

# 太阳能电池的研究现状与进展

梁启超<sup>1</sup>, 乔 芬<sup>1</sup>, 杨 健<sup>1</sup>, 姜言森<sup>2</sup>, 徐 谦<sup>3</sup>, 王 谦<sup>1</sup>

(1. 江苏大学能源与动力工程学院, 江苏 镇江 212013)

(2. 山东力诺光伏集团, 山东 济南 250103)

(3. 江苏大学能源研究院, 江苏 镇江 212013)

**摘 要:** 随着全球经济快速发展和社会进步, 能源短缺和环境污染问题已经成为社会经济发展的障碍。如何在化石燃料枯竭的时期继续维持社会发展和保障人民生活水平, 是各国亟待解决的问题。新能源开发和利用将为人类文明可持续发展提供重要保障。太阳能作为一种洁净可再生能源, 以其污染少、效率高等优点成为最具前景的新能源之一。综述了太阳能电池的研究现状和最新进展, 对太阳能电池的发展历程作了系统的介绍, 并分析和探讨各类太阳能电池制备方法、工作性能、转化效率以及优劣势。最后对太阳能电池未来所面临的挑战和发展趋势进行了讨论和展望。

**关键词:** 可再生能源; 太阳能电池; 制备技术; 光电性能

**中图分类号:** TM914.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)05-0505-07

## Present Research Status and Progress of Solar Cells

LIANG Qichao<sup>1</sup>, QIAO Fen<sup>1</sup>, YANG Jian<sup>1</sup>, JIANG Yansen<sup>2</sup>, XU Qian<sup>3</sup>, WANG Qian<sup>1</sup>

(1. School of Energy & Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(2. Linuo Power, Jinan 250103, China)

(3. Institute for Energy Research of Jiangsu University, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** With the rapid advancement of the global economy and social development, energy shortage and environmental pollution have been obstacle to the development of society and economy. It's urgent to maintain social development and improve people's living standard when fossil fuel is exhausted. The development and utilization of new energy will provide an important guarantee for the sustainable development of human civilization. As a clean and sustainable energy, solar energy becomes one of the most prospective new energy due to its low pollution and high efficiency. This paper summarizes the current achievement and recent development of solar cells and gives a systematic introduction to development history of solar cells. Various solar cell preparation methods, working performance, conversion efficiency, advantages and disadvantages were analyzed and discussed. Finally, the future development and challenges of solar cells are also prospected.

**Key words:** renewable energy; solar cell; fabrication technique; photovoltaic property

## 1 前 言

由于化石能源的日益枯竭, 急需寻找替代能源来满足社会发展需求。在此背景下进行可再生能源的开发和利用则显得尤为重要。通常在评判可再生能源时所参考

的依据为: 一是要求能源来源广泛且易于获取; 二是要有明显的安全和技术保障。太阳能来源广泛且发电技术与现有的电力技术完全兼容, 同时又呈现很高的安全保障, 与其他可再生能源相比在技术和安全应用领域呈现出巨大的潜力。从发现光伏效应起, 人们就试图利用一些半导体材料将太阳能转化为电能。迄今为止, 科学家们也发现了许多材料都能将太阳光能转化为电能。美国可再生能源实验室(NREL)<sup>[1]</sup>对各类太阳能电池的发展做了深入的探讨和总结分析。

美国贝尔实验室皮尔森发现单晶硅 p-n 结能产生电压, 从而开启了结型太阳能电池的时代。随着科技的进步, 科学家们研发出许多种类的太阳能电池。Green 教授<sup>[2]</sup>将太阳能电池发展划分为三代。第一代是以单晶硅、多晶硅为代表的硅晶太阳能电池。以晶硅为材料的第一

收稿日期: 2017-12-08 修回日期: 2018-02-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(51406069); 中国博士后特别资助基金项目(2016T90426); 中国博士后面上基金项目(2015M581733); 江苏省博士后面上基金项目(1501107B); 江苏大学骨干教师培育项目

第一作者: 梁启超, 男, 1994 年生, 硕士研究生

通讯作者: 乔 芬, 女, 1981 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: fqiao@ujs.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.05.12

代太阳能电池技术已经发展成熟且应用最为广泛。但由于单晶硅太阳能电池对原料要求过高以及多晶硅太阳能电池复杂的生产工艺等缺点,促使人们开始研发第二代薄膜太阳能电池,其中以碲化镉(CdTe)、砷化镓(GaAs)及铜铟镓硒化合物(CIGS)为代表的太阳能电池开始成为研究热点。与晶硅电池相比,薄膜太阳能电池所需材料较少且容易大面积生产,故在降低成本方面显现优势,其效率也在逐步提高。第三代则是基于高效、绿色环保和先进纳米技术的新型太阳能电池,如染料敏化太阳能电池(DSSCs)、钙钛矿太阳能电池(PSCs)和量子点太阳能电池(QDSCs)等。目前,各类太阳能电池都取得较大的发展,形成了以晶硅太阳能电池为基础,薄膜太阳能电池为发展对象及以 DSSCs、PSCs 和 QDSCs 为前沿的太阳能电池发展格局。

