

NAMI TAIYANG DIANCHI JISHU

纳米太阳能电池技术

彭英才 于 威 等编著

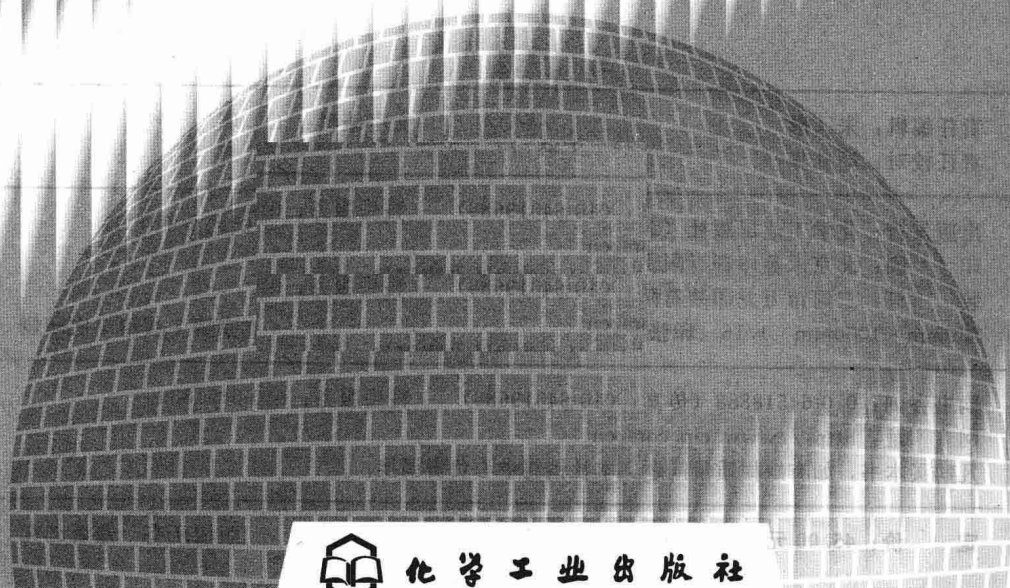


化学工业出版社

NAMI TAIYANG DIANGHI JISHU

纳米太阳能电池技术

彭英才 于 威 等编著



化学工业出版社

• 北京 •

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米太阳能电池技术/彭英才, 于威等编著. —北京: 化学工业出版社, 2010.9

ISBN 978-7-122-09025-6

I. 纳… II. ①彭…②于… III. 纳米技术-应用-太阳能电池 IV. TM914.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 125763 号

责任编辑: 朱 彤
责任校对: 周梦华

文字编辑: 王 琪
装帧设计: 张 辉

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 12 字数 214 千字 2010 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

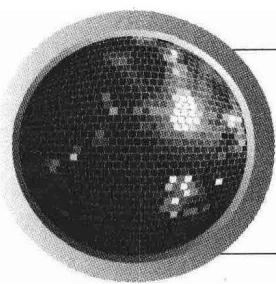
购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

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: 45.00 元

版权所有 违者必究



序

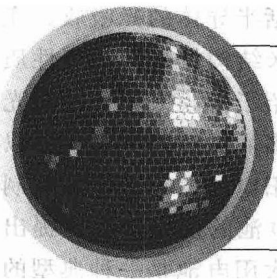
地球上的化石燃料因储量有限，在 21 世纪内将会消耗殆尽。因此，寻找新的清洁能源和可再生能源已成为世界各国所共同关心和必须应对的问题。太阳能是一种取之不尽、用之不竭的绿色环保能源，而太阳能利用的主要途径之一是制作低成本、高效率、原材料丰富和无污染的光伏电池。

近年来，我国的太阳能光伏电池技术与产业在政府的大力支持与扶持下已经有了很大发展。但是，为了大幅度提高太阳电池的光电转换效率，并进一步降低制作成本，开发新一代太阳电池已势在必行。本书是作者为适应我国太阳能光伏电池产业发展和研发的需要，结合自己的教学和研究工作实践编写而成，比较系统地介绍了以纳米结构太阳电池为主的各种光伏器件的工作原理、制作方法、光伏性能及其国内外最新进展。本书立意新颖，内容丰富，取材广泛，具有一定的前瞻性。

