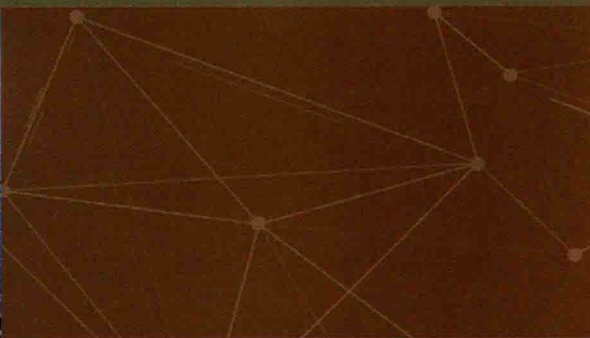


江苏高校品牌专业建设工程资助项目



普通高等教育“十三五”规划教材  
新能源科学与工程系列教材



# 硅材料电池原理 及制造

张德宝 洪学鹏 杨希峰 编著  
钱 斌 邢进华

非  
外  
借



科学出版社

普通高等教育“十三五”规划教材  
新能源科学与工程系列教材

# 硅材料电池原理及制造

张德宝 洪学鹏 杨希峰 编著  
钱斌 邢进华

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书介绍太阳能光电转换的基本原理、用于光伏电池的硅材料的基本特性和制备工艺。本书内容从材料的物理和化学本质出发,和太阳能电池工艺技术结合,以太阳能电池工艺从原料到器件过程为线索,以原理、材料、器件为结构体系,主要阐述硅材料电池的基本原理、硅材料的特性及材料生产、提纯原理及工艺、单晶硅生长及多晶硅铸造工艺、硅电池片的制备及测试等方面。

本书可作为高等院校新能源相关专业学生的教材或参考用书,也可供太阳能光电企业及相关领域的工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

硅材料电池原理及制造/张德宝等编著. —北京: 科学出版社, 2017.8  
普通高等教育“十三五”规划教材·新能源科学与工程系列教材  
ISBN 978-7-03-054044-7

I. ①硅… II. ①张… III. ①硅太阳能电池-高等学校-教材  
IV. ①TM914.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 179166 号

责任编辑: 余 江 张丽花/责任校对: 孙婷婷

责任印制: 吴兆东/封面设计: 迷底书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京九州迅驰传媒文化有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2017 年 8 月第 一 版 开本: 720×1000 B5

2018 年 1 月第二次印刷 印张: 15

字数: 302 000

定价: 49.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

# 前 言

太阳能作为清洁可靠的天然能源，是人类解决能源问题的有效途径之一，受到世界各国的高度重视。尽管 30% 的太阳能量在地球表面被反射，但仍有 70% 的太阳能量可供利用。可用的太阳能量是 2000 年世界能源消耗量的几千倍，约为 9000Mtoe (百万吨石油当量)。利用太阳能电池通过光电能量转换来生产电能，是人类历史上首次无需借助植物而直接利用太阳能就可以制造出高品质的能量。在各种光电能量转换材料，即太阳能电池中，现在占据光伏电池超过 90% 的硅无疑是关键。用于制造低成本太阳能电池的半导体硅的工艺一直是活跃的领域。降低原材料、晶体、器件和组件产品制造成本的各种方法在全球范围内得到开发，太阳能光电研究和应用取得了许多重大进展。例如，与单晶硅材料相比，价格低廉的铸造多晶硅的应用和低成本丝网印刷技术的发明都大大推动了光伏发电的研究及应用。

本书从材料的物理和化学本质出发，和太阳能电池工艺技术结合，以太阳能电池工艺从原料到器件过程为线索，以原理、材料、器件为结构体系，主要阐述硅材料电池的基本原理、硅材料的特性及材料生产、提纯原理及工艺、单晶硅生长及多晶硅铸造工艺、硅电池片的制备及测试等方面。同时兼顾生产和科研的一些最新进展，力求成为一本既有较全面理论基础又有实际指导价值的教材。

本书共 10 章，分别讲述太阳能和光伏产业、光伏电池物理、硅的特性、工业硅的生产、高纯硅的制备、单晶硅的生长、多晶硅的铸造、电池片制备、硅材料电池测试、太阳能电池新材料与新技术。