## 2 第一类太阳能电池

### 2.1 单晶硅太阳能电池

从美国贝尔实验室研发出第一块实用型单晶硅太阳能电池以来,单晶硅是所有晶硅太阳能电池中制造工艺及技术最成熟和稳定性最高的一类太阳能电池。理论上,光伏响应材料的最佳禁带宽度在 1.4 eV 左右,而单晶硅的禁带宽度为 1.12 eV,是已知自然界中存在的和最佳禁带宽度最为接近的单质材料。单晶硅太阳能电池主要通过硅片的清洗和制绒、扩散制结、边缘刻蚀、去磷硅玻璃、制备减反射膜、制作电极、烧结等工艺制备而成。经过多年的发展,单晶硅太阳能电池的制造工艺和效率都有了很大的改进和提升。早期 Zhao 等<sup>[3]</sup>利用钝化发射极和背部点扩散(PERD)使单晶硅太阳能电池效率达到 23.7%,之后课题组又在 MCZ 和 FZ 硅基底上制备的 PERD 结构硅太阳能电池效率分别达到 24.5% 和 24.7%<sup>[4]</sup>。Masuko 等<sup>[5]</sup>采用叉指背接触与非晶硅层钝化晶体硅的异质结技术降低了前栅电极、透明导电氧化层(TCO)以及非晶硅层的光损耗,使得太阳能电池的效率升至 25.6%。2017 年, Yoshikawa 等<sup>[6]</sup>在此技术的基础上,整合 P<sup>+</sup>和 N<sup>+</sup>异质触点到背面,使得电池的受光面具有良好的光学和钝化特性,最终制造的大面积硅太阳能电池(180 cm<sup>2</sup>)的效率达到 26.3%,进一步缩小了与理论效率的差距。除了对称和掺杂型单晶硅太阳能电池之外,研究人员还制备出无掺杂不对称的硅太阳能电池,其效率也达到 20%<sup>[7]</sup>。

单晶硅太阳能电池以其高效率和稳定性,在光伏行业占有统治地位,而且还会维持很长一段时间。但是由于硅电池所需硅材料的纯度需达到 99.9999%,造成单晶硅的价格居高不下,另外,复杂的制造工艺也导致其难以大范围推广使用。因此在后续的单晶硅太阳能电池发

展历程中,主要的方向应该是简化其生产过程和所需硅材料的提纯工艺以期降低单晶硅太阳能电池的生产成本,加快其普及化进程。

### 2.2 多晶硅太阳能电池

相比单晶硅太阳能电池,多晶硅太阳能电池对原材料的纯度要求较低,原料来源也较广泛,因此成本要比单晶硅太阳能电池低很多。多晶硅太阳能电池的制备方法也很广泛,如西门子法、硅烷法、流化床法、钠还原法、定向凝固法以及真空蒸发除杂法等,并可选用单晶硅处理技术,如腐蚀发射结、金属吸杂、腐蚀绒面、表面和体钝化、细化金属栅电极等。Rohatgi 等<sup>[8]</sup>采用双层减反射膜技术制出效率为 18.6% 的多晶硅太阳能电池。Zhao 等<sup>[9]</sup>通过处理多晶硅表面形成“蜂窝”状纹理增强了陷光效果,使得多晶硅太阳能电池的效率达到 19.8%。Schultz 等<sup>[10]</sup>采用背面钝化的湿法氧化来降低工艺温度从而提高了载流子的寿命,使多晶硅电池的效率提升到 20.3%。2016 年, Sheng 等<sup>[11]</sup>通过等离子体增强化学气相沉积技术(PECVD)沉积 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiN<sub>x</sub> 钝化层,并通过调整硅中硼和磷的掺杂分布减少了俄歇复合,最终制备的 PERD 多晶硅太阳能电池的效率达到了 21.98%。2017 年, Schindler 等<sup>[12]</sup>提出硼扩散前测发射极和全区域钝化后接触(TOPCon)的概念。通过改进晶体结构、电阻率以及圆晶厚度参数最大限度减少与材料有关的效率损失,使得 n 型多晶硅太阳能电池的效率达到了 22.5%。

与单晶硅太阳能电池相比,多晶硅太阳能电池具有对原料要求低的优点,尤其是制造成本较低。但是它也有自身的缺点,如较多的晶格缺陷导致其转换效率比单晶硅太阳能电池低。因此对于多晶硅太阳能电池,研究重点应该在于提高多晶硅生产工艺,减少多晶硅生产过程的缺陷以提高硅片原有的质量方面。此外还应该简化多晶硅太阳能电池制造流程,进一步降低多晶硅太阳能电池的生产成本以便加快多晶硅太阳能电池的发展进程。

## 3 第二类太阳能电池

### 3.1 碲化镉薄膜太阳能电池

CdTe 是一种  $E_g$  为 1.45 eV 的化合物半导体,因其具有较高的光吸收能力且 CdTe 薄膜可大面积沉积制备使得 CdTe 成为应用前景较好的一类新型薄膜太阳能电池材料。但由于 CdTe 存在自补偿效应,很难制备高电导率的同质结,所以实际的电池多为异质结薄膜电池。CdS 与 CdTe 的晶格常数差异较小,是通常被应用在 CdTe 薄膜电池的最佳窗口材料。CdTe 薄膜的制备方法主要有液相外延法(LPE)、近空间升华法、气相传输沉积法、溅射法、电化学沉积法和喷涂热分解法等。早期 CNRS 组<sup>[13]</sup>

