

前 言

太阳能电池是一种把太阳光的部分光子能量转换成半导体中的电子能量并输出一定电功率的装置。太阳能电池的基本原理—光生伏特效应，是1839年发现的。十九世纪末，人们利用这一效应制出了硒光检测器，但是未能制出实用的太阳能电池。直到二十世纪五十年代太阳能电池才进入实用阶段，成为航天技术中的重要电源。随着资本主义国家能源危机的加剧，太阳能电池地面应用的研究工作日趋深入，尤其是近些年其理论和工艺方面均有较大进展。为此，我们编译了国外近期报导的二十九篇文献，供有关工作人员借鉴。

鉴于国内现状，本译文集中有25篇译文是与硅太阳能电池有关的文章。其中，前13篇文章着重介绍硅太阳能电池工作机理、提高太阳能电池效率的背电场工艺、太阳能电池用材料及其特性测定的方法等；有5篇介绍无定型硅太阳能电池的文章，以资说明其国外在太阳能电池科研中对它的重视。对无定型硅的特性和制造工艺做了较为详细的报导；其余7篇介绍适合大批量生产的工艺，为降低成本而研制的各种多晶硅太阳能电池工艺及肖特基结构的太阳能电池。另外，硫化镉、砷化镓太阳能电池和法国无线电技术公司太阳能电池的地面应用情况分别各选一篇。文末附有1973年到1977年国外太阳能电池文献目录282条，供读者参考。

在编辑过程中，由于我们的见闻和水平所限，加之编辑时间较为仓促，所以在选题、编辑等方面的错误和不妥之处在所难免，顾此失彼，挂一漏万的现象定会发生，我们衷心希望读者提出批评指正。

编 者

目 录

1. 光电太阳能转换原理.....	(1)
2. 高效硅太阳电池评述.....	(5)
3. 太阳能电池用材料.....	(7)
4. 太阳电池的标准化	
——产生二级标准的实用途径.....	(17)
5. 硅太阳电池工作效率的某些计算机研究结果.....	(25)
6. 材料和结特性对硅太阳电池效率的影响.....	(31)
7. 硅太阳电池工作性能的限制.....	(38)
8. p-n结硅太阳电池工作性能的某些基本限制的研究.....	(61)
9. 高掺杂对于硅太阳电池工作性能的影响.....	(64)
10. 高掺杂对p-n结硅太阳电池工作性能的基本限制.....	(68)
11. 背电场电池理论和应用的进展.....	(81)
12. 一种改进硅太阳电池效率的高-低结发射区结构.....	(86)
13. V形槽硅太阳电池.....	(88)
14. 非晶态硅和非晶态硅太阳电池的性能.....	(95)
15. 非晶态硅的替位掺杂.....	(104)
16. 非晶态半导体硅-氢合金.....	(107)
17. 非晶态硅半导体器件.....	(114)
18. 非晶态硅太阳电池.....	(123)
19. 低成本太阳电池工艺的新进展.....	(129)
20. 用高速低温制造硅太阳电池.....	(131)
21. 用离子注入和辉光放电制备的硅太阳电池.....	(136)
22. 用BF ₃ 电晕放电制作浅结太阳电池.....	(144)
23. 单向再结晶冶金硅太阳电池.....	(147)
24. MIS肖特基势垒光伏特性.....	(152)
25. 新型的TiO _x -MIS和SiO ₂ -MIS硅太阳电池.....	(160)
26. 关于太阳能转换器中透明热反射涂层的研究.....	(166)
27. 高效率硫化镉薄膜太阳能电池的研制进展.....	(169)
28. 制造带有GaAlAs层结构的GaAs太阳能电池的理论和工艺的可能性的 实验研究.....	(178)
29. 1961—1977年法国R.T.C公司太阳能电池方阵地面使用情况.....	(193)
30. 附录: 1973—1977年国外太阳电池文献目录.....	(205)

光电太阳能转换原理

Loferski

引言

光电效应是由于电离辐射吸收而引起的电动势的产生。这种现象可在气体、液体或固体中发生。但仅在固体，特别在半导体中，才能观察到太阳能转变为电能的可供利用的效率。因而我们只限于讨论半导体中的光电效应。

光电效应三个主要过程。第一，电离辐射必须能够产生超出热平衡浓度的正的和负的载流子。第二，这些电性相反的过剩载流子必须在金属-半导体或p-n结所提供的某种静电不均匀条件下被分离。第三，所产生的这些载流子必须在流动状态，而且在比它们通过局部电荷一分离载流子的不均匀电场处一所需的时间要长的一段时间内保持相互分开的状态。

现在我们来研究每一个过程，并探求这些过程与半导体的更基本性质的关系。

半导体中光的吸收

考虑一单色光束入射到一均匀固体的情况。假定 x 轴垂直于入射电磁波的恒相面。那末当光束透过厚度为 x 的材料后，剩留的光子数 $N_{ph}(x)$ 如下式所示：

$$N_{ph}(x) = N_{ph}(0)e^{-\alpha x} \quad (1)$$

式中 $N_{ph}(0)$ 是在 $x = 0$ 处的光子数，而 α 为吸收系数。参量 α 是入射光波长 λ 或光子能量的函数。

图 1 是几种可作为光电太阳能转换用的半导体的 $\ln \alpha$ 与 $h\nu$ 的关系曲线。这种曲线的特点是，有一个与半导体的禁带宽度 E_G 相对应的吸收阈。当 $h\nu < E_G$ 时， α 值很小，而当 $h\nu > E_G$ 时， α 增加很快。因此，在禁带宽度 E_G 附近的十分之几的变更范围内， α 可增加到超过 10^4 /厘米的值。

如图 1 所示，主要有两种类型的吸收曲线：① GaAs, CdTe, Ge, CdS 等的曲线，这些曲线从吸收阈附近的低值很快地升到 $\alpha > 10^4$ /厘米区，和② Si 和 GaP 的曲线，这些曲线较缓慢地上升。这种不同可用直接能隙或间接能隙半导体的概念来解释。上述的①类型的吸收曲线是直接能隙半导体的特征，而②类型的曲线则是间接能隙半导体的特征。

一般来说，①类型吸收曲线，亦即直接能隙半导体，将是更适用于作光电太阳能电池的。简单的原因是吸收太阳能所需的这种材料的厚度较小。这意味

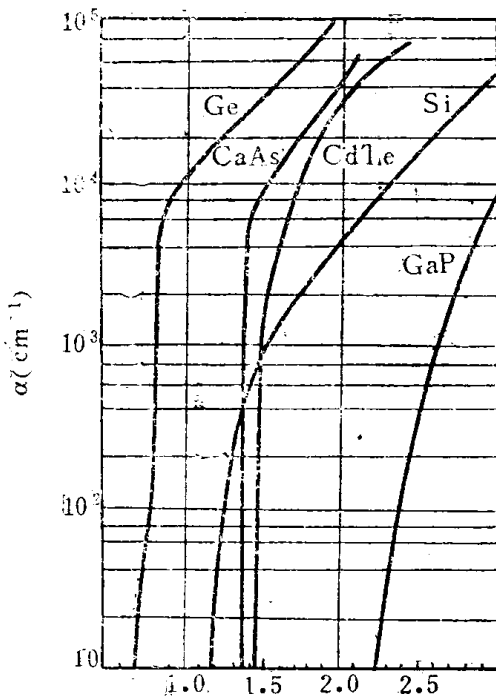


图 1 可作为太阳能电池的几种半导体的吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 之关系

着, 这种材料可用来制造薄电池 (≤ 10 微米厚)。因为在这种材料中, 几个微米的厚度就使能量大于 E_G 的光子实际上全部被吸收。具有②类型吸收曲线的, 如Si那样的材料, 不适于制薄电池。

