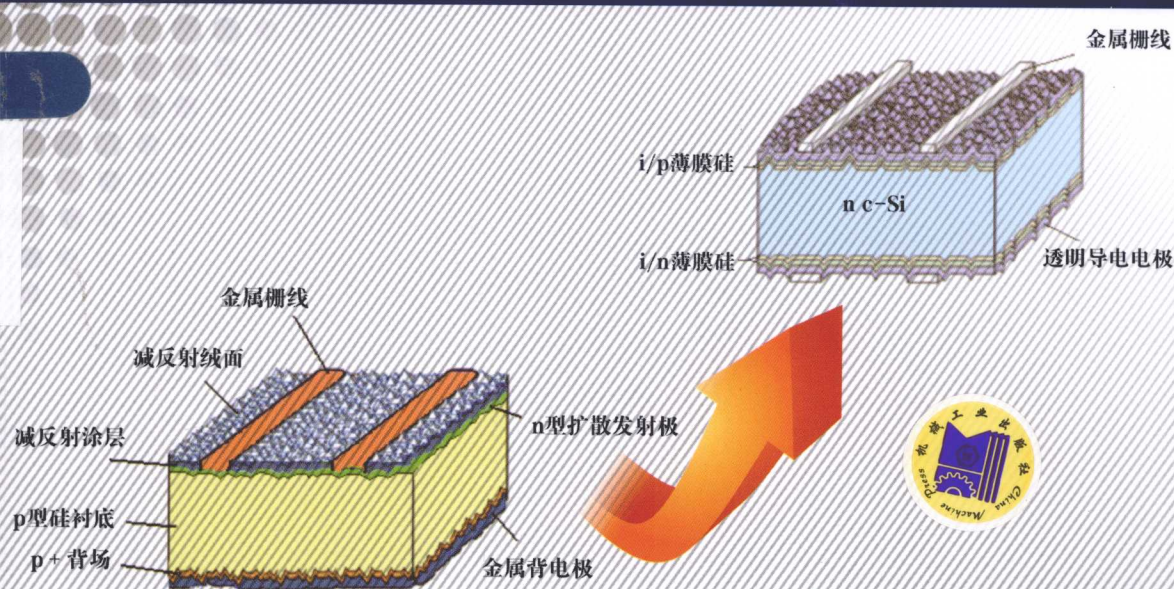


● 新能源应用技术丛书

晶体硅太阳能电池

制造技术

王文静 李海玲 周春兰 赵雷 编著



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

新能源应用技术丛书

晶体硅太阳 电池制造技术

王文静 李海玲 周春兰 赵雷 编著



机械工业出版社

01037737

本书不仅介绍了太阳能电池每个工艺流程的工艺流程及参数,而且分析了该工艺流程的原理、控制难点,以及与其他工艺流程之间的关联性。此外,还在每章后给出了论文索引,便于读者继续学习。本书在结构上遵循晶体硅太阳能电池制造的各个环节的步骤逐步介绍其原理、工艺技术、设备种类。在深入阐述其原理的同时,对于生产线的工艺技术及设备进行了论述。同时对于国际上该项技术的最新进展进行详细的讨论,既注重介绍其实用技术,也深入分析其原理,这对于目前太阳能电池生产线建设中的技术人员很有帮助。

本书适合于晶体硅太阳能电池生产线上的技术人员、高等院校相关专业的师生及研究单位研究人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

晶体硅太阳能电池制造技术/王文静等编著. —北京:机械工业出版社, 2013. 12

(新能源应用技术丛书)

ISBN 978-7-111-45272-0

I. ①晶… II. ①王… III. ①硅太阳能电池—制造 IV. ①TM914.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第312479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:付承桂 责任编辑:任鑫

版式设计:霍永明 责任校对:肖琳

封面设计:陈沛 责任印制:李洋

北京振兴源印务有限公司印刷

2014年5月第1版第1次印刷

169mm×239mm·22印张·423千字

0001—3000册

标准书号:ISBN 978-7-111-45272-0

定价:59.80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

社服务中心:(010) 88361066

教材网:<http://www.cmpedu.com>

销售一部:(010) 68326294

机工官网:<http://www.cmpbook.com>

销售二部:(010) 88379649

机工官博:<http://weibo.com/cmp1952>

读者购书热线:(010) 88379203

封面无防伪标均为盗版

前 言

目前晶体硅太阳能电池在整个太阳能电池产业中仍旧占据着 90% 的市场份额，而且其成本和价格一直在大规模的下降，表明该种太阳能电池仍具有强劲的竞争力。晶体硅太阳能电池的产业化技术已经日趋成熟，但是仍不断有新的技术被开发出来，并被引入到产业中来，这就使得晶体硅太阳能电池的制造工艺不断地创新和发展。

但是目前还没有一本详细论述晶体硅太阳能电池制造工艺技术及工艺原理的书籍。由于整个太阳能发电行业所涉及的知识领域非常宽泛，而且太阳能电池种类也十分繁复，许多书籍对太阳能电池制造工艺技术的描述只是介绍性的，对其工艺原理的论述也只是浅尝辄止。许多该领域的技术人员不得不查阅大量的技术文件，来获取相关领域的专门知识。