通过 LPE 制备 CdTe p-n 结使得 CdTe 薄膜太阳能电池效率达到 8%。Cohensolal 等<sup>[14]</sup>改用近空间升华法制备的 CdTe 薄膜电池效率超过了 11%。2004 年 Wu<sup>[15]</sup>通过磁控溅射方法合成  $\text{ZnSnO}_x$  (ZTO) 代替  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  作为缓冲层, 通过优化器件结构使得 CdTe 薄膜太阳能电池的效率达到 16.5%。2017 年美国 First Solar 公司报道的 CdTe 薄膜太阳能电池效率达到 21.5%<sup>[16]</sup>, 之后 NREL<sup>[1]</sup>报道的 CdTe 薄膜电池效率也达到 22.1%。此外, Hossain 等<sup>[17]</sup>在报告中提出采用高度掺杂的 CdTe 作为背电极, 通过优化电池的厚度和背电极的掺杂浓度来减少复合损失, 最终制得的 2.7  $\mu\text{m}$  厚的电池效率达到 26.74%, 而且还发现增加内吸收层 GdTe 的厚度可以提高电池的效率。这一发现为 CdTe 太阳能电池效率的进一步提升指明了方向。

CdTe 薄膜太阳能电池的高效率使得它在光伏市场中占有一定的份额, 而且 CdTe 薄膜太阳能电池可实现柔性化和透明化, 更增加了其在汽车以及建筑行业的应用前景。然而 Cd 和 Te 都是有毒元素, 在一定程度上限制了 CdTe 薄膜太阳能电池的推广应用。因此, 未来的研究重点应该是在提升效率的同时减少有毒元素的含量抑或是提升电池本身的稳定性, 降低有毒元素泄露的风险。

### 3.2 砷化镓薄膜太阳能电池

GaAs 是一种直接带隙 ( $E_g = 1.43 \text{ eV}$ ) 的 III-V 族化合物半导体材料。GaAs 薄膜太阳能电池的制备方法历经扩散法、LPE、金属有机化学气相沉积技术 (MOCVD) 等。Jenny 等<sup>[18]</sup>首次制备的 GaAs 薄膜太阳能电池效率达到 6%。之后 Gobata 等<sup>[19]</sup>利用扩散法在电池结构中扩散 1~3  $\mu\text{m}$  锌层使得电池的总电阻减小使得 GaAs 薄膜太阳能电池的效率达到 11%。Woodall<sup>[20]</sup>利用 LPE 技术在 GaAs 表面生长一层宽禁带  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  窗口层, 降低了载流子表面复合率, 使效率提升至 16%。而 Schmieder 等<sup>[21]</sup>研究了在 GaAs 材料通过 MOCVD 沉积过程中温度对性能的影响, 得出提高生长温度并以 60  $\mu\text{m/s}$  速度生长可以抑制材料的深度能级缺陷, 最终制得的薄膜太阳能电池的效率达到了 23.8%。此外, 研究还发现减反射层对 GaAs 薄膜太阳能电池的性能也有很大的影响。Mattos 等<sup>[22]</sup>通过优化电池叠层方式、减反射涂层和粘合剂, 最大限度提升光吸收, 使制得的电池的效率达到了 23.5%。Ho 等<sup>[23]</sup>使用  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  作为减反射层, 极大地减少了电池在可见光范围内的反射, 制得的电池效率达到了 25.54%。Bauhuis 等<sup>[24]</sup>通过优化电池背面结构、低温退火金属接触位点并结合改进后的有源层材料、栅格掩模和抗反射涂层, 使 GaAs 薄膜太阳能电池的效率提升至 26.1%。之后 Kayes 等<sup>[25]</sup>又将 GaAs 薄膜太阳能电池效率提升到了 27.6%。目前, GaAs 薄膜太阳能电池的实验室效率已经

达到 28.8%<sup>[1]</sup>。

GaAs 薄膜太阳能电池具有的转化效率高、抗辐射和抗高温性能良好、可制成异质衬底太阳能电池和多结太阳能电池等诸多优点, 增加了 GaAs 太阳能电池在航天上的应用前景。但是 GaAs 薄膜电池的制作成本过于昂贵以及 As 有毒的特性限制了该类电池在民用领域的应用。因此, 未来的研究重点应该是简化电池的制造工艺以及寻找丰富且无毒的元素代替 As 元素, 拓宽该类太阳能电池的应用空间。

### 3.3 铜铟镓硒薄膜太阳能电池

CIGS 薄膜太阳能电池是在铜铟硒薄膜 (CIS) 太阳能电池的基础上用 Ga 元素取代部分铟 (In) 制成, CIGS 薄膜太阳能电池的典型结构为 TCO/ZnO/CdS/CIGS/背电极/基底。CIGS 薄膜太阳能电池的制备主要方法有: 溅射法、MOCVD、液相喷涂法、喷涂热解、丝网印刷法和电沉积等。Ramanathan 等<sup>[26]</sup>制备的 ZnO/CdS/CIGS 结构的 CIGS 薄膜太阳能电池的效率达到 19.2%, 之后其课题组又在此基础上改变 In 和 Ga 的比例调整禁带宽度将电池的效率提升到 19.5%<sup>[27]</sup>。Granath 等<sup>[28]</sup>提出在 CIGS 层中加入碱金属元素 Na 有利于提高电池性能。2011 年 Jackson 等<sup>[29]</sup>使用钠钙玻璃 (SLG) 作为电池的基底以便 Na 扩散到 CIGS 层使得效率提升至 20.3%。2013 年又在此基础上利用后沉积技术 (PDT) 掺杂 K 元素使效率提升到 20.4%<sup>[30]</sup>。2014 年 Jackson 等<sup>[31]</sup>改进掺杂工艺使 CIGS 太阳能电池效率提升到 20.8%。随后通过优化 PDT 使 CIGS 薄膜太阳能电池的效率达到 21.7%<sup>[32]</sup>。之后又利用 PDT 在吸收层中引入重碱金属元素铷 (Rb) 和铯 (Cs) 代替 Na 和 K 使 CTGS 效率达到 22.6%<sup>[33]</sup>。Rui 等<sup>[34]</sup>在此基础上通过改进 PDT、吸收层和使用 CdS 缓冲液, 实现了 22.3% 的电池效率。之后又采用 (Zn, Mg) O/Zn (O, S, OH) 取代原本的含有 Cd 的 ZnO/CdS 缓冲层, 不仅效率达到了 22.8%, 电池也变得更加环保。

