



国际电气工程先进技术译丛



Springer

太瓦级太阳能光伏： 绊脚石和机会

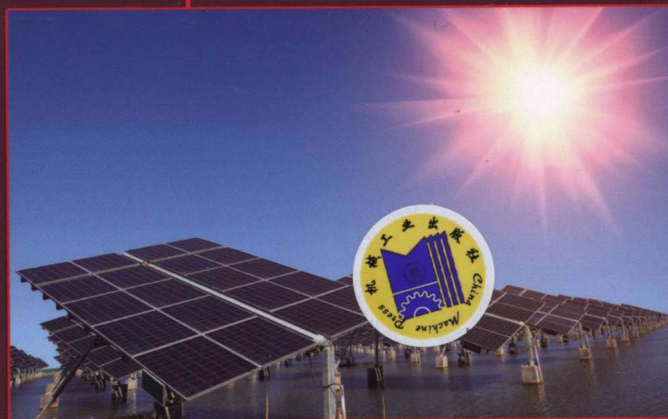
**Terawatt Solar Photovoltaics:
Roadblocks and Opportunities**

[美] 陶萌 (Meng Tao)
宋伟杰

著
译



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



关于作者

陶萌博士现在是亚利桑那州立大学电子、计算机和能源工程学院的教授。他的职业生涯中有9年在浙江大学硅材料国家重点实验室工作，并且在德克萨斯大学阿灵顿分校电子工程系担任教授10年。他现在的研究涵盖了在太瓦级太阳能光伏中的许多课题。自2006年以来他一直是美国电化学学会21世纪光伏研讨会的组织者。



国际电气工程先进技术译丛

太瓦级太阳能光伏： 绊脚石和机会

[美] 陶萌 (Meng Tao) 著
宋伟杰 译



机械工业出版社

本书体现了作者对于太瓦级太阳能光伏的一些绊脚石和瓶颈的观点。原材料的可获取性, 太阳能电池制造过程的能量消耗, 太阳能电力的存储, 到了寿命终点的太阳能组件的回收, 都有可能阻止或者严重地延缓太阳能光伏的规模化。在简单地讨论当前太阳能电池技术的现状、物理和制造之后, 本书尽最大可能定量地分析了太瓦级太阳能光伏中的这些绊脚石和瓶颈。本书也讨论了一些解决上述绊脚石和瓶颈的令人深思的想法。

本书面向的主要是对能源具有普遍的兴趣同时具有少量技术背景的读者。本书读者最好具有科学或者工程的本科学位, 但并不需要是太阳能光伏的专家。

Translation from English language edition:

Terawatt Solar Photovoltaics: Roadblocks and Opportunities

by Meng Tao

Copyright © 2011 Springer London

Springer London is a part of Springer Science + Business Media

All Rights Reserved.

本书中文简体字版由 Springer 授权机械工业出版社出版, 未经出版者书面许可, 不得以任何方式复制或发行本书的任何部分。版权所有, 翻印必究。

北京市版权局著作权合同登记 图字: 01 - 2015 - 1931 号。

图书在版编目 (CIP) 数据

太瓦级太阳能光伏: 绊脚石和机会/ (美) 陶萌著; 宋伟杰译. —北京: 机械工业出版社, 2015. 11

(国际电气工程先进技术译丛)

书名原文: Terawatt Solar Photovoltaics: Roadblocks and Opportunities

ISBN 978-7-111-52014-6

I. ①太… II. ①陶…②宋… III. ①太阳能发电 - 研究 IV. ①TM615

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 259995 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑: 刘星宁 责任编辑: 刘星宁

责任校对: 刘怡丹 封面设计: 马精明

责任印制: 李 洋

三河市国英印务有限公司印刷

2016 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

169mm × 239mm · 6.5 印张 · 110 千字

0 001—2500 册

标准书号: ISBN 978-7-111-52014-6

定价: 48.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线: 010 - 88361066 机工官网: www.cmpbook.com

读者购书热线: 010 - 68326294 机工官博: weibo.com/cmp1952

010 - 88379203 金书网: www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网: www.cmpedu.com

推 荐 序

在 21 世纪的前 15 年，太阳能光伏是世界上发展速度最快的产业之一。从 2000 年到 2014 年，全球光伏装机总容量从 1.4GW 增长到 189GW，光伏组件平均价格从平均 3 美元/W_p 以上降至 0.6 美元/W_p 以下。光伏技术和光伏产业的发展受到全球瞩目。与此同时，我国光伏产业在全球光伏产业的快速发展中扮演了不可或缺的重要角色。2015 年，我国的光伏电池和组件制造已占全球 60% 左右，我国企业占据了全球十大组件生产企业的六个席位。在光伏发电应用方面，我国光伏系统的安装量也已占全球三分之一左右。目前，根据国家能源局最近公布的数据，我国光伏发电系统投资成本已降至 8 元/W 以下，度电成本降至 0.6 ~ 0.9 元/kWh。可以说，我国光伏产业已经在全球占据了重要地位，同时也具备了更大规模发展的基础。

尽管光伏产业在短期内取得了举世瞩目的成就，但是光伏发电现有的规模距离全球主流能源来源还有较大的距离。迄今为止，光伏仅仅能提供全球 1% 左右的电力，这对全球电力供应影响有限。仅从产业规模来看，光伏发电规模只有达到现在的几十倍以上才会对现有的能源结构产生显著的影响。这使得我们必须深入全面思考现有产业化光伏技术发展遇到更大规模时会遇到的问题。

本书作者陶萌教授从现有产业化太阳电池技术的物理出发，采用跟常规教科书完全不同的思路诠释了光伏器件中关于光和技术原理。之后他从现有产业化太阳电池技术对自然资源和能源消耗两个大的方面深入讨论了现有光伏技术规模化会碰到的绊脚石和瓶颈问题，并就部分问题的解决提供了值得深入思考的研究思路。本书对光伏物理的阐述深入浅出，对太瓦级光伏的分析数据翔实，值得广大研究人员认真阅读。我国是光伏产业的大国，但在光伏产业技术研究方面，我们距离世界最高水平仍有一定距离。期望本书中文版的出版，能够对我国光伏产业技术研究有所启发，在研究方向选择和研究目标设定方面有所受益。

中国工程院院士

薛群基

原书前言

本书尝试提供太阳能光伏较为全面的图景。它超越了诸如太阳能电池物理、制造、成本和效率等通常讨论的关于太阳能光伏的话题。本书想为“什么是阻碍太阳能光伏未来成为能源的重要组成部分”这一问题提供一些深入的思考。换句话说，太阳能光伏在我们未来的能源结构中会扮演多重要的角色？这当然不是一个简单的任务，特别是对于一个作者来说。读者将会发现，本书包含的问题多于答案。

太阳能电力要成为我们生活中的重要的能源来源，光伏的使用规模必须达到几十乃至几百太瓦（峰值）。太阳能光伏所需要的规模产生了许多在其他半导体技术中未曾遇到的绊脚石和瓶颈。本书中绊脚石是指那些如果不解决将会阻止太阳能光伏达到太瓦级水平的问题。瓶颈是指在太阳能光伏中我们希望克服但是在无法解决的情况下可以容忍的困难。效率和成本是瓶颈问题，采用现有产业化太阳能电池技术要达到太瓦级水平还存在着更多的基本限制。

本书体现了作者对于太瓦级太阳能光伏的一些绊脚石和瓶颈的观点。原材料的可获取性，太阳能电池制造过程中的能量消耗，太阳能电力的存储，到了寿命终点的太阳能组件的回收，都有可能阻止或者严重地延缓太阳能光伏的规模化。在简单地讨论当前太阳能电池技术的现状、物理和制造之后，本书尽最大可能定量地分析了太瓦级太阳能光伏中的这些绊脚石和瓶颈。本书也讨论了一些解决上述绊脚石和瓶颈的令人深思的想法。

作者有意地避开了为创新思想提供了许多可能的太阳能光伏“第三代概念”。取而代之的是，本书集中已知的太阳能光伏物理以及探讨今天的太阳能光伏如何能够发展到太瓦级水平。预测未来总是困难的。在许多太阳能光伏第三代概念存在许多不确定性的情况下预测未来实际上是做不到的。

本书分为7章。第1章回答了为什么需要太阳能光伏这一问题。第2章综述了太阳能光伏的现状，包括电池技术及其成本、效率和市场。第3章采用全面而又少用数学表述的方式概述了太阳能电池的物理。第4章聚焦于晶体硅太阳能电池和组件的制造过程、成本和能量消耗。第5章分析了采用现有产业化太阳能电池技术发展太瓦级的一些绊脚石和瓶颈。第6章讨论了太阳能电池技术和太阳能电力存储中解决一些绊脚石和瓶颈的想法。第7章总结了有望达到太瓦级的太阳能电池技术的主要绊脚石和瓶颈。

本书面向的主要是对能源问题有兴趣同时具有少量技术背景的读者。基于这

一原因，用于理解太阳能电池物理的数学被有意地降到最低。尽管如此，本书仍然包含了科学和工程的诸多领域，特别是半导体物理、半导体工艺和材料化学。作者假定本书读者具有一定的技术基础，可能具有科学或者工程的本科学位，但并不需要是太阳能光伏的专家。本书也体现了太阳能光伏涉及多领域的本质，通读本书需要广泛的知识基础。

作者是在帮助在纽约奥尔巴尼（Albany）的 SEMATECH 建立美国光伏制造联盟的过程中偶然地对太阳能光伏的这些长期远景问题产生了兴趣。2006 年夏天，当 SEMATECH 在寻找新的研究方向时，作者建议了太阳能光伏。在随后的 5 年里，作者帮助当时 SEMATECH 负责长远战略的 Dan Holladay 先生推动了这一想法。到 2009 年初，Dan 与美国能源部接洽成立全国范围内的 SEMATECH 模式的光伏制造联盟。当这一想法上升到国家层面时，它促使作者思考太阳能光伏的长期的、全景的、国家层面的和全球性的问题。在 2009 年夏，作者到香港科技大学做短期学术休假，这提供了更多的自由时间仔细思考这些问题，并完成了太瓦级太阳能光伏的自然资源制约的初步分析。作者的这一分析在 2010 年 1 月华盛顿特区举办的美国光伏制造联盟研讨会上首次展示。之后这一分析经过了多次的修正和扩展，形成了在本书中现在的形态。

对本书的完成作者必须感谢许多人。SEMATECH 的 Dan Holladay 先生是把作者引入这一主题的人。为了美国太阳能电池产业的繁荣，他致力于推动产业界和学术界的合作。他的决断和执着长期鼓舞着作者。德克萨斯大学阿灵顿分校的 Qiming Zhang 教授是作者的长期合作者。他关于地球上高丰度太阳能光伏材料的第一性原理计算指导了作者及其学生相关的实验工作。亚利桑那州立大学的 Ellen Stechel 教授和作者曾就太阳能电解用于太阳能电力存储有过深入的讨论。这些讨论形成了金属作为固体燃料用于封闭的可持续的能量循环的思想。作者也要感谢这些年跟他共事的学生和博士后。特别是作者指导毕业的 Xiaofei Han 博士，他对作者研究组在太瓦级晶体硅和硅之后太阳能光伏的研究做出了多项重要的原创性的贡献。许多在亚利桑那州立大学、德克萨斯大学阿灵顿分校和香港科技大学听过作者关于太阳能光伏课的研究和本科生也通过他们敏锐直觉的评论和提问对本书做出了贡献。最后但并非最不重要的是感谢作者的家庭成员 Lilly、Coby 和 Della 对作者无条件的爱和支持。作者的儿子 Coby 在 2009 ~ 2010 年之间还是高中十一年级的時候，就太瓦级光伏资源限制的初始分析做了所有的计算工作。现在他在大学读化学工程专业。

陶萌

2014 年 1 月于斯科茨代尔

关于作者

陶萌博士现在是亚利桑那州立大学电子、计算机和能源工程学院的教授。他在江西冶金学院获得冶金本科学位，在浙江大学获得材料科学与工程硕士学位，在伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校获得材料科学与工程博士学位。他的职业生涯中有9年在浙江大学硅材料国家重点实验室工作，并且在德克萨斯大学阿灵顿分校电子工程系担任教授10年。他现在的研究涵盖了在太瓦级太阳能光伏中的许多课题，包括地球中高丰度的材料作为薄膜电池中的光吸收层和透明电极；采用地球中高丰度的铝替代晶体硅太阳能电池中的银电极；太阳能级硅和晶体硅组件回收中高能效的电化学提纯；用于太阳能电力存储的太阳能电力电解。他的研究工作展示了无表面态的 Si(100) 表面，从而实现了硅上创纪录的低和高的肖特基势垒。他的研究工作也为多种化学气相沉积过程的生长行为开发了一致的可预测的模型。他在位于纽约奥尔巴尼的 SEMATECH 下的美国光伏制造联盟的建立中起了重要作用。自 2006 年以来他一直是美国电化学学会 21 世纪光伏研讨会的组织者。

关于译者

宋伟杰博士现在是中国科学院宁波材料技术与工程研究所研究员，他在清华大学化学系获得化学本科和物理化学博士学位。在日本物质材料研究机构从事四年半博士后研究后进入中国科学院工作。他现在的研究涵盖了薄膜太阳电池和太阳电池共性技术中的许多课题，包括低成本薄膜电池原材料；高效薄膜电池光管理；透明导电薄膜电极技术；光伏玻璃减反射膜技术；光伏分布式和离网式应用技术。迄今为止他在国际期刊发表研究论文 110 多篇，授权中国发明专利 30 多项。

目 录

推荐序

原书前言

关于作者

关于译者

第 1 章 重大的能源挑战	1
---------------------	---

1.1 太阳能	3
1.2 本书范围	5
参考文献	6

第 2 章 太阳能光伏现状	7
---------------------	---

2.1 转换效率	7
2.2 成本	10
2.3 市场	14
参考文献	17

第 3 章 太阳电池的物理	19
---------------------	----

3.1 太阳电池的分类	19
3.2 太阳电池的工作原理	21
3.2.1 太阳电池中的光吸收	21
3.2.2 太阳电池中的电荷分离	24
3.3 太阳电池中的损耗机制	27
3.3.1 光学损耗	28
3.3.2 复合损耗	31
3.3.3 电阻损耗	35
3.4 太阳电池参数	38
参考文献	40

第 4 章 晶体硅太阳电池和组件的制造	41
---------------------------	----

4.1 多晶硅原料	41
4.2 单晶硅片	43
4.3 晶体硅太阳电池和组件	45

4.4 硅片制造的替代工艺	48
4.5 太阳能光伏的主要问题初探	50
参考文献	52
第5章 太瓦级太阳能光伏的绊脚石	53
5.1 太瓦级太阳能光伏的要求	53
5.1.1 材料要求	54
5.1.2 器件要求	56
5.1.3 现有电池技术的缺点	56
5.2 原材料的可获取性	57
5.2.1 碲化镉	58
5.2.2 铜铟镓硒	59
5.2.3 晶体硅	59
5.2.4 薄膜硅	60
5.2.5 材料可获取性总结	61
5.3 原材料的年产量	62
5.4 晶体硅太阳能电池和组件的能量消耗	63
5.5 太瓦级太阳能光伏的其他绊脚石	66
5.5.1 太阳能电力的存储	66
5.5.2 太阳能组件的回收	67
参考文献	69
第6章 太瓦级太阳能光伏之路	70
6.1 太瓦级晶体硅太阳能光伏	70
6.1.1 银前电极的替代	71
6.1.2 硅片的低能耗生产	74
6.1.3 硅锭的快速低损耗切割	77
6.2 太瓦级薄膜太阳能光伏	78
6.2.1 薄膜硅太阳能光伏	79
6.2.2 硅之后的薄膜太阳能光伏	80
6.3 太阳能电力的太瓦级存储	84
参考文献	88
第7章 结语	90
参考文献	92

第 1 章 重大的能源挑战

21 世纪里人类面临的最大的挑战无可置疑是我们必须对过去 200 多年已知的能源基础结构进行根本的改变。这一根本改变由来自化石能源的燃烧释放到地球大气层的二氧化碳（CO₂）所导致的全球气候变化所驱动。自从工业革命以来，煤炭、石油和天然气已经成为我们主要的能源来源。它们不得不被消减和补充，也将迟早被无碳排放的能源所取代。

我们所面临挑战的规模是巨大的。图 1.1 给出了 Hoffert 等人^[1]对未来全球能源需求的预测。最上面的曲线表明我们当前（2013 年）在全球正以大约 18TW（或 10¹²W）的平均速度消耗能源。到 2050 年，能源需求预期将达到 30TW，到 2100 年将达到 46TW。图 1.1 中不同的颜色代表不同能源按照一如往常的预估对未来能源需求的贡献。图 1.1 中曲线上标有的“WRE”代表把大气层中二氧化碳浓度稳定在 350ppm、450ppm、550ppm、650ppm 和 750ppm[⊖]原子比所对应的最大允许的化石燃料能源。这个预测是根据 Wigley、Richels 和 Edmonds^[2]提出的模型。举个例子，对 2050 年大气中 450ppm 的二氧化碳浓度所能允许的最大化石燃料能约为 8TW，也就是说清洁能源不得不提供 22TW 来满足总的 30TW 的能源需求。

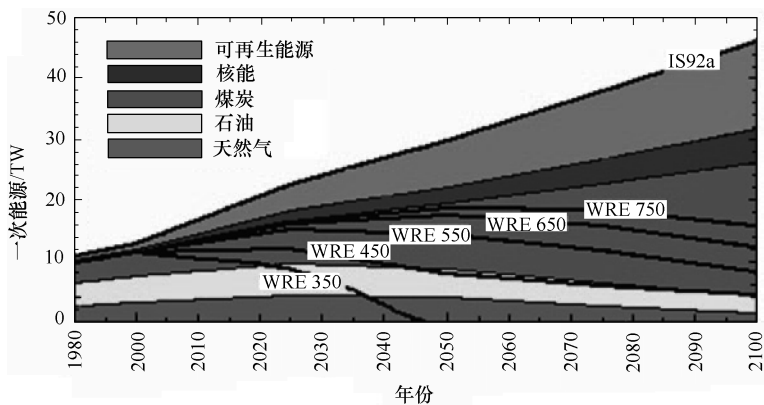


图 1.1 到 2100 年全球能源预期需求^[1]。经 Macmillan Publishers Ltd 允许转载。不同的颜色代表不同能源按照一如往常的预估对未来能源需求的贡献。曲线上标有的“WRE”代表稳定大气层中目标二氧化碳浓度所允许的最大化石燃料能

⊖ ppm: parts permillion, 百万分之一。

如图 1.2 所示，在约从 1800 年开始的工业革命^[3]之前的数千年里，大气中二氧化碳浓度始终稳定在约 280ppm。在 2013 年 5 月，据美国国家海洋与大气的管理局的数据，大气中二氧化碳浓度超过 400ppm^[4]。大气中二氧化碳浓度的快速升高改变了到达地球的太阳辐照与反射出的热辐射间脆弱的能量平衡。二氧化碳的其中一个吸收峰位于红外光区约 15 μm 附近。这与地球热辐射光谱的峰位一致^[5]，因此可以留住大气层中的热量，使得地表温度上升，如图 1.3 所示^[6]。从 1880 ~ 2012 年间，地表平均温度几乎上升了 1℃。在过去 30 年的上升速度为每 10 年 0.15℃。

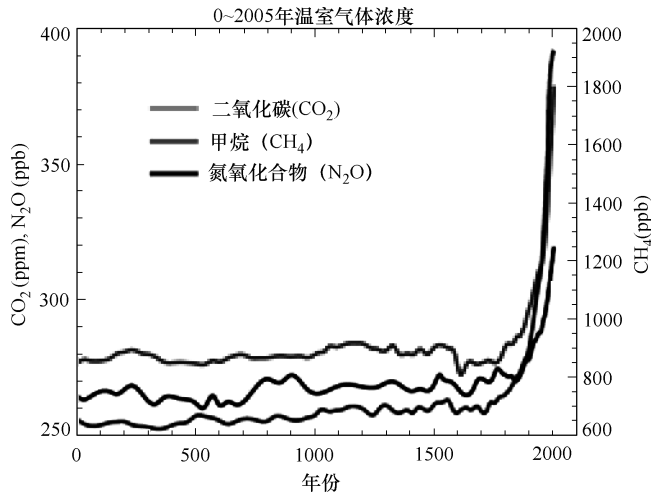


图 1.2 过去两千年间大气中二氧化碳浓度^[3]。经联合国政府间气候变化专门委员会允许转载。其他两种温室气体也包括在内。据美国国家海洋与大气的管理局发布，2013 年 5 月大气中二氧化碳浓度超过 400ppm^[4]

由于能源基础设施的巨大惯性，也许已经太迟而不能将大气中二氧化碳浓度稳定在 450ppm。图 1.1 表明如果大气中二氧化碳允许的最大目标浓度为 750ppm，清洁能源到 2050 年不得不提供 30TW 总需求中的 11TW，或者说约占总需求的 37%。当今每个核能或火力发电站输出约 1GW（或 10^9W ）。如果我们要建造的清洁发电站容量为 1GW，那么为了将清洁能源到 2050 年累积到 11TW 的容量，我们不得不在下面 37 年里每天建造一个电站。如果这些无碳排放发电站的标价能减少到与核能发电站相似的水平，即约每瓦 5 美元，那么 11TW 容量大约需要 55 万亿美元投资。取决于系统的规模和当地的太阳光强度，目前基于按时间平均的太阳能光伏的价格为 15 ~ 30 美元/W。按照当前价格 11TW 太阳能光伏将需要 165 ~ 330 万亿美元的投资。如果我们展望到 2100 年并且大气中二氧化碳的目标仍然是 750ppm，那么在 2050 ~ 2100 年之间需要额外增加 17TW 的清

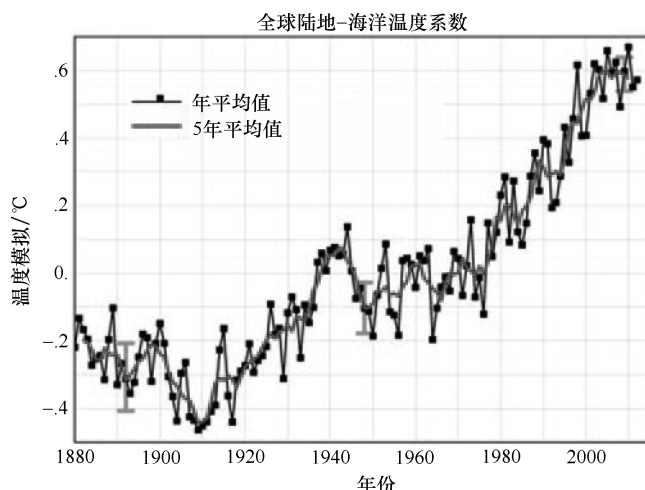


图 1.3 以 1951 ~ 1980 年为基准的从 1880 ~ 2012 年全球平均表面温度的异常^[6]。

在 1880 ~ 2012 年之间表面温度升高了几乎 1°C，
其中过去 30 年中平均增长速度为每 10 年约 0.15°C

洁能源。我们将不得不每天建造一个 1GW 清洁能源发电厂直到 21 世纪结束，其建造总成本按照每瓦 5 美元为 150 万亿美元，或按照每瓦 15 ~ 30 美元计为 450 ~ 900 万亿美元。

这些粗略的计算仅包括新能源基础设施的一部分，也就是能源的产生。新能源的基础设施不仅包括能源的产生，也包括能源的存储、输运和使用。更远一些的相关事物还包括能源基础设施改变带来的经济、地域政治、社会、行为学 and 环境影响，这是因为廉价的可靠的能源已经成为我们现代社会的基础。对于作者一个人来说，提供关于新能源基础设施的综合分析是不可能的。上述讨论的目的是想说明，我们努力去结束对化石能源的依赖并留给我们子女一个宜居的星球，这一任务是非常艰巨的。

1.1 太阳能

在我们开始建设清洁能源工厂之前，我们必须找到清洁能源的来源。在全球的能源需求达到数十太瓦的时候，我们的选择仅限于一种或者两种清洁能源，这就是太阳能和核聚变。地球接收到的太阳能大约为 $1.2 \times 10^{17} \text{ W}$ ，或者 $1.2 \times 10^5 \text{ TW}$ ，这超过我们目前消耗能源速率的大约 7 000 倍。地球一小时接收的太阳能超过我们整个行星一年的总能量消耗。在可预见的未来之内，只有太阳能具有满足整个星球能源需求的能力。除了核聚变之外，没有其他的我们目前已知的清洁能源具有这样的规模，在未来的能源结构中，这些其他已知的清洁能源只能成为补充的

能源来源。Lewis 给出的关于清洁能源来源及其规模的更详细的分析可以在参考文献 [7] 中找到。除了太阳能和核聚变之外，其他的清洁能源包括风能、水能、生物质能、洋流、潮汐能、地热能 and 核裂变。有趣的是，除了海洋潮汐、地热能 and 核能之外，许多清洁能源也是源自太阳能的。太阳能利用所需要的土地也不是很大。把地球表面 1% 的面积铺上 10% 转换效率的太阳能转换装置就可以产生大约 120TW 的能量^[8]，这远远高于所预测的到 2100 年地球上的能量需求。

图 1.4 是在空气质量 1.5 (AM1.5) 的情况下标准太阳光谱，也就是说太阳与天顶成 48°角时的太阳光谱。这一光谱包含了从 300 ~ 2500nm 光谱范围的直射和散射的太阳光。AM1.5 的太阳光强度大约为 1 000W/m²。太阳电池的效率通常是在这一光谱下测量的。图中的数据被转换为光子束流，也就是单位面积单位时间和单位波长下的光子数。这对于太阳能光伏来说比单位波长单位面积的以瓦特为单位的光谱辐照能量更实用，因为它代表了光子的数目而不需要是能量数。它决定太阳光所产生的载流子的数目。

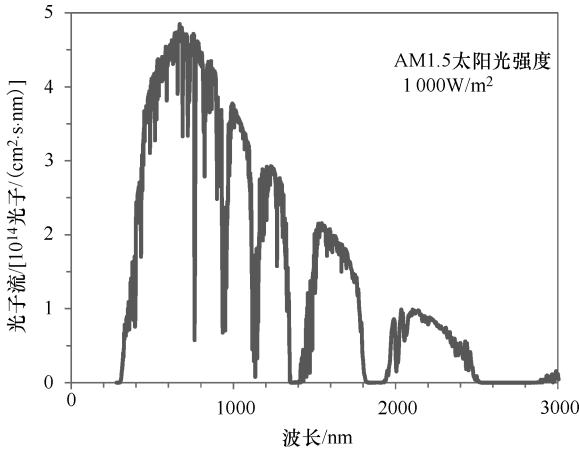


图 1.4 AM1.5 的参考太阳光谱^[9]。也就是说太阳大约是在天顶约 48°。这一光谱包含了直射和散射的太阳光，其总功率大约为 1 000W/m²。数据是以光子流为单位给出的，因为光子数决定了太阳光所能产生的载流子数。

目前核聚变还没有被证明为可控的和可靠的产生能源的方法，而多种太阳能利用技术已经获得产业应用。美国能源部的一个题为“太阳能利用基础研究需求”的报告提供了把太阳能从光能转换为其他多种更便于应用的能量形式的技术介绍^[8]。总的来说，有三种令人感兴趣把太阳能直接转换为其他形式能源的转换过程：

- 1) 光电转换；
- 2) 光化学转换；

3) 光热转换。

我们日常生活中最常见的两种能源形式是电力和石油。光电和光化学转换可以为化石能源以及化石能源产生的电力提供替代。虽然不如光电和光化学流行,热能也以热空气或者热水集中供热的方式在城市里出现。

与核能和燃煤发电工厂等受控的能量产生方式相比,太阳能是一种难以预测的能量来源。在给定的时刻,太阳与地球上任何位置的相对位置可以相当精确地预测,这确定了对这一给定位置当时太阳光强度的最大可能值。与这一数值相比,天气和人类活动诸如污染的影响更加难以预测。此外,我们的能量需求经常与通常在中午达到峰值的太阳能产生的周期不匹配。一旦太阳能转换为电能、化学能或者热能,经常需要为以后或者其他地域的需求进行能量的存储和输送。

太阳能到电能的转换采用光伏器件,包括光电化学器件。本书将提供太阳能光伏达到太瓦级的主要绊脚石和几个瓶颈问题的分析。特别是,本书将提供一个关于太瓦级太阳能光伏的自然资源限制的定量分析。光化学转换把太阳能转化存储在化学键里。产生的太阳能燃料可以采用与石油输运相似的方法运输。换句话说,光化学转换把太阳能产生和存储合并为一步,因此与其他两个转换过程相比具有先发优势。光化学转换的一个例子是光解水,即太阳能把水分子(H_2O)分解为燃料氢气(H_2)和副产物氧气(O_2)。另一个可能是太阳能驱动的二氧化碳光化学还原为一氧化碳(CO),可以用于合成燃料的制备。一种今天常见的光热转换技术是屋顶上的太阳能热水器。它为数百万家庭提供低于 100°C 的热水。

人们也开发了集成两种转换过程到同一个系统的更为复杂的技术。这在聚光太阳能系统中体现的更明显,他们采用镜子或者透镜把大面积的太阳光聚焦到一个很小的面积上。在这样的系统的焦点上,液体被加热到约 $1\,000^\circ\text{C}$ 。所产生的蒸汽可以用于驱动传统的汽轮发电机。从原理上讲,高温同样也可以用于进行热化学还原把 CO_2 转化为 CO 用于合成燃料。聚光太阳能电力系统需要跟踪太阳的追踪系统,并且必须被安装在干燥的对直射太阳光没有遮挡的气候环境下。

1.2 本书范围

上面所讨论的太阳能利用技术正处于成熟度不同的阶段。从产业化来看,今天最成功的技术可能是太阳能热水器。虽然它们技术上成熟而且经济上具有竞争力,但是它们并不能制造电力或者燃料。太阳能光伏组件和聚光太阳能系统与化石燃料和核裂变相比发电成本仍然偏高,但是它们已经在吉瓦级水平上得到了产业化应用。光化学转换和光电化学器件很大程度上仍然处于实验室开发的不同阶段。本书将聚焦于已经准备大规模产业化应用的技术,也就是说太阳能光伏。我们将应用太阳能光伏电池或者更简单的太阳电池这一术语来体现这项技术利用光

伏效应把太阳光转换为电力这一事实。

在作者心目中，到 21 世纪末太阳能将成为我们生活中能源的主要来源是没有疑问的。然而，在新的能源基础结构中光伏能够扮演多重要的角色呢？除了效率和成本之外，有没有其他的绊脚石和瓶颈阻碍太阳能光伏发挥其全部的潜力？正如图 1.1 所表明的那样，太阳能光伏需要达到数十太瓦峰值功率的规模，否则它将不会对我们未来能源体系产生显著的贡献。有许多绊脚石如果不被克服的话，采用现有产业化的太阳电池技术实现太瓦级应用将被阻止。此外，还有一些阻碍现有产业化太阳电池技术应用的瓶颈问题。

在本书中我们将更详细地讨论这其中的一些绊脚石和瓶颈问题。我们将分析由于原材料和电力有限的可获取性对太瓦级太阳能光伏的自然资源限制。我们也将解释太瓦级太阳能电力的存储和太瓦级废弃光伏组件回收问题中的绊脚石。本书也将给出太瓦级太阳电池技术的一些所需要的理想的特性，它们将为我们开发低成本、高效率的可实现太瓦级太阳电池技术的努力提供指导。为了实现太瓦级太阳能光伏的终极目标，本书将给出几个战略性的研究方向，这将涵盖太瓦级晶体硅太阳能光伏、太瓦级薄膜硅太阳能光伏和硅之后的太瓦级薄膜太阳能光伏。最后本书将提出一个可持续的太阳能电力存储和输运的能量循环，它将可以实现太阳能的按需输送和使用。

对于太阳能光伏的未来来说，本书中的分析第一眼看上去可能有些令人失望。作者的目的是为了不让读者失望，而是为了量化挑战，无论它看上去有多令人望而生畏。更重要的是，作者希望大家意识到这一巨大的挑战给科学家和工程师带来的机会有多大。对希望自己的研究能产生长期持久影响力的所有人来说，这是一生中只有一次的机会。这也是我们对文明、地球以及我们孩子的责任。

参 考 文 献

1. Hoffert MI, Caldeira K, Jain AK, Haites EF, Harvey LDD, Potter SD, Schlesinger ME, Schneider SH, Watts RG, Wigley TML, Wuebbles DJ (1998) Energy implications of future stabilization of atmospheric CO₂ content. *Nature* 395:881–884
2. Wigley TML, Richels R, Edmonds JA (1996) Economic and environmental choices in the stabilization of atmospheric CO₂ concentration. *Nature* 379:240–243
3. Intergovernmental Panel on Climate Change (2007) Climate change 2007—the physical science basis. Cambridge University Press, Cambridge
4. U.S. National Oceanic and Atmospheric Administration, Trends in atmospheric carbon dioxide. Available at <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>
5. Mitchell JFB (1989) The ‘greenhouse’ effect and climate change. *Rev Geophys* 27:115–139
6. U.S. National Aeronautics and Space Administration, GISS surface temperature analysis. Available at <http://data.giss.nasa.gov/gistemp/>
7. Lewis NS (2007) Powering the planet. *MRS Bull* 32:808–820
8. U.S. Department of Energy (2005) Basic research needs for solar energy utilization. Available at http://science.energy.gov/~media/bes/pdf/reports/files/seu_rpt.pdf
9. U.S. National Renewable Energy Laboratory, Reference solar spectral irradiance—air mass 1.5. Available at <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>

第 2 章 太阳能光伏现状

在讨论太阳能光伏的技术之前，我们先综述一下它的现状。这一章将从综述现有太阳能电池技术及其效率开始。随后是关于太阳能光伏大规模应用众所周知的障碍即太阳能电池成本的讨论。第三部分将讨论太阳能光伏的市场，包括年度和累计的安装量，不同电池技术的市场份额以及它们的历史趋势。本章将有一个充满希望的结束，即采用光伏技术利用太阳能的潜力和需要填补的空隙都是巨大的。

2.1 转换效率

光伏的概念是指光生电压。它是由法国物理学家 Becquerel 在 1839 年发现的^[1]。他的实验采用了一个酸性溶液中以氯化银（AgCl）电极和铂（Pt）电极构成的电化学池。当光照射在 AgCl 电极上的时候，两个电极之间观察到了一个电压。美国发明家 Fritts^[2]在 1883 年展示了一个全固态的光伏器件。他在半导体硒（Se）上沉积了一层超薄的对入射光透明的金（Au）。这个器件的能量转换效率小于 1%。采用半导体 p - n 结的现代太阳能电池是在 1946 年由贝尔实验室的 Ohl^[3]发明。贝尔实验室的 Chapin 等人^[4]在 1954 年展示了第一个现代的硅太阳能电池。他们的电池采用了一个单晶的硅片，在 n 型硅片上形成了一个 2.5 μm 的 p 层，其转换效率大约为 6%。虽然现代的硅太阳能电池已经达到了 25% 的效率^[5]，但是在几个关键的方面它们仍类似于第一个硅电池，也就是说，它们都采用单晶或者多晶的硅片进行太阳光吸收，以及它们都采用 p - n 结进行电荷分离。

