第四章 太阳能电池的种类

太阳能电池是利用半导体的光生伏特效应，许多材料都可以用来做太阳能电池，因而太阳能电池的种类很多。

表 3-1　太阳电池的种类及其材料

太阳电池的种类		半导体材料	
硅太阳电池	结晶态	单晶硅，	多晶硅
	非晶态	a-Si a-SiC a-SiGe	a-SiN a-SiSn
化合物半导体太阳电池	III-V 族	GaAs InP	AlGaAs
	II-VI 族	CdS Cu_2S	CdTe
	其　他	$CuInSe_2$	$CuInS_2$
湿式太阳电池		TiO_2 InP	GaAs Si
有机半导体太阳电池		酞菁 羟基角鲨烯 聚乙炔	

一般希望太阳能电池具有以下特性：

- 转换效率高；
- 制造能耗少；
- 制造成本低；
- 原材料丰富；
- 电池使用寿命长；
- 无公害；

下面就主要的几种太阳能电池进行介绍，包括它们的制备、结构和特点。

一、单晶硅太阳能电池

单晶硅太阳能电池的特点：

- 作为原料的硅材料在地壳中含量丰富，对环境基本上没有影响。
- 单晶制备以及pn结的制备都有成熟的集成电路工艺作保证。
- 硅的密度低，材料轻。即使是50μm以下厚度的薄板也有很好的强度。
- 与多晶硅、非晶硅比较，转换效率高。
- 电池工作稳定，已实际用于人造卫星等方面，并且可以保证20年以上的工作寿命。

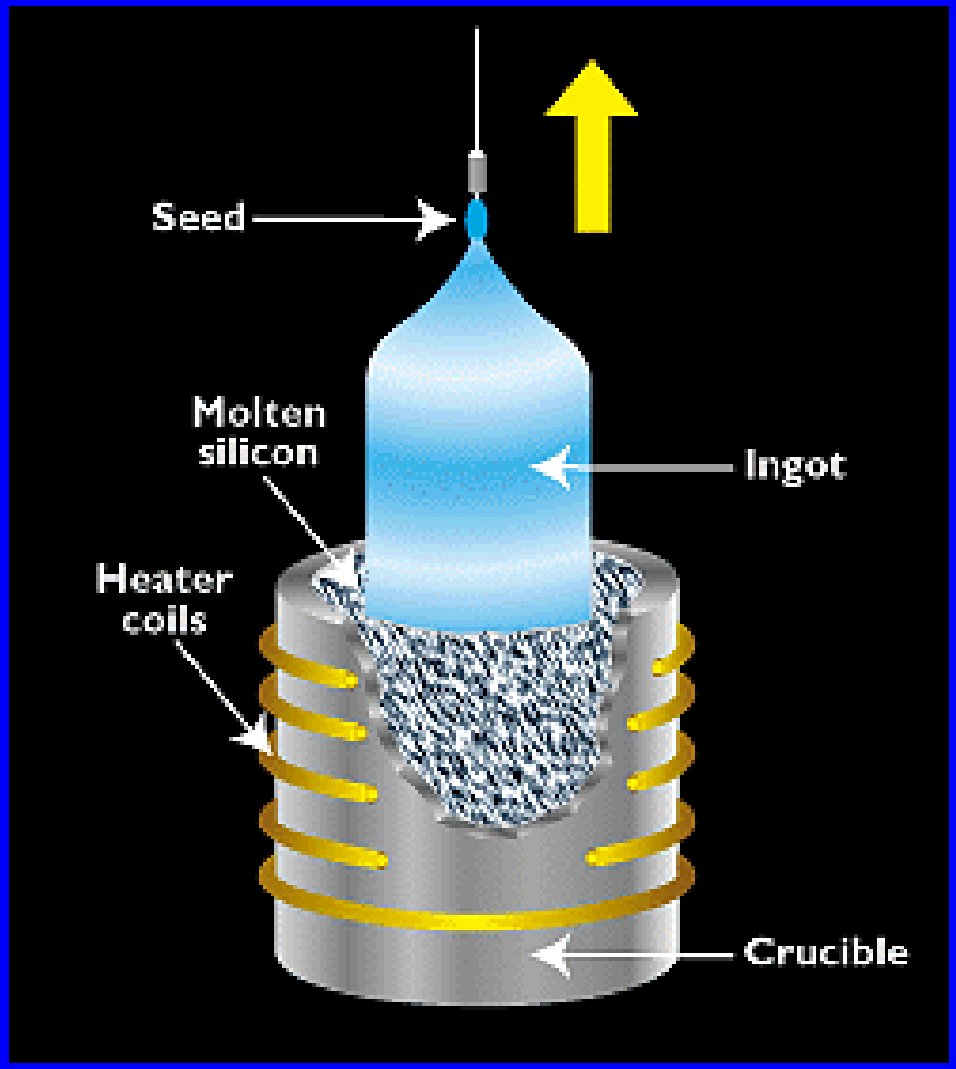
单晶硅太阳能电池因为资源丰富，转换效率高，所以是现在开发得最快的太阳能电池。但因其制造工艺复杂，需消耗大量的能源，所以有成本高，能源回收周期长的缺点。

$$\text{能源回收期}=\frac{\text{制造太阳能电池所需的能量}}{\text{太阳能电池一年产生的电能}}$$

1、如何制备单晶硅材料

To get silicon in single-crystal state, we first melt the high-purity silicon. We then cause it to reform very slowly in contact with a single crystal "seed." The silicon adapts to the pattern of the single crystal seed as it cools and solidifies gradually. Not suprisingly, because we start from a "seed," this process is called "growing" a new ingot of single-crystal silicon out of the molten silicon. Several specific processes can be used to accomplish this. The most established and dependable means are the Czochralski method and the floating-zone (FZ) technique.

Czochralski process



The most widely used technique for making single-crystal silicon is the Czochralski process. In the Czochralski process, seed of single-crystal silicon contacts the top of molten silicon. As the seed is slowly raised, atoms of the molten silicon solidify in the pattern of the seed and extend the single-crystal structure.

2、*单晶硅太阳能电池的制备过程*

在得到硅单晶片后，就可以开始制备太阳能电池。其中pn结的形成可采用$POCl_3$的气相扩散法，TiO_2或SiO_2、P_2O_5的涂敷扩散法以及直接掺杂P^+的离子注入法等。由于其制造过程复杂、电能耗费大，所以成本较高，目前正在研究用自动化、连续化使成本下降。