CIGS 薄膜太阳能电池具有效率高、寿命长、没有光致衰退效应, 可在柔性聚合物和金属基板上沉积等优点。但是 CIGS 薄膜太阳能电池也具有的一些缺点, 如合成材料较多, 合成过程较为复杂且合成材料中具有稀有元素 In 和有毒元素 Cd, 这些不仅使得电池成本过高, 而且会造成严重的环境污染。针对所涉元素稀有或有毒等缺点, 采用价格低廉的 Zn 和 Sn 来取代价格昂贵的 In 和 Ga, 得到类似于 CIGS 电池的  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  (CZTSSe) 薄膜太阳能电池。CZTSSe 薄膜太阳能电池不仅对环境无害, 而且 CZTSSe 是直接带隙的材料, 具有较大的吸收系数。因此可通过减少该薄膜电池的厚度进而减少材料的使用量, 从而降低该类电池的总成本。



## 4 第三代太阳能电池

### 4.1 染料敏化太阳能电池

DSSCs 是模拟绿色植物光合作用原理将太阳光能转化为电能的一类电池。液态 DSSCs 主要是由光阳极、液态电解质和光阴极 3 部分构成, 具体的电池结构如图 1 所示<sup>[35]</sup>。光阳极主要是在导电衬底材料上制备一层多孔半导体薄膜并附着一层染料光敏化剂; 光阴极主要是在导电衬底材料上制备一层含铂或碳的催化材料。在光阳极中, 电极材料主要为  $\text{TiO}_2$ , 当  $\text{TiO}_2$  表面附着一层具有良好吸光特性的染料光敏化剂时, 染料基态吸收光后变成激发态, 接着激发态染料将电子注入到  $\text{TiO}_2$  的导带完成载流子的分离, 在经过外部回路传输到对电极, 电解质溶液中的  $\text{I}^{3-}$  在对电极上得到电子被还原成  $\text{I}^-$ , 而电子注入后的氧化态染料又被  $\text{I}^-$  还原成基态,  $\text{I}^-$  自身被氧化成  $\text{I}^{3-}$ , 从而完成整个循环<sup>[36]</sup>。Grätzel 等<sup>[37]</sup> 首次在 *Nature* 上报道使用钌多吡啶染料作为光敏化剂的 DSSCs 且转化效率达到 7.1%, 之后课题组又改用  $\text{N}_3$  做染料将 DSSCs 效率提升到了 10%<sup>[38]</sup>。2010 年, Kang 等<sup>[39]</sup> 采用溶胶-凝胶法和溶剂热法合成的  $\text{TiO}_2$  并改用 N719 做染料, 电池的转化效率分别达到 5.93% 和 8.91%。Kinoshita 等<sup>[40]</sup> 使用一种磷配位的钌系染料敏化剂 (DX1), 这种敏化剂可以部分利用近红外光, 增加了电池的电流密度, 最终制得的 DX1 与 N719 串联的 DSSCs 的效率达到了 12.1%。除了寻找新型染料敏化剂, 研究人员尝试采用共敏化方式增强光吸收。Grätzel 研究组<sup>[41]</sup> 采用卟啉染料与噻吩基染料共敏化的方式将 DSSCs 效率提升到了 12.3%。Kakiage 等<sup>[42]</sup> 采用 ADKEA 与 SFD-5 两种非金属染料共敏化, 以钴化合物作为电解液, 最终获得了 12.8% 的转换效率。而 Mathew 等<sup>[43]</sup> 采用一种 SM315 物质做染料, 用来提高与电解质相容性和捕光效果, 使电池转换效率又提升到 13%。由于有机染料价格昂贵且大多数有毒, 因此有人提出使用天然染料敏化剂代替合成的有机染料敏化剂。Grätzel 等<sup>[44]</sup> 就利用叶绿素作为 DSSCs 的染料敏化剂并研究了 6 种含有不同取代基的叶绿素衍生物作为 DSSCs 染料敏化剂的性能, 其中铜叶绿素敏化 DSSCs 电池的转化效率达到 2.6%。目前, 以有机染料为敏化剂的 DSSCs 的最高转化效率已达到 10.65%<sup>[45]</sup>。

DSSCs 具备合成简单、材料来源广泛等优点, 但是大多数 DSSCs 使用液态电解质, 易造成电极腐蚀、电解质泄露, 而且电池稳定性较差。针对以上问题, 研究人员开发纯有机敏化剂和固态 DSSCs, 取得了一定的进展。对于 DSSCs 来说, 效率难以提升的原因是现有的染料敏化剂不能有效利用红外光子, 使得光吸收效率较低。因

