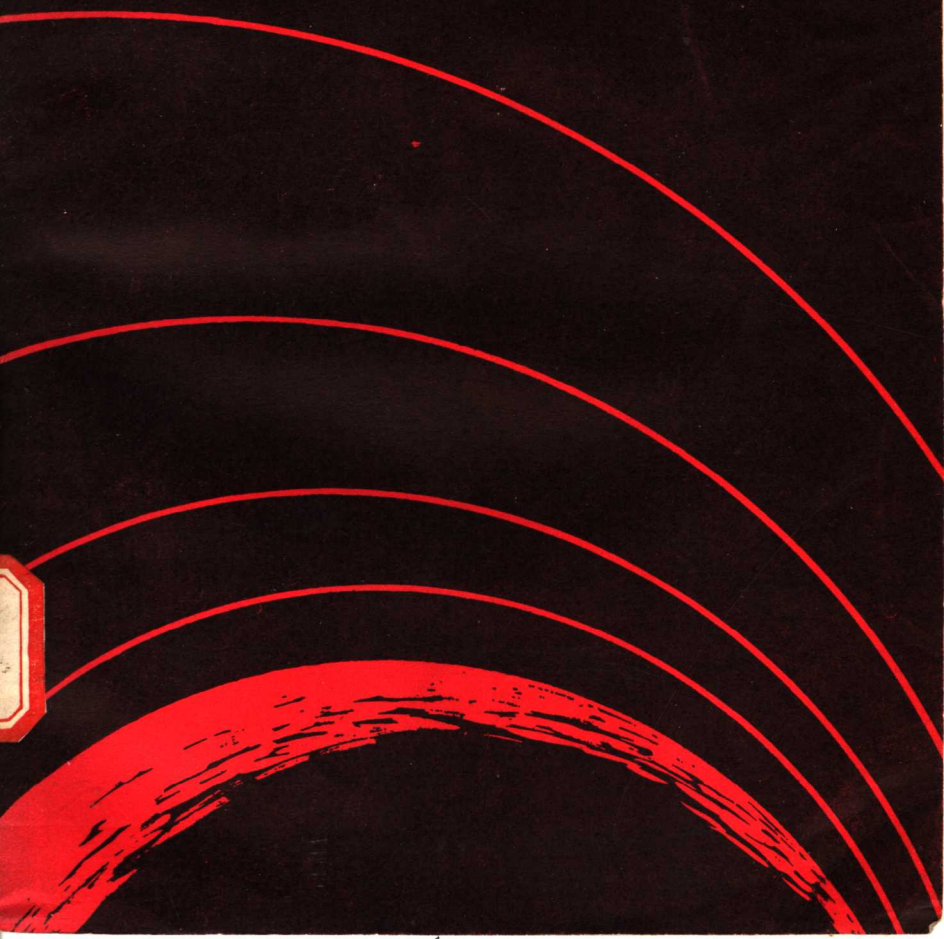


太阳能的转换



太 阳 能 的 转 换

高中林 张安康 译

简耀光 童林凤 校

江苏科学技术出版社

内 容 提 要

本书共七章,介绍了光谱选择性和固体的光、热转换理论,讨论了各类太阳电池的原理和制造技术。

本书各章由编者分别邀请长期从事太阳能转换理论研究和实际工作并享誉国际的美、法、德等国科学家执笔写成。书中根据固体物理的基本理论,深刻地讨论了固体的光学性质,并应用于太阳能转换,详细地阐述了各类太阳电池遇到的实际问题,取材新颖,内容丰富。

本书是固体物理学问题丛书之一,但在内容上是独立、完整的。适用于从事固体物理、半导体物理与器件、太阳能光热转换与太阳电池等方面工作的工程技术人员以及相应专业的大专院校师生阅读。

Solar Energy Conversion

Solid-State Physics Aspects

(Topics in Applied Physics Volume 31)

Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1979

太 阳 能 的 转 换

高中林 张安康 译

简耀光 童林凤 校

出版: 江苏科学技术出版社

发行: 江苏省新华书店

印刷: 南通韬奋印刷厂

开本 787×1092毫米 1/32 印张 13.875 插页 2 字数 306,000

1985年 6月第1版 1985年 6月第1次印刷

印数 1—1,700册

书号: 13196 185 定价: 2.95元

责任编辑 王永发

序 言

本书回顾了太阳能转换材料科学方面的关键问题。目的是使固体物理学家较多地从事这一问题领域的研究,以改善现有的技术水平。

就太阳能转换对未来的能量需求的贡献来说,材料科学家的参与将会有决定性的意义。这样不仅能改善现有器件的性能,而且能降低成本。在工艺水平方面,过去五十年曾经尝试并改进了大多数常用的方法,却没有根本性的改善。然而,随着固体物理学的迅速发展,在最近二十到三十年间,由于固体物理学的光电特性在转换方式中起着关键性的作用,使之面目一新。因此,运用现代固体物理学,将改进太阳能技术,从而克服目前妨碍它发展的经济容限。