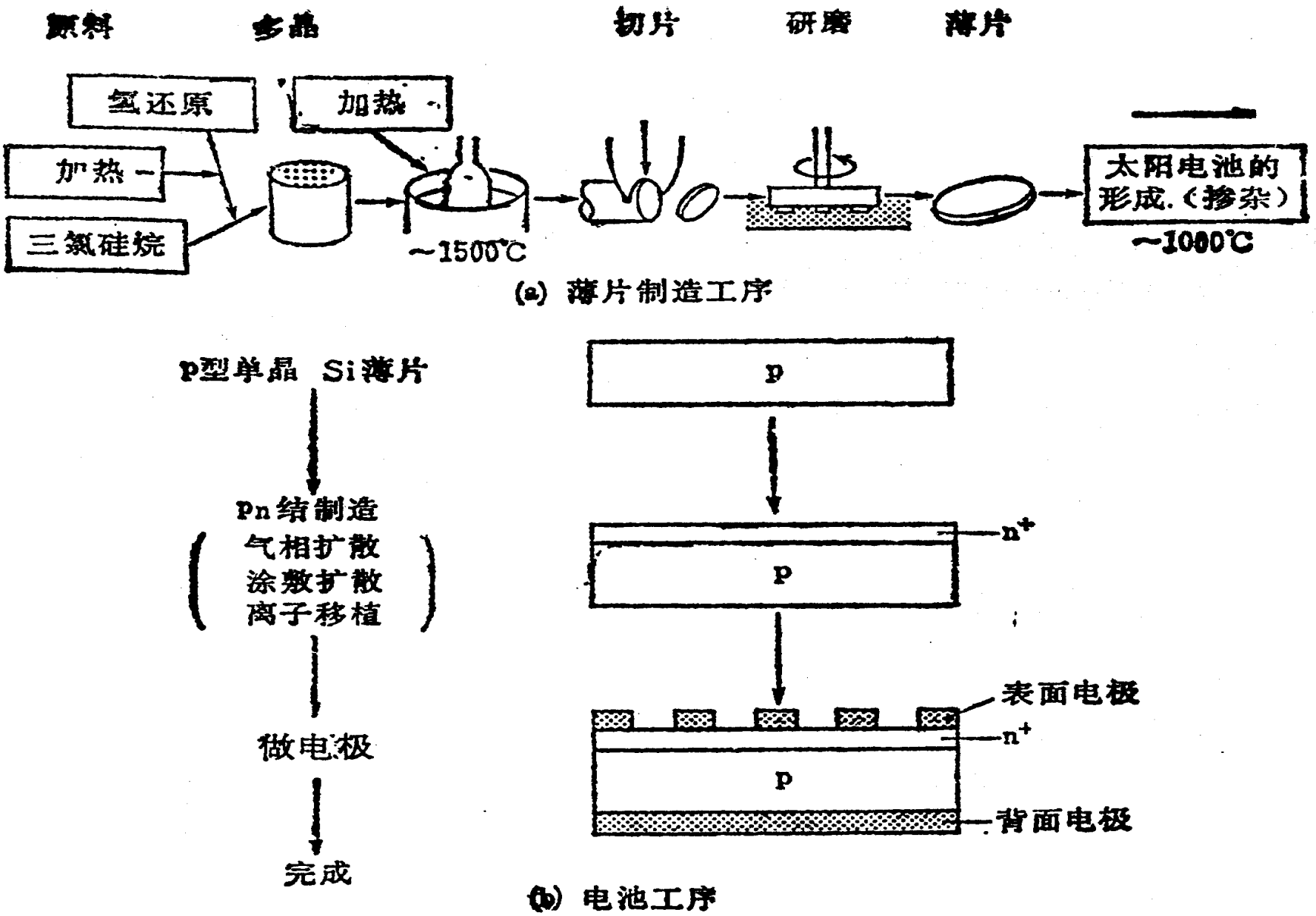
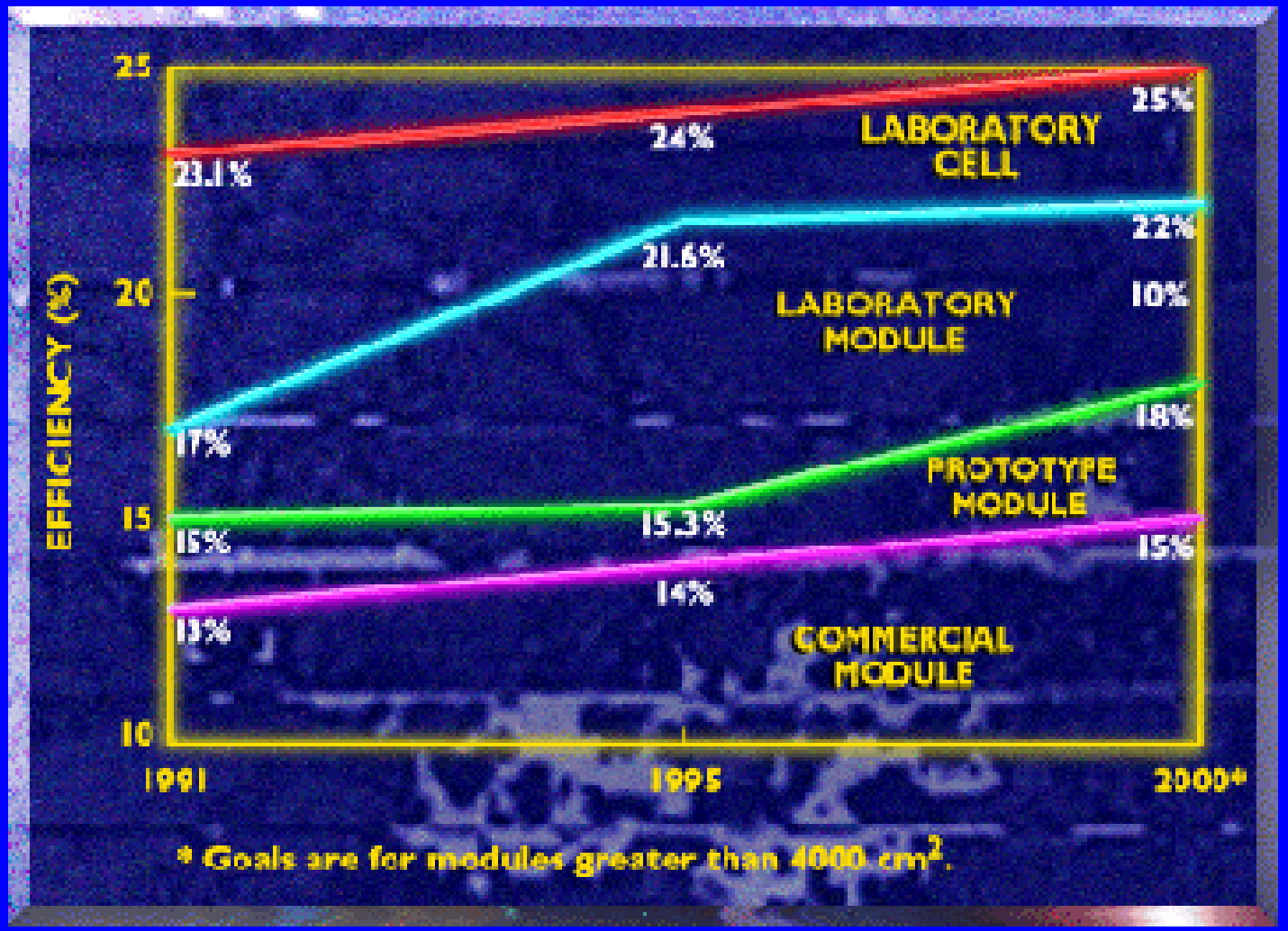
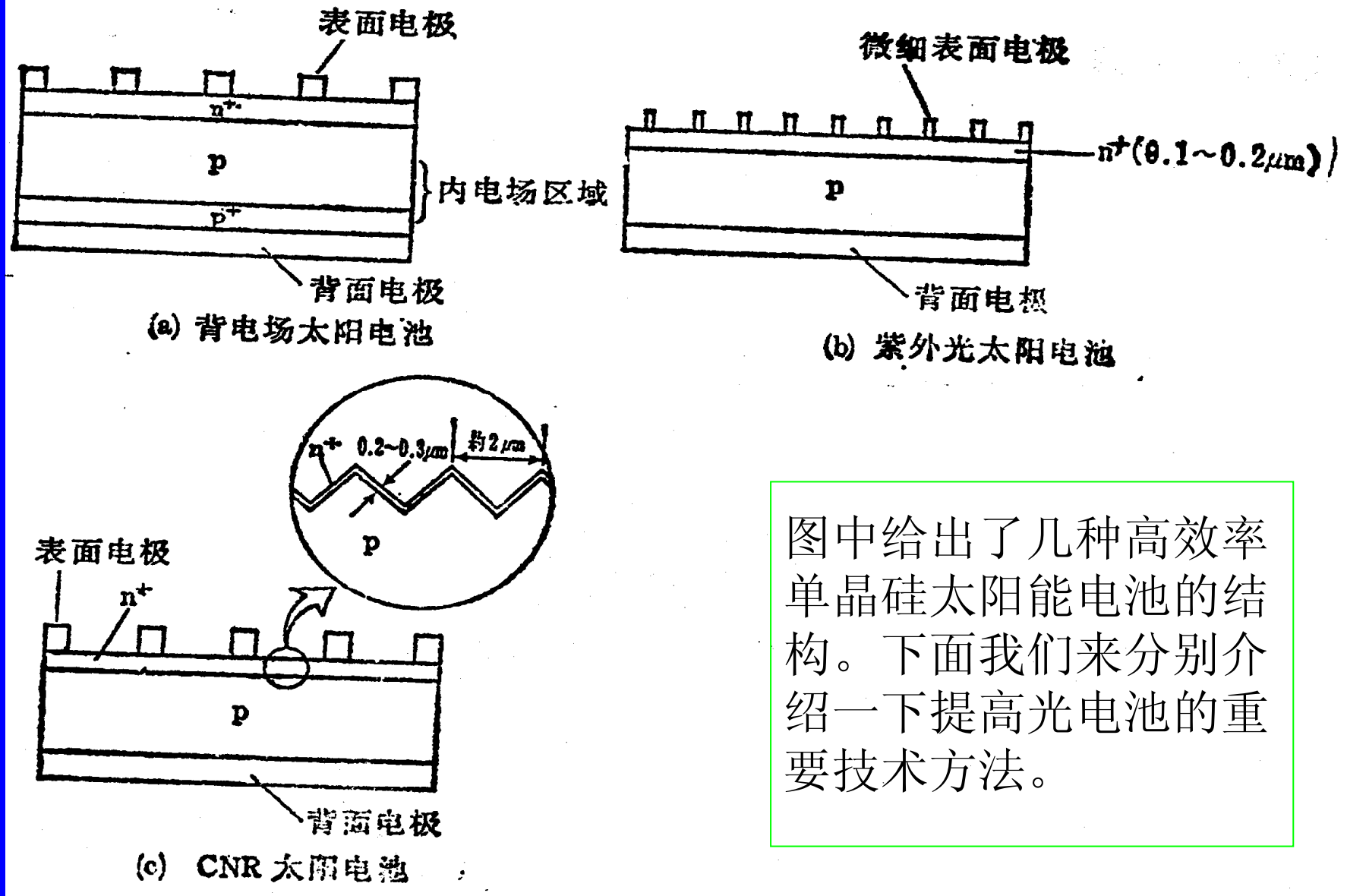


