叠层荧光集光太阳能光伏器件的性能模拟和优化*

耿俊杰¹) 张军¹) 张俊³) 张义¹) 丁建军¹⁾²) 孙松¹⁾²)
 罗震林¹) 鲍骏¹⁾²) 高琛^{1)2)3)†}

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室,合肥 230029)
 (中国科学院能量转换材料重点实验室,合肥 230026)
 (中国科学技术大学物理学院,合肥 230026)
 (2011年4月8日收到;2011年5月12日收到修改稿)

荧光集光太阳能光伏器件可以减少太阳能电池的用量,有效降低光伏发电的成本.相对于单层荧光集光太阳能 光伏器件,叠层荧光集光太阳能光伏器件能分波段充分利用太阳光谱,提高荧光集光太阳能光伏器件的效率,进一 步降低光伏发电的成本.但是,叠层荧光集光太阳能光伏器件涉及较多的参量,难以通过实验优化.本文分析了从单 层到叠层荧光集光太阳能光伏器件的全部物理过程,建立了数学模型,并相应编制了计算机模拟软件.运用上述软 件,系统研究了器件尺寸、太阳能电池的带隙对光电转换效率的影响.

关键词:太阳能光伏发电,性能模拟,荧光平面光波导,光电转换效率

PACS: 42.15.Dp, 42.25.Bs, 42.25.Gy, 88.40.F

1引言

光伏发电是近年来发展最快、最具活力的研 究领域之一,其核心元件是太阳能电池.目前太阳 能电池大规模应用的最大瓶颈是成本,因此,提高 性价比是太阳能光伏发电的研究重点.

1976年及此后的1979年,Weber和Lambe^[1],Batchelder等^[2]提出了一种新型聚光光伏设计,将 荧光材料掺入透明介质中制成荧光平面光波导,并 在其侧面粘贴太阳能电池,构成荧光集光太阳能光 伏器件 (luminescent solar concentrator,简称LSC). 其工作原理如下:光波导材料相对于空气总是光密 介质,当荧光光波导中的荧光材料吸收阳光,在荧 光介质的内部发射荧光传输到透明介质/空气界面 时,除小部分由于入射角小于全反射临界角,逸出 光波导外,大部分荧光由于入射角大于临界角而被 界面全反射^[3],折回光波导,进而在上下两个平行 的表面间来回反射向侧面传输,即进入光波导的传 输模式,最终被侧面的太阳能电池吸收,转化为电 能输出.

LSC 由于显著减少了太阳能电池的用量,降 低了光伏发电的成本,提高了光伏发电的性价比, 近年来受到研究者的关注^[4,5].对于单层 LSC 来 说,目前面临的主要问题是荧光材料对太阳光谱的 吸收波段窄,从而限制了光电转换效率的提高.为 此,我们设想将多个不同吸收波段/发射波长的单 层 LSC 上下叠置, 形成叠层荧光集光太阳能光伏器 件(简称 C-LSC),每一层 LSC 所用荧光材料各不相 同,从上到下吸收波段/发射波长由短波向长波顺序 变化,侧面的太阳能电池与荧光的发射波长相匹配, 由宽禁带向窄禁带顺序改变.最上层的 LSC 吸收阳 光中的短波,输入到宽禁带的太阳能电池中,得到 较高的电压输出;而不被此层荧光材料吸收的阳光 波段透过光波导,进入下层,由长波 LSC 吸收利用. 这样的配置可实现分波段吸收利用太阳光谱,从而 最大限度地提高光电转换效率.但在叠层器件中, 波段的分配、荧光发射波长和侧面耦合太阳能电 池的光谱匹配、荧光材料的自吸收、光波导的尺

^{*}中国科学院知识创新工程重要方向性项目(批准号: KJCX2-YW-M11)资助的课题.

[†] E-mail: cgao@ustc.edu.cn

寸因素等都会影响器件的总光电转换效率, 难以通 过实验完全把握.为了从理论上研究这些因素对总 光电转换效率的影响, 指导 C-LSC 器件的设计和优 化, 我们分析了单层与叠层器件中的全部物理过程, 建立了相应的数学模型, 并编制了计算机模拟软件. 运用上述软件, 系统研究了器件尺寸、太阳能电池 的带隙对总光电转换效率的影响, 为 C-LSC 的设计 和制作提供了理论依据.