在评述通用技术中,本书将揭示出现有器件的技术和理论估计的前景之间存在令人困惑的差异,这种差异由于材料科学家较多的参与而缩小。为了使材料科学家感兴趣,必须作出努力使他们投身到关键问题的领域中去。在这些领域中,固体物理学家、电化学家和冶金学家的贡献将会产生崭新的解决方法。本书试图对于太阳能技术有关键性意义的领域作出说明,但并不是完整的或全面的。如果某些评述对固态太阳能转换方面作出进一步研究起到推动作用的话,本书的目的就算达到了。

塔克森, 亚利桑那. 1978. 12.

B. O. Seraphin

目 录

序言	i
1. 导 论	1
2. 光谱选择性表面及其对太阳能光热转换的影响	6
2.1 光热转换的光谱选择性	7
2.1.1 转换器表面的能量平衡	7
2.1.2 理想转换器的光谱分布	10
2.1.3 真实表面的品质因数	11
2.1.4 工作条件和需要的光谱选择性	13
2.1.5 高集聚光系统的光谱选择性吸收器	16
2.2 获得光谱选择性的方法	17
2.2.1 导致光谱选择性物理过程的概述	17
2.2.2 由单一材料提供的光谱选择性	20
2.2.3 用作吸收器和反射器的金属	25
2.2.4 光学过程的温度依赖关系	28
2.3 光谱选择性表面的实现	32
2.3.1 吸收器-反射器串联	32
2.3.2 用作太阳吸收器的半导体	34
2.3.3 波阵面识别选择性	41
2.4 选择性涂层的例子	45
2.4.1 干涉涂层	46
2.4.2 串联堆	51
2.4.3 电镀涂层	56

2.4.4 化学汽相淀积制造的串联堆	61
参考文献	68
3. 复合材料的光谱选择性	72
3.1 高频与低频激励的区别	75
3.1.1 分子	75
3.1.2 金属	77
3.1.3 绝缘体	82
3.1.4 表面	85
3.2 光滑金属衬底的发射率	87
3.2.1 金属的红外性质	87
3.2.2 自由电子-金属的总发射率	99
3.2.3 光谱选择性范围	104
3.3 复合覆盖层	107
3.3.1 偶极子近似法	107
3.3.2 Drude 金属的复合介电函数	110
3.3.3 过渡金属的复合介电函数	114
3.3.4 铜表面上的金属微粒涂层	116
3.4 复合金属	123
3.4.1 铜的实验参数	123
3.4.2 自由电子模型复合物	124
3.4.3 红外发射率	127
3.4.4 晶格振动的影响	128
3.5 具有选择性表面的太阳光谱的变换	132
3.5.1 选择性表面构造型式	132
3.5.2 高温选择性表面	136
3.5.3 展望	139
附录A	140
附录B	140
附录C	141
参考文献	143

4. 半导体电极太阳光电解电池	146
4.1 光电解作用的原理	148
4.1.1 半导体-电解质界面	148
4.1.2 半导体电极的电子转移作用	156
4.1.3 光电流和光电压	162
4.1.4 光电解的驱动力	167
4.2 半导体电极的光分解	170
4.2.1 动力学和热力学问题	170
4.2.2 动力学问题	175
4.2.3 电化学太阳电池的材料	180
4.3 光电化学太阳电池的效率和功能	190
4.3.1 再生电池	190
4.3.2 蓄电池	198
4.3.3 转换效率与材料性质的关系	213
参考文献	222
5. 硅中载流子寿命及其对太阳电池特性的影响	225
5.1 由载流子寿命所决定的太阳电池的光电参数	226
5.1.1 收集效率	228
5.1.2 光生电流	230
5.1.3 电流-电压特性	231
5.2 测量载流子寿命的方法	233
5.2.1 光电导衰减法	234
5.2.2 表面光电电压技术	241
5.2.3 利用太阳电池的光谱响应的测量法	243
5.3 原生硅晶体的载流子寿命	244
5.3.1 肖克拉斯基法和浮区法生长的 p 型硅晶体的测量结果 的比较	245
5.3.2 掺杂浓度的影响	249
5.3.3 硅晶体中载流子寿命的局部变化	250