本书针对晶体硅太阳能电池工艺所涉及的各个方面进行了详细的论述，对于目前晶体硅太阳能电池产业化技术所涉及的每一个技术环节都进行了详细的阐述。其中包括：硅片表面的清洗和陷光结构的制备、pn 结制备所涉及的扩散技术、表面钝化技术、电极的制备、太阳能电池的测试技术、组件封装技术。这些技术构成了晶体硅太阳能电池一个完整的制造工艺链。对于每一个工艺环节，本书虽力争详细地介绍各种工艺细节，但是也并不想变成一本生产线的操作指南。因此在描述工艺操作细节的基础上，详细介绍了工艺的技术原理和较为深入的机理。这样的安排不仅使本书适合于太阳能电池生产线上的技术人员，而且适合于高等院校相关专业师生和研究机构的学者。此外，本书还介绍了晶体硅太阳能电池的基本原理，以及晶体硅太阳能电池的技术发展趋势，并且专门用一章来介绍晶体硅太阳能电池组件的认证。本书取材于晶体硅太阳能电池领域中大量的研究论文，并且尽量选取最新的研究结果列于书

中，在相关处都有文献索引，方便读者继续进行深入的阅读。同时本书还专门辟出一章讨论晶体硅太阳能电池生产线控制和调试的经验，也是本书作者们经验的总结。

相信本书会对国内晶体硅太阳能电池生产线上的技术人员以及研究单位和大专院校的师生有所裨益。

王文静

2014年1月

目 录

前言

| | |
|-------------------------------------|----|
| 第 1 章 晶体硅太阳能电池的原理及工艺流程 | 1 |
| 1.1 晶体结构与能带理论..... | 1 |
| 1.2 光吸收..... | 5 |
| 1.3 载流子的复合..... | 9 |
| 1.4 半导体 pn 结..... | 10 |
| 1.5 载流子的运输机理..... | 11 |
| 1.6 载流子的收集..... | 13 |
| 1.7 光管理..... | 14 |
| 1.8 晶体硅太阳能电池的基本结构..... | 16 |
| 1.9 晶体硅太阳能电池的性能..... | 17 |
| 1.10 晶体硅太阳能电池的结构参数优化..... | 19 |
| 1.11 晶体硅太阳能电池的基本制备工艺..... | 25 |
| 参考文献..... | 26 |
| 第 2 章 表面织构化工艺 | 28 |
| 2.1 减反及陷光原理..... | 28 |
| 2.2 晶体硅电池产业中的表面织构化及清洗工艺..... | 30 |
| 2.3 碱腐蚀制绒..... | 33 |
| 2.3.1 反应原理..... | 33 |
| 2.3.2 金字塔的成核与生长..... | 34 |
| 2.3.3 添加剂..... | 35 |
| 2.3.4 碱性制绒工艺条件分析..... | 36 |
| 2.3.5 绒面结构对反射率及电池性能的影响..... | 38 |
| 2.4 多晶硅片的表面织构化..... | 38 |
| 2.4.1 反应原理..... | 39 |
| 2.4.2 工艺条件的影响..... | 41 |
| 2.4.3 绒面结构对反射率及电池性能的影响..... | 44 |
| 2.5 等离子体刻蚀..... | 45 |
| 参考文献..... | 47 |
| 第 3 章 扩散 | 51 |
| 3.1 扩散原理..... | 51 |

| | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|
| 3.1.1 | 扩散的基本物理机理 | 51 |
| 3.1.2 | 扩散方程 | 52 |
| 3.1.3 | 磷扩散的原理 | 55 |
| 3.1.4 | 硼扩散的原理 | 57 |
| 3.2 | 气相扩散 | 57 |
| 3.3 | 固态源扩散 | 61 |
| 3.4 | 扩散相关工艺 | 62 |
| 3.4.1 | 氧化过程中杂质的扩散行为 | 62 |
| 3.4.2 | 杂质在氧化硅中的扩散 | 65 |
| 3.5 | 扩散对太阳能电池性能的影响 | 67 |
| 3.5.1 | 扩散吸杂 | 67 |
| 3.5.2 | 优化发射极 | 70 |
| 3.6 | 扩散特性的测量技术 | 72 |
| 3.6.1 | 倾斜和染色法 | 72 |
| 3.6.2 | 四探针测试法 | 73 |
| 3.6.3 | 扩展电阻测试法 | 73 |
| 3.6.4 | 电容法 | 74 |
| 3.6.5 | 二次离子质谱 (SIMS) | 74 |
| 3.6.6 | 电容-电压 (C-V) 曲线 | 75 |
| 3.7 | 扩散设备 | 76 |
| | 参考文献 | 79 |
| 第 4 章 | 钝化和减反射技术 | 83 |
| 4.1 | 过剩载流子的复合机理 | 83 |
| 4.2 | 表面复合 | 87 |
| 4.2.1 | 表面复合速率与有效少数子寿命 | 87 |
| 4.2.2 | 平带近似条件下表面复合速率的计算 | 90 |
| 4.2.3 | 介质层钝化的表面复合理论 | 92 |
| 4.3 | Si-SiO ₂ 界面 | 105 |
| 4.3.1 | SiO ₂ 薄膜制备技术 | 105 |
| 4.3.2 | SiO ₂ 薄膜的表面缺陷特性 | 107 |
| 4.3.3 | 影响 Si-SiO ₂ 界面态的因素 | 111 |
| 4.3.4 | Si-SiO ₂ 的界面复合特性 | 111 |
| 4.4 | Si-SiN _x 界面 | 115 |
| 4.4.1 | SiN _x 膜制备技术 | 116 |
| 4.4.2 | SiN _x 制备工艺 | 119 |
| 4.4.3 | SiN _x 薄膜的电荷特性 | 129 |