自从 1954 年的第一块晶体硅太阳能电池发明之后，太阳能电池领域取得了持续不断的进步。图 2.1 给出了 2013 年美国国家可再生能源实验室（NREL）编辑的不同太阳能电池技术在过去 37 年以来最好实验室效率的变化。太阳能电池的能量转换效率 η ，是指最大的电力输出与入射太阳光能量之间的比值：

$$\eta(\%) = \text{最大电力输出} / \text{入射太阳光能量}$$

图 2.1 中不同的产业化的太阳能电池技术包括：

- 1) 晶体硅太阳能电池，单晶或者多晶；
- 2) 薄膜碲化镉（CdTe）太阳能电池；
- 3) 薄膜硅太阳能电池，非晶或者微晶；

4) 薄膜铜铟镓硒 ($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 或者 CIGS) 太阳电池。

当前正在发展的太阳电池技术包括:

- 1) 三 - 五族半导体多结叠层太阳电池;
- 2) 染料敏化太阳电池;
- 3) 钙钛矿太阳电池;
- 4) 有机太阳电池;
- 5) 薄膜铜锌锡硫硒 ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 或者 CZTSS) 太阳电池;
- 6) 砷化镓 (GaAs) 单结太阳电池。

单晶硅太阳电池的效率已经达到了 25%, 而多晶硅太阳电池的效率为 20.4%。所有太阳电池技术的转换效率纪录 44.4% 是由一种三结叠层电池保持的。这个电池是由铟镓砷 ($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$)、砷化镓和铟镓磷 ($\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{P}$) 三层 p - n 结堆积而成。每个结都具有不同的能带负责吸收太阳光谱一个特定部分的光。这个转换效率是在 302 个太阳的聚光器下测量的。有意思的是, 对于三 - 五族叠层电池, 在太阳光聚光器下从 1 个太阳到 300 个以上的太阳其效率从大约 37% 增加到超过 44%, 绝对转换效率增加了 6% ~ 7%。聚光带来的效率提升在晶体硅太阳电池中则不那么引人注目, 在太阳光聚光器下从 1 个太阳到大约 100 个太阳其效率从 25% 增加到不足 28%, 绝对转换效率增加了 2% ~ 3%。

除了晶体硅之外, 还有几种薄膜太阳电池技术已经产业化, 包括非晶或者微晶硅以及两种金属硫化化合物——碲化镉和铜铟镓硒。它们的转换效率纪录分别是铜铟镓硒 20.4%、碲化镉 19.6% 和薄膜硅 13.4%。在图 2.1 中也包括了染料敏化太阳电池、钙钛矿太阳电池、有机太阳电池和铜锌锡硫硒等几种正在发展的太阳电池技术。它们的转换效率大都处于 7% ~ 11% 之间, 不过有一个例外。在短短几年时间里, 钙钛矿太阳电池以 14.1% 的转换效率突出重围^[7], 其发展步伐远快于其他正在发展的薄膜太阳电池技术。

虽然这些实验室太阳电池在多年研究中积累的转换效率提升引人注目, 但产业化电池的转换效率通常是这些实验室效率的三分之二左右。产业化电池的尺寸通常远远大于实验室电池, 两者转换效率的差距部分是由于在材料和工艺中的不均匀性造成的。实验室电池的尺寸通常是几个平方厘米。产业化的多晶硅太阳电池是采用 $156 \times 156 \text{mm}^2$ 的硅片制造的, 而产业化的薄膜电池可以更大。另一个原因是, 实验室电池可以用更为复杂因而也更昂贵的工艺制造, 而产业化电池必须在工艺成本和电池效率之间权衡。比如: 实验室电池的制作可以采用蒸发和溅射沉积等基于真空技术的金属电极制作技术, 而在产业化电池中就比较少见。

在从电池到组件的过程中也有 1% ~ 2% 的绝对效率损失。组件中的效率损失也来自几个因素的影响。其中之一是来自前板玻璃和层压材料 [通常是乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 (EVA)] 的吸收和反射等光学损失。虽然组件中只使用效率相近的

匹配电池，转换效率的小差异也会导致不匹配损失。在组件内部相互的连接中也存在着电阻损失。总的来说，单晶硅组件可以达到超过 20% 的转换效率，多晶硅和铜钢镓硒组件大约为 15%，碲化镉组件大约为 13%，薄膜硅组件大约为 10%。

2.2 成本

成本是太阳能光伏大规模应用最广为人知的瓶颈。太阳能电力的成本随许多因素的影响变化很大，比如所安装系统的规模，系统越大单位成本越低。由于太阳能光伏的目标是实现太瓦级应用，我们将聚焦于现在最大的兆瓦级峰值（兆峰瓦，MW_p）的规模系统的成本。几个千瓦峰值（kW_p）的小型住宅屋顶电站系统以美元每峰瓦（美元/W_p）计的成本可以达到大型系统的 2 倍。系统规模的第三类是在数十到数百千瓦峰值的商用系统。表 2.1 列出了现在太阳能光伏系统典型的规模。

表 2.1 今天的太阳能光伏系统的典型规模和它们预期的未来规模

分类	当前规模	未来规模
住宅系统	< 10kW _p	< 10kW _p
商用系统	10kW _p ~ 1MW _p	10kW _p ~ 1GW _p
规模电站	≥ 1MW _p	≥ 1GW _p

注：规模电站系统需要达到吉瓦级峰值才能对我们未来的能源系统产生明显的贡献。

计算太阳能电力的成本有多种方法。对于太阳电池和组件的制造商来说，最方便的方法是按照组件每峰瓦多少美元的售价来计算。在 2012 年，晶体硅和薄膜碲化镉组件的价格大约是 0.85 美元/W_p。这个价格与 2011 年的大约 1.5 美元/W_p相比有了明显的降低。一种更好的计算太阳能光伏前置成本的方法是仍然以美元/W_p 为单位计算安装完的系统成本，这包括了太阳能组件的成本和安装成本。安装费用包括安装材料（支架和电缆）、逆变器、劳动力、许可费用、融资费用和安装者的支出（管理费、税、广告费用和利润）。这些费用，特别是非硬件的成本，随地域的变化非常大且非常难以总结。在 2012 年，大型电站系统的安装成本平均大约为 2.5 美元/W_p。对于电力公司或者消费者来说，太阳能光伏的平准化电力成本（Levelized Cost of Electricity, LCOE）更为重要，它的定义是：

$$LCOE(\text{美分/kWh}) = \text{寿命周期总成本} / \text{寿命周期电力总输出}$$

寿命期成本不仅包括太阳能系统的安装成本，还包括其运行及维护成本。这种方法有利于对比太阳能电力与其他电力来源如煤、石油、天然气、水力、核能或风力发电的成本。太阳能光伏系统无需燃料和固定劳动力，因此具有低运行及维护成本的优点。但组件长时间积累的灰尘会降低电力输出，因此需要临时工进

行组件的维护及清理。表 2.2 对比了不同的成本计算方法。

表 2.2 中的第二种方法，系统安装成本，可用于对比不同发电技术的前期成本。2012 年，规模太阳能发电系统约为 3.3 美元/W_p。太阳能发电系统在夜间没有发电量，在早晨和傍晚的发电量极少。太阳能发电与当地太阳光强度、气候、空气质量和地形有关，时均电力输出介于峰值输出的 10% ~ 20% 之间。为了对比，太阳能发电系统安装成本需要从美元/W_p 转化为美元/W。一个时均电力输出为 10% ~ 20% 峰值输出的太阳能发电系统 3 美元/W_p 相当于 15 ~ 30 美元/W，比核电站或燃煤发电站的前期成本要高出好几倍。

表 2.2 太阳能光伏的三种成本计算方法对比

方法	单位	优点	缺点
太阳组件成本	美元/W _p	一种计算组件成本的简单方法	不能计算安装、运行及维护成本
系统安装成本	美元/W _p	一种计算预支成本的好方法	不能计算运行及维护成本
平准化电力成本	美分/kWh	一种对比其他电力来源的好方法	很难估计未来劳动力及燃料来源成本

注：每种方法都有其优缺点，但最终太阳能电力的平准化成本不得不与其他电力来源相竞争。

图 2.2 给出了太阳能组件在 2005 ~ 2012 年间的年均出厂价格^[8]。图 2.3 显示了 1998 ~ 2012 年间美国住宅（<10kW_p）及商用（>100kW_p）太阳能发电系统安装成本^[9]。组件价格从 2005 年的 3.8 美元/W_p 到 2012 年的 0.85 美元/W_p 下降了 4 倍。与此同时，安装完成的住宅发电系统成本从 2005 年的 8.8 美元/W_p 到

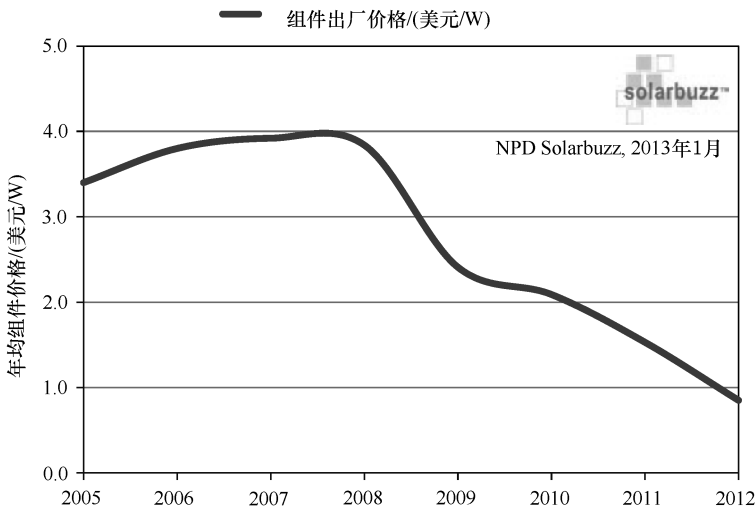


图 2.2 2005 ~ 2012 年间太阳能组件的年均出厂价格^[8]。经 NPD Solarbuzz 许可转载。2005 ~ 2012 年间组件价格下降 4 倍。2005 ~ 2008 年间的价格反弹是由于组件的高需求量及有限的产量

2012 年的 5.3 美元/W_p 下降了 1.7 倍，说明太阳能发电系统的安装成本下降速度相对缓慢得多。在 2005 ~ 2008 年间有短暂的价格反弹。当时石油价格飞涨，导致了对太阳能组件的高需求量。而太阳电池产业的扩张速度赶不上组件的市场需求量，导致太阳能组件价格上涨。

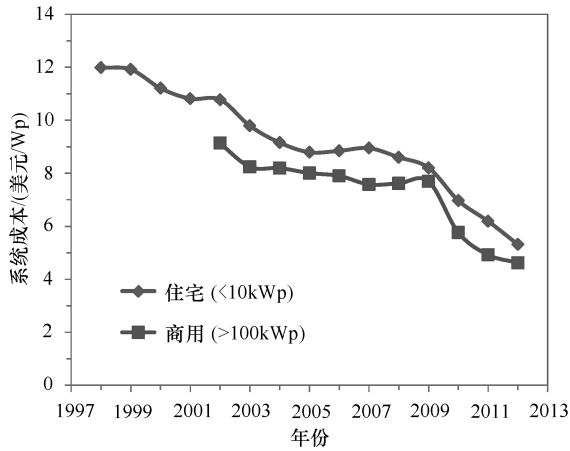


图 2.3 1998 ~ 2012 年间美国安装完成的住宅（ <10kW_p）及商用（ >100kW_p）太阳能发电系统成本^[9]。住宅太阳能发电系统成本从 2005 年的 8.8 美元/W_p 下降到 2012 年的 5.3 美元/W_p

图 2.4 所示为 2007 ~ 2012 年间美国规模太阳能发电系统安装容量加权平

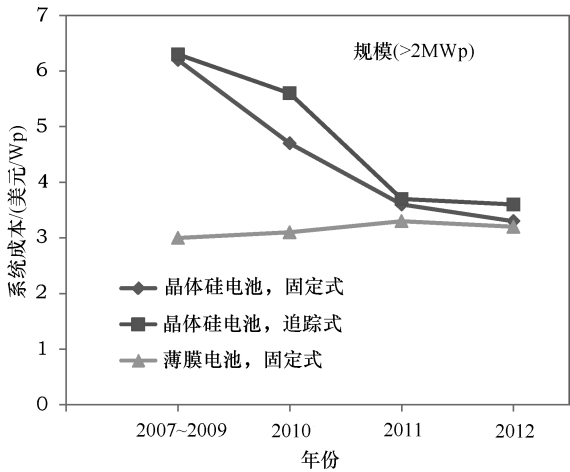


图 2.4 2007 ~ 2012 年间美国规模太阳能发电系统安装容量加权平均成本^[9]。

由于少量的规模发电系统，2007 ~ 2009 年间的系统成本得以合并计算。

2012 年的规模发电系统成本大约为 3.3 美元/W_p

均成本^[9]。在2007~2009年间仅有11个规模发电系统，安装数量并不多。因此，计算了这11个规模发电系统的容量加权成本。图中显示2010年有18个安装完成的系统，2011年有53个系统，2012年有106个安装系统。规模硅基太阳能发电系统占有市场的90%，其成本从2007~2009年间的6.25美元/W_p下降到2012年的3.4美元/W_p。对比图2.3和图2.4可以发现规模经济对太阳能发电系统的作用是非常明显的。其中，2012年住宅发电系统（小于10kW_p）成本为5.3美元/W_p；相比之下，每个规模发电系统（大于1MW_p）成本为3.3美元/W_p。

太阳能发电系统的成本分解值得讨论，如图2.5所示^[10]。2012年硅片约占整个组件成本的40%，贡献最大。电池制造约占组件成本的25%，组件制造约占另外的35%。2008年，因多晶硅短缺而价格飙升，使其成为组件成本的更大组成部分，占组件成本的50%~60%。2012年，太阳能组件的价格约为0.85美元/W_p，而规模太阳能发电系统的成本约为3.3美元/W_p。太阳能发电系统安装成本中组件占26%，安装占74%。

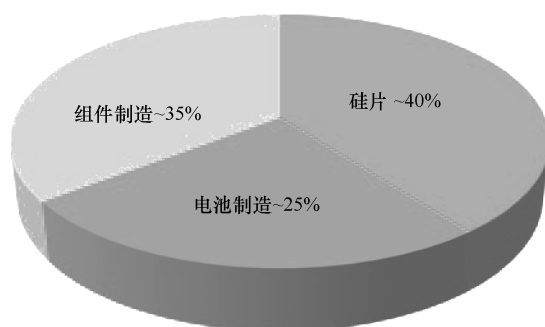


图 2.5 2012 年太阳能组件成本解析^[10]。硅片约占组件成本的 40%，电池制造约占 25%，组件制造约占 35%。2012 年组件价格为 0.85 美元/W_p，规模发电系统成本为 3.3 美元/W_p，因此太阳能发电系统的成本组件占 26%，安装占 74%

太阳电池产业的成本意识突出。这与半导体产业形成鲜明对比。虽然两者用同一种半导体硅，但是性能却在推动半导体产业发展中起重要作用。特别用于太阳电池的材料、工艺和设备可以说明这一现象。其中一个例子就是多晶硅铸造生长的定向凝固过程替代单晶硅铸造的直拉过程。定向凝固约需 15kWh/kg 的用电（意思是每生产 1kg 的硅需要 15kWh 的电量），相比于直拉过程所需的 100kWh/kg 电力，用电成本减少 85%。多晶硅太阳电池效率虽低于单晶硅电池，但产业愿意牺牲一点效率而谋取较大的经济收益。另外一个例子就是金属丝网印刷，即把银和铝印刷于硅电池上作为前电极和背电极。相比之下，几乎所有效率纪录的硅电池中金属一般通过真空技术沉积，比如蒸镀、溅射或光刻。产业界通常愿意

牺牲效率来降低成本。

为了提高太阳电池的效率，全世界都在寻求创新性的方法。记住这一点很重要：效率的提升常伴随着额外的成本，因此需要采用一种经济有效的方式进行。比如，我们假设一项新的技术承诺可以将电池效率从 15% 提升到 18%，也就是说有相对 20% 的效率提升。以当前组件价格 1 美元/W_p 来算，如果要保持成本在美元/W_p 基础上的平衡，这项新技术产生的额外成本就不能超过 1 美元/W_p 的 20%，也就是 20 美分/W_p。换句话说，在新的技术条件下，原来 100W_p 的组件输出现在可以输出 120W_p，按照当前的组件价格 1 美元/W_p 来算，组件出售价格可提升到 120 美元：

$$120 \text{ 美元} = 1 \text{ 美元/W}_p \times 120W_p$$

事实上，为了鼓励电池和组件生产商采纳这项新技术，额外的成本通常都不得不低于 20 美分/W_p。

2.3 市场

自从 2005 年最近的一轮油价上涨开始，太阳电池产业已经经历了显著成长的过程，年均增长 50%。2004 年原油价格约 30 美元/桶，到 2008 年暴涨到约 140 美元/桶。石油价格的上涨引起了公众对我们所面临的巨大能源挑战的关注，也引起太阳电池产业的快速发展。然而，当前基于化石燃料的能源产业规模是巨大的，太阳电池产业则是从零开始。今天太阳能发电为我们的能源结构做出的贡献是微不足道的，提供的电量占全球电力容量的 0.3%。太阳能发电产业将需要数十年的快速成长来成为我们生活中的一种主要能量来源。

图 2.6 给出了 2000 ~ 2012 年间全球每年及累计太阳能光伏安装量^[11]。2012 年，太阳能组件的年安装量刚过 30GW_p，而累计安装总量达到 100GW_p。2012 年约 70% 的累计安装量和约 55% 的年安装量都在欧洲地区。据美国能源信息管理局统计，全球电力容量在 2010 年刚超过 5TW。比较太阳能光伏电力容量和全球电力容量，结果是很有启发性的。100GW_p 的太阳能光伏系统能提供 10 ~ 20GW 的时均输出量，约占全球电力容量的 0.3%。在未来的许多年里，太阳能电力将会持续作为一种微不足道的能量来源。

图 2.6 从年安装量数据计算了太阳电池产业的同比增长率。由于该产业处于初始阶段，它的成长经历巨大的起起伏伏。2000 ~ 2012 年间的同比增长率最高为 160%，最低为 2%，平均 50%。假设未来成长过程中没有根本性的障碍，在年均增长率 40% 的情况下，太阳能光伏容量在 15 年内可达到 10TW_p，占当时电力容量约 30%。然而，在本书的后面我们将讨论到，未来太阳电池产业的发展

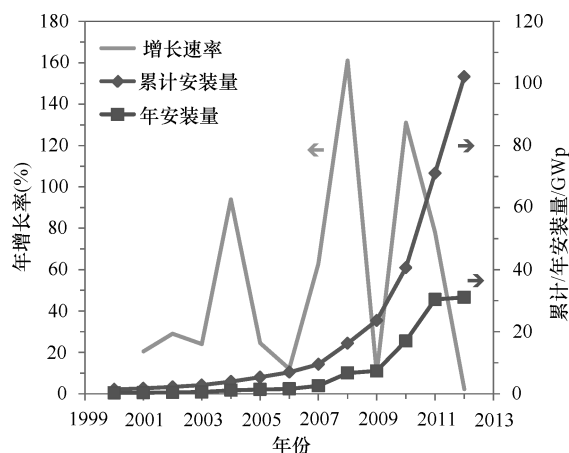


图 2.6 2000 ~ 2012 年间太阳能光伏、全球累计和年安装量^[11]。2012 年安装量刚超过 30GWp，累计安装量超过 100GWp。同比增长率由年安装量数据算得

将很可能会受到多种绊脚石和瓶颈的约束，比如，太阳能电力的大规模存储，大批量寿命终点太阳能组件的回收，以及包括原材料和电力等自然资源的可获取性。在本书中，由于电力大部分是由供应有限的自然资源，如煤、石油、天然气、核裂变、水力及风能所产生的，因此也被视为自然资源。另一方面，即使没有这些绊脚石和瓶颈，随着太阳能电池产业的扩大，其发展速度自然而然也会减缓。

在图 2.1 中的所有太阳能电池技术中，晶体硅太阳能电池，包括多晶和单晶，在 2012 年太阳能电池产业市场约 89%（见图 2.7）。碲化镉太阳能电池约 6% 的市场占有率是市场第二领导者。薄膜硅太阳能电池，非晶或微晶，占市场份额近 4%，铜铟镓硒太阳能电池稍微超过 1%。有趣的是，三-五族化合物三结叠层太阳能电池即使已经准备好产业化，且电池的效率达到 44.4%，但其几乎没有市场占有率。这是由于三结叠层太阳能电池过于昂贵，这更能说明太阳能电池产业成本驱动的本质。它们主要用于空间及军事等性能是决定性因素的场合。

碲化镉太阳能电池的市场份额尤其值得注意。2005 年约有 1.5% 的市场，在 4 年之内扩张并于 2009 年超过了 10%。当我们考虑整个太阳能电池产业从 2005 年安装 5.36GWp 到 2009 年 23.6GWp 的飞速成长时，碲化镉太阳能电池的发展留下的印象更为深刻。当整个太阳能电池产业在 2005 ~ 2009 这 4 年间的成长多于 4 倍时，碲化镉组件的产量增长在同一时间段超过 25 倍。自 2009 年碲化镉组件市场占有率持续降低，这个趋势预期将在太阳能电池产业持续快速增长的时期一直持续。本书将解释碲化镉技术市场占有率中变小的背后原因。

让我们现在研究太阳能光伏未来的市场机会。全球能源需求预计到 2050 年

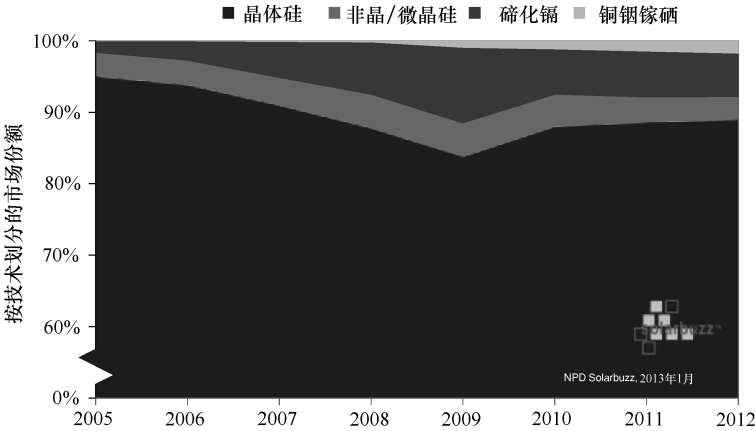


图 2.7 2005 ~ 2012 年间，不同太阳能电池技术的历史市场占有率^[8]。
由 NPD Solarbuzz 授权翻印。2012 年晶体硅太阳能电池占太阳能电池产业约 89% 的市场。碲化镉约占 6% 的市场，排名第二。薄膜硅的市场占有率接近 4%，铜铟镓硒稍微超过 1%

达到 30TW，到 2100 年达到 46TW^[13]。这些未来的能源需求将不得不大量地应用清洁能源。所需求的清洁能源量取决于对大气中二氧化碳浓度的目标。如果目标是 750 ppm，图 1.1 表明到 2050 年需要大约 11TW 清洁能源，到 2100 年需要大约 30TW 清洁能源，大约分别是 2050 年总能源需求的 37% 和 2100 年的 65%。太阳能光伏是为数不多的几个无碳排放且已具备大规模产业化应用条件的能源来源之一。如果需要太阳能光伏稳定大气中二氧化碳的浓度，它将不得不为我们未来的能源需求提供一个不小的比例，至少 10%。表 2.3 给出了未来能源结构中来自太阳能光伏的不同比例的几种情形。根据组件的时均输出量，到 2050 年 30% 能源来自太阳能光伏所需的安装量在 46 ~ 92TW_p 之间。2100 年 30% 能源来自太阳能光伏所需的安装量在 69 ~ 138TW_p 之间。与 2012 年 100GW_p 的累计安装水平相比，到 2050 年太阳能光伏容量将不得不至少扩大 500 倍，而且到 2100 年将不得不扩大大约 1000 倍。对于太阳能光伏，其潜力和差距都是巨大的。

表 2.3 未来能源结构中太阳能光伏系统的不同贡献所需的安装量

贡献率（%）	2050 年(30TW)/TW _p	2100 年(46TW)/TW _p
10	15 ~ 30	23 ~ 46
20	30 ~ 60	46 ~ 92
30	45 ~ 90	69 ~ 138
40	60 ~ 120	92 ~ 184
50	75 ~ 150	115 ~ 230

注：需要数十到数百太峰瓦的太阳能光伏才能成为未来能量的重要来源之一。

比如说,为了到2050年能安装60TW_p的太阳能组件,太阳能发电系统的规模将不得不显著增加。目前最大的规模光伏系统是几兆峰瓦(见表2.1)。如果每个太阳能发电系统是1MW_p,为了达到60TW_p的安装总量,我们将不得不安装60 000 000个太阳能发电系统,也就是说从现在起到2050年,每天需要安装约4500个1MW_p的太阳能发电系统。表2.1说明未来规模太阳能发电系统的大小每个至少要有1GW_p。在小型家用和商用太阳能发电系统的补充,从现在到2050年,每天需安装3~4个1GW_p容量的太阳能发电系统以实现2050年60TW_p的安装总量。

我们现在来评估所需太阳能组件的年产率。假设我们的目标是维持60TW_p的稳定安装总量。以25年的平均寿命来算,每年将有2.4TW_p的光伏组件完成它们的寿命周期并需要更换,也就是说维持60TW_p的稳定安装总量需要每年安装2.4TW_p。这是2012年30GW_p安装量的近80倍。

虽然太阳能光伏的潜力巨大,在未来能源结构中太阳能光伏的实际角色却依赖于我们解决太瓦级太阳能光伏应用绊脚石和瓶颈的成功与否。除了成本和效率之外,太瓦级太阳能光伏的绊脚石还包括太阳能电力的太瓦级存储,太瓦级太阳能组件的回收,以及原材料和电力等自然资源的可获取性。如果我们没有成功地搬掉这些绊脚石,太阳能光伏可能永远是小型的展示工程,而其他太阳能技术,如太阳能燃料或者聚光太阳能系统可能主宰我们未来的能源结构。本书将为部分太瓦级太阳能光伏的绊脚石和瓶颈提供分析,并特别聚焦于自然资源的制约。本书也将尝试判别跨越这些绊脚石和瓶颈的合理的技术途径。

参 考 文 献

1. Becquerel E (1839) Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. Comptes Rendus 9:561–567
2. Fritts CE (1883) On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use. Am J Sci 26:465–472
3. Ohl RS (1946) Light-sensitive electric device. U.S. Patent no. 2,402,662
4. Chapin DM, Fuller CS, Pearson GL (1954) A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. J Appl Phys 25:676–677
5. Zhao J, Wang A, Green MA, Ferrazza F (1998) 19.8 % efficient 'honeycomb' textured multicrystalline and 24.4 % monocrystalline silicon solar cells. Appl Phys Lett 73:1991–1993
6. U.S. National Renewable Energy Laboratory (2013) Best research-cell efficiencies. Available at http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
7. Burschka J, Pellet N, Moon S-J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin MK, Gratzel M (2013) Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. Nature 499:316–319
8. NPD Solarbuzz (2013) Marketbuzz® 2013

9. Barbose G, Darghouth N, Weaver S, Wiser R (2013) Tracking the Sun VI (U.S. Lawrence Berkeley National Laboratory, 2013). Available at <http://emp.lbl.gov/sites/all/files/lbnl-6350e.pdf>
10. Goodrich A, Hacke P, Wang Q, Soporì B, Margolis R, James TL, Woodhouse M (2013) A wafer-based monocrystalline silicon photovoltaics roadmap: utilizing known technology improvement opportunities for further reductions in manufacturing costs. *Sol Energ Mater Sol Cells* 114:110–135
11. European Photovoltaic Industry Association (2013) Global market outlook for photovoltaics 2013–2017. Available at http://www.epia.org/fileadmin/user_upload/Publications/GMO_2013_-_Final_PDF.pdf
12. U.S. Energy Information Administration (2012) International energy statistics 2012. Available at <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm>
13. Hoffert MI, Caldeira K, Jain AK, Haites EF, Harvey LDD, Potter SD, Schlesinger ME, Schneider SH, Watts RG, Wigley TML, Wuebbles DJ (1998) Energy implications of future stabilization of atmospheric CO₂ content. *Nature* 395:881–884

第 3 章 太阳能电池的物理

在这一章中我们将对太阳能电池的物理进行综述。首先开始讨论的是太阳能电池的分类。随后按照任何太阳能电池中两个必需的过程也就是光吸收和电荷分离来介绍电池的工作原理。对不同的损耗机制，包括太阳能电池的光学、复合和电阻损耗进行了讨论，并概述了其抑制方法。最后介绍了除成本和效率以外用于量化太阳能电池性能的参数。本章的读者最好具有大学水平的固体物理或器件物理知识。

3.1 太阳能电池的分类

太阳能电池吸收太阳光，产生电能。广义来说，任何太阳能电池在将太阳光转化成电的过程中，以下两个过程必须同时存在：

- 1) 光吸收把光子转换成电荷载流子，即被激发的电子和电子留下的空位；
- 2) 由内建电势差产生的电荷分离，这个内建电势差也驱动电流通过外部负载。

尽管目前有许多不同的太阳能电池技术，其中一些总结在图 2.1 中，它们的原理都无一例外地基于上述两个必需的过程。而各种电池技术之间的差别是双重的：

- 1) 它们采用的光吸收材料从无机半导体到有机半导体到可能的纳米结构半导体；
- 2) 从 $p-n$ 结到肖特基结再到两个不同的半导体之间的异质结界面，有多种方法建立内建电势差。

虽然在太阳能电池中有多种建立电势差的方法，但是今天所有的产业化太阳能电池，如晶体硅、碲化镉、薄膜硅和铜铟镓硒，均采用 $p-n$ 结来进行电荷分离。 $p-n$ 结可以是同质的，也就是 p 型和 n 型半导体使用相同的材料，也可以是异质的，也就是 p 型和 n 型采用两种不同的半导体。采用其他方法形成内建电势差的电池仅处于研究阶段，因为在性能、可靠性或价格等方面它们还没有表现出比 $p-n$ 结电池更多的优势。基于这一原因，太阳能电池最常见的分类方法是基于它们采用的光吸收材料，如图 2.1 所示。

从分类上讲，根据吸收材料的不同，太阳能电池主要分为两大类：

- 1) 无机太阳能电池，其中的光吸收材料是无机半导体。这一分类包括了目前所有的产业化太阳能电池，如晶体硅（单晶或多晶）、薄膜碲化镉、薄膜硅（非晶

或微晶)和薄膜铜铟镓硒,以及三-五族多结叠层、砷化镓单结、铜锌锡硫硒和钙钛矿太阳电池。

2) 有机太阳电池,其中的光吸收材料是有机半导体。这一分类包括了目前正在开发的有机太阳电池和染料敏化太阳电池。在染料敏化太阳电池中光吸收材料是染料分子,为有机材料。

总的来说,无机太阳电池比有机太阳电池具有更高的效率。除了最新的铜锌锡硫硒太阳电池技术,图 2.1 中的无机太阳电池的效率都在 13% ~ 40% 范围之内。而有机太阳电池的效率一般在 10% 左右。这种差距可以归因于无机半导体比有机半导体具有更为优异的电学和光学性能,这在本章中会详细讨论。

另一方面,无机太阳电池的制造中通常需要真空工艺来进行成膜、掺杂和刻蚀。例子包括在晶体硅太阳电池中采用等离子体增强化学气相沉积技术来制备氮化硅薄膜(化学计量比条件下为 Si_3N_4 , 非化学计量比条件下为 SiN_x)作为晶体硅太阳电池减反射层,在薄膜太阳电池中采用磁控溅射来沉积透明导电氧化物,在晶体硅太阳电池中采用反应离子刻蚀工艺来进行边缘绝缘处理等。

有机太阳电池的一个主要研究动机是它的大部分制造工艺可以采用基于溶液的过程,这与基于真空的工艺相比通常具有较低的成本。当与低成本的材料结合在一起时,有机太阳电池比无机太阳电池更有希望降低组件成本。采用基于溶液的工艺制造无机太阳电池应该是太阳能光伏研究的一个重要方向。其目标是降低无机太阳电池的制造成本,同时保持高效率。与薄膜硫族化合物太阳电池相比,基于溶液的制造方法对包括晶体硅和薄膜硅的硅太阳电池来说更为困难。砷化镓、铜铟镓硒、铜锌锡硫硒和几种正在开发的太阳电池在溶液制造方面有更好的机会。

由于硅的共价键较强且有方向性,用基于溶液的方法制备出硅太阳电池难度较大。硅中键长和键角都严格固定,任何原子错位将导致应变键或悬挂键,这两者都是晶体中的电学缺陷。基于以上原因,溶液法合成的硅材料的质量达不到器件的使用要求,而低温真空法如等离子体增强化学气相沉积法制备的硅,具有较多缺陷。实际上,低温真空工艺制备出来的硅材料的缺陷态密度非常高,使得材料在结构上为非晶态,且电学特性显著恶化。例如,非晶硅中的载流子迁移率通常低于 $1\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,而单晶硅的载流子迁移率则为 $450 \sim 1500\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。与此相反,离子键结合的半导体,例如金属硫化物,已经被证实能用溶液法获得优良的结晶质量。离子键是无方向性的,即由于键的库仑本质导致键角不是严格固定。离子键的灵活性允许晶格中存在少量原子错位而不会引入电学缺陷。这具有重要的意义,因为许多金属硫族化合物都已通过溶液方法合成出多晶态,且具有优良的电学特性,这使得溶液法制造高效无机太阳电池成为可能。

图 3.1 为目前商业用晶体硅太阳电池和组件的最流行的结构示意图。硅片,

单晶或多晶，为 p 型，电阻率约为 $1\Omega \cdot \text{cm}$ ，厚度在 $180 \sim 200\mu\text{m}$ 之间。硅片的正面进行磷元素扩散，形成了约为 $0.5\mu\text{m}$ 厚度的 n 型层，也就是所谓的发射极。上部的减反射层为 75nm 的 SiN_x ，前电极为 Ag 电极，背电极是铝。背电极中的铝元素扩散到硅中，形成一个重 p^+ 型区域，称为背场。在一个组件中，通常由 60 片或 72 片硅电池片串联连接起来，所以在电池中的电流匹配对于降低不匹配损失是关键。电池片、前盖板玻璃及背部盖膜，与一种热塑性材料，通常为乙烯-醋酸乙烯共聚物层压在一起。层压组件的边缘用铝框架密封起来。组件的峰值功率，也就是中午时的功率，通常在 $250 \sim 350\text{Wp}$ 之间，其电流略大于 8A ，电压在 30V 或 36V 左右。

