

太阳能电池原理 与工艺

安其霖 曹国琛 李国欣 刘宝元 张忠奎 编

上海科学技术出版社

太阳电池原理与工艺

安其霖 曹国琛 李国欣 刘宝元 张忠奎 编

上海科学技术出版社

太阳能电池原理与工艺

安其霖 曹国琛 李国欣 刘宝元 张忠奎 编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 无锡县人民印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 11.25 字数 248,000

1984 年 10 月第 1 版 1984 年 10 月第 1 次印刷

印数: 1—4,800

统一书号: 15119·2341 定价: 1.50 元

前 言

太阳能是一种取之不尽、用之不竭的洁净的新能源。应用太阳能,既不会出现大气污染,也不会影响生态平衡,只要阳光所及之处,均能利用太阳能。

太阳电池是一种将光能直接转换成电能的半导体器件。光电转换在太阳能利用中具有美好的发展前景。科学家们早在 1839 年就发现硒和氧化铜有光电转换特性,即光生伏打效应,1954 年具有实用价值的第一批硅太阳电池问世,当时的光电转换效率仅 3~6%,到 1957 年以后,光电转换效率提高到 10% 左右,目前最高的效率已超过 15%,大规模工业生产的常规硅太阳电池效率稳定在 10~13%。

近年来,为了提高硅太阳电池的效率,还先后研制成紫电池、背电场电池、绒面电池,对于多晶硅电池、非晶硅薄膜电池等也进行了研究,分别取得了进展。

近三十年来,太阳电池的研究与利用,无论在效率的提高、成本的降低、工艺的改进、应用范围的扩大、新材料的采用等方面发展都很快。当然,进一步研究高效率低成本的太阳电池是生产发展的必然趋势。

在空间技术的飞跃发展中,由于硅太阳电池重量轻、功效高、寿命长、适应性广泛,目前已成为世界各国制造的人造卫星、宇宙飞船和星际站等航天器的主电源,发挥了特殊的作用。我国研制硅太阳电池始于五十年代,几年来发展很快,目前某些指标已接近或超过国际先进水平,获得了可喜的成绩。太

阳电池的应用已逐渐由空间转为地面、军用转为民用，例如：硅太阳电池已成功地应用于沿海及内河的航标灯、边防哨所的照明灯、无人气象站、铁路讯号灯、地质勘探仪、地震观测站、石油管道阴极保护站、农用诱虫黑光灯、割胶灯、电牧栏、医用手术头灯、电钟、手表、收音机、电视差转机等方面的电源，已为少煤缺电的山区、农村、海岛的普及科学知识、促进电化教育以及发展工业、农业、医疗、交通运输、航海等事业作出了重要贡献。

我国幅员辽阔，太阳能资源丰富，每年的日照时数虽然各地不同，但全国平均值在 2600 小时左右，如按峰值光强计算光能，每天的日照时数仅以 4~5 小时计算即每年约为 1500~1800 小时。因此，估计每年太阳对一平方米地面提供的能量为 1500~1800 度，那么在我国 960 万平方公里的面积上，如以 0.1% 即约 1 万平方公里供太阳电池发电，就可获得电量 15000 亿度（太阳电池转换效率以 10% 计），为现在全国总发电量的 5 倍，相当于美国现在发电量的三分之二。我们从积极开发太阳能资源，促进科研，推广应用，以节约煤炭、石油等能源，支援“四化”建设为出发点，组织编写了《太阳电池原理与工艺》一书。这是一本力求理论与实践相结合的科技书籍，全书分为太阳电池的工作原理、硅太阳电池的性能及应用、硅太阳电池的工艺、硅太阳电池的发展趋向，化合物半导体太阳电池、光电化学电池等六章。内容比较系统全面，可供从事太阳电池研究、生产和使用单位的科技人员、管理干部参考，也可作为高等院校有关专业的教学参考用书。

本书由安其霖（上海科技大学讲师）、曹国琛（上海有色金属研究所高级工程师）、李国欣（上海新宇电源厂总工程师）、刘宝元（上海第二冶炼厂工程师）、张忠奎（上海市能源利用技

术研究所工程师)等同志共同编写。初稿完成后,由曹国琛、李国欣进行审阅。最后由安其霖负责统一定稿。

在编写过程中,上海有色金属研究所陆文龙工程师为本书提供了有关资料。对有关单位的领导和同志给予本书编写工作的支持和帮助,在此一并谨表谢意。

由于水平有限、错漏之处在所难免,请读者批评指正。

上海市太阳能学会 朱成名

1982.3.10.