| | | |
|---------------------|--|------------|
| 4.4.4 | SiN _x 表面复合速率和有效少数子寿命 | 136 |
| 4.4.5 | p 型 Si-SiN _x 界面的寄生漏电现象 | 141 |
| 4.5 | Si-Al ₂ O ₃ 界面 | 143 |
| 4.5.1 | Al ₂ O ₃ 制备技术 | 144 |
| 4.5.2 | ALD 制备的 Al ₂ O ₃ 膜特性 | 145 |
| 4.5.3 | Al ₂ O ₃ 膜的钝化特性 | 150 |
| 4.5.4 | 钝化机理 | 154 |
| 4.5.5 | Al ₂ O ₃ 膜的稳定性 | 156 |
| 4.5.6 | Al ₂ O ₃ 的叠层结构 | 157 |
| 4.5.7 | 工业规模的 ALD 技术 | 158 |
| 4.6 | 小结 | 161 |
| | 参考文献 | 163 |
| 第 5 章 电极制备技术 | | 175 |
| 5.1 | 前电极优化原则 | 175 |
| 5.1.1 | 遮光损失 | 175 |
| 5.1.2 | 串联损失 | 176 |
| 5.1.3 | 并联电阻 | 178 |
| 5.1.4 | 接触复合损失 | 179 |
| 5.1.5 | 电极优化原则 | 179 |
| 5.2 | 丝网印刷法制备电极工艺 | 180 |
| 5.2.1 | 丝印技术 | 180 |
| 5.2.2 | 电极制备工艺 | 186 |
| 5.3 | 银电极接触及导电机理 | 188 |
| 5.3.1 | 银电极接触形成机理 | 188 |
| 5.3.2 | 银电极导电机理 | 193 |
| 5.3.3 | 影响接触电阻的因素分析 | 194 |
| 5.4 | 背接触及背表面场的形成 | 197 |
| 5.4.1 | 铝背场形成机理及作用 | 197 |
| 5.4.2 | 影响背场质量的因素 | 199 |
| 5.4.3 | 背反射 | 201 |
| 5.4.4 | 烧结导致的硅片弯曲 | 202 |
| 5.5 | 电极制备新技术 | 202 |
| 5.5.1 | 二次印刷法 | 203 |
| 5.5.2 | 喷墨打印法 | 203 |
| 5.5.3 | 化学镀/电镀法 | 204 |
| | 参考文献 | 205 |

| | |
|--|-----|
| 第 6 章 硅片和太阳电池的几种测试方法 | 210 |
| 6.1 少子寿命测试 | 210 |
| 6.1.1 少子寿命测试简介 | 210 |
| 6.1.2 载流子寿命测试在 Si 片和太阳电池中的应用 | 211 |
| 6.2 少子寿命测试方法 | 213 |
| 6.2.1 基于光电导技术的测试方法 | 215 |
| 6.2.2 表面光电压 (SPV) 法 | 221 |
| 6.2.3 调制自由载流子吸收 (MFCA) | 223 |
| 6.2.4 IR 载流子密度成像 (CDI) | 223 |
| 6.2.5 电子束诱导电流 (EBIC) 方法 | 224 |
| 6.2.6 光束诱导电流 (LBIC) 方法 | 225 |
| 6.3 反射光谱分析 | 226 |
| 6.4 太阳电池的 $I-V$ 特性测试 | 228 |
| 6.4.1 暗 $I-V$ 表征双二极管模型 (pn 结特性的测量) | 229 |
| 6.4.2 电池在光照状态下的负载特性 (光照 $I-V$ 曲线) | 230 |
| 6.5 太阳电池的光谱响应曲线测试 | 234 |
| 6.5.1 基于滤波片的测试系统 | 236 |
| 6.5.2 基于光栅单色仪的光谱响应测试系统 | 237 |
| 6.6 晶体硅太阳电池的失效分析 | 239 |
| 6.6.1 发射光谱技术介绍 | 240 |
| 6.6.2 电致发光测试 (EL) | 242 |
| 6.6.3 光致发光测试 (PL) | 244 |
| 6.6.4 热红外成像测试 | 246 |
| 6.6.5 锁相热成像 (LIT) 测试 | 247 |
| 6.7 小结 | 251 |
| 参考文献 | 251 |
| 第 7 章 晶体硅太阳电池生产线整体工艺控制技术 | 254 |
| 7.1 晶体硅太阳电池生产工艺中各种影响因素 | 254 |
| 7.2 与结特性有关的工艺控制技术 | 256 |
| 7.3 与表面钝化特性有关的工艺控制技术 | 259 |
| 7.4 与电极接触特性有关的工艺控制技术 | 262 |
| 7.5 与减反射有关的工艺控制技术 | 264 |
| 7.6 与织构化有关的工艺控制技术 | 265 |
| 7.7 太阳电池整线工艺调整与优化 | 265 |
| 参考文献 | 269 |