2 单层 LSC 工作原理及数学模型

单层 LSC 有多种制作方法,可将荧光材料掺入 透明介质,也可将荧光材料涂敷于透明介质的表面. 为了拓展应用范围,我们还发展了夹胶工艺:将荧 光材料掺入乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 (EVA)中制成 荧光胶片,利用真空热压技术将荧光胶片和两片玻 璃进行层压得到夹胶 LSC (图 1).尽管不同方法制 得的单层 LSC 形态不尽相同,但在光学性质上是等 价的.因此,我们以夹胶 LSC 来建立数学模型.

2.1 LSC 工作原理

图 1(a) 为夹胶 LSC 的结构示意图. 中间层为 荧光胶片 (称其为荧光介质层), 其上下为透明介质, 侧面为太阳能电池. 图 1(b) 为 LSC 的工作原理图, 荧光介质层中的荧光材料吸收阳光, 发出荧光.



图 1 (a) 夹胶 LSC 的结构示意图; (b) 夹胶 LSC 的工作原理图; 1,透明介质层; 2,荧光介质层; 3,太阳能电池片; 4,入射光线; 5,电子空穴对

考虑到荧光是各向同性的, 荧光在各个方向上 均匀分布, 小部分荧光由于入射角小于全反射临界 角逸出光波导; 大部分荧光在透明介质层与荧光胶 片之间来回地反射与折射, 侧向传输到太阳能电池, 激发出电子空穴对, 形成电流输出. LSC 总的光电 转换效率 η 可表示为

$$\eta = \eta_{\rm L} \cdot \eta_{\rm C} \cdot \eta_{\rm S} \tag{1}$$

其中, η_L 表示荧光的能量效率, η_C 表示光波导的效率, η_S 表示准单色光下太阳能电池的能量效率.

$$\eta_{\rm L} = \frac{N \cdot \eta_{\rm f} \cdot h\nu}{O},\tag{2}$$

$$\eta_{\rm C} = n_{\rm t} \cdot \eta_{\rm t},\tag{3}$$

$$\eta_{\rm S} = \frac{\eta_{\rm PE} \cdot E_{\rm g} \cdot V \cdot F \cdot e}{h\nu},\tag{4}$$

式中, N 为荧光材料单位时间内吸收的光子数, η_f 为荧光材料的荧光量子效率, hν 为荧光光子的能 量, Q 为标准太阳的光功率; n_t 为光波导对荧光的 收集效率, 即未溢出光波导的荧光所占的比例, η_t 为光波导的传输效率, 包含荧光材料可能的自吸 收、荧光在透明介质和荧光胶片中的传输损耗^[6]; η_{PE}, E_g, V, F 分别为侧面太阳能电池的量子效 率、禁带宽度、电压系数、填充因子, e 为单个电 子电荷量, 将 (2)—(4) 式代入 (1) 式中得到:

 $\eta = N \cdot \eta_{\rm f} \cdot n_{\rm t} \cdot \eta_{\rm r} \cdot \eta_{\rm PE} \cdot E_{\rm g} \cdot V \cdot F \cdot e/Q,$ (5) (5) 式中, $\eta_{\rm f}$, $\eta_{\rm PE}$, $E_{\rm g}$, V, F 是材料参数, 可通过荧光 材料和太阳能电池的测量获得. 下面分别讨论 N, $n_{\rm t}$ 和 $\eta_{\rm t}$ 的计算.

2.2 荧光材料吸收的光子数 N

LSC 吸收的总光子数可由光波导照射的入射 光谱和荧光材料的吸收光谱得到:

$$N = \int \left(1 - e^{-u(\lambda)d_1} \right) S(\lambda) d\lambda, \tag{6}$$

其中, *d*₁, *u*(λ) 分别是荧光胶片的厚度和吸收系数, 也属于材料参数. 对于单层 LSC 或 C-LSC 的最 上层, *S*(λ) 就是太阳光谱, 对于 C-LSC 的其他层, *S*(λ) 是上一层 LSC 的透射光谱, 将在 3 节中讨论.