本书可作为大专院校相关专业本科生和研究生的参考用书，也可供从事半导体光电子器件，尤其是太阳能光伏电池教学、研究和开发的教师，科学研究人员和工程技术人员参考。我相信，本书的出版会使读者从中获得有益的启示，同时对发展我国的太阳能光伏电池技术与产业也将起到一定的积极促进作用。

中国科学院院士

2010 年 5 月



前言

众所周知,煤、石油和天然气等是目前人类赖以生存的能源基础。然而,由于这些化石燃料在地球上的储量有限,不久将会消耗殆尽。因此,寻找新的清洁能源和可再生能源已成为世界各国所共同关心和必须应对的问题。太阳能是一种真正意义上的取之不尽和用之不竭的绿色环保能源,如何有效地将太阳能直接转化为电能和其他形式的能源,已成为 21 世纪中摆在材料、物理和化学工作者面前的一项重大课题。而太阳能的直接利用,就是设计和制作高效率太阳能光伏电池。

在过去半个多世纪的发展中,太阳电池的光电转换效率已经有了很大提高,生产成本也有所降低。它的研究开发从空间利用到民间应用,从晶体片太阳电池到薄膜太阳电池,从固态 p-n 结太阳电池到聚合物光电化学太阳电池,都取得了令世人瞩目的长足进展。但是,作为太阳电池的大规模开发和利用,单纯依靠传统技术的改进很难突破目前的发展瓶颈达到高转换率和低制造成本的目的。

近年来,随着纳米科学技术与纳米光电子技术的研究兴起,人们逐渐认识到利用各种纳米结构材料所具有的优异光伏性质设计和制作太阳电池,是实现“高效率、低成本、长寿命和高稳定性太阳电池”的一条可行途径。例如,量子阱结构具有灵活的带隙可调谐能力,纳米线与阵列结构具有低反射率和强抗反射特性,纳米薄膜具有良好的光吸收特性,纳米 TiO_2 结构具有良好的光敏化特性,尤其是各类量子点和纳米晶粒在强光激发下具有多激子产生能力,因而使得它们会在未来第三代太阳电池的发展中展现出自己的独特魅力。

为了及时向广大读者展示近年国内外关于这一领域的最新研究成果,从而推动和促进我国太阳能光伏技术与产业的迅速发展,我们结合自己的研究实践编写了《纳米太阳电池技术》一书。全书共分 8 章,现将每章的主要内容简述如下:第 1 章绪论简单回顾与总结了太阳电池 50 多年的发展历程,并对其今后的未来前景进行了展望;第 2 章从生长原理角度出发,简要介绍了各种纳米结构光伏材料的制备方法,如量子点与纳米晶粒的物理沉积与化学合成,各种纳米线与纳米管以及异质结与量子阱的生长等;为了使读者对纳米结构太阳电池有深入了解,

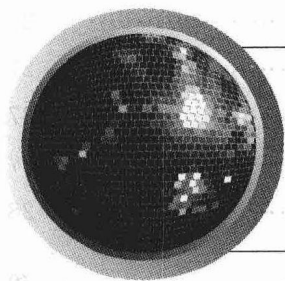
第3章介绍了太阳电池的一些物理基础知识，主要包括半导体的光吸收、光生伏特效应、p-n结太阳电池的 $I-V$ 特性与光伏参数、纳米结构材料的物理性质以及若干物理效应等；第4章以硅基薄膜太阳电池为主介绍了薄膜太阳电池的光伏性能及其研究进展，如非晶硅与微晶硅薄膜太阳电池、多晶硅薄膜太阳电池以及纳米硅薄膜太阳电池；第5章在简单介绍了多结叠层太阳电池的工作原理和制作方法之后，重点评论了近年来Ⅲ-V族和硅基叠层太阳电池的研究现状，提出了若干改善叠层太阳电池光伏性能的技术措施；染料敏化太阳电池是一种典型的光化学太阳电池；第6章简要介绍了染料敏化太阳电池的器件结构、工作原理、载流子输运动力学，重点讨论了以 TiO_2 和 ZnO 纳米结构作为光阳极的染料敏化太阳电池的光伏性能及其近年来的研究进展；第7章对未来的量子点太阳电池进行了探索，介绍了几种不同结构组态的量子点太阳电池，尤其是分析与讨论了不同纳米晶粒中的多激子产生效应，最后提出了发展量子点太阳电池的几种技术对策；第8章对有机聚合物太阳电池的结构形式、制作方法、光伏性能、存在问题以及今后发展等进行了较系统介绍。