光 电 池 中 电 荷 的 分 离

电荷的分离要求在光电池的两个区域之间, 存在一静电位差。静电位差就能把由于电离辐射吸收而产生的过剩载流子分开。这样一个静电位差, 可由一金属-半导体结、或一p-n结产生。

有两种不同类型的p-n结: ①由单块半导体, 一边是n型, 另一边是P型, 组成的结(同质结), 和②n型是一种半导体而P型是另一种半导体组成的结(异质结)。可以制同质结的半导体只限制于第IV族半导体 (Ge、Si、C)、和III-V族化合物半导体 (GaAs、InP、AlSb等)。在II-VI族半导体 (CdS、ZnS、CdSe、CdTe等) 中, 只有 CdTe 既可制 P 型又可制n型半导体。而可用于制作异质结的半导体数目, 只受想象的限制。Cu-Cd-S 薄膜电池是可以做到的各种想不到的化合物的一个例子。这种电池是以p- Cu_yS_x (可能值是 $x=2, y=1$) 和n-CdS间的异质结为基础的。Se电池是这类型的另一例子, 由 p-Se和n-CdSe 间的异质结组成。

在金属-半导体结的情况, 金属与半导体间要有一个较大的静电位差, 而且二者间必须有耗尽层型的接触。势垒高度由金属与半导体的功函数的差决定。在硅 p-n 结光电池发明之后, 金属半导体光电池没有经过很深广的探索。最近对于金属-半导体结了解、连同MOS技术的进展, 可以使用于金属-半导体结光电池上。

金属-半导体结的一个显著特点是制造方法简易。因此这种电池是价廉的, 但是, 当然首先要选择能够达到可供利用的太阳能转换效率 (接近于10%) 的几种金属-半导体异质结。

载 流 子 迁 移 到 电 荷 分 离 区

电离辐射吸收产生的已分开的载流子, 必须在其流动到电荷分离区之前保持在分开状态。载流子可以是在浓度梯度的影响下流动 (即由于扩散而流动), 或者在内建电场的影响下流动 (即由于漂移而流动)。

本征少数载流子寿命的大小, 决定于导体是直接能隙的还是间接能隙材料。直接能隙材料的本征寿命很短 ($< 10^{-8}$ 秒), 因而受到复合中心存在的影响小。在间接能隙材料中, 本征寿命是长的 (在Si中可达到 10^{-3} 秒), 因而比较地容易受复合中心缺陷的影响。但是, 因为能吸收太阳光子的大部分材料的厚度, 在直接能隙材料中比间接能隙材料中小, 直接材料中较短的寿命对于用这种材料制高效太阳电池讲, 并不一定是缺点。

在光电效应中所要考虑的寿命是有效寿命。它受到表面复合和体区复合的影响。根据硅的分析表明, 要得到近于20%的太阳能转换效率, 要求在体区电阻率约为0.01欧姆-厘米的材料中有约为100微米的扩散长度, 而且对同一材料有约为100厘米/秒的表面复合速率。其他材料亦曾用同样的分析结果来决定要得到高效的光电效应, 各种参量应当是多少。显然直接能隙材料不需要这样长的体区扩散长度, 也不需要这样低的表面复合速率。

光电效应的性能参量

在分析光电池的工作性能时,需要考虑到四个参量。它们是短路电流 I_{sc} ,开路电压 V_{oc} ,匹配负载中电流,即最大功率转换条件下的电流 I_{mp} ,和对应的电压 V_{mp} 。图2给出了光电池在无光照明和有光照明下的电流-电压曲线,并在图中标出这四个参量。应该注意,良好的光电池有一个几乎是“长方形”的 I - V 曲线,因而在这种电池中, $I_{mp} \rightarrow I_{sc}$ 而 $V_{mp} \rightarrow V_{oc}$ 。

(1) 如给定少数载流子寿命,表面复合速率以及电池几何形状,流过一短路结的短路电流 I_{sc} 可用下式计算:

$$I_{sc} = q \int_{E_G}^{\infty} Q(h\nu) N_{ph}(h\nu) d(h\nu) \quad (2)$$

式中 q 是电子电荷, $Q(h\nu)$ 是收集效率,它被定义为对 I_{sc} 确实起作用的光子(能量为 $h\nu$)吸收所产生的部分载流子, $N_{ph}(h\nu)d(h\nu)$ 则是光谱中能量为 $h\nu$ 的光子数/厘米²。

图3是用式(2)〔对于 $h\nu < E_G$ $Q(h\nu) = 0$,而对于 $h\nu \geq E_G$, $Q(h\nu) = 1$ 〕所计算得的太阳光谱中的 I_{sc} 与 E_G 的关系曲线。

(2) 图4为一受照的光电池的集总参量模型,它包含内串联电阻 R_s ,并联电阻 R_{sh} 以及负载电阻 R_L 。非线性的结阻抗以 R_j 表示,而结中电流以 I_j 表示。如果我们假定 R_{sh} 很大而 R_s 很小,那末负载电流可用下式表示:

$$I_L = I_0 (\exp(qV/AKT) - 1) - I_{sc} \quad (3)$$

从这式可知, V_{oc} 可用下式表示

$$V_{oc} = \frac{AKT}{q} \ln \left(-\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right) \quad (4)$$

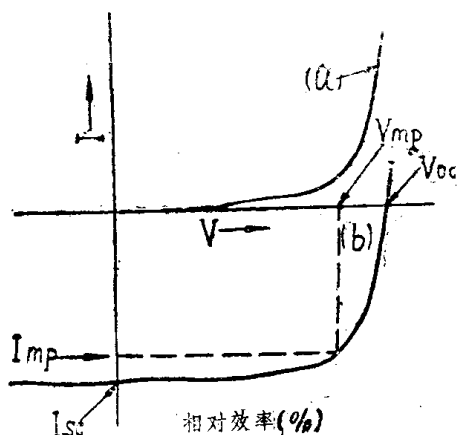


图2 在暗处(a)和在照明下(b)的p-n结太阳电池的电流-电压曲线,图中指示的重要参量,短路电流 I_{sc} 、开路电压 V_{oc} 、最大功率的电流 I_{mp} 和电压 V_{mp}

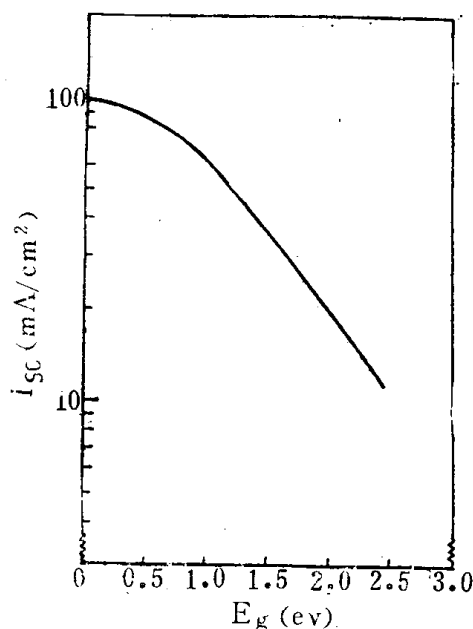


图3 用各种禁带宽度 E_g 的半导体所制的太阳电池的最大可能短路电流 I_{sc} (AMO太阳照明)

