

新型太阳能电池与光伏技术

沈文忠¹ 刘文富¹ 陈启婴² 陶靛¹ 戴松元³ 苏未安¹

(1. 上海交通大学太阳能研究所, 上海 200240 2. 加拿大纽芬兰纪念大学
物理与物理海洋系, NL A1B 3X7 3. 中国科学院等离子体物理研究所, 安徽合肥 230031)

摘要 太阳能光伏应用的普及取决于太阳能电池的转换效率和材料价格, 当今纳米科学和材料科学的快速发展导致光子能量转换原理革新、光电性能提高和材料价格下降必将对有价格竞争力的新能源技术的发展起到极大的推进作用。本文将简要综述近年来国际上新型太阳能电池及光伏技术研究新进展, 内容集中在硅纳米线(包括轴向、径向和单根)太阳能电池、有机太阳能电池、染料敏化太阳能电池、等离子体技术在太阳能光伏上的应用和多重激子效应及其在热载流子太阳能电池上的应用等五个方面。

关键词 新型太阳能电池; 硅纳米线太阳能电池; 有机太阳能电池; 染料敏化太阳能电池; 等离子体技术; 多重激子效应

Novel Solar Cells and Photovoltaic Technologies

Shen Wenzhong¹ Liu Wenfu¹ Chen Qiyang²

Tao Liang¹ Dai Songyuan³ Su Weian¹

(1. Institute of Solar Energy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China
2. Department of Physics and Physical Oceanography, Memorial University of Newfoundland, St. John's,
NL A1B 3X7, Canada 3. Institute of Plasma Physics Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract The universal application of solar photovoltaic depends on the conversion efficiency of solar cells and the cost of the required materials. The rapid progress of current nanoscience and material science enable the discovery of guiding principles of photonic energy conversion, improvement of optoelectronic properties, and cost reduction of materials, which greatly promote the development of cost-competitive renewable energy technologies. This paper will present a brief review on recent achievements in novel solar cells and photovoltaic technologies, with the emphasis on (1) Si nanowire (including axial, radial and single) solar cells, (2) organic solar cells, (3) dye sensitized solar cells, (4) plasmonics for improved photovoltaic devices, and (5) multiple exciton generation for hot carrier solar cells.

Keywords novel solar cells; Si nanowire solar cells; organic solar cells; dye sensitized solar cells; plasmonics; multiple exciton generation

1 引言

太阳能科学是一门年轻的学问, 它主要起源于 20 世纪 70 年代石油危机期间呈现出的能源对人类社会、经济和政治的重要性。与此相对应的化石燃料科学已有 250 多年的历史, 基于人类工

业革命对化石燃料的大量需求, 其中代表性的是促进蒸汽机发展的热力学科学。卡诺循环、热功当量和熵等概念对热力学科学和热机技术的发展和推广起到决定性的作用。太阳能利用的价格取决于转换效率和材料价格, 近年来晶体硅和薄膜太阳能电池价格的大幅度下降有力地促进了当今光伏产业的可持续发展, 新型太阳能电池的研发和技

术进步将进一步使人类大规模利用太阳能成为现实。但目前廉价的半导体纳米结构、有机和染料敏化太阳电池的转换效率 10% 或更低;光合作用效率不到 1%;最好的太阳能热利用效率大约 30%,都远低于理论效率。因此我们有理由相信太阳能科学一定会有美好的前景,特别是当今纳米科学和材料科学的快速发展导致光子能量转换原理革新,光电性能提高和材料价格下降必将对有价格竞争力的新能源技术的发展起到极大的推进作用。本论文将重点介绍最近十多年以来国内外在新型太阳电池和技术方面的进展情况。

2 硅纳米线太阳电池

半导体纳米线因其独特的光学和电学特性近年来引起广泛关注,在太阳电池方面具有很大的潜在应用价值。由于硅材料和工艺在半导体工艺中占有主流地位,与其他材料相比,硅纳米线太阳电池的制作更容易与当前工艺兼容。目前硅纳米线太阳电池的研究热点是硅纳米线阵列太阳电池和单根硅纳米线太阳电池。

结构最简单的硅纳米线阵列太阳电池就是直接在传统的晶体硅电池上制备合适的硅纳米线阵列,以此作为减反层来增加光吸收从而提高电池的效率。研究表明硅纳米线阵列能够提高太阳电池的光吸收,并且通过优化纳米线的直径和合适的折射率匹配可以进一步增强光的吸收。清华大学研究组^[1]采用金属催化腐蚀法分别在(100)和(111)硅片表面制备出大面积垂直排列和倾斜排列的单晶硅纳米线阵列,具体过程是先在 p 型晶体硅上制作规则排列的纳米线阵列,然后通过磷扩散形成 n 型区,形成 p-n 结,最后通过常规的电池工艺制作硅太阳电池。结果发现垂直阵列在 300~1 000 nm 波段的平均反射率约为 2.5%,倾斜阵列在该波段的平均反射率约为 5%,基于垂直阵列和倾斜阵列制作的硅纳米线阵列太阳电池的最高转换效率分别为 9.31% 和 11.37%。他们分析发现倾斜阵列的特殊结构使得阵列与上电极之间的接触变得连续紧密,有效地减小了倾斜阵列电池的串联电阻,提高电池的填充因子,相比垂直阵列电池的性能有所提高。此外,法国 Grenoble 可再生能源实验室将 n 型硅纳米线用化学气相沉

积工艺和 Vapor Liquid Solid (VLS)方法生长在 p 型衬底上,制作了硅纳米线阵列太阳电池,效率为 1.9%。德国 Jena 光子技术研究所用无电极化学腐蚀法制作了轴向纳米线阵列太阳电池,效率为 4.4%。

相比上面的传统平板结构纳米线阵列太阳电池,美国加州理工学院研究组^[2]提出的径向 p-n 结的纳米线阵列太阳电池[图 1(a)]具有更大的优势:这种采用径向 p-n 结的纳米线太阳电池将光吸收和载流子输运的方向进行正交化,利用较长的纳米线轴向来吸收光子,而在径向上可以有助于收集光生载流子。理论计算表明,电子扩散长度为 100 nm 的径向硅纳米线太阳电池效率可达 11%,远高于平板结构的 1.5%。因此这种新概念电池结构极有可能在低成本材料上实现较高的转换效率,将是未来新型纳米线太阳电池的主要研究方向。最近该研究组^[3]又研发出了一种硅/聚合物杂化太阳电池,其基本原理是将细长的硅线阵列嵌入聚合物基板中。除了纤薄可弯曲外,它对太阳光的吸收和光电转换效率方面都取得了极大的突破。这种新型太阳电池所采用的硅线阵列对单一波长的入射光的吸收率高达 96%,对全波长阳光的捕获率可达 85%,这是由于他们采用了新型的光陷阱技术[图 1(b)]。此外,和传统太阳电池所需要的昂贵半导体材料量相比,这种新型太阳电池仅需要一小部分,硅线阵列中的硅线长度在 30~100 μm 之间,直径仅为 1 μm ,整个阵列的厚度相当于硅线的长度。但是从面积或体积角度来看,材料中只有 1% 才是硅,其他 99% 都是聚合物,这种只需要 1/100 硅量的太阳电池投产的成本将低很多。美国加州大学 Berkeley 分校研究组则利用低温蚀刻和薄膜沉积方法制作了径向硅纳米线阵列太阳电池,2008 年他们的效率不到 0.5%,今年他们^[4]通过降低表面的粗糙程度和对纳米线直径和密度的调控[图 1(c)],大大提高了开路电压,光电转换效率达到 5%[图 1(d)]。同时他们量化了这种有序纳米线的光陷阱效应,光程加强因子高达 73,超过经典理论极限。另外,硅纳米线大的表面积—体积比导致载流子表面复合成为径向硅纳米线阵列太阳电池中电学损失的主导,为此上海交通大学太阳能所已经初步实现了光滑表面有序硅纳米线的可控生长,并研究了单根硅核共轴纳米线结构,结果发现非吸收介质