| | |
|------------------------------------|-----|
| 第 8 章 组件的制备技术 | 270 |
| 8.1 组件制备工艺原理与工艺流程..... | 270 |
| 8.2 封装材料..... | 274 |
| 8.2.1 光伏玻璃..... | 274 |
| 8.2.2 密封材料..... | 275 |
| 8.2.3 背板材料..... | 278 |
| 8.3 组件失配分析..... | 280 |
| 8.4 组件现场发电性能..... | 281 |
| 8.5 组件衰减与失效分析..... | 283 |
| 8.5.1 微裂纹..... | 284 |
| 8.5.2 蜗牛痕..... | 284 |
| 8.5.3 热斑效应..... | 285 |
| 8.5.4 PID 效应..... | 288 |
| 8.5.5 其他类型组件失效分析..... | 292 |
| 8.6 组件封装发展方向..... | 294 |
| 参考文献..... | 294 |
| 第 9 章 组件的安全认证 | 297 |
| 9.1 组件的安全认证标准与认证体系..... | 297 |
| 9.2 组件认证的性能测试..... | 302 |
| 9.3 组件认证的安全测试..... | 306 |
| 参考文献..... | 312 |
| 第 10 章 新型晶体硅太阳能电池 | 313 |
| 10.1 选择性发射极太阳能电池..... | 313 |
| 10.1.1 激光掺杂选择性发射极太阳能电池..... | 315 |
| 10.1.2 丝网印刷掺杂浆料..... | 318 |
| 10.1.3 后刻蚀 (Etch Back)..... | 319 |
| 10.1.4 离子注入技术..... | 320 |
| 10.2 背面钝化局域接触太阳能电池..... | 321 |
| 10.3 背接触太阳能电池..... | 323 |
| 10.3.1 背接触背结太阳能电池 (IBC 太阳能电池)..... | 325 |
| 10.3.2 发射极穿孔卷绕 (EWT) 太阳能电池..... | 328 |
| 10.3.3 金属穿孔卷绕 (MWT) 太阳能电池..... | 329 |
| 10.4 硅球太阳能电池..... | 331 |
| 10.5 薄膜硅/晶体硅异质结太阳能电池..... | 333 |
| 参考文献..... | 337 |

第 1 章 晶体硅太阳能电池的原理及工艺流程

晶体硅太阳能电池产业一直以来就是整个光伏产业中最成熟的，也是占比例最大的。2010 年，世界太阳能电池产量中，33.2%为单晶体硅太阳能电池，52.9%是多晶体硅太阳能电池。2011 年，晶体硅太阳能电池的份额更是上升到了 87.9%。近两年多晶体硅价格呈下降趋势。晶体硅太阳能电池在未来相当长的时间内仍将是光伏市场的主流。因此，对光伏从业者而言，理解掌握晶体硅太阳能电池的原理及其制备工艺将具有重要意义。本章将从定性描述半导体物理基本理论入手，使读者理解太阳能电池光电转换所涉及的光生载流子的产生、复合、输运和收集等基本半导体物理过程，由此推出晶体硅太阳能电池的原理和结构，最后给出制备晶体硅太阳能电池的基本工艺流程和电池结构参数设计。

1.1 晶体结构与能带理论

太阳能电池将光转换成电的基础是光生伏特效应，这种效应是指半导体在受到光照射时产生电动势的现象。要解释这种现象，首先需要理解晶体结构和能带理论。

固体材料可以分为晶体、准晶体和非晶体三大类，晶体的原子排列具有周期性，非晶体的原子排列具有无序性，准晶体中的原子排列呈定向有序排列，但不具有周期性。晶体材料因其结构的完整性而具有各种优异的性能，同时结构上的周期性也使其相比于非晶体和准晶体更加容易进行建模研究。

晶体内部原子排列的具体形式称为晶格，晶体具有什么样的晶格结构取决于其组成原子的成键性质。硅（Si）位于元素周期表第 IV 主族，原子序数为 14，电子在硅原子核的外围按能级由低到高第一级有 2 个电子，第二级有 8 个电子，达到稳定态，最外面有 4 个价电子。这决定了晶体硅中每个硅原子都与周围的 4 个硅原子构成共价键，结合成四面体的形式，即每个原子有四个键，每两个键之间的夹角为 109.5° 。由此形成类金刚石晶格（碳也是第 IV 主族元素）排列的晶体结构，如图 1-1 所示。这种排列可以用两个相互贯穿的面心立方（fcc）晶胞来表示，其中，第二个 fcc 晶胞沿着第一个 fcc 晶胞的对角线平移