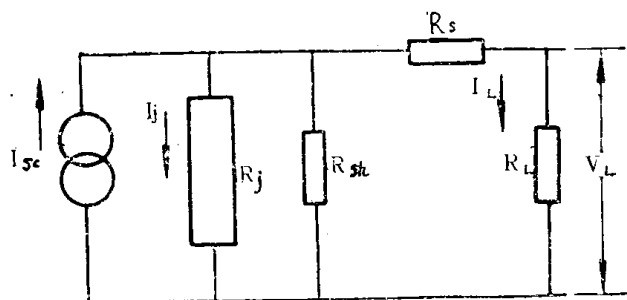


图4 受照的太阳电池的集总参量等效电路

I_o 也是 E_G 的一个函数

$$I_o \propto \exp(-E_G/BKT) \quad (5)$$

通常 $A=B$ ；在实际光电池中， $A=B \sim 2$ ；在“理想”p-n结中，这二者的值应是 $A=B=1$ 。

作太阳电池用的半导体的选择

如果求得各种不同半导体的 I_{mp} 及 V_{mp} 值，就可看到禁带宽度对决定光电池可以获得最大效率方面起主要作用。从式(2)与图3可看到，在太阳照明下， I_{sc} 随 E_G 的增加而减小。从式(4)及(5)，以及式(2)中的 I_{sc} ，我们可看到 V_{oc} 随 E_G 的增加而增加。这意味着二者的积，亦即功率输出，通过如图5所示的最大值点，在图5中给出了在300°K时最大效率 η_{max} 与 E_G 的关系。这些曲线的上限值与 $A=B=1$ 对应，而下限值则与 $A=B=2$ 对应。图6则对应于一系列在室温(298°K)以上的温度下，当 $A=B=1$ 时 η_{max} 与 E_G 的关系。这些曲线给出了同质结的光电池可得的最高转换效率约为25%，对于硅来说当 $A=B=1$ 时最大效率约为20%，而当 $A=B=2$ 时约为15%。

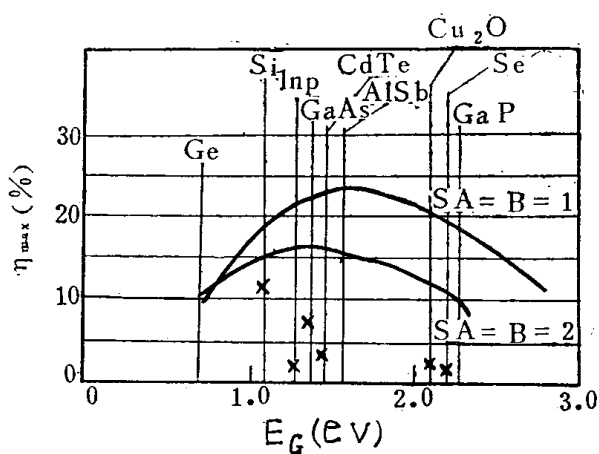


图5 匹配负载情况下最大可能效率 η_{max} 与禁带宽度 E_G 的关系，曲线1， $A=B=1$ ；曲线2， $A=B=2$ ， A 和 B 以式(3)和(5)定义，温度300°K

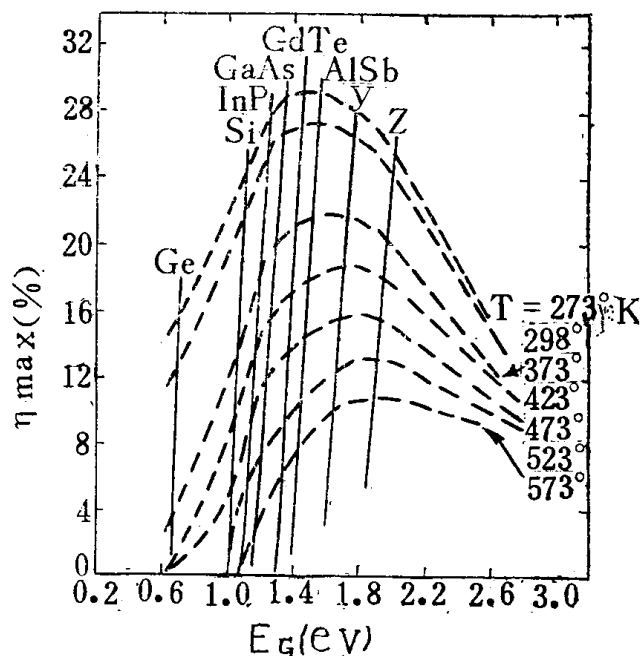


图6 不同温度最大效率 η_{max} 与禁带宽度 E_G 间关系

图6指出 $\eta_{\max}$ 与温度有极密切的关系。两个图都指出,在室温下工作时,用禁带宽度在1.5电子伏特附近的材料,可得到最高可能的效率。图5中的“×”表示这种材料所曾报导过的AMO效率。

应该指出的是,地面上的太阳光谱与高空中(AMO)的太阳光谱大不相同,而且随着每天时间、季节等不同而不同,这是由于太阳光谱与太阳方位角有关。地面上的太阳光谱中蓝光响应较低,结果对硅电池讲在地面上有比AMO照明下较高的效率。

综 述 及 结 论

p-n同质结中的光电效应的理论已有很好的了解,可以用这理论预测太阳电池的最佳工作性能。

没有一种半导体已达到其预测的最大效率。对于硅,不能得到预测的 $\eta_{\max}$ 的原因,是制成电池的原材料的质量不合格。

太阳电池的效率与温度有很密切的关系,效率随温度的升高而减小。特别在电池与聚光装置并用时,必须考虑这一因素。

参 考 文 献

- (1) J.J.Loferski Jour. Appli. Phys., 27, 777(1965); Proc. I.E.E.E., 51, 677 (1963)
 - (2) M.Wolf, Energy Conversion, 11, 63(1971)
 - (3) J.J.Wysocki and P.Rappaport, Jour. Appl. Phys., 32, 371(1960)
- 译自: Conference Record of the 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Nov. 13-15, 1973 pp. 1-4

赵富鑫 译 郑关林 秦惠兰 校

高效硅太阳电池评述

H. W. Brandhorst

约在四年前,美国宇航局Lewis研究中心开始了一项硅太阳电池效率审定工作,希望确定一个导致对电池工作性能有显著改进的研究计划。这项研究是Wolf研究工作的继续,他曾指出0.1欧姆-厘米硅材料的最高效率为22%⁽¹⁾。

宇航局Lewis中心在制定目标时,从确保减少所有各种损耗到合理可能的限度的前提下⁽²⁾,进行了效率计算。这些计算包括不需要或很少需要基础研究的工艺领域,以及为接近已知的基本限制需要作进一步了解的研究领域。这两方面领域是:

1. 工艺领域

(1) 减少栅极遮盖

- (2) 减少串联电阻
- (3) 减少表面反射

2. 研究领域

- (1) 增加电压
- (2) 增加寿命
- (3) 减小表面复合速度
- (4) 减小过剩结电流

第一项工艺改进应是把现有的10%栅极遮盖面积减至5%，这可用细线栅极或用常规卷包电极来实现。第二项改进将是用适合的栅极构型来减少所有串联电阻。对于这种计算假定

了因串联电阻产生的功率损耗为3%。最后，假定反射从10%减到5%。

这些工艺上的改进只能把电池输出增加15%。为了获得电池效率的显著增加，必须考虑几方面基础研究领域。开路电压是获得最大增益的可能因素。对于这些计算，使用简单扩散理论和考虑了体区掺杂浓度的增加来计算电压值。在计算中选用了从合适电阻率的硅棒上测得的寿命值。所用的表面复合速度值为 10^2 厘米/秒，并假定了余误差函数的扩散分布。没有考虑到产生一复合电流，因为设想这种电流是外赋的，而且能减少到可忽略不计的值。