壳不仅能够改善光生载流子的收集,而且能够加强光吸收(光陷阱)[图 1(e)]。

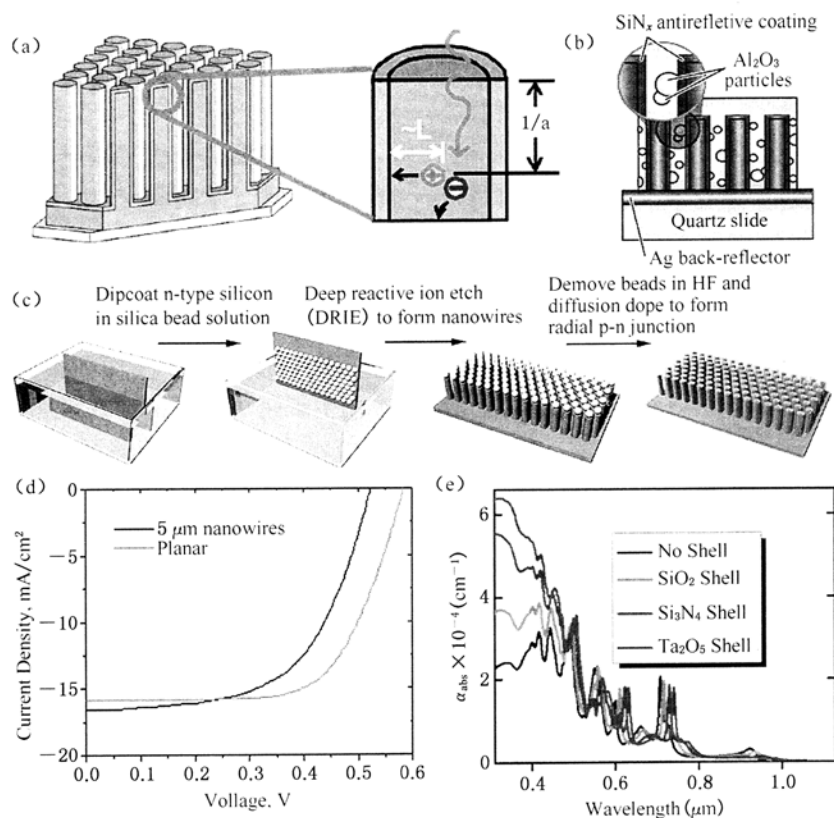
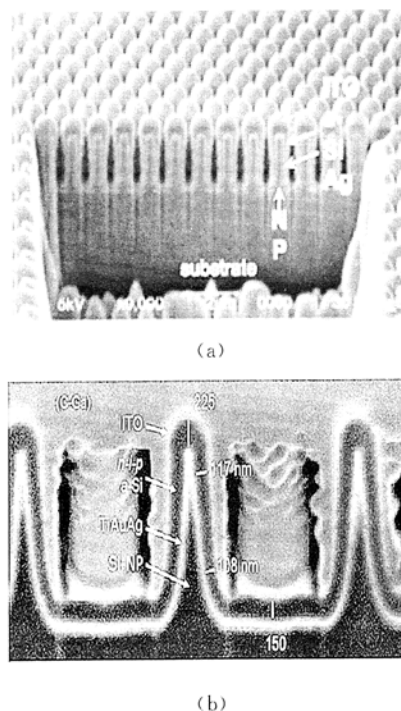
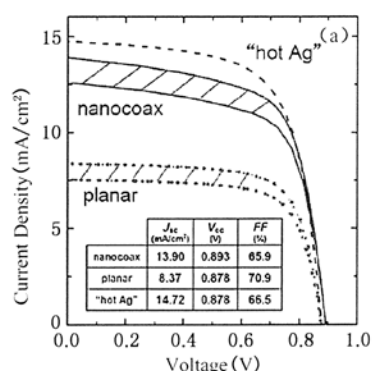


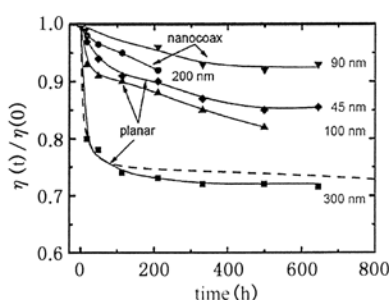
图 1 (a)径向阵列硅纳米线电池结构与原理示意图;(b)光陷阱技术;(c)硅纳米线阵列制作示意图;(d)电池性能;(e)非吸收介质壳加强硅纳米线的吸收。

最近美国波士顿学院研究组^[5]报道了一种高效纳米同轴电缆非晶硅太阳电池,其光电转换效率在 AM1.5 标准状况下达到 8.2% (面积 0.18 cm²),这是到目前为止全纳米结构电池中转换效率最高的。这种新型电池具体制作方法为:首先在晶体硅片上刻蚀形成密度 $\sim 10^8/\text{cm}^2$ 的纳米柱(Si-np 高度 1.6 μm),进一步在纳米柱上溅射 Ti-Au-Ag 纳米薄电极层,然后利用 PECVD 生长 n(15 nm)-i(90 nm)-p(15 nm) 非晶硅结构,最后磁控溅射 ITO 形成上电极层[图 2(a, b)]。这种纳米同轴电缆非晶硅太阳电池其平均吸收层厚度仅 90 nm,比同厚度的非晶硅平板电池效率提高 50%以上[图 2(c)];而且由于这种结构能使单位体积内的入射光局域密度减小,其 500 h 光照后性能衰减只有 $\sim 8\%$,明显优于平板非晶硅薄膜电池[图 2(d)]。





(c)



(d)

图2 (a,b)完整的 n-i-非晶硅纳米同轴电缆太阳能电池结构 SEM 图, (c,d) 其光伏电流密度—电压曲线及光致衰减性能特性, 同时给出平板非晶硅薄膜电池性能加以对比。

除了纳米线阵列电池, 单根硅纳米线在光伏和纳电子器件应用方面也受到人们的重视。美国哈佛大学研究组^[6]用 VLS 方法和化学气相沉积工艺制作了径向硅 p-i-n 单根纳米线太阳能电池, 电池效率达到 3.4%, 单根纳米线太阳能电池最大输出功率达到 72 pW。他们指出这些数值在 7 个月内都保持常量, 这说明它们稳定性更好, 尤其在高达 8 000 W/m² 的强光条件下, 其稳定性也很好, 同轴纳米线产生电流的强度也可与商业化硅太阳能电池相媲美。相比而言, 单根硅纳米线制成的轴向单结甚至多结 p-i-n 太阳能电池结构, 4.0 μm 厚本征区的单结太阳能电池的效率为 0.5%, 输出功率仅 4.6 pW。很清楚, 这种轴向电池的效率和输出功率远低于前述的单根径向 p-i-n 太阳能电池。由此可见, 具有径向 p-i-n 结的纳米线太阳能电池在载流子输运和收集方面确实展现出独特的优势。

