

# 超高效太阳电池的思考

海宇涵

(中国科学院电子学研究所, 北京 100080)

**摘要** 本文叙述了 A. Marks 发明的转换效率高达 60—80% 的超高效太阳电池。分析了其设计方案中存在的问题。讨论了方案实施中的困难和改进方向。虽然这种电池至今尚未制造成功, 但 A. Marks 打破常规抛弃半导体光伏理论, 提出亚微米天线阵列接收光波的新颖思想, 是非常有意义的。

**关键词** 太阳电池; 亚微米天线阵列; 转换效率

## 一、前言

据《纽约时报》报道<sup>[1,2]</sup>, 美国发明家 A. Marks 发明了一种高效太阳电池, 效率高达 60—80%, 成本低至每度电 3—4 美分, 约为商业电费的一半。这种太阳能板是用 Lepcon 或 Lumeloid 材料制造的。Lepcon 是含有数百万铝或铜带的庞大阵列覆盖的玻璃片, 每一条铝(或铜)带宽不超过  $1\mu\text{m}$ 。当阳光照射金属带时, 阳光中的能量便感应出金属中的自由电子, 在其一端形成电流流出。Lumeloid 材料产生电流的方法相同, 但用塑料片代替玻片, 并用导电的多聚物塑料分子单元的长链覆盖塑料片。

太阳能是取之不尽用之不竭的清洁能源。虽然地球距太阳  $1.5 \times 10^8 \text{km}$ , 只能得到太阳辐射能的  $2.2 \times 10^{-9}$ , 但每年到达地球的总能量仍有  $9.5 \times 10^{17} \text{kW} \cdot \text{h}$ , 相当于全世界发电量的  $10^5$  倍。

自 1839 年 M. Becquerel<sup>[3]</sup> 在电解槽实验中发现光伏效应以来, 人们一直希望有效地把太阳能转换成电能, 这一愿望百余年后才得以实现。1954 年美国制造出第一个实用的 *c*-Si 太阳电池<sup>[4,5]</sup>后, 其发展集中在提高转换效率和降低成本两个方面。目前 *c*-Si 电池的效率一般为 16—18%, 最高达 28%<sup>[6]</sup>。效率最高的是 GaAlAs/GaAs 电池, 达到 34%, 已接近理论极限 (37%)<sup>[7]</sup>, 但价昂, 尚不能实用。成本最低的是 *a*-Si 电池, 每度电约 0.5 美元。但效率不够高, 最高仅 13.7%<sup>[8]</sup>; 大面积电池最高不超过 10—12%<sup>[9]</sup>, 商品效率更低。由于价昂, 太阳电池主要用于空间和地面微波中继站的电源, 而不能作工业和民用电源。Marks 设计的高效太阳电池, 具有超高效率和极低的成本。可以想象从天上到地下, 从陆地到海洋, 从工厂到千家万户, 到处都可能用它。应运而生的各种设备 and 应用将更多种多样。这种重大意义是不言而喻的。