图1给出了这些计算结果⁽²⁾。它表明了Wolf所得的0.01欧姆-厘米材料的22%效率为最大可能值，而且计算结果是用标有最大实际值的曲线来表示。在0.1欧姆-厘米附近得到一个宽阔的峰。计算得的最大实际效率为18%。在图中还给出约在五年前实测得的效率值。显然，在实际与可能间存在巨大的差别，特别对于高掺杂材料更是如此。

因而宇航局Lewis中心的目标是获得18%效率的硅太阳电池，以减少理想与实际间的差别。因而，开展了一项为探索上面所列各领域的研制计划。并研究了其它三个主要领域：

1. 寿命和加工过程对寿命的影响；
2. 表面态和表面复合速度；
3. 开路电压和过剩结电流对电池工作性能的作用。

每项领域中到目前为止的探索工作进行情况摘要如下。

第一项研究集中在不同电阻率的硅中的寿命，和试图了解为何大多数太阳电池器件中的寿命约为10微秒，而硅棒却为数百微秒寿命。这项工作由Centralab进行，并表明了所测得的寿命的降低是在试样切片中，而不是在以后的加工工序中造成的。寿命的这种降低显然是因为器件的边界条件的改变，而不是切片过程中的损伤所引起的。

其次，开始了表面态和表面复合速度的研究。初步的计算⁽²⁾表明，改进扩散分布后即使S值高达 10^5 厘米/秒，也能获得高的蓝光输出。消除由于恒定磷原子浓度所产生的在扩散面0.03至0.04微米的初始层内的“死层”，可获得在0.4微米波长的高响应。所测得的值是与余误差函数分布理论预测的一致。而且，进一步减小S值，可得更大的输出增益。因此，在我们实验室中和H. Gatos教授在麻省理工学院都进行了对表面复合速度的更深研究。我们希望这些研究将导致对于电池的表面性质的理解和控制，从而获得最高的电池蓝光响应。

旨在增加开路电压和减少过剩结电流的最后一项研究课题，对于电池效率的较大改进是起决定性作用的。因为低电阻率电池的实测电压比根据简单理论所预测的要低得多，这个问题是急需解决的。在早先讨论过的Centralab所进行的工作中，电池是用0.01到10欧姆-厘

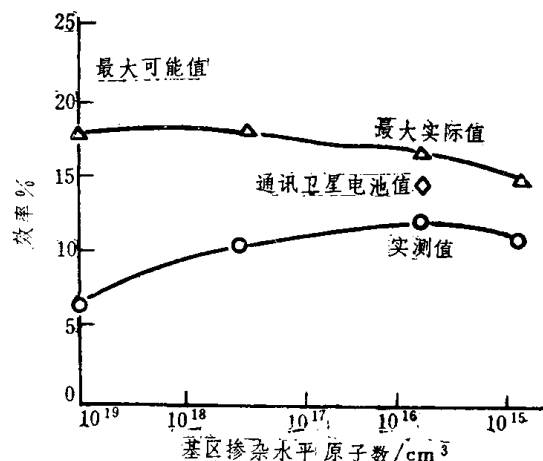


图1 硅太阳电池的计算效率

米的材料制成的，而对于 0.1 欧姆-厘米电池仅有略高于 0.6 伏的开路电压峰值。对于 0.01 欧姆-厘米材料，甚至出现更低的电压（0.56 伏）。Centralab 接受了研究这种低于预测电压原因的合同。他们的研究集中在过剩结电流，因为这种材料中的寿命是足以得到高于 0.66 伏的电压的。所涉及的首项研究内容是，用氧化钝化来消除表面漏电流。虽然钝化是成功了，但电池电压却没有增加。因此，Centralab 的工作是进一步去探索可能造成电压减低的其它因素。他发现了三种可能造成电压减低的机制，这些机制是：复合-产生电流，高掺杂效益，以及扩散层中的寿命梯度。

由于 Centralab 工作的成果，因此给佛罗里达大学的 F.Lindhalm 及 S.S.Li 教授和伊利诺斯大学的 S.T.Sah 教授予以资助，以研究太阳电池中复合中心和高掺杂效应。最后，需要一个包括我们所有的知识在内的完整的计算机程序。因而给北卡罗来纳大学的 J.R.Hauser 予以研究这一程序的资助，从而对我们关于电池工作性能的理论进行检验。

我们现在处于弄清低电阻率电池问题的过程中。我们已取得了进展。我们在开路电压和寿命，也许还在对过剩结电流方面，已取得了一些了解，但还要进行更多的探索工作。有许多渠道可走，这正是这次会议的一部分意图。我们将发表我们的成果，以及国内其它人士所作的同样目标的工作成果。我们应站在什么方面来探索高效电池呢？现在我们可以得到了一致的认识，并能确定出它的关键问题。

参 考 文 献

- (1) Wolf, M.: A new look at silicon solar cell performance. Proceedings of the 8th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. Aug. 1970 p. 360
 - (2) Brandhorst, H.W., Jr.: Silicon solar cell efficiency-practice and promise. Proceedings of the 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. May 1972 p. 37
- 译自: High Efficiency Silicon Solar Cell Review 1975 NASA-TM-X-3326 PP. VII-IX

赵富鑫译 郑关林 秦惠兰 校

太 阳 能 电 池 用 材 料

德 山 巍

太阳电池在 1954 年由贝尔研究所发明，其后经过 20 年的时间，基本状态并无改变。在发明的初期转换效率为 6%。现在的转换效率在 12—16% 之间，目前在研制阶段的为 18%。从晶体管到集成电路的发展是很快的，与此相比较太阳电池的发展就不那么快。

阻碍技术进步的原因之一就是需要量少。如以太阳电池做电源其成本就比用其它发电方法贵得多，除不考虑成本的特殊应用外并无商品价值，因此并没有进行大力研究。幸亏有了不计成本的宇宙开发计划，因为卫星电源是需要太阳电池的，所以只进行了提高性能方面的工作，其技术也发展到地面上的应用方面，这就构成了现在技术的基础。

第二个理由是原理上的限制。从太阳光的波长分布来考虑，使用硅的时候，从本质上来讲一半以上到达的能量不能在光电转换过程中被利用。另外在高杂质浓度结晶中，少数载流

子寿命的增大在目前材料技术上也是个难题，综合这些原因，现在硅电池能达到的转换效率仅为20%，无反射电池18%的转换效率可以说已接近于最高值。

这样的情况对于集成度每年增大几倍的大规模集成电路的半导体技术人员来说，并不会引起技术研究的兴趣。当然技术开发的中心任务除特性以外还要着眼于成本、可靠性的大幅度改良方面，这些项目只是在有需要的前提下才能着手进行，象过去那样在无需要的状况下，不给以萌芽的机会而谈成本等问题未免太过份了。

降低太阳能电池价格的必要性

首先要概略地看一看太阳能电池工业生产时的课题，如果太阳能电池的转换效率取上面值的话，大概在峰值时，1平米的有效面积能获得100瓦的电力。在日本总电力的百分之一用这种发电方式来补充的话，需要100万千瓦的发电能力，如果再考虑维修以及寿命，每年100万千瓦的电力由太阳能电池发电来供给。

1平米的硅，包括中间工艺中的损失其厚度如为1毫米的话，重量可达2公斤，这样生产100万千瓦的电力则需要2万吨硅。很明显这么大量的硅相当于现在全世界半导体用单晶硅产量的10年—20年的量。因此，在现在的半导体工业的延长线的基础下的太阳能电池生产是不可思议的。

