

第三代硅太阳电池的机遇与挑战

» 上海交通大学太阳能研究所 沈文忠

近年来，以体材料硅为代表的第一代太阳电池产量以超过40%的速度高速递增，2007年全球产量已达到4GW。而我国光伏产业发展更加惊人，2007年以1088MW的产量一举跃居世界首位，无锡尚德在不到五年时间内已经跻身世界前三名，成为我国光伏产业的领跑者，最近两年，数十家光伏企业如雨后春笋般迅速崛起引起了全世界的关注。但是晶体硅材料的严重缺乏导致目前的电池价格每瓦超过3.0美元，这为第二代薄膜太阳电池的发展提供了良好的机遇，目前以非晶硅薄膜为代表的第二代薄膜太阳电池产业化正如火如荼地进行。以美国United Solar Ovonic公司非晶硅/非晶锗硅/非晶锗硅三结薄膜太阳电池为例，在AM1.5条件下其实验室（电池面积 0.25cm^2 ）最好水平为起始效率14.6%，稳定水平13.0%；产业化采用roll-to-roll连续沉积技术，效率8.0~9.6%，2007年产量118MW，2010年预计达300MW。美国应用材料公司则成功开发了 $2.2 \times 2.6\text{m}^2$ 的非晶硅三结薄膜太阳电池生产系统，电池转换效率8~10%，非均匀性优于7%，目标是使太阳电池的价格降到每瓦1.0美元左右。

但是非晶硅薄膜太阳电池的最大问题是随着时间的推移（一般十几天），它的性能会出现光致衰退现象（即所谓的Staebler-Wronski效应），其短路电流、转化效率等也随着下降。随着全球纳米科学的快速发展，纳米技术日渐成熟，降低太阳电池成本，提高光电转化效率和稳定性的一个重要思想是利用纳米技术。纳米结构材料成为新颖的太阳电池材料，它的应用将给蓬勃发展的太阳能电行业注入了新的活力，形成所谓的第三代纳米薄膜太阳电池研究热潮，目标是在维持现有第二代薄膜电池沉积技术的经济性和环保性基础上显著提高电池性能及稳定性，进一步降低太阳电池的价格至每瓦0.5美元，甚至0.2美元。硅材料在太阳电池中的主流地位决定了纳米硅薄膜太阳电池在未来第三代太阳电池中的角色和地位。

纳米硅薄膜是一种包含有非晶硅相和晶体硅纳米颗粒（量子点）的二相体系。和传统非晶硅薄膜的制备技术相容，纳米硅薄膜可以通过等离子体增强气相沉积（PECVD）在不超过 300°C 的温度下制备，只需要通过增加

反应气体中的氢稀释比，非常有利于降低生产成本，也有利于在柔性衬底（如聚合物等）上制备太阳电池，从而成为能够直接发电的建筑材料，而且其耐高温性能优于晶体硅电池。纳米硅材料的载流子迁移率、电导率和光学吸收系数都比多晶硅和非晶硅高，其光学带隙也可由纳米尺度



效应调节到高效理想太阳能电池所需要的带隙区域。纳米材料的能级是离散的，载流子的能量变化比块状材料中慢，被激发到高能级的载流子有可能在放出声子引起能量损失之前被抽取出来，能量过渡时间的增大可以进一步提高太阳电池的能量转换效率。同时在纳米硅中，氢对光照产生的额外悬挂键缺陷起到了有效的钝化作用，晶化作用使纳米硅内部的弱Si-Si键或者Si-H键数量大大降低，因此纳米硅太阳电池的稳定性比起非晶硅太阳电池有了明显的提高。美国United Solar Ovonic公司已经在实验室尝试用纳米硅薄膜代替其中的底部和中间非晶锗硅结电池，利用长波的红光对纳米硅结电池几乎没有光致衰退现象这一特点，明显改善了电池性能的稳定性，并进一步发现小型硅颗粒和有序纳米结构有利于晶界钝化，从而提高电池性能。

现阶段，纳米硅薄膜太阳电池研发的机遇与挑战主



要包括两方面。在薄膜材料制备方面，要求生长出高度有序和高迁移率的纳米硅薄膜，并在产业化需求的快速沉积和大面积均匀生长方面取得突破；在电池研制方面，除了重点研发已经有较好产业化前景的叠层纳米硅薄膜太阳电池外，还应在新概念的热载流子太阳电池方面开展基础研究，为未来新技术应用作贮备。

在探索提高纳米硅结构有序程度的大量实验和理论工作中，人们逐渐认识到氢在硅晶粒的生长过程中起着至关重要的作用。对生长过程中氢原子与硅原子相互作用微观调控的深层次认识，可以通过合理控制生长条件，在优化的衬底材料和衬底温度下生长出均匀有序的镶嵌在氢化非晶硅网络中的纳米硅薄膜结构。上海交通大学课题组利用PECVD方法，通过控制射频功率和反应气压在250°C的单晶硅衬底上成功地制备出均匀有序的硅量子点结构，其中硅纳米晶粒之间的非晶硅晶界极薄，厚度仅2~4个原子层。在这样的有序纳米结构中，不仅获得了优异的结构性能、纳米硅结构中与单晶硅可比的高室温电子迁移率（超过100cm²/Vs）和纳米硅/单晶硅异质界面上的二维电子气，而且还观察到体系中明显的量子共振隧穿现象和纳米结构中周期性负微分电导现象。同时，从体系纳米尺度三维势阱新型能带结构（由非晶硅晶界中缺陷态导致的硅晶粒内部载流子耗尽所形成）出发，成功实现不同浅能级掺杂浓度对能带结构的调控及对量子共振隧穿现象的调控。在光学特性方面，通过生长条件调节晶粒大小或掺杂浓度，借助于纳米尺度效应调控纳米硅薄膜材料的光学带隙，已经实现纳米硅的带隙在高效理想太阳能电池所需的1.7~1.8eV左右以及体系中较强的