本书的编写分工如下：第1、2、6和7章由彭英才编写，第3章由彭英才和于威编写，第4章由于威和滕晓云编写，第5章由于威和丁文革编写，第8章由杨少鹏编写。最后，全书由彭英才统稿。

本书适合于从事纳米半导体技术和纳米光电子技术的科技工作者，尤其是从事光伏技术与产业的技术人员参考。同时可供高等院校相关专业的教师、研究生和本科生阅读。由于作者时间所限，书中不妥之处在所难免，恳请专家和读者批评指正。

编著者

2010年7月



目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 太阳电池的发展历程	1
1.1.1 叠层太阳电池	2
1.1.2 晶体 Si 太阳电池	3
1.1.3 薄膜太阳电池	4
1.1.4 染料敏化太阳电池	7
1.1.5 聚合物太阳电池	7
1.2 太阳电池的未来展望	8
1.2.1 多结叠层太阳电池	8
1.2.2 纳米结构太阳电池	9
1.2.3 光电化学太阳电池	11
参考文献	12
第 2 章 纳米结构光伏材料的制备方法	15
2.1 量子点与纳米晶粒的制备方法	15
2.1.1 量子点的物理自组织生长	16
2.1.2 纳米晶粒的化学自组装合成	19
2.1.3 Si 纳米晶粒薄膜的制备方法	20
2.2 纳米线与纳米管的制备方法	22
2.2.1 Si 纳米线的生长	22
2.2.2 ZnO 纳米线的生长	24
2.2.3 TiO ₂ 与 Si 纳米管的生长	25

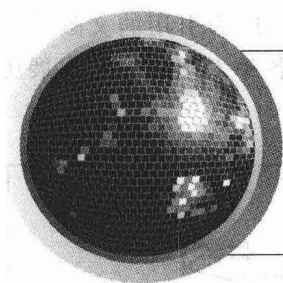
2.2.4 单壁与多壁碳纳米管的生长	26
2.3 异质结与量子阱的制备方法	27
2.3.1 晶格匹配量子阱结构的生长	27
2.3.2 晶格失配量子阱结构的生长	27
参考文献	28
第3章 纳米结构太阳能电池的物理基础	30
3.1 半导体的光吸收特性	30
3.2 半导体的光生伏特效应	32
3.2.1 p-n 结的光生伏特效应	32
3.2.2 肖特基势垒的光生伏特效应	32
3.3 p-n 结太阳能电池的 I - V 特性	33
3.3.1 无光照时的 I - V 特性	33
3.3.2 有光照时的 I - V 特性	35
3.4 p-n 结太阳能电池的光伏参数	37
3.4.1 短路电流密度	37
3.4.2 开路电压	38
3.4.3 填充因子	38
3.4.4 功率转换效率	40
3.4.5 光子收集效率	41
3.4.6 Shockley-Queisser 极限效率	41
3.5 p-n 结太阳能电池的能量损耗机制	42
3.6 纳米结构材料的物理性质	43
3.6.1 纳米结构材料的电子状态	43
3.6.2 纳米结构材料的若干物理效应	46
3.7 纳米结构太阳能电池中的光生载流子输运	48
3.7.1 光生载流子的分离	48
3.7.2 光生载流子的收集	49
3.8 几种主要纳米结构光伏材料的物理性质	50
3.8.1 Si 纳米结构	51