图 3-1　单晶硅太阳电池的制造工序

3、高效率硅太阳能电池的发展



四十多年来进行的大量的基本理论和实验的研究工作，把单晶硅太阳能电池的效率从6%提高到24%左右，正如前面的曲线所表明的，在过去的十年中，硅太阳能电池的转换效率一直在稳步提高。对聚光硅太阳能电池的光电转换效率，在100个太阳聚光度下，已达到27.5%，使硅太阳能电池在空间应用与地面应用上仍然占有较重的地位。



图中给出了几种高效率单晶硅太阳能电池的结构。下面我们来分别介绍一下提高光电池的重要技术方法。

图 3-2　各种单晶硅太阳电池的结构

背电场太阳能电池

为防止在衬底的背面附近由于载流子的复合引起效率的减少，在背面实现与衬底同类型的高浓度掺杂的太阳能电池。例如在p-Si衬底背面进行铝合金掺杂，在背面形成p-p^+高低结势垒，即存在背表面场。这就是上图(a)中所示的背电场太阳能电池，即(Back Surface Field) BSF型太阳能电池。

由于背面的高低结势垒与硅片正面形成的n^+p结势垒方向一致，能够提高电池的开路电压；另外，高低结势垒对p区少子-电子有阻挡和反射作用，既减少了背表面之复合作用，又提高了pn结对光生少子的收集几率，也能提高电池的短路电流。同时，这种结构使太阳能电池对长波长光的灵敏度增大。