虽然硅纳米线太阳能电池理论上比传统电池具有更优的性能, 但传统电池的理论工艺相对成熟, 而硅纳米线太阳能电池大多还处在实验室研究阶段。尽管近年来硅纳米线太阳能电池在理论和制

备上已取得很大的进展, 但在真正实用中还会有不少全新的问题出现, 无论在基础机理还是工艺实现方面, 都值得更深入的探讨与研究。可以预计的是, 下一阶段具体技术路线包括 p-cores 硅纳米线的有序可控生长, 利用优化工艺沉积 i-shell 和 n-shell; 优化器件结构参数, 包括掺杂、各层厚度、线直径和密度, 并实现其有序可控生长; 探索合适的欧姆接触和适合批量生产硅纳米线电池的工艺等。

3 有机太阳能电池

近年来有机太阳能电池的研究备受瞩目并已成为一个研究热点。与其他太阳电池相比, 有机太阳电池具有许多独特的优点, 诸如: 制备技术相对简单及成本低, 极薄的半导体吸收层使得原材料用量少, 丰富的有机合成技术提供各种性能不同的材料以满足器件要求, 特别是制备柔性太阳能电池的可能性使这一技术备受推崇。与晶体硅电池相比, 有机太阳能电池的生产更容易, 有可能运用喷墨印刷技术通过卷对卷工艺实现大规模生产, 成本仅为晶体硅电池的 20% 左右, 重量更轻, 也更容易制备或集成到其他各种形状的物品、器件、汽车或建筑上。

世界上第一片有机薄膜太阳电池是在 1986 年由美国柯达公司的美籍华裔科学家邓青云博士成功实现的。在这开创性的工作中, 两种共轭分子组成的吸收介质通过形成双层膜异质结 (bilayer heterojunction) 的结构, 实现了 1% 的转换效率^[7]。在后续的其他研究组工作中, 通过优化热处理工艺, 可以实现更有效的载流子分离, 达到 1.9% 的转换效率^[8]。但是, 有机双层膜异质结有一个先天的缺陷, 即有机半导体介质的厚度必须达到 100 nm 的吸收长度 (absorption length) 从而充分吸收太阳光能量, 而这比激子的扩散长度 (diffusion length) 长了很多。如果有机太阳电池的吸收层太薄了, 则照射的太阳光能量不能充分被吸收; 而如果吸收层厚度太大, 那么激子在还没有充分地分离为载流子时, 就已经复合了。

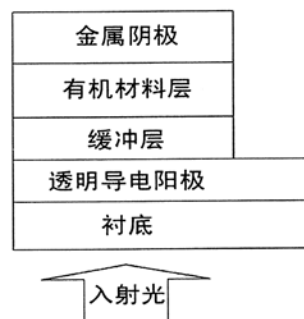
这一两难选择制约了有机双层膜异质结电池转换效率的提高。1995 年, 美国加州大学圣巴巴拉分校的 Alan J. Heeger 教授研究组提出了体异质结太阳电池的概念 (bulk heterojunction)^[9],

实现了光子吸收长度和激子扩散长度的平衡。在体异质结太阳能电池中,施主材料和受主材料的界面不再是平面,而是混合在一起的两种材料的三维结构,两种材料的颗粒间形成复杂的界面。施主材料提供电子,吸收空穴,而受主材料吸收电子,提供空穴。施主材料与受主材料混合后,施主材料呈现正电性而受主材料呈现负电性。通常共轭聚合物(conjugated polymer)作为施主材料,例如聚对苯乙烯(PPV, MEH-PPV)和聚烷基噻吩(P3HT),而富勒烯(fullerene 或 C_{60})及其衍生物作为受主材料。

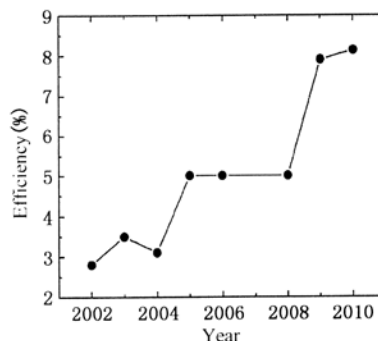
有机薄膜太阳能电池的结构其实是一个多层膜结构,其典型结构示于图 3(a)中,在光透明衬底(通常是玻璃)上是导电透明薄膜(一般是氧化铟锡薄膜)作为阳极,阳极之上是缓冲层,有机材料层夹在缓冲层与金属阴极之间,金属阴极较多使用铝、钙或镁薄膜。当太阳光从衬底侧入射电池后抵达体异质结,有机薄膜太阳能电池发电过程可简单概括为以下几个步骤:施主材料吸收太阳光能量产生激子,也就是被束缚的电子-空穴对,虽然受激后电子和空穴分离,但是电子-空穴对仍然通过静电的库仑力相互吸引而不能完全分离;激子从施主材料扩散到异质结的施主材料和受主材料的界面;电子被受主材料分子吸收,空穴留在施主材料中,这一过程实现了从激子到载流子的变化;分离后的载流子分别趋近正电极和负电极,从而驱动外电路。体异质结太阳能电池的优点是,激子在扩散长度内就能到达施主材料和受主材料的界面,显著实现激子的分离,但是其缺点是,由于受主材料变薄,激子分离后,受主材料对电子吸收能力变差。

近 10 年来,有机体异质结太阳能电池的开发使得电池的转换效率和寿命有了极大的提高。图 3(b)给出了近年来文献报道的每年实现的转换效率世界纪录,很明显近 3 年来转换效率的提高尤为显著,这主要归功于近年来研究投入的增加和日趋看好的前景,目前报道的最高转换效率已达到 8.13%。显而易见,随着研究的进一步深入,转换效率还会继续提高。有机薄膜电池效率提高的关键主要在于提高电池对太阳光能量的吸收,提高电荷的产生与传输,以及光电流的产生。这些因素的提高需要考虑各层薄膜材料间的能带结构,最新的主要研究进展在合成优化施主与受主

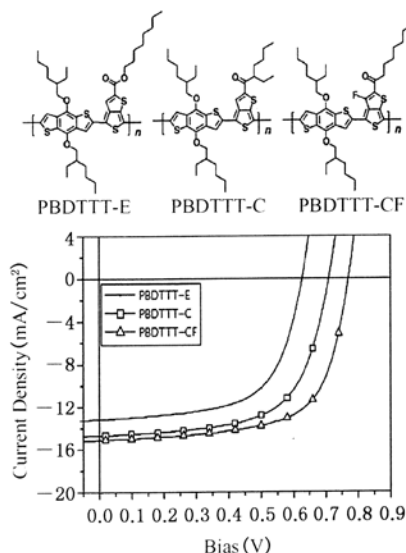
材料[图 3(c)]^[10]和叠层有机电池(tandem cell)[图 3(d)]^[11]这两个方面。其中叠层太阳电池的两部分由 TiO_x 材料分隔和连接,这是提高电池效率的关键; TiO_x 作为第一个电池的采集层,能传输电子,还为第二个电池合成提供了稳定的基础,从而形成整个叠层结构。这项技术完全在溶液中沉积电池多层结构,所以除了提高太阳电池效率外,还能降低制造成本。



(a)



(b)



(c)