3.8.2	TiO ₂ 纳米结构	51
3.8.3	ZnO 纳米结构	52
3.8.4	PbSe、PbS 和 PbTe 纳米结构	52
3.8.5	CdTe、CdSe 和 CdS 纳米结构	52
3.8.6	InAs、InGaAs 和 GaInP 纳米结构	53
	参考文献	53
第 4 章	硅基薄膜太阳电池	54
4.1	Si 基薄膜材料的结构特征和光电性质	54
4.1.1	Si 基薄膜材料的结构特点	54
4.1.2	Si 基薄膜材料的光电特性	57
4.2	Si 基薄膜太阳电池的器件结构	58
4.3	pc-Si 薄膜太阳电池	59
4.3.1	pc-Si 薄膜太阳电池	60
4.3.2	提高 pc-Si 薄膜太阳电池效率的技术途径	61
4.4	a-Si:H 与 μ c-Si:H 薄膜太阳电池	64
4.4.1	a-Si:H 薄膜太阳电池的光致衰退现象	64
4.4.2	a-Si:H 与 μ c-Si:H 薄膜太阳电池	64
4.4.3	改善 Si 基薄膜太阳电池光伏性能的技术措施	67
4.5	nc-Si:H 薄膜太阳电池	73
4.5.1	nc-Si:H 薄膜太阳电池的光伏性能	73
4.5.2	高效率 nc-Si:H 薄膜太阳电池的设计与制作	74
	参考文献	76
第 5 章	多结叠层太阳电池	79
5.1	多结叠层太阳电池的物理基础	79
5.1.1	叠层太阳电池的工作原理	80
5.1.2	叠层太阳电池的等效电路	80
5.2	叠层太阳电池的制作方法	82
5.2.1	隧道结串接法	82

5.2.2	机械堆叠法	85
5.3	a-Si:H 基叠层太阳电池	87
5.3.1	a-Si:H/pc-Si 叠层太阳电池	87
5.3.2	a-Si:H/ μ c-Si:H 叠层太阳电池	90
5.4	III-V 族化合物叠层太阳电池	94
5.4.1	III-V 族系太阳电池的特点	94
5.4.2	III-V 族双结太阳电池	94
5.4.3	III-V 族三结太阳电池	96
5.4.4	三结以上的 III-V 族多结太阳电池	99
5.5	中间带太阳电池	100
5.5.1	中间带太阳电池的工作原理	100
5.5.2	中间带太阳电池的研究进展	101
	参考文献	104
第 6 章	纳米结构染料敏化太阳电池	107
6.1	NDSSC 的结构组成	107
6.1.1	纳米结构的光阳极	107
6.1.2	电解质体系	108
6.1.3	染料敏化剂	108
6.1.4	对电极	109
6.2	NDSSC 的工作原理与载流子输运动力学	109
6.2.1	NDSSC 的工作原理	109
6.2.2	NDSSC 中的载流子输运动力学	110
6.3	以 TiO ₂ 纳米结构作为光阳极的 NDSSC	114
6.3.1	TiO ₂ 纳米晶粒薄膜 NDSSC	114
6.3.2	TiO ₂ 准一维纳米结构 NDSSC	117
6.3.3	TiO ₂ 纳米复合物膜层 NDSSC	118
6.3.4	TiO ₂ 核-壳纳米结构 NDSSC	119
6.3.5	TiO ₂ 量子点敏化纳米结构 NDSSC	120
6.3.6	串联组合电池结构 NDSSC	122

6.4 以 ZnO 纳米结构作为光阳极的 NDSSC	123
6.4.1 ZnO 纳米晶粒薄膜 NDSSC	123
6.4.2 ZnO 纳米线 NDSSC	125
6.5 改善 NDSSC 光伏特性的技术对策	126
参考文献	127
第 7 章 量子结构太阳电池	129
7.1 量子阱太阳电池	129
7.1.1 量子阱结构中的光吸收	129
7.1.2 量子阱太阳电池的结构组态与光电流密度	131
7.1.3 量子阱太阳电池的光伏性能与研究进展	133
7.2 一维纳米结构太阳电池	135
7.2.1 Si 纳米线太阳电池	135
7.2.2 碳纳米管太阳电池	136
7.3 探索量子点太阳电池的物理构想	138
7.4 不同结构组态的量子点太阳电池	139
7.4.1 p-i-n 结构量子点太阳电池	139
7.4.2 量子点敏化太阳电池	141
7.4.3 基于多激子产生效应的量子点太阳电池	143
7.5 发展量子点太阳电池的技术对策	148
7.5.1 量子点材料的选择	149
7.5.2 有序量子点的形成	149
7.5.3 器件结构组态的设计	150
7.5.4 量子点界面性质的调整	150
参考文献	151
第 8 章 聚合物太阳电池	154
8.1 聚合物太阳电池的发展历史	154
8.2 聚合物太阳电池的工作原理	156
8.2.1 单层聚合物太阳电池	156