1992.01.03 收到, 1992.12.25 定稿。

海宇涵 男, 1939 年生, 副研究员, 研究兴趣为光电子学和非晶态半导体。具体从事非晶硅液晶光阀、场增强非晶硅光电发射体等课题的研究。

可惜这种太阳能电池至今仍未制造成功,困难究竟出在那里,设计方案和工艺中存在什么问题,对这种电池应有怎样的评价,这些都是值得思考的问题。

## 二、高效太阳能电池的原理和制造

按文献[10],高效太阳能电池是一种布满金属细条的玻片(Lepcon)或布满导电聚合物细条的塑料膜(Lumeloid),如图1所示。这些细条在绝缘体中排列成线链,形成偶极子天线阵列。当阳光照射其上时,便把光能转换成交变电流,然后靠偶极子末端间的非对称隧道结整流和分离电荷,输出直流获得电能。Lepcon的原理如图2所示。图2(a)是结构示意图。偶极子由导体两端涂覆不同的材料形成。导体1长约50—1200 Å,它的右端是低逸出功材料2,左端是高逸出功材料3。偶极子间的间隙约20—40 Å,充满绝缘体。这样偶极子之间有一电位差,并形成MBM非对称隧道结,图2(b)是其能带图。具有振荡电场矢量 $E_x$ 的光子被偶极子1吸收,产生感应电流。由于非对称隧道结的整流作用,向右流的电子将被全反射,而无损地折回向左,它们有大约10—50%的几率穿过左边的隧道结,到达偶极子2,并获得较大的能量而变为热电子。这些热电子有更大的几率通过左边以后的各个隧道结,而顺利到达收集极。在偶极子1中未能通过左端隧道结的电子,再重演反射——部分通过的过程。如果导体导电良好,传输损耗小,这些电子几乎都能通过左边的隧道结到达收集极,所以转换效率很高。

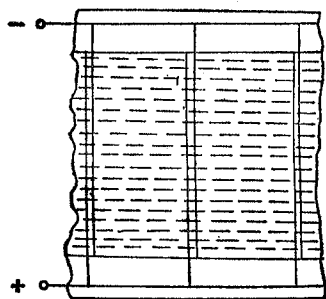


图1 高效太阳能电池简图

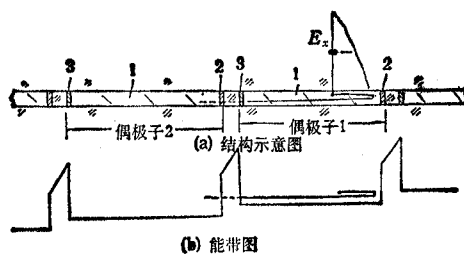


图2 Lepcon原理简图

Lumeloid的结构与Lepcon类似,只不过用导电聚合物的分子长链代替了金属导体,用特殊结构的分子偶极子代替了金属偶极子,用分子二极管代替了MBM隧道二极管,能取得同样好的结果。本文限于篇幅不再叙述。

Marks叙述的Lepcon的制备工艺如下。首先用电化学、气相沉积或真空电弧法制造亚微米级的金属偶极子(如铜或铝),然后将其与绝缘体粉(如低熔点玻璃)和能离化的盐(如NaCl)按一定比例配成悬胶液,均匀流布在玻片上。然后加温至400°C,使低熔点玻璃粉熔化,保持较低的粘滞度。加电场使金属偶极子转向,形成串链。然后冷至300°C,熔液粘滞度将增大,相对固定金属偶极子及其间隔位置。这时加一直流脉冲,NaCl中的 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 将分离向每个金属偶极子的两极,比如在右端面淀积几个原子层的 $\text{Na}^+$ ,

$\text{Cl}^-$  在左端面放电后变为气体逸出。最后冷却至室温, Lepcon 便形成了。Lumeloid 可采用流布机和拉伸取向,更适于大批量生产。

### 三、高效太阳电池的思考

与半导体光伏电池相比,高效太阳电池的设计有几个基本特点。第一,它抛开了传统的半导体光电激发理论,而改用亚微米偶极子天线阵列接收光波,获得感应电流。光本有粒子和波动两重性,半导体光电激发了粒子性,偶极子天线用了波动性。从理论上讲这并不算新颖,收音机和电视机的天线家家可见,但把它用来接收光波,还是一般人所未想到的。表明设计者的渊博知识。第二,它采用 MBM 非对称隧道二极管整流,这是自身的需要,因为半导体光伏电池不需要整流。第三,它用偶极子之间因逸出功不同产生的电位差,来引导自由电子达到收集极,这一点同光伏电池中靠内建电场分离光生电子-空穴对类似。第四,它放弃了微加工工艺<sup>[11]</sup>,而改用微偶极子电取向、机械流布和拉伸取向等工艺,使自动化大批量生产成为可能;这对大幅度降低成本非常重要。第五,它使用极薄极细小的普通材料(金属、塑料),对大面积铺设很理想。而半导体光伏电池需很厚的材料,从生产能力或成本考虑,满足地面大面积铺设是有困难的。但我认为关键是第一点,它是否能获得甚高的接收效率,比如 90% 以上。半导体光伏电池的接收效率不高,才产生了高效太阳电池的设计,真正电荷输运过程中的损耗,二者差不多。