5.4 经工艺加工的硅晶体的载流子寿命	254
5.4.1 在室温附近的工艺过程	254
5.4.2 高温的工艺过程	261
5.5 材料性质对太阳电池参数的限制	271
5.6 结论	273
参考文献	275
6. $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 电池的问题	277
6.1 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 异质结工艺	278
6.1.1 CdS 薄膜工艺	278
6.1.2 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 结构中硫化亚铜层的形成	280
6.1.3 异质结的形成	283
6.1.4 前后电极的制造	284
6.1.5 薄膜光电池结构	286
6.2 CdS 薄膜的性质	287
6.2.1 体CdS基本性质的评述	287
6.2.2 多晶CdS薄膜的性质	291
6.3 Cu_2S 薄膜的性质	297
6.3.1 Cu-S 系相图和稳定相的结构性质	297
6.3.2 体硫化铜的组分在化学计量 Cu_2S 附近的电学性质	300
6.3.3 薄硫化铜的组分在 Cu_2S 附近的电学性质	307
6.3.4 硫化亚铜的电学性质随组分的变化	308
6.3.5 硫化铜的光学性质	311
6.4 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 电池的光电性质	314
6.4.1 结的构造	314
6.4.2 电流-电压($I-V$)特性	315
6.4.3 电容-电压($C-V$)特性	318
6.4.4 光谱响应	320
6.4.5 稳定性	321
6.5 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 电池的电导机构	322

6.6 结论	328
参考文献	331
7. 光电转换器的异质结现象和界面缺陷	338
7.1 太阳能电池转换效率与异质结参数的关系	339
7.1.1 理想太阳能电池和光产生电流的计算	340
7.1.2 假设条件的评论	346
7.1.3 偏压与收集效率的关系	352
7.1.4 异质结转换器的太阳效率	355
7.2 异质结的输运理论	357
7.2.1 二极管参数 J_0 和 A	358
7.2.2 异质结的安德生模型	360
7.2.3 简单异质结的改进	366
7.2.4 金属-绝缘体-半导体结	375
7.2.5 实际异质结的应用和总结	388
7.3 界面的有关现象	392
7.3.1 金属-半导体界面	394
7.3.2 半导体-半导体界面	410
7.3.3 界面区的晶体学问题: 晶格失配、位错和电子迁移	416
7.3.4 总结	429
7.4 结论	430
参考文献	432

1. 导 论

B.O.Seraphin

本书评述了太阳能转换材料科学方面的关键问题。目的是使固体物理学家较多地从事这一问题领域的研究，以改善现有的技术水平。

就太阳能转换对未来的能量需求的贡献来说，材料科学家的参与将会有决定性的意义，这样不仅能改善现有器件的性能，而且能降低成本。在工艺水平方面，过去五十年曾经尝试并改进了大多数常用的方法，却没有根本性的改善。然而，随着固体物理学的迅速发展，在最近二十到三十年间，由于固体物理学的光电特性在转换方式中起着关键性的作用而使之面目一新。因此，运用现代固体物理学，将改进太阳能技术，从而克服目前妨碍它发展的经济容限。

现在的工作，必须从鉴别有问题的领域着手。在这些领域中，固体物理学家的贡献是必不可少的，因为固体的光学性质应列为首位。就科学技术观点而论，太阳光子同转换材料相互作用之前，必须首先穿过表面，并被表面吸收。因此，在太阳发射带上，大多数转换方式中所用材料的共同要求，必须是大部分吸收而少量的反射。

然而，这对光热转换器是不充分的。当吸收器把截取的

太阳辐射转变为热时,热的再辐射损耗必须减小。因此,固有光谱选择性的表面应提供最佳的转换效率。第二章讨论这种光谱选择性的表面,以及它对光热太阳能转换效率的影响。就转换器表面上的能量平衡而论,文中确立了这种表面的光学特性的光谱选择性分布的关键作用;考察了导致光谱选择性的物理过程,就能够在固体物理学范围内评价转换器表面的实际现实性;回顾了制做选择性黑体的大多数主要的方法,并强调现有工艺的经验特征。这样,就向固体物理学家提出了挑战,要求他们对这些问题的更深刻理解作出贡献。