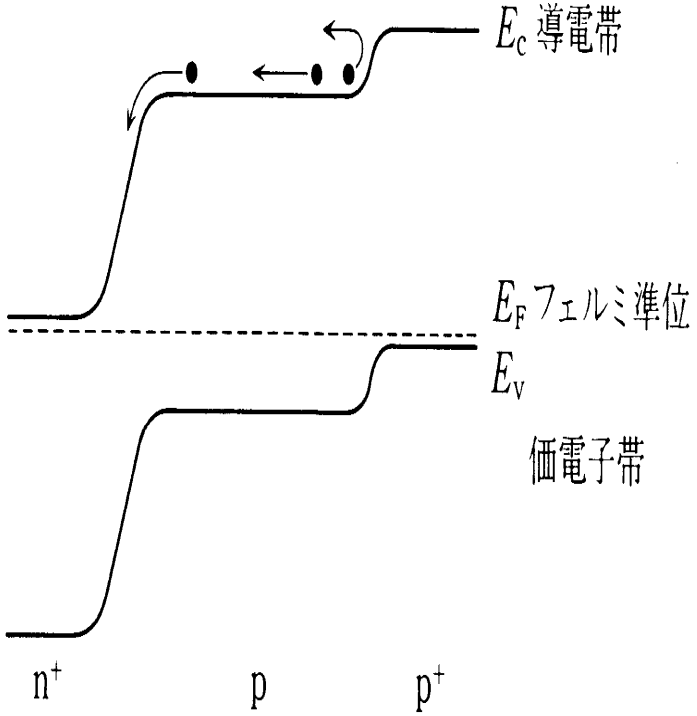


図 4.4 BSF 構造をもつ太陽電池のエネルギーバンド図

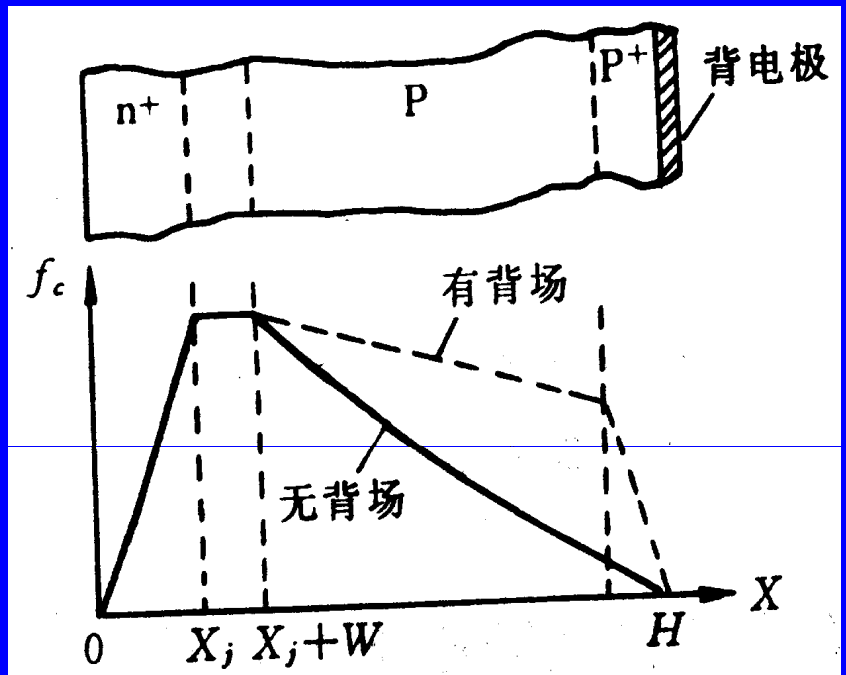


图 12-22 背表面场对电池基区收集几率 f_c 的影响

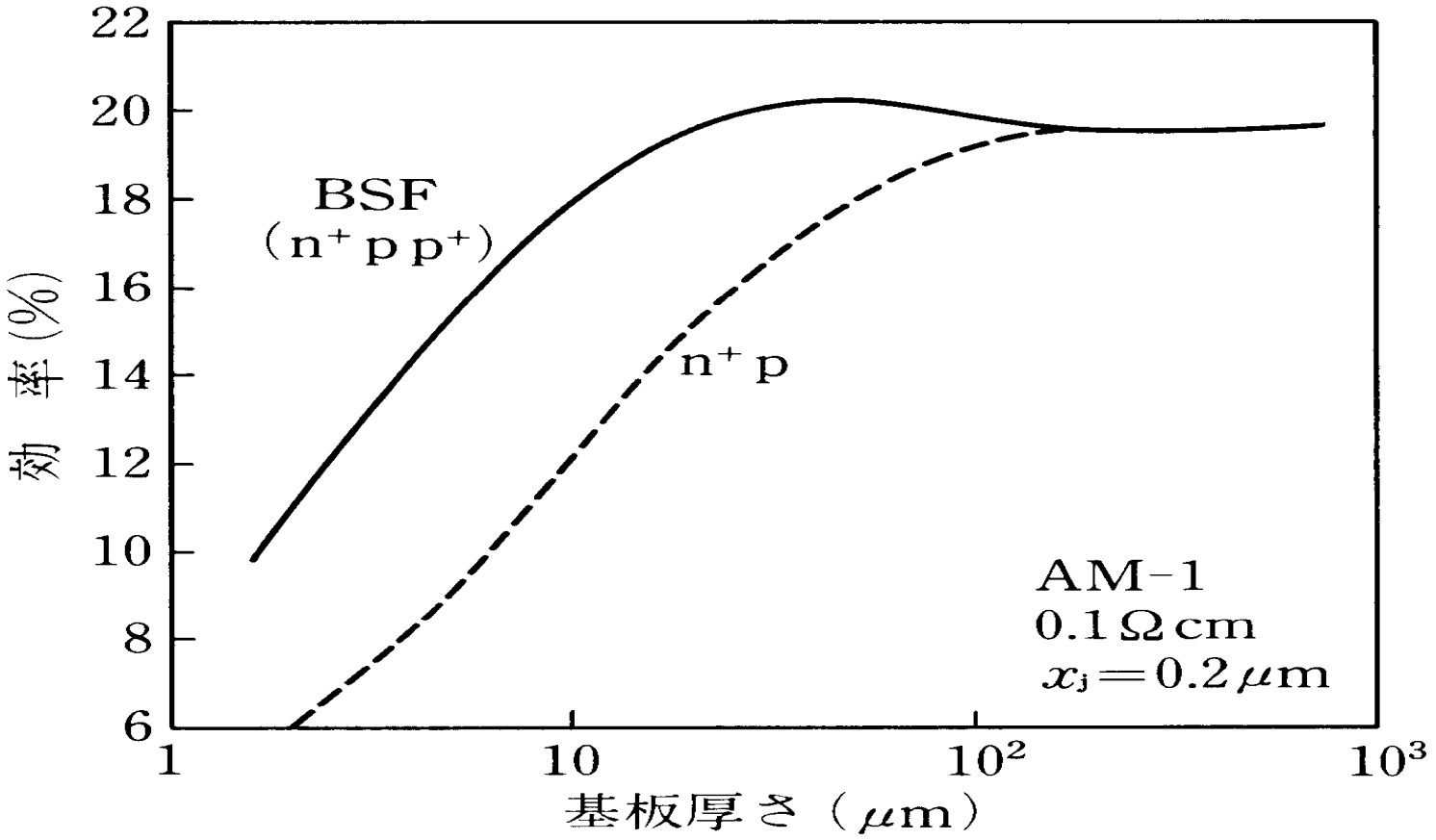


図 4.3 BSF 構造の効果（効率の基板厚さ依存性）

如果太阳能电池的厚度超过100微米，由于背表面的复合作用不明显，因而没有必要利用BSF结构；但对于薄膜电池，BSF效果就非常明显了。

背电场技术是一项极为有效的措施，它对高电阻率（如10欧姆厘米）衬底的硅太阳能电池效率的提高更为明显。太阳能电池的转换效率可达15%-20%左右。

紫外光太阳能电池

紫外光太阳能电池是为了防止太阳能电池的表面（受光面）由于载流子的复合而使效率减小的电池。

常规制备的电池是用普通扩散法制造的pn结硅太阳能电池，其结深约0.5μm，扩散电阻$R_{□}$约为35Ω/□左右，以n^+p结为例，n^+磷扩散杂质分布不是典型的余误差函数分布，在表面附近具有几乎恒定的浓度，其值取决于在磷扩散温度下磷在硅中的固溶度。因而表面是极薄的重掺杂层。由于重掺杂效应及严重的晶格缺陷和畸变，使该层少子寿命极低，所以称该层为“死层”。通常一次扩散的结越深，则“死层”越厚。

一般太阳能电池n^+层的厚度在0.3-0.5μm，当用化学腐蚀法使膜厚变为0.1-0.2μ m，就能减少“死层”，防止在n^+层表面附近的载流子的复合，提高光生空穴的收集几率，使转换效率提高。这就是紫外光太阳能电池设计的出发点，即采用“浅结”技术。

紫外光电池的浅结也会带来两个新问题：

- 采用浅结会提高表面薄层扩散电阻$R_{□}$，必然使电池的串联电阻R_s增大，加大功率损失。所以用“密栅”措施进行补救。

- 应选择合适的减反膜与浅结密栅结构相配合，才能有效地提高短波光谱响应。例如：用SiO_2膜作减反膜，则它对0.4μm以下波长的光有较大的吸收，而使总的短波光谱响应的提高仍然受到影响。若改用Ta_2O_5膜或用ZnS/MgF双层减反膜，都可以得到较好的结果。

因而与常规电池相比，紫外光太阳能电池具有浅结、密栅及“死层”薄的特征（如前图(b)所示），这种电池对短波长的光有特别高的灵敏度。

无反射太阳能电池

通信卫星无反射太阳能电池，即CNR（Comsat Non Reflective Solar Cell)电池，如前图（c）所示，具有防止光在太阳能表面反射而使效率减小的结构。