主要使用符号函义

A :	P-N 结的面积	I :	电流
A_o :	二极管结构因子	I_{sc} :	短路电流
A_s :	电池受光照表面积	I_{sh} :	旁漏电流
c :	光速	I_D :	暗电流
C_n :	俄歇复合常数	I_o :	饱和电流
D :	扩散系数	I_{ph} :	入射到电池表面光强
D_s :	表面态密度	$I(x)$:	x 处的光强
d :	栅线间距	I_m :	最佳工作电流
E :	电场强度	I_p :	最佳工作电流
E_o :	导带底	I_{mp} :	最佳工作电流
E_v :	价带顶	J_i :	注入电流密度
E_g :	禁带宽度	J_o :	饱和电流密度
E_c :	内建电场	J_d :	暗电流密度
E_{ph} :	光生电动势	J_D :	暗电流密度
E_{fN} :	N 区费米能级	J_{ph} :	光生电流密度
E_{fP} :	P 区费米能级	J_{sc} :	短路电流密度
E_F :	费米能级	J_{rg} :	扩散区复合电流密度
E_{rs} :	复合中心能级	J_{dr} :	势垒区复合电流密度
e :	电子电荷	K :	波耳兹曼常数
FF :	填充因数	k :	波耳兹曼常数
$F(\lambda)$:	太阳光子流密度	K_s :	损伤系数
FF_i :	半征填充因数	L_N :	电子的扩散长度
H_d :	放电深度	L_p :	空穴的扩散长度
H :	硅片厚度	m :	栅线条数
H' :	电池基区厚度	N_{ef} :	有效杂质浓度

N_c	态密度	t	时间
N_v	态密度	$T(\lambda)$	光子穿透率
N	N型半导体脚标符号或电子浓度	V	电压
N_r	复合中心浓度	V_{ph}	光生电压
N_D	施主浓度	V_{oc}	开路电压
N_A	受主浓度	V_{th}	载流子热运动速度
N_{ph}	入射的光子数	V_j	结电压
N_s	表面浓度	V_a	势垒电压
n	电子浓度	V_m	最佳输出电压
n_c	本征载流子浓度	V_{mp}	最佳输出电压
n_n	各种材料折射率	V_g	最佳输出电压
	($n=1, 2, 3$)	W	势垒区宽度
θ	热平衡状态的脚标符号	x_j	结深
P	P型半导体脚标符号	x	距离
P_{inc}	太阳光输入功率	Δx	电子亲和力
P_c	太阳能电池输出功率	ρ	电阻率
P	太阳能电池输出功率	α	吸收系数
Q_c	标准光强条件下入射光强	ϕ_i	辐照通量
Q	杂质总量	ϕ_c	临界粒子密度
q	电子电荷	ϕ	逸出功
R_s	串联电阻	ϕ_b	势垒高度
$R(\lambda)$	表面反射系数	τ	少子寿命
R_G	欧姆接触电阻	μ	少子迁移率
R_{sq}	方块电阻	ϵ	电场强度
R_b	电池基体电阻	ϵ_c	自由空间介电常数
S	表面复合速度	ϵ_d	相对介电常数
$S_R(\lambda)$	光谱响应	ϵ_s	半导体介电常数
S_I	界面复合速率	σ	电导率
T	温度	η	效率
		G_p	几何因子

目 录

前言	1
第一章 太阳电池的工作原理	1
§ 1.1 P-N 结	2
§ 1.1.1 平衡 P-N 结	2
§ 1.1.2 非平衡 P-N 结	8
§ 1.1.3 光照下的 P-N 结——光电效应	11
§ 1.2 太阳电池的光谱响应和光电流	13
§ 1.2.1 太阳光的光谱分布	13
§ 1.2.2 太阳电池的光谱响应	15
§ 1.2.3 短路电流	27
§ 1.2.4 单色光的光电流计算	30
§ 1.2.5 少子寿命	35
§ 1.3 太阳电池的电学特性	41
§ 1.3.1 等效电路及光照的电流-电压关系	41
§ 1.3.2 暗电流	44
§ 1.3.3 太阳电池的开路电压	47
§ 1.3.4 填充因数	54
§ 1.3.5 串联电阻、旁路电阻对电池 $I-V$ 特性的影响	55
§ 1.4 太阳电池的转换效率	59
§ 1.4.1 太阳电池效率计算	60
§ 1.4.2 太阳电池效率的理论值及实际值	62
§ 1.4.3 串联电阻和旁路电阻对效率的影响	64
§ 1.5 太阳电池片厚度对电池参数的影响	66
§ 1.5.1 厚度与光吸收的关系	66