由 A.J.Sievers 所写的第三章,讨论通过由金属和绝缘部件构成的复合材料的光学特性所提供的光谱选择性的可能性。首先评述了这些复合材料的光学特性;并考虑了表面结构、粗糙度以及表面等离子体激元的影响,主要考虑覆盖到反射背衬的吸收体的串联作用;研究了这样一种结构可获得的品质因数极限。应用 Maxwell-Garnett 理论描述了复合吸收体的光学特性。过渡金属或铜衬底的颗粒性覆盖层,看来似乎是有前途的。所建议的技术是利用表面等离子体激元效应。在最后一节,回顾了高温选择性覆盖层的工艺现况,并支持通常的研究结论,而离论文中所建立的物理极限仍然很远。

H.Gerischer 所写的第四章“半导体电极的太阳光电解电池”,是电化学和固体物理学之间的学科,利用半导体-电解质界面把太阳辐射转换成可存储的能量是很有前途的。它对物理学家学习电化学家的语言和概念有很强的吸引力,反之亦然。在实践中体会到,良好的前景来自于材料科学,特别是来自于半导体物理学。因此,本章作者从光电解原理、电子的

转换作用以及电解的驱动力开始,把半导体物理学家所使用的术语成功地应用于电化学,这一点是相当重要的。将半导体的极化率重点放在分解上,它们在光化学电池中的应用、分解是最重大的问题。在描述了再生电池的功用和效率、包括利用水的光电解作用的电池之后,讨论了有关材料特性的转换效率,以及与固体光生伏打转换型式相类似的最佳材料的选择准则。根据本书中几乎所有作者的意向, Gerischer 认为:现在的光电化学电池缺少性能的理论估计,必须进行更多的材料研究以探求计算值。

由 K. Graff 和 H. Fischer 所写的第五章,该课题进入与固体物理学家有很大关系的领域。有关光生伏打太阳能电池性能的载流子寿命和它的影响是中心问题,特别是在经济上有吸引力的薄膜的探讨。在此领域内,固体物理学能提供最有力的答案。对单晶硅要求光生载流子的扩散长度等于太阳辐射的穿透深度,这是特别难做到的。作者们叙述了载流子寿命依赖于所使用的硅晶体类型的情况;工艺过程导致载流子寿命的变化;以及现有技术的局限性。

一旦太阳能电池的制造达到每瓦几美元的成本的要求,材料和它的加工价格就将占支配地位。由于元件密度可以极大地增加,集成电路在电子学方面开辟了一个新领域。所以对给定功率装置的太阳通量密度决定于截取面积,剩下的有源材料的厚度只作为降低成本的可调参数。在理想情况下,有源层的厚度应该等于太阳辐射的穿透深度和光生电子空穴对的扩散长度。为此,采用低成本的多晶薄膜材料的方法是当前的中心任务。

M. Savelli 和他的同事所写的第六章,讨论了 $\text{Cu}_2\text{S}/$

CdS太阳电池的工艺状况、存在问题和发展前途。这是一种最吸引人的现实的制造薄膜电池的方法。电池的转换效率、工作的稳定性以及生产量都强烈地依赖于制造工艺参数。电池的发展将取决于界面电子性质的研究、材料界面两边的结构以及组分的特性。

$\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 电池很大的希望（同时是大多数问题的根源），取决于它的异质结特性。由 A.L.Fahrenbnch 和 J. Aranbnich 所写的第七章，深刻地评述了异质结现象及光生伏打转换器中的界面缺陷。特别地提出异质结能满足高吸收系数和直接带隙材料的薄膜电池的要求。这种结构类型提供了诸如窗口效应、工作区离开表面复合较远等吸引人的特性。在可能利用这些优点之前，作者们还阐述了目前需要解决的问题。在合金界面或界面附近的复杂现象，包括通过界面态的复合和隧穿支配着载流子的输运。由于能带不连续性的存在使物理图象进一步复杂起来，而界面态电荷的存在使能带不连续性发生畸变。这章给出了固体前景与以异质结为基础的太阳能电池性能的密切关系。文章的最终结论是：只有进一步协调研究固体表面及器件物理学才能够控制异质结器件的界面特性，从而在太阳能转换器工艺上实现实质性的改进。

本书的所有各章末尾都附有参考文献。在通用技术的评价中，揭示了关于性能的理论估计的前景和现有器件中已实现的技术之间存在令人困惑的差异，这种差异由于材料科学家的较多的参与而缩小。为了引起材料科学家的兴趣，必须作出努力使他们投身到关键问题的领域中去，在这些领域中固体物理学家、电化学家和冶金学家的贡献将会产生崭新的

