

# Design Concepts and Research Progress of New Generation Solar Cells\*

Jianlin Chen<sup>1,2#</sup>, Jian Chen<sup>1,2</sup>, Jianjun He<sup>1,2</sup>, Yanjie Ren<sup>1,2</sup>, Jie Liu<sup>1</sup>, Qiuxiang Li<sup>1</sup>, Fang Liu<sup>1</sup>, Lu Zou<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Regenerative Energy Electric-Technology of Hunan Province, Changsha University of Science & Technology, Changsha

<sup>2</sup>Key Laboratory of Efficient & Clean Energy Utilization, College of Hunan Province, Changsha University of Science & Technology, Changsha

Email: #cjlinhunu@tom.com

Received: Jan. 27th, 2012; revised: Feb. 3rd, 2012; accepted: Feb. 7th, 2012

**Abstract:** This paper briefly reviews the prospects, research focus, and problems of solar cells. Based on it, the primary design concepts and research progress of new generation solar cells including sunlight-concentrated, multi-junction, intermediate band, up conversion and down conversion, nanowire or nanopillar array, multi-exciton generation, hot carrier, thermophotovoltaic (TPV), nanoscale antenna, and graphene solar cells, etc., are discussed from the viewpoint of the full utilization of sunlight energy and material design.

**Keywords:** Solar Cells; Multi-Exciton Generation; Intermediate Band; Hot Carrier; Nanoscale Antenna

## 新一代太阳电池的设计思想及研究进展\*

陈建林<sup>1,2#</sup>, 陈 荐<sup>1,2</sup>, 何建军<sup>1,2</sup>, 任延杰<sup>1,2</sup>, 刘 洁<sup>1</sup>, 李秋翔<sup>1</sup>, 刘 芳<sup>1</sup>, 邹 璐<sup>1</sup>

<sup>1</sup>长沙理工大学, 可再生能源电力技术湖南省重点实验室, 长沙

<sup>2</sup>长沙理工大学, 能源高效清洁利用湖南省高校重点实验室, 长沙

Email: #cjlinhunu@tom.com

收稿日期: 2012 年 1 月 27 日; 修回日期: 2012 年 2 月 3 日; 录用日期: 2012 年 2 月 7 日

**摘 要:** 本文综述了太阳电池的发展趋势、研究热点及存在问题。在此基础上, 从太阳光谱充分利用和材料设计角度, 讨论了聚光型电池、多结叠层电池、中间带电池、上下转换器电池、纳米线(柱)阵列电池、量子点多激发电池、热载流子电池、热光伏电池、纳米天线电池、石墨烯电池等新一代太阳电池的设计思想及研究现状。

**关键词:** 太阳电池; 量子点多激发; 中间带; 热载流子; 纳米天线

### 1. 引言

随着煤、石油、天然气等化石能源日益枯竭以及国际社会对环境污染问题的高度重视, 太阳能、风能、生物质能、地热能、潮汐能等新能源与可再生能源成为当今世界各国研究开发的热点。太阳能是最清洁的能源之一, 且“取之不尽, 用之不竭”, 太阳向宇宙全方位辐射的总能量流是  $4 \times 10^{26}$  J/s, 其中向地球输送的光和热可达  $2.5 \times 10^{18}$  cal/min, 相当于燃烧  $4 \times 10^8$  t

烟煤产生的能量。太阳能光伏发电是目前太阳能利用的主要途径之一。在世界范围内, 太阳能光伏发电已经成为新兴产业, 过去 10 年光伏产业年平均增产率为 35%, 而且方兴未艾。

太阳电池是利用半导体光生伏特效应将太阳光能直接转化为电能的装置。目前, 单晶硅和多晶硅太阳电池是实际应用最广泛的太阳电池, 但晶硅太阳电池对晶硅原料的依赖性大, 成本较高, 而且晶硅生产过程中能耗高、存在环境污染, 其推广和应用受到限制。为此, 2001 年澳大利亚新南威尔士大学 Martin Green 教授提出了“第三代太阳电池”的概念, 太阳

\*基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51172031); 湖南省自然科学基金资助项目(11JJ6041)。