2.3 光波导对荧光的收集效率 $n_{ m t}$

在荧光各向同性的假设下,光波导对荧光的收 集效率正比于进入传输模式的立体角.如图2所示, 单侧逃逸光锥所张的立体角 ϕ_0 为

$$\phi_0 = 2\pi \cdot (1 - \cos\theta_c),\tag{7}$$

其中, θ_c 是由折射率决定的全反射临界角, $n_1 \sin \theta_c = 1, n_1$ 为荧光胶片的折射率.考虑上下 两个逃逸光锥,得:

$$n_{\rm t} = 1 - 2\frac{2\pi \cdot (1 - \cos\theta_{\rm c})}{4\pi} = \cos\theta_{\rm c} = \sqrt{1 - \frac{1}{n_1^2}},$$
(8)

对大部分高分子材料和玻璃, $n_1 \approx 1.5$, $n_t \approx 0.75$.



图 2 逃逸光锥示意图

2.4 荧光光波导的传输效率 $\eta_{\rm t}$

如图 3 所示, 荧光在光波导中经过多次折射/反 射向侧面传输. 一个全反射斜程中各条光线的光强 满足:

$$\begin{cases} I_1^T = I_0 T e^{-2\mu_2 r_2}, \\ I_2^T = I_0 T R^2 e^{-2\mu_1 r_1} e^{-2\mu_2 r_2}, \\ \vdots \\ I_m^T = I_0 T R^{2(m-1)} e^{-2(m-1)\mu_1 r_1} e^{-2\mu_2 r_2}, \\ \vdots \end{cases}$$



图 3 光波导中荧光传输过程的示意图

$$\begin{cases}
I_1^R = I_0 R T e^{-\mu_1 r_1} e^{-2\mu_2 r_2}, \\
I_2^R = I_0 R^3 T e^{-3\mu_1 r_1} e^{-2\mu_2 r_2}, \\
\vdots \\
I_m^R = I_0 R^{2m-1} T e^{-(2m-1)\mu_1 r_1} e^{-2\mu_2 r_2}, \\
\vdots
\end{cases}$$
(9)

其中, *T*, *R* 分别为胶片/玻璃界面的透射率、反 射率, 可由二者的折射率得到; μ_1 , μ_2 分别为胶 片和玻璃的吸收系数; r_1 , r_2 分别为光线一次全 反射在胶片和玻璃中的半程斜距, $r_1 cos \theta_1 = d_1$, $r_2 cos \theta_2 = d_2$; d_1 , d_2 分别为胶片和玻璃的厚度, θ_1 , θ_2 分别为光线在胶片和玻璃中的角度. 对所有光线 求和, 得到一次全反射行程 $l = 2d_2 ctg \theta_2$ 后的光强:

$$I = I^{T} + I^{R} = I_{0}Te^{-2\mu_{2}r_{2}}\frac{1}{1 - R^{2}e^{-2\mu_{1}r_{1}}} + I_{0}RTe^{-2\mu_{2}r_{2}}e^{-\mu_{1}r_{1}}\frac{1}{1 - R^{2}e^{-2\mu_{1}r_{1}}} = I_{0}Te^{-2\mu_{2}r_{2}}\frac{1}{1 - R^{2}e^{-2\mu_{1}r_{1}}}\left(1 + Re^{-\mu_{1}r_{1}}\right) = I_{0}Te^{-2\mu_{2}r_{2}}\frac{1}{1 - Re^{-\mu_{1}r_{1}}},$$
(10)

将其折算成水平方向的传输损耗:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu(\theta_1)l} = \frac{Te^{-2\mu_2 r_2}}{1 - Re^{-\mu_1 r_1}},$$
$$\mu(\theta_1) = \frac{2\mu_2 r_2 + \ln\left(1 - Re^{-\mu_1 r_1}\right) - \ln T}{2d_2 \operatorname{ctg} \theta_2}.$$
 (11)