此未来研究的重点将是开发高效、稳定、廉价、非钌系的, 有近红外光响应的染料敏化剂。此外, 提高电池内部电子的传输能力、制备高效耐用的固态电解质、寻找价格低廉的非 Pt 对电极、提升电池的整体使用寿命等方面对于实现 DSSCs 的推广也具有重要意义。

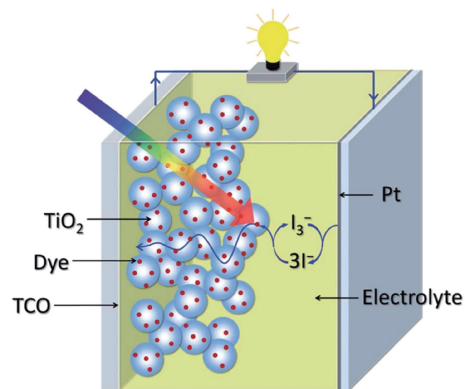


图 1 染料敏化太阳能电池的结构<sup>[35]</sup>. 经许可引用文献[35], 版权© 2013, 英国皇家化学会

Fig. 1 Structure diagram of dye-sensitized solar cell<sup>[35]</sup>. Reproduced with permission, Copyright© 2013, Royal Society of Chemistry

### 4.2 钙钛矿太阳能电池

PSCs 的兴起源于 DSSCs 的发展, 不同之处在于 PSCs 采用以钙钛矿型有机/无机杂化材料代替有机染料分子作为吸光材料。PSCs 由纳米晶致密层、钙钛矿型活化层  $\text{ABX}_3$  ( $X = \text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ )、空穴传输层以及对电极构成, 其中吸光层  $\text{ABX}_3$  具有典型的三维立体结构, 该结构中 A 代表有机胺离子 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) 占据立方八面体的体心; B 代表可配位组成八面体的金属阳离子, 如  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等; X 代表可与 B 配位形成八面体的阴离子, 一般为  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  等卤素离子。该类钙钛矿材料中卤素八面体共顶连接, 形成稳定的三维网络结构, 晶体结构如图 2 所示<sup>[46]</sup>。钙钛矿材料的制备方法主要有溶液法、共蒸发法、气相辅助溶液法以及分子内交换工艺法等。2009 年, Kojima 等<sup>[47]</sup> 首次使用有机金属卤化物钙钛矿材料作为敏化剂用于  $\text{TiO}_2$  多孔薄膜, 组装成液态电解质染料敏化太阳电池, 获得光电转换效率为 3.8%。2011 年, Lee 等<sup>[48]</sup> 把  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  材料作为量子点沉积在介观  $\text{TiO}_2$  薄膜上, 将转换效率提高到 6.5%。由于钙钛矿材料在液态电解质中不稳定, 易发生分解, 从而导致电池效率快速衰减。采用固态电解质作为空穴传输层则能防止钙钛矿材料的分解, Kim 等<sup>[49]</sup> 用 Spiro-OMeTAD 做传输层,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  做染料, 制成的固态 PSCs 效率达到 9.7%。Heo 等<sup>[50]</sup> 进一步改进了空穴传输层, 使用低厚度聚合物 (如 poly-triarylamine) 代替 Spiro-OMeTAD 作为传输层, 获得了转换效率为 12% 的电池。Bi 等<sup>[51]</sup> 开发了一种利用甲基

丙烯酸甲酯(PMMA)作为模板,用来控制钙钛矿成核和生长的方法,成功制备得到一种高度光滑的钙钛矿薄膜,研究显示其具有很长的光致发光寿命,表明这种光滑的钙钛矿薄膜具有优异的电学性能,在标准光照条件下PSCs效率高达21.6%。目前,NREL<sup>[1]</sup>报道的PSCs效率已经达到22.1%。此外,研究人员尝试叠加PSCs与其它电池。Wu等<sup>[52]</sup>设计了一种单片钙钛矿/同质结硅串联太阳能电池,PSCs子电池位于顶部,硅太阳能电池位于底部,这种结构增加了光吸收和电荷传输能力,使得串联电池效率达到了22.5%。之后Bush等<sup>[53]</sup>改用异质结硅电池串联钙甲脒铅卤化物钙钛矿,使得串联电池的效率提升至23.6%。此外,这种结构还增加了器件的稳定性,使得电池能够承受85℃和85%湿度下1000h的湿热试验。

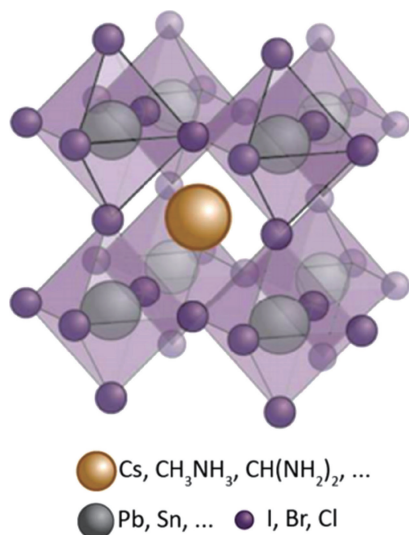


图2 钙钛矿晶体结构<sup>[46]</sup>. 经许可引用文献[46], 版权© 2017, 美国化学会

Fig. 2 Structure diagram of perovskite<sup>[46]</sup>. Reproduced with permission, Copyright© 2017, American Chemistry Society