#通讯作者。

电池在其发展过程中先后形成三代技术：第一代是指晶硅、砷化镓为代表的太阳电池，发展最为成熟，较早获得规模应用；第二代是指以非晶硅薄膜电池、碲化镉(CdTe)薄膜电池、铜铟镓硒(CIGS)薄膜电池、染料敏化电池和有机薄膜电池为代表的薄膜太阳电池；第三代是指新概念太阳电池，认为它应兼顾高效率和低成本，满足“绿色、环保、新概念、高效”的要求，如图 1(a)所示。美国政府下一代电池技术也提出了设计，如图 1(b)所示<sup>[1]</sup>。

提高光电转换效率和降低成本是发展太阳电池的两个主要目标。前者的主要工作是要充分吸收太阳光的全波段的光谱能量，并减少各种可能的能量损失。普通 p-n 结太阳电池只能吸收波长小于其长波吸收限的光子，比吸收限波长长的近红外光光子不能被吸收产生电子空穴对(非吸收损失)，而波长小于长波限的光子，又将多余的能量释放晶格而浪费掉(晶格热振动损失)；此外，还有光学损失，即表面的反射损失及因电池吸收厚度不够引起的透过损失<sup>[2]</sup>。为此，一

是可以设计与构建各类绒面陷光或背反射结构来减少光学损失；二是通过多能带子电池叠层结构以充分吸收各波段的太阳光能量。另外一种全新思路是设计与开发高效新概念太阳电池。本文从太阳光谱充分利用和材料设计的角度，对聚光型电池、多结叠层电池、中间带电池、上下转换器电池、纳米线(柱)阵列电池、量子点多激发电池、热载流子电池、热光伏电池、纳米天线电池、石墨烯电池等新一代太阳电池的设计思想及研究现状进行报道。

## 2. 新一代太阳电池主要类型及研究进展

### 2.1. 聚光型太阳电池

太阳能的储量虽然巨大，但地面单位面积上可接收到的太阳能密度不是很大，这为太阳电池的大规模应用造成了困难。解决这一问题的途径有两条：一是采用大面积薄膜太阳电池；二是采用聚光型太阳电池。美国应用材料公司(AMAT)公司生产的大面积双结硅基薄膜太阳电池达到 5.72 m<sup>2</sup>，我国新奥光伏能源有限公司已引入该国际上最先进的生产线，电池输出功率为 460 W<sup>[3]</sup>。聚光型太阳电池的原理是，用廉价的凸透镜或抛物面镜把太阳光强聚焦到几百上千倍，再投射到太阳电池上。与一个太阳光强下工作普通平板型太阳电池相比较，聚光型太阳电池能产生高达数十倍到百倍的电能，而且效率比普通平板型太阳电池也有所提高。近几年报道的高效 III-V 族太阳电池的效率数据，包括 40.7% 的最高转换效率都是在聚光条件下获得的。聚光型太阳电池结构的另一优点是，使用低成本的光学元件把太阳光聚焦几百倍，照射到小面积的半导体吸收层，节省了半导体材料。然而，太阳电池器件具有一定的等效串联电阻和热效应，因此对可容许的最大聚光倍数存在着一定的限制。同时，过度发热会破坏电池器件和导致效率下降，近年来应用于发光二极管的无机传热技术可望解决其发热问题。

### 2.2. 多结叠层太阳电池

单结太阳电池对太阳光谱范围响应有限，而多结叠层太阳电池采用不同带隙的电池组合成新的结构来拓展电池对太阳光谱的吸收范围，以实现电池的高效率。叠层电池的概念最早由 Jackson 于 1955 年提出，典型的 III-V 族高效叠层电池结构如图 2 所示<sup>[1]</sup>。硅基