下面讨论 Marks 的设计方案中存在的问题。

#### 1. 关于对太阳光的接收效率

太阳电池的转换效率是设计的中心和依据。但 Marks 的理论计算和实验佐证仍有不够严密的地方。在文献[11]中,他用偶极子天线阵列的有效截面的填充因子来估计转换效率。偶极子天线的有效截面为  $\lambda/8n^2$  ( $\lambda$  为光波长,  $n$  为绝缘媒质的衍射指数),偶极子密度约  $5 \times 10^9 \text{cm}^2$ ,于是所有偶极子的有效截面之和与电池总面积的比(填充因子)为 0.693。他还有两个假定。假定 1,有效截面内的光全部被接收,则阳光透过部分为 31.7%。如果采用立体排列的两层结构,则透过率为 10%;四层为 1%。所以接收效率可达 90% 以上。假定 2 是针对整流和电荷输运中的损失,他举出 NASA 的实验作依据。1978 年 NASA 曾用 10 cm 长的偶极子接收微波,并用简单的二极管整流器转换感应的交流功率为直流功率,此系统的转换效率为 82%。于是他认为高效太阳电池的整流效率亦为 82%。所以总转换效率可达 60—80%。

但这些假定只能对单色光基本正确。而太阳光是光谱范围很宽的复合光,其主要部分在从紫外  $0.3 \mu\text{m}$  到红外  $1.5 \mu\text{m}$  的波长范围,峰波长约在  $0.5 \mu\text{m}$  附近。具有固定长度的偶极子天线只能接收一定波长的光波,一般频带不是很宽。我们计算了这种天线的方向性因子  $D$ ,在偶极子长  $l = \lambda/2n$  时有最大值  $D_m$ ;当  $l = \lambda/3n$  时为  $0.25D_m$ ;当  $l = \lambda/4n$  时为  $0.04D_m$ 。而天线接收效率正比于  $D$ 。于是算出接收频带宽度不超过 0.11。例如对应  $0.55 \mu\text{m}$  的光波,偶极子长  $l = 1830 \text{Å}$ ,频宽仅  $550 \text{Å}$ 。这个频带内的光即使全被接收,对太阳能的接收效率也不超过 10%。Marks 曾想用作滤光片<sup>[12]</sup>和激光器<sup>[2]</sup>,可见其频带不宽。

对这个问题, Marks 曾提出两个解决办法<sup>[11]</sup>。其一是采用不同长度的偶极子, 比如 1267—2833 Å, 混合使用; 其二是减少偶极子长宽比, 比如从 25 减至 5。不同长度的偶极子是可以接收不同波长的单色光的, 但每一点元上的偶极子长度是固定的, 所接收的波段也是固定的, 不可能兼收其他波段。这种办法明显不解决问题。减少偶极子的长宽比来加宽频带是比较有效的。按偶极子天线理论<sup>[13]</sup>, 最简化的计算, 频宽大约反比于长宽比。若以长宽比 25 时的频宽为 550 Å; 则长宽比减至 5 时, 频宽为 2750 Å。进一步的减小长宽比, 有可能获得很高的接收效率。只是这样的金属偶极子很难制造, 所以 Lepcon 方案实施困难。但采用塑料分子长链的 Lumeloid 方案和采用生物分子长链的分子电池<sup>[10]</sup>, 可能克服这一困难。实际上美国阿贡国家实验室已合成分子电池<sup>[14]</sup>, 采用卟啉环、醌和 TAPD 化合物作生物分子偶极子, 接收效率高达 67%。只是 TAPD 化合物和醌保持电荷的时间仅 4ms, 如何引入电路中去还是问题, 离实用还有相当大的距离。