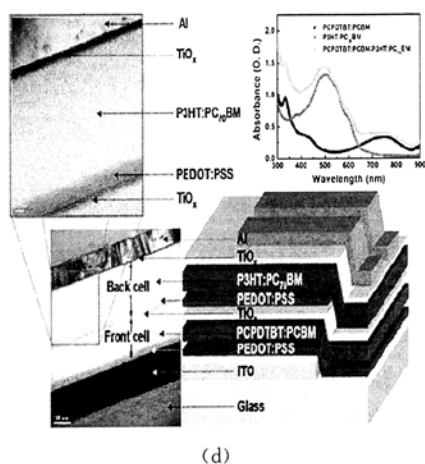


图3 (a)有机薄膜太阳能电池的多层膜结构示意图；(b)近年来报道的有机薄太阳能电池年度最高转换效率；(c)优化的施主与受主材料及其电池光伏电流密度—电压曲线；(d)叠层有机电池结构及光吸收性能。

国外有机薄膜电池的研究主要集中在美国、加拿大、德国、英国、奥地利、丹麦、荷兰、瑞典、韩国、日本和新加坡等。从文献报道的不完全统计，国内从事有机薄膜太阳能电池研究的单位有中国科学院长春应用化学研究所、中国科学院化学所、华南理工大学、复旦大学、浙江大学、吉林大学、天津大学、南开大学、电子科技大学、南京大学、南京理工大学、江南大学、南京邮电大学、香港城市大学、香港浸会大学、台湾交通大学、台湾大学、嘉义大学、成功大学等。另外值得指出的是，由于有机薄膜电池的制备与测试是在不同的实验室完成的，因而有机电池光伏特性的离散性很大，其实很难作出很精确的比较。绝大多数目前报道的高效有机电池的制备与测试均是在真空或惰性气体环境下而不是大气环境下完成的，其转换效率和寿命均有别于实用化器件的要求。本文作者之一、加拿大纽芬兰纪念大学实验研究组专门从事在大气环境下工作的有机电池转换效率提高的普适方法以及新型柔性有机电池的开发，其研究证实了对阳极的处理、缓冲层的优化、激活介质的化学处理等方法均能有效提高电池的转换效率，在大气环境下制备的有机电池(铝电极的制备除外)转换效率超过4%。

最近在有机薄膜电池的实用化产品开发上也取得了长足的进步。已有若干家欧美初创企业专门从事有机薄膜太阳能电池的研发与生产，其中最著名的是 Konarka Technologies, Inc. 和 So-

larmer Energy, Inc.。Konarka 公司是由因为发明导电聚合物而获得 2000 年诺贝尔化学奖的 Alan J. Heeger 教授参与创建的，该公司在 2009 年推出了世界上第一个有机薄膜电池产品，即有机柔性电池 PowerPlastic[®]，是一种在塑料衬底上用卷对卷技术制备的有机电池，其便携式发电的优点可以给手机、电脑、相机等小电器充电或作为箱包、帐篷等折叠物品的涂层。Solarmer Energy 公司主要基于美国加州大学洛杉矶分校杨阳教授研究组的研究成果而从事研发，该公司在 2010 年 7 月 27 日宣布的有机薄膜电池的最高转换效率达 8.13%，是到目前为止报道的最高纪录。

4 染料敏化太阳电池

自从 1991 年瑞士 M. Grätzel 教授将纳米多孔的概念引入染料敏化宽禁带 TiO_2 半导体研究中，获得光电转换效率 7.1% 的染料敏化太阳电池(Dye-sensitized Solar Cell；以下略作 DSC)以来^[12]，DSC 以其潜在的低成本、相对简单的制作工艺和技术等优势赢得了人们的广泛重视。Grätzel 课题组采用纳米多孔 TiO_2 薄膜替代传统的平板电极，在 1993 年光电转换效率达到了 10%，并于 2001 年和 2004 年，电池效率达到 10.4% 和 11.04%^[13]；其转换效率可与非晶硅薄膜太阳电池相媲美。

DSC 的基本结构和工作原理如图 4(a)所示，当光照射到被敏化了的纳米半导体氧化薄膜上时，染料分子受激跃迁到激发态；不稳定的激发态电子快速注入紧邻的纳米半导体氧化薄膜导带上，并被导电玻璃收集，然后通过外回路传输；染料分子失去的电子很快从电解质中得到补偿，电解质中的氧化—还原电对将空穴传输到对电极，与电子完成一次循环。

为提高 DSC 的光电转换效率和稳定性，降低电池制作成本，欧、美、澳、日等众多科学家与企业投入很大力量进行基础研究和产业化探索，在纳米半导体多孔薄膜电极、染料、电解质和对电极等 DSC 用关键材料以及大面积 DSC 产业化前期研究等方面做了众多的研究工作，并取得了显著的研究进展。我国的科研单位在这一领域也有杰出的贡献。图 4(b) 是近年来报道的各类 DSC 年度最高转换效率。

传统制备纳米多孔 TiO_2 薄膜的方法是在纳米 TiO_2 颗粒中加表面活性剂,研磨制备 TiO_2 浆料,然后通过丝印或其他方法到导电基底上,经高温烧结活化制备出多孔纳米 TiO_2 电极。而柔性材料,如塑料基底,一般使用烧结或冷压等技术。2006 年 Grätzel 组开发出一种基于钛箔柔性基底的 TiO_2 光阳极和基于 ITO/PEN 导电基底的镀铂对电极柔性太阳电池 [图 4(c)],效率达到 7.2%^[14],这是目前柔性电池转换效率的最高值。这些成果使人们看到了柔性太阳电池应用的希望;但柔性电池的光电极和导电基底的附着强度和电接触还需进一步考察。

目前应用于 DSC 的纳米 TiO_2 的另一个重要发展方向是利用规整有序的纳米结构 TiO_2 膜制

备纳米 TiO_2 电极。研究发现,有序排列的晶粒有助于提高电池的光电转换效率和光电流。利用半导体复合体系(如 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 ZnO 、 SnO_2 和 Al_2O_3 等)组装复合半导体多孔薄膜电极也是纳米半导体研究的一个重要方向。2005 年美国加州大学伯克利分校的杨培东教授将 ZnO 纳米线引入 DSC [图 4(d)]^[15];2004 年,日本 Adachi 教授领导的研究组用 TiO_2 纳米管做电极材料其光电转换效率可达 5%,随后用 TiO_2 纳米线做电极其光电转换效率达到 9.33%^[16]。为了改善电池的光伏性能,减小纳米结构电极界面的电荷复合,人们开发了多种物理化学修饰技术来改善纳米 TiO_2 电极的特性,这些技术包括 TiCl_4 表面处理、表面包覆和掺杂等。