本书在编写过程中得到浙江瑞亚能源科技有限公司的大力协助和常熟阿特斯阳光电力科技有限公司、苏州腾晖光伏技术有限公司的热情帮助，在此对他们表示衷心的感谢。

由于作者水平所限，书中难免存在不妥之处，敬请广大读者批评指正。

作 者

2017 年 5 月

# 目 录

<b>第 1 章 太阳能和光伏产业</b> .....	1
1.1 太阳能 .....	1
1.2 日照强度 .....	3
1.3 太阳高度角和方位角 .....	7
1.4 太阳能利用与光伏产业 .....	9
1.4.1 太阳能利用方式 .....	9
1.4.2 光伏产业 .....	11
<b>第 2 章 光伏电池物理</b> .....	15
2.1 半导体物理基础 .....	15
2.1.1 晶体结构 .....	15
2.1.2 半导体的性质 .....	22
2.1.3 能带结构和导电性 .....	22
2.1.4 本征半导体、掺杂半导体 .....	24
2.1.5 载流子浓度 .....	29
2.1.6 载流子的运输 .....	31
2.1.7 半导体 pn 结 .....	38
2.2 光伏电池基本原理 .....	40
2.2.1 半导体的内光电效应 .....	40
2.2.2 太阳能电池的能量转换过程 .....	41
2.2.3 太阳能电池的基本特性 .....	42
2.2.4 影响太阳能电池转换效率的因素 .....	46
<b>第 3 章 硅的特性</b> .....	50
3.1 硅的物理性质 .....	51
3.2 硅的化学性质 .....	53
3.3 硅的用途 .....	54
3.4 硅的分类 .....	56
<b>第 4 章 工业硅的生产</b> .....	59
4.1 工业硅冶炼的原料 .....	59
4.2 工业硅冶炼基本原理 .....	61

4.3	工业硅生产工艺操作	66
4.3.1	工业硅生产工艺流程	66
4.3.2	操作要点	67
4.4	配料	69
4.4.1	配料比例	69
4.4.2	配料计算	69
<b>第5章</b>	<b>高纯硅的制备</b>	<b>72</b>
5.1	化学提纯	72
5.1.1	化学提纯制备太阳能级硅的原理	72
5.1.2	化学提纯典型工艺	77
5.2	物理提纯	85
5.2.1	物理提纯制备太阳能级硅的原理	85
5.2.2	物理提纯典型工艺	96
<b>第6章</b>	<b>单晶硅的生长</b>	<b>98</b>
6.1	晶体生长理论基础	98
6.1.1	结晶相变热力学基础	99
6.1.2	晶核的形成	103
6.1.3	晶体生长系统中成核率的控制	109
6.1.4	晶体界面结构模型	111
6.1.5	晶体的外形	115
6.2	硅单晶生长	117
6.2.1	硅单晶的直拉生长	117
6.2.2	硅单晶的区熔生长	133
6.3	硅晶体的掺杂	137
6.3.1	直拉硅单晶中杂质的掺入	138
6.3.2	单晶中杂质均匀分布的控制	143
<b>第7章</b>	<b>多晶硅的铸造</b>	<b>146</b>
7.1	铸造多晶硅方法	148
7.1.1	布里奇曼法	148
7.1.2	热交换法	150
7.1.3	电磁铸锭法	152
7.1.4	浇铸法	154
7.1.5	热交换法设备	155
7.2	定向凝固过程分析	158

7.2.1	定向凝固过程中的传热	158
7.2.2	定向凝固工艺参数	161
7.3	铸造多晶硅的工艺流程	163
7.3.1	铸造多晶硅的原材料	163
7.3.2	铸造多晶硅的坩埚	164
7.3.3	铸造多晶硅的具体工艺流程	164
7.3.4	铸造多晶硅中晶体生长的影响因素	166
7.3.5	铸造多晶硅中的晶体掺杂	169
第 8 章	电池片制备	170
8.1	制备工艺	171
8.1.1	成型	171
8.1.2	切片	172
8.1.3	化学腐蚀	172
8.1.4	制绒	172
8.1.5	扩散制结	173
8.1.6	边缘刻蚀、清洗	173
8.1.7	沉积减反射层	173
8.1.8	丝网印刷上下电极	174
8.1.9	共烧形成金属接触	174
8.1.10	电池片测试	175
8.2	有关设备及工艺细节	175
8.2.1	锯片切割与线切割	175
8.2.2	化学腐蚀	177
8.2.3	扩散及扩散设备	179
8.2.4	减反射层	180
8.2.5	电极设计	181
8.3	硅片清洗及原理	183
8.3.1	清洗的作用	183
8.3.2	清洗的原理	183
8.3.3	去离子水的制备	185
第 9 章	硅材料电池测试	188
9.1	材料性质	188
9.1.1	多数载流子传输特性	188
9.1.2	少数载流子特性	198

---

9.2 器件测量	210
9.2.1 器件相关参数	210
9.2.2 $I$ - $V$ 电流测量	213
9.2.3 光谱测量	216
<b>第 10 章 太阳能电池新材料与新技术</b>	<b>220</b>
10.1 钙钛矿太阳能电池	220
10.2 等离子共振吸收增强	223
<b>附录</b>	<b>228</b>
附录 1 硅在 300K 时的电阻率与掺杂浓度关系曲线	228
附录 2 元素周期表	229
附录 3 常用物理基本常数表	230
<b>参考文献</b>	<b>231</b>