在荧光各向同性的假设下,考虑各方向不同的传输 损耗得到总的损耗:

$$\mu = \frac{\int_{\theta_c}^{\frac{\pi}{2}} \mu(\theta_1) \sin\theta_1 d\theta_1}{\int_{\theta_c}^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta_1 d\theta_1} = \frac{\int_{\theta_c}^{\frac{\pi}{2}} \mu(\theta_1) \sin\theta_1 d\theta_1}{\cos\theta_c}.$$
 (12)

根据此损耗,积分传输到四侧的光强(图 4),可得光 波导的总传输效率:

$$\eta_t = \int_{-a/2}^{a/2} \int_{-b/2}^{b/2} b/2 \int_0^{2\pi} \mu L(\varphi) \mathrm{d}\varphi \mathrm{d}x_0 \mathrm{d}y_0, \quad (13)$$

其中, L 为 (x_0 , y_0) 点到侧边的距离. 对 x_0 , y_0 的积 分可分成四个对称的部分, 而对 φ 角的积分可按波 导的四个侧面分解成四段:

$$\eta_{t} = 4 \int_{0}^{a/2} \int_{0}^{b/2} \left(\int_{\varphi_{1}}^{\varphi_{2}} e^{-\mu \left| \frac{a}{2} - x_{0} \cos\varphi \right|} d\varphi + \int_{\varphi_{2}}^{\varphi_{3}} e^{-\mu \left| \frac{b}{2} - y_{0} \sin\varphi \right|} d\varphi + \int_{\varphi_{3}}^{\varphi_{4}} e^{-\mu \left| \frac{a}{2} + x_{0} \cos\varphi \right|} d\varphi + \int_{\varphi_{4}}^{\varphi_{1} + 2\pi} e^{-\mu \left| \frac{b}{2} + x_{0} \sin\varphi \right|} d\varphi \right) dx_{0} dy_{0},$$
(14)

其中:
$$\varphi_1 = \operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{-\frac{b}{2} - y_0}{\frac{a}{2} - x_0}\right), \varphi_2 = \operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{\frac{b}{2} - y_0}{\frac{a}{2} - x_0}\right),$$

 $\varphi_3 = \operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{\frac{b}{2} - y_0}{-\frac{a}{2} - x_0}\right) + \pi, \varphi_4 = \operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{-\frac{b}{2} - y_0}{-\frac{a}{2} - x_0}\right) + \pi,$ 依次表示各个顶点到 (x_0, y_0) 点的张角, 如图 4
所示.



图 4 光波导四侧接收到的光强

2.5 自吸收修正

进一步地,荧光胶片的吸收中可分成真吸收和 自吸收两个部分. 自吸收是指荧光材料的发射谱与 吸收谱部分重叠,导致光谱重叠部分的荧光被荧光 材料自身吸收的现象. 真吸收部分是荧光的实际损 耗,而自吸收的部分会按荧光材料的量子效率重新 发射出来,称为二次荧光. 由于一次荧光光谱中与 吸收重叠的部分会随全反射的次数指数衰减,而不 重叠的部分则不会发生自吸收. 因此,一次荧光的 衰减可通过在荧光中扣除光谱的重叠面积,也即通 过等效降低荧光材料量子效率来修正:

$$\eta_{\rm f} \to \eta_{\rm f} \frac{S - S_1}{S} = \eta_{\rm f} \left(1 - \frac{S_1}{S} \right),$$
 (15)

其中, S 为荧光发射光谱的总面积, S₁ 为与吸收光 谱重叠的面积.二次荧光和高级次荧光的产生等效 增加了入射光强,可通过入射光强的等效增强来修 正:

$$N \to N \left(1 + \frac{S_1}{S} \eta_f n_t + \left(\frac{S_1}{S} \eta_f n_t \right)^2 + \cdots \right) \\ + \left(\frac{S_1}{S} \eta_f n_t \right)^n + \cdots \right) \\ = N \frac{1}{1 - \frac{S_1}{S} \eta_f n_t}.$$
 (16)