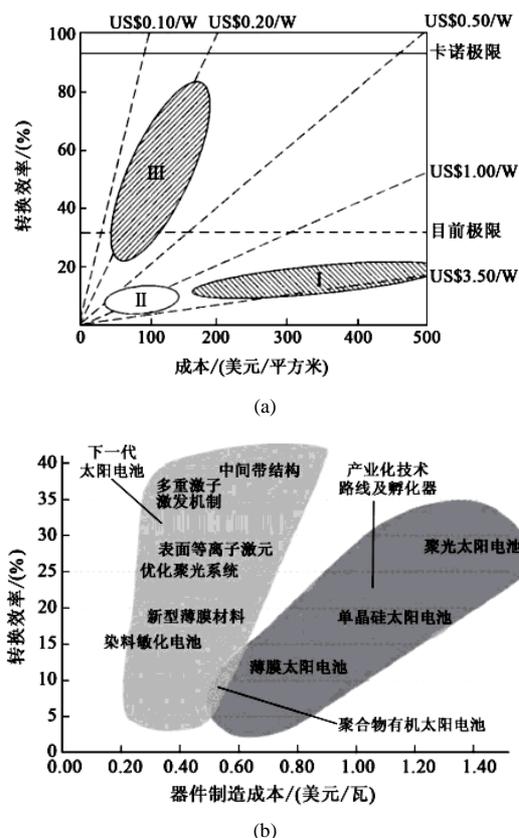


Figure 1. (a) The third generation proposed by M.Green and (b) American's future generation solar cells<sup>[1]</sup>  
图 1. (a) M.Green 的第三代电池与 (b) 美国政府下一代电池的目标<sup>[1]</sup>

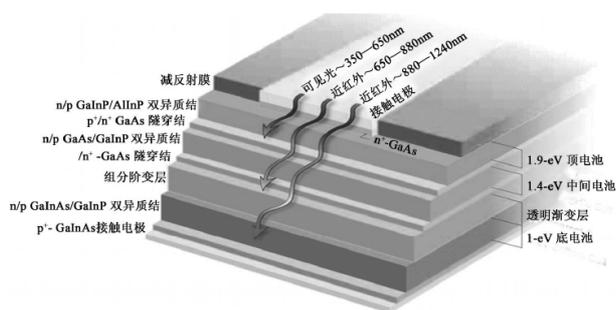


Figure 2. Diagram of high efficient tandem III-V solar cells<sup>[1]</sup>  
图 2. III-V 族高效叠层电池示意图<sup>[1]</sup>

叠层太阳能电池已走向实用化阶段。不同类型太阳能电池组合亦可组成串联式多结太阳能电池。

### 2.3. 中间带太阳能电池

基于多光谱吸收的思想, Kettemann 等提出中间带电池的概念<sup>[4,5]</sup>, 原理如图 3 所示。不同于多结叠层电池, 它不是由不同能隙宽度的材料组成的电池, 而是在单一材料的价带、导带能隙之中引入一个中间能带。这中间带或能级可以是杂质带、孤对电子带或低维超晶格形成多能带结构。中间带的作用是提供光子的多外吸收通道, 除了电子吸收能量大于长波吸收限的光子, 从价带到导带跃迁外, 电子还可以吸收较低能量的光子, 从价带跃迁到中间带, 然后吸收一个光子后再激发到导带。中间带太阳能电池的实验研究是目前第三代太阳电池研究的热点之一, 已有大量理论工作见诸报道。实验上, III-V 族化合物量子点结构可被作为中间带材料和应用于“量子点-中间带”电池的制备。

### 2.4. 上、下转换器太阳能电池

类似于多结叠层电池和中间带电池, 上转换及下转换器太阳能电池也是扩展光谱响应, 减少低能光子透过电池导致的损失和高能光子的热化损失<sup>[2]</sup>。上、下转换器是包含了价带、导带和一个中间能级的光致发光器件。

上转换器可置于电池背面, 转换器背面是一个全反光镜。上转换器的能隙宽度应等于或大于太阳电池的能隙宽度, 其带隙内包含一个中间能级。光子激发电子跃迁到上转换器价带, 随后另一个光子将它激发到导带, 形成电子-空穴对, 该电子-空穴对再通过辐射复合的方式发射光子, 该光子的波长将短于入射光

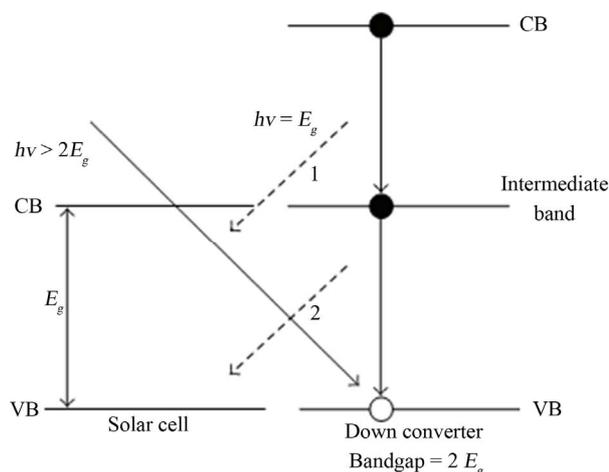


Figure 3. Schematic diagram of intermediate band solar cells<sup>[6]</sup>  
图 3. 中间带太阳能电池示意图<sup>[6]</sup>