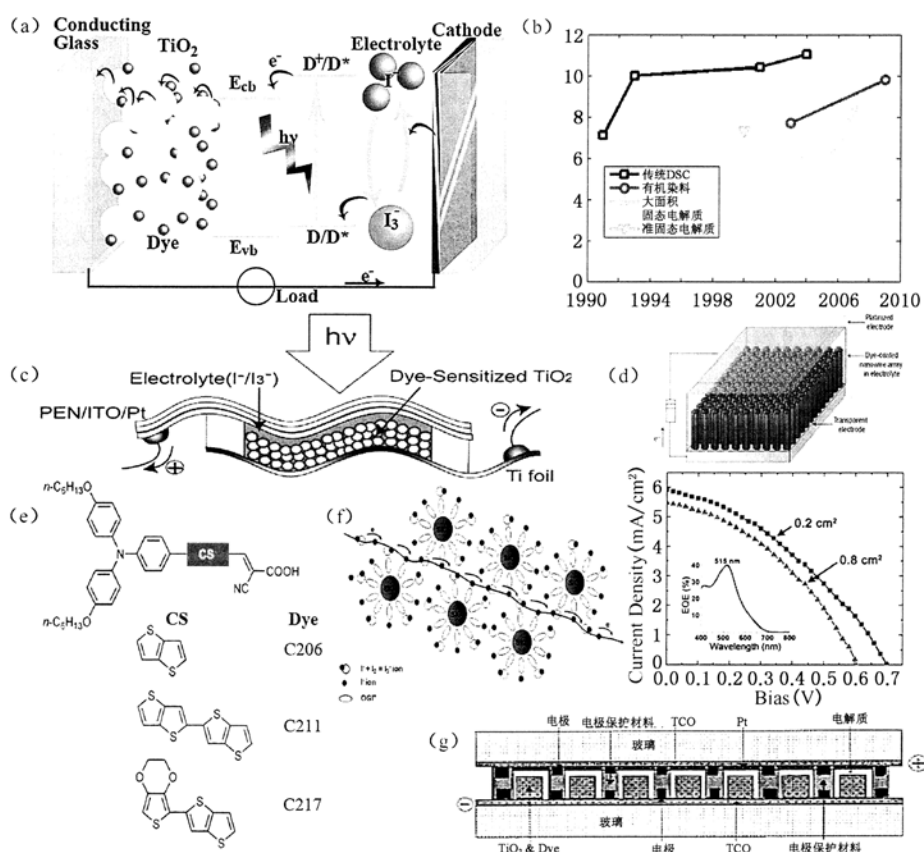


图4 (a)DSC结构与原理示意图;(b)近年来报道的各类DSC年度最高转换效率;(c)2006年Grätzel组开发出的柔性DSC;(d)2005年杨培东组研制的ZnO纳米线DSC结构与性能;(e)2009年王鹏组研制的高效有机染料C217;(f)2009年孟庆波组研制的OCI/SiO₂体系固态电解质;(g)戴松元组研制的大面积内部并联DSC组件结构剖面图。

用于DSC的染料敏化剂按其结构中是否含有金属原子或离子,分为有机和无机两大类。无机类的染料敏化剂主要集中在钌(Ru)、锇(Os)类

的金属多吡啶配合物、金属卟啉、酞菁、无机量子点等。有机染料包括合成染料和天然染料。与有机染料相比,无机金属配合物染料具有较高的热

稳定性和化学稳定性。目前应用前景最为看好的是多吡啶钌配合物类染料敏化剂。多吡啶钌染料具有非常高的化学稳定性,突出的氧化还原性质和良好的可见光谱响应特性,在 DSC 中应用最为广泛。在这类染料中,以 N3、N719 和黑染料为代表,保持着 DSC 的最高效率。近年来,以 Z907 为代表的两亲型染料和以 K19 为代表的具有高吸光系数的染料敏化剂是当前多吡啶钌类染料研究的热点。

纯有机类染料种类繁多,成本较低,吸光系数高,便于进行结构设计。近年来,基于纯有机类染料的 DSC 发展较快,其光电转换效率已经与基于多吡啶钌类的染料相当。2009 年,中科院长春应用化学研究所王鹏课题组研制的结合低挥发电解质,使用有机染料 C217 的电池效率为 9.8% [图 4(e)]^[17]。

电解质使氧化态的染料分子再生,完成电池内部载流子的传输。从状态上可将电解质分为液态、准固态和固态 3 种电解质。最初液体电解质是由无机盐(KI, LiI)和 I₂ 溶于强极性、低粘度的有机溶剂组成。由于有机溶剂电解质对纳米多孔膜的渗透性好,氧化还原电对扩散快,DSC 光电转换效率的最高纪录都是在基于有机溶剂电解质特别是高挥发性有机溶剂电解质的太阳电池中获得的。但这些强极性、低粘度的有机溶剂容易挥发和泄漏,导致 DSC 不稳定。

准固态电解质或固态电解质是 DSC 应用中未来发展的另一个方向。就目前的研究情况来看,准固态电解质主要是在有机溶剂基或离子液体基液态电解质中加入胶凝剂形成凝胶体系,从而增强体系的稳定性;固态电解质研究得较多的是有机空穴传输材料和无机 p 型半导体材料。2000 年,东芝研究人员开发含碘/碘化物的有机融盐凝胶电解质的准固态染料敏化纳米晶太阳电池,其光电能量转换率 7.3%。2004 年,韩国 Jong Hak Kim 等使用复合聚合电解质全固态染料敏化纳米晶太阳电池,其光电转换效率可达 4.5%;2009 年,中科院物理所孟庆波课题组制备了 OGI/SiO₂ 体系的固态电解质 [图 4(f)],电池达到了 5.85% 的转换效率^[18]。

在过去的十几年里,全世界各主要实验室和公司在不同面积 DSC 上取得了不同的光电转换效率。由于 DSC 以液态电解质为主的结构特点,

高光电转换效率主要是在小面积电池上取得的,其中瑞士 EPFL 和日本夏普公司在小面积(面积小于 1 cm²)电池上取得超过 11% 的光电转换效率,ECN(荷兰国家能源研究所)取得了 8.2%(面积 2.36 cm²)的光电转换效率。由于 DSC 的特殊性,大面积电池的研制和产业化一直是该电池发展研究的难点,面积在 300 cm² 以上实用化电池的效率还比较低,离产业化要求还有一定的差距。

在 DSC 产业化方面,澳大利亚 STA 公司在 2001 年 5 月,建立了世界上第一个中试规模的 DSC 工厂,并于 2002 年 10 月完成,并建立了面积为 200 m² 的 DSC 显示屋顶,集中体现了未来工业化的前景;日本夏普公司和 Arakawa 等分别报道了 6.3% (101 m²) 和 8.4% (100 m²) 的 DSC 组件光电转换效率。这些结果为目前 DSC 产业化研究的较好结果,也为人们对产业化的电池性能有了信心。

我国自 1994 年开展 DSC 的研究以来,无论在 DSC 的科学研究和产业化研究上都与世界研究水平相接近。在染料敏化剂、纳米薄膜修饰、电解质和电池光电效率上都做出很大贡献,在该领域具有一定的影响。在产业化研究上,特别是大面积 DSC 上,中科院等离子体物理研究所制备出效率接近 6% 的 15 cm×20 cm 电池组件,并组装 45 cm×80 cm 的电池板 [图 4(g)],无论单片电池还是电池板的光电转换效率,都成为目前较好的指标之一,500 W 太阳电池示范电站更为我们下一步工业化生产打下了良好的基础。

5 等离子体技术在太阳能光伏上的应用^[19]

在传统的硅太阳电池中,陷光效应是借助表面织构使光以较大的角度散射从而提高有效光程。但此种方案在薄膜电池中并不可行,一方面主要是由于几何结构的原因:表面粗糙程度大于薄膜厚度;另一方面,较大的表面积会提高表面和结区的少数载流子复合率。近年来在薄膜电池中实现有效陷光效应的新方法是利用金属纳米结构来支持一种金属和介质表面传导电子激发的表面等离子体。这种技术能使光聚集并折叠到半导体薄膜层中,从而利用金属纳米颗粒中的局域表面等离子体以及金属/半导体界面的表面等离子体