下面我们来介绍一些防反射技术。

减少表面光学反射的技术

我们已经介绍过，硅对入射太阳光的反射损失高达30%以上。为了提高转换效率，减少这种反射损失，可以采用以下技术：

第一类是采用减反膜技术。硅太阳能电池常用的单层减反膜有SiO_2、Ta_2O_5、Nb_2O_5、TiO_x等。双层减反膜可以用Ta_2O_5、TiO_2等薄膜。

表 4.1　各種材料の屈折率[3)]

材　　料	屈 折 率	材　　料	屈 折 率
SiO_2	1.44	SiO	1.80～1.90
MgF_2	1.44	SnO_2	2.00
SiO_2-TiO_2	1.80～1.96	Si_3N_4	2.00
Al_2O_3	1.86	Ta_2O_5	2.20～2.26
CeO_2	1.90	TiO_2	2.30

表中给出了用于太阳能电池减反膜的材料的折射率。膜的制备方法有：物理气相沉积（PVD)，或化学气相沉积(CVD)等技术。例如用TaO_x和MgF的双层减反膜，光学反射损失可减少到4%。

第二类是在(100)硅片的进光面上，采用各向异性化学腐蚀，制得特殊表面结构：如绒面、微槽面等。下图是绒面结构和V型槽结构的示意图。

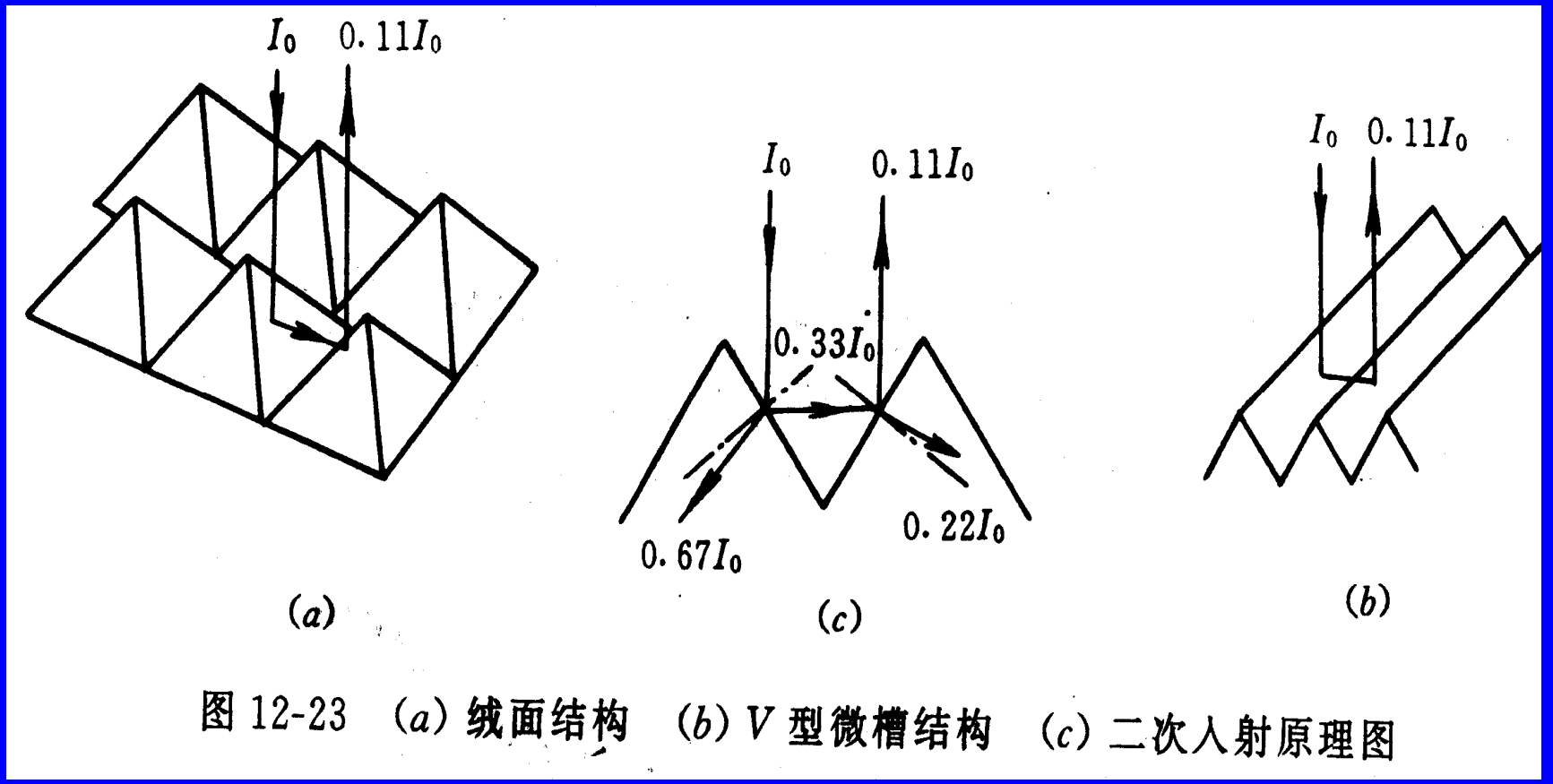


图 12-23 (a) 绒面结构 (b) V 型微槽结构 (c) 二次入射原理图

绒面或V型槽结构是用化学腐蚀方法在电池表面上得到许多有极小（1-2微米）的金字塔状或V型的凹凸层，在这种微结构表面上，入射光受表面第一次反射后，又得到第二次入射进硅衬底的机会，提高了光能利用率。CNR太阳能电池的最高转换效率可达18%。