# 第 1 章 太阳能和光伏产业

能源问题关系我国经济发展、社会稳定和国家安全，以能源的可持续发展支持经济社会的可持续发展，是我国现代化建设中一项长期的重大战略任务。我国经济发展正在进行重大转型，其中一个转型就是从高碳向低碳转型。经过几十年的努力，特别是近十年，开发利用再生能源、清洁能源，已在我国形成相当的产业规模，其中太阳能的利用，可谓方兴未艾。太阳能是清洁、廉价的可再生能源，取之不尽，用之不竭。每年到达地球表面的太阳能辐射能约为目前全世界所消耗的各种能量的 1 万多倍。从世界范围来看，太阳能的利用技术已是当今世界各国索取新能源和利用新能源，进行节能、环保的重要研究项目之一。

## 1.1 太 阳 能

太阳辐射到地球上的能量对地球上的生命而言必不可少。它是地球表面温度的决定性因素，1%的日照量的改变将使地球温度有  $1\sim 2^{\circ}\text{C}$  的变化，也是地球表面和大气层中自然过程全部能量的来源。

太阳的能量来自温度达  $20000000\text{K}$ ，压力为 2500 亿个大气压 ( $1\text{大气压}=0.1\text{MPa}$ ) 的核心。由于核心处于高温高压的环境，氢会发生核聚变反应。这个反应导致四个氢核融合成一个氦核，一个氦核的质量比四个氢核的质量少 0.7%，此质量转成能量释放出来。太阳内部连续不断的核聚变反应过程产生大量的能量。

如图 1-1 所示，由中心至 0.2 太阳半径的距离是核心的范围，是太阳内唯一能进行核融合释放出能量的场所。太阳其余的部分则被这些能量加热，并将能量向外传送，途中要经过许多相连的层次，才能到达表面的光球层，然后进入太空之中。

高能光子 ( $\gamma$  和 X 射线) 由核融合从核心释放出来后，要经过漫长的时间才能到达表面。缓慢的速度和不断改变方向的路径，还有反复的吸收和再辐射，使到达外围的光子能量都降低了。估计每个光子抵达表面的旅程平均需要花费 5000 万年的时间，最快的也要经历 17000 年。在穿过对流层到达旅程的终点，进入透明的表面光球层时，光子就以可见光的形态逃逸进入太空。每一个在核心的  $\gamma$  射线光子在进入太空前，都已经转化成数百万个可见光的光子。

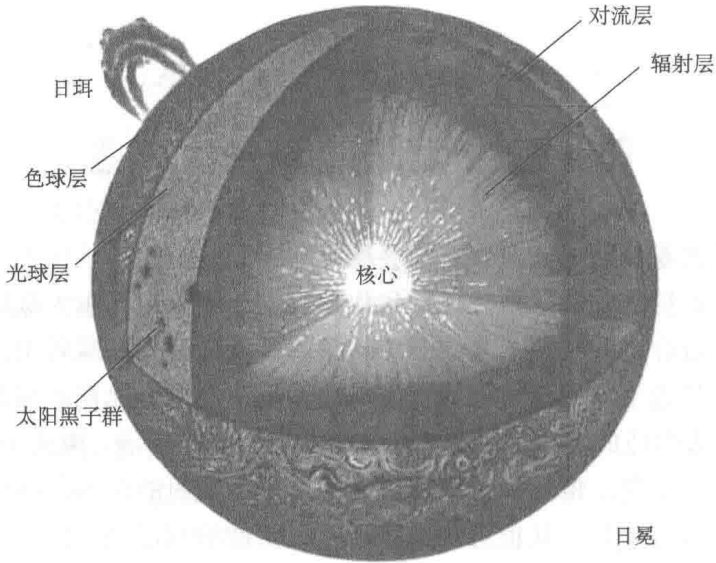


图 1-1 太阳的基本结构

太阳实质上是一个由其中心发生的核聚变反应所加热的气体球。物体由于自身温度高于环境温度而产生向外辐射电磁波的现象即热辐射，其波长或光谱分布由该物体的温度所决定。如果物体是完全的吸收体，也就是黑体，所发出辐射的光谱分布由普朗克定律决定。如图 1-2 所示，根据该定律，当物体温度升高时，不仅所辐射的电磁总能量升高，其峰值波长也变短。