激元效应提高光吸收。

等离子体结构可以至少 3 种方式通过增强光吸收来降低光伏吸收层的物理厚度。首先金属纳米颗粒可以作为亚波长的散射单元通过折叠来耦合和束缚来自太阳光自由传播的平面波到半导体吸收薄膜中[图 5(a)]。等离子体纳米颗粒散射导致的半导体薄膜中耦合光增强效应观察已有十多年的历史,近年来随着薄膜电池研究的热潮已

广泛应用到单晶硅、非晶硅、绝缘衬底上的硅(SOI)、量子阱以及 GaAs 薄膜太阳电池。图 5(b)给出了实验用的各种银纳米颗粒的 SEM 图,图 5(c)是含有及不含各种银纳米颗粒的 GaAs 薄膜太阳电池在 AM 1.5 下的光伏电流密度—电压曲线对比结果,可以明显看到由于光吸收增强而导致的器件性能提高。

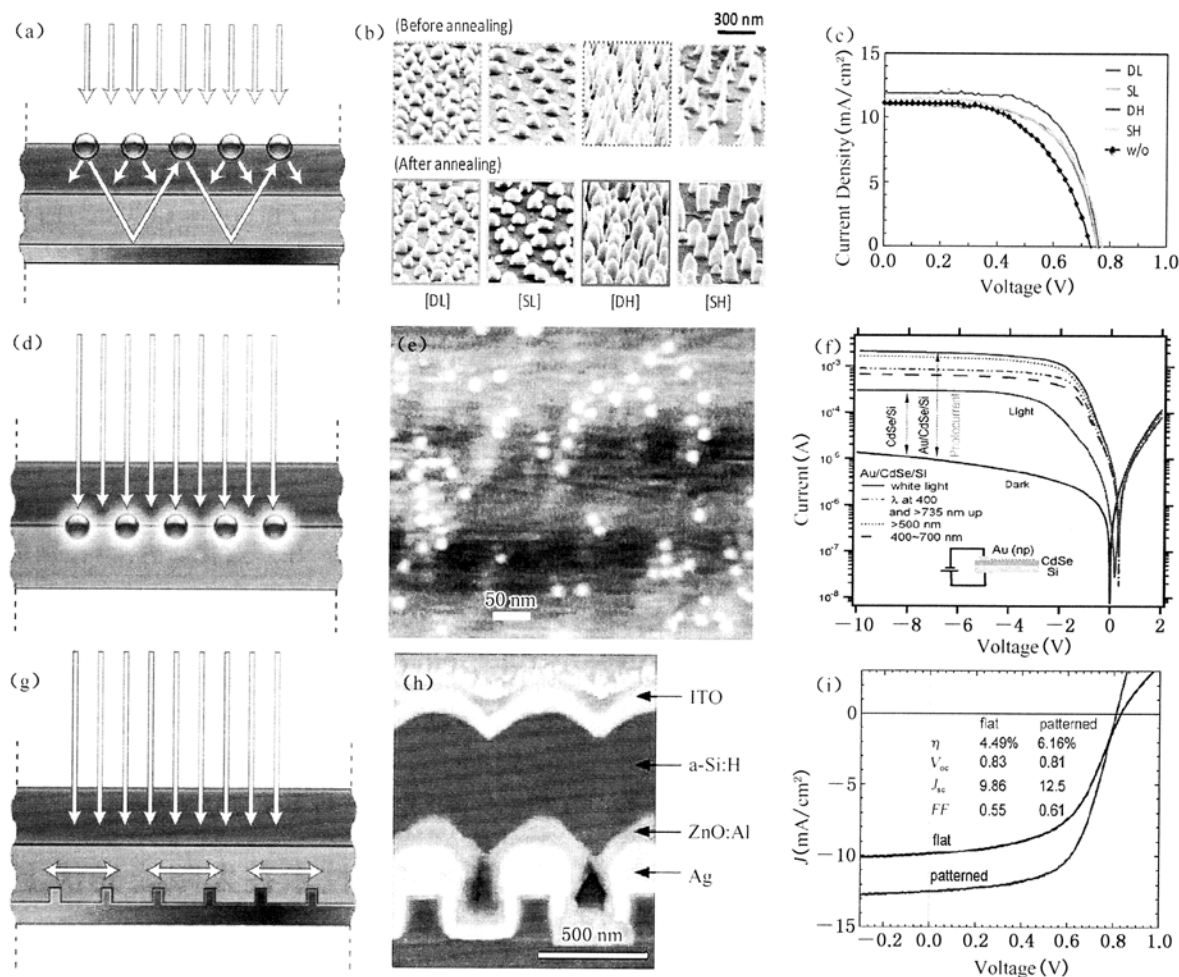


图 5 (a)太阳电池表面金属纳米颗粒散射所导致的陷光效应示意图;(b)实验用的各种银纳米颗粒 SEM 图;(c)AM 1.5 下含有及不含(w/o)各种银纳米颗粒的 GaAs 薄膜太阳电池的光伏电流密度—电压曲线;(d)半导体埋层金属纳米颗粒散射所导致的陷光效应示意图;(e)实验用的 Au(10 nm) CdSe/Si(001)薄膜 SEM 图;(f)Au 纳米颗粒 CdSe/p-Si 太阳电池的光伏电流—电压曲线;(g)背面皱纹金属/半导体界面表面等离子体激元激发所引起的陷光效应示意图;(h)生长在图形化背电极上的 n-i-p 非晶硅薄膜太阳电池 SEM 图;(i)通常的与图形化的非晶硅薄膜太阳电池的光伏电流密度—电压曲线。

其次,金属纳米颗粒可以作为亚波长天线耦合等离子体近场到半导体中来提高有效吸收截面[图 5(d)]。这种等离子体近场耦合导致的光电流增强效应已在多个实验中得到验证。如:在超薄的有机太阳电池中掺入很小(5 nm 直径)的 Ag 颗粒,已观察到电池效率的提高,并在有机体异质

结太阳电池中效率提高 1.7 倍;在染料敏化电池中加入少量金属纳米颗粒也观察到效率的提升。图 5(e, f)显示在无机的 CdSe/Si 异质结结构中也同样观察到这种近场效应导致的光电流增加;类似地在 Si 太阳电池中加入金属纳米颗粒也已观察到明显的光吸收增加。第三,光伏吸收层背面的

皱纹状金属薄膜可以耦合太阳光在金属/半导体界面形成表面等离子激光及导膜,从而在半导体中能转化为光生载流子[图 5(g)]。图 5(h, i)给出了在织构的金属背反光镜面上沉积非晶硅薄膜太阳电池可以有 26% 的短路电流提高,主要发生在近红外区域。在有机太阳电池中也有将表面等离子体激光与薄膜电池几何结构集成研究的报道。

这 3 种光吸收增强方式可以有效地减少光伏吸收层厚度 10~100 倍,这对快速发展的国际光伏市场非常重要,尤其是近年来热门的 CdTe 和 CIGS 薄膜太阳电池,根据目前的发展情况到 2020 年 Te 和 In 的年需求量会超过现在的世界年产量,尤其是 In 可能甚至会接近地球上目前探明的 In 贮量。除了减少材料用量,等离子体陷光效应还可以提高太阳电池的电学性能。我们知道减少电池厚度可降低暗电流,使开路电压增加,从而使效率随厚度降低对数式升高,直到受制于表面复合。另一方面,降低半导体吸收层厚度可以使载流子仅仅需要迁移较短的距离而被捕获,从而可以使用少数载流子扩散长度较短的低质量多晶硅、量子点及有机半导体材料。