为弄清电池的成本，假设1平米具有100瓦发电能力的电池其有效使用寿命为10年。10年期间总的发电量为1500千瓦小时，即使将来的电力单价提高，支付这项费用也只要30000日元而已。另外如果只考虑电池本身的价格，如为300日元/瓦的，再把系统机械以及维护费用计算在内，这又需要100日元/瓦。这就说明10×10厘米的电池转换效率为10%，其成本若不在100日元（10000日元/平米）左右，这种发电方式就没有实现的可能。

现在，在硅的生产量之中只有极少一部分用于半导体，粗制硅大量地用于别的工业部门，日本年产量为几万吨（全世界为50万吨）。

冶金硅的价格为300日元/千克，高纯度多晶硅的价格为20000日元/公斤，单晶硅片为700000日元/公斤。若1平米需要2公斤的硅，以高纯度多晶硅做材料，仅材料费就需40000日元/平米，这也不能满足上述的10000日元/瓦的要求。

鉴于上述原因，为使太阳能电池实用化就要：

1. 使硅薄膜化，以降低每平方米的材料费

上面计算的2公斤/平米是指厚度为1毫米时的量，如果厚度为100微米的话，使用高纯度多晶硅就可以被列入考虑范围之内。

2. 研究可以大量地供给硅材料的方法

对这个问题的探讨就是使用冶金硅，其材料费为600日元/平米，这是有实际应用可能性的数值，如果再多少进行一下精制处理，冶金硅的纯度尚可获得进一步的提高。

美国能源研究发展局的研究方向

美国太阳能电池的研究是在能源研究发展局 (ERDA) 的领导下做为计划来进行的。硅太阳能电池的技术总括是由加利福尼亚工学院的喷气推进试验室来承担的。在1975年1月制定了 LSSA (Low Cost Silicon Solar Array) 计划。这个计划的最后奋斗目标是在1985~1986年之间, 将每年具有50万千瓦的发电能力的电池的生产价格降低到0.5美元/瓦以下。这个目标大体上能满足推定的价格范围。当然实现这个目标每年也要详细地规定当年应达到的指标。例如, 要求在1979年要达到5美元/瓦, 在新材料元件的计划中规定在1980年要完成效率10%的薄膜电池。

在LSSA计划之中规定了下列任务:

1. 研究低价格硅材料的生产方法;
2. 研究大面积硅片的廉价生产方法;
3. 研究具有20年以上寿命的廉价的电池封装技术;
4. 研究大量生产低价格方阵的技术。

在1975年上述的1和2两项的研究分别委托表1和表2中的各机关来进行。

表1 ERDA 的委托单位 (硅材料研究)

项 目	委托单位 (技术特长)
半导体Si生产工艺	Battelle研究所 (SiCl_4 或 SiI_4) Motorola公司 (SiF_4) UCC (SiF_4)
太阳级Si的规格	Monsant公司 (杂质效果) Westinghouse公司
太阳级Si的生产工艺	Dow Corning公司 (电弧炉方式) Texas Instrument (等离子方式) Stanford研究所 (SiF_4) Westinghouse (SiCl_4)
生产工艺的经济评价	

表2 ERDA的委托单位 (片状硅结晶)

项 目	委托单位 (技术特长)
生长带状结晶	IBM公司 (定边喂膜生长法) Mobil-Tyco公司 (定边喂膜生长法) Motorola公司 (莱塞熔融) RCA公司 (反斯达汉诺夫法) California大学 (蹼状)
生长片状结晶	GE公司 (向液体上气相沉积) Honeywell公司 (浸渍法) Rockwell公司 (气相沉积)
生长硅棒、切割技术	Crystal Systems公司 (热交换法) Varian公司 (切割法) Pennsylvania大学 (热轧加工)

这个计划中最大的特点是ERDA继续购买电池。电池是用于实际评价 ERDA 的技术水平，逐年规定购买格价。其目的在于能清楚地给出制造厂家的低价格化的标准，同时试验生产不但能提高批量生产技术，而且能扩大用户的应用范围。购买量在1976年为46千瓦（价格为21美元/瓦—生产这些电池的五个厂家的平均价格），在1983年要买4000千瓦，甚至要达到11000千瓦。

价格每年降低的标准如图 1 所示，到1981年为止主要的技术是使用硅棒，在这以后要逐步过渡到使用大面积硅片。ERDA在1977年会计年度中有关太阳能的全部预算达 1 亿 6 千万美元，其中大部分用于支付太阳能电池的研究费用。这相当于日本的“阳光计划”中有关光伏发电预算的几十倍，值得注意的是美国在太阳能利用方面是将光伏发电放在比热发电更重要的位置上。

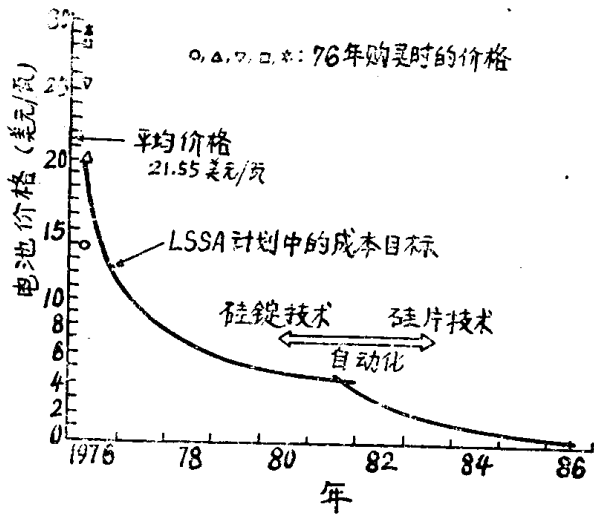


图 1 ERDA计划中电池价格逐年下降的目标值

研究硅材料的具体例

1. 太阳级硅 (SOG-Si)

从上述的硅材料的背景来考虑，最现实的方法是使用冶金硅 (MG-Si)。在冶金硅中含多种杂质，所以这就有必要弄清楚那种杂质直接影响太阳能电池的特性。现在我们称尚没有进行定量定义的“不适合做为太阳能电池的杂质，而且在低成本工序中被除掉的硅材料”为SOG-Si。

杂质效应是由 Monsanto 公司的 Hill 来做的。他们有意识的在掺杂磷或硼并具有 0.5 欧姆-厘米电阻率的n型或p型单晶硅中以各种不同的量掺杂 Al、C、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Na、Ni、O、Ti、V、Zr等杂质，用这样的结晶来制作太阳能电池，并考查其转换效率，求出对效率有明显不良影响的临界浓度。结果如表 3 所示，表 3 给出了为保证获得10%的转换效率时最大限度的杂质浓度。Ti、Zr、V对转换效率有不良影响，这主要是由于少数载流子寿命的减少而引起效率的下降。Westinghouse公司的 Davis 也同样地证实了Ti、Zr、V的不良影响这一事实，并且说明Ti在一般的吸气剂处理时也不会逸出⁽²⁾。

表 3 为保证10%的转换效率时的杂质量的允许值（材料为 0.5Ω-cm，掺杂硼）

杂质元素	允许值 (cm ⁻³)
Ti	4 × 10 ¹³
Zr	4 × 10 ¹³
V	1 × 10 ¹⁴
Cu	1 × 10 ¹⁵
Fe	1 × 10 ¹⁵
Mg	> 2 × 10 ¹⁵
Cr	5 × 10 ¹⁵
Mn	2 × 10 ¹⁶
Ni	> 4 × 10 ¹⁶
C	2~0.8 × 10 ¹⁷
Al	3 × 10 ¹⁷