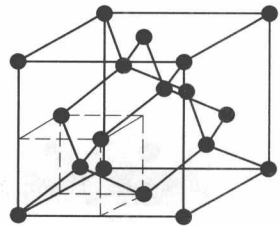


图 1-1 晶体硅的类金刚石晶格结构

1/4 的距离。所谓晶胞是指可以周期性排列构成晶格的最小结构单元。有关晶体结构的更详细的内容可以参见本章参考文献[1]。

晶体中电子的运动规律可以用能带理论来研究。能带理论是现代固体电子技术的理论基础。孤立原子的外层电子可取的能量状态是不连续的量子化的能级，即相邻能级之间具有一定的能量差，电子只能出现在这些量子化的能级上。根据能带理论，当很多原子彼此靠近形成晶体时，外层电子不但受原来所属原子的作用，还会受其他原子的作用，也就是这些电子已被晶体中的所有原子所共有，称为共有化。在晶体中，共有化的电子可以看成是在一个由周期性排布的原子所形成的周期性势场中做共有化运动。这种共有化运动使孤立原子的每个能级演化成由密集能级组成的准连续能带，如图 1-2 所示。这个准连续能带中密集的能级数量由共有化原子的个数决定。共有化程度越高的电子，其相应的能带就越宽。孤立原子的每个能级都有一个能带与之相对应，所有这些能带称为允

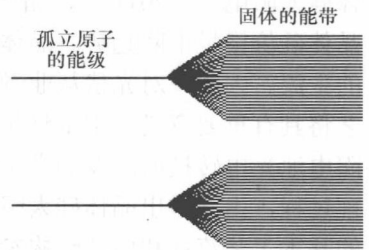


图 1-2 固体能带形成示意图

许带。与孤立原子的相邻能级之间存在能量差一样，由其演化而来的相邻两个允许带之间也有可能存在能量间隙，这个间隙代表了晶体中所不被允许的能量状态，所以将这个间隙称为禁带。能带中所有量子态均被电子占满的能带称为满带。无任何电子占据的能带称为空带。未被电子占满的能带称为未滿带。满带中的电子不能参与宏观导电过程。未滿带中的电子能参与导电过程。在绝对零度下，电子总是从能量最低的能级开始填充。被价电子所填充的能带称为价带，价带可以是满带，也可以是未滿带。价带以上的空带称为导带。在价带和导带之间如果存在禁带，则将这个禁带的宽度称为能隙或者带隙，用 E_g 表示。固体的导电性能就由其能带结构决定。

自然界中的固体按导电性能可以分为金属、半导体和绝缘体，三者的能带结构如图 1-3 所示。对一价金属，价带是未滿带，故能导电。对二价金属，价带是

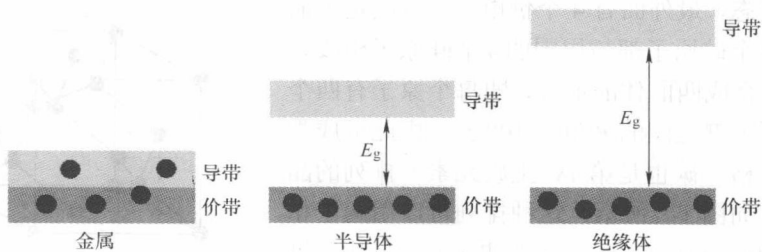


图 1-3 金属、半导体、绝缘体能带结构示意图

满带，但带隙为零，即价带与导带发生交叠，满带中的电子能够占据导带中的能级，因而也能导电。绝缘体和半导体的能带结构相似，价带为满带，价带与导带之间存在带隙。半导体的带隙较小，在 $0.1\sim 4\text{eV}$ （电子伏）之间，绝缘体的带隙较大，在 $4\sim 7\text{eV}$ 之间。导带中没有电子。因此，半导体和绝缘体在绝对零度（约 -273°C ）下都不能导电。绝对零度是以开尔文（K）为单位的温度，在数值上比以 $^\circ\text{C}$ 为单位的温度小大约 273。

根据具体能带结构，半导体又可以分为直接带隙半导体和间接带隙半导体。直接带隙半导体的导带底 E_C 和价带顶 E_V 具有相同的动量，而间接带隙半导体的导带底和价带顶在不同的动量位置上。图 1-4 就给出了晶体硅（Si）、锗（Ge）和砷化镓（GaAs）三种常见半导体的能带结构图。一般的，能带结构图是能量-波矢图（即 $E-k$ 图），波矢 k 就对应了电子的动量。对其进行的详细解释涉及电子的波粒二相性，具体请参阅本章参考文献[2, 3]。这里只简单写出如下公式：

$$p = h/\lambda = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} k = \hbar k \quad (1-1)$$