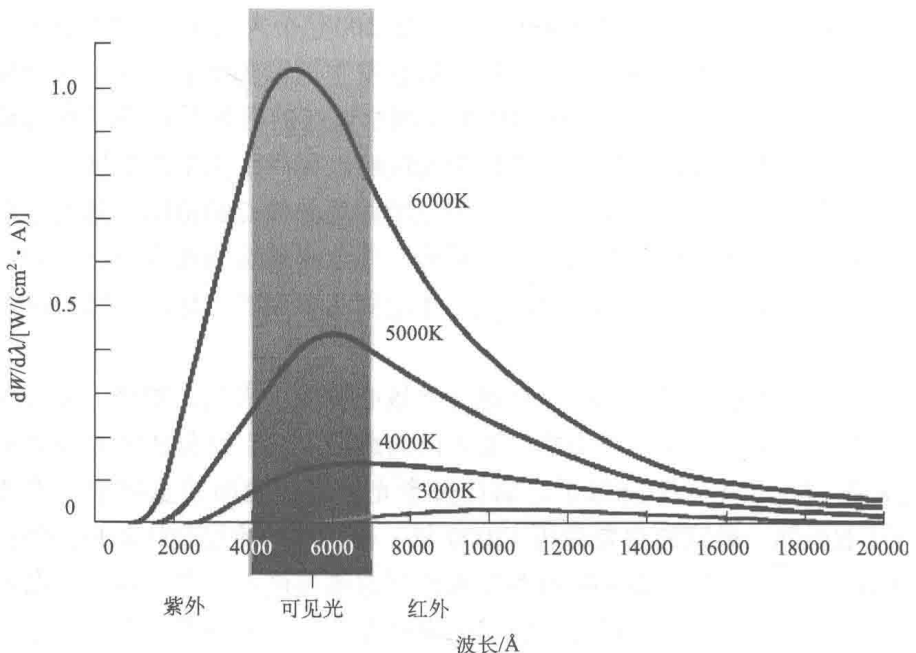


图 1-2 不同温度下的普朗克黑体辐射分布

从太阳表面辐射出来的能量经过  $150 \times 10^8 \text{ km}$  的距离才到达地球表面，此距离又称为一个天文单位 (astronomical unit, 1 A.U.)，约为 8 光分。阳光的频谱分布并不完全与黑体辐射相同，可用 6000 K 的黑体辐射来近似，如图 1-2 所示。

阳光的波长范围涵盖  $\gamma$  射线到无线电波，其中 99% 的能量集中在  $0.2 \sim 5.6 \mu\text{m}$  的波长范围，80% 的能量集中在  $0.4 \sim 1.5 \mu\text{m}$  的波长范围，主要都是可见光与红外线，而能量最高的波长为  $0.48 \mu\text{m}$ ，约为绿光，如图 1-3 所示。

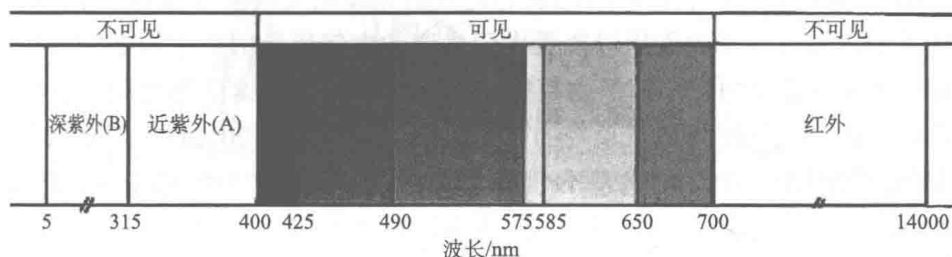


图 1-3 可见光的波长范围

尽管太阳辐射到地球大气层的能量仅为其总辐射能量 (约为  $3.75 \times 10^{26} \text{ W}$ ) 的 22 亿分之一，但已高达 173000TW，也就是说太阳每秒钟照射到地球上的能量就相当于 500 万吨煤。地球上的风能、水能、海洋温差能、波浪能和生物质能以及部分潮汐能都是来源于太阳；即使是地球上的化石燃料 (如煤、石油、天然气等) 从根本上说也是远古以来储存下来的太阳能，所以广义的太阳能所包括的范围非常大，狭义的太阳能则限于太阳辐射能的光热、光电和光化学的直接转换。太阳能既是一次能源，又是可再生能源。它资源丰富，既可免费使用，又无需运输，对环境无任何污染。