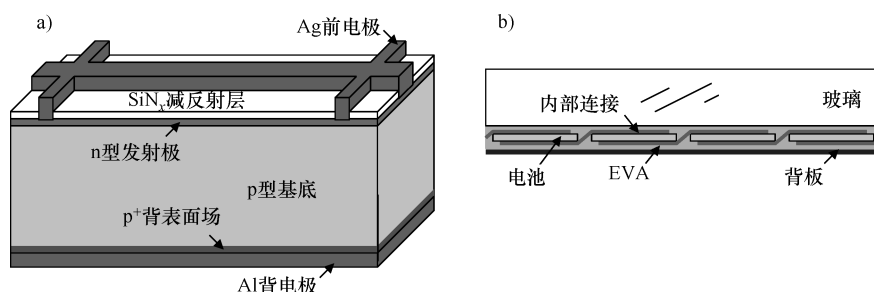


图 3.1 晶体硅太阳电池（图 a）和组件（图 b）的示意图。该图不是按比例绘制的。

光吸收主要发生在基底，而电荷分离主要通过图 a 中发射极和基底间的 p-n 结。

图 a 中没有画出表面织构；图 b 中，电池片被串联连接，封装成组件。

3.2 太阳电池的工作原理

这一部分讨论太阳电池的工作原理。作者的意图是为读者提供不同太阳电池工作的总体概述，而不是介绍某种特定的电池技术具体的物理。这一概述包括用于光吸收的半导体的主要类型，及形成内建电势差的不同方法。如此，读者可从其器件物理角度对每种电池技术的优缺点产生直觉。

3.2.1 太阳电池中的光吸收

从无机到有机的许多半导体都可以作为太阳电池中的吸收体。然而，不同的半导体其吸收机制有所不同。在无机半导体中，带间激发是光吸收的主要机制，如图 3.2a 所示。当能量 $h\nu$ 大于禁带宽度 E_g 的光子进入半导体内，有可能被吸收并从价带中激发一个电子至导带。激发电子导致在价带中留下一个电子空位，即空穴。电子和空穴都会对太阳电池的电流输出产生贡献。

如果一个光子的能量比禁带宽度稍大，其被吸收的概率则取决于无机半导体

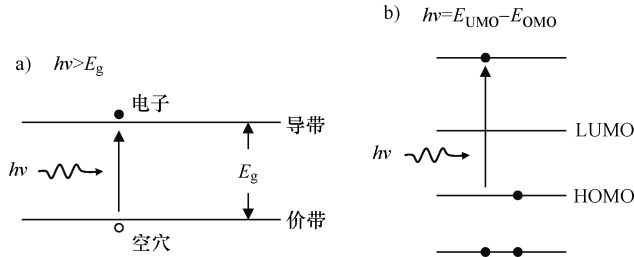


图 3.2 无机半导体（图 a）和有机分子（图 b）中的吸收机理。

图 a 中的无机半导体可以吸收能量 $h\nu$ 大于禁带宽度 E_g 的光子。

图 b 中的有机分子可以吸收能量等于未占有分子轨道和已占有分子轨道之间能量差 $E_{UMO} - E_{OMO}$ 的光子

的带隙结构，即带隙为直接的还是间接的。半导体的带隙被定义为导带的最小能量 E_c ，与价带最大能量 E_v 之间的能量差，如图 3.3 所示。对于间接带隙半导体，例如硅，导带最小值和价带最大值在动量空间中不是同一点（见图 3.3a）。由于光子不会改变激发电子的动量，在间接带隙半导体中动量守恒的吸收过程中需要声子的辅助。如图 3.3a 所示，当能量比带隙稍大的光子被处于价带顶端的电子吸收时，为使激发电子跃迁到导带最低点，通常伴随着动量的改变，这需要一个声子。声子的辅助降低了能量稍大于禁带宽度的光子的吸收概率。对于直接带隙半导体，例如碲化镉，导带最小值与价带最大值（见图 3.3b）在动量空间中位置一致。因此，光子被吸收时，其动量是守恒的。这导致光子吸收的概率比间接带隙的更高。

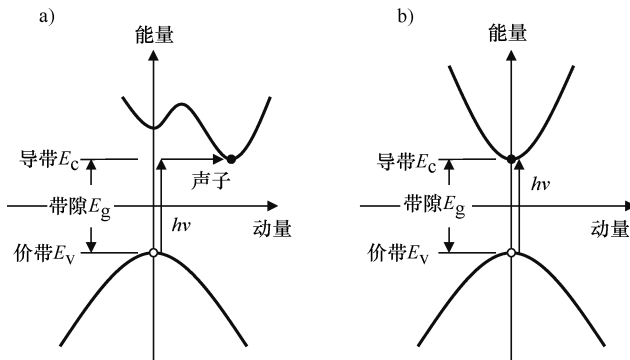


图 3.3 间接带隙半导体（图 a）和直接带隙半导体（图 b）的吸收机制。

在图 a 中，能量等于禁带宽度的光子在激发电子的过程中，需要借助于声子来改变激发电子的动能；图 b 中能量与禁带宽度相等的光子被吸收时动能总是守恒的

光子吸收概率的差异导致的结果是，对于间接带隙的半导体，若需要吸收大部分的入射光，吸收层的厚度需要达到几百微米。若需要达到同样的效果，对直接带隙半导体来说，则只需几微米即可。薄膜太阳电池主要基于直接带隙半导体，其中的半导体吸收层一般是 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 厚。目前的晶体硅太阳电池中硅片的厚度为 $180 \sim 200 \mu\text{m}$ 。薄膜太阳电池主要包括碲化镉、铜铟镓硒和薄膜硅几类。值得注意的是，晶体硅具有 1.12eV 的间接带隙，非晶硅则具有直接带隙。其禁带宽度为 1.75eV ，可以做成薄膜太阳电池。而在多结叠层太阳电池中使用的三 - 五族化合物多是直接带隙半导体，如砷化镓。

有机半导体对光子的吸收机理是激发电子从低能量占有态向高能量未占有态跃迁，如图 3.2b 所示。当一个能量等于未占有态和已占有态之间能量差的光子照射有机半导体材料，则有可能被吸收，激发电子从已占有态跃迁到非占有态，并在低能量态处产生一个空位。最低未占有态通常被称为最低未占有分子轨道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)，最高已占有态通常被称为最高已占有分子轨道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)。有机半导体中的 LUMO 和 HOMO 对应于无机半导体中的导带最低点和价带最高点。

图 3.2 中不同的吸收原理揭示了有机太阳电池效率低的一个根本原因。图 3.4 示意性地说明了直接带隙无机半导体和有机分子的吸收光谱。直接带隙无机半导体对所有能量比带隙大的光子均显示很大的吸收系数，而有机分子只能吸收由未占有态 E_{LUMO} 和已占有态 E_{HOMO} 之间的能量差确定的某些能量的光子。换句话说，无机半导体比有机分子利用的太阳光谱更宽。对于有机半导体，许多有机分子的集合拓宽了单个分子的吸收峰。尽管如此，有机半导体对太阳能的利用效率仍然低于无机半导体。

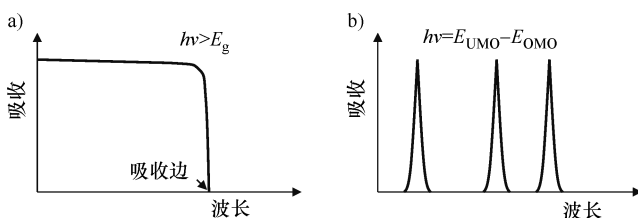


图 3.4 无机半导体和有机分子的吸收光谱。能量比带隙大的光子能被直接带隙半导体吸收，而有机分子只能吸收能量等于未占有态和已占有态之间能量差的光子

吸收的阈值，或通常被称为吸收边，在无机半导体中是由它的带隙来确定的，如图 3.4a 所示。在有机半导体中，吸收边是由 LUMO 和 HOMO 的能量差，即 $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ 来确定的。典型的陆地上太阳光谱的光子通量为 4.4×10^{17} 光子/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ (见图 1.4)。假定每个光子产生一个电子 - 空穴对，每一个光生

电荷载流子都能到达外部负载，太阳电池的最大可能的电流则是电子电荷乘以光子通量：

$$J_{\max} = 1.6 \times 10^{-19} \times 4.4 \times 10^{17} \text{ mA/cm}^2 = 70 \text{ mA/cm}^2$$

吸收边阻止了无机半导体对能量比带隙更小的光子的吸收。对于禁带宽度为 1.12eV 的晶体硅太阳电池来说，最大可能电流约为 44mA/cm²。目前最好的晶体硅太阳电池的输出电流可以超过 40mA/cm²，已足够接近最大可能电流了。显然，半导体的带隙越小，电池可能达到的最大电流则越大。

3.2.2 太阳电池中的电荷分离

目前大多数商业太阳电池仍采用 p-n 结进行电荷分离。如图 3.5a 所示，同质 p-n 结中的电势梯度驱使光生电子向 n 侧，空穴向 p 侧移动。当电池外部连接一个负载时，电势差驱动电流通过负载，即提供电力到负载。在太阳电池中若使用常规掺杂浓度，p-n 结中的电势梯度的宽度大约为微米级。在薄膜太阳电池中，电势梯度常常延伸至整个半导体吸收层。这导致光生电子和空穴对一旦产生，便能即时分离。在晶体硅太阳电池中，硅片则厚得多，为 p-n 结的结深的 100 倍左右。因此，大部分的光生载流子都是在结区外产生的。它们受到库仑引力作用而成对地在硅片内部移动，直到到达 p-n 结处被分离。在到达 p-n 结之前，电子空穴对有可能会复合，从而导致电功率输出的降低。为了减少复合损耗，采用具有良好质量、缺陷少的晶体硅材料是关键。换言之，晶体硅太阳电池比薄膜太阳电池对材料的质量要求更高。

薄膜硫族化合物太阳电池中采用的是由两种不同的半导体组成的异质 p-n 结。其中，n 型硫化镉和 p 型碲化镉或铜铟镓硒形成异质 p-n 结。硫化镉的禁带宽度为 2.42eV，比碲化镉或铜铟镓硒更大。图 3.5b 中，两个半导体具有不同的带隙。具有较小带隙的半导体为光吸收层。较大带隙的半导体负责提供电势梯度，并用作窗口层。若需达到有效的电荷分离，两个半导体之间需要适当的带隙补偿及掺杂。图 3.5b 中，较小带隙半导体是 p 型，较大带隙半导体是 n 型。导带差值 ΔE_c 小可减少电子从较小带隙半导体向较大带隙半导体移动的能量势垒。异质 p-n 结从较小带隙的半导体提取光生电子，并驱动光生空穴进入较小带隙的半导体。

尽管还没有被产业化应用，金属和无机半导体之间的肖特基结也可以在半导体内产生电势差。图 3.5c 为肖特基结的能带图，其提取光生空穴并将光生电子注入半导体中。使用时，金属层最好放置在半导体的背面，以不遮挡半导体对入射光的吸收。

有机太阳电池并不依赖于 p-n 结进行电荷分离。它们采用的是有机/无机界面或有机/有机界面，即两个不同的有机半导体之间的界面来进行电荷分离，如

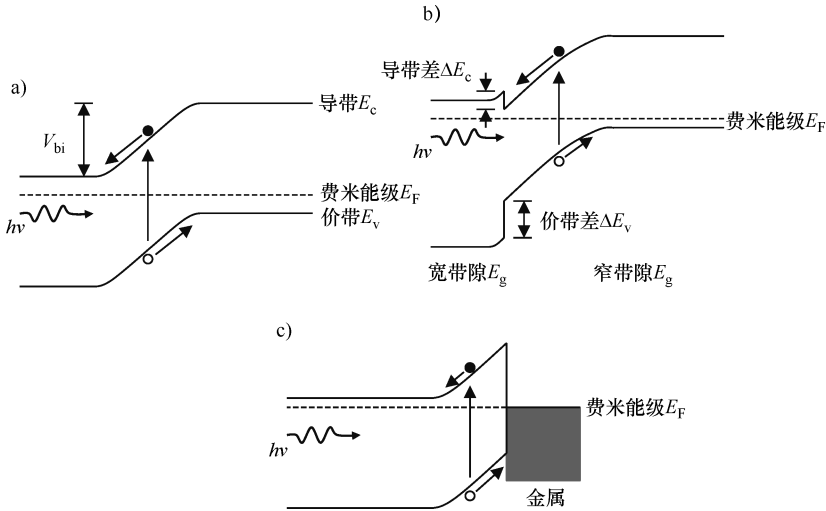


图 3.5 无机太阳电池中同质 p-n 结 (图 a)、异质 p-n 结 (图 b)、肖特基结 (图 c) 的电荷分离。硅太阳电池, 包括晶体硅和薄膜硅, 采用的是同质 p-n 结。薄膜硫化化合物太阳电池, 包括碲化镉和铜铟镓硒, 采用的是异质 p-n 结

图 3.6 所示。有机太阳电池中之所以不采用 p-n 结的原因之一是因为对有机半导体进行电学掺杂仍是个难题^[1]。另一原因是, 有机半导体内光子吸收产生束缚电子-空穴对, 称为激子。激子的分离需要十分之几电子伏特的能量。在有机太阳电池异质界面处进行能级对准便能提供有效激子分离的驱动力。图 3.6a 中, 有机半导体吸收光子, 从 HOMO 激发电子至 LUMO。无机半导体的导带最小值需要比有机半导体的 LUMO 低十分之几电子伏特, 以提取激发电子到无机半导体进行电荷分离。而有机半导体的 HOMO 需要高于无机半导体的价带最大值, 以防止无机半导体中价带电子落入空的 HOMO。染料敏化太阳电池使用有机/无机界面进行电荷分离。

图 3.6b 中, 有机半导体 1 是光吸收层。当有机半导体 1 的 LUMO 位于有机半导体 2 的 LUMO 以上十分之几电子伏特的位置时, 光激发的电子可以从半导体 1 被注入半导体 2, 从而产生电荷分离。而有机半导体 1 的 HOMO 位置也需要位于有机半导体 2 HOMO 的上方, 从而阻止 HOMO 的电子从半导体 2 流入半导体 1。各种有机太阳电池均采用有机/有机界面来进行电荷分离。

有机太阳电池中的激子具有很短的扩散长度 (扩散长度即它们在复合之前迁移的距离), 约为纳米级别。这限制了有机吸收层的厚度也为纳米级别。尽管有机半导体的吸收系数大, 有限的吸收层厚度为有效吸收太阳光提出了一个挑战。为达到更高的效率, 有机太阳电池中的两种半导体最好制成三维纳米结构,

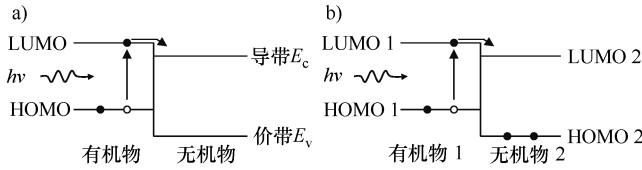


图 3.6 有机太阳能电池中有机/无机界面（图 a）和有机/有机界面（图 b）的电荷分离。

染料敏化太阳能电池采用有机/无机界面，而有机太阳能电池采用有机/有机界面。

在有机吸收层中激发的电子被另一半导体中的低能空态所提取

用于同时、有效地吸收太阳光和电荷分离。在染料敏化太阳能电池中，三维纳米结构是通过二氧化钛（ TiO_2 ）的纳米多孔薄膜实现的。在 TiO_2 薄膜的纳米孔中填充作为吸收层的染料分子。三维纳米结构在保证纳米孔的每个染料分子层的厚度为几纳米的前提下，增加了染料分子的光吸收的总有效厚度。多孔 TiO_2 膜形成了用于电荷传输的连续网络。

在无机太阳电池中，p-n 结产生用于电荷分离的电势差。无机太阳电池的最大可能电压由内建电势 V_{bi} 决定，这是跨越 p-n 结的总电势差，如图 3.5a 所示。通过增加在 p 侧和 n 侧的掺杂量，该内建电势增大。然而，无机半导体的掺杂量不能无限增加，因为它们受掺杂剂在半导体中的固溶度限制。在实际的固溶下，能达到的最大内建电势由半导体的带隙决定：

$$V_{\max} \leq V_{bi} \leq E_g/q$$

式中， $V_{\max}$ 是一个 p-n 结太阳电池的理论电压； q 是电子电荷。显然，带隙越大，电池的理论电压也越大。

本节和 3.2.1 节中的讨论涉及了合适的能带对于无机太阳电池效率最大化的重要性。最大效率意味着最大的输出功率，它是电流与电压的乘积。为了实现较大的电流输出，意味着电池的禁带宽度要小。而要获得较大的电压，更大的禁带宽度是必要的。可想而知，当我们最大化功率，存在一个与太阳光谱最匹配的最佳的禁带宽度来获得最大效率，这在许多研究中已被验证^[2,3]。最佳禁带宽度的精确值在不同的研究报道中略有变化，因为各自使用的太阳光谱有所不同，但通常约为 1.4 eV。图 3.7 为在 AM1.5 的太阳光谱（见图 1.4）下，一个单结太阳电池的理论效率随带隙的变化曲线。在禁带宽度为 1.35 eV 左右时，理论效率超过 33%。值得注意的是，禁带宽度在 1.1 ~ 1.5 eV 的范围内时，理论效率均在 32% 以上。这给我们开发出低成本、高效率的太瓦级容量的太阳电池技术提供了一些余地。

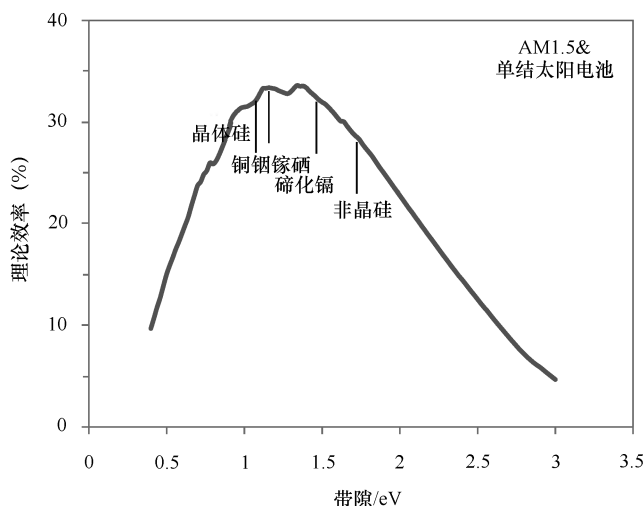


图 3.7 AM1.5 的太阳光谱（见图 1.4）下，单结太阳电池的理论效率随带隙的变化曲线。当禁带宽度为 1.1 ~ 1.5 eV 时，最大效率都在 32% 以上，其中曲线最大值超过 33%。在图中，晶体硅、碲化镉、非晶硅和铜铟镓硒太阳电池都做了标记

3.3 太阳电池中的损耗机制

图 3.7 给出了一个单结太阳电池的理论效率随禁带宽度的变化曲线。值得注意的是，在图 2.1 中没有任何一种无机太阳电池达到了其理论效率极限。对于晶体硅太阳电池，目前最高效率为 25%，即比理论效率极限低约 8%。对其他无机太阳电池均是如此，仅仅理论最大效率和实际最大效率的差值不同而已。对于太阳电池中实际效率和理论效率值之间的差异，有各种损耗机制来进行解释。这些损耗可以被最小化，但是很难想象它们中的任何一个可以用我们今天所掌握的太阳电池的器件物理知识来完全消除。在过去 30 年间，太阳电池研究的一个主要方向便是将各种损耗最小化，从而不断刷新电池的效率纪录。

太阳电池中不同的损耗机制大概分为三类：

- 1) 光学损耗：并非太阳光谱中的所有的光子都会进入太阳电池，且不是每一个进入电池的光子都会被吸收和被转化为载流子。
- 2) 复合损耗：当光子被吸收并产生载流子时，并不是每一个光生载流子都能到达外部负载。它们可以通过复合成对湮灭。
- 3) 电阻损耗：当电流通过电池中的内建电势驱动时，一部分电势被电池中的不同电阻给消耗，从而降低了传递到外部负载的功率。

用经济有效的方式将各种损耗最小化，是工程师们在推动太阳电池技术发展

中可以起到的重要作用。

3.3.1 光学损耗

太阳能电池中主要有四种光学损耗机理：

- 1) 前表面和界面处的反射损失；
- 2) 前表面和后部的的光泄漏；
- 3) 非活性层的吸收损失；
- 4) 前金属电极遮蔽引起的损失。

图 3.8 给出了晶体硅太阳电池的结构及三种光学损失。

太阳光是不同波长的电磁波的集合体，当电磁波到达两种不同折射率材料的界面处时，它的一部分被反射，并不进入第二个材料。在垂直入射时，对折射率分别为 n_1 和 n_2 的两种材料界面处的反射遵循 Fresnel 方程：

$$r = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|^2$$

从空气进入到硅界面，取 $n_{\text{air}} = 1.0$ 和 600nm 处 $n_{\text{Si}} = 3.9$ ，反射率在 35% 以上。

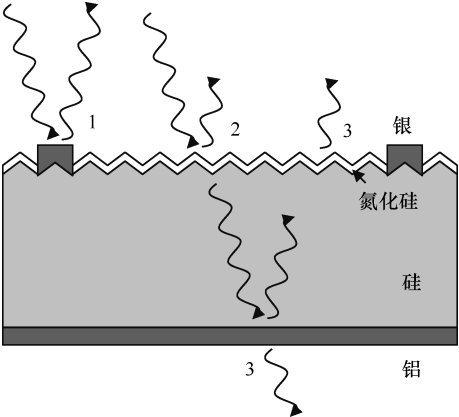


图 3.8 图 3.1 所示晶体硅太阳电池的光学结构及其光学损耗。前表面显示了织构化处理。对硅进行掺杂几乎不改变其折射率。“1”为前电极处的电极遮蔽；“2”为前表面及硅/氮化硅界面处的反射；“3”为从电池前后部泄漏的光。非活性层中的光吸收在图中没有标出

光学中的减反射技术是在两种材料中，加入一层折射率介于两者之间的光学透明膜（见图 3.9）。减反射原理是四分之一波长的相消干涉，也就是说，厚度应满足：

$$d_{\text{AR}} = \frac{\lambda}{4n_{\text{AR}}}$$

式中, n_{AR} 为减反射膜的折射率; λ 为真空中的入射波长。在太阳光谱中, 约 600nm 处强度最大, 通常被用来计算减反射膜的厚度。减反射膜的最佳折射率可由 Fresnel 方程来决定:

$$n_{AR} = \sqrt{n_1 n_2}$$

式中, n_1 和 n_2 是上下两层材料的折射率。通常太阳

电池都被封装成组件, 电池上部的材料是玻璃或 EVA, 折射率为 1.4。因此, 用 600nm 处 $n_{Si} = 3.9$ 来计算, 最优的晶体硅太阳电池减反射层的折射率约为 2.34。

在选择减反射层材料时, 其他需要考虑的因素包括禁带宽度、透光率、材料的可获取性和成本, 以及工艺的复杂性。通常, 为保证大部分的太阳光能透过, 减反射膜所需的最小带隙为 3eV。高透光率意味着能量在禁带宽度以下的光子很少被吸收。而对低于禁带宽度光子的吸收通常是由材料中的结构缺陷或杂质引起的。目前, 晶体硅太阳电池中最常用的减反射材料是氮化硅 (SiN_x), 其在 600nm 处折射率值为 2.0, 厚度为 75nm。氮化硅通常采用等离子体增强化学气相沉积方法制备, 属于真空工艺。另一可用作减反射膜的材料是二氧化钛 (TiO_2), 它在 600nm 处的折射率为 2.6, 可以用溶液法制备。二氧化钛的主要缺点在于它是一种半导体, 在电池的两个电极之间容易引起漏电。

值得注意的是, 以上提到的减反射层被设计成在特定的入射角最小化特定波长的反射。对太阳电池, 600nm 波长 (太阳光谱中强度最大处) 以及垂直入射, 这两个条件通常用于设计减反射层。太阳光谱覆盖了从 300 ~ 2500nm 宽的范围 (见图 1.4)。如果没有两轴跟踪, 入射角随着日出和日落不断变换, 且全年各不相同。因此, 图 3.9 中的减反射层的作用是有限的。

另一种常用减反射技术是表面粗糙化。这一点最适用 (100) 硅片织构来说明, 因为单晶硅各向异性的本质允许表面金字塔型织构。当 (100) 硅片浸入氢氧化钠 (NaOH) 溶液中, (111) 面的腐蚀速率比 (100) 面慢得多, 这导致晶体中 (111) 面暴露出来, 从而在硅片上形成随机大小的金字塔结构。如图 3.10 所示, 金字塔型织构能导致太阳光的二次入射从而减少表面反射。假定表面反射率为 r , 入射光强度为 I_0 , 经过第一次入射后反射的强度为 rI_0 。如果反射的太阳光能量 rI_0 , 再一次入射到表面上, 则第二次反射的强度为 r^2I_0 , 也就是等效表面反

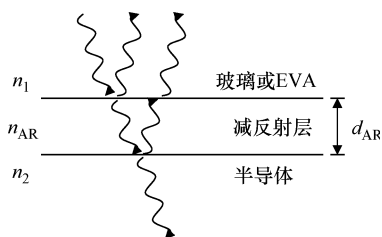


图 3.9 太阳电池上单层减反射膜的示意图。

在太阳电池组件中, 减反射层被夹在半导体吸收层和玻璃或 EVA 中间。其优化的厚度是所感兴趣波长的 1/4, 优化的折射率是上下两层材料折射率的几何平均数

射率为 r^2 。对于暴露在空气中的硅片，在表面织构化之前反射率为 35%，织构化之后则降低为 12%。目前的晶体硅太阳能电池中，在制绒的硅片表面往往再沉积上一层氮化硅减反射层，这两种技术的结合可以将特定波长的特定入射角下的反射值降低至接近于零。

这种金字塔型制绒技术仅限于单晶硅，因为它依赖于单晶的各向异性本质。对晶粒随机取向的多晶硅则不适用。同样，它也不适用于微晶和非晶材料。研究人员针对多晶硅、碲化镉、薄膜硅和铜铟镓硒开发了更多种复杂的表面织构化技术。有些在产业化的太阳电池中被使用，有些没有，因为它们的成本效益还没有得到证实。

光泄漏是由电池陷光性差导致的，即一部分进入电池中的太阳光从前或后表面逃逸出来了。光从电池前表面到背面若只走过单程，则不是所有的光子都被吸收。尤其是对硅这种间接带隙、吸收系数小的半导体来说更是这样。理想条件下，太阳电池应该像一个光学腔，即电池的前和后表面应该像完美的镜子一样（对入射光来说，前表面应该具有完美的减反效果）。一旦太阳光进入到电池中，它会在前和后表面来回振荡，直至完全吸收。对于大多数晶体硅太阳电池，其背表面被金属覆盖，如铝，这里铝起到一个适当的反射器作用（见图 3.8）。

前表面反射器不可能是金属，因为它会阻止入射的太阳光。当光从电池背面被反射，并从背面到达电池的正面，即它是从高折射率的半导体层进入低折射率的减反射层。这种反向的折射率变化其作用类似于全内反射镜。图 3.11 给出了全内反射发生时的入射角临界值：

$$\theta_c = \arcsin \frac{n_{AR}}{n_{Si}}$$

当入射光以临界角入射时，反射光沿着界面传播，不进入减反射层。当入射角大于临界角时，所有的光被镜面反射回半导体。这意味着，仅仅是入射角比临界角小的光能有机会从前表面逃逸。对于氮化硅/硅（ SiN_x/Si ）结构，临界入射角约为 31° 。

当晶体硅太阳电池封装成组件时，电池前部的非活性层包括玻璃、EVA 和氮化硅（见图 3.1b）。EVA 是一种具有高透光率且价格低廉的聚合物。太阳电

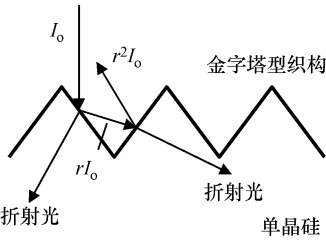


图 3.10 单晶硅太阳电池上表面金字塔型织构的减反射。第一次入射后的反射光由于金字塔型织构，再次入射到电池表面。第一次入射后的反射强度为 rI_0 ，其中 I_0 为入射光强度， r 为表面反射率。经过第二次反射后的反射光强度为 r^2I_0 。

池组件封装需要透过率在 90% 以上的低铁玻璃，因为铁元素会导致显著的低于带隙吸收。对薄膜太阳电池组件来说，电池正面的非活性层也包括低铁玻璃和 EVA，而氮化硅层被一层透明导电氧化物所替代。透明导电氧化物层既作为减反射层，同时也是电池中的两个电极之一。氧化钢锡（ITO）在所有透明导电氧化物中，就透光率和电阻方面比较而言，具有最佳的性能。氟掺杂的氧化锡、铝掺杂的氧化锌也被用在薄膜太阳电池中，尽管它们的性能仍然不如 ITO。

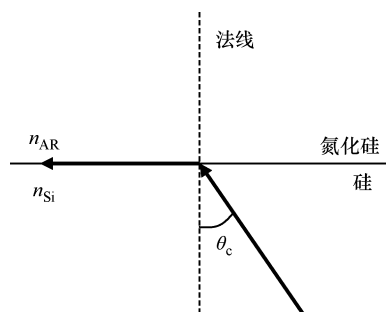


图 3.11 全内反射的临界条件。当光由高折射率材料进入低折射率材料时，存在一个临界入射角。大于这个临界角的所有光线会被镜面反射，没有光进入低折射率的材料。在临界角度，反射光沿两种材料的界面传播

电池正面的金属电极被设计成手指形状以便太阳光能通过。目前的晶体硅太阳电池中，正面金属电极的覆盖率在 5% ~ 10% 之间，换算成绝对电池效率的损失约为 1%。简单地将金属电极的宽度减少可以降低遮蔽损失，但会导致金属电极中的电阻损耗增大。一个有效的解决方法是将两个电极都放在电池的背面，以避免遮蔽损失。基于此，研究人员开发出一种相互交叉的插指状背接触（Interdigitated Back Contact, IBC）电池，其中电池的两个电极被放置在背面。该结构产业化电池的最高效率是 24.2%，仅仅略低于实验室电池 25.0% 的最高纪录。

3.3.2 复合损耗

每个被吸收的光子在吸收层中都会激发产生一对电子和空穴。它们必须被分离并由它们各自的电极提取出来，以产生电力输出。复合是指在到达各自相应的电极前，被激发的电子落回到空穴位置。无机半导体相较于有机半导体其复合机制理解更深入。在无机半导体中，有几种复合途径，如图 3.12 所示。

1) 能带到能带的复合：在导带的电子直接与价带的空穴进行复合，从而导致电子-空穴对的湮灭。

2) 通过缺陷的复合：一个电子（或空穴）首先落入到半导体禁带中的缺陷态处，然后与一个空穴（或电子）复合。

3) 俄歇复合：当电子和空穴复合时，所释放的能量激发另一个电子（或空穴）到一个更高的能量状态。

当在导带中的电子直接与在价带中的空穴复合时，它释放的能量等于半导体

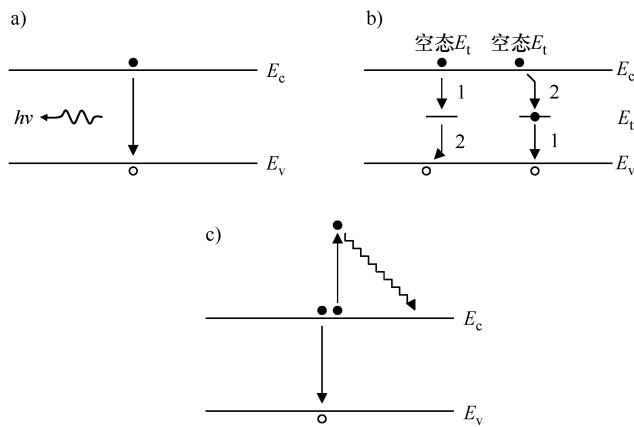


图 3.12 无机半导体的复合途径。(左) 电子落入禁带中未占有缺陷态，再与一个空穴复合，或者 (右) 空穴与一个占有的缺陷态复合，然后电子落入缺陷态中
a) 能带到能带的复合 b) 通过缺陷的复合 c) 俄歇复合

的禁带宽度 (见图 3.12a)。这种能带间的复合对于直接带隙半导体，例如碲化镉比较普遍。直接带隙不仅增加了从价带到导带吸收光子激发电子的机会，同时也增加了反向过程的概率，即导带的电子与价带空穴的复合概率。这是因为在直接带隙半导体中，电子-空穴对的复合以及随之产生光子的过程，始终保持系统动量的守恒。在间接带隙半导体中，例如硅，导带能量最小处的电子与价带能量最大处的空穴具有不同的动能 (见图 3.3a)。能带间的复合，需要一个声子的参与才能达到动量守恒。因此，这会降低间接带隙半导体中能带间的复合概率。结果是：光生载流子的寿命，也就是其产生到复合的时间，在质量好的硅片中相对较长，可以达到毫秒级。而在直接带隙半导体中，光生载流子的寿命一般都是在纳秒级或者更短。

无机半导体晶体的各种结构缺陷经常在带隙中间引入新的电子态 (见图 3.12b)。这些缺陷态，通常称为陷阱态 E_t ，可以充当复合的中间站。带隙中的陷阱态可以是占据或未占据态。如遇未占据陷阱态，导带的电子可以先落入其中，将其变成一个占据态。这一占据态可与价带中的空穴进行复合。如果一个陷阱态被占据了，那么它必须首先与价带中的空穴进行复合，变成未占据态，再与导带中的电子进行复合。晶体中的结构缺陷包括：

- 1) 点缺陷，如杂质原子、空位和间隙原子；
- 2) 一维缺陷，如位错和位错环；
- 3) 二维缺陷，如晶体表面和晶界；
- 4) 三维缺陷，如沉淀。

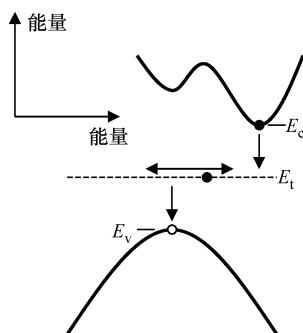


图 3.13 间接带隙半导体中通过缺陷态的复合。在缺陷态 E_t 中电子的动量在很大程度上是不确定的。这由缺陷态宽度来表示。当电子从导带落入缺陷态，并进一步与价带中的空穴进行复合时，其动量总是守恒的，不需要任何声子