式中， p 为动量； $h=6.63\times 10^{-34}\text{m}^2\text{kg/s}$ 为普朗克常数； $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 为约化普朗克常数，也称为狄拉克常数； k 为波矢。

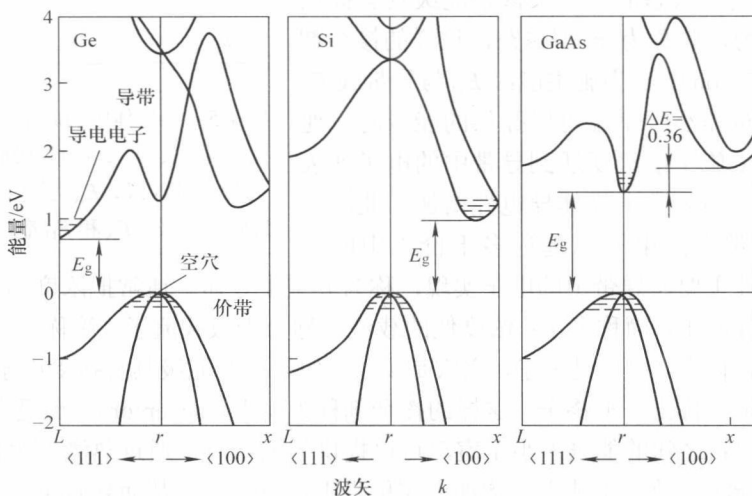


图 1-4 晶体硅（Si）、锗（Ge）以及砷化镓（GaAs）在 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 方向上的能带结构^[2]

由式（1-1）和图 1-4 可以看出，晶体硅的导带底和价带顶对应于不同的波矢 k ，因此是一种间接带隙半导体，间接带隙的大小约为 1.12eV 。而 GaAs 是直接带隙半导体，其直接带隙大约为 1.43eV 。

价带中的电子如果获得了大于带隙的能量就能被激发到导带，并在价带中留下一个电子的空位，称为空穴，空穴带正电。被激发到导带中的电子和在价带中留下的空穴就可以自由运动从而呈现出导电行为。电子和空穴统称为载流子，可以自由运动的称为自由载流子。将电子由价带激发到导带中的能量可以通过温度提供，也可以通过光照或者施加电场提供。温度导致的热能会使晶格振动，采用声子的概念将晶格振动的能量量子化，即声子是晶格振动的最小能量单元，晶格振动的总能量是很多声子的能量的总和。价带中的电子可以通过吸收很多声子的能量从而激发到导带中去。一般环境的温度为 $-30\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，所对应的声子的最大能量 E 在 0.025eV 左右，($E=kT$ ，其中 $k=8.625\times 10^{-5}\text{eV/K}$ 为玻尔兹曼常数， T 为开尔文温度)。由于绝缘体的带隙较大，室温下依靠温度从价带激发到导带中去的电子数是微不足道的，宏观上仍表现为不导电。而半导体的带隙较小，由室温提供能量，价带中的电子总有一些被激发到导带中，从而表现出一定的导电性。但是，应该看到，半导体的带隙较小是相对于绝缘体而言的，相对于声子的能量而言仍然是很大的，所以纯半导体在室温下能够被激发的电子终归是不多的，这样的半导体表现得非常像绝缘体，称为本征半导体。

半导体的导电性可以通过掺杂来改变。如果在半导体中引入掺杂元素，则会在带隙内引入掺杂能级，如图 1-5 所示。这些掺杂能级都是局域态的。如果掺杂能级具有提供电子的能力，就称为 n 型掺杂，这样的掺杂剂称为施主 (donor)。当施主能级 E_D 与导带底 E_C 之间的能量差小于室温可以提供的能量时，通过热激发由施主能级跃迁到导带中的电子就大大增加，从而导致半导体导电性增加。此时，半导体导带中的电子要远远多于价带中的空

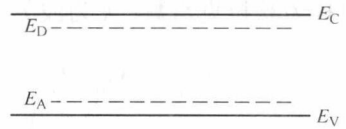


图 1-5 半导体中的施主和受主能级示意图 (其中, E_C 为导带底能级、 E_V 为价带顶能级、 E_A 为受主能级、 E_D 为施主能级, E_A 和 E_D 都是局域态^[4])

穴，导电性主要靠导带中的电子实现，称为 n 型半导体。通常把浓度高的载流子称为多数载流子，简称多子；浓度低的载流子称为少数载流子，简称少子。所以，在 n 型半导体中，电子是多子，空穴是少子。如果掺杂能级具有接受电子的能力，这样的掺杂就称为 p 型掺杂，这样的掺杂剂称为受主 (acceptor)。当受主能级 E_A 与价带顶 E_V 之间的能量差小于室温可以提供的能量时，通过热激发由价带顶跃迁到受主能级上的电子就大大增加，在价带中留下空穴，从而导致半导体导电性增加。此时，半导体价带中的空穴要远远多于导带中的电子，导电性主要靠价带中的空穴实现，称为 p 型半导体。在 p 型半导体中，空穴是多子，电子是少子。这些靠室温就非常容易激发的掺杂能级，由于与导带底或价带顶之间的能量差较小，因而称为浅能级，这样的激发跃迁过程也称为掺杂原子的激活，所以将掺杂原子激活所需要的能量称为激活能。直观地讲，这些掺杂能级的浓度越高，半导