背面反射镜技术

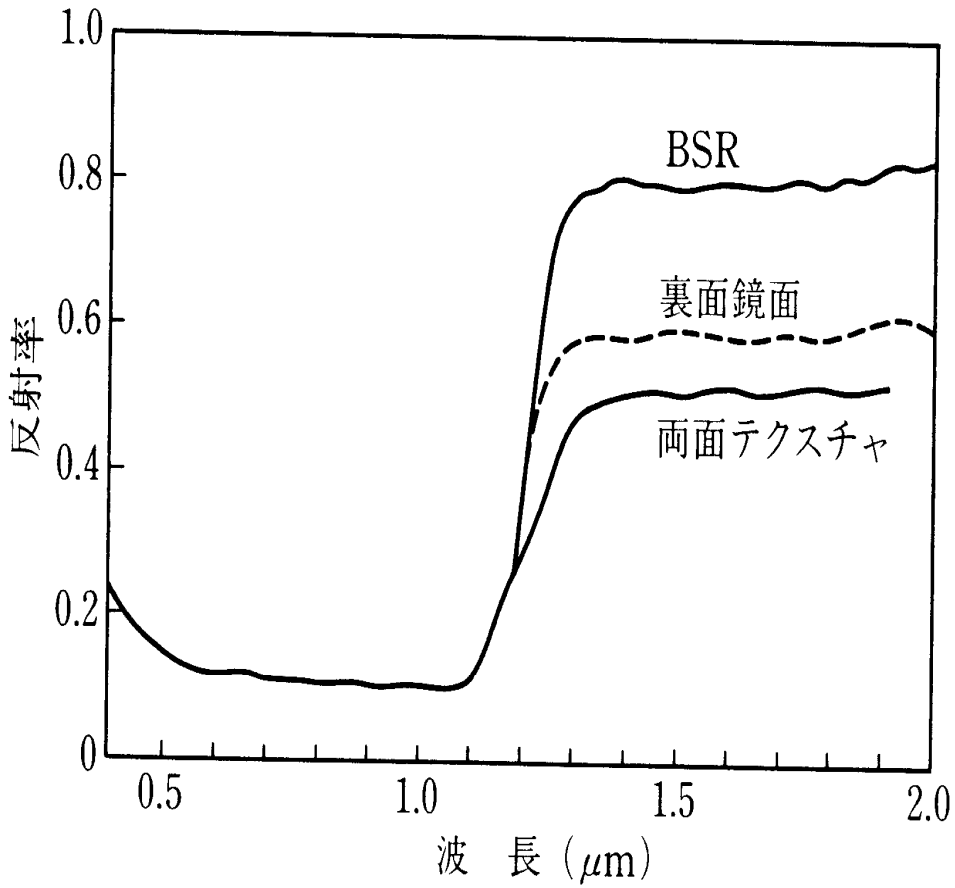


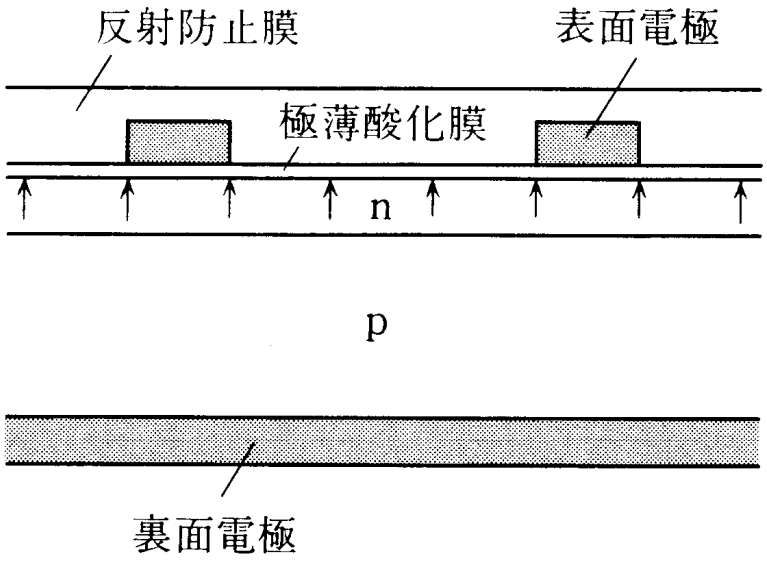
図 4.12　BSR 構造の効果

背面反射镜技术（Back Surface Reflector，简称BSR）是在n^+p太阳能电池的里面用铝等金属作成镜面反射镜，这样使长波长的光不会透射出电池。其效果如左图所示，还是相当明显的。

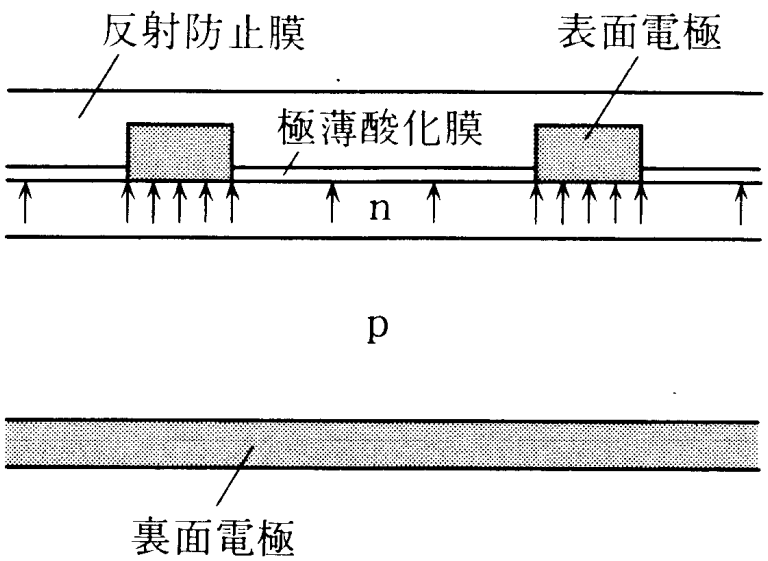
表面钝化技术

1984年，澳大利亚的研究小组研制出了转换效率达18.7%的金属-超薄绝缘层-np结（Metal-Insulator-np Junction，简称MINP）硅太阳能电池和转换效率达19.1%的钝化发射极（Passvated Emitter Solar Cell 简称PESC）硅太阳能电池。

MINP光电池：



（a）MINP 構造



（b）酸化膜パッシベーション構造

通常的电池光电流收集电极金属与半导体直接结合，这样，在半导体表面复合几率增大。MINP结构中引入了2-3纳米厚的极薄SiO_2层，使得在n^+表面的光生电子-空穴对的复合减少。同时，由于氧化膜很薄，电流可以通过隧穿效应流过，所以对短路电流的影响很小。

PESC光电池：

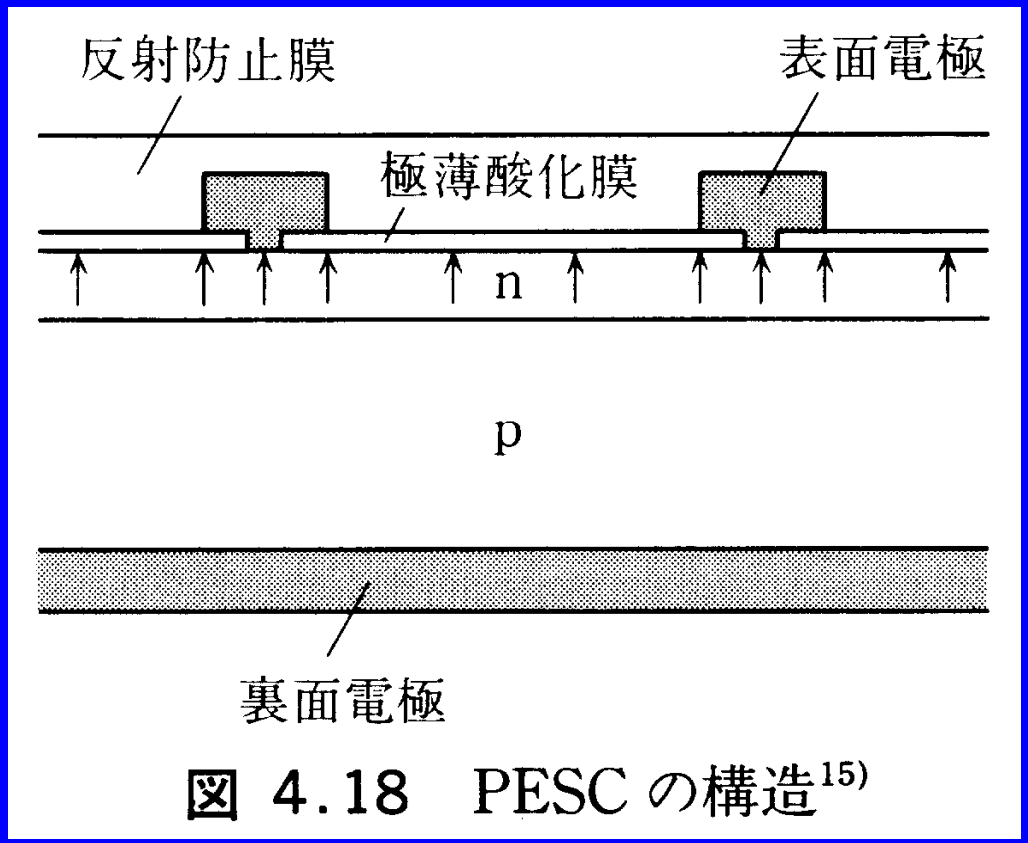


図 4.18　PESC の構造[15)]