8.2.2 多层级联聚合物太阳电池	157
8.3 聚合物太阳电池的结构组成	160
8.3.1 单层结构	160
8.3.2 双层结构	161
8.3.3 多层结构	162
8.3.4 混合异质结构	163
8.3.5 叠层电池结构	164
8.4 聚合物有机太阳电池光伏材料	165
8.4.1 聚合物电极材料	165
8.4.2 电子和空穴传输层材料	165
8.4.3 活性层材料	165
8.4.4 衬底材料	167
8.4.5 封装材料	168
8.5 聚合物太阳电池的制备技术	169
8.5.1 真空蒸镀技术	171
8.5.2 旋涂甩胶技术	172
8.5.3 喷墨打印技术	173
参考文献	173
附录 本书常用中英文名称对照	175



第 1 章 绪 论

目前,人类社会正面临着环境不断恶化和能源日渐短缺的严重问题。随着地球上化石燃料的不断耗尽以及环境污染的日趋加重,迫使人们不得不寻找新的可再生能源。而太阳能具有无污染、资源分布广、永不枯竭、使用寿命长、安全可靠和维护简单等一系列优点,可以说是一种真正意义上的绿色环保能源。因此,太阳能的直接开发和利用便成为人类在 21 世纪取代传统化石能源的最佳选择之一,而太阳能利用的最主要途径就是设计与制作具有高转换效率的太阳电池。

1.1 太阳电池的发展历程

1839 年,法国的 Becqueral 首次在化学电池中观察到了光生伏特效应(光伏效应)。时隔 30 多年后的 1876 年,人们又在固态 Se 系统中也观察到了这种光伏效应,随后开发出了 Se/CuO 光电池。20 世纪 50 年代初,半导体 p-n 结型晶体管的发明为太阳电池的发展奠定了基础。1954 年,美国贝尔实验室的 Chapin 等率先研制成功了转换效率约为 6% 的单晶 Si p-n 结太阳电池,从此拉开了现代太阳电池发展的序幕。

作为一种新的能源,太阳电池在 1958 年首先被用于太空人造卫星和航天器上;20 世纪 70 年代初,随着新工艺的开发和新技术的引入,太阳电池的转换效率有了很大提高。与此同时,随着制作成本的下降,太阳电池开始在地面上获得应用;20 世纪 80 年代初,太阳电池的研究进入了一个快速发展期,社会的需求和技术的进步使太阳电池的转换效率进一步提高,生产成本持续下降,应用领域不断扩大;20 世纪 90 年代初,人类社会和经济生活的可持续发展,更进一步凸显了人们开发和利用太阳能的紧迫性;尤其是进入 21 世纪以来,环境的持续恶化和能源的严重短缺,使人们对高效率、低成本、长寿命和高稳定性太阳电池开发需求的期望达到了一个前所未有的高度。能量转换效率是标志太阳电池



光伏性能的一个重要技术指标。下面我们将以近年来人们广为引用的文献 [1] 为依据, 从转换效率的角度出发, 简要回顾一下近 30 年各种太阳电池的发展历程 (图 1-1)。