的波长。这相当于吸收两个红光光子, 发射一个能量大于太阳电池吸收层带隙的光子, 再被电池吸收。

下转换器通常位于电池的上面, 电池的下面也有一个全反射的反光镜。当高能光子激发出具有高能量的电子, 电子先从导带跃迁到中间能级然后再跃迁到价带, 这是辐射复合的过程。通过辐射复合发射出能量大于太阳电池能吸收层带隙的两个光子, 再被电池吸收。

### 2.5. 纳米线(柱)阵列太阳能电池

常规太阳能电池结构采用平面结构, 为了增大受光面, 常需形成表面绒面结构, 加大表面积, 以最大限度地吸收太阳光能量。最近以纳米尺度工程的概念, 利用垂直生长的半导体纳米线(柱)阵列发展一种纵向结构的新型太阳能电池<sup>[7,8]</sup>。典型的基于纳米柱阵列的太阳能电池结构如图 4 所示, 包括径向结纳米柱阵列、轴向结纳米柱阵列和嵌入薄膜的纳米柱阵列。半导体纳米线(柱)具有纳米尺寸效应和单晶结构, 在强化载流子收集效率、减少光反射和强化光吸收方面具有独特的优点。

### 2.6. 量子点多激发太阳能电池

普通单结 Si 太阳电池中一个光子最多只能激发一对电子-空穴对, 突破这种模式的全新概念是一个高能光子能够激发多个电子-空穴对, 称为多重激子激发过程(MEG)<sup>[9]</sup>。该过程实际上是半导体内的热载流子的碰撞离化程, 因此又称为碰撞电离太阳电池。

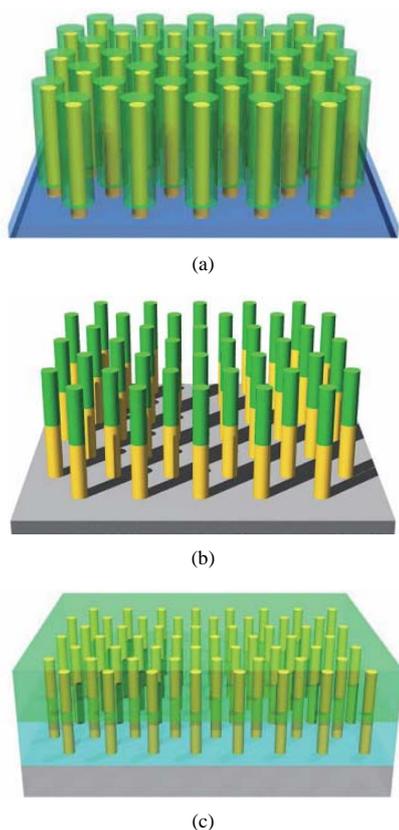


Figure 4. Three solar cell architectures based on semiconductor nanopillar arrays: (a) Radial junctions; (b) Axial junctions; (c) Embedded Arrays embedded<sup>[8]</sup>  
 图 4. 三种基于半导体纳米柱阵列的太阳能电池结构: (a) 径向结; (b) 轴向结; (c) 嵌入型<sup>[8]</sup>

利用半导体量子点的量子限制效应,可在所在位置会产生井眼一样的带隙,且可通过改变粒径控制带隙的大小,所以易于形成多接合型太阳能电池单元。

Green 教授及研究小组利用硅量子点叠层结构制造出超高效能的全硅量子点叠层结构电池,理论转换效率可超过 65%<sup>[10-12]</sup>。这种电池为多层硅系统,可把不同波长的阳光转换成电能;每一层经调节后可收集某一特定波长光。其制备过程是把少量的硅与二氧化硅、碳化硅或氮化硅混合,加热时硅沉淀出来形成量子点,不同大小的量子点可吸收不同波长的光。研究人员发现可制造出不同大小的硅量子点(夹在两层之间),其大小取决于层的厚度。调节量子点使其吸收红外光至红光波长的光。为使太阳能电池工作,量子点层需根据其大小进行堆积。高层含有最小的量子点,吸收最短波长的光,其他波长的光穿过含有较大量子点的底层。当光被量子点吸收产生电子,但仍无法彻底理解这些电子是如何通过层的。最近, Natcore 太阳能