体的导电性就会越高。但一般存在一个掺杂饱和值，在饱和值以上，由于掺杂原子过多，彼此间相互影响，被温度激活的概率反而会略有下降。过高浓度的掺杂还会造成半导体简并，导致半导体带隙变窄。所谓简并是指同一能级对应几个不同的状态。

如图 1-6 所示，对于晶体硅半导体，n 型掺杂一般是向其中引入元素周期表中的第 V 主族的元素，比如磷 (P)、砷 (As) 等，最常用的是磷。磷具有 5 个价电子。其中的 4 个用来满足硅晶格的 4 个共价键，磷在硅中的掺杂能级离导带边非常近（在几倍 kT 以内），只要有足够的热能就能将多出的那一个电子激发到导带中变成可以导电的自由电子，磷施主原子变成带正电的磷离子。p 型掺杂一般是向其中引入元素周期表中的第 III 主族的元素，比如硼 (B)、镓 (Ga)、铝 (Al) 等。以硼为例，硼原子有 3 个价电子，只能与外围的 3 个硅原子形成共价键。硼在硅中的掺杂能级离价带顶非常近，只要有足够的热能就能将一个电子从价带激发到硼的掺杂能级上，在价带中留下可以导电的空穴，而硼受主原子变成带负电的硼离子。

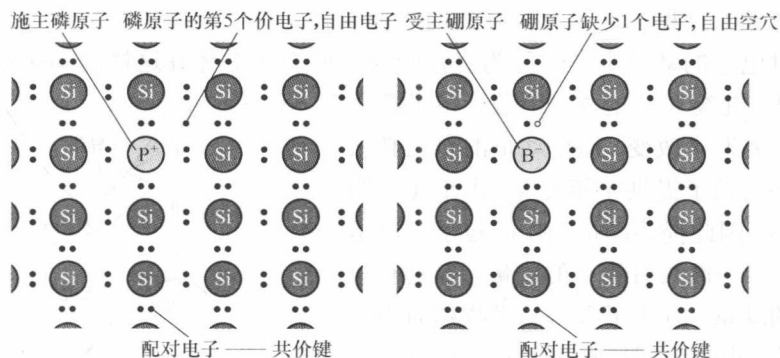


图 1-6 晶体硅中磷原子的 n 型掺杂和硼原子的 p 型掺杂

半导体 n 型掺杂和 p 型掺杂是构建半导体器件的基础。如果掺杂所引入的能级离导带底和价带顶都比较远，温度不足以提供电子跃迁所需要的激活能，那么这样的掺杂能级称为深能级。显然，深能级对半导体的室温导电性没有影响，但这种能级却对半导体的光电转换性能有重要影响，这将在后面进行讨论。

1.2 光吸收

光吸收是太阳能电池工作的前提。如前所述，电子跃迁需要的能量除了靠温度热激发提供外，还可以通过光激发提供。光激发电子的过程就是光被吸收的

过程。光之所以能够被吸收，是由光的物理性质决定的。根据波粒二相性理论，光既是波也是粒子，这些粒子称为光子。光的波长 λ 与光子能量 E 之间有如下关系：

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (1-2)$$

式中， h 是普朗克常数； $c=3\times 10^8\text{m/s}$ 为光速； ν 为光的频率。只要光子的能量等于电子的两个高低能级之差，电子就有吸收这个光子而发生从低能级往高能级跃迁的可能，而发生跃迁的概率由半导体材料的具体能带结构决定。光吸收过程不但遵守能量守恒，而且遵守动量守恒。即在参与光吸收过程的粒子中，光吸收前的所有粒子的总能量与总动量等于光吸收后所有粒子的总能量与总动量。由式 (1-1) 和式 (1-2) 可以得到光子的动量为

$$p = E/c = h\nu/c \quad (1-3)$$

从中可以看出，光子的动量很小。

半导体中最重要的光吸收过程是将电子从价带激发到导带，并在价带中留下空穴的光吸收过程，这称为半导体的本征吸收。对于直接带隙半导体，发生本征吸收时电子的动量不变，称为直接吸收。而对像晶体硅这样的间接带隙半导体，如果发生禁带边的本征吸收，电子跃迁前后动量要发生改变，这个动量的变化必须要由另外的粒子提供才能实现。由于光子的动量很小，因此提供动量变化的粒子可以是声子，声子一般具有较小的能量，但具有相对较大的动量。有声子参与的吸收称为声子辅助吸收，也称为间接吸收。如图 1-7 所示，间接吸收过程既可以是吸收声子，也可以是发射（放出）声子。如前所述，声子来源于晶格振动。