## 2. 关于感应光电流整流

由于太阳光是自然光源, 每个光子的振荡电场矢量的相位是有差别的, 这自然产生了光感应电流是否会互相抵消的问题。幸好在阳光下, 光子对每个偶极子的碰撞率低, 仅  $2.5 \times 10^6/s$ , 即  $0.4 \mu s$  碰撞一次。而在  $0.55 \mu m$  波长, 光频率为  $5.4 \times 10^{14} Hz$ ;  $0.4 \mu s$  的碰撞间隔相当于光波变化  $2 \times 10^9$  个周期。这就是说前一个光子感应电流的整流已完成, 后一个光子尚未到达, 不会有互相抵消的问题。这一点 Marks 已说明<sup>[11]</sup>。

对于 MBM 非对称隧道结的光整流, J. Simmons<sup>[15]</sup> 和 B. Fan<sup>[16]</sup> 从理论和实验上给予肯定。但这种整流效应与结厚密切相关。Simmons 计算了结电阻率, 结果表明, 厚  $40 \text{ \AA}$  的结的电阻率竟比厚  $20 \text{ \AA}$  的大 10 个数量级。Fan 也指出光整流特性强烈依赖于位垒宽度。而不同厚度的结, 甚至整流极性会是相反的。这就要求高效太阳电池百万个偶极子的间距, 保持很小而均匀, 这给工艺带来很大的困难。

## 3. 关于电荷输运过程

在电位差下输运电子, 类似导线中那样, 看来并无困难。但这种链式结构, 只要有一点缺陷, 将全链皆废, 这必然影响输运效率。Marks 提出多布横向集电线的补救办法<sup>[10]</sup>, 比如每  $10-100 \mu m$  布两条线。此线要求极细, 以减少档光损失。立体化结构的布线将使工艺更加困难。

## 4. 关于工艺问题

工艺上的难点集中在三个方面, 即微偶极子的制造, 偶极子定向排列成链和非对称隧道结的形成。

Lumeloid 的分子偶极子很不稳定, 保持电荷的时间很短, 较长时间内尚难取得大的进展。Lepcon 用的金属偶极子, 虽然工艺比较成熟, 但制造这样细小和确定长宽比的偶极子, 亦非易事。

关于金属偶极子定向排列成链, 并在末端间形成隧道结的工艺, Marks 在理论上作了说明<sup>[17]</sup>。根据 Coehn 定理, 高介电材料粒子在熔化的绝缘媒质中正性充电, 形成双层电荷, 产生拒斥位垒, 位垒宽度  $20 \text{ \AA}$ , 作用半径  $100 \text{ \AA}$ 。这样  $50-3000 \text{ \AA}$  的小粒子能稳定悬浮, 大粒子结团沉没。图 3 描述了金属偶极子的电取向和排列成链的过程。图 3(a) 是电场  $E = 0$  时, 金属偶极子的随机无序乱排列; 图 3(b) 表示  $E = E_1$  时, 偶极子顺电场

排列;图 3(c) 表示  $E = E_1$  时偶极子间的引力和扭力。当电场再增强时,引力增加,将使偶极子排列成链。图 4 表示强电场下偶极子的链状排列。这时粒子间的引力增加,距

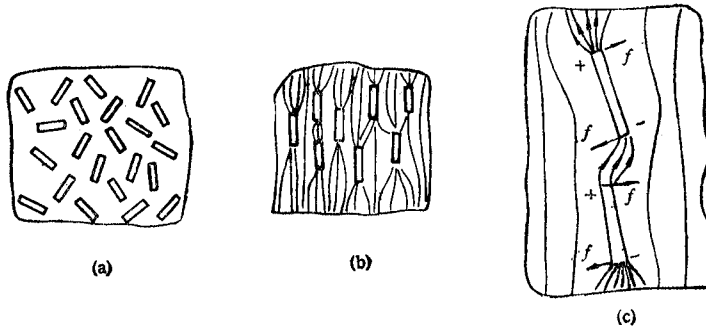


图 3 金属偶极子的电取向和排列成链的过程

(a) 电场  $E=0$ ; (b)  $E=E_1$ , 偶极子顺电场排列; (c)  $E=E_1$  时,偶极子间的引力和扭力

离缩小。但排斥力也随之增大,阻止接近。二者平衡时,粒子间隔  $20-40 \text{ \AA}$  是可能的。再用前述的降温增加媒质粘滞度,固定粒子的相对位置;用电镀法在末端形成 MBM 隧道结。冷至室温结束工艺。