在MG-Si中所包含的杂质如表4⁽³⁾所示, Al、Fe、Ti、V、Cr等的含量最多, 即使表3中的单晶数据不完全适用, 但是Ti、V等是有害的杂质这点是明显的。

Dow Corning公司的L.P. Hunt等人⁽³⁾为了除掉这些杂质, 采用了将MG-Si粉碎成小块再酸洗的方法, 在熔融过程中使用溶渣吹入氯气和水蒸气, 在真空中进行蒸发。但是目前最有效的还是使用偏析法, 也就是熔融硅单方向凝固, 以及切克劳斯基拉制法。在表5⁽³⁾中给出了以拉制速度为参量时精制的效果。除B、P以外几乎所有的杂质在拉制速度慢时均能获得 10^{14} /厘米³的结果。

他们将用这种方法处理过的MG-Si再进行悬浮区熔法处理, 使其单晶化, 转换效率为9—11%。他们这种做法的最终结果是单晶化。将精制的MG-Si铸造成多晶, 再将这样的多晶薄片化这样的尝试是由Wacker公司来进行的。

图2是我们从Wacker公司产品说明书里引用的该公司出售的“SILSO”结晶的表面照片。“SILSO”是由几毫米的多晶形成, 大小为11×11厘米, 厚为0.4毫米的薄片。AEG-Telefunken公司的Fischer等人⁽⁴⁾用这样的结晶做了电池(10×10厘米), 其转换效率为10%。

表4 MG-Si中的杂质(单位: ppm)

杂质元素	A 种	B 种	C 种
Al	1570±580	3960±380	4110±740
B	44±13	41±18	62±20
Cr	137±75	<50	140±60
Fe	2070±510	2990±550	2480±400
Mn	70±20	80±40	76±26
Ni	47±28	80±26	30±19
P	28±6	<50	<50
Ti	163±34	208±26	239±64
V	100±47	192±60	87±36

表5 拉制速度不同而起的偏析效果的情况

杂质	熔融液	拉制速度 (cm/hr)		
		10	5	2.5
Al	1040	190	30	<0.05
B	34	26	26	26
Cr	50	40	10	<0.05
Cu	40	9	4	<0.05
Fe	1160	400	5	<0.05
Mn	100	2	0.5	<0.05
Ni	60	2	0.4	<0.05
P	30	14	13	14
Ti	330	40	12	<0.05
V	70	30	6	<0.05

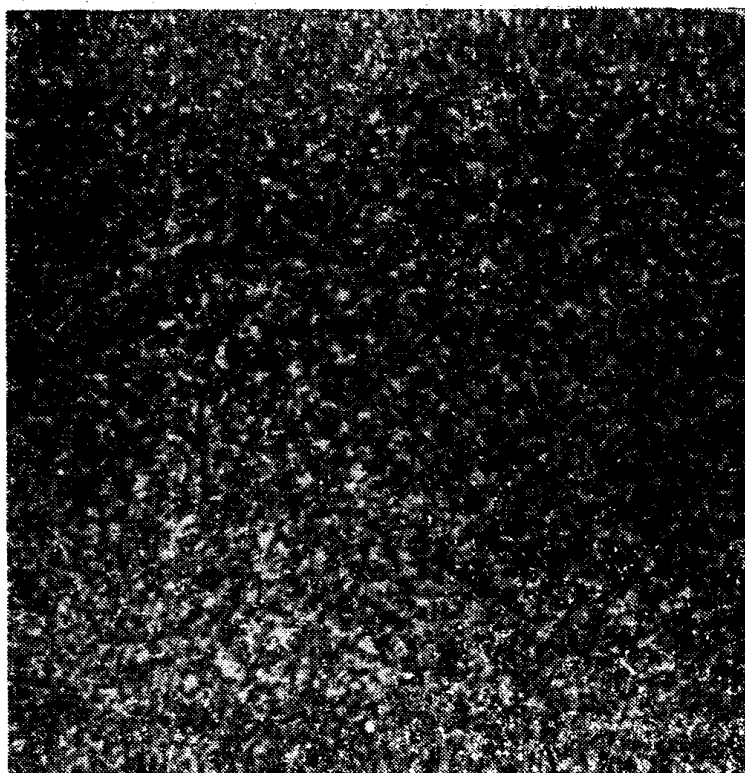
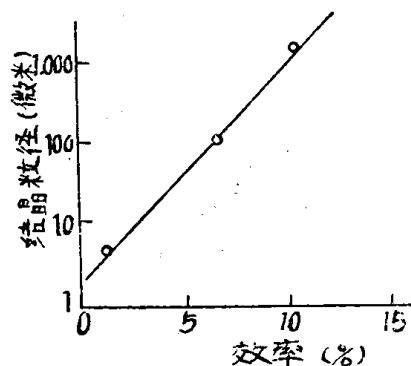


图2 (a) Wacker公司的SILSO结晶表面照片

Solarex公司的Lindmayer等人⁽⁵⁾使用具体成份不详、称为半结晶(不是MG-Si)的硅,做成了 2×2 厘米的电池。

这些探讨都是为了满足ERDA提出的10美元/公斤SOG-Si这个指标的,在目前可以说是相当重要的技术。



(b) 粒径和转换效率

MG-Si中所包含的那些有害杂质都包含在原料硅石(SiO_2),以及做为还原剂的焦炭、煤炭和电弧炉中的碳电极中。所以在制作MG-Si的过程中要注意操作。使用高纯度的原料尽可能避免大量杂质混入。Tl公司使用

等离子喷镀的方法,将纯度高的石英和碳粉末混合直接还原获得SOG-Si⁽⁷⁾。

在这方面,为获得廉价的半导体级的硅,Battelle研究所研究用流动的方法,用Zn还原 SiCl_4 (图3)⁽⁸⁾或者用氢还原 SiCl_4 ,以及直接热分解 SiCl_4 的方法。此外Union Carbide公司研究用氯化硅烷制做 SiH_4 的工艺⁽⁹⁾,Motorola公司也进行将MG-Si在高温下同 SiF_4 反应生成 SiF_2 ,再将其聚合,在 500°C 左右温度下形成高纯度Si的研究⁽¹⁰⁾。总之现在正探讨除现在已工业化了的 $\text{MG-Si} \rightarrow \text{SiHCl}_3 \rightarrow$ 高纯度多晶硅以外的更经济的制造工艺。