虽然在直接带隙半导体中存在通过缺陷态进行的复合，对于间接带隙半导体如硅，这种复合更为重要。低维缺陷中的电子（或空穴）在空间上是局域的。根据量子物理学的测不准原理，低维缺陷的动量在很大程度上是不确定的。这将大大增加在间接带隙半导体中的复合概率，如图 3.13 所示。当一间接带隙半导体中的电子落入到在空间上局域的缺陷态时，不需要声子的参与。当电子进一步与价带中的空穴复合时，仍遵循动量守恒不需要声子。若电子与空穴在初始时具有不同的动量，它们通过缺陷态进行的复合不需要声子的参与。因此，对无机半导体而言，最大限度地减少缺陷密度对增加光生载流子的寿命和扩散长度是至关重要的。良好品质的晶体有助于提高光生载流子到达各自对应的电极的概率，从而提高电池的效率。

有几种缺陷被公认为是导致晶体硅太阳能电池载流子复合的原因。表面态是其中的一种。表面原子具有不饱和的悬挂键。它们在硅的带隙内引入表面态，从而导致表面的复合。表面钝化是一个特指用于降低表面复合技术的术语。表面钝化有多种机制，其中一个常见的机制是采用一层介电层材料或者宽禁带半导体来终止表面的悬挂键。这种机制的一个很好的例子是在硅表面热氧化而形成二氧化硅（ SiO_2 ）层，它有效地消除了 n 型和 p 型硅的表面态。在带有本征薄层的异质结（Heterojunction with Intrinsic Thin-layer, HIT）太阳能电池中，通常用禁带宽度为 1.75eV 的非晶硅来钝化异质结中的 p 型和 n 型硅。商业 HIT 太阳能电池的效率纪录是 24.7%（见图 2.1）。在产业化的晶体硅太阳能电池中，通常是采用氢化氮化硅来作为钝化层材料，如图 3.1a 所示，虽然不太有效。氮化硅层同时起到减反和表面钝化的作用，但只对 n 型硅有钝化作用。所有这些方法都是对硅表面的悬挂键进行不同程度的饱和。

阐明不同能量的光子在晶体硅太阳能电池中的吸收位置是有趣的。如图 3.3a

所示，硅对能量比带隙稍大一点的光子的吸收系数小，而对能量远高于带隙的光子的吸收系数则大很多。高能光子可以激发电子从价带到导带第二最小值而无需声子辅助。具有大吸收系数的高能光子的吸收更可能接近硅片的顶部，即在发射极附近（见图 3.1a），而低能量光子更易在硅片的底部吸收，即被基体吸收。当发射极或硅顶部表面的复合被抑制时，高能量光子的转换效率或电池的蓝光响应则会提高。当基体或硅片背面的复合被减少时，低能量光子的转换效率，也就是红光响应会提高。

在金属电极下，复合变得更为复杂。除了硅侧存在的悬挂键外，在金属侧的电子的波函数会延伸到硅中并在硅带隙内引入额外的电子态。它们被称为金属诱生态，会导致金属接触区下的复合。降低金属接触区的复合的常用方法是在接触区尽量排斥某一类型的载流子，即电子或空穴。这通常通过重掺杂金属接触区来实现。根据质量作用定律：

$$np = n_i^2$$

式中， n 和 p 是半导体中的电子和空穴的浓度； n_i 是半导体的本征载流子浓度。在一定温度下， n_i 对于某特定的半导体为一个固定的值。当电子的浓度由于掺杂增加，空穴浓度则降低，反之亦然。因为复合需要一个电子-空穴对，所以通过重掺杂减少一种类型的载流子，可以有效降低金属接触区域的复合。

过渡金属如铜（Cu）和铁可在硅的带隙深处中引入电子态，显著降低光生载流子的寿命。太阳能电池用的硅片中这类金属杂质的含量通常在低于 ppm 的范围，但制造过程中由于无意的污染可能会引入金属杂质。例如用于形成晶体硅太阳能电池的 p-n 结的磷扩散的传送带炉。传送带炉和石英管炉相比，其主要优点在于硅片之间掺杂的均匀性，因为在传送带炉中每片硅片会经历相同的温度历程。而在石英管炉中，沿着石英管会有温度和掺杂剂浓度的变化。管子中的温度变化是由于管子前端有室温气体进入，且从管子两头都会散热。而掺杂剂变化是由于距离注入点的远近不同消耗也不同。传送带炉需要关注的问题则是金属传送带中通常会含有金属铁和铬（Cr）。在约 900℃ 的扩散温度下，硅片与金属带的接触容易被污染上铁和铬。工业界正在开发使用陶瓷的传送系统，该系统在高温下可降低金属的污染。

当在导带中的电子直接与价带中的空穴复合时，所释放的能量（等于带隙）可以激发导带的另一电子到更高的能量状态（见图 3.12c）。被激发的电子将很快通过多个步骤进行能量释放，回落到导带的最低点。同样对于空穴来说也是如此：带间的复合可以激发空穴进入高能态，获得的能量终将被释放使之回到价带的最高点。这一过程就是俄歇复合，需要在半导体中具有非常高的电子或空穴浓度，而在太阳能电池中通常不是这样的。

有机半导体中的复合是光子吸收的逆过程，即处于激发状态的电子回退到一

个空位，同时释放出光子（见图 3.14）。在有机半导体中被激发电子的寿命很短，通常低于 1ns。因此需要在电子-空穴对的产生后，无论是通过一种有机/无机或有机/有机界面，立即将它们分离（见图 3.6）。而吸收层的厚度则被控制在几个纳米，否则光生载流子可能无法穿过较厚的吸收层到达界面。

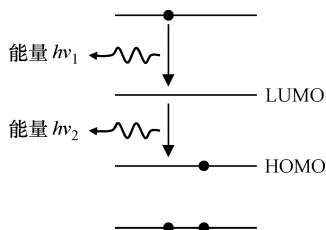


图 3.14 有机半导体中的复合。激发的电子可以回落到下面两个空位的任意一个。

该图给出了两步弛豫过程，电子首先落入最低未占有分子轨道（LUMO），然后再进一步落入最高占有分子轨道（HOMO），在此过程中发出两个光子。

激发电子也可以直接落入 HOMO 且仅发射一个光子

3.3.3 电阻损耗

图 3.15 给出了在晶体硅太阳能电池中电流的路径和方向。电流流向在基体中垂直于底面，但在发射极中平行于发射极方向。细栅线收集来自电池各个区域的电流，主栅线收集各个细栅线的电流。在电流流经的方向存在电阻，电阻会将电能转化成熟：

- 1) 背部铝/硅的接触电阻 R_1 ；
- 2) 基体电阻 R_2 ；
- 3) 发射极电阻 R_3 ；
- 4) 前部银电极/硅的接触电阻 R_4 ；
- 5) 细栅线电阻 R_5 ；
- 6) 主栅线电阻 R_6 。

电阻值正比于导体的长度，反比于导体的横截面积。如图 3.15 所示，背接触电阻 R_1 和基体电阻 R_2 相比于其他电阻要小，这是因为 R_1 和 R_2 的横截面积大，基本上是硅片的大小。这可通过一个定量分析进行验证。而其余的四个电阻，发射极电阻 R_3 、前接触电阻 R_4 、细栅线电阻 R_5 和主栅线电阻 R_6 ，往往主导着晶体硅太阳能电池中的电阻损耗。而这四个电阻中的三个，即 R_3 、 R_5 和 R_6 ，是太阳能电池设计中可调的参数。如果可能的话，电池应尽可能地设计成由这三个电阻产生的损耗是大致相同的，这样电池的效率才能最高。

主栅线和细栅线的设计中应该考虑电极带来的遮蔽效应和电阻损失的权衡效

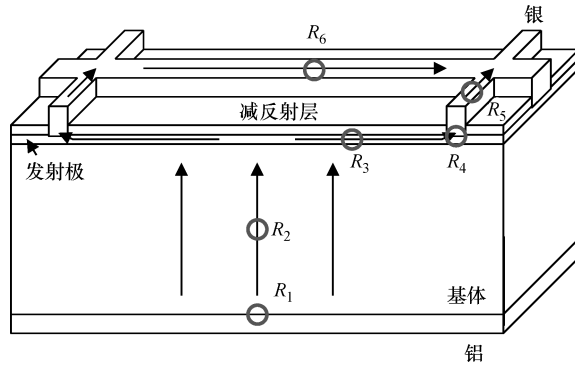


图 3.15 晶体硅太阳能电池中电流流过的路径与方向。电子流动的方向与电流方向相反。电流流向垂直于底面，但平行于发射极方向。图中，不同的电阻用圆圈标出，包括发射极电阻 R_3 、前接触电阻 R_4 、细栅线电阻 R_5 和主栅线电阻 R_6

果。一旦厚度确定了，细栅线和主栅线的宽度决定了细栅线电阻 R_5 和主栅线电阻 R_6 值。宽的栅线有助于降低电阻，但是会遮挡阳光。窄的栅线有助于降低遮蔽损失，但同时会增加电阻损失。通常，我们用来做栅线的金属是银，它在所有的金属中具有最低的电阻率，人们不可能再找到另外一种金属能具有比银更低的电阻率。正如本书第 6 章中讨论的那样，银在可以预见的未来有可能会被某种地球上高丰度的金属取代，但这些有可能作为电极的金属都比银具有更高的电阻率。

目前制作金属电极的方法是丝网印刷，其制得的银栅线一般是 $180\mu\text{m}$ 宽和 $25\mu\text{m}$ 厚，也就是说高宽比大约是 0.3。在电阻损失和遮蔽效应的权衡下一个解决的办法是增加栅线的高宽比，这样会导致相同横截面积下栅线更窄。为实现栅线的高高宽比，丝网印刷的方法已经基本上接近其极限了。另一个解决这一矛盾的办法是降低细栅线和主栅线中的孔隙。晶体硅太阳能电池中的银浆料含银纳米颗粒，经过正常的处理后会形成多孔的银层。多孔的银电极层的电阻约为银体电阻的 10 倍。新的低成本金属化技术例如电镀可以得到致密的银栅线电极。在本书第 6 章中，我们讨论了可以通过这种电镀的方法制备一些其他的金属电极，如铜或者铝来替代晶体硅中的银。第三个绕开这个矛盾的方法就是将上下电极都做在电池的背面，如上面讨论的背接触电池。

当晶体硅太阳能电池被封装成组件时，会将铜线焊接到每个电池单元的主栅线上。这将大大降低主栅线中的电阻损失。因此，细栅线损失变得更为重要。细栅线的有效电阻可表示为^[4]

$$R_5 = \frac{\rho L}{3tw}$$

式中, ρ 、 L 、 t 和 w 分别是栅线电极的电阻率、长度、厚度和宽度。需要注意的是, 细栅线的电阻率 ρ 并不是等同于而是比银体电阻率高大约 10 倍。上述公式也可以用来估算主栅线的有效电阻, 不过需要假定电流是从电池的边缘收集的, 而且没有铜条焊接在主栅线上。

对于图 3.1a 中的晶体硅太阳电池, n 型发射极的掺杂量通常为低的 10^{19} cm^{-3} , 且发射极的厚度一般为 $0.5 \mu\text{m}$ 。这一掺杂量与 p 型基体相比高得多, p 型基体的掺杂量通常在低的 10^{16} cm^{-3} 量级。在发射极处也需要对电阻损失和复合损失进行折中。发射极处的高掺杂会大大降低光生载流子的寿命和扩散长度, 从而导致高的复合损失。而增加发射极的厚度会导致高复合区域的拓宽, 使得复合损失进一步增大。为了降低复合损失, 可以通过降低发射极厚度且进行低浓度掺杂来实现。如图 3.15 所示, 降低发射极厚度会减小水平发射极电流的横截面, 低的掺杂浓度则会导致发射极电阻的增加。这两方面都会导致发射极的电阻损失增加。对于电池来说, 10^{19} cm^{-3} 的掺杂浓度和 $0.5 \mu\text{m}$ 的厚度已经是较优的参数了。

在太阳电池设计中的另一个关键参数是细栅线的间距, 这同样也需要在遮蔽损失和电阻损失之间进行折中。如图 3.15 所示, 增加细栅线之间的间距会增加发射极处的电阻损失。若减小细栅线之间的间距, 会导致电池表面排布了更多的栅线, 从而增大了遮蔽损失。如果能开发出一种经济有效的制备细栅线金属电极的方法, 适当减小栅线的宽度可以降低遮蔽损失。发射极的有效电阻可表示为^[4]

$$R_3 = \frac{\rho_e S}{6Lt_e}$$

式中, ρ_e 和 t_e 分别是发射极的电阻和厚度; S 和 L 分别是细栅线的间距和长度。

金属和半导体之间的接触电阻主要受两个因素的影响: 肖特基势垒高度和掺杂水平。受表面态影响, 半导体表面的费米能级通常位于禁带宽度的中部。半导体和任何金属之间的肖特基势垒高度, 不论其功函数, 大约为带隙的一半。实验测出, n 型和 p 型硅上各种不同的金属的肖特基势垒高度为 $0.4 \sim 0.9 \text{ eV}$, 而带隙值的一半为 0.56 eV 。因此, 目前的太阳电池中的金属/半导体接触实际上是一个具有高的掺杂水平的肖特基结, 也就是说, 它是一个准欧姆接触。高掺杂水平缩小了肖特基势垒的宽度, 使得载流子穿过肖特基势垒发生隧穿效应的概率增加。这样的准欧姆接触的电流 - 电压关系是线性的。

若金属与一个重掺杂的半导体接触, 其以 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 为单位的比接触电阻可表示为^[5]

$$R_c \sim \exp\left(\frac{4\pi\phi_B}{h} \sqrt{\frac{\epsilon_S m^*}{N}}\right)$$

式中, ϕ_B 为金属和半导体之间的肖特基势垒高度; ε_s 为半导体的介电常数; m^* 为载流子的有效质量; N 为掺杂量; h 为普朗克常数。值得注意的是, 在一个电池中, 发射极的掺杂量通常不是由接触电阻而是由复合损失或电阻损失来确定。因此, 通常并不总是通过增加掺杂量来降低接触电阻。另一方面, 降低肖特基势垒高度则是一种降低接触电阻的有效方法。这就要求在半导体表面的费米能级不存在钉扎现象, 使得肖特基势垒高度能随着金属的功函数的变化而变化^[6]。

3.4 太阳电池参数

太阳能光伏中经常被引用的两个性能参数是成本和效率。在第 2 章中我们讨论了几种计算太阳能光伏发电的成本的方法。图 2.1 为各类电池的实验室最高效率图。此外, 用于太阳电池的其他重要参数包括短路电流 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 、填充因子 FF、最大功率点电流 J_m 、最大功率点电压 V_m 、串联电阻 R_s 和并联电阻 R_{sh} 。

一个理想的 p-n 结电池的电流-电压关系由下式给出:

$$J = J_{ph} - J_s \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$$

式中, J 为电池的电流; J_{ph} 为光电流; J_s 为反向饱和电流; q 为电子电荷; V 为电压; k 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度。 J_s 表达式的变化取决于 p-n 结的结构和少数载流子的扩散长度。对于图 3.1a 中具有窄 n 型发射极和一个宽 p 型基体的电池, J_s 的表达式为

$$J_s = q \left(\frac{D_p p_{no}}{t_e} + \frac{D_n n_{po}}{L_n} \right)$$

式中, D_p 和 D_n 分别为空穴在 n 型硅及电子在 p 型硅中的扩散系数; p_{no} 和 n_{po} 分别为空穴在 n 型硅和电子在 p 型硅中的平衡浓度; L_n 分别为电子在 p 型硅中的扩散长度; t_e 为发射极的厚度。

图 3.16 示意性地说明了太阳电池的电流-电压关系, 其中定义了一些太阳电池的参数。短路电流 J_{sc} 是曲线与 y 轴的截距值, 开路电压 V_{oc} 为电流为零时的电压值, 如图 3.16 所示。

为了从太阳电池中获得最大的功率输出, 需要在图 3.16 中找到最大输出功率点。图 3.16 中不同工作点的功率是该点的电压和电流的乘积, 相当于该点定义的矩形的面积。一旦最大输出功率点确定了, 电池的效率定义为最大输出功率与入射光功率之比。图 3.16 中, 最大输出功率点标记为 P_{max} , 最大功率点的电流和电压标记为 J_m 和 V_m , 电池的填充因子定义为

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} V_{oc}} = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}}$$

它是图中阴影矩形面积 ($J_m \times V_m$) 和外部矩形面积 ($J_{sc} \times V_{oc}$) 的比值。这是太阳电池的电流 - 电压关系的矩形度的量度。电池的效率可以由 J_{sc} 、 V_{oc} 和 FF 来定义:

$$\eta = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{\text{入射太阳光功率}}$$

高效太阳电池要求高的填充因子、大的短路电流和大的开路电压。

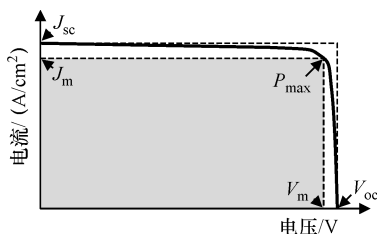


图 3.16 太阳电池的电流 - 电压曲线。效率通过最大输出功率点 P_{max} 计算。图中分别标出短路电流 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 、最大功率点电流 J_m 和最大功率点电压 V_m 。

填充因子 FF 是阴影矩形和外部矩形的面积比

对于理想的 p - n 结太阳电池, 它的参数可以从上面的电流 - 电压关系上获得。当电池处于短路状态时, 其电压为零, 导致 $J_{sc} = J_{ph}$, 即短路电流等于光电流。当电池处于开路状态时, 其电流为零, 导致

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_s} + 1 \right)$$

这些关系揭示了达到最大短路电流和最大开路电压的关键, 即最大化光电流 J_{ph} 和最小化反向饱和电流 J_s 。这就要求降低所有在 3.3.1 节讨论的光学损失, 以及所有在 3.3.2 节讨论的复合损失。

对于一个真实的、非理想的 p - n 结太阳电池, 其电流 - 电压关系由下式给出:

$$J = J_{ph} - J_s \left\{ \exp \left[\frac{q (V + JR_s)}{nkT} \right] - 1 \right\} - \frac{V + JR_s}{R_{sh}}$$

式中, R_s 和 R_{sh} 分别为电池的串联电阻和并联电阻; n 为 p - n 结的理想因子。串联电阻 R_s 是 3.3.3 节讨论的所有电阻之和。并联电阻 R_{sh} 代表的是电池两个电极之间的内部漏电流, 这可能是非正常制造工艺或电池的错误结构造成的。例如, 如果一个电池的 p - n 结被暴露在表面, 并且表面没有很好地进行钝化, 漏电流可沿表面的两个电极之间通过表面态流动。依据在 p - n 结占主导地位的复合机制, 理想因子 n 在 1 ~ 2 之间取一个值。图 3.17 为真实的 p - n 结太阳电池的等效电路。为了最大限度地减少电池的电阻损失, 串联电阻 R_s 的理想值为零, 并

串联电阻 R_s 的理想值应接近于无穷大。光学和复合损失包含在光电流 J_{ph} 和反向饱和电流 J_s 中。

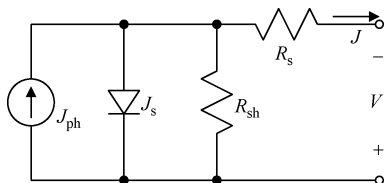


图 3.17 真实的 p-n 结太阳电池的等效电路。为了最大限度地减少电池的电阻损失，串联电阻 R_s 的理想值为零，并联电阻 R_{sh} 的理想值应接近于无穷大。

光学和复合损失包含在光电流 J_{ph} 和反向饱和电流 J_s 中

参 考 文 献

1. Lussem B, Riede M, Leo K (2013) Doping of organic semiconductors. *Phys Status Solidi A* 210:9–43
2. Shockley W, Queisser HJ (1961) Detailed balance limit of efficiency of pn junction solar cells. *J Appl Phys* 32:510–519
3. Henry CH (1980) Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *J Appl Phys* 51:4494–4500
4. Goetzberger A, Knobloch J, Voss B (1998) *Crystalline silicon solar cells*. Wiley, Chichester
5. Sze SM (1981) *Physics of semiconductor devices*, 2nd edn. Wiley, New York
6. Tao M, Udeshi D, Basit N, Maldonado E, Kirk WP (2003) Removal of dangling bonds and surface states on Si (001) surface by a monolayer of Se. *Appl Phys Lett* 82:1559–1561

第 4 章 晶体硅太阳能电池和组件的制造

这一章将介绍单晶硅和多晶硅太阳能电池和组件的制造方法，这两种电池是市场上最主流的产品，占据了 90% 的市场份额。讨论将从石英还原开始一直到组件制造结束。理解电池和组件的制造方法也有助于把握太瓦级太阳能光伏发展的一些绊脚石和瓶颈问题。基于本章和第 3 章的讨论，将可确定太阳能光伏发展的数个关键研究方向，比如溶液法制造硫族化合物太阳电池，晶体硅太阳电池和组件的效率一致化问题。

图 4.1 给出了当前单晶硅太阳能电池和组件的工业制造工艺流程。这个流程包括了石英（二氧化硅）还原、冶金级硅转化为三氯氢硅（ SiHCl_3 ）、三氯氢硅的提纯、三氯氢硅还原为多晶硅、单晶硅锭的生长、单晶硅切片、电池制造以及组件制造。其中高能耗步骤的能量消耗量也在图中一并标注^[1]。

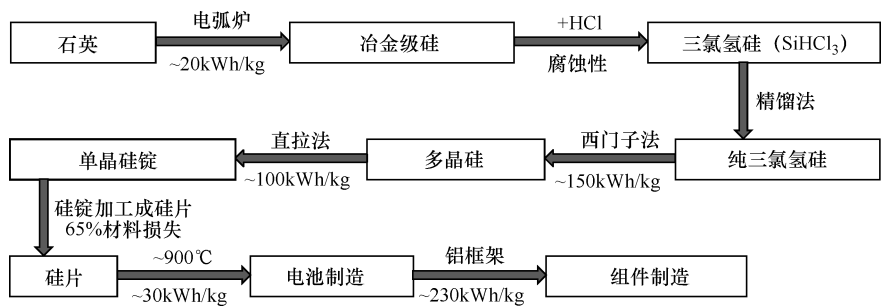
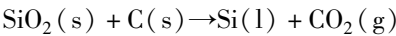


图 4.1 当前单晶硅太阳能电池和组件的工业制造工艺流程。图中标注了高能耗步骤的能量消耗量^[1]，用所加工的硅的单位质量所消耗的电力千瓦时/千克（kWh/kg）表示。

冶金级硅的纯化是通过将冶金级硅转变为三氯氢硅后精馏实现的

4.1 多晶硅原料

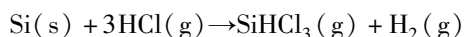
人们常说硅来源于沙子，然而制造晶体硅太阳电池真正的原材料却是石英，因为其纯度远高于沙子。石英与煤或者焦油形式的碳在 1900℃ 的电弧炉中还原为硅：



这个温度下制造的硅是液态的，冷却后就凝固成冶金级硅。基于原料的纯

度，所形成的冶金级硅的纯度最高也只有 99%，这并不能满足太阳电池的要求。在这个过程中单位质量所消耗的电力约为 20kWh/kg，也就是说每千克冶金级硅的制造需要耗电 20kWh。2012 年，全球冶金级硅的产量约为 1 500 000 吨^[2]，这导致大约 10 000 000 吨的二氧化碳排放到大气中（上述反应制造 1kg 的硅约产生近 7kg 的二氧化碳）。同时 20kWh 的电力的生产也会产生二氧化碳排放，这个没有计算在上述的二氧化碳排放之内。

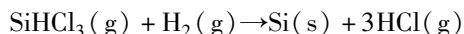
冶金级硅一般只有大约 20% 会进一步纯化并用于太阳电池或半导体领域。通常半导体级硅所要求的杂质含量需低于 0.1ppm，或者说半导体硅要求纯度高于 99.999999%（9N）。一般认为太阳能级硅所要求的纯度低于半导体级硅，一般要求杂质含量低于 1ppm，或者纯度高于 99.9999%（6N）。今天用于提纯冶金级硅最常见的产业过程是通过冶金级硅与氯化氢（HCl）气体反应生成三氯氢硅：



由于系统反应热力学允许，上述反应常伴随着其他氯硅烷的形成，比如四氯化硅（SiCl₄）。目前四氯化硅没有大规模的工业化用途，所以为了太阳电池产业的可持续发展，它不得不被收集并转化为三氯氢硅。

三氯氢硅的沸点是 31.8℃，可以在室温下精馏提纯。由于很多杂质的沸点接近三氯氢硅，通常需要进行多步提纯才能得到 9N 纯度的半导体级硅，且每步的蒸发和凝固温度也要精确控制。此外，氯化氢和三氯氢硅会腐蚀不锈钢，导致精馏容器需经常更换，从而增加了成本。

提纯后的三氯氢硅通过与氢气（H₂）反应还原为高纯多晶硅，这个被称为西门子反应。西门子反应发生在 1150℃ 的高温下，由电流通过高纯硅棒维持高温，在硅棒上发生的总反应是



这个步骤是在从石英变成组件的整个工艺流程中能耗最高的步骤之一，每产生 1kg 的多晶硅需要消耗约 150kWh 电力。图 4.2 给出了西门子反应器的示意图。三氯氢硅和氢气混合后通入到反应室中，在热硅棒上沉积硅。它们按照上述总反应在硅棒上进行反应，随着时间延长硅棒直径线性增加。硅棒要保持 1150℃ 的高温，其需要的能量随时间的平方增加。西门子反应器是一个冷壁反应器，它的内壁通过水冷使腔壁温度保持在 100℃ 以下。这样最大程度地减少了在气相及腔壁上形成硅颗粒，因为硅颗粒在后续的生产过程中难以处理。与此同时，绝大部分电力转变为水的热能而被浪费。西门子反应完成后，硅棒被粉碎成块，作为太阳电池产业的原料。

上述西门子过程所制造的多晶硅纯度达到 9N 级，这超过了太阳能级硅的要求。由于三氯氢硅/西门子过程昂贵且高能耗，在过去的 10 年中有大量的精力投

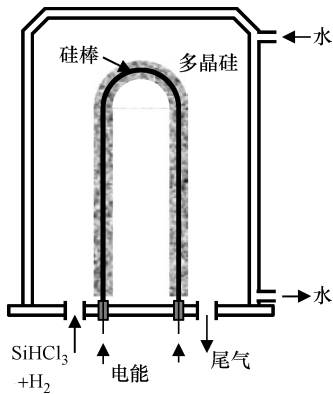


图 4.2 将三氯氢硅还原为高纯多晶硅的西门子反应示意图。随着反应时间的延长，硅棒要维持 1150℃ 高温所需要的能量随时间的平方增加，很多能量最终转变为水的热能。腔壁用水冷却是为了减少在气相中形成硅颗粒以及在腔壁上发生反应

入到发展替代性的提纯方法，以期将冶金级硅提纯为纯度稍低的太阳能级硅而显著降低成本和能耗^[3]。这些尝试大概可以归纳为以下三类：

- 1) 更纯的原材料：这包括更纯的石英和焦炭。这也包括预处理，比如过滤，去除原材料中的部分杂质。
- 2) 杂质分凝：这包括将不纯的硅与金属如铝形成合金，很多杂质会分凝进入合金相，从而提纯硅。
- 3) 熔融硅处理：这包括真空或反应性气氛下，或者通入气体冒泡，或者往硅熔体中加入反应物以去除硅熔体中的杂质。

虽然有些方法声称取得了成功，但是没有一个方法被太阳能电池工业广泛采用。这些方法的主要问题是只对冶金级硅中部分杂质的去除有效，不是对所有杂质的去除都有效。这是因为这些方法没有依赖一个通用特性，用于所有杂质纯化。在精馏过程中是以杂质沸点为通用特性，只要精确控制蒸发和冷凝温度，所有杂质都能被去除。因此，要取代三氯氢硅精馏法，新纯化法必须依赖于一个不同但是通用的特性，比如杂质的氧化还原电势。

4.2 单晶硅片

高纯度多晶硅通过直拉法变成单晶硅锭。多晶硅块放入高纯石英坩埚中，一定量的掺杂源比如硼也一起加入。硅锭的目标电阻率大约为 $1\Omega \cdot \text{cm}$ ，对应硼原子浓度约为 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。坩埚在惰性气体如氩气环境下被加热到高于硅熔点的温度 1420℃ 以上。一小块硅籽晶被放入到坩埚中与硅熔体接触，然后缓慢拉起。

通过严格控制温度，熔体硅在籽晶上结晶。籽晶具有(100)晶向，从而保证晶体也沿着(100)方向生长。在生长过程中籽晶是旋转的，使得单晶硅锭呈圆柱状。硅熔体会侵蚀石英坩埚，导致氧溶解在硅熔体中进而掺入到单晶硅锭中。直拉单晶硅中氧含量一般为 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，即氧的饱和溶解度。由于硼氧复合体在硅中形成复合中心，这将降低了电池效率。这是将如图 3.1a 所示的 p 型硅电池转变为 n 型硅电池的原因之一，在 n 型硅电池中，硅片是 n 型的，因而电池的基体是 n 型的。在直拉法过程中单位质量硅锭所耗费的电力为 100 kWh/kg ，这也是在整个生产链中另一个较为耗能的步骤。

单晶硅锭是圆柱状的。它的头尾部分缺陷密度高。硅锭的头尾部分会被切除，然后切成准方形，这将导致约 25% 的材料损失。如图 4.3 所示，准方形有利于电池片紧密排布成组件。圆形硅片会在硅片之间产生很多没有电产生的死区。为了回收，切割废料通常清洁后放入坩埚中作为下次直拉单晶的原料。整个准方形的硅锭随后被多线金刚石锯进一步切割成硅片。由于硅锭是沿(100)方向生长的，硅片也具有(100)取向。硅是一种极硬的材料，因此切割一根硅锭要花费好几个小时。因为产能较低，所以切割也是在整个硅片制造中成本较高的步骤之一。

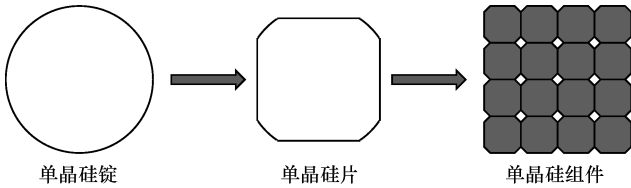


图 4.3 从单晶硅锭到组件的示意图。圆形硅锭首先被切割成准方形，然后被切割成准方形硅片。硅片的准方形状有利于在组件中的密堆积。硅片间的空白部分不产生电

最后，单晶硅片经腐蚀清洗去除切割损伤层，用于电池的制造。去除切割损伤层后单晶硅片的厚度为 $180 \sim 200 \mu\text{m}$ 。在切割过程中硅材料有显著损失。最小的金刚锯线直径是 $120 \mu\text{m}$ ，因此切口大概会有 $150 \mu\text{m}$ 宽，这些被切割的硅就成为锯屑而不能被使用。去除切割损伤层又要损失 $50 \mu\text{m}$ 厚的硅。因此，锯屑以及损伤层去除总共损失的材料约占 55%。这些损失的材料要么混合在切割浆料中要么溶解在溶液中，因此很难被回收利用。从原生硅锭到单晶硅片的过程中损失的材料约占 65%。高材料损失使得生产单位质量单晶硅片需要耗费的电力超过 1000 kWh/kg ，具体见 5.4 节的讨论。

目前，硅片占电池组件成本的 40%（见图 2.5）。而在半导体工业中，计算机芯片中硅片只占 1% 的成本，两者差别显著。因此，产业界想办法降低太阳能电池中硅材料的消耗量。目前多晶硅的消耗速率是 7 g/Wp ，也就是说每制造 1 Wp

晶体硅太阳能电池需消耗约 7g 的多晶硅。硅消耗量可以通过采用更薄的硅片来降低。更薄的硅片的缺点是会导致硅片机械强度变差，使得电池和组件生产过程中碎片率增加，降低成品率。可以为这些超薄的硅片开发先进的硅片操控系统，但是随之制造成本也会相应增加。近几年来太阳能电池硅片的厚度稳定在 180 ~ 200 μm 。另一方面，也可以通过降低金刚锯线直径来降低硅材料的切割损耗量，从而降低硅消耗量。直径 100 μm 的金刚锯线已经在试验中，但进一步降低金刚锯线直径会导致频繁断裂。这里需要创新研发快速的低切割损耗的，也就是说更低硅浪费的新型硅锭切割技术。

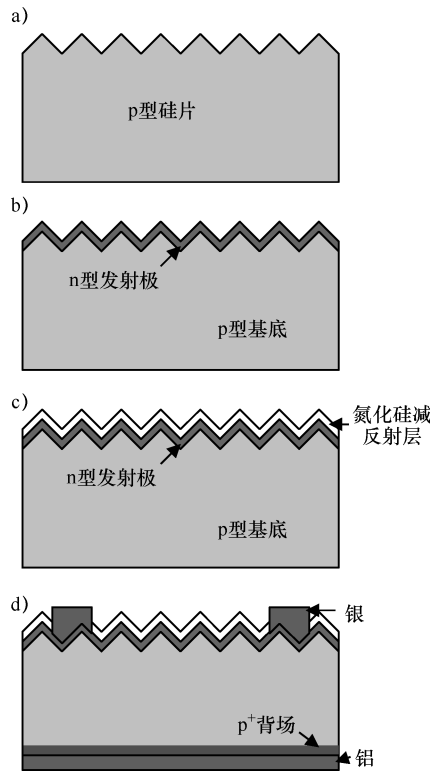


图 4.4 图 3.1a 所示晶体硅太阳能电池的工艺流程。主要步骤包括硅片清洗及制绒（图 a）；b 磷扩散以形成 n 型发射极（图 b）；氮化硅减反射层沉积（图 c）；丝网印刷及烧结形成前后电极（图 d）。示意图未按照实际尺寸比例绘制，背面的绒面结构未显示

4.3 晶体硅太阳能电池和组件

运送给电池制造商的单晶硅片通常是 $125 \times 125\text{mm}^2$ 的准方形，厚度在 180 ~

200 μm 之间。单晶硅片为(100)取向，电阻率约为 $1\Omega \cdot \text{cm}$ 的硼掺杂的 p 型硅片。图 4.4 示意性地给出了从单晶硅片到晶体硅太阳电池的常规工艺流程，包括以下四个主要步骤：硅片清洗和制绒，磷扩散以形成 n 型发射极，氮化硅减反射层沉积，丝网印刷和烧结形成前后电极。以下将更详细的介绍每个步骤。

以每小时硅片数计算的产能在太阳电池生产中特别高。每年 30MW_p 的生产线需要每小时处理大于 1000 片的硅片，这个远高于半导体工厂的产能，因此需要专门的设备来满足高产能的要求。现在太阳电池产业已经开发了它们自己的低成本、高产能的工艺和设备，这些工艺和设备与半导体产业有明显区别。