公司称其一项超高效太阳能电池项目已获成功,该项目的关键技术是在二氧化硅中封装纳米晶体硅量子点,其转换效率可达 30%。此外,日本东京工业大学小长井诚教授一直致力于排列使用硅量子点形成太阳能电池的元件,并大幅度地提高了硅量子点太阳能电池的开路电压和 I-V 特性。除硅量子点太阳能电池外,量子点多激发电池也可在化合物半导体电池、有机电池、染料敏化电池等光伏电池中实现。

量子阱太阳能电池的原理类似于量子点太阳能电池,不同的是在 p-i-n 结型太阳能电池的 i 层(本征层)中植入多量子阱结构。GaAs 应力平衡量子阱太阳能电池是量子阱电池和聚光型电池的典型代表。应力平衡是指势阱和势垒的周期性排布,势阱晶格较大,势垒晶格较小,拉力和压力的两种应力方向相反,起到应力平衡的作用,减少位错等晶格缺陷,从而防止晶格缺陷成核并进入吸收层。应力平衡量子阱电池结构更稳定,性能更可靠,寿命更长。

## 2.7. 热载流子电池

当太阳能电池的吸收层吸收大于或远大于带隙宽度的光子后,电子从价带跃迁到远高于导带底的高能级区域内,这种处于导带高能激发态的电子温度远比平衡态的电子温度高,称为“热电子”<sup>[13]</sup>。它们将通过“热化”过程将多余的能量经与声子的互作用,变成晶格振动能,而自身驰豫回落到导带底,回到平衡态;价带的空穴具有类似的过程,这种热化损失将达到 60%左右。如果有一种办法能延缓热电子的驰豫过程,在它们热化回到导带底之前,就将它们传导输送到外部金属电极去,形成负载电流,则可挽回这部分损失。要能及时传导这种热载流子,则要求有提供热载流子传导的通道。可以通过量子点的量子限域效应,在宽导带或宽价带中形成微型窄能带,构成能量选择接触,为热电子提供共振隧穿通道,将热电子快速传递到金属电极中。但应该指出的是,在量子点电池中,可产生多激子的 MEG 和产生共振隧穿效应将热电子快速传到外电极的作用是不能同时存在的。

## 2.8. 热光伏电池

太阳能电池达不到极限效率的原因之一是,太阳光照射下,能量低于  $E_g$  的光子不能被吸收,而高能量光子的能量大部分被晶格“浪费”掉了。因此,有效地

利用太阳光谱的另一种新思路是热光伏电池(Thermophotovoltaic, TPV)<sup>[2]</sup>。热光伏电池类似于太阳电池,它将高温热辐射体的能量通过半导体 p-n 结直接转换成电能,但主要响应红外而不是可见光波长,选用的半导体材料也为窄带隙的,例如锗(Ge)、锑化镓(GaSb)、磷化铟(InP)等。它的基本思想是,太阳并不直接辐照到电池上,而是辐照到一个吸收体,这吸收体受热后,依一定的波长再发射到电池,实现光电转换。这个吸收体既被加热同时又发射光子,称它为受热吸收/发射体。太阳与电池之间能量是通过受热吸收/发射体传递的,因此太阳光谱能量能够更有效地利用,优化设计的 TPV 热光伏转换系统的极限效率可达 85.4%。另外,它可以收集工业的废热,例如利用锅炉或发动机散发出的热能来发电。在 TPV 系统中,选择性的光发射器或理想的窄带滤光片及强的光发射是获得高效率的关键因素。根据这个光谱的要求,提出热光子(Thermophotonics, TPX)转换的概念,将热光子应用到 TPV 系统中形成 TPX 系统。它与 TPV 系的差别是,热的太阳与冷的电池之间能量的传递不是通过受热吸收/发射体,而是通过被太阳光加热的发光二极管实现的。近年来发展了一种太阳能发电和热光伏发电的混合系统,称为 STPV 系统,其原理是白天采用高倍聚光系统加热钨丝,使钨丝发光并照射到 TPV 电池上,TPV 电池吸收钨丝发光并把它转换为电能;夜间 TPV 电池被移动到锅炉旁,吸收锅炉发射出的热能(红外线)来发电。