§ 1.5.2	电池厚度对短路电流的影响	68
§ 1.5.3	电池片厚度对开路电压及填充因素的影响	69
§ 1.5.4	电池片厚度对固有效率的影响	70
第二章	硅太阳能电池的性能及应用	73
§ 2.1	硅太阳能电池的结构	73
§ 2.2	硅太阳能电池的性能	74
§ 2.2.1	光谱响应	75
§ 2.2.2	输出特性与光强关系	75
§ 2.2.3	负载特性曲线	76
§ 2.2.4	光照角特性	78
§ 2.2.5	响应时间	78
§ 2.2.6	光反射特性	78
§ 2.2.7	温度特性	80
§ 2.2.8	热性质	81
§ 2.2.9	使用寿命	81
§ 2.3	温度和光照强度对电池性能的影响	81
§ 2.3.1	温度的影响	81
§ 2.3.2	光照强度的影响	87
§ 2.3.3	温度和光照强度的综合影响	89
§ 2.4	辐照对电池性能的影响	91
§ 2.4.1	辐照损伤	91
§ 2.4.2	抗辐照的电池	93
§ 2.5	太阳能电池供电系统	94
§ 2.5.1	镉镍蓄电池组	95
§ 2.5.2	太阳能电池组合方阵	96
§ 2.5.3	电子控制装置	100
§ 2.5.4	小电源设计	101
§ 2.6	太阳能电池方阵的组装和试验	106
§ 2.6.1	电池串并联	107

§ 2.6.2	贴盖片	108
§ 2.6.3	贴电池片	110
§ 2.6.4	电性能匹配	110
§ 2.7	太阳能电池应用	112
第三章	硅太阳能电池的工艺	116
§ 3.1	硅片加工	118
§ 3.1.1	表面损伤层	118
§ 3.1.2	化学抛光	119
§ 3.1.3	化学机械抛光	120
§ 3.2	扩散	122
§ 3.2.1	扩散方程	122
§ 3.2.2	扩散工艺	124
§ 3.2.3	扩散参数的控制	125
§ 3.3	收集电极的引出	144
§ 3.3.1	欧姆接触	145
§ 3.3.2	太阳能电池的收集电极	147
§ 3.3.3	减反射镀层	156
§ 3.4	测试	159
§ 3.4.1	太阳模拟器	159
§ 3.4.2	太阳能电池的标定	161
§ 3.4.3	测试线路	161
§ 3.4.4	参数测量	163
§ 3.5	影响太阳能电池质量的工艺因素	164
第四章	硅太阳能电池的发展趋向	171
§ 4.1	高效率太阳能电池	171
§ 4.1.1	紫电池	172
§ 4.1.2	无反射电池	176
§ 4.1.3	背电场 (B. S. F.) 电池	180
§ 4.1.4	高效率硅太阳能电池的性能	186

§ 4.1.5	高效率硅电池的发展方向	190
§ 4.2	低价硅太阳电池	194
§ 4.2.1	太阳电池级硅(SOG-Si)	195
§ 4.2.2	半晶硅(SILSO 硅)	203
§ 4.2.3	带状硅和片状硅	205
§ 4.2.4	大直径硅单晶	212
§ 4.2.5	薄膜结晶	213
§ 4.2.6	熔盐电解法(ECE 法)	218
§ 4.2.7	连续生产工艺	219
§ 4.2.8	非晶硅太阳电池	219
第五章	化合物半导体太阳电池	230
§ 5.1	异质结太阳电池的基本原理	231
§ 5.1.1	异质结的分类	232
§ 5.1.2	半导体异质结的能带图	232
§ 5.1.3	异质结的特性	241
§ 5.2	异质面太阳电池	242
§ 5.2.1	砷化镓与砷化镓太阳电池	242
§ 5.2.2	砷化镓异质面太阳电池	248
§ 5.2.3	碲化镉异质面太阳电池	254
§ 5.3	异质结太阳电池	257
§ 5.3.1	硫化亚铜-硫化镉太阳电池	258
§ 5.3.2	InP/CdS 和 CuInSe/CdS 太阳电池	266
§ 5.3.3	SnO ₂ /Si、In ₂ O ₃ /Si 及 ITO/Si 太阳电池	269
§ 5.4	肖特基太阳电池及反型层太阳电池	274
§ 5.4.1	肖特基势垒太阳电池	274
§ 5.4.2	表面反型层硅太阳电池	283
§ 5.5	异质结太阳电池的工艺	291
§ 5.5.1	化学成结法	292
§ 5.5.2	化学气相输运法	294