(100)取向的单晶硅片浸入到加热的氢氧化钠水溶液中进行表面清洗和制绒。氢氧化钠刻蚀(100)取向硅片是各向异性的，也就是说(100)面的刻蚀速度远高于(111)面，导致表面形成随机尺寸的金字塔结构。金字塔表面具有(111)取向，它的基座尺寸为 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 。金字塔状的绒面结构可通过二次入射从而降低表面反射（见图 3.10）。当在制绒过程中表面一层硅材料被刻蚀掉时，所有的表面污染会被去除，从而露出洁净的硅表面。在表面制绒过程中，背面也具有绒面结构，这个未在图 4.4 中标示。

电池制造的下一步骤是磷扩散到制绒硅表面形成 n 型发射极。目前有两种扩散技术。一种是基于传统的水平石英管式炉的批次生产技术。几百片硅片竖直地放入石英管中，并被加热到约 900℃。加热源置于石英管外，因此它是一个热壁反应器。三氯化磷 (POCl_3) 作为磷源引入到管内，整个扩散过程持续约 30min。发射极表面磷浓度为低的 10^{19}cm^{-3} ，扩散深度约为 $0.5\mu\text{m}$ ，对应的发射极方块电阻为 $50 \sim 100\Omega/\square$ 。另一种扩散技术是基于传送带式退火炉的连续生产技术，如图 4.5 所示。硅片被放置到一个带式传送器上，液态磷源喷涂到每块硅片上。传送器载着硅片进入约 900℃ 的炉子内，一般硅片从进口到出口需要约 20min。扩散后硅片表面的磷浓度为低的 10^{19}cm^{-3} ，扩散深度约为 $0.5\mu\text{m}$ 。扩散后硅片表面形成的磷硅玻璃需要通过酸腐蚀去除。磷扩散也同时发生在硅片边缘，需要通过反应离子刻蚀去除边缘的磷。这个步骤把发射极限定在硅片的前表面，消除了形成并联电阻的通道。



图 4.5 传送带式退火炉示意图。硅片通过机械手装载及卸载到传送带上。在硅片进入到退火炉前，将液态磷源喷涂到硅片上。退火炉温度设置为约 900℃，硅片在退火炉中传送过程约为 20min

扩散在电池制造中是最重要的步骤之一。目前管式炉技术已经很完善，但传送带式炉扩散有好几个优点。除了这是一种连续生产方式有助于提高产量外，它还能提高片与片之间的均匀性。这是由于每片硅片在炉内经历相同的温度历程。在管式炉中，不同位置放置的硅片会经历不同的温度。冷的带有三氯化磷的载气进入管式炉会沿着扩散炉而升温。因此，靠近气源引入处的硅片经历的温度会低点，而在管中央的硅片经历的温度会相对高点，导致片与片之间的表面磷浓度以及发射极深度的一致性比较差。同时随着磷源进入管内被不断消耗，在管式炉内不同地方的磷源浓度也会有区别。而在传送带式炉内，由于磷源是喷射到硅片上的，每个硅片上磷源浓度是一样的。传送带式炉主要的缺点是传送带是金属材质的，会导致金属杂质引入到硅片内，目前有尝试使用陶瓷材质的传送系统以降低金属沾污。

经磷扩散后，采用等离子体增强化学气相沉积技术在硅片前表面（发射极那边）制造氮化硅减反射层。氮化硅层的厚度约为 75nm，主要是针对 600nm 波段的相消干涉（见图 3.9）。与扩散类似，氮化硅沉积也存在两种技术，分别是管式和传送带式反应腔。在管式反应腔内，数百片硅片竖直放置，腔体内抽真空到 1Torr（1Torr = 133.322Pa）以下。在传送带式反应腔内，硅片被连续放入反应室内进行氮化硅的沉积。虽然传送带式反应腔有利于提高产量，但主要的问题是制得的氮化硅折射率较低。由于传送带式反应腔不能很好地密封，导致氧引入到氮化硅薄膜内。氮化硅薄膜的折射率依赖于薄膜中的氧含量，但都低于无氧氮化硅薄膜 2.0 的折射率。根据 3.3.1 节的讨论，在玻璃和硅界面介质的最优折射率是 2.34。低折射率的氮化硅薄膜导致电池表面反射增加。二氧化钛（TiO₂）被证明是另外一种较理想的晶体硅太阳能电池表面减反射层体系。二氧化钛的折射率是 2.6，而且可以在空气下通过溶液反应制造。二氧化钛减反射膜的不足是它是半导体材料，如果处理不当会在电池两个电极之间形成漏电通道，也就是形成并联电阻的通道。

接下来的一步是金属化。银浆通过丝网印刷在氮化硅层上印成手指状，然后经过约 200℃ 烘干。铝浆丝网印刷到电池背面形成一个平面膜。同时为了在后续组件制造过程中背面的焊接，银浆也印刷到电池背面的少部分区域。铝浆背电极也需要进行 200℃ 的烘干。然后整个电池在传送带式炉内在约 750℃ 进行约 20min 的退火。银浆中含有铅（Pb）。在大约 750℃ 下，银浆中的铅能与下面的氮化硅薄膜反应，从而使得银浆穿透氮化硅薄膜与硅形成欧姆接触。在电池背面，铝和硅形成合金（铝和硅的共熔点为 577℃），在硅片中产生重铝掺杂形成背场。退火中铝浆中的铝纳米颗粒熔合在一起形成连续薄膜（铝的熔点为 660℃），降低背电极的电阻。

电池制造的最后一步是测试和分级。当电池串联成组件时，输出电流受限于

串联电池中的最小电流。因此只有具有效率相近（绝对值为 $\pm 0.5\%$ ）的电池会封装成一个组件。这就需要测试每个电池的电流-电压关系。在金属化生产线的后端接上一个高速率的电池效率测试系统。测试后，近似效率的电池被放置在一起，做好组件制造的准备。

在组件制造中，60~72片效率相近的电池片首先通过铜线焊接串联在一起，串联是通过将前一个电池的前电极与后一个电池的背电极连接在一起。玻璃、EVA、串联的电池、背部盖膜被叠加在一起。整个结构在真空下加热以去除空气，随后热塑性的EVA使得整个结构成为隔绝空气的整体。该结构中如果有空气会导致在某些角度下的入射光会被全反射（见图3.11）。最后铝框架用来密封该结构的四边。整个组件是气密的且不透水的。组件被再次测试电流-电压曲线并进行分类。这一点很重要，因为在系统中只能把电流相近的组件串联在一起，也只能把电压相近的组件并联在一起以减少不匹配损失。

从硅片到硅电池的过程，单位质量所消耗的电力大约为30kWh/kg。在晶体硅太阳电池制造过程中有多个高温步骤（见图4.4），这包括900℃左右的磷扩散以及750℃左右的金属化。从电池片到组件的能耗很高，单位质量硅片所消耗的电力约为230kWh/kg。这个能耗主要来自于铝框架和玻璃。封装1kg的硅片成组件需要耗费大约12kg的铝以及大约12kg的玻璃。生产单位质量的铝需要消耗电力约为15kWh/kg。这个换算到组件中铝框架的电耗，单位质量硅片需要消耗电力约为180kWh/kg。生成单位质量的玻璃需要消耗电力为3~4kWh/kg，这个对应每单位质量硅片形成组件需要消耗电力约为40kWh/kg。虽然在图4.1中230kWh/kg看上去是最大能耗，但组件制造中这只是整个生产链第三位的能耗。在单晶硅太阳电池和组件制造过程中西门子过程是能耗最大的步骤而直拉过程是排名第二的耗能步骤。这主要是因为大量多晶硅原料及单晶硅锭会变成锯屑浪费掉，从而显著地增加了以最终单位重量硅片计算的实际能耗。

4.4 硅片制造的替代工艺

在石英到单晶硅太阳电池组件的整个生产链条上，三氯氢硅还原为多晶硅的西门子过程，以及制造单晶硅锭的直拉过程是最耗能的两个步骤（见图4.1）。因此，有些替代工艺被研究开发以在太阳电池产业中取代西门子过程和直拉过程。如图4.6所示，定向凝固法已经大量地取代直拉法，流化床法也开始取代西门子法的部分市场份额，这两个技术都极大地降低了能耗。

图4.7为定向凝固过程的示意图。含有一定量掺杂剂（比如硼）的多晶硅原料被放入矩形石英坩埚中，在惰性气体保护下坩埚被加热到高于硅的熔点温度（1420℃），然后坩埚被慢慢拉出热区。在坩埚底部有一个用水冷却的热交换块。

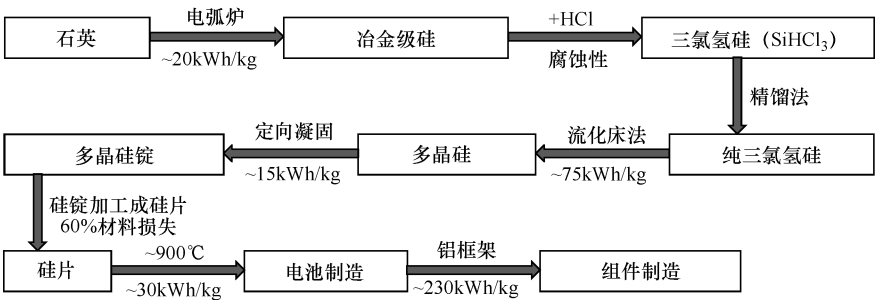


图 4.6 多晶硅太阳电池及组件的工艺流程。与图 4.1 相比的区别之处包括：用流化床法取代了西门子法，以及用定向凝固法取代了直拉法

通过精确控制温度，坩埚底部的熔体硅开始晶化。坩埚是连续拉出热区，因此，硅晶化是从坩埚底部延伸到顶部。由于在晶化过程中大量晶粒是同时生长的，最终形成的是柱状多晶硅锭。为了得到大晶粒尺寸，晶体的生长速度要很慢，一般生长一个完整多晶硅锭需要几天。另一方面，坩埚四周是热绝缘的，仅通过坩埚底部的热交换块进行冷却。定向凝固过程的能耗是 15kWh/kg，远低于直拉法的能耗 100kWh/kg。

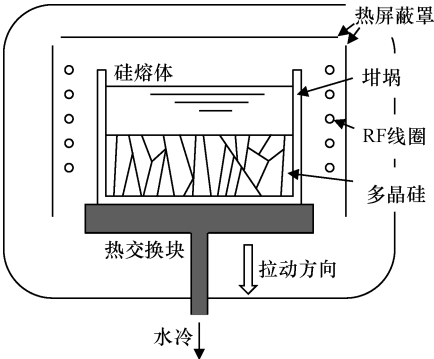


图 4.7 定向凝固过程的示意图。坩埚底部被拉出热区，导致底部的熔体硅结晶。由于坩埚是连续地被拉出热区，硅晶体从坩埚底部延伸到顶部

在硅锭变成硅片过程中，多晶硅锭的六个面是高缺陷区需要被切除，这将导致 15% 的材料损失。剩下的柱状晶锭切割成 $156 \times 156\text{mm}^2$ 的方形块。方形块通过多线金刚石锯切割成方形硅片。切割一根硅锭需要几个小时，是硅片制造中最高成本的步骤之一。方形硅片能实现组件中最紧密排布。由于单晶硅片与多晶硅片形状不一样，因此可以很容易区分单晶硅和多晶硅组件，即多晶硅组件没有钻石形的空白区域（见图 4.3）。最后，多晶硅片经过刻蚀去除切割损伤层，并经过清洗用于电池制造。去除切割损伤层后硅片的厚度约为 $200\mu\text{m}$ 。多晶硅片制

造过程中的材料损失要低于单晶硅片制造，但从原生硅锭到硅片过程中也有约 60% 的材料损失。

多晶硅片的表面制绒与(100)单晶硅片不同，由于多晶硅的晶粒是随机取向的，妨碍了表面上有效的各向异性刻蚀。多晶硅片常用酸刻蚀进行制绒，而酸制绒获得的表面织构对降低反射的效果与单晶硅表面的金字塔型织构相比是不佳的。多晶硅太阳能电池及组件的后续制造步骤跟单晶硅是类似的。

除了光学损失更大外，多晶硅太阳能电池也存在晶界处复合损失，这在单晶硅太阳能电池中是不存在的。因此，多晶硅太阳能电池效率比单晶硅太阳能电池效率的绝对值低 2% ~ 5%，但有意思的是产业界还是愿意通过损失一定效率来换取更多成本降低。成本的降低一部分来自于定向凝固法比直拉法能耗少（15kWh/kg 对 100kWh/kg），大概有 85% 的降低。追求性价比的平衡凸显太阳能电池产业对成本十分敏感，这与半导体产业有很大差别。现今，多晶硅组件约占 60% 的市场份额，而单晶硅组件只有小于 30% 的份额。

由于西门子过程是晶体硅太阳能电池制造中最耗能的步骤（见图 4.1），因此需要一个替代西门子过程的技术以显著降低电池制造的能耗。流化床过程是一种替代技术，如图 4.6 所示，这个技术已经开始取代西门子过程占据一定市场份额。三氯氢硅和氢气从底部进入流化床反应腔体，在反应器内有硅颗粒漂浮。三氯氢硅和氢气在硅颗粒上反应并沉积在上面。当硅颗粒生长到一定尺寸时，它们不能继续漂浮从而掉落到腔体底部并被收集。

西门子反应器和流化床反应器的一个主要的区别是后者是一个热壁反应器，也就是说器壁没有主动冷却。为了避免硅沉积到热壁上，氢气被强制沿腔壁流动。腔壁上氢气的层状气流在热壁和三氯氢硅间形成阻挡层，减少了三氯氢硅在热壁上的反应及沉积。但是仍有一部分硅沉积到腔壁上。流化床法的另一挑战是需要精确控制参数，避免气相硅粉末的形成。希望的硅形态是固态块状硅。这是由于在后续工艺中，无论是定向凝固或直拉过程，硅粉末都很难被加工。相比西门子法，在流化床法中，三氯氢硅转换成固态硅的效率较低。流化床过程中，单位质量多晶硅所消耗的电力约为 75kWh/kg。

4.5 太阳能光伏的主要问题初探

基于本章和第 3 章的讨论，我们能够确定一些用于降低电池成本、提高电池性能的关键研究方向。某些研究方向会逐步提升现今最高水平的电池性能，其他方向需要对当前技术进行革命性改革。比如，我们可以进一步优化制造工艺，以提高产能以及电池和组件的效率和寿命，这些手段都有助于降低组件成本。以下概括了在本章和第 3 章中已经讨论过的研究方向。值得强调的是，如在 2.2 节中

所讨论的,任何新开发的用于提升太阳能电池转换效率的技术必须是经济有效的。

1) 基于溶液法制造硫族化合物电池:这主要是降低无机太阳能电池的成本,同时保持高效率。溶液法制造硅太阳能电池十分困难,但是对于离子键型半导体如硫族化合物还是具有潜力的。电池的光吸收层、透明导电氧化物层和金属电极都可能用溶液法沉积。

2) 光学损失最小化:包括采用高性价比的技术来制造绒面多晶硅。采用其他减反射材料,比如二氧化钛,它的折射率更适合于玻璃和硅之间,而且可以在空气下用溶液法制造;针对薄膜太阳能电池更高透光率更低方块电阻的透明导电氧化物。

3) 复合损耗最小化:这个包括制造低缺陷态密度的半导体材料,可以通过优化生长条件、更纯的原材料,以及大晶粒尺寸的多晶材料。还有一种方法是对已有缺陷的钝化,比如高性价比的表面和晶界钝化技术。另外电池和组件制造工艺中引入的沾污和缺陷要减到最少。

4) 降低电阻损耗:通过提高高宽比或金属层的致密度,降低主栅线和细栅线的电阻率,这个可能需要研究新的金属化技术比如电镀。通过降低肖特基势垒高度能有效地降低金属半导体的接触电阻,这个需要有效地去除表面态。另外,创新的电池结构可能可以绕开常规电池设计上的矛盾。

5) 降低材料、能量消耗以及二氧化碳的排放:在电弧炉反应中每生成 1kg 的硅会产生 7kg 的二氧化碳,需要研究低碳排放的工艺。研发高性价比的从冶金级硅到 6N 太阳能级硅的提纯法,将会对太阳能电池产业产生重大的影响。研发快速且低材料损耗的切割技术,以取代现有切割技术。

在电池和组件制造中还有一个能显著降低晶体硅太阳能电池系统安装成本的关键性的重要问题,也就是说降低电池和组件效率的分散性或效率均一化。在现有制造工艺中,电池和组件效率的分散性是很大的。比如同一根硅锭以及相同工艺条件制造的多晶硅太阳能电池的效率会在 10% ~ 18% 之间变化,这会导致组件制造和系统安装中产生严重问题。所有的电池和组件效率必须都被单独测试和分类。无论是串联还是并联方式,只有相近效率的电池才能被组装成组件,从而降低不匹配损耗,并且只有相近效率的组件才能安装成系统。太阳能发电系统的设计需要容纳组件效率的大范围变化,即输出功率的大范围变化。因此相同输出功率的系统对应的组件数量可能是不同的,导致安装每个系统需要定制对应的硬件。当系统中的某个组件失效时,我们不可能随意找到一个取代组件,往往需要花费很多时间才能找到一个相近效率和尺寸的组件,否则系统的效率将会显著下降。

如果电池绝对效率的绝对值分散性能降低到 $\pm 1\%$ 或 $\pm 0.5\%$, 生产中电池和组件效率的测试和分类步骤可以取消。组件制造将会更容易,我们可以随意选择

电池组装组件，因为所有电池都是匹配的。系统的设计以及安装也会很容易，我们可以随意选择组件连接进系统，因为所有组件都是匹配的。电池和组件效率均匀性可以从晶体硅太阳能电池组件的行业标准化做起，所有组件必须采用同一尺寸和额定功率。随着组件的标准化，制造工艺和设备的标准化也将会成为现实。所有这些将会导致晶体硅太阳能电池系统成本的显著下降。

效率均匀化的关键是在电池和组件制造过程中保持片与片之间的一致性。最关键的步骤是发射极扩散，其次是前电极的金属化。硅片形成发射极后，表面掺杂浓度以及结深受扩散工艺比如温度、掺杂源浓度影响。在结附近的复合损耗正比于结深度。结的方块电阻与表面掺杂浓度及结深有关。前电极的接触电阻与表面扩散浓度有很大关系。所有这些参数对电池效率都有显著影响。片与片之间较一致的表面掺杂浓度以及结深可以采用传送带式扩散炉取代管式扩散炉实现。这是因为在传送带式扩散炉中，每片硅片经历相同的温度历程以及掺杂源浓度。精确控制栅线的高度和宽度可使得片与片之间前电极电阻值的一致化。此外，减反射层厚度的一致化也可使得片与片之间减反射性能的一致化。

在线检测对于降低电池效率差别是不可或缺的。它在现在的电池和组件制造过程中却被忽略了，但对检测和控制工艺参数被动时是必需的。在线检测的一大挑战是为了配合太阳能电池产能，单位时间处理硅片的数量需要超过 1000 片/h。非接触式方法比如光学和电磁技术在所需产能和性价比条件下是不错的选择。

参 考 文 献

1. Markvart T (2000) Solar electricity, 2nd edn. Wiley, Chichester
2. U.S. Geological Survey (2013) Mineral Commodity Summaries. Available at <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2013/mcs2013.pdf>
3. Braga AFB, Moreira SP, Zampieri PR, Bacchin JMG, Mei PR (2008) New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: a review. *Sol Energy Mater Sol Cells* 92:418–424

第 5 章 太瓦级太阳能光伏的绊脚石

如表 2.3 所示，太阳能光伏除非发展到几十太峰瓦量级的应用规模，否则对我们未来的能源结构的影响则很小。图 2.1 中任何一种电池技术用于太瓦级规模发电均需要大量的资源，包括电力和原材料。这些资源有限的供应将会阻止其中许多技术发展到太瓦级发电规模。本章开始先讨论了发展太瓦级规模低成本高效率太阳电池技术的要求。对当前产业化电池技术的不足进行了概括。之后本章定量分析了当前产业化电池技术在已知资源限制的前提下所能发展到的最大发电规模。结论是：如果没有重大的技术突破，现有的产业化电池技术总合起来只能满足未来能源需求微不足道的一小部分。在本章最后一节中，我们也讨论了其他太瓦级太阳能光伏的绊脚石，包括太阳能电力的存储和太阳能组件寿命结束后的回收。

5.1 太瓦级太阳能光伏的要求

太阳能光伏的太瓦级应用对电池技术提出了许多迫切的要求，这些要求中的一些并未在其他半导体技术如中央处理器、内存、数字信号处理器、发光二极管等有过先例。这些必需要求可以分为两大类：材料要求和器件要求，见表 5.1 和表 5.2^[1]。总的来说，材料要求与电池技术的规模化和成本相关，器件要求与电池技术的效率相关。晶体硅、碲化镉、薄膜硅、铜钢镓硒等四种产业化电池技术之中符合每一项材料要求或器件要求的列于表 5.1 和表 5.2 的最后一列。

表 5.1 太瓦级太阳电池技术所需要的和理想的材料特性^[1]

	材料特性	备选技术
1	原材料地球储量丰富	无
2	原材料成本低	碲化镉
3	制备工艺成本低	碲化镉
4	制备过程能耗低	碲化镉、薄膜硅、铜钢镓硒
5	制备过程碳排放低	碲化镉、薄膜硅、铜钢镓硒
6	健康和环境影响小	晶体硅、薄膜硅、铜钢镓硒
7	大气和紫外环境下稳定性高	所有技术
8	报废组件可以回收利用	碲化镉、铜钢镓硒

注：现有产业化电池技术所具有的每项特性如上，晶体硅和薄膜硅太阳电池在它们的结构中采用了稀有材料。

表 5.2 太瓦级太阳电池技术所需要的和理想的器件特性^[1]

器件特性		备选技术
9	宽光谱吸收	所有技术
10	吸收系数大	碲化镉、薄膜硅、铜铟镓硒
11	少数载流子寿命长	晶体硅、碲化镉、铜铟镓硒
12	合适带隙	晶体硅、碲化镉、铜铟镓硒
13	两种导电类型	所有技术
14	电阻率合适	所有技术

注：现有产业化电池技术所具有的每项特性见上表。

5.1.1 材料要求

表 5.1 列出了一些太瓦级太阳电池技术所需要的和理想的材料特性。在这些材料要求中有一部分在其他半导体技术中是共性的，但其他部分则是太阳能光伏特有的。为了制备几十太瓦规模的光伏组件，地球上需要有足够的原材料。在可预见的未来，人类到月球或其他行星上去采集原材料尚不太可能实现。半导体产业的许多科学家和工程师并未遇到资源限制的问题，因为这些技术所需用到的材料量远小于其储量。但是，最近在太阳电池产业中资源储量的限制开始显现，有的电池技术已经达到了资源制约，而有的技术则会在不久的将来遇到资源制约问题。

太阳能光伏独有的其他材料要求包括制备过程能源利用率高、碳排放量低，这两个要求有些许共同之处。在美国，大约 68% 的电力由化石能源提供，电力生产过程中二氧化碳的排放量取决于化石燃料的种类。天然气的二氧化碳排放量是 0.51kg/kWh（每发 1kWh 电对应的碳排放量是 0.51kg），而煤的二氧化碳排放量是 1.02kg/kWh^[2]。这两个要求也会独立存在。在晶体硅太阳电池和组件制造的一些过程中二氧化碳排放是相当之大。采用电弧炉还原石英冶炼冶金级硅料是一个很能说明问题的例子，该方法冶炼每千克硅料释放 7kg 的二氧化碳。半导体产业和光伏产业采用相同的方法制备超纯多晶硅，包括高耗能的西门子过程和高碳排放的石英还原过程。由于半导体产业硅的消耗量较小，约为 40 000 吨/年，因而其高能耗和高碳排放制备方法并不会对自然资源和环境造成显著影响。但是，太阳能光伏产业需要大量的硅材料（生产 1TW_p 晶体硅组件大约需要 7 000 000 吨硅），这就是太阳能产业发展受到资源和环境限制的原因。

健康和环境危害性低及大气和紫外条件下稳定性高这两个要求是与太阳组件所处的野外环境相关的。如果太阳组件包含有毒元素，如镉（Cd），那么这些有毒物质在雨水冲刷或沙尘暴划伤情况下会从组件中泄漏，污染下面的土壤和附近的水源。目前，仅有少数电池组件安装在室外环境超过 10 年时间，因此关于这种情况发生的可能性以及这些有毒元素有何长期效应都只有非常有限的相关数

据。改进组件设计可以有效降低此类风险。电池组件每周7天、每天24h不间断地暴露于所有不同种类的气候环境下：温度循环、紫外线辐射、水汽、灰尘、雨水、大风和沙尘暴等。这些环境因素要么降低了组件的效率、要么缩短了组件的寿命，因此，选择合适的材料、改进组件的设计对延长光伏组件的寿命极其重要。尽管这个课题听起来似乎没有那么激动人心，但是采用低成本方法延长组件寿命是太阳能光伏的一个战略研究领域。

太瓦级规模太阳能光伏应用另一个的相关问题受到的关注较少，那就是组件的回收利用。这个问题会在15年后变得明显起来，即今天安装的大约100GW_p的组件到了其使用寿命。那时将有大量报废的组件散落在公路两旁或堆积在废品回收站内。碲化镉组件今天已经实现回收利用，这是因为人们考虑到有毒元素镉对环境的影响。铜铟镓硒组件的回收利用技术应该与碲化镉组件的技术类似。然而，对于占据了90%市场的晶体硅组件而言，目前却仍然没有建立相关的回收利用技术。我们可以将报废的晶体硅太阳能电池当成带有杂质的冶金级硅料来处理，并采用如图4.1或图4.6所示的工艺流程来回收利用它们，但是低成本和低能耗的新方法更为理想。需要注意的一点是，晶体硅太阳能电池中有银熔入硅，它需要在回收过程中被分离。

低成本的电池技术需要低成本的原材料和制备工艺。如果我们不得不在地壳深处挖掘原材料或者原材料在矿料中的浓度很低，那么原材料的生产成本将变得很高。镓（Ga）元素就是一个很好的例子。它在地壳表层的含量只比铜（Cu）和镍（Ni）略少，却比钴（Co）和锡（Sn）多^[3]。然而镓在矿料中的含量却非常低。例如它在铝土矿（bauxite）中的浓度仅为50ppm左右^[4]。假设能从矿料中提炼100%的镓，那么生产100吨镓需要处理2 000 000吨铝土矿。如果能从矿石中提炼50%的镓，那么生产100吨镓则需要处理4 000 000吨铝土矿。由此可见，如果没有其他铝的需求，镓的生产将受到限制，或者镓的消费者不得不为所有的铝土矿及其处理买单。

基于溶液的工艺成本在原理上低于基于真空的工艺。虽然有一些基于溶液的工艺已经在太阳电池产业中得到了应用，但是总的来说，完全采用溶液法来制造整个太阳电池并不可行。特别是硅太阳电池，不论是晶体硅还是薄膜硅，均是如此。从材料学的角度看，造成晶体硅太阳电池高成本和高能耗的根本原因在于硅材料的化学键具有方向性和高强度，这也是硅材料难以被切割且需要高温制备的根本原因。由于硅中化学键的键角高度固定，任何原子错位均会导致应变化学键或悬挂键，两者都会在硅晶体中引入电学缺陷。对于从溶液中合成的低成本硅材料，电学缺陷的密度将会高到材料性能恶化以至于无法用于太阳电池。不同的是，氧化物/硫化物离子晶体中的离子键没有方向性，即成键的本质是库仑力，因而使得键角没有固定角度。碲化镉、铜铟镓硒、铜锌锡硫硒、金属氧化物、金

属硫化物等均属于此类离子晶体。离子键的灵活性使得即使晶体内部有少量原子错位也不至于产生电学缺陷，这说明离子晶体具有一定的缺陷容忍度。由于这一原因，可以通过多种溶液方法来合成具有良好的电学性能的氧化物或硫化物多晶薄膜；因此，采用溶液法合成此类材料的太阳电池是有可能的。

5.1.2 器件要求

表 5.2 给出了太瓦级太阳电池技术所需要的和理想的器件特性。表 5.1 所示的对材料方面的要求主要着重于电池技术的规模 and 成本两方面，而表 5.2 则着重于电池技术的效率。其中有些要求已经在第 3 章中有所讨论。高吸收系数需要具有直接带隙以制备成薄膜电池的半导体材料。对于单结太阳电池，合适的可以最大限度地利用太阳光谱的带隙为 $1.1 \sim 1.5\text{eV}$ 。高载流子寿命这一指标能为光生载流子提供足够的时间以到达电极。宽光谱吸收这一指标则针对有机半导体的选择性吸收（见图 3.4b），而无机半导体则通常显示出吸收边且能吸收几乎所有能量高于吸收边的光子。

其他表 5.2 中的要求如第 3 章所述。如果太瓦级太阳电池采用当今产业化电池技术，即采用 $p-n$ 结对载流子进行分离，那么我们就需要选择 n 型和 p 型的半导体材料。这两种不同掺杂类型的半导体材料需要很好的晶格匹配以减少界面的复合损失。此外，为了电池效率的最大化，半导体材料的电阻率也需要进行优化。在半导体产业中，材料的导电类型和电阻率可以通过掺杂进行控制，掺杂即在材料中引入一定量的不同元素。对于硅而言， n 型掺杂通常采用磷（phosphorus, P）或砷（arsenic, As）做掺杂剂， p 型掺杂则通常采用硼（boron, B）做掺杂剂。对于硫族半导体而言，本征点缺陷如空位和自间隙原子扮演了重要角色，而掺杂对于导电类型和电阻率的影响变小。

5.1.3 现有电池技术的缺点

太阳能光伏的根本困难在于，自从第一块晶体硅太阳电池开发出来的 60 多年间^[5]，我们还没有发现一种半导体材料可以满足表 5.1 和 5.2 列出来的所有要求。由于太阳能光伏技术没有一种完美的半导体材料，从而使得今天有多种电池技术共存，这也迫使我们不得不再三考虑表 5.1 和表 5.2 中所列的要求，找出其中相对不那么重要的要求进行舍弃。我们将在下文总结现有产业化太阳电池技术的不足，包括晶体硅、碲化镉、薄膜硅和铜钢镓硒等。此外，我们将在本章的后半部分对太瓦级规模光伏应用在资源方面所受到的限制进行定量分析。

尽管硅是地球上储量最丰富的元素之一，然而目前的晶体硅太阳电池技术采用了银作为前电极（见图 3.1a）；而银是一种昂贵的且有限的资源，这也使得在发展太瓦级晶体硅太阳电池技术时，必须寻找银的替代品。另一个限制因素是晶

体硅太阳能电池和组件生产过程的高能耗, 大约为 4kWh/W_p , 意味着每生产 1W_p 的晶体硅组件所需要耗费的电力为 4kWh 。晶体硅太阳能电池和组件的制造成本较高, 这是因为硅的化学键具有方向性和高强度, 从而使得硅晶体难以切割而又需要高温处理。另外, 由于硅是间接带隙半导体, 其吸收系数较低, 这使得需要较厚的硅片用于电池制备。目前的技术采用 $180 \sim 200\mu\text{m}$ 硅片; 同时, 电池还需要良好的陷光技术用于吸收尽可能多的光, 如优异的内部反射和背反射。

薄膜硅太阳能电池技术是为了降低晶体硅太阳能电池的成本和能耗而开发的。薄膜硅太阳能电池的制备避开了晶体硅太阳能电池制造过程中许多高成本和高能耗步骤, 如三氯氢硅还原、铸锭和切片等。硅薄膜是硅烷 (SiH_4) 通过等离子体增强化学气相沉积直接合成的。硅烷是非腐蚀性的。硅薄膜非晶的本质产生了 1.75eV 的直接带隙, 从而可以实现薄膜硅光伏。同时, 非晶硅太阳能电池的效率明显降低, 其效率纪录仅为 13.4% , 远低于单晶硅太阳能电池 25.0% 的效率纪录 (见图 2.1)。由于等离子增强化学气相沉积是一种基于真空的制造方法, 这也使得薄膜硅太阳能电池的成本只略低于晶体硅太阳能电池。另外, 今天的薄膜硅太阳能电池通常采用银作为背反射层和氧化钢锡作为前表面透明电极。而银和钢 (In) 在地球上的储量均有限。为实现薄膜硅太阳能电池的太瓦级规模应用, 银和钢不得不用地球上的高丰度元素来取代。

除了原材料地球储量丰富和低健康与环境影响之外, 碲化镉满足表 5.1 和表 5.2 中的大部分要求。碲 (Te) 在地球上稀少, 且其年产量也有限。年产量限制着碲化镉组件的年生产率, 也就是碲化镉组件可以多快被应用。自 2009 年以来碲化镉市场份额的逐年缩小 (见图 2.7), 至少一部分原因应归于碲材料供应不足。尽管有碲化镉本身是一种比金属镉更低毒性的稳定化合物的观点, 镉本身是一种有毒的重金属。

在铜铟镓硒中, 铟是稀有元素并且其年产量也有限。其他半导体技术如发光二极管、激光器和高压功率器件等也需要铟和镓。它们与光伏产业竞争, 这将很可能提高铟和镓的价格。铜铟镓硒的可加工性则是另一个问题, 它会降低铜铟镓硒组件的成品率、增加组件的成本。铜铟镓硒材料含有三种阳离子, 即铜、铟和镓, 这使得大面积生长三种阳离子均匀分布、组分一致的薄膜十分困难。由于这个原因, 铜铟镓硒与碲化镉相比其实验室效率 (见图 2.1) 更高但产业化更慢。用于太瓦级太阳能光伏的完美半导体材料应该是一种含有少量组分的简单化合物, 例如两元或三元半导体。

5.2 原材料的可获取性

目前所有的产业化太阳能电池技术, 包括晶体硅、碲化镉、薄膜硅和铜铟镓

硒，均由于自然资源的有限性而限制了其发展到太瓦级规模^[6]。这些限制包括了原材料的储量不足（晶体硅、碲化镉、薄膜硅和铜铟镓硒）^[7-9]以及晶体硅太阳能电池制备的高能耗^[10,11]。我们在这里定量分析了基于资源限制下每种电池技术所能达到的最大可能规模。特别是，定量分析了这些电池技术的总合效应对我们未来能源结构的影响。

我们这里提供的分析是在最好的情景下做出的。假设一种技术每 1W_p 电池需要 1g 的材料，而地球仅有 10g 该材料，那么该电池技术最大可能的容量是 10W_p。我们等价于假设：

- 1) 所有的原材料储量都可以被开采提炼；
- 2) 所有的原材料均仅用于太阳能电池产业；
- 3) 电池和组件制造过程中没有材料损耗；
- 4) 组件具有无限长的使用寿命。

上述假设没有一个是真实可能的，所以实际上这里提供的分析是当前电池技术的上限，并且它们实际上对我们未来能源结构的贡献将远低于我们的分析。

关于原材料的储量和年产量的最新数据取自于美国地质调查局^[4]。此外，电力容量、生产和消费等最新数据则取自于美国能源信息管理局（U. S. Energy Information Administration, EIA）^[12]。需要指出，资源的储量是一种估算，将来有可能发现新的储量。然而，除了晶体硅以外，所有这些电池技术对我们未来能源结构的贡献都太小，以至于即使其材料储量增加 10 倍也不会明显改变我们分析的结论。