PSCs从提出至今,光电转化效率以接近直线的速度增长,显示出这种太阳能电池所具有的巨大潜力。尽管PSCs具有很高的效率,但是稳定性极差。为此科学家寻求多种方法解决稳定性问题。Bella等<sup>[54]</sup>通过室温光诱导自由基聚合在PSCs器件表面包覆一层氟化光敏聚合物,这层多功能包裹材料赋予PSCs器件正面部分自清洁和发光的特性,并确保PSCs器件背面具有超疏水特性,不受空气中水汽的影响。在可见光条件下,光敏聚合物会重新发射紫外线,使得PSCs在标准光照下效率高达19%。在空气环境和光化学影响的条件下进行6个月的测试,结果显示PSCs各方面的光电性能都得到了很好的保持,表明该类太阳能电池的性能在稳步提升。因此今后的工

作应该是规范该类电池工作标准,如稳定性规范、老化测试标准等。随着科技的进步,PSCs可能会超越薄膜太阳能电池而成为光伏行业的新秀。

### 4.3 量子点太阳能电池

量子点是零维纳米材料,简而言之是指量子点3个维度的尺寸均小于体材料激子的德布罗意波长。其内部电子在各个方向上的运动都受到约束,即量子局限效应特别明显。与传统的体材料相比,量子点的优势在于通过共振隧穿效应,能够提高电池对光生载流子的收集率,从而增大电流;通过调整量子点的尺寸和形态优化量子点能级与太阳光谱的匹配度增加光吸收率。某些量子点(如PbSe)可以吸收1个高能光子产生多个电子-空穴对,即多激子效应。理论上预测的单结QDSCs效率可达到44%,远远超出硅太阳能电池的Shockley-Queisser限制。

QDSCs主要分为异质结QDSCs和敏化QDSCs两种电池,2009年David等<sup>[55]</sup>利用ZnO薄膜和PbSe制成了结构为玻璃/ITO/ZnO/PbSe/Au的异质结QDSCs,但效率仅为1.6%。2010年Sargent等<sup>[56]</sup>用TiO<sub>2</sub>代替ZnO提高了电子的传输能力,使得QDSCs效率提升到5.1%。之后制备的Pb<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>/TiO<sub>2</sub>异质结和PbS/TiO<sub>2</sub>异质结QDSCs,效率也分别达到4.25%<sup>[57]</sup>和4.73%<sup>[58]</sup>。对于敏化QDSCs,它与PSCs的工作原理、电池结构特征和电子转移过程基本相同,主要差异在于:以无机窄禁带量子点取代传统的染料或有机染料作为敏化剂。Sun等<sup>[59]</sup>用电化学沉积法将CdS作为敏化剂沉积在TiO<sub>2</sub>,得到的敏化QDSCs效率为4.15%。Lee等<sup>[60]</sup>等采用CdS和CdSe共敏化方式,得到的敏化QDSCs效率为4.22%。研究表明,载流子的复合是导致QDSCs效率过低的一个主要原因。Zhao等<sup>[61]</sup>在量子点包覆一层宽禁带的无机ZnS/SiO<sub>2</sub>,有效降低了载流子的复合,使得基于TiO<sub>2</sub>/QD/ZnS/SiO<sub>2</sub>结构的CdSeTe敏化QDSCs的效率超过8%。在Zhao的研究基础上,Ren等<sup>[62]</sup>在量子点敏化光阳极和ZnS/SiO<sub>2</sub>界面之间采用无定型TiO<sub>2</sub>作为钝化/缓冲层,大大减少了由界面晶格不匹配引起的缺陷且抑制了载流子复合,使电池转换效率提升到9%。Zhang等<sup>[63]</sup>采用Cu<sub>2</sub>Se作为敏化QDSCs的对电极,通过优化对电极的Cu/Se含量比、膜厚,使得CdSe和CdSeTe QDSCs效率分别达到6.49%和8.72%。Lan等<sup>[64]</sup>通过钝化量子点表面和改进器件结构等措施增加电荷收集,使PbS QDSCs效率提升到10.6%。新研制出的Zn-Cu-In-Se敏化QDSCs,不仅将吸收光谱拓宽到了1000nm,而且效率也达到11.66%<sup>[65]</sup>。研究表明,在光阳极/电解质处的电荷复合损失是导致电池效率较低的一个主要因素,Yu等<sup>[66]</sup>在多硫化物电解质中添加一种原硅酸四乙酯添加剂,有效抑制了电荷复合损失,使得

QDSCs 的效率达到了 12.34%。而 Sanehira 等<sup>[67]</sup>提出了一种基于阳离子卤化盐的方法以调整 CsPbI<sub>3</sub> 量子点薄膜,改善电荷传输能力。其中使用甲脒碘化物涂层使得 CsPbI<sub>3</sub> 量子点薄膜的电子迁移率增加了 1 倍,最终制得的 QDSCs 的效率提升至 13.34%。

量子点从提出至今,显现出其特有的优势,如材料来源广泛、禁带宽度可调、光电转化效率高等,都表明了 QDSCs 蕴涵巨大的潜力。但由于该类电池涉及微尺度领域,制作工艺和要求都比较高且内部电子传输原理仍处在研究阶段,导致其效率远低于其他类电池。但是该类电池却有着其他电池不可比拟的潜力。对于该类太阳能电池,目前研究的焦点主要集中在材料的选择、器件的优化以及内部电子的传输机理方面,以期提高 QDSCs 的效率和稳定性。