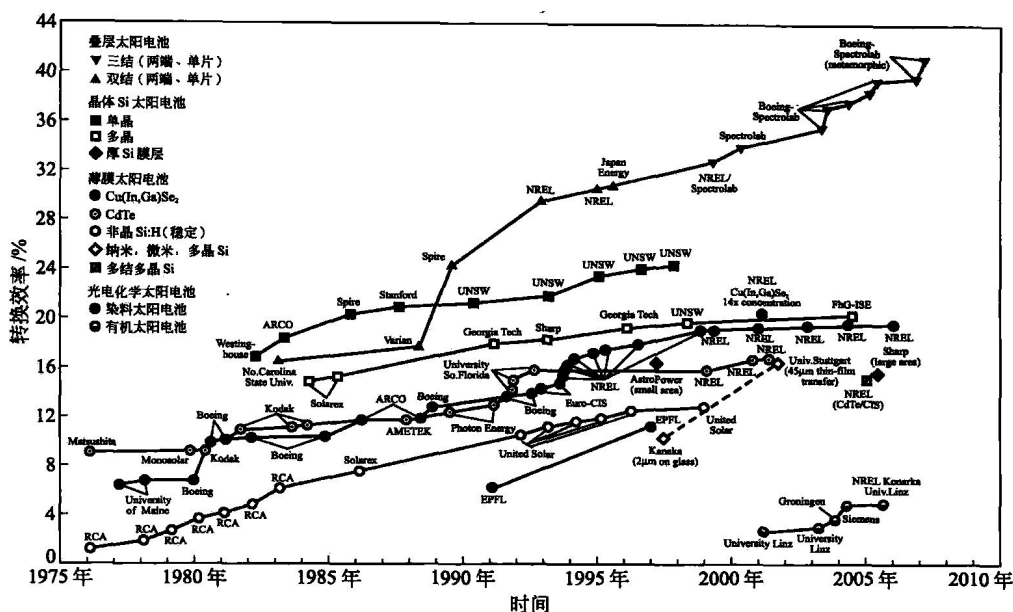


图 1-1 太阳电池转换效率的近 30 年发展历程
(图中的每一个数据均为当时太阳电池的最高效率)

1.1.1 叠层太阳电池

所谓叠层太阳电池是由两层、三层甚至多层 p-n 结组成的多结太阳电池。从理论上讲, 随着太阳电池 p-n 结层数的增加, 太阳光谱的能量吸收范围会进一步拓宽, 由此可以使其效率随之相应增加。AlGaAs/GaAs 体系是人们最早用于叠层太阳电池的材料体系, 早在 1983 年人们就着手双结太阳电池的研究, 初步获得了约为 16% 的效率。1988 年, Chang 等^[2] 采用金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 工艺制作了面积为 0.5cm^2 的 AlGaAs/GaAs 双结太阳电池, 在 AM1.5 ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) 照度下的效率达到了 27.6%。

由图 1-1 可以看出, 在 1988~1993 年的几年间, 叠层太阳电池的转换效率获得了快速提高。这得益于以下两个方面的重要原因: 一是高质量界面层的生长; 二是新材料体系的采用。例如, 日本的 Takahashi 等采用提高隧道结电流的方法, 使 AlGaAs/GaAs 双结太阳电池的效率达到了 28.8%。尤其是美国国家可

再生能源实验室 (NREL) 的科学家认识到, GaInP/GaAs 异质结界面的质量优于 AlGaAs/GaAs 异质结, 因此从 20 世纪 80 年代以来就开始了 GaInP/GaAs 叠层太阳能电池的探索性研究。1990 年, 他们在 p^+ -GaAs 衬底上制作了面积为 0.25cm^2 的 GaInP/GaAs 双结太阳能电池, 其在 AM1.5 照度下的效率达到了 27.3%。1994 年, 他们又将这种太阳能电池的效率提高到了 29.5%^[3]。1997 年, Bertness 等^[4]也在 p^+ -GaAs 衬底上制作了面积为 4cm^2 的 InGaP/GaAs 双结太阳能电池, 在 AM1.5 照度下的效率达到了 30.28%。而 1998 年, 美国 Spectrolab (SPL) 公司和日本能源 (JE) 公司研发的 InGaP/InGaAs/Ge 三结太阳能电池的 AM1.5 转换效率为 31.5%^[5]。

进入 21 世纪以来, 随着材料质量的提高、结构形式的优化和工艺技术的改进, 叠层太阳能电池的效率持续攀升。2002 年, 美国 SPL 公司利用无序 InGaP 材料, 将顶电池带隙能量提高到 1.89eV, 从而使得 InGaP/InGaAs/Ge 三结太阳能电池的效率又提高到了 32%^[6]。尤其是最近几年, 叠层太阳能电池的效率获得了突破性提高。2007 年, SPL 公司制作了表面构型的 GaInP/GaInAs/Ge 三结太阳能电池, 其效率高达 40.1%^[7]。而对于 NREL 公司设计的倒置型 GaInP/GaInAs/Ge 三结太阳能电池, 当器件面积为 0.1cm^2 和照度为 326kW/m^2 时, 其开路电压 $V_{oc}=3.28\text{V}$, 填充因子 $FF=88.4\%$, 效率 $\eta=40.8\%$ ^[8]。