5.2.1 碲化镉

碲化镉太阳能电池的效率近来有显著的提高，从两年前的 17% 提高到今天的 19.6%。目前最好的产业化碲化镉组件的效率大约是 12.8%。作为一种薄膜技术，碲化镉膜层的厚度通常为 2~8μm^[13]。镉的探明储量大约为 500 000 吨，相比而言，碲的探明储量约为 24 000 吨^[4]，因此，碲材料的可获取性将可能限制碲化镉组件未来的生产。

碲化镉晶体为闪锌矿（zinc blende）结构，晶格常数为 0.648nm。每个碲化镉晶胞包含 4 个碲原子，其质量为 128 原子质量单位（amu）。根据碲的储量，计算碲化镉的最大可能体积为

$$\text{碲化镉体积} = \frac{2.4 \times 10^{10} \text{ g} \times (6.48 \times 10^{-10} \text{ m})^3}{4 \times 128 \times 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}} = 7.68 \times 10^3 \text{ m}^3$$

在最理想的情况下，如果碲化镉太阳能电池膜层为 2μm 厚，那么所能生产出的碲化镉太阳能电池最大的面积为 $3.84 \times 10^9 \text{ m}^2$ 。在 AM1.5 太阳强度（1 000W/m²）和组件效率 12.8% 的前提下，碲化镉组件所能产出的总功率为 492GW_p。这相当

于时均 49 ~ 98GW 的功率输出, 或者相当于 2100 年全球预期能源需求 (见图 1.1) 的 0.16%。实际上, 碲化镉组件的最大可能发电量只是我们最好前景估计的一部分, 也就是说约为 2100 年能源需求的 0.1%。

为了说明我们分析的是具有最好前景, 将我们的估算与 2000 年和 2008 年发表的, 碲资源限制下的碲化镉组件总量为 300GW_p^[8] 和 120GW_p^[9] 的估算进行了对比。两者均明显低于我们估算的最好情况。美国地质调查局 2011 年矿物年鉴^[14] 报导每生产 1GW_p 的碲化镉组件消耗的碲约为 100 吨, 结果是碲化镉的总瓦数为 240GW_p。

5.2.2 铜钢镓硒

产业化铜钢镓硒组件的最高效率是 14.3%。铜钢镓硒层的厚度通常为 1 ~ 2.5μm^[13]。铜钢镓硒层的组分通常是 CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂。铜钢镓硒中每种元素在地球上的探明储量为: 铜为 680 000 000 吨, 钢为 11 000 吨 (美国地质调查局 2008 年数据), 镓储量丰富但采掘困难, 硒为 98 000 吨^[4]。钢的可获取性很可能是铜钢镓硒组件未来生产的绊脚石。

铜钢镓硒晶体为黄铜矿 (chalcopyrite) 结构, 晶格常数为 $a = 0.574\text{nm}$, $c = 1.15\text{nm}$ 。每个铜钢镓硒晶胞平均含有 2.8 个钢原子, 其质量为 115 原子质量单位。从钢的储量就可以推算出地球上所能生产出的铜钢镓硒晶体的总体积。同样地, 我们假设最理想的情况, 铜钢镓硒层的厚度为 1μm, 那么就可以计算出铜钢镓硒太阳能电池的总面积。在 AM1.5 光照条件下, 铜钢镓硒组件的总瓦数为 1.1TW_p, 有时均的输出约 110 ~ 220GW, 约为 2100 年时预期全球能源需求的 0.34%。实际上, 铜钢镓硒组件的最大瓦数将低于 2100 年能源需求的 0.2%。

以两组早期的基于钢的储量来估算铜钢镓硒组件发电总量的分析, 其所能产生的最大功率分别为 90GW_p^[8] 和 120GW_p^[9]。相比于之前两种估算, 我们给出了相对较好的远景, 但显然仍是不够的。目前, 生产 1GW_p 的铜钢镓硒组件需要大约 25 吨钢。以这种消耗速率来看, 11 000 吨的钢储量大约只能生产出 440GW_p 的铜钢镓硒组件。

此外, 钢也被用于除铜钢镓硒外的其他半导体技术, 例如平板显示器、发光二极管、激光器和高压功率器件。这些半导体器件消耗的钢较少, 且能卖出比铜钢镓硒太阳能电池组件更高的价格, 因此这些半导体产业可以比光伏产业承受更高价格的钢原料。除了可获取性, 钢材料未来的价格也可能会变得高到难以承受。

5.2.3 晶体硅

晶体硅太阳能电池, 包括多晶和单晶, 控制了太阳能电池约 90% 的市场份额 (见图 2.7)。单晶硅太阳能电池, 采用直拉法生长硅晶体, 有着目前产业化单结太

阳电池最高的效率（见图 2.1）。多晶硅太阳电池，采用定向凝固法生长硅晶体，有着略低的电池效率（绝对效率比单晶硅太阳电池低 2% ~ 5%），但成本显著降低。

尽管硅的原料丰富，但是面对太瓦级规模应用时，晶体硅太阳电池也面临着几个资源限制。其中一个限制因素是作为晶体硅太阳电池前电极的银（见图 3.1a）。已知银的探明储量约为 540 000 吨^[4]。银的密度为 10.5 g/cm³。目前采用银前电极大规模生产的单晶硅组件，其典型效率约为 16.8%。假设银电极的厚度为 12 μm，那么把地球上的银都用来制备电极，所能获得的最大面积为

$$\text{银电极面积} = \frac{5.4 \times 10^{11} \text{ g}}{10.5 \text{ g/cm}^3 \times 1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}} = 4.29 \times 10^9 \text{ m}^2$$

如果银电极覆盖单晶硅太阳电池表面 7% 的面积，那么所能制备的太阳电池的总面积将是 $6.12 \times 10^{10} \text{ m}^2$ 。在 AM1.5 和效率 16.8% 的条件下，受限于银原料供给的单晶硅组件最大可能瓦数约为 10.3 TW_p，这等效于 1 ~ 2 TW 的时均电力输出，或者大约 2100 年预期能源需求的 3.3%。目前银在晶体硅太阳电池中的消耗量约为 0.1 g/W_p。根据银的储量 540 000 吨来估算，晶体硅太阳电池能达到的最大瓦数约为 5.4 TW_p。另一方面，我们的估算小于早前的分析^[9]，这是因为早前分析假设银电极的厚度为 2 μm。

基于银资源限制的晶体硅太阳电池的前景要好于碲化镉和铜铟镓硒。然而，这仅是最理想的情况，尚未考虑其他产业对银的需求^[14]。其他需要银的产业包括焊接、铜焊合金、蓄电池、催化、珠宝和银器等。多个行业均需要银将会推高其价格。因此，晶体硅组件所能达到的发电总量将比上述分析要低，可能仅能达到 2100 年能源需求量的 2% 左右。

晶体硅组件未来的发电总量取决于以下几个因素。首先是银的储量。如果未来能够发现更多的银储量，比如说 5 倍或更多，或者人们找到了银的替代材料，那么将能有效地消除通往太瓦级规模应用的障碍。银资源的不足显示出对晶体硅组件进行回收利用的重要性。然而，人们尚未建立回收银材料的相关技术。其次，另一个障碍是晶体硅生产过程的高能耗，该问题将在 5.4 节中详细讨论。碲和铜的储量必须增长 100 倍才能在我们未来的能源结构中有明显的贡献，然而，这种增长是不太可能的。

5.2.4 薄膜硅

薄膜硅太阳电池生产过程中所需的能耗明显低于晶体硅太阳电池，但薄膜硅太阳电池通常采用银作为背反射层和氧化铟锡作为透明导电电极^[13]，因而也受到资源的限制。银和铜的储量分别是 540 000 吨和 11 000 吨^[4]。铜的可获取性将是未来薄膜硅组件生产的绊脚石。

氧化钢锡的晶体是体心立方结构，每个晶胞包含 80 个原子，包括 48 个氧原子以及 32 个钢和锡原子，其晶格常数为 1.01nm 。氧化钢锡中最大的锡/钢比约为 10%。根据钢的储量可以推算出地球上所能生产的氧化钢锡材料的最大体积约为

$$\text{氧化钢锡体积} = \frac{1.1 \times 10^{10} \text{ g} \times (1.01 \times 10^{-9} \text{ m})^3}{32 \times 0.9 \times 115 \times 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}} = 2.06 \times 10^3 \text{ m}^3$$

如果薄膜硅太阳能电池中的氧化钢锡层的厚度为 $0.5\mu\text{m}$ ，则氧化钢锡的最大可能面积为 $4.12 \times 10^9 \text{ m}^2$ 。目前产业化薄膜硅组件的最高效率约为 9.8%。在最高效率 9.8% 和 AM 1.5 的条件下，薄膜硅太阳能电池的最大瓦数被限制在 404GW_p 左右，等效于 40 ~ 81GW 的时均输出功率，大致相当于 2100 年预期能源需求量的 0.13%。

如果开发出地球储量丰富的钢或氧化钢锡替代物，银有可能变成薄膜硅太阳能电池发展的下一个限制因素。假设银背反射层的厚度为 $2\mu\text{m}$ ，那么银的储量所允许的背反射层最大面积约为 $2.57 \times 10^{10} \text{ m}^2$ 。对应生产出的薄膜硅太阳能电池的最大功率为 2.5TW_p ，等价于 250 ~ 500GW 的时间平均输出。这相当于 2100 年预期能源需求的约 0.78%。

薄膜硅太阳能电池与晶体硅太阳能电池竞争银，也与铜钢镓硒太阳能电池竞争钢。采用相同量的银，晶体硅太阳能电池可以生产的电力是薄膜硅的 4 倍（ 10.3TW_p 对 2.5TW_p ）。类似的，采用相同量的钢，铜钢镓硒太阳能电池可以生产的电力是薄膜硅的 2.7 倍（ 1.1TW_p 对比 404GW_p ）。把这些有限的资源更高效率的使用将更为理想，也就是用在晶体硅和铜钢镓硒太阳能电池中。

然而，薄膜硅组件远景的展望具有一定的不确定性。碲化镉和铜钢镓硒组件由于原材料的限制而不太可能达到太瓦级规模。晶体硅太阳能电池未来取决于两个因素：如在 5.4 节所讨论的采用地球高丰度元素取代银电极和降低晶体硅生产过程所需的能耗。如果上述两种努力之一失败，并且如果氧化钢锡和银的替代材料发展起来了，那么薄膜硅组件可能变成唯一具有太瓦级规模应用能力的技术，即使其成本保持较高且效率保持较低。

5.2.5 材料可获取性总结

如果将上述分析的数字加在一起并调查所有目前产业化太阳能电池技术对我们未来能源结构的总合影响是非常有趣的。表 5.3 总结了在最佳条件下目前每种产业化太阳能电池技术由材料已知储量决定的所能达到的最大瓦数。薄膜硅的数据没有列出，这是因为银和钢用在晶体硅和铜钢镓硒太阳能电池上可以提供更多的电力。如果所有技术加起来，在最佳状况下，它们所能提供的电力不超过 2100 年能源需求的 4%。实际上这些技术总合起来能提供可能只有 2100 年能源需求的

2%，一个微不足道的数字。

表 5.3 最佳条件下受材料有限储量限制的当前每种
产业化电池技术的最大可能瓦数^[6]

技术	效率 (%)	受限 材料	储量 ^[4] /吨	最大 瓦数	时均 输出	2100 年需求 占比 (%)
晶体硅	16.8	银	540 000	10.3TW _p	1.03 ~ 2.06TW _p	3.3
碲化镉	12.8	碲	24 000	492GW _p	49 ~ 98GW _p	0.16
铜钢镓硒	14.3	铜	11 000	1.1TW _p	110 ~ 220GW _p	0.34

注：薄膜硅在此没有列出数据，因为该技术与铜钢镓硒竞争铜且与晶体硅竞争银。

5.3 原材料的年产量

原材料的生产速度限制了不同电池技术的应用速度^[6]。在稳定状态下，保持太阳组件总安装量为 60TW_p，组件平均寿命为 25 年，则太阳组件年安装量需为 2.4TW_p。在初期积累阶段，最好能以每年超过 2.4TW_p 的速度快速形成太阳能光伏的容量。如下述分析所指出的，实际上将所有现有的商业电池技术的产能综合起来，即使在最佳状态下，最大可能的应用速度约为每年 500GW_p。

2011 年，碲的年产量为 500 ~ 550 吨^[14]。这给出了碲化镉组件最大的生产量约为每年 10.8GW_p。相比当前碲化镉组件约为 2GW_p 的实际年产量，碲化镉未来增长的空间不是无限的。考虑到目前所有类型的太阳能电池总产量大约是每年 30GW_p 且太阳能电池行业整体仍将快速地成长，碲化镉的市场份额在未来将可能持续地降低。以碲原料当前 500 ~ 550 吨的年产量计算，碲化镉将会在 46 年后达到其最大瓦数并且碲的储量将消耗殆尽。

与铜 2011 年的产量 662 吨相比，镓在 2011 年的产量大约为 292 吨^[14]。铜钢镓硒组件的应用速度可受限于这两种材料之一。如果镓是限制材料，并把全部镓都仅用于铜钢镓硒太阳能电池，那么铜钢镓硒组件的年应用速度将被限制在 114 GW_p 左右。如果铜是限制材料，并把全部铜都仅用于铜钢镓硒太阳能电池，那么铜钢镓硒组件的年应用速度将被限制在 67.1GW_p 左右。因此，铜更可能成为铜钢镓硒组件发展的限制因素。以每年 67.1GW_p 计算，在 17 年后铜钢镓硒将达到其最大瓦数并且铜的储量将消耗殆尽。

银的年产量约为 24 000 吨^[4]，这允许最多每年 458GW_p 晶体硅组件。实际上，晶体硅组件的年产量将可能被限制在 200 ~ 300GW_p。在 2012 年，太阳能电池组件的年产量达到 30GW_p，其中 89% 为晶体硅组件。太阳能电池产业目前消耗了约全球 10% 的银产量。假设太阳能电池产业保持 2005 年至今每年 50% 的增长速

度，那么晶体硅组件的生产规模只需要 6 年就能达到 300GW_p，届时它将消耗全球大部分的银原料。届时，银的价格可能会因为原料短缺而猛涨。另一方面，以目前的消耗速度，银可能在 23 年内被消耗殆尽。

表 5.4 总结了当前每种产业化太阳电池技术在限制材料当前生产速率下最高可能的应用速率。薄膜硅没有被列出，因为银和铜更适合用于晶体硅和铜铟镓硒。基于原材料现在的年产量，碲化镉和铜铟镓硒组件的生产速率被限制在每年几十吉峰瓦的水平。最大的数字来自最理想情况下晶体硅组件，每年超过 450GW_p。在最理想的情况下，各种电池技术总的年产量约为 536GW_p。更可能的实际情况是每年 300GW_p 左右。这与 2.4TW_p 的年安装量需求相去甚远。

表 5.4 基于当前各种技术限制材料的年产量估计的当前产业化
太阳电池技术最理想的最大年产量^[6]

技术	效率 (%)	限制材料	年产量/吨	年生产峰瓦数/GW _p	资源耗尽时间/年
晶体硅	16.8	银	24 000	458	23
碲化镉	12.8	碲	525	11	46
铜铟镓硒	14.3	铜	662	67	17

注：薄膜硅未列出，因为该技术与铜铟镓硒竞争铜且与晶体硅竞争银。

5.4 晶体硅太阳电池和组件的能量消耗

制造晶体硅太阳电池和组件所需的能量消耗是巨大的。图 4.1 显示了制造单晶硅太阳电池和组件的通常的工业流程^[1]。其主要步骤包括：将石英还原成冶金级硅，三氯氢硅的精馏法提纯，将三氯氢硅还原为超纯多晶硅，采用直拉法生长单晶硅锭，将硅锭切成硅片，电池制造和组件制造。图中标出了大部分高能耗步骤的电力消耗。

让我们首先估算多晶硅的能量消耗。电弧炉工艺的能量消耗大约为生产每千克硅 15kWh。此外，挖掘和运输石英、生产焦炭和石墨等有额外的电力消耗。因此，冶金级硅料的生产过程能耗大约是 20kWh/kg。西门子法还原三氯氢硅的能耗如图 4.1 所示^[15]。我们假设其他步骤，包括将冶金级硅转化为三氯氢硅以及精馏提纯三氯氢硅，每一步骤所需的能耗为 10kWh/kg。同时，我们也假设每一步骤的硅材料的损耗大约是 20%。那么用于生产低纯度三氯氢硅的能耗为

$$\text{生产低纯度三氯氢硅的能耗} = 20\text{kWh/kg} - 0.8 + 10\text{kWh/kg} = 35\text{kWh/kg}$$

类似的，用于生产高纯三氯氢硅以及制备多晶硅的能耗为

$$\text{生产高纯三氯氢硅的能耗} = 35\text{kWh/kg} - 0.8 + 10\text{kWh/kg} = 53.8\text{kWh/kg}$$

$$\text{生产多晶硅的能耗} = 53.8\text{kWh/kg} - 0.8 + 150\text{kWh/kg} = 217\text{kWh/kg}$$

也就是说，生产多晶硅的能耗超过 200kWh/kg。

现在我们估算一下生产单晶硅片所需的能耗。直拉法生长晶锭的能耗如图 4.1 所示^[15]。考虑到直拉法生长过程大约有 20% 的材料损耗，因此生产直拉硅锭所需的能耗为

$$\text{生产直拉硅锭的能耗} = 217\text{kWh/kg} - 0.8 + 100\text{kWh/kg} = 371\text{kWh/kg}$$

将单晶硅锭切割成硅片大约有 65% 的材料损耗。如果硅锭切割所需的能耗约为 10kWh/kg，那么生产 1kg 的单晶硅片所需的总能耗大约为

$$\text{生产单晶硅片的能耗} = 371\text{kWh/kg} - 0.35 + 10\text{kWh/kg} = 1\,071\text{kWh/kg}$$

也就是说，生产单晶硅片所需的能耗超过 1 000kWh/kg，这也使得单晶硅片成为全世界最耗能的产品之一。

最后我们来估算单晶硅组件的生产能耗。我们假设从单晶硅片到电池这一过程所需的电能为 30kWh/kg。电池制造包含如图 4.4 所示的多个步骤，其中包括约 900℃ 的扩散和约 750℃ 的金属电极烧结。从电池到组件这一过程所需的能耗大约为 230kWh/kg。金属铝的制备所需的能耗约为 15kWh/kg，而每 1kg 的硅片大约需要消耗 12kg 的铝框，这相当于需要 180kWh/kg 的能耗。考虑到每封装 1kg 的硅电池需要 12kg 的玻璃，而生产玻璃所需的能耗大约相当于 40kWh/kg。如果从硅片到电池、从电池到组件这两个过程的成品率均为 90%，那么生产单晶硅太阳电池和组件的能耗为

$$\text{生产单晶硅太阳电池的能耗} = 1\,071\text{kWh/kg} - 0.9 + 30\text{kWh/kg} = 1\,220\text{kWh/kg}$$

$$\text{生产单晶硅组件的能耗} = 1\,220\text{kWh/kg} - 0.9 + 230\text{kWh/kg} = 1\,586\text{kWh/kg}$$

如果硅片的厚度为 190μm，那么每千克单晶硅片的表面积为 2.26m²。在 AM 1.5 和组件效率 16.8% 的条件下，每千克单晶硅片的输出功率为 380W_p。这使得生产每峰瓦单晶硅组件的能量消耗为

$$\text{生产单晶硅组件的能耗} = 1\,586\text{kWh/kg} - 380\text{W}_p/\text{kg} = 4.17\text{kWh}/\text{W}_p$$

尽管生产单晶硅组件总能耗是可观的，大约为 4.2kWh/W_p，但这只是早期估算能耗的一小部分（大约为 16kWh/W_p）^[10, 11]。每峰瓦太阳能组件每年能产出的电大约为

$$\text{电力产出} = 0.15\text{W}/\text{W}_p \times 24\text{h}/\text{天} \times 365\text{天}/\text{年} = 1.31\text{kWh}/(\text{W}_p \cdot \text{年})$$

0.15W/W_p 是指太阳能组件时间平均的能量输出。上述计算表明了单晶硅组件的能源回报时间超过 3 年，即单晶硅太阳电池组件产生的电能需要 3 年多才能抵消生产该组件所消耗的电力。

在全球 60TW_p 稳定装机前提下，单晶硅组件的年产量需要达到 2.4TW_p。这需要每年生产超过 6 000 000 吨单晶硅，同时消耗 1 × 10¹³kWh 的电能。如果我们考虑发电厂和电池厂之间的电力传送损失，比如说最常见的 30%，那么生产 2.4TW_p 单晶硅组件所需的电能实际上是 1.3 × 10¹³kWh，这相当于 2010 年全球

发电量的 65%^[12]。对于这个能源紧缺的星球来说，挤出如此大量电力用于太阳能电池的制造将是十分困难的。因此，制造晶体硅组件所需的高能耗也将成为制约其达到太瓦级规模的绊脚石。晶体硅组件未来的规模将取决于非技术因素也就是说公众舆论和决策，以及银能否为地球上高丰度材料所替代。

赞成晶体硅太阳能电池发展的一个论据是安装太阳能组件可以生产电能用于补偿制造过程的高能耗。如果晶体硅组件的年产量稳定在 2.4 TW_p，那么 4 年安装 9.6 TW_p 的组件就可以产生足够的电力用于支撑接下来每年 2.4 TW_p 晶体硅组件的生产。这可以延续到组件到达其使用寿命为止。因此，该论点认为光伏产业是可以生产出富余电能的。不过，这一论点是建立在产业处于稳定阶段基础上的，此论点会因为产业的急剧扩产而不再可靠。为了建立 60 TW_p 的初始产能，我们需要将大量的电能投往晶体硅组件，这将大大减缓晶体硅组件的应用速度。

晶体硅组件发展的另一个瓶颈是与高能耗相关的用电成本。在美国，工业用电的成本大约是 0.07 美元/kWh^[16]。单晶硅组件的能源消耗是 4.2 kWh/W_p，每生产 1 W_p 组件所需的电力成本是 0.29 美元。如果电力成本维持在 0.29 美元/W_p 左右，很难想象组件成本能够下降到 0.50 美元/W_p 以下。为了控制成本，许多多晶硅和硅片制造者将他们的工厂转移到水电厂附近以使用更便宜的电力。然而，这一策略仅在光伏产业规模较小时才奏效，因为水力发电的容量是有限的^[17]。在 4 kWh/W_p 的情况下当晶体硅组件的年产量达到 2.4 TW_p 时，其所需的电能比地球上所有水力所发出的电量还要大。换言之，晶体硅组件必须显著降低其能耗，否则其成本将很可能在增加的电力需求受制于供应时上扬。

表 5.5 采用不同工艺方法制造晶体硅组件的估计能耗（在 2.5 ~ 4.2 kWh/W_p 之间）

	西门子过程/ (kWh/W _p)	流化床过程/ (kWh/W _p)
单晶硅组件	~ 4.2	~ 3.3
多晶硅组件	~ 3.4	~ 2.5

注：在这些水平下，晶体硅组件的太瓦级制造将需要我们承受不起的大量电力。

多晶硅组件占据着 60% 左右的最大市场份额。定向凝固法，取代了直拉法，用于生产多晶硅锭，其能耗大约是 15 kWh/kg（见图 4.6）。我们可以采用类似方法来估算生产多晶硅组件的总能耗，其中多晶硅锭切片过程中材料的损耗大约是 60%。多晶硅组件目前的最高效率大约为 16%，由此可以得出多晶硅组件的生产能耗约为 3.38 kWh/W_p。此外，可以采用流化床过程替代耗能的西门子过程来生产多晶硅。定向凝固法结合流化床过程成为目前晶体硅组件能效比最高的制造流程（见图 4.6），其生产多晶硅组件所需的能耗为 2.54 kWh/W_p。采用这种方法制造的太阳能电池组件仅需 2 年就可以收回能源成本。采用不同方法制造晶体硅组件所需的能耗见表 5.5。多晶硅组件发展的动力部分归结于该技术的低能耗

和与之相关的低成本。

5.5 太瓦级太阳能光伏的其他绊脚石

除了原材料和电力消耗等资源限制之外，实现太瓦级规模光伏应用仍有其他的绊脚石。我们将在接下来讨论这些绊脚石中的两个：一个是太阳能电力的存储；另一个是太阳能组件的回收。

5.5.1 太阳能电力的存储

太阳能电力是难以预测的能源来源，且其发电周期经常与需求不匹配。太阳能电力的存储常被要求向以后或其他地区的需求输送电力。目前的输电网可以为瞬时太阳能电力提供一定的缓冲和调节，但大家广泛认为电网不能接受超过10%的瞬时电力波动。2010年全球电网容量的10%大约是500GW^[12]，相当于当前全球能源需求的3%。500GW电力容量对应2.5~5TW_p的太阳能组件，即就是说，如果光伏发电不经储能系统存储而直接并入电网，那么其规模最终将限制在2.5~5TW_p。

要使太阳能光伏成为我们生活中重要的能源来源需要太阳能电力的存储。然而很重要的一点是，太阳能电力的存储可以，但是并不是必须接入电网。接入电网的存储输入的是电力输出的也是电力，这缩小了存储的选项到“电力输入和电力输出”。离网储能系统输入的是电能，但是输出的可以是电能、燃料或热能。这为太阳能电力的存储提供了更多的选择，现在选项变成了“电力输入和任何输出”。

需要存储的太阳能电力是可以估算的。如果我们的目标是使光伏发电提供当今全球30%的能源需求，则意味着光伏发电量在全球总能源需求的18TW中占到5.4TW。这大致等价于每24h需发电 1.3×10^{11} kWh。此电能是在白天产生的，其中一部分电力在产生之后马上就被使用了，但大部分必须存储起来供给夜晚使用。从阳光的时间分布来看，可以估算太阳能组件每天可以发电的时间大约是11h，即每天产生的 1.3×10^{11} kWh电能中有55%不得被存储起来：

$$\text{存储的电能} = 0.55 \times 1.3 \times 10^{11} \text{ kWh/天} = 7.13 \times 10^{10} \text{ kWh/天}$$

笔记本电脑中电池典型的容量是50Wh。存储 7.13×10^{10} kWh/天的电能需要采用 1.43×10^{12} 个电池，或者相当于世界上70亿人口每人使用204节电池。基于如此之大的存储规模，我们必须考虑到资源对电池技术的限制或者采用低成本且无资源限制的新技术。已知的锂和钒资源是两种电池技术的关键原料，每一种材料在地球上的已知储量均为13 000 000吨左右^[4]。

有几个因素很可能使得人们对电力储能系统的需求远超过前面的估计。全球的能源需求可能在 2050 年达到 30TW，在 2100 年则达到 46TW^[18]。如果从太阳能转化成化学能的技术没有重大突破或者被证明比太阳能发电昂贵得多的话，那么太阳能发电在我们未来的能源构成中可能超过 30%。考虑到多云和阴雨天气，蓄电池在这种天气下可能并不会每天都被充电。

目前有多个为太阳能电力并网存储选项的分析^[19]。这些选项包括电池、飞轮、超级电容器、压缩空气、抽水蓄能、超导磁储能和热存储。由于储能系统需要提供的功率很可能高于 5TW，因此电网中每个储能系统的存储容量需要达到吉瓦量级。此结论可以排除上述多个备选的储能方式。飞轮、超级电容器和超导磁储能的存储容量通常在 1MW 左右。这将需要几百万个这类的储能单元才能满足 5TW 的储能要求。今天蓄电池组的存储容量约为 30MW。吉瓦级容量的电池存储系统将是未来重点发展的技术。此外，我们也要考虑电池技术所需的资源：原材料、电力、水、化学品、废液和回收等。抽水蓄能和压缩空气是目前两个具有吉瓦级容量的蓄电技术^[19]，但这两种技术却受到地理条件的影响。例如，美国亚利桑那州的凤凰城地区有着全美国最高的太阳辐照强度和 400 万人口，然而却没有抽水蓄能的水库或者存储压缩空气的地下洞穴。

5.5.2 太阳能组件的回收

太阳能组件的回收特别是硅组件回收受到的关注较少。这一问题将在约 15 年后变得显著起来，即今天安装的组件到了其寿命终点之时，这些报废的组件将开始散落在公路两边或者堆砌在废品回收站内。由于担心有毒性的镉，碲化镉组件今天已经实现了回收利用。然而晶体硅组件占据了大约 90% 的市场份额，目前仍没有建立相关的回收利用技术。需要指出的是，熔融到硅中的银需要从报废组件中提取出来。

在 60TW_p 稳定安装总量和 25 年平均组件寿命的前提下，每年将会产生 2.4TW_p 的报废组件。如果硅组件的效率是 16.8%，那么这些报废组件的面积将是 $1.43 \times 10^4 \text{ km}^2$ 或 $5.52 \times 10^3 \text{ mile}^2$ 。这相当于美国康涅狄格州的面积，即全球每年需要回收一个康涅狄格州面积大小的报废组件。如果不加以回收，报废组件将很快把地球变成一个垃圾场。

回收利用晶体硅组件并不是一件简单直接的工作。前表面玻璃可以从组件上剥离出来；它们可以被清洗，然后重新利用到新组件或者作为原料用于制备新的玻璃板。聚合物背膜和乙烯-醋酸乙烯共聚物可以通过 400℃ 热处理烧掉，不过该过程会产生少量的二氧化碳。如果背板是金属，则可以被清洗，重新用于新组件或被熔化而作为新的背膜。现在留下的晶体硅太阳能电池仍保留焊接的铜线，焊

料通常含有锡和铅。如图 3.1a 所示，晶体硅太阳能电池硅片的厚度为 $180 \sim 200\mu\text{m}$ ，采用几十微米厚的银和铝作前栅极和背电极。报废电池上还有大约 75nm 厚的氮化硅层，该层缺乏回收利用的价值。此外，还有少量的硼、磷和铝作为硅的掺杂剂，它们必须从回收的硅料中去除。

我们可以将报废晶体硅太阳能电池作为不纯的冶金级硅料来处理，并采用如图 4.1 和图 4.6 所示的工艺流程去处理并用于制造高纯的多晶硅和新的晶体硅组件。相比于从石英作为原料制造电池组件来说，这一方法的优势并不明显。这是因为报废晶体硅太阳能电池同样必须经历如图 4.1 和图 4.6 所示的高能耗处理步骤。我们还必须添加额外的处理步骤来提炼报废电池中的银、锡、铅和铜等材料，这也会增加成本。在制备三氯氢硅中，银、锡、铅和铜等材料有可能以氯化物的形式残留在剩余的废料中，如氯化银、氯化亚锡、氯化铜和氯化亚铅等，这是因为这些物质有着比三氯氢硅和其他杂质（硼、磷、氮和铝等）都高得多的沸点。这些金属氯化物的沸点可以从氯化亚锡的 623°C 到氯化银的 1547°C 。目前尚不清楚如何将银、锡、铜和铅等材料从残留物中分离出来，因为残留物中同时也含有许多其他的元素。

我们想到的一个更为合理可行的解决方法是回收报废晶体硅电池中 90% 的银和 80% 的硅。铜线、锡和铅焊料、银栅线可以采用化学法或电解法从报废电池硅片上溶解下来。这样的处理方法可以将大部分的银、锡、铅和铜等（大约 90%）回收到溶液中，但熔入硅中的银可能不行。通过电解将金属离子从溶液中还原分离为银、锡、铅和铜等固体单质是一种可行的方法。该方法可以通过对溶液施加不同的还原电势来实现。报废晶体硅太阳能电池经过该处理以后仍然是完好的。我们可以进一步用化学法将铝和氮化硅从晶体硅太阳能电池上溶解下来。剩余的硅片的前表面含有少量熔入的银和重掺磷，背表面则有重掺铝。背面的重掺铝层通常为 $10 \sim 20\mu\text{m}$ 厚。目前已有成熟的化学方法在溶液中把硅片两面腐蚀掉约 $20\mu\text{m}$ 材料。该方法可以把背表面的重掺杂铝层和前表面的重掺杂磷层去除。剩余的是厚度约为 $150\mu\text{m}$ 、硼浓度约为 10^{16}cm^{-3} 的硅片。剩余硅片的纯度和掺杂度则是适合作为直拉法或定向铸造法制备硅晶体的原料。然而，目前仍然缺乏有效的技术将溶解在溶液中的硅提取为超纯的固体硅，这里面大约含有报废晶体硅电池中 20% 的硅料。发展一种更为有效的过程从废弃的晶体硅太阳能电池中回收更多的硅是值得的。

参 考 文 献

1. Tao M (2008) Inorganic photovoltaic solar cells: silicon and beyond. *Electrochem Soc Interface* 17(4):30–35
2. U.S. Environmental Protection Agency, Clean energy. Available at <http://www.epa.gov/cleanenergy/energy-and-you/index.html>
3. U.S. Geological Survey (2002) Rare earth elements—critical resources for high technology. Available at <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>
4. U.S. Geological Survey (2013) Mineral commodity summaries. Available at <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2013/mcs2013.pdf>
5. Chapin DM, Fuller CS, Pearson GL (1954) A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J Appl Phys* 25:676–677
6. Tao CS, Jiang J, Tao M (2011) Natural resource limitations to terawatt-scale solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* 95:3176–3180
7. Andersson BA, Azar C, Holmberg J, Karlsson S (1998) Material constraints for thin-film solar cells. *Energy* 23:407–411
8. Andersson BA (2000) Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics. *Prog Photovoltaics Res Appl* 8:61–76
9. Feltrin A, Freundlich A (2008) Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics. *Renew Energy* 33:180–185
10. Shah AV, Platz R, Keppner H (1995) Thin-film silicon solar cells: a review and selected trends. *Solar Energy Mater Solar Cells* 38:501–520
11. Kato K, Murata A, Sakuta K (1998) Energy pay-back time and life-cycle CO₂ emission of residential PV power system with silicon PV module. *Prog Photovoltaics Res Appl* 6:105–115
12. U.S. Energy Information Administration (2012) International energy statistics 2012. Available at <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm>
13. Fortunato E, Ginley D, Hosono H, Paine DC (2007) Transparent conducting oxides for photovoltaics. *MRS Bull* 32:242–247
14. U.S. Geological Survey (2013) 2011 Minerals yearbook. Available at <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/myb/>
15. Markvart T (2000) *Solar electricity*, 2nd edn. Wiley, Chichester
16. U.S. Energy Information Administration (2013) *Electric power annual*. Available at <http://www.eia.gov/electricity/annual/>
17. Lewis NS (2007) Powering the planet. *MRS Bull* 32:808–820
18. Hoffert MI, Caldeira K, Jain AK, Haites EF, Harvey LDD, Potter SD et al (1998) Energy implications of future stabilization of atmospheric CO₂ content. *Nature* 395:881–884
19. International Renewable Energy Agency (2012) *Electricity storage-technology brief*. Available at <http://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/IRENA-ETSAP%20Tech%20Brief%20E18%20Electricity-Storage.pdf>