§ 5.5.3	溶液生长法	298
§ 5.5.4	真空蒸发	302
§ 5.5.5	溅射技术	306
§ 5.5.6	离子注入技术	307
§ 5.5.7	薄膜剥离技术	309
§ 5.6	结语	310
第六章	光电化学电池	314
§ 6.1	概况	314
§ 6.2	光电化学电池的结构与分类	315
§ 6.3	光生化学电池	316
§ 6.4	半导体-电解质光电化学电池	320
§ 6.5	水的光解制氢(光能 → 化学能)	333
§ 6.6	结语	336
附录一	常用太阳能电池名词术语中英对照	341
附录二	常规硅电池工艺中主要设备照片	346
附录三	太阳能电池常用的材料参数	348
附录四	太阳光谱参数与吸收条件关系	348

第一章 太阳电池的工作原理

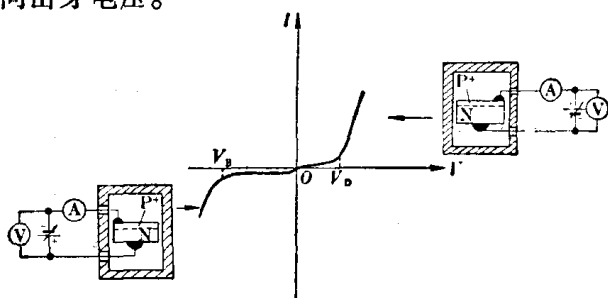
太阳电池是以光生伏打效应为基础制备的。所谓光生伏打效应是某种材料吸收了光能之后产生电动势的效应。在气体、液体和固体中均可产生这种效应。在固体中,尤其在半导体内,光能转换为电能的效率特别高,因此半导体中的光电效应引起人们的注意。

太阳电池是把光能直接转换成电能的一种器件。它是用半导体材料制成的。半导体太阳电池的工作原理可以概括成下面几个主要过程。第一,必须有光的照射,可以是单色光、太阳光或模拟太阳光源等。第二,光子注入到半导体内后,激发出电子-空穴对。这些电子和空穴应有足够长的寿命,在它们被分离之前不会复合消失。第三,必须有一个静电场。在静电场的作用下,电子-空穴对被分离,电子集中在一边,空穴集中在另一边。绝大部分太阳电池利用 P-N 结势垒区的静电场实现分离电子-空穴对的目的。P-N 结是太阳电池的“心脏”部分。第四,被分离的电子和空穴,经由电极收集输出到电池体外,形成电流。

本章先讨论 P-N 结的基本原理及其光电效应,在此基础上再讨论电池的光谱响应及光电流和电池的电学特性,最后讨论电池的转换效率。

§ 1.1 P-N 结

若将硅太阳电池放在一个暗盒里,把两个电极引出盒外。在两个电极之间外加一个电压, P 型一端接“正”, N 型一端接“负”,如图 1-1(b) 所示。随着外加电压的增大,通过电池的电流逐渐上升,当电压达到某个值之后,电流迅速上升,这种接法称为正向连接。另一种接法是 P 型一端接“负”, N 型一端接“正”,如图 1-1(a) 所示。测量结果与正向连接的情况不同,尽管电压加得很大,通过电池的电流仍然很小,这种接法称为反向连接。如果反向电压继续增大,达到一个较大的值 V_B 之后,电流迅速增大,这种情况称为反向击穿。反向击穿后的大电流会破坏电池的 P-N 结,使电池报废。“ V_B ”称为反向击穿电压。