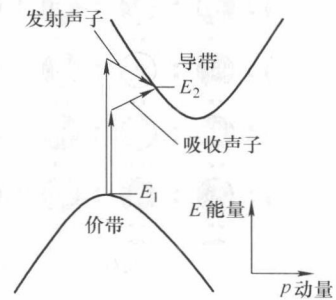


图 1-7 声子辅助间接吸收示意图
(通过吸收或发射声子维持动量守恒)

光本征吸收的大小取决于电子跃迁的始态密度、终态密度，以及发生跃迁的概率。由一个或多个声子参与的间接吸收过程发生的可能性要远远小于无声子辅助的直接吸收过程。所以，间接带隙半导体的吸收系数一般要比直接带隙半导体的吸收系数小很多。图 1-8 给出了晶体硅和砷化镓的吸收系数。吸收系数小意味着吸收相同程度的光需要更大的半导体厚度。图 1-9 进一步给出了晶体硅太阳能电池和砷化镓太阳能电池对 AM0 太阳光谱的光谱响应度与其吸收区厚度之间的关系。从图中可以看出，对晶体硅，需要 $500\mu\text{m}$ 以上的厚度才能达到最大吸收，而砷化镓只需要十几个微米。

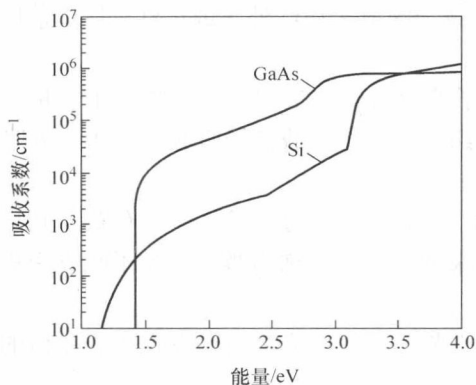


图 1-8 晶体 Si (间接带隙) 和 GaAs (直接带隙) 在 300 K 时的吸收系数与光子能量间的关系^[4]

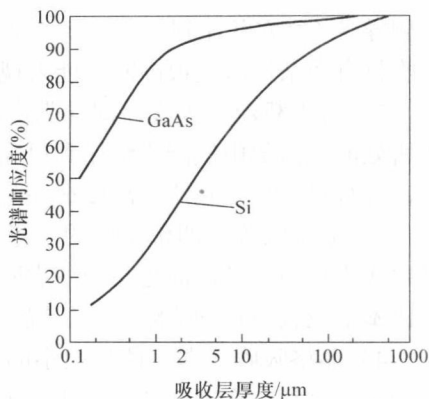


图 1-9 晶体 Si 太阳能电池和 GaAs 太阳能电池对 AM0 太阳光谱的光电流响应与半导体吸收层厚度间的关系

这里补充说明一下 AM0 太阳光谱所表示的意义。太阳光谱本身可以看做是温度为 5762K 的黑体的辐射光谱, 但到达地球时光谱分布已经发生了变化。AM 是 Air Mass 的简写, 表示大气质量, 后面的数值为太阳光对大气层入射角 θ 的余弦的倒数, 即 $1/\cos\theta$ 。由此, 大气质量衡量的是大气吸收对到达地球表面的太阳辐照光谱和强度产生的影响程度。常用的有 AM0 太阳光谱, 大气质量为 0, 是外太空的太阳直射光谱; AM1.5g (global) 太阳光谱是地面总标准光谱, 其是包含了漫射和直射成分在内的地面太阳光谱; 而 AM1.5d (direct) 太阳光谱, 是通常采用的不含漫射成分在内的地面直射的太阳光谱。图 1-10 中给出了几种太阳光谱, 读者从中可以看出光谱分布的具体差异。

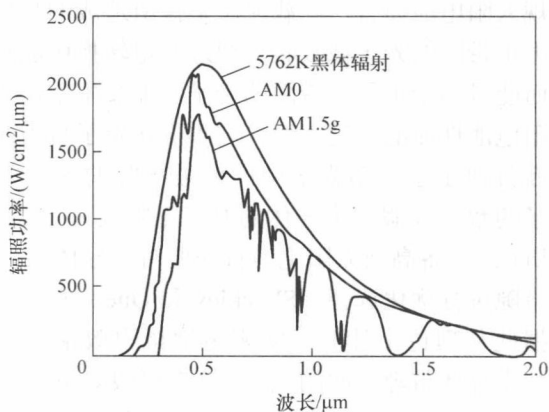


图 1-10 5762 K 下的黑体辐射光谱、AM0 太阳光谱, 以及 AM1.5g 太阳光谱^[4]

从图 1-8 中我们可以进一步看到, 硅的吸收系数在光子能量大于 3.3eV 时变得与 GaAs 相当, 这是因为 3.3eV 对应于硅的直接带隙, 这从图 1-4 中可以看出。这说明, 依赖于所吸收的光子能量, 在间接带隙半导体中也可以发生直接跃迁吸收。反过来, 在直接带隙半导体中, 声子辅助间接吸收也可能发生。

半导体光吸收除了本征吸收外, 主要还有如下几种形式:

1) 杂质吸收, 即杂质能级上的电子 (或空穴) 吸收光子能量从杂质能级跃