1.1.2 晶体 Si 太阳能电池

1.1.2.1 体单晶 Si 太阳能电池

利用体单晶 Si 和体多晶 Si 材料制作的晶体 Si 太阳能电池, 是当今太阳能电池产业发展的主流方向。20 世纪 60 年代初, 在空间能源需求的推动下, 单晶 Si 太阳能电池的效率提高得很快, 达到了 15%。到了 20 世纪 70~80 年代, 为了进一步改善太阳能电池的光伏性能, 人们开展了优化电池结构的研究。主要包括: 采用浅 p-n 结扩散以减少蓝光的表面吸收损耗, 采用铝背场以增强载流子的收集电场, 采用表面织构以减少光在表面上的反射和增加光的吸收。这些措施的采用, 使单晶 Si 太阳能电池的效率提高到了 17% 以上。

进入 20 世纪 90 年代以后, 人们在优化电池结构的基础上, 进一步采用新的制作技术, 使二者有机地结合起来, 通过减少太阳能电池中的各种载流子复合损失, 得以改善其光伏特性。在这方面, 澳大利亚新南威尔士大学 (UNSW) 的研究小组进行了卓有成效的探索性工作。例如, 他们利用高性能热氧化层钝化 Si 片表面, 有效地降低了表面复合速率, 使太阳能电池效率提高到了 20%^[9]。利用高性能的热氧化层, 同时钝化 Si 片的表面和背面形成钝化发射极与背电极, 使



电池效率达到了 24%^[10]。尤其值得一提的是, 1999 年该小组采用统筹优化的电池结构和合理组合的制作工艺, 获得了效率高达 24.7% 的单晶 Si 太阳电池, 这是迄今为止所报道的最好值^[11]。

除了 UNSW 的研究小组之外, 美国、日本和德国的研究人员也进行了许多尝试性研究。例如, 1997 年日本日立公司在 4cm² 的面积上获得了效率为 22.5% 的单晶 Si 太阳电池^[12]。2004 年, 德国 Fraunhofer 太阳能研究所采用钝化发射极与背电极结构, 所制作的单晶 Si 太阳电池效率为 21.6%^[13]。美国 Sun Power 公司发展的高效背面点接触电池, 其效率达到了 23%^[14]。2006 年, 日本三洋公司研发的非晶 Si 异质结太阳电池, 在 100.4cm² 的面积上获得了 21.8% 的转换效率^[15]。可以相信, 随着材料生长技术的不断改进、器件结构的合理优化和工艺制作技术的日臻完善, 单晶 Si 太阳电池的效率仍有很大的提高空间。

1.1.2.2 体多晶 Si 太阳电池

在 20 世纪 90 年代以前, 单晶 Si 太阳电池一直在太阳能光伏工业中占据着主导地位。但是, 单晶 Si 太阳电池的制造成本相对较高, 与常规电力相比缺乏竞争力。因此, 如何降低成本便成为单晶 Si 太阳电池面临的一个巨大挑战。20 世纪 80 年代, 铸造多晶 Si 的发明使多晶 Si 太阳电池获得了快速发展, 它以相对较低的成本不断挤占单晶 Si 太阳电池的市场。从材料的占有率来看, 1996 年, 多晶 Si 材料已占整个太阳电池材料市场的 36% 左右; 到 21 世纪初已占到 50% 以上, 成为最主要的太阳电池用光伏材料。

随着铸造技术的改进、材料质量的提高和应用范围的扩大, 多晶 Si 太阳电池的效率也在不断提高。1995 年, 多晶 Si 太阳电池效率的实验室水平已达到了 18.6%; 1998 年, UNSW 小组的研究人员采用蜂窝状绒面结构, 使多晶 Si 太阳电池的效率达到了 19.8%; 到 21 世纪初, 铸造多晶 Si 太阳电池的效率则达到了 20.3%; 而在实际生产中, 铸造多晶 Si 太阳电池的效率也达到了 17.7% 左右, 接近于直拉单晶 Si 太阳电池的光电转换效率^[16]。