## 1.2 日照强度

太阳表面温度接近 6000K，因此其放射光谱几乎等同于该温度下的黑体辐射，并且光谱照射是无方向性的，地球与太阳相距约一亿五千万千米，而能到达地球表面的光子，几乎只由正向入射至地球表面的光谱所贡献。垂直于太阳光束方向的单位面积上在单位时间内接收到的所有波长的太阳总辐射能量，该值基本是一个常数，称为太阳常数 (solar constant)，通常用符号  $S$  来表示，单位为  $\text{cal}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ ，或  $\text{W}/\text{m}^2$ 。它随波长的分布称为“大气外太阳分光辐照”，其单位常用  $\text{W}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$  表示。太阳辐射的能量主要集中于可见光波段，因此太阳常数涉及的波段并不太宽， $0.2 \sim 10.0 \mu\text{m}$  波段的辐射已占太阳常数的 99.9%，其中

0.3~3.0μm 就占 97%左右。精确测定太阳常数和大气外太阳分光辐照，不仅对于研究太阳和地球大气结构十分重要，而且还可应用于气象、航天、太阳能利用和环境科学等许多领域。太阳常数约为 1.353 kW/m<sup>2</sup>(1.97cal/(cm<sup>2</sup>·min))。

大气圈外的太阳光谱定义为 AM0，其中大气质量(air mass, AM)用来估量大气层吸收对太阳光谱辐射能量的影响，而这些能量参数也是地球表面应用的太阳能电池组件所需要的。图 1-4 说明大气质量的计算方法，大气质量数值常使用 air mass=1/cosθ 来计算，其中 θ=0 所代表的是太阳光线从头顶上方直射下来，而由上述的计算中可知，地球表面用以衡量太阳光谱的大气质量值大于等于 1，目前惯以使用的太阳光谱 AM1.5，即是太阳光入射角偏离头顶 46.8°，当太阳光照射到地球表面时，由于大气层与地表景物的散射与折射，会增加 20%的太阳光入射量，抵达地表所使用的太阳能电池表面，其中这些能量称为扩散分量(diffusion component)，因此针对地表上的太阳光谱能量有 AM1.5G(global)与 AM1.5D(direct)之分，其中 AM1.5G 即为包含扩散部分的太阳光能量，而 AM1.5D 则没有。图 1-5 所表示的是大气圈外(AM0)与地表上(AM1.5)太阳光能量光谱。

AM 表示入射到地球大气的太阳直射光所通过的路程长度，定义为

$$AM = \frac{b}{b_0} \sec Z \tag{1-1}$$

式中，b<sub>0</sub> 为标准大气压；b 为测定时的大气压；Z 为太阳天顶距离。

一般情况下，b ≈ b<sub>0</sub>，例如，AM1 相当于太阳在天顶位置时的情况；AM2 相当于太阳高度角为 30°时的情况；AM0 则表示在宇宙空间中的分布。

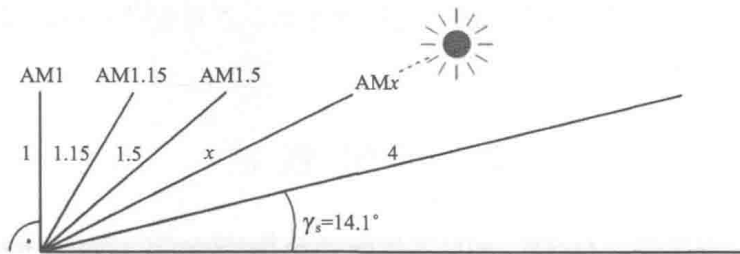


图 1-4 大气质量的计算方法示意图

阳光穿过大气层，会被大气中的气体所吸收，主要包括 O<sub>3</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 与 N<sub>2</sub>O。其中 γ 射线与 X 射线几乎完全被大气中的 O<sub>2</sub> 与 N<sub>2</sub> 所吸收，0.2~0.3μm 的紫外线主要被 O<sub>3</sub> 所吸收，0.9~2.7μm 的红外线主要被 H<sub>2</sub>O 与 CO<sub>2</sub> 所吸收，14~20μm 的红外线被 CO<sub>2</sub> 所吸收。经过大气的吸收，到达地球表面的阳光强度约为 1000W/m<sup>2</sup>，与季节、纬度、天气等因素有关。图 1-5 所示为经过大气层