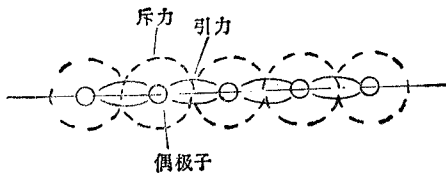


图 4 强电场下偶极子的排列,达到引力和斥力的平衡 况这种膨胀系数差异很大的混合体。另外关于端面平整度和微结构中的理论问题,也还有待研究。

这样的工艺过程,理论上是可行的,但困难往往在微细处。比如冷却会带来收缩,这种力量能引起平衡的破坏,产生缺陷、错位和微裂缝等等。这在单晶制造中尚且难免,何况这种膨胀系数差异很大的混合体。另外关于

#### 四、结 束 语

本文叙述了由 A. Marks 提出的高效太阳能电池的原理、制造和性能。通过问题的讨论,揭示了他的方案在实施中的困难和继续努力改进的方向。虽然 A. Marks 专利<sup>[1]</sup>中设计的超高效率、极低成本的太阳能电池并没有制造出来,我们对他提出的利用天线把光能转换成电能的思想还是肯定的。至于在实验中的各种技术问题,随着科学技术的进展,仔细修正设计是可以逐步解决的。这样的高效太阳能电池是可能制造出来的。美国阿贡实验室的分子电池<sup>[4]</sup>,已得 67% 的接收效率,虽然偶极子保持电荷的时间只有 4ms,但这告诉我们实现高效太阳能电池不是不可能的。能源问题意义重大,我们不能在这个非常重要的研究领域畏缩不前,应该加倍努力钻研。

#### 参 考 文 献

- [1] 译文见《国外科技消息》,1987年第8期,第14页。
- [2] 译文见《能源》,1987年第3期,第65页。
- [3] M. Becquerel, *Compt. Rend.*, 9(1839), 561.
- [4] D. Chapin et al., *J. Appl. Phys.*, 25(1954), 676.
- [5] R. Cummrow, *Phys. Rev.*, 95(1954), 561.

- [ 6 ] A. Luque et al., *Solar Cells*, **31**(1991)3, 237—258.
- [ 7 ] G. Araujo et al., *Solar Cells*, **31**(1991)3, 203—216
- [ 8 ] J. Woodyard, *Solar Cells*, **31**(1991)4, 297—329.
- [ 9 ] W. Luft et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **26**(1992), 17—26.
- [10] A. Marks, Lordered dipolar light-electric power converter, U. S. Pat. 4574161, 1986, 3.
- [11] A. Marks, Device for conversion of light power to electric power, U. S. Pat. 4445050, 1984, 4.
- [12] A. Marks, Dipolar electro-optic compositions and method of preparation, U. S. Pat. 3773684, 1973, 11.
- [13] 谢处方编著, 电波与天线, 人民邮电出版社, 北京, 1958年, 下册, 第149页.
- [14] 江小雨, 固体分子电池首次在美国问世, 中国科学报, 第3版, 1992年5月5日.
- [15] J. Simmons, *J. Appl. Phys.*, **34**(1963)9, 2581—2590.
- [16] B. Fan et al., *Appl. Phys. Lett.*, **30**(1977)4, 177—179.
- [17] A. Marks, Electro-ordered dipole suspension, U. S. Pat. 4442019, 1984, 4.

## THE PONDER ON SOLAR CELLS WITH ULTRA-HIGH EFFICIENCY

Hai Yuhan

(Institute of Electronics, Academia Sinica, Beijing 100080)

**Abstract** It is described in this paper that the solar cells with ultra-high efficiency are proposed by A. Marks, which can convert 60—80% of the accepted sunlight into electric energy. The existed problems on his design scheme are analyzed, and the difficulties to carry out this design scheme and the directions of improvement are discussed. Although the solar cells fail to be manufactured now, but it is believed that they may be realized in the future.

**Key words** Solar cell; Array of submicron antennae; Efficiency of conversion