1.1.3 薄膜太阳电池

如果把晶体 Si 太阳电池称为第一代太阳电池, 那么由各类薄膜材料和结构制作的太阳电池可称为第二代太阳电池。发展薄膜太阳电池的主要起因则是期望大幅度降低太阳电池的制作成本, 因为如果能在廉价的衬底材料, 例如在玻璃上制作出具有高效率和高稳定性的太阳电池, 其造价可以大大降低, 这无疑是人们所期盼的。薄膜太阳电池大体可分为三大类, 即 Si 基薄膜太阳电池、Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜太阳电池和 CdTe 薄膜太阳电池。



1.1.3.1 Si基薄膜太阳能电池

Si基薄膜太阳能电池是指由氢化非晶Si薄膜(a-Si:H)、氢化微晶Si薄膜($\mu\text{c-Si:H}$)和多晶Si薄膜(pc-Si)所制作的薄膜型太阳能电池^[17]。早在1976年,美国RCA公司的Carlson和Wronski就利用射频辉光放电的方法制成了世界上首例a-Si:H薄膜太阳能电池。当电池面积为 3.5cm^2 时,其转换效率为1.1%^[18]。在其后的几年中,该公司又进行了多次探索性研究,使这种太阳能电池的转换效率提高到了5%以上。然而,由于a-Si:H薄膜所具有的光致亚稳(S-W)效应使其光伏性能呈现出光致衰退现象,因而严重阻碍了它的发展。时至今日,就薄膜材料的自身特性而言,这一问题仍然没有得到根本解决。尽管如此,鉴于a-Si:H薄膜太阳能电池具有易于制作和成本低廉的特点,人们一直没有放弃对它的探索。在过去长达20多年的研究中,人们从薄膜制备方法和测试分析方面做了大量实验研究,使得a-Si:H薄膜太阳能电池的效率进一步提高,工作稳定性进一步增加。例如, Das等^[19]利用射频等离子体沉积并经表面钝化实现的a-Si:H薄膜太阳能电池,获得了18%的转换效率。Branz等^[20]利用热丝化学气相沉积(HW-CVD)方法,以高生长速率制备了高质量的a-Si:H薄膜,由此制备的a-Si:H/c-Si异质结太阳能电池,其转换效率达到了18.2%。

为了提高a-Si:H薄膜太阳能电池的转换效率,需要改善膜层的光电特性。其举措之一是在其中嵌入具有一定晶态百分比的晶粒而形成的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜。这种膜层存在三个明显的相,即镶嵌在无规则网络中的微小晶粒、包围这些晶粒的边界以及作为结缔组织的非晶相。由于在 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中包含一定百分比的Si晶态,而也正是这些晶态成分的存在,使其电子迁移率、暗电导率和光吸收系数得到了明显增加。从本质上讲,这是由于 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜消除了a-Si:H薄膜中的S-W效应所导致的一个必然结果。1997年,日本Kaneka公司在玻璃衬底上生长了厚度为 $2\mu\text{m}$ 的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜,以此制作的太阳能电池效率达到了10%。2000年, Vetter等^[21]采用超高频等离子体化学气相沉积(VHF-PECVD)工艺沉积了 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜,制作了a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ 叠层太阳能电池,实现了12%的转换效率。2005年, Saito等^[22]在不锈钢衬底上制备了面积为 801.6cm^2 的a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ / $\mu\text{c-Si:H}$ 叠层太阳能电池,转换效率达到了13.1%。而Yamamoto等^[23]在玻璃衬底上制作的a-Si:H/a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ 三结太阳能电池,当电池面积分别为 1cm^2 和 4140.5cm^2 时,其转换效率分别为15%和13.4%。最近, Lien等^[24]采用HW-CVD工艺在低至 200°C 的衬底温度下所制作的 $\mu\text{c-Si:H}$ /c-Si异质结太阳能电池,其光电转换效率高达15.1%。

pc-Si薄膜太阳能电池也是Si基薄膜太阳能电池研究中的一个重要组成部分。在