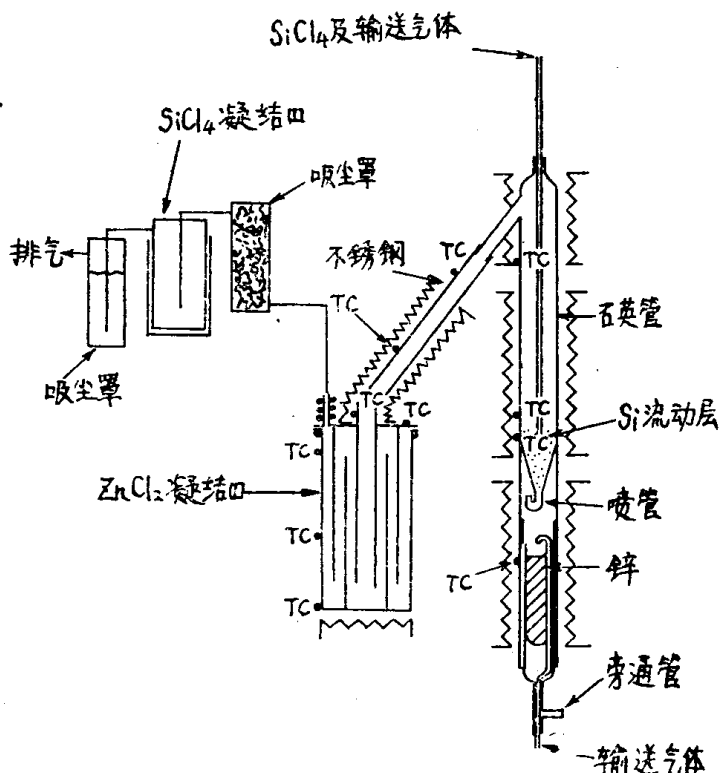


图3 使用流动法的 SiCl_4 的Zn还原

2. 板状硅的制作

直接制造板状硅的探讨,如前节所述,这比研究低价格的硅困难得多。在图1中已经给出,到1981年以前在电池低价格方面起主导作用的还是硅锭方式。

在前面已说过,为获得100万千瓦的电力,如果使用面积为 10×10 厘米(输出为1瓦)的电池10亿只。这么多数量的电池用一年的时间来生产(250天),那么每天就得生产400万只。用1000台拉带晶装置来拉,拉的带晶的宽度为10厘米,这样每台装置每天要拉400米,以每天20小时计算,装置的拉制速度就应该是每小时20米(33厘米/分)。

用这种方法拉带晶,目前所要求的生长速度为 $25 \text{厘米}^2/\text{分}$ ^[11]。和前面所说的 $330 \text{厘米}^2/\text{分}$ 的值还有一个数量级以上的差距,可以想见达到最终目标的困难性。

定边喂膜生长法(EFG)以及和这种方法类似的方法,由美国的Mobil-Tyco公司、IBM公司、日本的东京芝浦电气公司、JSEC公司来进行研究。RCA公司研究了由这种方法演变来的另一种方法。蹼状带晶的研究由Westinghouse来进行的。

其中发展最快的是EFG法,CAST法(Capillary Action Shaping Technique)等,这些方法使用和熔融硅润湿的毛细管模子,最多的是使用碳毛细管模,进行熔融层的供给。在这种情况下碳和熔融层起反应形成SiC, SiC附着在结晶表面对结晶性不利,并且有损于电池的电特性^[12-13]。

目前的状况是宽25毫米,厚0.2~0.3毫米的带晶生长速度能达10—25毫米/分,而且能将这样的带晶卷在卷轴上,但是在同一坩埚中同时拉几枚单晶尚未成功。用这样的带晶做的电池的最大转换效率为12%,一般为6—7%,所以有必要进一步提高结晶性。在D'Aiello的报告中^[13]如以带晶做基板用外延生长法制做电池,能较为容易地获得10%以上的转换效率。

熔融硅和毛细管模不润湿的斯达汉诺夫法是由RCA公司研究的,如图4所示^[14]。

完全不使用模子的带晶生长方法,是人们早就知道的蹼枝带晶生长法,这种方法如图5所示^[15],在冷却的熔融硅中生长二枚枝晶,在这中间形成膜状的结晶,这种方法使用具有

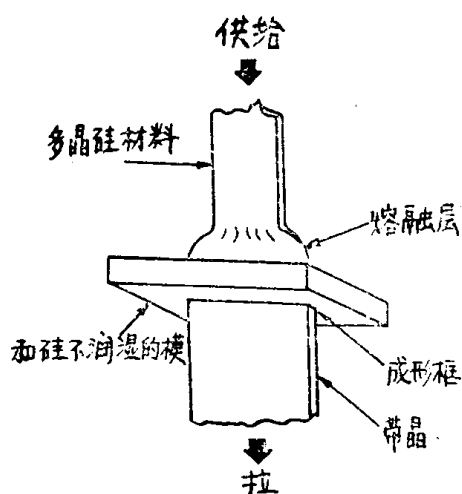


图4 用反转斯达汉诺夫法制造带晶

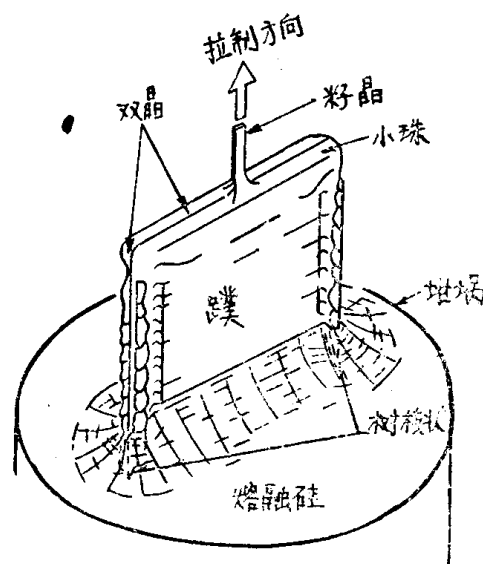


图5 蹼枝状带晶生长方法

和膜面平行的双晶面的特别的籽晶，带晶最初的宽度是由从籽晶向横的方向生长的小珠的大小来决定。

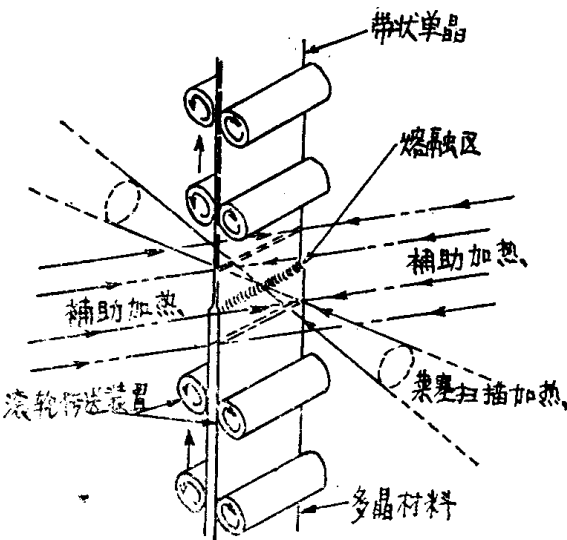


图6 用激光扫描加热法生长带晶

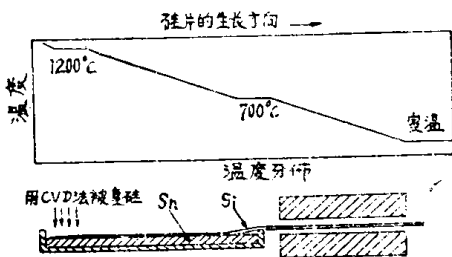


图7 用浮动衬底法横向生长硅片

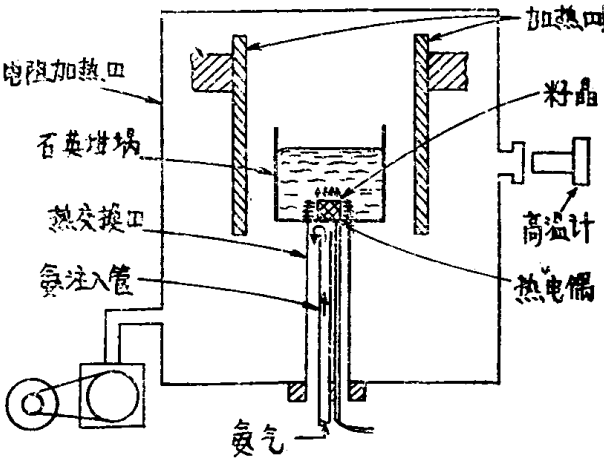


图8 用热交换法生长大直径结晶

3. 薄膜结晶法

这种方法是减少硅使用量的最有效方法。这样的薄膜形成在能机械支撑的某种基板上。在可见光范围内，考查硅的吸收系数，若硅的厚度为100微米，则可以吸收入射光的80%。另