虽然绝大多数实验室还是使用昂贵的电子束刻蚀和聚焦离子束工艺来制作金属纳米结构,目前已开始有一些利用廉价和可放大工艺来实现大面积金属纳米结构的方法。最简便的是在硅热衬底上蒸发一薄(10~20 nm)Ag 薄膜,然后加热到 200~300 °C 利用金属薄膜表面张力聚集,形成 100~150 nm 直径的球形 Ag 纳米颗粒阵列,进一步可利用多孔氧化铝模板来控制 Ag 纳米颗粒尺寸、长高比例及密度。最近已开发出衬底投影印刷技术,结合 Sol-Gel 掩膜来实现六方 Ag 纳米颗粒阵列,成功地在 6 英尺直径的硅片上实现均匀金属纳米颗粒的制备。另外,值得指出的是,等离子体散射耦合除了涉及更结平板薄膜电池,还可以应用在多种新概念的太阳电池设计中,如:等离子体叠层电池、量子点太阳电池、有机光伏吸收/等离子体天线集成阵列结构,以及金属/半导体同轴孔太阳电池等,显示出广阔而又全新的应用前景。

6 多重激子效应及其在热载流子太阳电池上的应用

多重激子效应是指半导体材料吸收一个能量

大于 2 倍带隙能量 E_g 的光子而产生多个电子—空穴对的物理过程[图 6(a)]。这种效应不仅在基础研究方面具有重要的意义,而且在实际应用方面更是具有巨大的潜在价值,其应用范围涉及非线性光学、激光以及光化学等领域,但最重要的应用是在提高新型太阳电池的转换效率方面^[20,21]。虽然 20 世纪 50 年代就已经在半导体块体材料中发现了多重激子效应(当时被称为载流子倍增效应),其产生机理被认为是碰撞电离机制,但由于其效率极低(不到 1%)而被认为没有实际应用价值。然而,自 2004 年在 PbSe 纳米结构中发现了高效率的多重激子产生以来^[22],半导体纳米结构中的多重激子效应得到了广泛、深入的研究。到目前为止,实验上已在 PbSe、PbS、PbTe、CdSe、Si 和 InAs 等半导体纳米材料中观察到了明显的多重激子效应;理论研究方面提出了虚拟激子产生理论、相干多重激子模型及碰撞电离机制等来解释多重激子产生机理。最近还在光电器件中观测到了明显的多重激子产生^[23,24]。多重激子效应已被国际学术界公认为是半导体纳米结构体系中普遍存在的一种物理现象。

一般情况下,吸收一个光子只能产生单个激子,高于带隙的能量将通过声子的形式损失掉[图 6(a)],因而在理论上给出的单结硅太阳电池最大转换效率为~31%。如果能实现一个光子产生多个激子,必将能充分利用高能光子从而明显提高电池转换效率,因此纳米材料中的多重激子效应可以进一步提高太阳电池的光电转换效率^[20,21]。理论计算表明^[22],如果 PbSe 纳米结构中多重激子效应的阈值能量为 $3E_g$,则这种新型电池的极限效率有望由没有多重激子效应时的~44%提高到~50%;而当 PbSe 纳米结构中多重激子效应的阈值能量降低到 $2E_g$ 时,这种新型电池的极限效率则有望进一步提高到~61%。进一步的计算表明^[20],在 AM1.5 标准光照下,如果半导体纳米材料每吸收一个能量大于 $2E_g$ 的光子而产生 2 个激子,在其最佳禁带宽度 0.7 eV 处将达到~42%的最大能量转换效率,这极大地提升了没有多重激子效应时在 $E_g=1.1$ eV 处~31%的 Shockley-Queisser 最大能量转换效率极限;当多重激子效率增加到理想情况时,最大能量转换效率可以达到~45%[图 6(b)]。因此,基于多重激子效应的新概念热载流子太阳电池方案成为

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,实现通过碰撞电离产生二个(或更多)电子-空穴对这一途径增加光电流。

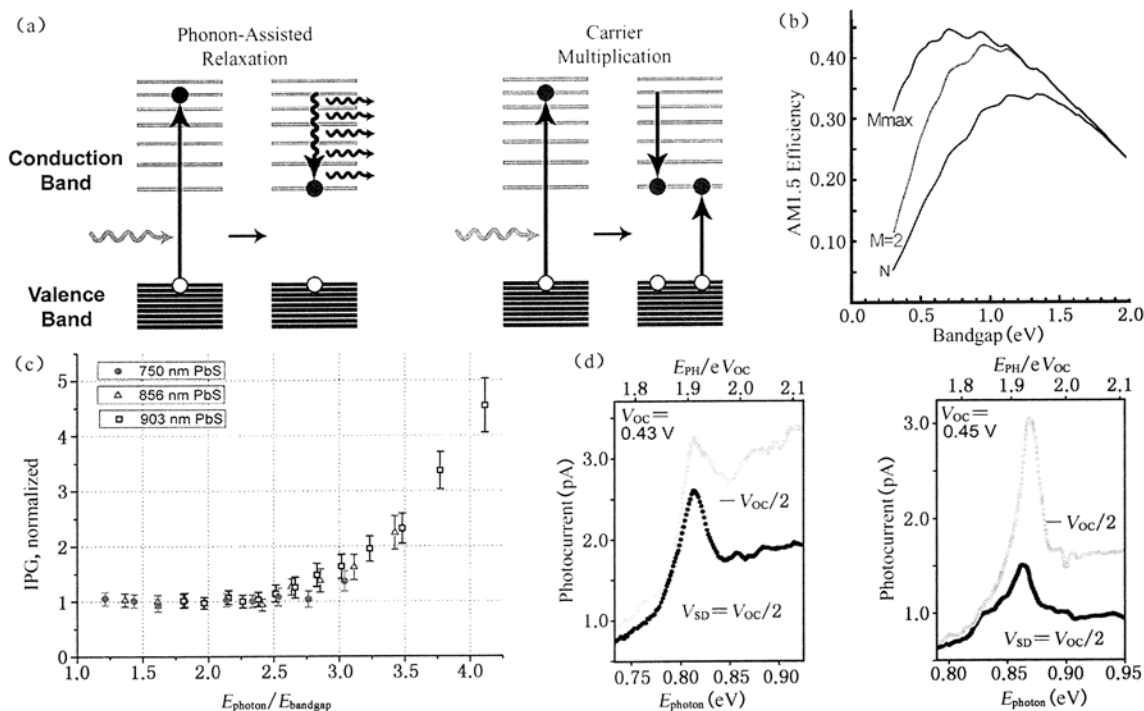


图6 (a)一般光激发与多重激子效应;(b) AM1.5 光照下,多重激子效应对太阳能电池转换效率的影响;(c) PbS 纳米结构光电探测器中光电导增益与入射光能量的变化关系;(d) 碳纳米管光电二极管中光电流与入射光光强的变化关系。