吸收以后，抵达地球表面的太阳辐射频谱分布。

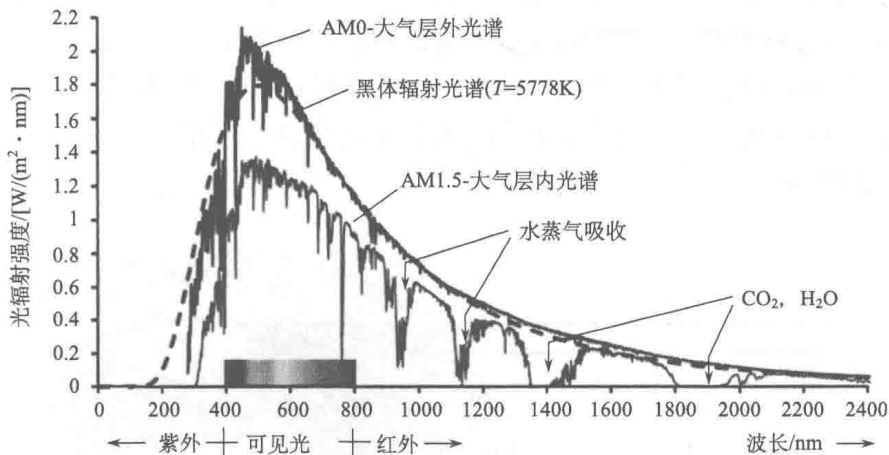


图 1-5 大气圈外(AM0)与地表上(AM1.5)太阳光能量光谱

抵达地球表面的太阳辐射强度与季节、纬度、天气等因素有关，在赤道地区海平面上，夏天中午阳光直射时，太阳辐射强度通常最大不会超过  $1000\text{W}/\text{m}^2$ 。高山地区的太阳辐射因受到大气层吸收的比例较低，强度可以较高。

大部分抵达地球表面的太阳辐射都没有利用，而是直接反射回外层空间，或是由地表所吸收，再以低温辐射的方式散回外层空间。图 1-6 所示为太阳辐射能量的主要分布，主要分为大气直接反射、地表吸收、大气吸收及水汽蒸发等四大项。

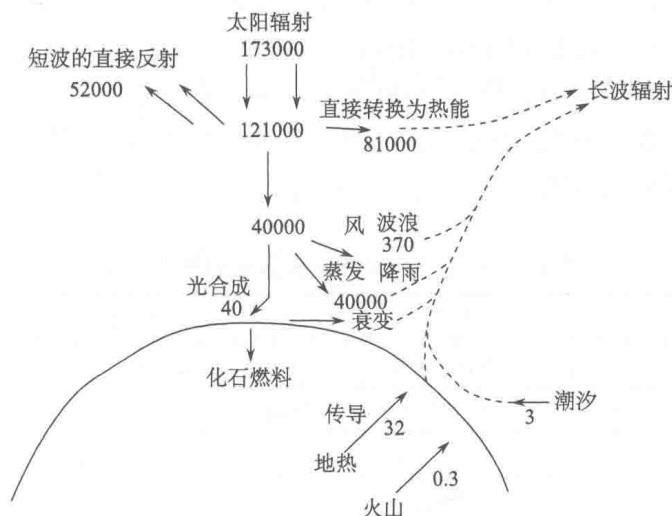


图 1-6 地球上的能流图(单位:  $10^6\text{MW}$ )

太阳辐射能量是由低纬度向高纬度逐渐减弱的。如图 1-7 所示。取春分中午时刻，此时太阳垂直照射到地球赤道  $F$  点上，设同一经度上有另外两点  $B$ 、 $D$ 。 $B$  点纬度比  $D$  点纬度高，由图中可明显看出，阳光射到  $B$  点所需经过的大气层的路程  $AB$  比阳光射到  $D$  点所需要经过的大气层的路程  $CD$  更长，所以  $B$  点的垂直辐射通量比  $D$  点的小。在赤道上  $F$  点的垂直辐射通量最大，因为阳光在大气层中经过的路途  $EF$  最短。

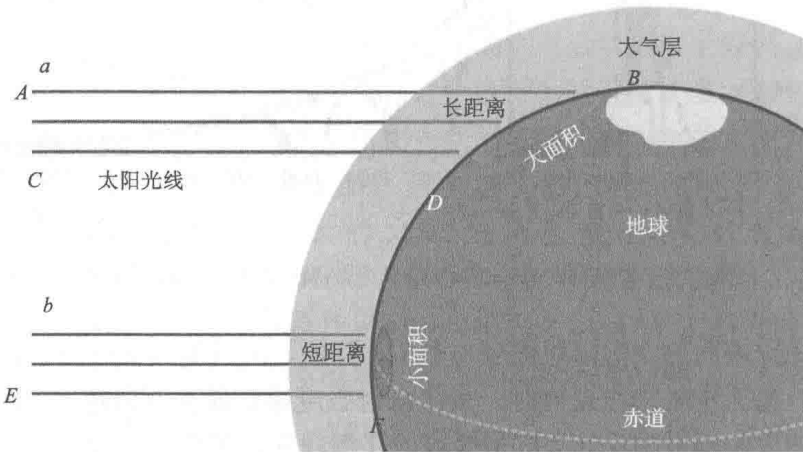


图 1-7 地球形状和大气层对到达地面太阳辐射的影响

太阳能是清洁、廉价的可再生能源，取之不尽，用之不竭。每年到达地球表面的太阳能辐射能约为目前全世界所消耗的各种能量的 1 万多倍。我国有较丰富的太阳能资源，约有 2/3 的国土年辐射时间超过 2200h，年辐射总量超过 5000MJ/m<sup>2</sup>。全年照射到我国广大面积的太阳能相当于目前全年的煤、石油、天然气和各种柴草等全部常规能源所提供能量的 2000 多倍。全国各地太阳年辐射总量为 3340~8400 MJ/m<sup>2</sup>，中值为 5852 MJ/m<sup>2</sup>，如表 1-1 和图 1-8 所示的全国太阳能资源分布。从我国太阳年辐射总量的分布来看，西藏、青海、新疆、宁夏南部、甘肃、内蒙