图6^[16]是Motorola公司的Lesk等人发表的RTR (Ribbon to Ribbon)法,这是将多晶带用莱塞加热的方式进行FZ处理从而形成带状单晶,其厚度为0.25毫米,现在已对用这样的带晶做的电池进行评价。

不使用模子的别的带晶制法,还有所说的横向拉法。日本的东洋硅公司已发表了用这样的方法制得的结晶的特性以及电池的效率。生长速度,如果采用强制冷却的方法还可以提高。该公司报告的结果是厚为0.35—1毫米,宽为20~40毫米的带晶生长速度为40厘米/分^[17]。另外GE公司使用象图7那样的方法^[18],就是以锡做为载体金属,在另一端用CVD法被复硅,提高Sn中硅的浓度,达到饱和状态,从另一端拉出带晶。

在当前用带晶法制作大面积硅板是很困难的,为解决这个问题就制作大直径的硅棒,然后再切割成薄片。切克劳斯基法拉的单晶的直径可以达到100—125毫米,从现在的技术来看直径还可以做得更大一些。图8所给出的就是Crystal Systems公司研究的一种生长大直径结晶的方法^[19]。

这种方法用有氨气流动的热交换器,使从底部的籽晶开始到整个坩埚内的熔融硅按一个方向凝固并且结晶化,这种方法要达到的目标是获得直径为150毫米的结晶。这种方法本来适用于蓝宝石结晶生长的一种方法,目前制得的蓝宝石结晶的直径已达250毫米。

为了廉价地切割这样大直径的硅棒,Varian公司以及Crystal Systems公司正在研究多层钢丝锯。他们的目标是将25毫米的结晶切出100枚薄片(片子的厚度为0.15毫米,切时的损失为0.1毫米)^[20]。

外由于产生的过剩载流子在作用层中的扩散距离如为几十微米，就会有良好的特性，所以厚度在100微米以下也可期望获得性能良好的电池。

薄膜方式的问题在于薄膜和基板的匹配性。从长远的观点来看，基板是需要低价格的材料。但这种材料必须具有耐热性、不和硅起反应，而且膨胀系数和硅也要匹配。具备这些条件的有陶瓷、石墨等。我们研究了在铝板上用气相沉积的方法被复Si薄膜，再用烧结法或熔融凝固法形成枝状晶粒的方法^[21]。

Honeywell公司使用象图9那样的装置^[22]，研究了在陶瓷表面被复硅的技术。另外，Rockwell International公司也使用了和我们相同的气相沉积方法来被复多晶硅薄膜^[23]。日本电气公司研究使用铝做基板，采用离子注入的方法在低温下形成薄膜硅的方法^[24]。该公司正在对铝基板进行研究。

以石墨为基板被复薄膜硅的这种方法，硅的厚度有必要在100微米以上，其原因就是石墨是一种多孔材料。过去美国南Methodist大学曾对这种方法进行过探讨，我们又加上了带熔融法，从而使结晶粒径的粗大化获得成功，大小为15厘米²的电池，其转换效率可以达到6%^[25]。

在薄膜化的探讨方面，目前的主要任务是提高转换效率。ERDA规定的指标在1980年要

达到10%。现在转换效率低的原因是由于结晶性不好而引起的。根据我们的经验，以硅做基板材料，如果作用层和基板的匹配良好，转换效率可以提高。例如，使用多晶硅做基板，作用层使用MG-Si这样低纯度的材料，但是转换效率可以很轻易地达到7%^[26]。

图10是我们用多晶硅做基板的薄膜硅太阳能电池的光电流分布情况。图中暗的部分是光电流少的部分^[26]。通过将这个图象和结晶表面的光学图象及杂质的微细分布测定结果对照，来探讨晶格欠缺的种类，杂质的种类及浓度等的材料参数和局部的光电流有什么

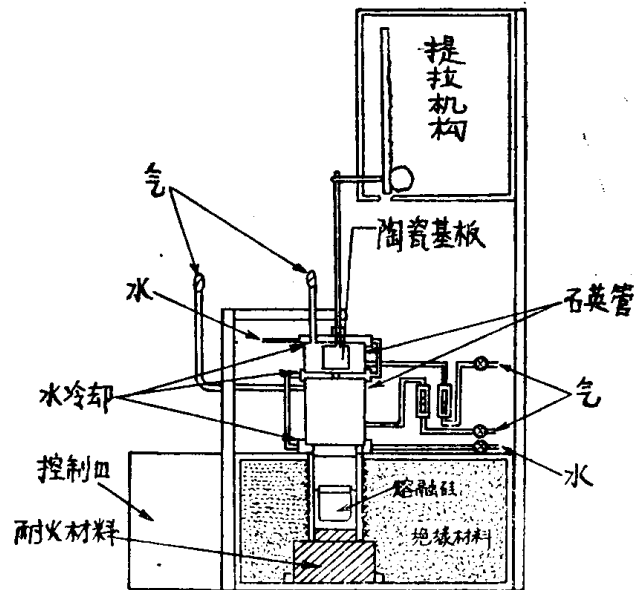


图9 在陶瓷基板上被复硅

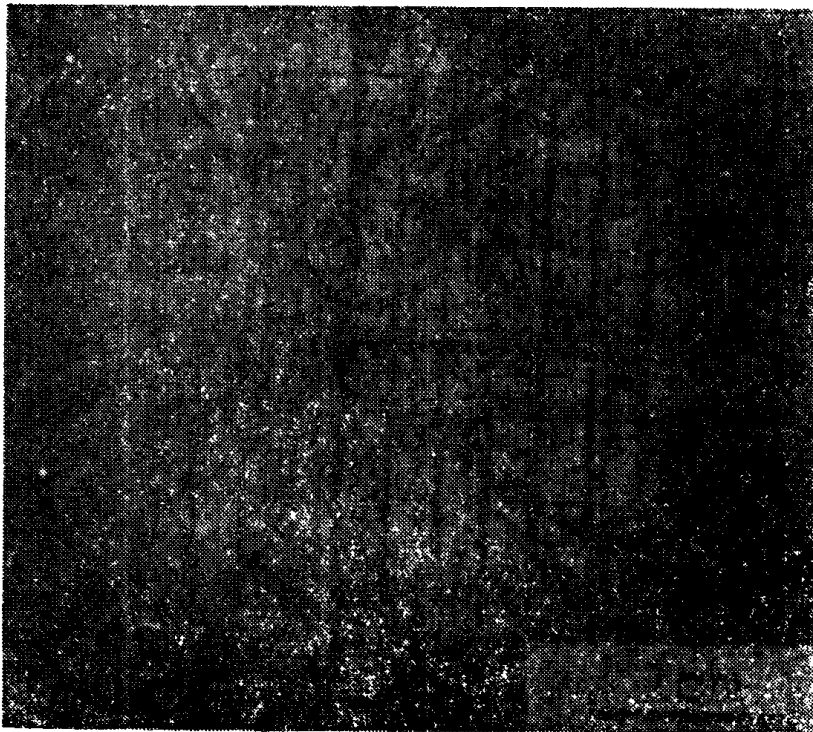


图10 以多晶硅做基板的薄膜硅太阳能电池的光电流分布象