## 5 结 语

晶硅太阳能电池经过半个多世纪的发展和改进,具有很高的效率和稳定性,在未来很长一段时间内,晶硅太阳能电池仍在太阳能光伏行业中占主导地位。未来的工作焦点主要集中在简化太阳能电池制作流程、降低电池的制造成本,这样才能有利于晶硅太阳能电池的进一步推广。与此同时,科学家也研发出多种薄膜太阳能电池,如 GaAs、CdTe、CTGS 薄膜太阳能电池等。相比晶硅太阳能电池,薄膜太阳能电池的制作成本大幅降低,效率也越来越接近晶硅太阳能电池的效率,但是薄膜太阳能电池大多数含有稀有或者有毒元素,导致其安全性仍存在问题,商业化模块依然需要修正和检验,故后续工作需进一步改进工艺(如掺杂等)、提高效率、降低生产成本、提高稳定性等。与前面两类电池相比,第三代太阳能电池具有更高的应用前景和发展潜力,但是由于其涉及到微观领域而导致制作工艺和要求都比较复杂、而且界面电荷传输机理还需深入探讨。

## 参考文献 References

- [1] Seok S I, Grätzel M, Park N G. *Small*[J], 2018, 14(20): 1704177.
- [2] Green M A. *Progress in Photovoltaics Research & Applications*[J], 2001, 9(2): 123-135.
- [3] Zhao J, Wang A, Campbell P, et al. 22.7% Efficient PERL Silicon Solar Cell Module with a Textured Front Surface[C]//Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1997. Anaheim: IEEE, 1997: 1133-1136.
- [4] Zhao J, Wang A, Green M A. *Progress in Photovoltaics Research & Applications*[J], 1999, 7(6): 471-474.
- [5] Masuko K, Shigematsu M, Hashiguchi T, et al. *Journal of Photovoltaics*[J], 2014, 4(6): 1433-1435.
- [6] Yoshikawa K, Kawasaki H, Yoshida W, et al. *Nature Energy*[J], 2017, 2(5): 17032.
- [7] Bullock J, Hettick M, Geissbühler J, et al. *Nature Energy*[J], 2016, 1(3): 15031.
- [8] Rohatgi A, Narasimha S, Kamra S, et al. Record High 18.6% Efficient Solar Cell on HEM Multicrystalline Material[C]//Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1996. Washington: IEEE, 1996: 741-744.
- [9] Zhao J, Wang A, Campbell P, et al. *IEEE Transactions on Electron Devices*[J], 1999, 46(10): 1978-1983.
- [10] Schultz O, Glunz S W, Willeke G P. *Progress in Photovoltaics: Research & Applications*[J], 2010, 12(7): 553-558.
- [11] Sheng J, Wang W, Yuan S, et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2016, 152: 59-64.
- [12] Schindler F, Michl B, Krenckel P, et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2017, 171: 180-186.
- [13] Mimila-Arroyo J, Marfaing Y, Cohen-Solal G, et al. *Solar Energy Materials*[J], 1979, 1(1): 171-180.
- [14] Cohensolal G, Lincot D, Barbe M. High Efficiency Shallow p(+)nn(+) Cadmium Telluride Solar Cells[C]//Photovoltaic Solar Energy Conference. Bellevue Meudon, 1982: 621-626.
- [15] Wu X. *Solar Energy*[J], 2004, 77(6): 803-814.
- [16] Green M A, Emery K, Hishikawa, Y, et al. *Progress in Photovoltaics: Research & Applications*[J], 2017, 25(7): 668-676.
- [17] Hossain M M, Karim M M U, Banik S, et al. Design of a High Efficiency Ultrathin CdTe/CdS p-i-n Solar Cell with Optimized Thickness and Doping Density of Different Layers[C]//2016 International Conference on Advances in Electrical, Electronic and Systems Engineering (ICAEEES). Putrajaya: IEEE, 2017: 305-308.
- [18] Jenny D A, Loferski J J. *Physical Review*[J], 1956, 101(101): 1208-1209.
- [19] Gobat A R, Lamorte M F, Mciver G W. *Ire Transactions on Military Electronics*[J], 1962, 6(1): 20-27.
- [20] Woodall J M. *Applied Physics Letters*[J], 1972, 29(2): 167-172.
- [21] Schmieder K J, Armour E A. *IEEE Journal of Photovoltaics*[J], 2017, 7(1): 340-346.
- [22] Mattos L S, Scully S R, Syfu M, et al. New Module Efficiency Record: 23.5% under 1-Sun Illumination Using Thin-Film Single-Junction GaAs Solar Cells [C]// 38<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Austin: IEEE, 2012: 3187-3190.
- [23] Ho W J, Lin Y J, Chien L Y, et al. 25.54% Efficient Single-Junction GaAs Solar Cells Using Spin-On-Film Graded Index TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> AR-Coating[C]//CLEO: 2011-Laser Science to Photonic Applications. Baltimore: Applications and Technology, 2011.
- [24] Bauhuys G J, Mulder P. *Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2009, 93(9): 1488-1491.
- [25] Kayes B M, Nie H, Twist R, et al. 27.6% Conversion Efficiency, a New Record for Single-Junction Solar Cells under 1 Sun Illumination [C]// 37<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Seattle: IEEE, 2011: 4-8.