解决方法。本书试图对于太阳能技术有关键性意义的领域作出说明,但并不是完整的或全面的。如果,某些评述对固体太阳能转换方面作进一步研究起到推动作用的话,本书的目的就算达到了。

2. 光谱选择性表面及其对 太阳能光热转换的影响

B.O.Seraphin

众所周知,太阳能于环境是有益的,而且是取之不尽的。因此,人们迫切地希望太阳能的利用能成功地发展和尽快地商品化。技术的可行性是不成问题的。余下的经济问题随着技术水平的发展,特别是随着大量生产而解决。所以,在基础和应用研究方面所必须的投资和努力应给予充分地注意。

在开发太阳能中,材料科学的潜在作用对缩小人们的希望和现有技术之间的差距具有特别的意义。努力改进现有器件的性能和降低它的成本所遇到的问题涉及材料和制造工艺。在寻求较好的解决办法中,太阳能技术必须采用材料科学的各方面成就才更为有效。在目前,这包括太阳能研究主流之外领域的各个方面,以及还未利用已认可的探讨性的解决办法。

研究的方向将按照经济原则继续进行。虽然太阳能转换的可行性的基本问题已经得到解决,大多数问题都有不止一种技术的满意答案。然而,它们中大多数是在与空间计划财政上慷慨竞赛中发展起来的。并且,一旦主要考虑经济问题,

就会令人很不满意。

如果进行大规模生产,得到的经济效益是有限的,现在的工作不能局限于可资利用的较便宜的生产,而必须提高到基础研究水平上重新开始。

当需要对所有太阳能技术开展进一步研究时,光热转换遇到了另外的障碍。在光电池方面,固体物理的重要性很容易得到承认。比较而言,光热转换似乎是一种“容易”的技术,固体物理学家能够做出的贡献很少。本文的目的就是要纠正这种错误的印象。太阳能光热转换是按固体物理学家的观点,着重在固体的光学性质方面加以评论。

太阳能辐射在经济上引人注目地转换为有用的热,涉及到固体的光学性质的许多有问题的领域。收集太阳能并把它转变为热的表面光学特性,对光热转换器件的工作性能有决定性的意义。在某些方面,使现有器件最佳化的工作导致新型的工艺方法,可是对这些工艺方法却往往没有充分的基本理解。下述文章的目的是说明有疑难问题的领域,在这些领域中材料科学家的合作将有重要的意义。

我们将重点放在实际转换器表面的光学特性上,于是忽略了系统中许多其他光的相互作用。然而,光谱选择性转换器表面的光学特性方面的研究仍留有许多探索和改进的机会。

2.1 光热转换的光谱选择性

2.1.1 转换器表面的能量平衡

太阳能光热转换器的能量流动的基本原理,如图 2.1 所

示^[2.1]。某种光学装置把太阳通量会聚到吸收器-转换器上，按照截取面积比例把它聚集起来。在转换器表面集聚光通量 W_1 至少分为三部分。 W_2 是直接被反射的部分，第二部分 W_3 代表相应于温度 T_1 转换器表面的热红外辐射部分，余下的太阳能输入 W_4 作为热传递到下一阶段，产生卡诺功 W_5 和废热 W_6 。

我们将假定，通过适当的工艺和工作条件的选择，可以忽略在转换器装置内由转换和传导引起的附加损失。于是，转换越是有效，控制反射和再辐射损失的有用成分 W_4 就越多，两种损失成分的控制有助于提高转换效率。另一方面，假如再辐射和反射联合与输入的太阳能相等，就不能从转换器汲取功率，并且效率为零。

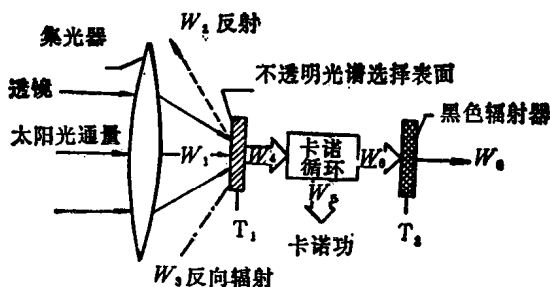


图 2.1 太阳能光热转换器单元中的能量流

因此，太阳辐射的足够吸收对有效的转换器仅仅是一个必要条件。在给定工作温度下，它的发射在测定再辐射损失中起重要作用。如果把再辐射损失减小到比黑体的低得多，在合理的效率下以及在一个可以接受的卡诺质量的温度 T_1 下，就可以从转换器汲取有用的热量。