第 6 章 太瓦级太阳能光伏之路

对于当前的产业化太阳电池技术成为在未来能源结构中重要的能量来源而言仍然存在着诸多绊脚石与瓶颈。绊脚石代表了为进一步向前推进必须被清除的阻碍。而瓶颈是一些我们想克服的困难，但在一定条件下却可以忍受其存在。对于太瓦级太阳能光伏应用而言，资源限制是绊脚石，而成本和效率是瓶颈。我们在 4.5 节中初探了一些太阳能光伏的主要问题。在本章中，我们将更严肃认真地审视太瓦级太阳能光伏应用的绊脚石和瓶颈。一些关于太瓦级太阳能光伏战略的研究方向在前面的章节中已经进行了讨论，特别是在第 5 章中关于资源限制的讨论。这里基于作者的判断提出了用于解决绊脚石和瓶颈的一些技术途径。本章讨论集中在太瓦级晶体硅太阳能光伏、太瓦级薄膜太阳能光伏（包含薄膜硅）和太阳能电力的太瓦级存储。

6.1 太瓦级晶体硅太阳能光伏

在第 5 章中讨论了晶体硅太阳电池的三个绊脚石，分别是银前电极、高能量消耗和太阳能电力的存储。假设地球上不再有更多的银被发现，最佳情况下，晶体硅组件所可能达到的最大发电量为 10TWp 左右（见表 5.3）。单晶硅组件的能量消耗大约是 4.2kWh/Wp ，多晶硅组件为 2.5kWh/Wp （见表 5.5）。在每年几太峰瓦生产速率的条件下，晶体硅组件将消耗全球发电量相当大的一部分。太阳能电力的存储对于所有太瓦级电池技术而言都是一个跨领域的问题。如存储问题不解决，并网太阳能光伏发电的规模上限为 $2.5 \sim 5\text{TWp}$ 。

在第 4 和第 5 章中已经讨论了一些晶体硅太阳能组件的瓶颈。最主要的瓶颈可能就是硅锭切片。在切片过程中，大量硅材料变成了锯末，这极大地增加了成本和能量消耗。在电池片和组件制造中的效率差异是另一个主要瓶颈，这一问题已在 4.5 节中谈到。提高晶体硅太阳能组件寿命是非常重要的，因为晶体硅太阳电池的寿命远长于组件。晶体硅太阳电池的回收也是个瓶颈，而目前还没有现成的处理方法。这些瓶颈是在我们降低制造成本、提高电池片和组件效率的日常努力之外的任务。太瓦级晶体硅太阳能光伏的一些绊脚石和瓶颈在接下来会有更详细的讨论。

6.1.1 银前电极的替代

当前绝大部分晶体硅太阳能电池在 n 型发射极上用银作为前栅电极，在 p 型基体上用铝作为背电极（见图 3.1a）。除非能开发出银的替代品，否则银约为 540 000 吨^[1]的有限储量极有可能限制我们未来能源结构中晶体硅组件的应用（见表 5.3）。此外，银的价格一直上下波动，自 2010 年夏天以来从最低 18 美元/oz[⊖]涨至最高 45 美元/oz[⊖]。这对于电池生产商而言成本难以控制，因为银电极是在硅片到电池生产流程间最昂贵的步骤。如果太阳电池行业以当前速度持续增长，即 2005 年以来平均每年 50% 的增长，而银的消耗量以克/峰瓦（g/W_p）计保持不变（当前约 0.1g/W_p），这样对于银的需求将很快超越供应能力，导致银价格暴涨。太阳电池产业界正致力于开发减少银在晶体硅太阳电池中消耗量的技术，这有助于缓解，但不能真正去除这块绊脚石。

为了取代晶体硅太阳电池中的银，我们首先必须确定银的合适替代品。在确定银的合适替代品上有一些问题需要考虑：材料丰度和电阻率。作为前栅电极，其电阻率必须较低，可以与银相比。如果使用了高电阻率金属，为了保持同样的电阻就必须增加栅电极的高宽比。这对于当前的金属化工艺（即丝网印刷）而言是一种挑战。我们可以试图增加金属层的致密度，从而使得其电阻率接近于体电阻率。而这可能需要一种新的金属化技术。

作为参考，银具有所有金属中最低的电阻率 $1.59 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 。表 6.1 由低到高比较了前 10 种低电阻率金属。从电阻率来看，铜是银的最佳替代品，其电阻率仅比银高 6%。如果使用金（Au）作为前栅电极且保持相同的栅线宽度，则栅线高度或高宽比需增加 53% 以保持电阻不变。这极具挑战性，但可能还是可行的。对铝而言，则高宽比需增加 77%；如果是钙，则为 111%。这些金属的加工难度从铜到金，再到铝，直至钙依次增加。钙之后的金属再用作栅电极的话可能电阻率就过高了。

表 6.1 与银相比 10 种低电阻金属的电阻率

（单位：10⁻⁶Ω·cm）

金属	银	铜	金	铝	钙	钨	锌	镍	锂	铁
电阻率	1.59	1.68	2.44	2.82	3.36	5.60	5.90	6.99	9.28	10.0
增加（%）	0	5.7	53	77	111	252	271	340	452	529

注：铜与银的电阻率相似，铝比银的电阻率高约 77%。比钙电阻率更高的大概电阻太大不适合作为前栅电极。

⊖ 1oz（盎司）=28.3495g。

对于太瓦级太阳能光伏而言，必须考虑材料丰度。这一点排除了金作为候选。如表 6.2 所示，金的已知储量只有 52 000 吨，金的年产量小于 3000 吨/年^[1]。其他三种金属，铜、铝和钙满足材料丰度的要求。另一个考虑因素是金属在空气中的稳定性。钙容易与空气反应并容易氧化。这引起了人们对钙电极组件可靠性和寿命的担忧。虽然我们可以为钙电极设计一个完美的密封组件，但这样的组件成本可能很高。出于这个原因，钙被排除。适合替代银的就只限于铜和铝。它们的储量都十分丰富，年产量也都在 10 000 000 吨以上，足以支撑兆瓦级晶体硅太阳能电池组件的生产和使用。

表 6.2 表 6.1 中列出的 10 种金属的储量和年产量^[1]

(单位: 10⁶ 吨)

金属	银	铜	金	铝	钙	钨	锌	镍	锂	铁
储量	0.54	680	0.052	28 000	大	3.2	250	75	13	80 000
年产量	0.024	17	0.003	44.9	—	0.073	13	2.1	0.037	1 100

注：铜与铝的储量和年产量都巨大。金因不满足材料丰度要求被排除在考虑范围之外。

铜相比铝最大的优点是它的低电阻率，因而在栅电极高宽比方面与银电极相比几乎不需要做什么改变。太阳能电池产业在过去的一些年里主要致力于开发铜电极金属化工艺。与丝网印刷不同，铜是电镀的。作为一个溶液方法它可以确保较低的加工成本。电镀铜是致密的，其电阻率非常接近其体电阻率，远低于丝网印刷的银。使用铜前电极的商业尺寸晶体硅太阳能电池效率已超过 20%^[2]。另一方面，铝的电阻率较高，因而需要较高的高宽比电极。这对当前丝网印刷工艺是一种挑战。铝金属化工艺的发展才刚刚开始。

现在铜或铝哪个是晶体硅太阳能电池中更好的替代品还很难得出一个结论。尽管如此，仍可对其优劣进行分析。尽管铜电阻率低并且易于生产，但其作为晶体硅太阳能电池中的电极铜仍有一些弱点。在硅中铜作为杂质会在带隙中引入深能级缺陷，从而显著降低光生载流子寿命，影响电池效率。因而铜和硅之间需要一个阻挡层以防止铜接触并扩散到硅中。最常见的阻挡材料是镍的硅化物（硅化镍，NiSi）^[2]。它是通过在硅片上沉积一层镍，然后在 400℃ 左右退火以形成硅化镍。目前还不清楚铜在野外条件下通过硅化镍的扩散速度，而这可能会成为一个制约组件可靠性和使用寿命的因素。

铜的氧化是另一个与组件可靠性和使用寿命相关的问题。银在室温或高于室温下是耐氧化的。这确保银在空气中约 750℃ 烧结后形成金属、低阻的前电极。它也确保了组件的长期可靠性，因为银电极在野外条件下也不会氧化。而铜容易被氧化为高电阻半导体的铜氧化物。尤其在热带，相对于干燥环境铜在潮湿环境中氧化速度会更快。当今常见的做法在铜之上沉积保护层以减缓其氧化，该保护层通常是电镀的锡^[2]。而铜上的锡保护层的长期有效性还不明确，或许有必要

设计对铜电极更为密封的组件。此外，铜电极的烧结需要在无氧条件下进行。另一方面来说，锡的可获取性可能会成为一个问题。因为锡具有许多太阳能电池之外的应用，如食品罐头，管道装置，焊料和氟掺杂的氧化锡用于透明导电氧化物。锡在地球上的储量为 4 900 000 吨，年生产量为 230 000 吨/年^[1]。2011 年锡的消耗估计要略高于其供给^[3]。

铜电极的三层结构，即锡/铜/镍，使得铜金属化工艺复杂化，从而增加了成本。而从另一方面来说，铝可以使用双层电极，即锡/铝。铝可与硅直接接触，而不会引入缺陷态到带隙中。因此不需要阻挡层，也无须考虑组件可靠性相关的问题。铝的氧化会形成致密的绝缘性氧化铝（ Al_2O_3 ）层，从而防止底下铝的进一步氧化。这可以省去铝上的一个保护层，提高组件可靠性和使用寿命。铝电极也可以在空气中烧结，无需真空或惰性气氛。

铝在硅中属于 p 型掺杂，必须避免铝扩散至 n 型发射极，以防止在发射极发生杂质补偿。回想起来 50 年前，半导体工业在 n 型和 p 型硅上均选择了铝作为电极金属。关键在于烧结温度。在当前烧结温度 750℃ 的条件下，高浓度的铝必定会扩散到硅中，导致 p 型重掺。然而，如果烧结温度在 400℃ 以下，铝在硅中的扩散可忽略不计。当前铝浆是为 750℃ 烧结而设计，并不适于 400℃ 烧结。这就需要一种新的铝前电极金属化工艺，在此工艺中最高处理温度必须低于 400℃。如果 p 型层上的铝背电极仍然是 750℃ 烧结，那就需要开发出一种两步烧结工艺，即首先在 p 型层上 750℃ 烧结铝背电极，然后在 n 型发射极上 400℃ 以下再烧结铝前电极。这种两步烧结工艺成本很可能高于当前一步烧结，但这可能就是我们要在晶体硅太阳能电池中用铝替代银所必须付出的代价。

铝的电阻率比银高，作为前电极就需要更高的高宽比或者更致密的铝层。这对丝网印刷工艺是一个挑战。当前的铝浆由于其高烧结温度并不适用于前电极，因此我们并不清楚哪种金属化工艺可以用于铝前电极，是丝网印刷、物理气相沉积^[4]或者电镀？与铝相关的另一个问题是其可焊接性。银和锡都具有可焊接性，但铝没有。为了焊接铝必须要破坏铝电极上包覆的氧化铝层。另一种方法是电镀一层薄薄的锡在铝电极上，厚度仅够焊接。不过这会增加铝金属化工艺的复杂性和成本。表 6.3 比较总结了在晶体硅太阳能电池中铜和铝作为前栅电极的优缺点。

表 6.3 在晶体硅太阳能电池中铜和铝作为前栅电极的对比

	铜	铝
电阻率	$1.59 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$	$2.82 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$
抗氧化	差	好
硅中作用	少数载流子杀手	P 型掺杂
可焊接性	好	差

注：铜的低电阻率减少了电阻损失，而铝对氧化更好的抵抗力提升了组件的可靠性和寿命。

6.1.2 硅片的低能耗生产

在晶体硅太阳能电池和组件中每一步骤所需的能量消耗估算见 5.4 节。多晶硅原料的能量消耗在 140 ~ 220kWh/kg 之间，这取决于在三氯氢硅还原中用的是西门子法还是流化床法。硅片的能量消耗对单晶硅而言高达 1070kWh/kg，对多晶硅则为 490kWh/kg。在 5.4 节中提到晶体硅太阳能电池和组件的高能量消耗可能成为太瓦级晶体硅太阳能光伏的绊脚石，因为为了晶体硅组件的太瓦级生产需要极大消耗全球的发电量。

在单晶硅太阳能电池和组件制造中的高能耗步骤（见图 4.1），以能耗高低为序，主要有：

- 1) 西门子过程生产的硅约为 150kWh/kg；
- 2) 直拉过程生产的硅约为 100kWh/kg；
- 3) 组件制造过程加工的硅约为 230kWh/kg。

尽管组件制造过程的数字最大，但它其实低于西门子过程和直拉过程的能耗。这是因为大多数西门子法生产的多晶硅和直拉法生产的单晶硅锭在切片过程中变为了锯末，这显著提高了以每千克硅片计算的西门子法和直拉法的实际能量消耗。

直拉单晶硅锭已经在很大程度被定向凝固工艺所取代（见图 4.6）。这减少了铸锭生长的能量消耗，使其从约 100kWh/kg 降到约 15kWh/kg。绝大部分在组件制造过程中的能量消耗是由于铝框架，其不仅密封了组件，也提供了对组件的机械支撑。不太可能找到其他金属去替代铝，因为它要轻，耗能少，在各种天气下稳定，还要成本低。因此需要有创新的组件设计以减少组件中铝的消耗。

对太瓦级晶体硅太阳能组件而言，西门子法或者流化床法的能量消耗必须大幅度降低。这些工艺的采用是为了将纯化的三氯氢硅生成超纯多晶硅。因此问题就变成了：除了三氯氢硅之外是否有另一种途径能将冶金级硅变为超纯硅？要变为现实就需要开发另外一种纯化工艺。

在冶金级硅中有多种杂质。表 6.4 给出了冶金级硅中的典型杂质和它们的代表性浓度^[5]。太阳能级硅中的目标杂质浓度也列于表 6.4 中。一种好的提纯技术必须对冶金级硅中的各类杂质均有效。这就排除了许多物理和某些化学提纯技术，诸如原材料的化学处理、两相间杂质偏析、硅熔体的化学或气态处理^[6]，因为这些方法通常是对一组特定的杂质有效。

表 6.4 冶金级硅中的典型杂质和它们的代表性浓度以及太阳能级硅中的目标杂质浓度^[5]

元素	冶金级硅/ppm	太阳能级硅/ppm	氧化还原对	标准还原电势/V
硅 (Si)	2N' s	>6N' s	Si ⁴⁺ /Si	-1.99
氧 (O)	3 000	<10	O ₂ /2O ²⁻	0.00
硼 (B)	40	<1	B ³⁺ /B	-1.63
磷 (P)	20	<5	P ²⁺ /P	-1.27
碳 (C)	600	<10	C ⁴⁺ /C	-1.07
铁 (Fe)	2 000	<10	Fe ³⁺ /Fe	-0.81
铝 (Al)	100 ~ 200	<2	Al ³⁺ /Al	-2.23
钙 (Ca)	500 ~ 600	<2	Ca ²⁺ /Ca	-2.56
钛 (Ti)	200	<1	Ti ²⁺ /Ti	-1.81

注：表中也包含了杂质的假定的氧化还原对以及它们的标准还原电势^[7]。

针对各种杂质普遍适用的提纯技术必须依赖于所有杂质的普遍特性。精馏依靠的是沸点，这是一种所有杂质的普遍特性。精馏过程中通过控制蒸发和冷凝温度，所有杂质均可以从三氯氢硅中去除，留下超纯三氯氢硅。一种取代精馏法的新提纯技术将会依赖于所有杂质所具有的另一个普遍特性。其中所有杂质的一种普遍特性就是标准还原电势。如表 6.4 所示，每一种杂质都有不同的标准还原电势^[7]，这表明电解是一种潜在有效的提纯技术。利用电解提纯可以减少当前多晶硅组件工艺流程中的一些步骤，这些步骤可以由电解精炼来取代，如图 6.1 所示。

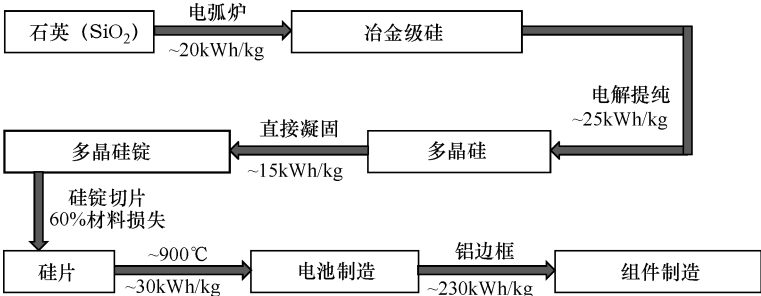


图 6.1 多晶硅组件的一个建议工艺流程。与图 4.6 的工艺流程相比，这一工艺流程的主要变化是电解提纯被建议用来从冶金级硅直接制造超纯多晶硅，避开了图 4.6 中的三氯氢硅精馏和流化床过程

超纯硅电解提纯的优势很早就被认识到了。原理上，在电解过程中每个电子转移会导致一个化学反应，从而产生 100% 的电解内量子效率。由于电路中的电阻损耗整体电解效率会低于 100%，但仍能超过 90%。相反，当前硅片的加工过

程很大程度上依赖于热过程。在热过程中，大量的材料被加热到高温只为激活一小部分进行反应。活化比例与 $\exp[-E_a/(RT)]$ 成正比，其中 E_a 是化学反应活化能， R 是气体常数。因此，电解法可能是硅片低能耗生产的关键所在。

50 年前 Monnier 等人首先报道了冶金级硅的电解提纯^[8]。他们采用双电极电解槽进行实验，该槽具有一个阳极和一个阴极。他们的目标是直接从冶金级硅生产半导体级硅。冶金级硅或其与铜的熔融合金作为阳极。电解液是熔融于冰晶石的二氧化硅 (SiO_2)，冰晶石是一种分子式为 Na_3AlF_6 的矿物质。他们所获得的最高纯度为 4N，也就是 99.99%（太阳能级硅的最低纯度为 6N 或 99.9999%）。此后，世界各地有十几个研究组对冶金级硅的电解提纯进行了研究。但在 50 年的努力后，没有人成功地通过电解生产出至少 6N 的超纯硅^[9]。这提醒我们电解法用于一些日常所用金属，如铝和铜的生产和提纯已经超过 100 年了。这些金属所要求的纯度不超过 4N。它们可以通过电解法进行商业规模的日常生产。然而，通过电解法获得超纯材料仍然是电化学界一个悬而未解的难题。

作者最近发表了在电解中关于杂质行为的热力学分析研究结果^[10]，它揭示了以前通过电解获取超纯硅工作存在一个根本的缺陷。所有这些研究中都采用了双电极电解槽，即阳极和阴极。虽然大多数的工业电解工艺采用双电极结构，但我们的分析表明热力学不允许双电极结构有任何提纯效应，只有动力学才允许双电极结构有可能实现一些提纯。这就是为什么利用双电极结构可以进行低纯度提纯，但不能实现高纯度。其根本原因在于双电极电解不能精确控制施加到阳极或阴极的电势，实际上它控制的是阳极和阴极之间的电势差。以精馏作为比喻就是：我们仅能控制蒸发和冷凝的温度差，而不是精确的蒸发或冷凝温度。正如我们所知，这样是会产生超纯三氯氢硅的。

我们的分析表明，直接从冶金级硅获得超纯太阳能级硅是有可能的。这需要一个三电极电解槽，它包括一个工作电极、一个对电极和一个参考电极。施加到工作电极上的电位，其相对于参考电极的大小和极性则成为电解提纯的驱动力。如电解在平衡条件下进行，工作电极和电解液之间的杂质偏析由下式给出^[10]：

$$E_{\text{red}} - E_{\text{red}}^0 = \frac{kT}{zq} \ln k_0$$

式中， E_{red} 是加到工作电极上的还原电位； E_{red}^0 是杂质的标准还原电势； k 是玻尔兹曼常数； T 是绝对温度； q 是电荷； z 是杂质氧化价态； k_0 是工作电极和电解液之间的杂质偏析系数，定义如下：

$$k_0 = \frac{C_{\text{we}}}{C_{\text{l}}}$$

式中， C_{we} 是工作电极中的杂质浓度； C_{l} 是电解液中的杂质浓度。如电解处于平

衡态，上述方程提供了如何直接由冶金级硅获得太阳能级硅的准确条件^[10]。

图 6.2 给出了直接从冶金级硅获得太阳能级硅的三电极电解槽原理图。在槽中实际的电解过程几乎可以肯定比热力学理论预测更为复杂。许多因素在此过程中都会带来影响。比如，在电解过程中形成不可逆的化合物或者导致向提纯后的硅中引入杂质。为了获得合理的产能需要施加的过电位会使得电解过程偏离热力学分析。硅的氧化会在电极上生成绝缘的二氧化硅(SiO_2)，这会减慢并最终终止整个过程。为了使电解过程顺利进行，所有这些和其他复杂因素都必须予以排除。

如果电解提纯的能量消耗为 25kWh/kg ，那么多晶硅和多晶硅片的能量消耗应分别降低至 50kWh/kg 和 204kWh/kg 。对于电解提纯的多晶硅组件能量消耗将约为 1.35kWh/W_p 。这比目前所有的工艺都明显要低（见表 5.5），其能量回收期约为 1 年。同时，冶金级硅电解提纯的成功也将为晶体硅太阳电池的回收提供另一种方法。

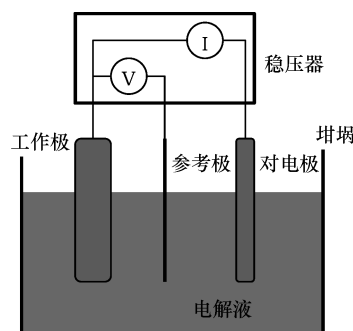


图 6.2 建议用于太阳能级硅的三电极电解过程^[10]。施加于工作电极的电势是相对于参考电极。根据施加的电位的极性，工作电极可以是阳极或阴极。阳极是冶金级硅，阴极是纯化后的硅

6.1.3 硅锭的快速低损耗切割

将硅锭用多锯线切割成硅片是一个非常缓慢的过程，有 60% 的硅锭变成了废料。这些因素显著推高了硅片的成本和能耗。太阳电池产业一直在推动发展更薄的硅片，但需要在厚度和机械强度之间折中。更薄的硅片会造成电池制造中破损率的上升。硅片厚度多年来一直保持在 $180 \sim 200\mu\text{m}$ 之间。对于更薄的硅片而言，需要有先进和经济有效的硅片处理工具。或者需要一种新的硅片制造技术，这种技术具有快速和产生废料少的特点。基于激光的硅锭切割技术特别被看好。

激光硅片切割可以获得较窄的切缝，约为 $10\mu\text{m}$ 。这比锯线切割的约 $150\mu\text{m}$ 小得多。它是由激光束聚焦到约 $10\mu\text{m}$ 的直径所实现的。激光硅片切割对硅片的损伤也比锯线切割小，其损伤层仅有几 μm ，而不是几十 μm 。总体而言，激光硅片切割有可能将切割损失降低至约 $20\mu\text{m}$ ，即比锯线切割减少了 90%。高强度的激光束在辐照点会将硅材料加热熔化和蒸发。

硅片的激光切割是一种已有的制造工艺，但硅锭的激光切割还有待展示。两者区别在于被切割的硅材料的厚度。硅片厚度小于 1mm ，而硅锭的厚度则在

125mm 和 156mm 之间。在一个切口深处，硅锭中蒸发的硅需要行进很长的距离才能到达硅锭边缘。这会导致蒸发的硅再沉积至切口内，限制了该技术的有效性。该技术的一种改进是激光配合喷液^[11]。液体含有硅刻蚀剂，诸如 NaOH，这有助于去除融化或蒸发的硅。液体被输送到一个很深很长切口的底部并取出是具有挑战性的，而且液体会产生大量化学废液需要处理。

也存这样一种可能，即激光硅片切割不依赖于材料蒸发，而是硅锭的亚表面雕刻^[12]。在这种情况下，激光束的光子能量需要小于硅带隙，通常不被硅锭吸收。该技术依赖于硅随发光强度不同的非线性光吸收系数。当激光束聚焦点位于硅锭表面之下时，高发光强度会产生显著的吸收，从而对这些点加热形成损坏点或缺陷点（见图 6.3）。该点将会在化学或机械特性上弱于未损伤硅锭。通过表面激光束扫描，可以产生二维损坏点，从而形成一个弱化层。改变激光束聚焦深度，在硅锭中形成多个弱化层，这些层可以通过化学刻蚀去除，获得多个硅片。该技术的切割损耗据估计约为 20μm，也即相对于锯线工艺降低 90%^[12]。

关于硅切割另一个有趣的想法是利用焦耳热在硅锭中形成一条狭窄的直线熔化区^[13]。这种技术依赖于硅的一个重要特性，即随着温度上升其电阻率下降。当电流流过硅锭时，电流易于在沿着两个电极之间的直线上聚集，这是电阻最小的路径。焦耳热使该路径温度上升，从而降低其电阻率。这进一步将电流聚集到最小电阻路径上，这会沿路径产生更高的温度。当电流足够大时，这种正向反馈会在硅锭中的两极产生狭窄的直线熔化区。该技术的主要优点是零切割损耗，因为在不加电后熔化的硅不会再蒸发而是重新结晶。

这种技术可能不是硅片切割的最佳选择。焦耳热产生的熔融硅区域宽度约为 500μm。很难想象在切割 200μm 厚或更薄硅片的时候，“切口”

是远远超过 200μm 的。而电极的潜在污染也是一个问题，因为硅在熔点 1 420℃ 时是非常活泼的。然而，该技术在一些方面可能富有竞争力。它可以将直拉圆形硅锭切成准方锭，或是将定向凝固的矩形硅锭切成 156 × 156mm² 的方形块。

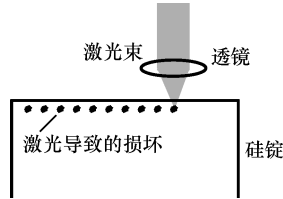


图 6.3 建议用于硅锭切割的激光硅片加工技术^[12]。经

IEEE 允许重新绘制。把一束激光束聚焦于表面之下并扫描激光穿过表面形成一层弱化的硅。通过改变激光束的聚焦深度，可以形成多层弱化的硅。弱化的硅可以通过化学腐蚀去除，这可以同时制造多片硅片

6.2 太瓦级薄膜太阳能光伏

如果无论出于何种原因，晶体硅太阳电池并没有达到太瓦级规模，而太阳能光伏在我们的生活中必须是一种重要能源的话，薄膜太阳电池就得承担起这个重

任。碲化镉或铜铟镓硒并不能实现太瓦级应用。如果薄膜硅中的稀缺材料可以用地球上储量丰富的材料来取代，薄膜硅是具有达到太瓦级应用的潜力的。也有可能，一种新的太阳电池技术会出现，它使用地球上储量丰富且成本低廉的原材料并大量采用基于溶液法的制造工艺。

6.2.1 薄膜硅太阳能光伏

图 6.4 为薄膜硅 p-i-n 结太阳电池示意图^[14]，其中“i”代表“本征”或未掺杂层。p-i-n 结构会允许 p-n 结的电势梯度扩展至整个本征硅吸收层。正如在 3.2.2 节中讨论所述，电势梯度一出现在吸收层中就会导致光生电子空穴对的即时分离。该类电池的制造始于镀有透明导电氧化物的玻璃片。p 型硅层为 20~40nm，未掺杂硅层约为 1 μ m，n 型硅层为 20~40nm，它们在多腔室等离子体增强化学气相沉积系统中依次沉积。硅源是硅烷（ SiH_4 ），p 型和 n 型掺杂剂分别是乙硼烷（ B_2H_6 ）和磷化氢（ PH_3 ）。另一层透明导电氧化物和银作为背反射层，铝层作为背面电极。它们依次在硅 p-i-n 结构上通过溅射沉积获得。将多层结构通过光刻划分为单个电池。在第一层透明导电氧化物上制备银电极作为前电极。阳光从底部进入，即从玻璃侧入射。

当前的薄膜硅太阳电池技术达到太瓦级水平存在着一些绊脚石和瓶颈。由于主要是基于真空制造工艺，所以薄膜硅太阳电池成本较高。薄膜硅太阳电池的效率也比较低，只有晶体硅太阳电池的大约一半。更重要的是，当前薄膜硅太阳电池用到一些稀缺材料，这些材料必须用地球上储量丰富的材料去替换。传统的透明导电氧化物是氧化铟锡（ITO），背反射层和前电极是银。银和铟的储量和年产量在表 5.3 和表 5.4 中可以看到。薄膜硅电池受铟限制的最大瓦数预计为 404GW_p，这是 2100 年能源需求的 0.13%。如果能开发出储量丰富的铟替代材料，薄膜硅太阳电池的最大瓦数受制于银储量则为 2.5TW_p，这是 2100 年能源需求的 0.78%。

对于薄膜太阳电池中使用无铟透明导电氧化物有一些已知的选择，但其性能（方块电阻和透光率）仍不如氧化铟锡^[14]。氧化锌（ ZnO ）是最有希望的选择之一，它天然就是 n 型材料。未掺杂的氧化锌是高电阻的，要减小其电阻率至低的 $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 范围需要掺杂。n 型氧化锌掺杂元素包括对于锌次晶格的 IIIA 族元素如铝、镓和铟，以及对于氧次晶格的 VIIA 族元素如氟和氯。重要的是，掺杂

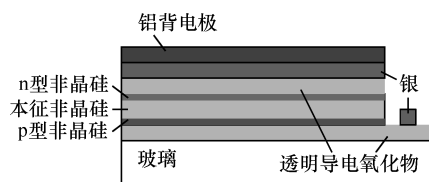


图 6.4 薄膜硅 p-i-n 太阳电池示意图。

透明导电氧化物传统上是氧化铟锡，它需要被地球上高丰度材料替代。银背反射层和前电极需要被铝取代。太阳光来自于底部也就是玻璃侧

元素需要是在地球上储量丰富的，这样镓和铟就被排除了。此外，也可以对氧化锌进行 IIIA 族和 VIIA 族元素的共掺杂，以进一步降低电阻率^[15]。二氧化钛是另一种可能取代氧化铟锡的材料，它满足储量丰富的要求。氟掺杂氧化锡（FTO）已用于商业薄膜硅太阳能电池中。但锡的可获取性可能成为掺氟氧化锡的绊脚石，因为锡的储量估计为 4 900 000 吨^[1]。

为替代薄膜硅太阳能电池中的银，该金属需要具有高反射率、低电阻率以及储量丰富。如表 6.1 和表 6.2 所示，根据电阻率和材料储量考虑，能替代银的仅有铜和铝。如果考虑反射率，铝是唯一适合替代银作为背反射层的。对于图 6.4 中的薄膜硅太阳能电池，可以去掉银层并增加铝背电极的厚度从而取代银。铝的反射特性不如银，所以在背面有一些光损耗。而且图 6.4 中的前银电极也需要用铝来替代。

2014 年 3 月 23 日作者笔记：2014 年 3 月，作者走访了中国湖南省的一家薄膜硅太阳能电池公司并愿与读者分享一下关于这次访问的情况。最新的薄膜硅太阳能电池技术几乎完全采用地球上储量丰富的材料。在最新的电池结构中没有铟或氧化铟锡，背反射层不再是银，前电极和背电极不再是金属，银只用于组件引线。一个组件中银的用量非常小，并可以用铜去替代。因此，薄膜硅太阳能电池是现今仅有的具有太瓦级应用能力的电池技术。

薄膜硅组件的回收工艺还没有很好地建立起来，目前还没有有效的技术来回收图 6.4 中那些铝背电极、透明导电氧化物层或硅 p-i-n 层，这些层中的每一层都有几微米厚。可以回收的只有银和前玻璃板。铝背电极可以化学腐蚀掉，银背反射层和前电极可以通过化学或电解溶解到溶液中，这样溶解的银可以电解还原成金属银。透明导电氧化物层和硅 p-i-n 层可以化学腐蚀掉，剩下前玻璃面板可以回收。

6.2.2 硅之后的薄膜太阳能光伏

晶体硅太阳能电池面临多个绊脚石和瓶颈，如能量消耗、银电极、硅锭切片和效率不一致等。薄膜硅太阳能电池也面临一些绊脚石和瓶颈，如氧化铟锡、银背反射层、效率和成本等。如果两种电池技术都未能达到太瓦级规模，就需要开发一项新的电池技术。它采用地球上储量丰富的材料，并采用基于溶液法的制造工艺。即使晶体硅或薄膜硅太阳能电池可以达到太瓦级的规模，开发一项新的太瓦级电池技术仍有其价值，因为它相对于当前技术可能会更经济有效。目前尚不能确定是否新电池技术是基于类似于当今商业电池技术的器件物理，即无机半导体光吸收和 p-n 结电荷分离。本节中对于新电池技术的讨论都是基于类似的器件物理。

此类新电池技术需要具备一些特性，部分特性如表 5.1 和表 5.2 所示。首先，新电池技术中半导体吸收层原材料必须在地球上储量丰富且成本低廉。图

6.5 为地球大陆地壳上层元素的相对丰度^[16]，这里开采原材料比深入到地壳深层或海底的开采成本低。如果我们设定以铅的丰度为限，那么地球上储量丰富的元素可以列在一个缩减版的元素周期表中（见表 6.5）。通过不同的元素丰度为限，Alharbi 等人制作了一张稍有不同的地球储量丰富的元素周期表^[17]。总的来说，轻元素比重元素丰富。但也有一些例外，如铅就很丰富。此外，原料的年产量会限制电池技术的应用速度。60TW_p 稳态安装量和 25 年组件使用寿命折算后为 2.4TW_p/年的太阳能组件生产速度。这儿我们设定的材料年产量以 100 000 吨/年为限，这样就去除了表 6.5 中斜体标示的 11 个元素。此处材料年产量数据取自美国地质调查局^[1]。