PESC电池的构造基本上与MINP的构造相似，只是在表面电极的构造上略有区别。硅衬底是用高质量的掺B的低电阻率FZ-Si片，然后在800-950度下进行磷扩散，形成浅结。在其上再形成10纳米厚的SiO_2层作为钝化层起到防止光生载流子复合的作用。

为了避免隧穿效应的影响，在钝化层中利用光刻技术刻出一个个接触微窗（小于接触电极面积），使金属与n^+-Si直接接触以提高光电流的收集效率。同时也可减少金属电极的覆盖率。

钝化发射极和背面定域扩散硅太阳能电池：

在上述PESC电池的基础上，人们又提出了一种双面钝化的钝化发射极和背面定域扩散硅太阳能电池，即PERL（Passivated Emitter and Rear Local Diffused）硅太阳能电池。其结构如图所示。

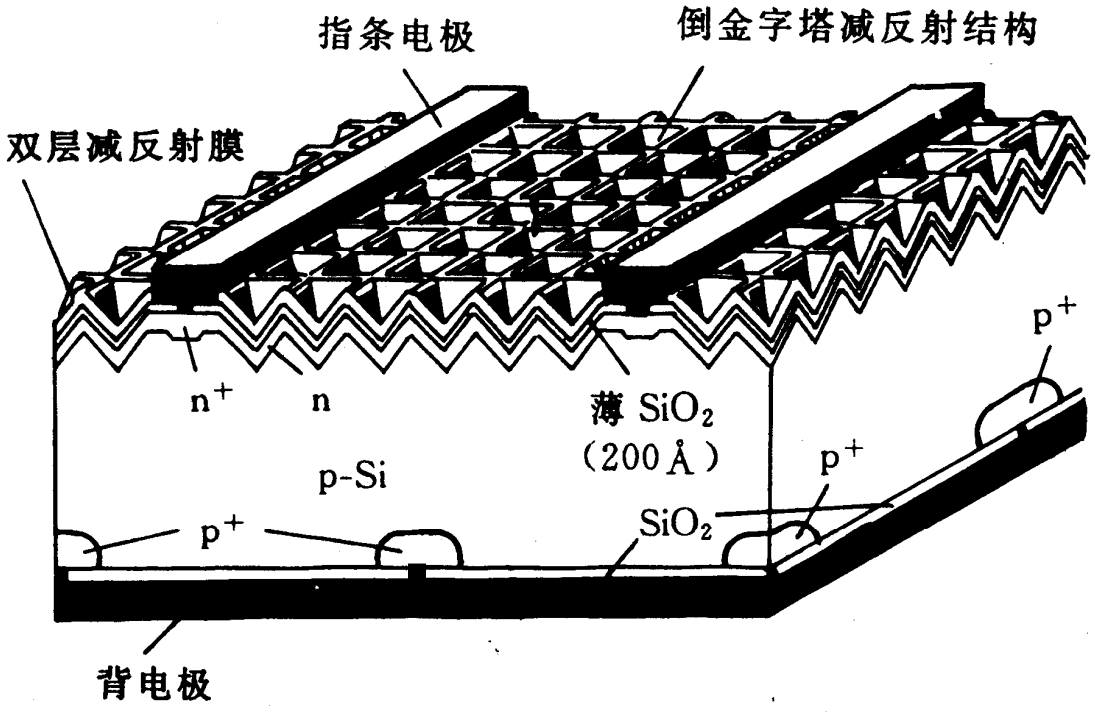


图 12-25　PERL 硅太阳电池结构图

在这种电池结构中，为了进一步减少受光面的界面复合和光学损失，采用了倒金字塔型减反结构，并在其上加上极薄SiO_2层，再在其上覆盖双层减反膜以达到最佳减反效果。同时，在里电极上也加入极薄氧化层进行钝化以减弱背面复合，在钝化膜上刻出引入电极的窗口，利用窗口进行定域B扩散形成背电场，再将电极金属覆盖上形成PERL电池。这种结构的太阳能电池达到了单晶硅太阳能电池的最高转换效率，在AM1.5的光照下效率可达24%左右。

点接触型太阳能电池：

1986年美国的研究小组设计并研制出点接触型太阳能电池，它是目前世界上效率最高的硅聚光电池，在100个太阳照度下，转换效率达27.5%。

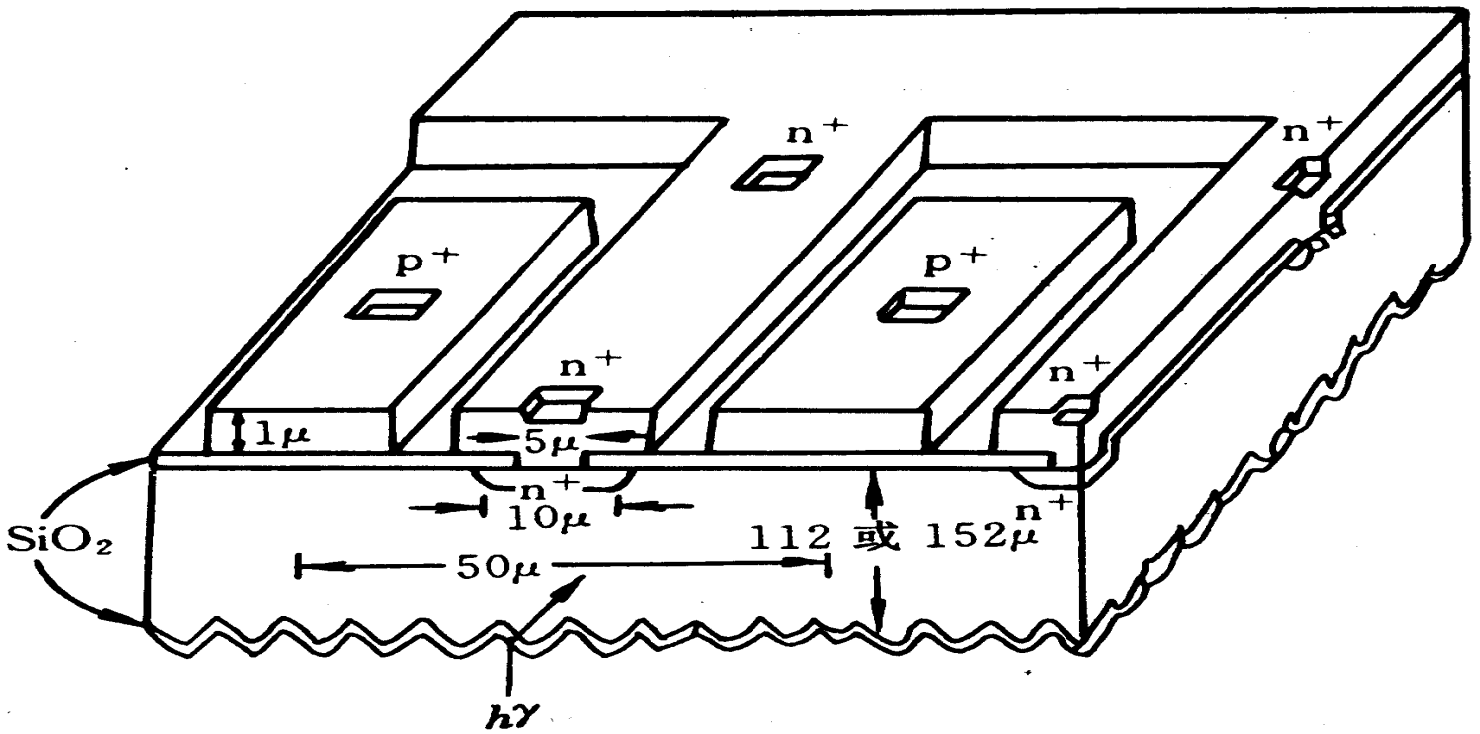


图 12-26　点式电极硅太阳电池部分截面图

在这种电池结构中，有以下特点：

1、采用高电阻（100-400欧姆厘米）的掺B区熔p-Si单晶片。比常规低电阻率硅材料有更好的晶体完整性和更高的少子寿命值。高阻材料引起的电池体电阻增大，可由强聚光注入产生的光生载流子的调制而降低下来。