## 2.9. 纳米天线太阳电池

光波具有波粒二象性,太阳光可以被理解为光子,也可以被理解为电磁波。如果借用偶极天线接收无线电信号的方式,理论上也可以制备出天线太阳电池,将不受半导体带隙的限制。这种概念最早由 Bailey 在 1972 年提出,如图 5 所示为他设计的金字塔形天线转换器<sup>[14]</sup>。

在天线太阳电池中,具有很宽响应光谱的整流天线,可以把太阳光转换为直流电流。但实现这种天线太阳电池,还存在天线尺寸、材料、频率调制、天线性能和阻抗匹配方面的挑战。由于太阳光的入射光谱很宽,必须有不同尺寸的整流天线对应不同的入射单色光,分为两个偏振方向,产生共振。整流天线尺寸必须和太阳光波长相当(微米或亚微米级)。

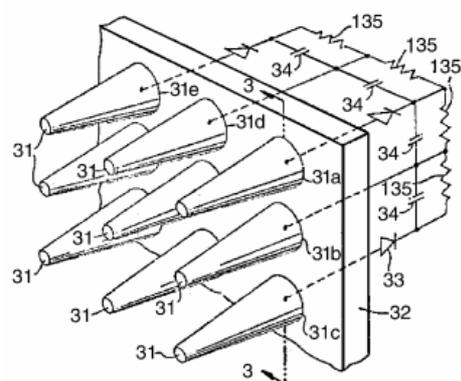


Figure 5. Pyramidal antennas for a solar energy converter<sup>[14]</sup>  
图 5. 金字塔形太阳光天线转换器<sup>[14]</sup>

如图 6 所示为用于天线太阳能转换的碳纳米管阵列。碳纳米管一般直径为 50 nm,长度为 200 至 1000 nm,相当于光学天线,接收紫外光、可见光和红外光。覆盖了金属膜的半导体部分,连接了碳纳米管和金属衬底,并起到整流的作用,把交流电流转换为直流电流。纳米天线电池采用自下而上的制备工艺,这种合成工艺是逐层技术,适合大规模工业生产。单一波长的纳米天线电池,如果入射光为单色,并且偏振方向沿着碳纳米管阵列方向,从入射光到直流电流的转换效率 > 90%。

## 2.10. 石墨烯太阳电池

2004 年,英国曼彻斯特大学的物理学家 Andre Geim 等将石墨材料分离成仅有一层碳原子的薄膜结构,其厚度只有 0.335 nm,这种最新材料——石墨烯(Graphene),具有六角形二维晶格排列,厚度只有一个原子的直径,但是它比钻石还硬,柔韧性好,可以随意弯曲、折叠或者像卷轴一样卷起来,传输电流的速度比电脑芯片里的硅元素快 100 倍<sup>[15]</sup>。

石墨烯导电性好、纤薄、透明、坚硬,非常适用于制造显示屏和太阳电池板。石墨烯的单层原子晶格结构使碳原子具有优越的导电性能,在室温下传导电子的速度比已知导体都快得多。在大多数半导体和导体材料中,电子运动会和离子碰撞,发生散射,并产生热量,宏观上表现为电阻发热,但石墨烯没有这样的电阻,它可以实现常温下的超导现象。因此,石墨烯可以作为太阳电池透明导电窗口层的理想材料。

石墨烯也可以具有 0.26 eV 的带隙,因此它可作为吸收层,制备石墨烯太阳电池。通过石墨烯和 SiC

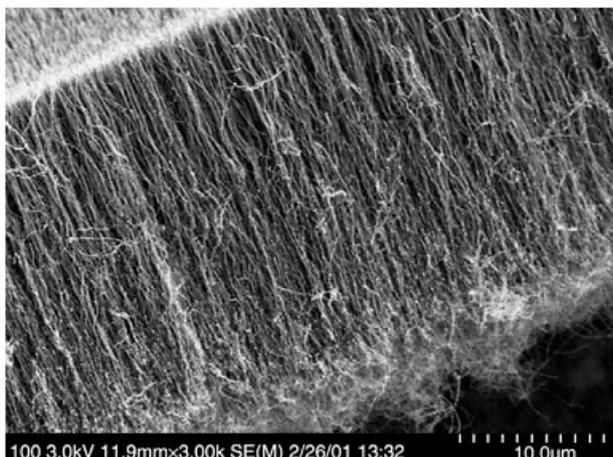


Figure 6. Array of carbon nanotubes that could form the antenna array for antenna solar energy conversion<sup>[16]</sup>  
图 6. 用于天线太阳能转换的碳纳米管阵列<sup>[16]</sup>