- [26] Ramanathan K, Contreras M A, Perkins C L, *et al.* *Progress in Photovoltaics: Research & Applications*[J], 2003, 11(4): 225–230.
- [27] Contreras M A, Ramanathan K, Abushama J, *et al.* *Progress in Photovoltaics: Research & Applications*[J], 2005, 13(3): 209–216.
- [28] Ård M B, Granath K, Stolt L. *Thin Solid Films*[J], 2000, 361: 9–16.
- [29] Jackson P, Hariskos D, Lotter E, *et al.* *Progress in Photovoltaics: Research & Applications*[J], 2011, 19(7): 894–897.
- [30] Chirilă A, Reinhard P, Pianezzi F, *et al.* *Nature Materials*[J], 2013, 12(12): 1107–1111.
- [31] Jackson P, Hariskos D, Wuerz R, *et al.* *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*[J], 2014, 8(3): 219–222.
- [32] Jackson P, Hariskos D, Wuerz R, *et al.* *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*[J], 2015, 9(1): 28–31.
- [33] Jackson P, Wuerz R, Hariskos D, *et al.* *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*[J], 2016, 10(8): 583–586.
- [34] Rui K, Yagioka T, Adachi S, *et al.* *New World Record Cu(In, Ga)(Se, S)<sub>2</sub> Thin Film Solar Cell Efficiency Beyond 22%[C]//43<sup>rd</sup> Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). Portland: IEEE, 2016: 1287–1291.*
- [35] Yang X, Yanagida M, Han L. *Energy Environmental Science*[J], 2013, 6: 54–66.
- [36] Gong J, Liang J, Sumathy K. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2012, 16(8): 5848–5860.
- [37] O' Regan B, Grätzel M. *Nature*[J], 1991, 353(6346): 737–740.
- [38] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 1993, 115(14): 6382–6390.
- [39] Lee Y, Chae J, Kang M. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*[J], 2010, 16(4): 609–614.
- [40] Kinoshita T, Dy J T, Uchida S, *et al.* *Nature Photonics*[J], 2013, 7(7): 535–539.
- [41] Yella A, Grätzel M. *Science*[J], 2011, 334(6056): 629–34.
- [42] Kakiage K, Aoyama Y, Yano T, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2015, 51(29): 6315–7.
- [43] Mathew S, Yella A, Gao P, *et al.* *Nature Chemistry*[J], 2014, 6(3): 242–247.
- [44] Kay A, Grätzel M. *Journal of Physical Chemistry*[J], 1993, 97(23): 6272–6277.
- [45] Obotowo I N, Obot I B, Ekpe U J. *Journal of Molecular Structure*[J], 2016, 1122: 80–87.
- [46] Schulz P. *ACS Energy Letters*[J], 2018, 6: 1287–1293.
- [47] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2009, 131(17): 6050–6051.
- [48] Im J H, Lee C R, Lee J W, *et al.* *Nanoscale*[J], 2011, 3(10): 4088–4093.
- [49] Kim H S, Lee C R, Im J H, *et al.* *Scientific Reports*[J], 2012, 2: 591.
- [50] Jin H H, Sang H I, Noh J H, *et al.* *Nature Photonics*[J], 2013, 7(6): 486–491.
- [51] Bi D, Yi C, Luo J, *et al.* *Nature Energy*[J], 2016, 1: 16142.
- [52] Wu Y L, Yan D, Peng J, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2017, 10: 2472–2479.
- [53] Bush K A, Palmstrom A F, Yu Z J, *et al.* *Nature Energy*[J], 2017, 2(4): 17009.
- [54] Bella F, Griffini G, Correa-Baena J P, *et al.* *Science*[J], 2016, 354(6309): 203–206.
- [55] Leschkes K S, Beatty T J, Kang M S, *et al.* *ACS Nano*[J], 2009, 3(11): 3638–3648.
- [56] Kramer I, Debnath R, Pattantyus-Abraham A G, *et al.* *Depleted Heterojunction Colloidal Quantum Dot Solar Cells Employing Low-Cost Metal Contacts*[C]//*Frontiers in Optics*. New York: OSA Publishing, 2010: 3374–3380.
- [57] Zhai G, Church C P, Breeze A J, *et al.* *Nanotechnology*[J], 2012, 23(40): 1–7.
- [58] Etgar L, Zhang W, Gabriel S, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2012, 24(16): 2202–2206.
- [59] Sun W T, Yu Y, Pan H Y, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2008, 130(4): 1124–1125.
- [60] Lee Y, Lo Y. *Advanced Functional Materials*[J], 2009, 19(4): 604–609.
- [61] Zhao K, Pan Z. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137(3): 5602–5609.
- [62] Ren Z, Wang J, Pan Z, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2015, 27(24): 8398–8405.
- [63] Zhang H, Wang C, Peng W, *et al.* *Nano Energy*[J], 2016, 23: 60–69.
- [64] Lan X, Voznyy O, Pelayo G D A F, *et al.* *Nano Letters*[J], 2016, 16(7): 4630–4634.
- [65] Du J, Du Z, Hu J S, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(12): 4201–4209.
- [66] Yu J, Wang W, Pan Z, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(27): 14124–14133.
- [67] Sanehira E M, Marshall A R, Christians J A, *et al.* *Science Advances*[J], 2017, 3(10): 4204.

(编辑 张雨明)