表 1-1 中国 4 个太阳能资源带的年辐射量

资源带号	资源带分类	年辐射量/(MJ/m <sup>2</sup> )
I	资源丰富带	≥6700
II	资源较丰富带	5400~6700
III	资源一般带	4200~5400
IV	资源缺乏带	<4200

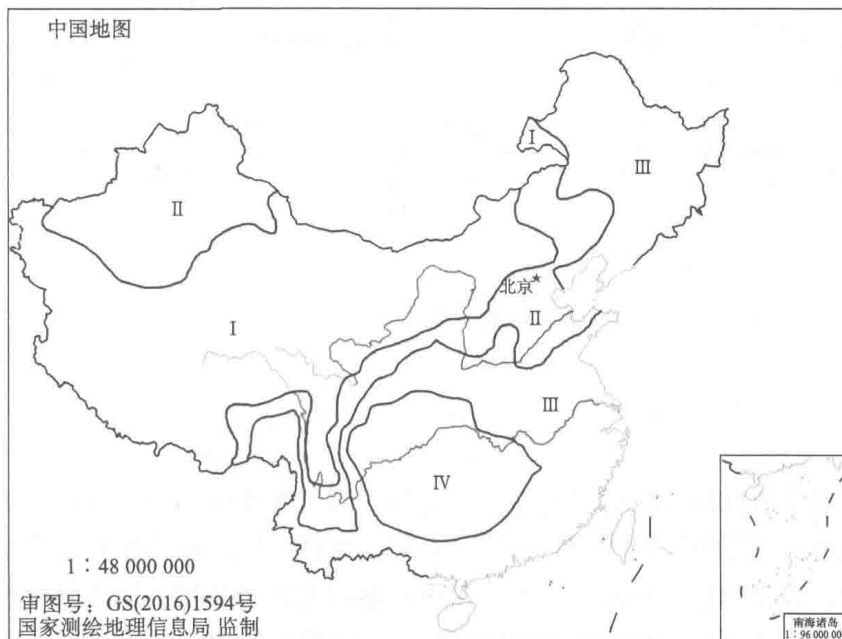


图 1-8 全国太阳能资源分布图

古南部、山西北部、陕西北部、辽宁、河北东南部、山东东南部、河南东南部、吉林西部、云南中部和西南部、广东东南部、福建东南部、海南岛东部和西部以及台湾省的西南部等广大地区的太阳辐射总量很大，尤其是青藏高原地区最大。全国以四川和贵州两省及重庆市的太阳年辐射总量最小，尤其是四川盆地最低。

### 1.3 太阳高度角和方位角

人们在地球上观察太阳相对于地球的位置时，实际上是太阳相对地球的地平面而言的。通常用高度角和方位角两个角度来确定。同一时刻，在地球上不同的位置，高度角和方位角是不相同的；同一位置，不同时候，高度角和方位角也是不相同的。

太阳的高度角是指太阳直射到地面的光线与地(水)平面的夹角，即太阳光的入射方向和地平面之间的夹角。太阳高度角是反映地球表面获得太阳能强弱的重要因素，日出日落时，高度角为零度，正午时高度角最大。人们感觉早晚与中午的阳光强度有很大差异，原因就在于太阳高度角不同。如图 1-9 所示。