衬底的相互作用，改变了石墨烯中碳原子晶格的对称性，产生 0.26 eV 的带隙。石墨烯和衬底的相互作用需要足够强，才能形成带隙，但又不能太强而影响其优良特性。不同的衬底会使衬底和石墨烯的相互作用强度不同，产生不同大小的带隙。从而使利用碳薄膜实现太阳能电池的高效单元已成为可能。日本中部大学梅野正义教授开发出了能够改变碳薄膜带隙的自主等离子 CVD 法，利用碳薄膜制造太阳能电池单元实现了 2.28% 的转换效率。如果设计成多级叠加带隙的器件，则以低成本制造效率超越非晶 Si 薄膜单元的太阳能电池将成为现实。

### 3. 结语

太阳能是当今最清洁的能源之一，且“取之不尽，用之不竭”。但太阳能光伏发电要替换火力发电，必须将其成本降至与火电成本相当，其关键是要提高太阳能电池的光电转换效率和降低成本。普通太阳能电池的发展潜力已趋于极限，发展高效新概念太阳能电池是一种提高光电转换效率和降低成本的全新思路。其中，聚光型电池和多结叠层电池已逐步走入实用阶段，纳米线(柱)太阳能电池也已在染料敏化电池中得以实现，实用的热光伏电池材料与器件已开发出来；其它中间

带电池、上下转换器电池、量子点多激发电池、热载流子电池、纳米天线电池、石墨烯电池等新型太阳能电池，尽管目前还处于模型建立和实验室探索阶段，但随着技术与理论的成熟，也将走向实用化阶段。

### 参考文献 (References)

- [1] 熊绍珍, 朱美芳. 太阳能电池基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 569-613.
- [2] B. Parida, S. Iniyar and R. Goic. A review of solar photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(3): 1625-1636.
- [3] 王永谦. 硅薄膜太阳能电池技术及其应用[J]. *上海电力*, 2008, 21(2): 115-141.
- [4] A. Luque, A. Mart. Ultra-high efficiency solar cells: The path for mass penetration of solar electricity. *Electronics Letters*, 2008, 44(16): 943-945.
- [5] A. Luque, A. Mart and A. J. Nozik. Solar cells based on quantum dots: Multiple exciton generation and intermediate bands. *MRS Bulletin*, 2007, 32(3): 236-241.
- [6] N. Gupta, G. F. Alapatt, R. Podila, R. Singh and K. F. Poole. Prospects of nanostructure-based solar cells for manufacturing future generation of photovoltaic modules. *International Journal of Photoenergy*, 2009: 1-13.
- [7] O. Lupan, V. M. Guerin, I. M. Tiginyanu, et al. Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010, 211(1): 65-73.
- [8] Z. Y. Fan, D. J. Ruebusch, A. A. Rathore, et al. Challenges and prospects of nanopillar-based solar cells. *Nano Research*, 2009, 2(11): 829-843.
- [9] V. I. Klimov. Mechanisms for photogeneration and recombination of multiexcitons in semiconductor nanocrystals: Implications for lasing and solar energy conversion. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 10(34): 16827-16845.
- [10] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, et al. Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells. *Thin Solid Films*, 2006, 511-512: 654-662.
- [11] M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu, et al. Multiple exciton generation in colloidal silicon nanocrystals. *Nano Letters*, 2007, 7(8): 2506-2512.
- [12] M. C. Beard, R. J. Ellingson. Multiple exciton generation in semiconductor nanocrystals: Toward efficient solar energy conversion. *Laser and Photonics Reviews*, 2008, 2(5): 377-399.
- [13] A. J. Nozik. Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2001, 52: 193-231.
- [14] R. L. Bailey. A proposed new concept for a solar energy convertor. *Journal of Engineering Power*, 1972, 94: 73-77.
- [15] X. M. Li, H. W. Zhu, K. L. Wang, et al. Graphene-on-silicon schottky junction solar cells. *Advanced Materials*, 2010, 22(25): 2743-2748.
- [16] D. Y. Goswami, S. Vijayaraghavan, S. Lu and G. Tamm. New and emerging developments in solar energy. *Solar Energy*, 2004, 76(1-3): 33-43.