将 (15) 和 (16) 两式代入 (5) 式, 并考虑到 S₁ 是一

小量, 得:

$$\eta = \left(1 - \frac{S_1}{S}(1 - \eta_f n_t)\right) N \cdot \eta_f \cdot n_t \cdot \eta_t \cdot \eta_{\rm PE} \cdot E_g \cdot V \cdot F \cdot e/Q.$$
(17)

3 叠层荧光集光太阳能光伏器件的工作原理和数学模型

图 5 是 C-LSC 的原理图. 上层 LSC 透过的光 谱进入下层 LSC, 而且上层向下逃逸的荧光也进入 下层 LSC. 故第 *j* 层的入射光谱可表示为

$$S^{j}(\lambda) = S^{j-1}(\lambda) e^{-\mu^{j-1}(\lambda)d_{1}} + \frac{1}{2} N^{j-1} \eta_{f} (1-n_{t}) \times \left(1 + \frac{S_{1}}{S} \eta_{f} n_{t}\right) Y^{j-1}(\lambda), \quad (18)$$

其中, 上标 j 表示第 $j \in Y^{j-1}(\lambda)$ 是第 $j-1 \in \mathcal{F}$ 光材料的单位发射光谱. (18) 式中已考虑了第 j-1层中高级次荧光的效应. 通过迭代计算, 可求出各 层 LSC 的效率 η^j , 总效率是各层效率之和:

$$\eta = \sum \eta^j. \tag{19}$$



图 5 C-LSC 工作原理图

按照上述数学模型,我们在 Microsoft Visual C++ 6.0 开发平台上用 C++ 语言开发了单层及叠层 荧光集光太阳能光伏器件性能的模拟软件,优化了 算法 ^[7],并将其用于 LSC 和 C-LSC 的性能计算和 优化.

4 C-LSC 光伏性能的优化

有机染料由于价格便宜、量子效率高且易 于加工等优点,在 LSC 中得到了应用^[8,9].我们 选择有机染料 Red305 和单晶 Si 太阳能电池计 算 LSC 理论光电转换效率随 LSC 尺寸的变化情况. Red305 的荧光量子效率约为 0.98,其吸收光谱、 发射光谱如图 6 所示. 根据吸收光谱和发射光谱 的重叠计算出的自吸收比重为 0.136. 单晶 Si 太阳 能电池的禁带宽度为 1.12 eV, 开路电压约为 0.6 V, 标准太阳下的填充因子约为 0.75, 考虑 LSC 聚光 后取 0.8. 假设上下两片正方形光伏超白玻璃的厚 度为 3 mm, Red305 掺入 EVA 形成的荧光胶片厚 度 1 mm. 超白玻璃和 EVA 的吸收系数一般不超 过 0.001 mm⁻¹, 我们的计算中取 0.0003 mm⁻¹. 在 图 6 中所示的吸收率条件下,算得的转换效率、理 论等效聚光比随尺寸的变化情况如图7实线所示. 考虑到有机染料掺入浓度增加一倍,吸收率大致增 加一倍,算得的转换效率、理论等效聚光比随尺寸 变化情况如图 7 中虚线所示. 从图中可以看出, 增 加有机染料掺入浓度,效率明显提高,并且效率随 尺寸的增大近似指数衰减,最后可和成本平衡达到 一个最佳的性价比.同时,降低玻璃和胶片的吸收 系数对提高整个器件的性价比至关重要.



图 6 Red305 的吸收 (实线)、发射光谱 (虚线)

运用上述软件,我们还模拟了一个 15.6 cm × 15.6 cm 半理想三叠层 LSC 的波段分配.我们固定 最底层的太阳能电池为单晶 Si,上面两层的太阳 能电池带隙可变,电池的量子效率 100%.所用荧 光材料的发射波长与电池的带隙匹配,比带隙宽 度对应的波长短 10 nm,而其吸收限又比发射波长 短 10 nm,荧光的量子效率为 90%,其他参数同上, 计算结果示于图 8.从图中可以看出,最大效率可达 约 24.0%,对应的最优带隙组合在 1.87 eV—1.30 eV, 三层的贡献分别为: 10.7%, 10.9%和 2.4%.最优带 隙组合的中层电池带隙 1.30 eV 与 Si 的 1.12 eV 很 接近,而且最下层 (Si)的贡献较小.造成这一现象 的原因是: Si 是间接带隙半导体, 单晶 Si 太阳能电 池的输出电压比带隙低很多, 致使效率比假设的理 想太阳能电池低很多.