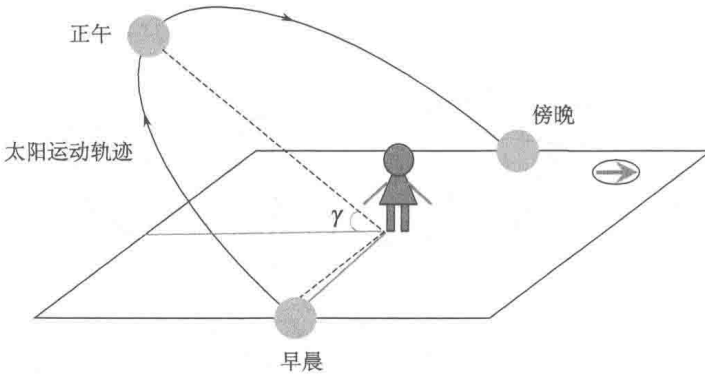


图 1-9 某地一天太阳高度的变化示意图

太阳方位角就是太阳所在的方位，是指太阳光线在地平面上的投影与当地子午线的夹角，可近似地看作竖立在地面上的直线在阳光下的阴影与正南方的夹角(图 1-10)。方位角以正南方向为零，由南向东向北为负角度，由南向西向北为正角度，如太阳在正东方时，方位角为 $-90^\circ$ ，在正西方时方位角为  $90^\circ$ 。实际上太阳并不总是东升西落，只有在春分、秋分两天，太阳是从正东方升起，正西方落下。在夏至时，太阳从东北方升起，在正午太阳中心正好在子午线上的时间，即太阳方位角由负值变为正值的瞬间，太阳高度角的值是一年中最大的，然后从西北方落下。在冬至时，太阳从东南方升起，在正午时，太阳高度角的值是一年中最小的，然后从西南方落下。

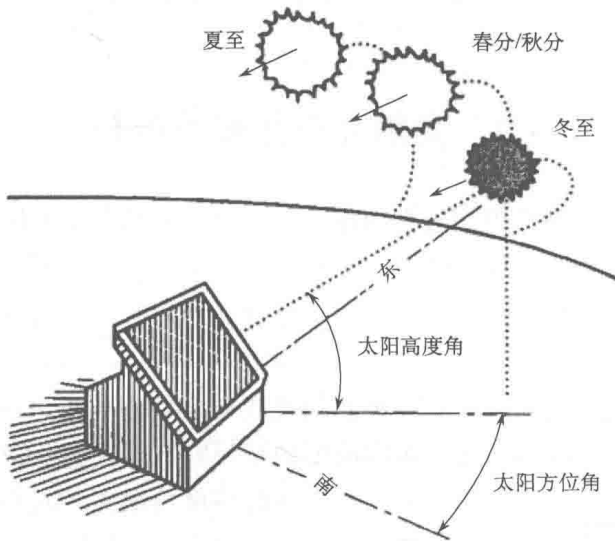


图 1-10 太阳角示意图



太阳方位角决定了阳光的入射方向，决定了各个方向的山坡或不同朝向建筑物的采光状况。当太阳高度角很大时，太阳基本上位于天顶位置，这时太阳方位角的影响较小。

因此，了解太阳高度角和方位角对分析地面的太阳光强、适宜地利用太阳能有重要意义。

## 1.4 太阳能利用与光伏产业

### 1.4.1 太阳能利用方式

从太阳能的整体利用形式来看，大致有以下三种。

#### 1. 太阳能光热技术

太阳能光热技术是指将太阳辐射能转换为热能进行利用的技术。太阳能光热技术的利用通常可分为直接利用和间接利用两种形式。太阳能采暖技术是太阳能利用领域最成熟、最实用、最环保并能产生巨大经济效益和社会效益的实用技术之一。它的基本原理是将太阳辐射能收集起来，通过与物质的相互作用转换成热能加以利用。目前使用最多的太阳能收集装置，主要有平板型集热器、真空管集热器、陶瓷太阳能集热器和聚焦集热器等四种。通常根据所能达到的温度和用途的不同，把太阳能光热利用分为低温利用( $<200^{\circ}\text{C}$ )、中温利用( $200\sim 800^{\circ}\text{C}$ )和高温利用( $>800^{\circ}\text{C}$ )。目前低温利用主要有太阳能热水器、太阳能干燥器、太阳能蒸馏器、太阳房、太阳能温室、太阳能空调制冷系统等，中温利用主要有太阳灶和太阳能热发电聚光集热装置等，高温利用主要有高温太阳炉等。

#### 2. 太阳能光电技术

早在1839年，法国科学家贝克勒尔(Becquerel)就发现，光照能使半导体材料的不同部位之间产生电位差。这种现象后来称为“光生伏特效应”，简称“光伏效应”。

1954年，美国科学家恰宾和皮尔松在美国贝尔实验室首次制成了实用的单晶硅太阳能电池，诞生了将太阳光能转换为电能的实用光伏发电技术。

太阳能之所以引起全世界的关注，一个重要原因是：这些年来人们对太阳能电池所做的努力，已经使多晶硅光电池转换率达到15%，单晶硅光电池转换率是20%，砷化镓光电池是25%，在实验室中特制的砷化镓光电池甚至已高达35%~36%。

新能源——太阳能未来的大规模利用是用来发电。利用太阳能发电的方式有多种，目前已实用的主要有以下两种。

(1)光-热-电转换。即利用太阳辐射所产生的热能发电。一般是用太阳能集热