室温可见发光。在光电响应方面，揭示出由于纳米晶粒和空隙中光吸收截面的增大以及载流子电导率的提高，纳米硅薄膜与晶体硅相比具有更强的光吸收和更大的光电流。这些工作非常有利于进一步开展纳米硅薄膜太阳电池研发，通过生长条件调节晶粒大小或掺杂浓度，借助于纳米尺度效应和晶格应变技术调控纳米硅薄膜材料的光学带隙和电导率满足高效理想太阳电池的需要。

理论分析发现，在单结太阳电池中入射太阳光能量的20%左右损失在低于材料带隙光子的不吸收上面，而40%左右损失在高于材料带隙的热载流子晶格热离化上面。叠层多结太阳电池设计是一种非常简单而又有效的解决办法，目的是使不同能量的太阳光子被不同带隙的结电池所吸收，从而有效地提高太阳光子的利用效率。可以利用已经实现的均匀有序、高迁移率纳米硅薄膜材料构筑三结纳米硅薄膜太阳电池，具体结构设计如下：先在玻璃衬底上沉积底部多晶硅薄膜p-i-n结电池，吸收1.1eV的光子，然后沉积中间和顶部纳米硅薄膜p-i-n结电池，分别吸收1.5eV和2.0eV的太阳光子，其带隙是由硅量子点的尺寸来调节控制的。在这种电池中由于没有非晶硅，电池性能的稳定性会比较好，预计不远的将来会有较好的产业化前景。当然，其大规模工业化生产还需克服快速沉积和大面积均匀生长这一薄膜材料制备困难。

除了叠层薄膜电池设计，新概念热载流子太阳电池方案是最近国际研究热点。这种新方案主要目的是充分利用热弛豫到半导体带边前的热载流子，以明显提高电池的转换效率。目前一般有两种途径实现这一新方案：一是要求光生载流子的分离、输运和界面传输速率必须比载流子的冷却要快（即增加光电压）；另一种是使高能的热载流子通过碰撞电离产生二个（或更多）电子—空穴对（即增加光电流），要求碰撞电离的速率要比热载流子冷却和其它弛豫过程要快。在量子点阵列p-i-n太阳电池中，量子点间电子波函数的耦合所形成的微带（miniband）有利于减慢热载流子的冷却速率，使得热载流子可以在各自的

p和n电极处传输并收集。在已经实现的均匀有序纳米硅薄膜中，由于非晶硅晶界极薄（厚度仅2~4个原子层），硅量子点间的电子波函数非常容易发生耦合，最近的光电流谱实验研究中不仅观察到了非晶硅带尾态的跃迁，而且还清楚地证明纳米硅薄膜中微带的存在，这为开展纳米硅热载流子薄膜电池的探索研究提供了机遇。

一般情况下，吸收一个光子只能产生单个激子，高激发能量的光子通过声子发射而浪费掉了。如果能实现一个光子产生多个激子，必将能充分利用高能量光子从而明显提高电池转换效率。美国Los Alamos国家实验室研究组率先在PbSe胶状悬浮纳米晶中观察到了这种多激子产生效应，并实现了吸收一个光子能产生多达七个激子这一载流子倍增现象。其实这种载流子倍增效应在传统的锗硅合金太阳电池中有过研究，但产生的效率提高不到1%，所有被认为在太阳电池应用中意义不大。但是由于库仑相互作用和激子波谱密度的增加以及动量守恒要求的松弛，在纳米材料中这种载流子倍增效应非常明显，理论计算表明在PbSe纳米晶中这种新型电池的转换效率有望提高50%。这方面的研究正在快速进行当中，最近美国可再生能源国家实验室研究组的工作朝着实现多激子产生太阳电池迈出了坚实的一步：在耦合PbSe量子点薄膜和硅胶状纳米晶中都观察到了这种新现象，发现在硅胶状纳米晶中发生多激子产生现象的光子绝大部分落在0.5~3.5eV的太阳光谱区域内，光子域值为2.4倍带隙，并在3.4倍带隙处量子产额达260%，但目前还没有在纳米硅薄膜中观察到的报道。当然要实现这种热载流子多激子产生太阳电池还有很多技术要克服，最大的困难是要求实现电荷的有效分离，其发生的时间要比多激子产生的时间（10~13~10~12s）长，但比双激子寿命（10~10s）要短。毫无疑问的是，这种新颖电池，特别是纳米硅多激子产生太阳电池，一旦实现必将对现有的光伏产业产生革命性的影响。N