(a) 反向偏置

(b) 正向偏置

图 1-1 P-N 结正反向电流-电压关系

由测量结果看出,在没有光照时,太阳电池的电流-电压关系和普通二极管完全相同,所以太阳电池是一个 P-N 结。

§ 1.1.1 平衡 P-N 结

众所周知,高纯半导体材料具有很大的电阻,如把一定数

量的杂质掺入半导体内，可以形成 N 型半导体或 P 型半导体。严格控制掺入杂质的量，可使半导体的电阻率符合器件工作的需要。硅是一种半导体材料，它具有 4 个价电子。若把具有 5 个价电子的材料作为杂质掺入硅中，即变成 N 型半导体。由于掺入的杂质比硅多 1 个价电子，这个电子在硅中可以起传输电流的作用，称这类杂质为施主杂质。电子运动组成电流，留下的是电离了的施主杂质。因为这种电子的数量很大，称为多数载流子。在 N 型半导体中，存在有大量带负电荷的电子，同时也存在着等量的带正电荷的电离了的施主（忽略空穴），因此保持电中性。与电子的数量比较，在 N 型半导体中有少量的空穴，称为少数载流子。若把具有 3 个价电子的材料作为杂质掺入硅中，即变成 P 型半导体。由于掺入的杂质比硅少 1 个价电子，相当于 1 个空穴，这种杂质称为受主杂质。P 型半导体材料中，空穴起导电作用，空穴是多数载流子。与空穴的数量比较，电子是少数载流子。在 P 型半导体中，存在着大量的带正电荷的空穴，同时也存在着等量的带负电荷的电离了的受主（忽略电子），因此也保持电中性。

N 型和 P 型半导体一旦接触之后，由于在交界面处存在着电子和空穴的浓度差，N 区中的多数载流子——电子要向 P 区扩散，P 区中的多数载流子——空穴要向 N 区扩散。扩散之后，在交界面的 N 型一侧留下带正电荷的电离施主，形成一个正电荷区域。同理，在交界面的 P 型一侧留下带负电荷的电离受主，形成一个负电荷区域。我们把交界面两侧的正、负电荷区域总称为空间电荷区。由于浓度差形成的扩散的电子流组成电子扩散电流。同理，扩散的空穴流组成空穴扩散电流。所以，扩散电流包括电子扩散电流和空穴扩散电

流两个部份。扩散的运动并不会无限地进行下去。空间电荷区的正负电荷要形成电场，电场方向是 N 区指向 P 区，这个

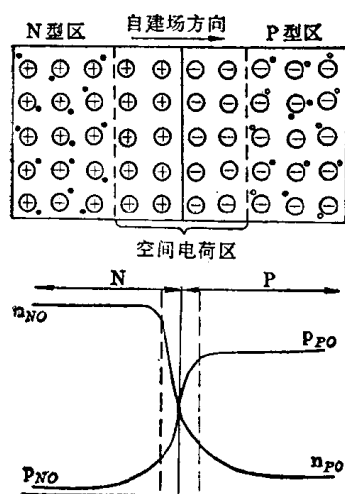


图 1-2 P-N 结空间电荷区及载流子浓度分布

电场称为自建电场或内建电场。自建电场一方面推动带负电的电子沿电场相反方向作漂移运动，即在电场力作用下，由 P 区向 N 区运动，形成电子漂移电流。一方面推动带正电的空穴沿电场方向作漂移运动，由 N 区向 P 区漂移，形成空穴漂移电流。随着扩散电流的增加，空间电荷量不断增加，自建场越来越强。在自建场作用下的漂移电流也相应增加。当扩散电流与漂移电流相等时，P-N 结达到了平衡。平衡 P-N

结的空间电荷及载流子分布情况，如图 1-2 所示。图中 n_{NO} 、 p_{NO} 分别表示热平衡时 N 区中的电子浓度、空穴浓度， n_{PO} 、 p_{PO} 分别表示热平衡时 P 区中的电子浓度、空穴浓度。

平衡 P-N 结的情况可以用能带图来研究。所谓能带图是一种理论模型。用它来讨论半导体的导电过程及有关特性很方便。简化的能带图如图 1-3 所示。图中 E_c 表示导带底， E_v 表示价带顶。粗略地讲，每个硅原子都有价电子，这些价电子被原子核吸引而不能随意离去，如果给某个价电子的能量等于或大于 E_g ，使价电子脱离原子核的束缚，可以在整个晶体中起传导电流的作用，称这个价电子进入了导带，图 1-3(a) 中 E_c 表示导带的底面，受束缚的价电子仍然留在价