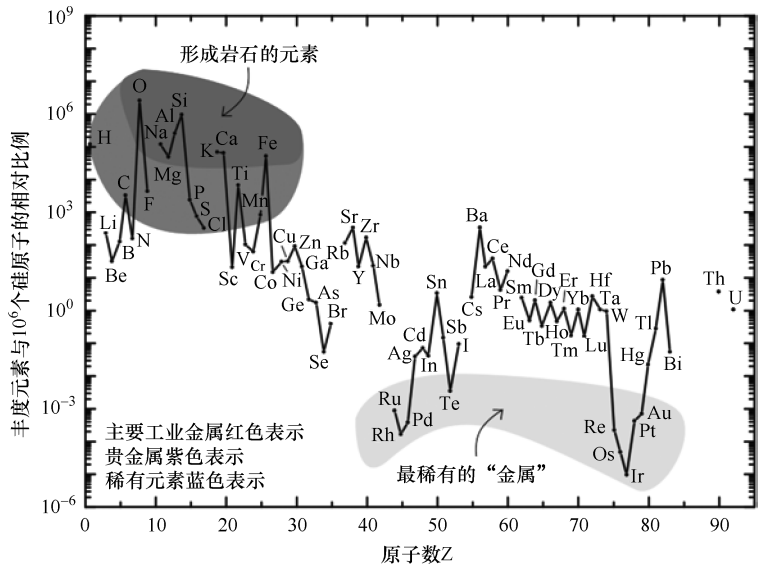


图 6.5 按原子序数排列的地球大陆地壳上层中相对元素丰度^[16]，这里开采比深入地球地壳或在海洋下容易。除了几个特例如铅和钼之外，通常轻元素比重元素丰度更高

表 6.5 缩减版的地球大陆地壳上层高丰度元素周期表（这些元素以黑体标出）

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
H																
Li	Be											B	C	N	O	F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb												
	Ba	*												Pb		

注：元素丰度以铅元素的丰度为限。地球上高丰度元素通常是轻元素，例外的有铅和钼等重元素。
* La、Ce 和 Nd 也符合元素丰度的要求，但其开采量低于 100 000 吨/年。

把表 6.5 中的剩余元素与表 5.1 和表 5.2 中的要求相比较将从表中去除更多的元素。IA 族元素，如钠和钾，与水会产生激烈的反应，而且几乎它们所有的化合物都溶于水。这些当然不适合作为太阳电池吸收层，因而在表 6.5 中被去除。还未知氢与其他元素形成半导体的情况。氯和氟的情况也一样，几乎所有它们与其他元素构成的化合物都不是半导体，它们都不再被考虑。最终地球上储量丰富的元素周期表中包含大约 20 种元素，其中约 15 种金属。它们适合于太瓦级太阳电池技术，在表 6.5 中以黑体标示。

现在的问题变成：我们如何用表 6.5 中剩余的 20 种左右元素制造出半导体材料并且是否这些半导体材料的其中之一能够满足表 5.1 和表 5.2 的剩余要求？在表 6.5 中唯一的半导体元素是硅，因此我们必须为太瓦级太阳电池技术寻找一种化合物半导体。很显然，金属间化合物不会产生半导体，因此我们寻找的化合物为硅化物、氮化物和硫化物。大多数的碳化物带隙远高于 1.5eV。

在太阳电池成本中的一个重要因素是半导体吸收层的可加工性，这会影响到成品率。虽然铜铟镓硒具有比碲化镉更高的实验室效率（见图 2.1），但产业化比较缓慢。这意味着对于太瓦级太阳电池技术需要组分较少的简单化合物半导体，正如在 5.1.3 节中讨论的那样。出于这个原因，寻找太瓦级半导体吸收层首先应着眼于二元硅化物、氮化物和硫化物，即在表 6.5 中选择一个金属和一个 IVA、VA 或 VIA 族的元素。如果二元化合物不合适，下一步的重点应该是三元硅化物、氮化物和硫化物，它们具有更多的可能性。如果可能，我们还是应该远离四元化合物。

参考文献 [17] 总结了许多可能用于太瓦级太阳能光伏的二元半导体。如果我们的选择仅限于直接带隙半导体，参考文献中二元半导体的选择只有一个^[17]，即氮化钙（ $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$ ）（见表 6.6）。它的带隙为 1.55eV，直接带隙，接近最佳带隙上限（见图 3.7）。而许多地球上资源丰富的二元半导体具有间接带隙。如果它们的间接带隙是在 1.1 ~ 1.5eV 的最佳范围内并且它们的直接带隙也在该范围内，它们仍然可能用于薄膜太阳电池。较大的直接带隙会给薄膜太阳电池提供较大的光吸收系数，而较小的间接带隙限制了电池的开路电压。表 6.6 包括四五个这样的二元半导体，二硫化钨（ WS_2 ）资源勉强算是丰富。

表 6.6 新的太瓦级太阳电池技术几种可能的二元半导体的能带值^[17]

半导体	$\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$	SnS	$\beta\text{-BaSi}_2$	CuP_2	Zn_3P_2	WS_2
间接带隙/eV		1.09	1.13	1.4	1.38	1.20
直接带隙/eV	1.55	1.3	1.23	1.5	1.5	1.35

注：较小的间接带隙限制了电池的开路电压，较大的直接带隙减少了直接带隙下的吸收系数。

我们进一步认为，在表 6.6 的二元半导体中，硫化物是就生产低成本太阳电池而言最具希望的，比如硫化锡（SnS），也可能是二硫化钨。在硅化物、氮化物和硫化物中，硫化物的化学键最离子化。离子键使得硫化物可以用溶液法合成

获得多晶薄膜,并具有优良的电学特性,能实现3.1节中所述的低成本高效率太阳能电池。而合成硅化物、氮化物和磷化物通常需要真空工艺。

除了表6.6中的已知二元半导体外,有可能有些出自表6.5的新二元半导体满足对太瓦级太阳能电池的所有要求。例子之一是硫化铜(Cu_xS)。第一性原理研究预言,当 $x=1.75$ 时,属于斜方晶系的 $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ 具有约1.4eV的直接带隙且为热力学稳定相^[18]。

可用于新型太瓦级太阳能电池技术的二元半导体是有限的,特别是如果我们专注于溶液法合成的硫化物。这一事实促使我们努力去寻找一种三元半导体用于太瓦级太阳能光伏,最好是三元硫化物。有两种通用的方法在表6.5中发现一种三元半导体。第一种方法是将两种金属(阳离子)混进硅化物、氮化物中,或最好能混入硫化物中。另一种方法是将两种阴离子与金属混合。以黄铁矿(FeS_2)为例,它的间接带隙为0.95eV,直接带隙为1.3eV^[17]。最近发表了两个第一性原理研究,内容是基于黄铁矿的三元半导体带隙。将表6.5中提到的在地球上储量丰富的金属与黄铁矿混合并不能获得所需的带隙增加^[19]。将氧与黄铁矿混合可以增加间接带隙到1.2~1.3eV,这时有10%的硫原子被氧所取代^[20],也即 $\text{FeS}_{2-0.2}\text{O}_{0.2}$ 。这些三元半导体均没有理想的1.1~1.5eV的直接带隙。

作者和合作者最近发表了关于硫化赤铁矿的第一性原理研究,提出了第一个适用于太瓦级太阳能光伏的具有合适直接带隙的三元半导体^[21]。该三元半导体基于二元赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$),这种二元赤铁矿具有约2.1eV的间接带隙。当约5.6%的氧原子被硫取代时,即 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_{3-0.167}\text{S}_{0.167}$,带隙变为1.45eV的直接带隙,这对于实现最高效率非常理想。而非常有趣的是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 FeS_2 都是间接带隙,带隙分别为2.1eV和0.95eV。图6.6a为二元赤铁矿中不同硫浓度 x 条件下计算出的带隙宽度值。对于 $x=0.167$,相应的带隙约为1.45eV。图6.6b为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_{3-0.167}\text{S}_{0.167}$ 的能带结构图,其中价带顶与导带底一致,即为直接带隙。

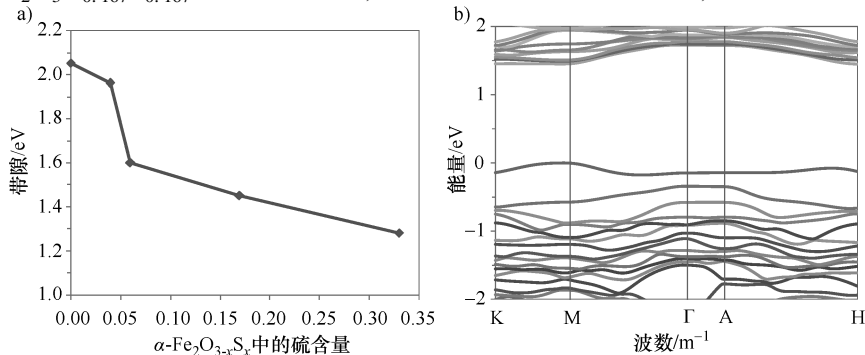


图6.6 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_{3-x}\text{S}_x$ 的第一性原理研究^[21]。图a为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_{3-x}\text{S}_x$ 中随硫浓度 x 变化的带隙计算值。在 $x=0.167$ 时,带隙大约为1.45eV。图b为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_{3-0.167}\text{S}_{0.167}$ 的能带结构。

价带顶被设为能量零点。直接带隙在M点

金属硫氧化物的概念也适用于其他在地球上储量丰富的金属。比如：氧化亚铜 (Cu_2O) 为 2.0eV 的直接带隙，硫化亚铜 (Cu_2S) 为 1.2eV 的间接带隙。以适当比例混合氧化亚铜和硫化亚铜，1.1 ~ 1.5eV 的带隙是有可能实现的。如果这些带隙中有直接带隙，那么铜硫氧化物 ($\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$) 就可能成为太瓦级太阳能光伏非常感兴趣的半导体。最近有关于 $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$ 的研究报道^[22]，尽管其中并没有指明带隙是直接还是间接。也有关于掺硫的二氧化钛 (TiO_2) 带隙工程的报道^[23]，因为二氧化钛具有 3.3eV 的直接带隙，二硫化钛 (TiS_2) 具有 0.3eV 的间接带隙。

我们有可能需要一种低成本的掺杂技术用于地球储量丰富的半导体吸收材料。如果在此半导体中利用 p-n 结进行电荷分离，就需要 n 型和 p 型材料均由该半导体或该半导体与其他储量丰富的半导体构成。为了获得最高效率，掺杂需要能获得最佳电阻率。半导体光吸收材料如果可以通过溶液法合成是最理想的，并且掺杂也可以基于溶液法进行。此外，在这种新型太阳能电池技术中所用的材料必须是地球上储量丰富的，也即出自表 6.5。在薄膜太阳能电池中其他材料还有透明导电氧化物和金属电极。一些可能的透明导电氧化物的材料是氧化锌和二氧化钛，一些可能的金属电极的材料是铝和镍。

6.3 太阳能电力的太瓦级存储

对于任何电池技术而言，太阳能电力存储是一个跨领域的绊脚石。如果没有存储，如 5.5.1 节中估计的那样并网太阳能光伏发电的规模上限为 5TW_p。太阳能电力存储量取决于我们的能源结构。如果对于当前全球能源需求而言，30% 来自于太阳能光伏，每天的存储量就会超过 $7 \times 10^{10} \text{kWh}$ 。这相当一天 13h 从存储中输出 5 TW 的电力。这些数字很可能会受到一些因素的推动而成倍上升，诸如：全球能源需求增加，不成功的太阳能-化学能转化技术或局部和全球的气候条件。

对于并网太阳能光伏发电，太阳能组件发电输入至存储系统，并从存储系统输出电力到电网，即“电力输入-电力输出”。并网太阳能光伏发电的存储选择在 5.5.1 节中讨论过^[24]，结论是电网中每个单独的存储系统容量必须是吉瓦量级。要达到这种量级的存储技术包括抽水蓄能、压缩空气以及可能还有使用地球上储量丰富的材料所生产的电池。然而，抽水蓄能和压缩空气会受制于地理条件。

重要的是要知道太阳能光伏不是必须连接到电网，它们可以是独立的或局域的电网能源。在美国，电力约占能源消耗的 37%，其中约 32% 来自化石燃料或核能^[25]。剩下的 5% 来自于水电，这部分不太可能被太阳能电力所取代。如果来自于太阳能光伏发电的贡献超过我们能源消耗的 32%，超过的太阳能电力就

不能传输到电网而必须转换成另一种能源形式。如果不这样做将会限制太阳能光伏发电贡献给我们能源消耗的 32%。在这样的情况下就需要离网存储,并考虑电力以及燃料或热能输出,即“电力输入-其他形式输出”。

离网存储输入的是电能而输出的可以是燃料或热能,这为一些创意提供了更多的可能性。燃料总体上是一种比较好的选择,因为热更难以存储和运输。离网存储可以产生不同类型的燃料。该燃料可以是传统的,即碳氢化合物液体,与氧一起燃烧。燃料中的碳来自于大气中的二氧化碳。当燃料燃烧时,它会释放二氧化碳到大气中。这会为碳提供一个零二氧化碳排放的闭合和可持续的循环。如果碳来自于化石燃料,这种燃料生成过程是不可持续的。如果碳来源于生物质能,地球将无法产生足够的生物质能以满足需求^[26]。氢提供了另一种可能性,它来自于水。如果直接太阳能分解水行不通的话^[27],太阳能供电电解水^[28]是可以实现的。在燃料电池中,氢与氧重新结合生成水并产生电。此处氢是能量存储介质,这是一个没有二氧化碳排放的闭合循环。与氢相关的主要问题是当它和空气混合时具有爆燃的危险。这种危险限制了氢的运输,因为交通事故可能会导致爆炸,同时它也限制了氢作为汽车燃料来使用。

来自于离网存储的燃料不一定必须是液体或气体,也可以是固体,但必须是地球上储量丰富的。除碳和硅以外在表 6.5 中有许多金属都适合作为固体燃料。固体碳作为燃料与人类的历史一致,历史上生物质能是数十万年来的主要燃料。现在的区别在于固体碳作为燃料主要来自于大气中的二氧化碳,这使得碳循环封闭,具有零碳排放。

金属会与空气中的氧发生反应生成氧化物,释放能量。金属的燃烧比较难利用,因为它涉及 2 000℃ 以上极高的温度。一个更安全和通用的方法来释放存储在金属中的能量为金属-空气电池,其中金属与氧在水电解液中反应生成氧化物或氢氧化物。有几种金属-空气电池正处于开发阶段,而锌-空气电池已经有产业化产品面世。对于一个封闭的循环,金属氧化物或氢氧化物必须通过太阳能还原为纯金属。许多金属氧化物可以通过电解还原成纯金属,而这正使得太阳能电力可以存储到金属中。例如,利用氧化锌电解生产锌是一种工业流程,占现今大约 11 000 000 吨锌年产量的 90% 左右。许多金属氢氧化物可以在不太高的温度下煅烧成氧化物再进行电解。

图 6.7 所示为一个锌-氧化锌的闭合能量循环。锌棒通过太阳能电力电解氧化锌来生产,然后运输给不同地区的客户。客户把它们插入到锌-空气电池作为阳极再产生电力。特别注意的是,锌-空气电池是通过更换锌阳极充电而不是用电力直接给电池充电,这跟现今的充电电池很不一样。锌-空气电池的副产物氧化锌从电池中取出,运回给锌生产商回收。这个循环是可持续的,没有二氧化碳排放,原则上来说适用于许多在表 6.5 中的其他金属。

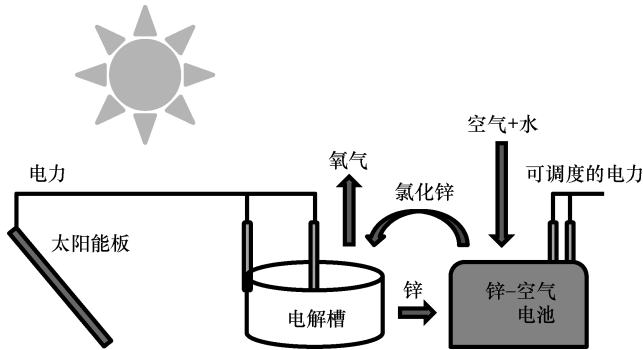
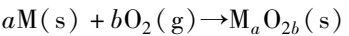


图 6.7 一个用于太阳能电力存储的锌 - 氧化锌的闭合能量循环。利用太阳能电力电解氧化锌生产锌棒。锌棒插入锌 - 空气电池作为阳极产生电力。锌 - 空气电池的副产品氧化锌被从电池中取出送回到锌生产商回收

在表 6.5 中有 15 个左右的金属原则上可以作为如图 6.7 中所示的封闭循环燃料。一个自然而然的问题来了，哪种金属具有最佳性能？对于性能，我们的意思是在一定的电力供给下有多少能量在金属氧化时可以释放出来？表 6.7 给出了金属氧化物生成的吉布斯自由能^[7]，这是当金属被氧化所可能释放的最大能量：



式中，M 为金属；a 和 b 是氧化物的化学计量。在表 6.7 中它们的生成能都是负的，也就是说当这些金属被氧化时，都能释放出能量。作为参考二氧化碳（CO₂）和水（H₂O）也被包含在表 6.7 中。另一方面，要把 1mol 的金属氧化物还原成金属所需的电荷量可以从氧化物的化学计量比来计算，假设内量子效率为 100%，结果列于表 6.7 的第 3 栏中。因此，定义金属作为燃料的品质因子为

$$FoM \text{ (J/C)} = \frac{\text{生成吉布斯能 (J/mol)}}{\text{还原最少电荷 (C/mol)}}$$

这表明在电解所提供固定电荷量条件下，金属氧化可以释放多少能量，见表 6.7 的第 4 栏。

表 6.7 在表 6.5 中地球上高丰度金属氧化物生成的吉布斯自由能
(对金属作为固体燃料计算了其品质因子)

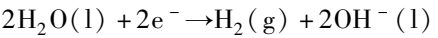
氧化物	$\Delta G / (\text{kJ/mol})$	还原电荷 / (C/mol)	品质因子 / (J/C)	氧化还原对	标准还原电势 / V
CO ₂ (气态)	-394.4	385 940	1.02	C ⁴⁺ / C	
H ₂ O (液态)	-237.1	192 970	1.23	H ₂ O / 2OH ⁻	-0.8277
CaO	-603.3	192 970	3.13	Ca ²⁺ / Ca	-2.868
MgO	-569.3	192 970	2.95	Mg ²⁺ / Mg	-2.372

(续)

氧化物	$\Delta G/(\text{kJ/mol})$	还原电荷/(C/mol)	品质因子/(J/C)	氧化还原对	标准还原电势/V
SrO	-561.9	192 970	2.91	Sr^{2+}/Sr	-2.899
Al ₂ O ₃	-1 582.3	578 910	2.73	Al^{3+}/Al	-1.676
ZrO ₂	-1 042.8	385 940	2.70	Zr^{4+}/Zr	-1.45
BaO	-520.3	192 970	2.70	Ba^{2+}/Ba	-2.912
Ti ₃ O ₅	-2 317.4	964 850	2.40	Ti^{2+}/Ti	-1.628
TiO ₂	-888.8	385 940	2.30	Ti^{4+}/Ti	
SiO ₂	-856.3	385 940	2.22	Si^{4+}/Si	
B ₂ O ₃	-1194.3	578 910	2.06	B^{3+}/B	
MnO	-362.9	192 970	1.88	Mn^{2+}/Mn	-1.185
Cr ₂ O ₃	-1 058.1	578 910	1.83	Cr^{3+}/Cr	-0.744
Mn ₃ O ₄	-1 283.2	771 880	1.66		
ZnO	-320.5	192 970	1.66	Zn^{2+}/Zn	-0.7618
Mn ₂ O ₃	-881.1	578 910	1.52	Mn^{3+}/Mn	
Fe ₃ O ₄	-1 015.4	771 880	1.32	Fe^{2+}/Fe	-0.447
Fe ₂ O ₃	-742.2	578 910	1.28	Fe^{3+}/Fe	-0.037
MnO ₂	-465.1	385 940	1.21	Mn^{4+}/Mn	
CoO	-214.2	192 970	1.11	Co^{2+}/Co	-0.28
CO ₃ O ₄	-774.0	771 880	1.00	Co^{3+}/Co	
PbO	-188.9	192 970	0.98	Pb^{2+}/Pb	-0.1262
Pb ₃ O ₄	-601.2	771 880	0.78	Pb^{4+}/Pb	
Cu ₂ O	-146.0	192 970	0.76	Cu^{+}/Cu	0.521
CuO	-129.7	192 970	0.67	Cu^{2+}/Cu	0.3419
PbO ₂	-217.3	385 940	0.56	Pb^{4+}/Pb	

注：金属氧化物假定的氧化还原对和它们相对应的标准还原电势^[7]也包含在内。

碳和氢就所提出的封闭能量循环而言并不是最佳选择，许多金属都具有远优于碳和氢的性能。在表 6.7 中钙具有最佳品质因子，这是大约碳和氢的 3 倍。表 6.7 中斜体字表示的金属都有很好的品质因子。然而，这些金属的标准还原电势比水的更负^[7]。相对于标准氢电极以下反应的标准还原电势为 -0.8277eV：



这一事实表明在含水电解液中不可能电解还原斜体表示的那些金属，因为会生成气态氢，而不是纯金属。事实上，许多斜体表示的金属是在熔融盐中电解氧化物制得，这需要 500 ~ 1 000℃ 之间的高温。对于高温电解，聚光式太阳能系统或太

阳能组件电力的一部分要被用来加热电解槽。这会导致电解系统更复杂、更昂贵。我们希望采用室温电解的方式来实现图 6.7 中闭合循环，这就排除了表 6.7 中所有斜体表示的金属。

对于表 6.7 中下列金属氧化物： TiO_2 、 SiO_2 、 B_2O_3 和 Cr_2O_3 ，目前还没有工业电解工艺可以从这些氧化物生产金属。接下来的金属氧化物， Mn_3O_4 ，我们还没有听说过锰-空气电池。除非有实用的锰-空气电池被开发出来，锰不会产生一个封闭的能量循环，因而作为燃料不具有可持续性。

现在我们向下来到锌，作为具有最佳性能的固体燃料在表 6.7 中以黑体表示。锌-氧化锌循环的大多数技术都已产业化，包括通过室温电解从氧化锌生产锌和锌-空气电池，虽然对这种能量循环的基础设施还没有建立起来。锌的品质因子为 1.66，远高于碳或氢的能量循环。锌棒可以安全地存储和运输到不同的地方。需要的时候锌棒插入到锌-空气电池就可以提供电力。通过锌-氧化锌循环，太阳能电力可以被调配。这意味着它可以按需传送和使用分配。

参 考 文 献

1. U.S. Geological Survey (2013) Mineral commodity summaries. Available at <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2013/mcs2013.pdf>
2. Russell R, Tous L, Philipsen H, Horzel J, Cornagliotti E, Ngamo M, Choulart P, Labie R, Beckers J, Bertens J, Fujii M, John J, Poortmans J, Mertens R (2012) A simple copper metalization process for high cell efficiencies and reliable modules. In: Proceedings of the 27th European photovoltaic solar energy conference and exhibition, Frankfurt, pp 538–543
3. U.S. Geological Survey (2013) 2011 Minerals yearbook. Available at <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/myb/>
4. Kessler M, Munster D, Neubert T, Mader CP, Schmidt J, Brendel R (2011) High-efficiency back-junction silicon solar cell with an in-line evaporated aluminum front grid. In: Conference record of the 37th IEEE photovoltaic specialists conference, Seattle, pp 1085–1090
5. Sarti D, Einhaus R (2002) Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry. *Sol Energy Mater Sol Cells* 72:27–40
6. Braga AFB, Moreira SP, Zampieri PR, Bacchin JMG, Mei PR (2008) New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: a review. *Sol Energy Mater Sol Cells* 92:418–424
7. Haynes WM (2013) CRC handbook of chemistry and physics, 94th edn. CRC Press, Boca Raton
8. Monnier R, Giacometti JC (1964) Recherches sur le raffinage électrolytique du silicium. *Helv Chim Acta* 47:345–353
9. Cai J, Luo X-T, Haarberg GM, Kongstein OE, Wang S-L (2012) Electrorefining of metallurgical grade silicon in molten CaCl_2 based salts. *J Electrochem Soc* 159:D155–D158
10. Tao M (2013) Impurity segregation in electrochemical processes and its application to electrorefining of ultrapure silicon. *Electrochim Acta* 89:688–691
11. Fell A, Mayer K, Hopman S, Kray D (2009) Potential and limits of chemical enhanced deep cutting of silicon with a coupled laser-liquid jet. *J Laser Appl* 21:27–31
12. Bowden S, LeBeau J (2012) Laser wafering. In: Conference record of the 38th IEEE photovoltaic specialists conference, Austin, pp 1826–1829
13. Vallera AM, Alves JM, Serra JM, Brito MC, Gamboa RM (2007) Linear electric molten zone in semiconductors. *Appl Phys Lett* 90:232111-1-3

14. Fortunato E, Ginley D, Hosono H, Paine DC (2007) Transparent conducting oxides for photovoltaics. *MRS Bull* 32:242–247
15. Zhou B (2013) Codoped zinc oxide by a novel co-spray deposition technique for solar cell applications. PhD dissertation, Arizona State University
16. U.S. Geological Survey (2002) Rare earth elements—critical resources for high technology. Available at <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>
17. Alharbi F, Bass JD, Salhi A, Alyamani A, Kim H-C, Miller RD (2011) Abundant non-toxic materials for thin film solar cells: alternative to conventional materials. *Renew Energy* 36:2753–2758
18. Xu Q, Huang B, Zhao Y, Yan Y, Noufi R, Wei S-H (2012) Crystal and electronic structures of Cu_xS solar cell absorbers. *Appl Phys Lett* 100:061906-1-3
19. Sun R, Ceder G (2011) Feasibility of band gap engineering of pyrite FeS_2 . *Phys Rev B* 84:245211-1-7
20. Hu J, Zhang Y, Law M, Wu R (2012) Increasing the band gap of iron pyrite by alloying with oxygen. *J Am Chem Soc* 134:13216–13219
21. Xia C, Jia Y, Tao M, Zhang Q (2013) Tuning the band gap of hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by sulfur doping. *Phys Lett A* 377:1943–1947
22. Meyer BK, Merita S, Polity A (2013) On the synthesis and properties of ternary copper oxide sulfides ($\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$). *Phys Status Solidi RRL* 7:360–363
23. Umezawa N, Janotti A, Rinke P, Chikyow T, van de Walle CG (2008) Optimizing optical absorption of TiO_2 by alloying with TiS_2 . *Appl Phys Lett* 92:041104-1-3
24. International Renewable Energy Agency (2012) Electricity storage—technology brief. Available at <http://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/IRENA-ETSAP%20Tech%20Brief%20E18%20Electricity-Storage.pdf>
25. U.S. Energy Information Administration (2011) Annual energy review. Available at <http://www.eia.gov/totalenergy/data/annual/index.cfm>
26. Lewis NS (2007) Powering the planet. *MRS Bull* 32:808–820
27. Fujishima A, Honda K (1972) Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238:37–38
28. de Levie R (1999) The electrolysis of water. *J Electroanal Chem* 476:92–93

第 7 章 结 语

本书试图为太阳能光伏提供一个更为全面的图画。它包括了太阳电池的物理和晶体硅太阳电池及组件的制造过程，虽然相关的讨论有点浅显。本书也尝试了超越广泛讨论的效率和成本话题而研究太阳能光伏的一些长期的更大范围的问题。这些问题包括原材料的可获取性、电力的可获取性、太阳能电力的存储以及太阳能组件的回收。对于晶体硅太阳电池和组件，本书把对总成本的主要贡献分解为能量消耗、硅锭切割、银前电极和电池效率分散性等几方面。重要的是要记住对于这些长期或短期问题的解决方案需要重大的技术创新。

基于书中的定量分析，大多数当前的产业化太阳电池技术，晶体硅、碲化镉或铜铟镓硒，是不能在没有重大技术突破的情况下达到太瓦级规模的。它们受到自然资源限制，这是难以克服的路障。虽然碲化镉和铜铟镓硒技术已经并且将持续长期在产业化上取得成功，但是它们不太可能成为我们生活中能源来源的重要组成部分。这是因为在这些技术的半导体吸收层中包含了这个地球上非常稀少的元素。虽然晶体硅和薄膜硅技术中的半导体吸收层在地球上储量丰富，但是这些太阳电池在它们的结构或加工过程中经常需要用到诸如铜、银和电力等供应有限的自然资源。重要的是要记住资源限制是太阳能光伏不可避免的一个方面，并且非常可能对许多其他的可再生能源技术也是如此，因为它们要产生实际影响所需要的规模巨大。

本书指出有三种太阳电池技术具有达到太瓦级水平的潜力。它们是：

- 1) 晶体硅太阳电池；
- 2) 薄膜硅太阳电池；
- 3) 地球上高丰度的硅化物、磷化物和硫化物太阳电池。

这其中的两种：晶体硅和薄膜硅是目前达到产业化的技术，但是必须在它们的结构和/或制造过程中做出重大的调整才能使它们达到太瓦级水平。第三种技术是需要开发新的电池技术。这种新的电池技术整个结构需要采用地球上高丰度的材料，并且其加工过程需要有效利用包括电力、水和化学品等资源。下面是本书中对三种电池技术实现低成本、高效率并且最重要的太瓦级应用的战略研究方向的一个总结。

晶体硅太阳电池占据了今天市场的主流，其市场占有率约为 90%。在所有技术中，它具有效率高、技术成熟、进入门槛低、相对成本低、市场份额大等优点。在可预见的未来它将保持这一地位。本书为太瓦级晶体硅太阳能光伏提出的

战略性研究方向包括:

- 1) 从冶金级硅到太阳能级硅的高能效提纯;
- 2) 用铜或者铝替代银前电极;
- 3) 将硅锭低损耗快速切割为硅片;
- 4) 组件寿命结束后硅、银和铜的回收;
- 5) 制造过程中电池和组件效率的一致化;
- 6) 降低组件衰老、提升组件寿命;
- 7) 太阳能电力的太瓦级存储。

薄膜硅太阳能电池的未来不是很确定。目前,由于它的转换效率低且成本高,其市场份额正在丢失。如果晶体硅太阳能电池没有达到太瓦级水平,薄膜硅是目前唯一的具有太瓦级应用能力的技术。本书为太瓦级薄膜硅太阳能光伏提出的战略性研究方向包括:

- 1) 通过基于溶液法的工艺来降低制造成本;
- 2) 提高电池效率;
- 3) 电池和组件寿命结束后的回收;
- 4) 提高电池和组件的寿命;
- 5) 太阳能电力的太瓦级存储。

如果晶体硅和薄膜硅都不能解决问题,那不得不开发一种新的整个结构只采用地球上高丰度材料的太阳电池技术。与现在的产业化电池技术也就是一个无机半导体材料来做光吸收和一个 $p-n$ 结用于电荷分离相比,目前还不是很清楚这种新的电池技术将基于什么材料体系或者其器件物理是否类似。尽管如此,如果这种新型电池与今天产业化的电池技术相似的话,本书为它建议的几个战略性研究方向包括:

- 1) 开发一种地球上高丰度的具有 $1.1 \sim 1.5\text{eV}$ 直接带隙的二元或三元半导体作为光吸收材料;
- 2) 为吸收材料开发基于溶液法的合成和掺杂技术;
- 3) 开发地球上高丰度透明导电氧化物的合成和掺杂技术;
- 4) 甄别作为电极的一种或多种金属并开发低成本的金属化工艺;
- 5) 提升电池效率;
- 6) 电池和组件寿命结束后的回收;
- 7) 提升电池和组件的寿命;
- 8) 太阳能电力的太瓦级存储。

为上述每一个研究方向我们可以预想多种技术渠道。基于作者的最佳判断,本书为这些研究方向的一部分提供了技术渠道。由于作者知识和经验的局限,这些建议的技术渠道倾向于太瓦级晶体硅太阳能光伏和硅之后的薄膜太阳能光伏。

所有建议的技术渠道都是基于今天产业化的太阳电池技术的器件物理。新的器件物理非常可能在未来的太阳电池技术中流行。诸如那些“第三代概念”^[1]等新的器件物理为创新的思想带来了许多可能，因而有希望引起太阳能光伏的重大突破。然而，由于当前新的太阳能光伏的物理存在诸多的不确定性，这使得预测太阳能光伏新物理的未来变得实际上不可能。从本书中有一点可以确定的是，任何新的太阳能光伏物理都将不得不采用地球上高丰度的材料并且高效利用资源，否则它将不会产生实际性影响。

太阳能电力的太瓦级存储是一个使任何具有太瓦级能力的太阳电池技术实际上能够达到太瓦级水平的跨领域的问题。太阳能电力的存储可以是并网的或离网的。离网式存储使得太阳能光伏可以成为我们生活中主要的能量来源，超过我们未来能源需求的 30%。如果其他如光 - 化学转换或聚光太阳能发电等太阳能利用技术无一达到太瓦级水平，离网式存储将变得更为重要。本书提出了一个基于金属 - 金属氧化物的封闭能源循环用于离网式存储。金属在一个金属 - 空气电池中将产生电力并自身转化为氧化物。金属氧化物通过太阳能电力电解还原为金属。基于锌 - 氧化锌循环性能潜力好，工艺简单且技术可行，可用于这一能量循环。

参 考 文 献

1. Conibeer G (2007) Third-generation photovoltaics. Mater Today 10:42-50

本书评论

“本书对光伏物理的阐述深入浅出，对太瓦级光伏的分析数据翔实，值得广大研究人员认真阅读。我国是光伏产业的大国，但在光伏产业技术研究方面，我们距离世界最高水平仍有一定距离。期望本书中文版的出版，能够对我国光伏产业技术研究有所启发，在研究方向选择和研究目标设定方面有所受益。”

——中国工程院院士薛群基

电话服务

服务咨询热线：010-88361066
读者购书热线：010-68326294
010-88379203

网络服务

机工官网：www.cmpbook.com
机工官博：weibo.com/cmp1952
金书网：www.golden-book.com
教育服务网：www.cmpedu.com
封面无防伪标均为盗版

为中华崛起传播智慧

地址：北京市百万庄大街22号
邮政编码：100037

策划编辑◎刘星宁

国际视野 科技前沿

国际电气工程先进技术译丛 传播国际最新技术成果 搭建电气工程技术平台

- 《太瓦级太阳能光伏：绊脚石和机会》
- 《光伏建筑中的能源管理》
- 《风电并网：联网与系统运行》（原书第2版）
- 《电力系统储能》（原书第2版）
- 《太阳能照明》
- 《光伏系统的PSpice建模》
- 《太阳能发电系统控制技术》
- 《风资源评估：风电项目开发实用导则》
- 《超级电容器：材料、系统及应用》
- 《电池系统工程》
- 《双馈感应电机在风力发电中的建模与控制》
- 《锂二次电池原理与应用》
- 《太阳电池、LED和二极管的原理：PN结的作用》
- 《风力发电并网及其动态影响》
- 《风力发电并网运行的无功管理》
- 《太阳能光伏并网发电系统》
- 《光伏发电系统的优化——建模、仿真和控制》
- 《海上风电成本建模：安装与拆除》
- 《太阳能利用技术及工程应用》
- 《风能转换技术进展》
- 《风力机技术》
- 《风力发电系统——技术与趋势》
- 《光伏工业系统——环境方针》
- 《太阳能物理》
- 《光伏与风力发电系统并网变换器》
- 《风力机控制系统原理、建模及增益调度设计》



机械工业出版社E视界



机械工业出版社微信公众号

上架指导 工业技术/电气工程/新能源

ISBN 978-7-111-52014-6

ISBN 978-7-111-52014-6



9 787111 520146 >

定价：48.00元