图 7 LSC 效率、等效聚光比随尺寸的变化 实线为图 6 中吸 收率下的效率, 虚线为图 6 两倍吸收率下的效率



图 8 半理想三叠层 LSC 效率随太阳能电池带隙的变化

此软件还可以模拟优化荧光材料的吸收波段/发射波长、叠层数等对总光电转换效率的影响, 这部分工作不在此赘述.

5 总结

本文系统分析了单层及叠层荧光集光太阳能 光伏器件中的物理过程,并建立了相应的数学模型. 在此基础上,利用 C++ 语言在 Microsoft Visual C++ 6.0 开发平台上编制了计算模拟软件,研究了光波 导尺寸、太阳能电池的带隙对器件总光电转换效 率的影响.软件还可以模拟计算叠层数、荧光材料 的吸收波段/发射波长等对总效率的影响,结果可为 今后 LSC, C-LSC 的设计和制作提供理论依据.

- [1] Weber W H, Lambe J 1976 Appl. Opt. 15 2299
- [2] Batchelder J S, Zewail A H, Cole T 1979 Appl. Opt. 18 3090
- [3] Zhao K H, Zhong X H 1982 Optics (Vol. 1) (Beijing: Beijing University Press) pp245-251 (in Chinese) [赵凯华, 钟锡华 1982 光学 (上卷) (北京: 北京大学出版社) 第 245-251 页]
- [4] Slooff L H, Bende E E, Burgers A R, Budel T, Pravettoni M, Kenny R P, Dunlop E D, Buchtemann A 2008 *PSS-RRL*. 2 257
- [5] Currie M J, Mapel J K, Heidel T D, Goffri S 2008 Science 321 226
- [6] Zhao K H, Zhong X H 1982 Optics (Vol. 2) (Beijing: Beijing University Press) pp228-229 (in Chinese) [赵凯华, 钟锡华 1982 光

学(下卷)(北京:北京大学出版社)第228—229页]

- [7] Yu H J, X J S, Yu J Z 2006 Acta Phys. Sin. 55 1023 [余和军, 夏 金松, 余金中 2006 物理学报 55 1023]
- [8] van Sark W G J H M , Barnham K W J, Slooff L H, Chatten A J, Buchtemann A, Meyer A, McCormack S J, Koole R, Farrell D J, Bose R, Bende E E, Burgers A R, Budel T, Quilitz J, Kennedy M, Meyer T, Donega C D M, Meijerink A, Vanmaekelbergh D 2008 *Opt. Express.* 16 21773
- [9] Wilson L R, Richards B S 2009 Appl. Opt. 48 212

Simulation and optimization of the cascaded luminescent solar concentrator photovoltaic system*

1) (National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

2) (CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology

of China, Hefei 230026, China)

3) (School of Physical Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 8 April 2011; revised manuscript received 12 May 2011)

Abstract

Luminescent solar concentrator (LSC) photovoltaic system can cut down the cost of photovoltaic electricity generation by reducing the consumption of solar cells. Compared with the single-layer LSC, the cascaded LSC can make use of the solar spectrum effectively and obtain high photoelectric conversion efficiency. In this paper, the physical processes of the single-layer and cascaded LSC are analyzed and the corresponding mathematical models are established. Based on the models, the simulation software is developed to calculate the photoelectric conversion efficiencies of the LSC and the cascaded LSC. The effects of the size of the optical waveguide and the bandgap of solar cells on the total conversion efficiency are investigated.

Keywords: photovoltaic, performance simulation, fluorescent planar optical waveguide, photoelectric conversion efficiency
 PACS: 42.15.Dp, 42.25.Bs, 42.25.Gy, 88.40.F

^{*} Project supported by the Main Direction Program of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. KJCX2-YW-M11).

[†] E-mail: cgao@ustc.edu.cn