然而,到目前为止,对于多重激子的实验研究还主要是利用泵浦-探测瞬态吸收谱、时域分辨光致发光光谱和太赫兹谱等技术探测半导体纳米材料中的多重激子效应,而且对于多重激子的产生、效率以及入射光的阈值能量等还存在着一些争议。上海交通大学太阳能所基于费米统计理论和碰撞电离机制建立了一个经典的理论模型,可以比较完美地解决半导体纳米材料中有关多重激子效应的争议问题。最近关于多重激子研究的一个突破性进展是在由胶状 PbS 量子点制备的光电探测器中观测到了明显的多重激子产生^[23]。加拿大多伦多大学研究组发现这种由 PbS 量子点制备的探测器的响应随着入射光波长的减小而增强,这与常规光电探测器在短波部分响应随波长减小而降低是相背的。他们的另一发现是这种纳米结构探测器的光电导增益(IPG)在入射光能量 $< \sim 2.7E_g$ 前几乎不随入射光的变化而变化,而当入射光能量 $> \sim 2.7E_g$ 部分的时候,探测器的 IPG 随着入射光能量的增加而快速增加,在入射光的能量达到 $4.1E_g$ 时,探测器的光电导增益增加到入射光能量小于 $2.7E_g$ 时的 4 倍 [图 6(c)],

这样的研究结果充分说明多重激子效应对于提高纳米结构光电探测性能起到了重要的作用。另一个关于多重激子研究的突破性进展是由美国康奈尔大学研究组在碳纳米管制备的光电二极管中^[24]不仅观测到了台阶状的反向偏置差分电导,而且其光电流的峰值发生在光子能量为 $\sim 2E_g$ 处 [图 6(d)],说明在该纳米二极管中出现了多重激子效应。这两个在光电器件中直接观测到多重激子效应的研究工作有力地说明了利用多重激子效应提高新型太阳能电池性能的可行性。

现阶段,多重激子效应在半导体纳米结构太阳能电池上的应用创新研究才刚刚开始,还有很多技术难题需要克服,其中最大的困难是实现电荷的有效分离,分离时间要比多重激子产生的时间 ($10^{-13} \sim 10^{-12}$ s) 长,但比双激子寿命 (10^{-10} s) 要短。我们知道,在量子点阵列 p-i-n 太阳能电池中,量子点间电子波函数的耦合所形成的微带(mini-band)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。上海交通大学太阳能所在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^[25], 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。事实上, 在 0.5~3.5 eV 的地面太阳光谱区域内, 硅纳米晶会发生很强的多重激子效应, 其阈值能量为 $2.4E_g$, 并且其量子产额在光子能量等于 $3.4E_g$ 处达到了 260%, 远胜于晶体硅。

7 结束语

以上我们分五个方面简要而全面地综述了最近十多年来国际上在新型太阳电池和光伏技术方面的最新进展, 由于篇幅限制我们没有涉及中间带隙半导体材料及其在太阳能光伏方面的探索研究。可以看到, 短短三十多年, 特别是最近十多年来, 太阳能科学已经得到迅猛的发展, 我们有理由相信用不了很长时间, 太阳能科学一定会成为世界科学技术方面一门非常重要的学科, 将为人类的可持续发展作出不可估量的贡献。

当然, 纳米科学和材料科学在太阳电池中的创新应用才刚刚起步, 离产业化的要求还有很大距离, 但千万不能小看其对未来光伏产业可持续发展的重要性。虽然我国已经是国际光伏产业大国, 但绝不是光伏产业强国。当国际光伏创新研究如火如荼开展之时, 我们一定要对我国光伏产业即将面临的严峻局面有清醒的认识。只有迎头赶上, 在源头上创新才能实现我国光伏产业强国之梦, 引领国际光伏产业的发展。

研究工作得到科技部国家重大科学研究计划(纳米研究计划)课题(2010CB933702)、国家自然科学基金(10734020 和 11074169)和上海市优秀学科带头人计划(08XD14022)的支持, 特此致谢。

参考文献

- [1] H Fang, X D Li, S Song, Y Xu, J Zhu. Fabrication of slantingly-aligned silicon nanowire arrays for solar cell applications [J]. *Nanotechnology* 19, 2008
- [2] B M Kayes, H A Atwater, N S Lewis. Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells [J]. *Journal of Applied Physics* 97, 2005
- [3] M Kelzenberg, S Boettcher et al. Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications [J]. *Nature Materials* 9, 2010; 239
- [4] E Garnett, P Yang. Light trapping in silicon nanowire solar cells [J]. *Nano Letters* 2010; 1082
- [5] M J Naughton, K Kempa et al. Efficient nanocoax-based solar cells [J]. *Physics Status Solidi RRL* 4, 2010; 181
- [6] B Z Tian, X L Zheng et al. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources [J]. *Nature*, 449, 2007; 885
- [7] C W Tang. Two-layer organic photovoltaic cell [J]. *Applied Physics Letters* 48, 1986; 183
- [8] M Granström, K Petritsch et al. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes [J]. *Nature* 395, 1998; 257
- [9] G Yu, J Gao, J C Hummelen, F Wudl, A J Heeger. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions [J]. *Science* 270, 1995; 1789
- [10] H Y Chen, J Hou, S Zhang et al. Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency [J]. *Nature Photonics* 3, 2009; 649
- [11] J Y Kim, K Lee et al. Heeger. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing [J]. *Science* 317, 2007; 222
- [12] B O'Regan, M Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films [J]. *Nature* 335, 1991; 737
- [13] M Grätzel. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells [J]. *J. Photochem. Photobiol. A* 164, 2004; 3
- [14] S Ito, N L C Ha et al. High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline- TiO_2 photoanode [J]. *Chem. Commun.* 38, 2006; 4004
- [15] M Law, L Greene, J C Johnson, R Saykally, P Yang. Nanowire dye-sensitized solar cells [J]. *Nature Materials* 4, 2005; 55
- [16] Y Murata, J Takao et al. Formation of 2D TiO_2 nanowires with single crystal and application for dye-sensitized solar cell [J]. *Meeting Abstracts* 2004; 400
- [17] G Zhang, H Bala, Y Cheng, D Shi, X Lv, Q Yu, P Wang. High efficiency and stable dye-sensitized solar cells with an organic chromophore featuring a binary π -conjugated spacer [J]. *Chem. Commun.* 16, 2009; 2198
- [18] D M Li, M Y Wang et al. Application of a new cyclic guanidinium ionic liquid on dye-sensitized solar

- cells (DSCs) [J]. *Langmuir* 25, 2009; 4808
- [19] H A Atwater, A Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices [J]. *Nature Materials* 9, 2010; 205, and the references therein
- [20] M C Beard, R J Ellingson. Multiple exciton generation in semiconductor nanocrystals; toward efficient solar energy conversion [J]. *Laser Photonics Rev.* 2, 2008; 377
- [21] A J Nozik. Quantum dot solar cells [J]. *Physica E* 14, 2002; 115
- [22] R D Schaller, V I Klimov. High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: implications for solar energy conversion [J]. *Phys. Rev. Lett.* 92, 2004
- [23] V Sukhovatkin, S Hinds, L Brzozowski, E H Sargent. Colloidal quantum-dot photodetectors exploiting multiexciton generation [J]. *Science* 324, 2009; 1542
- [24] N M Gabor, Z Zhong, K Bosnick, J Park, P L McEuen. Extremely efficient multiple electron-hole pair generation in carbon nanotube photodiodes [J]. *Science* 325, 2009; 1367
- [25] R Zhang, X Y Chen, J J Lu, W Z Shen. Photocurrent of hydrogenated nanocrystalline silicon thin film/crystalline silicon heterostructure [J]. *Journal of Applied Physics* 102, 2007