2、结构新颖。正面无电极，因而栅极电极遮光损失 C=0，同时，正面有绒面，并覆盖双层减反膜。基区薄（112-152μm），背面引出点式负电极及连通基区的正电极。

3、工艺上采用氧化、光刻、磷和硼扩散及铝合金等集成电路微加工技术。工艺成熟，可靠性强。

4、设计的pn结阵列，大大减小结面积，以此减小反向饱和电流，达到提高开路电压的目的。

太阳能电池级硅材料

前面简单介绍了几种高效率单晶硅太阳能电池的结构及其所用到的改进技术。除了在结构上改进外，减低硅材料本身的成本也是一个重要课题。其中太阳能电池级硅的研制就是一个方向。

因为多晶硅的价格是冶炼级硅的60倍，而单晶硅的价格是冶炼级硅的2000倍。若能以冶炼级硅来制备太阳能电池，就能大大降低成本。可是，冶炼级硅的杂质含量太高，影响制成的太阳能电池的转换效率。若能设法将冶炼级硅用简单的化学或物理方法提纯，并能满足太阳能电池的要求，这种硅就叫太阳能电池级硅，又叫SOG-Si，

如果硅材料中的金属杂质在禁带中引入允许能级，起复合中心作用，就会减低太阳能电池的转换效率。经过研究，人们发现，金属钽、钼、铌、钛、钒等即使在硅中含量极微，也会对电池的效率产生影响。但其它一些金属，即使含量超过 $10^{15}cm^{-3}$，也不会对电池的转换效率产生明显影响，这就比对半导体级硅的要求放宽了100倍，因而人们可以试用成本较低的方法来制造太阳能电池级硅材料。

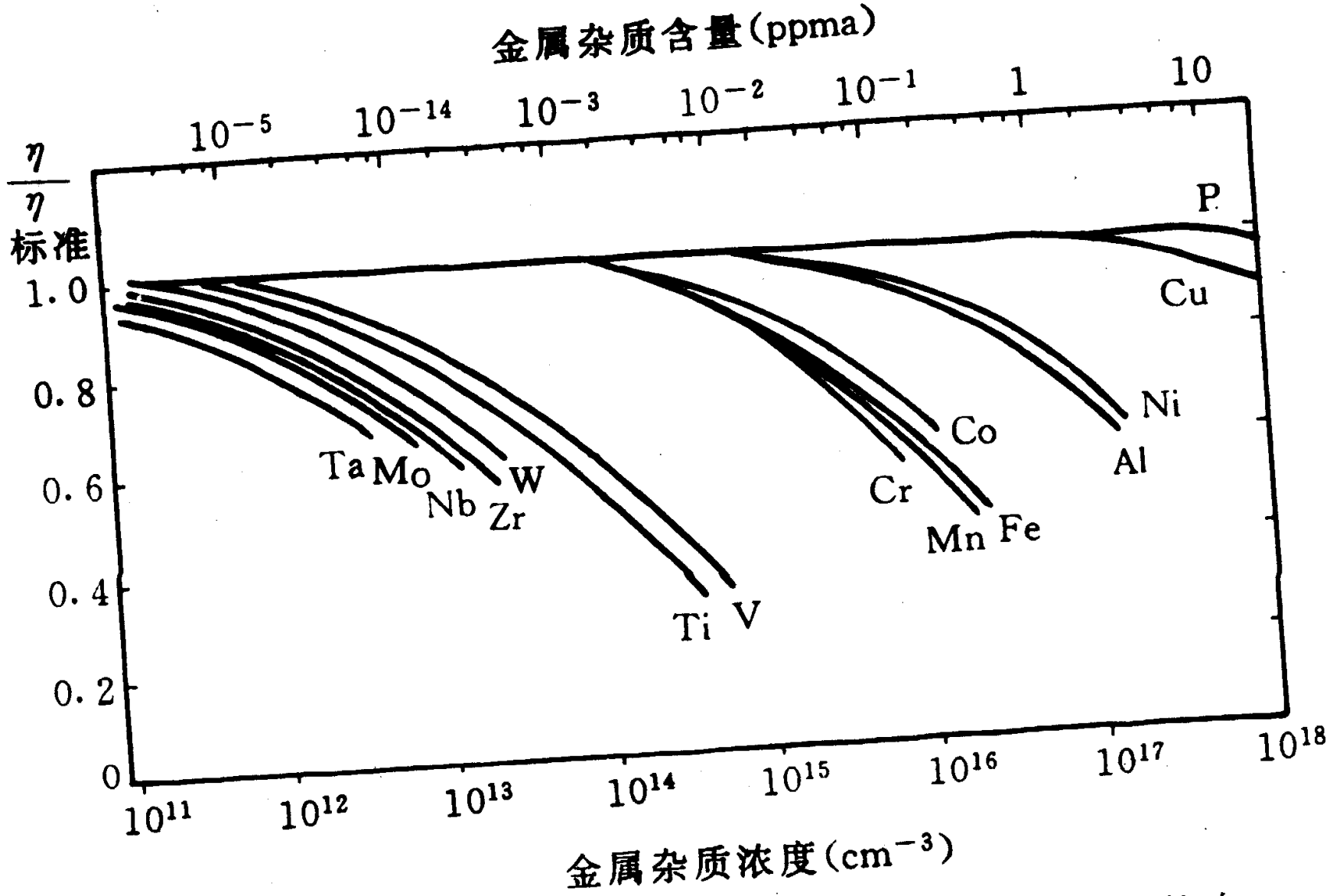


图 12-28　硅中金属杂质浓度对太阳电池效率的影响

常用的制造太阳能电池级硅的提纯方法主要有：

酸洗法：冶炼级硅粉碎后用酸洗去金属杂质，再以真空蒸除水份，提高硅纯度。

鼓泡法：将氯气和氧的混合气体吹入熔硅，硅中多数金属杂质能与氯反应生成易挥发的卤化物，达到提纯的目的。然后再鼓入氩气以赶走剩余的氯。

偏析法：利用慢凝固时，固相与液相的界面上发生杂质分凝现象来进行提纯的方法。

现在，实际使用的单晶硅太阳能电池的面积可达10x10cm^2，转换效率也很高，在今后如何进一步提高效率，减低电池成本是一个大课题。作为太空用的太阳能电池，现有的电池可以基本上满足要求。但作为民用太阳能发电，成本高是目前面临的最大问题，需要从理论上和技术上共同努力，改进设计，提高光电转换效率，继续减低材料生产成本。

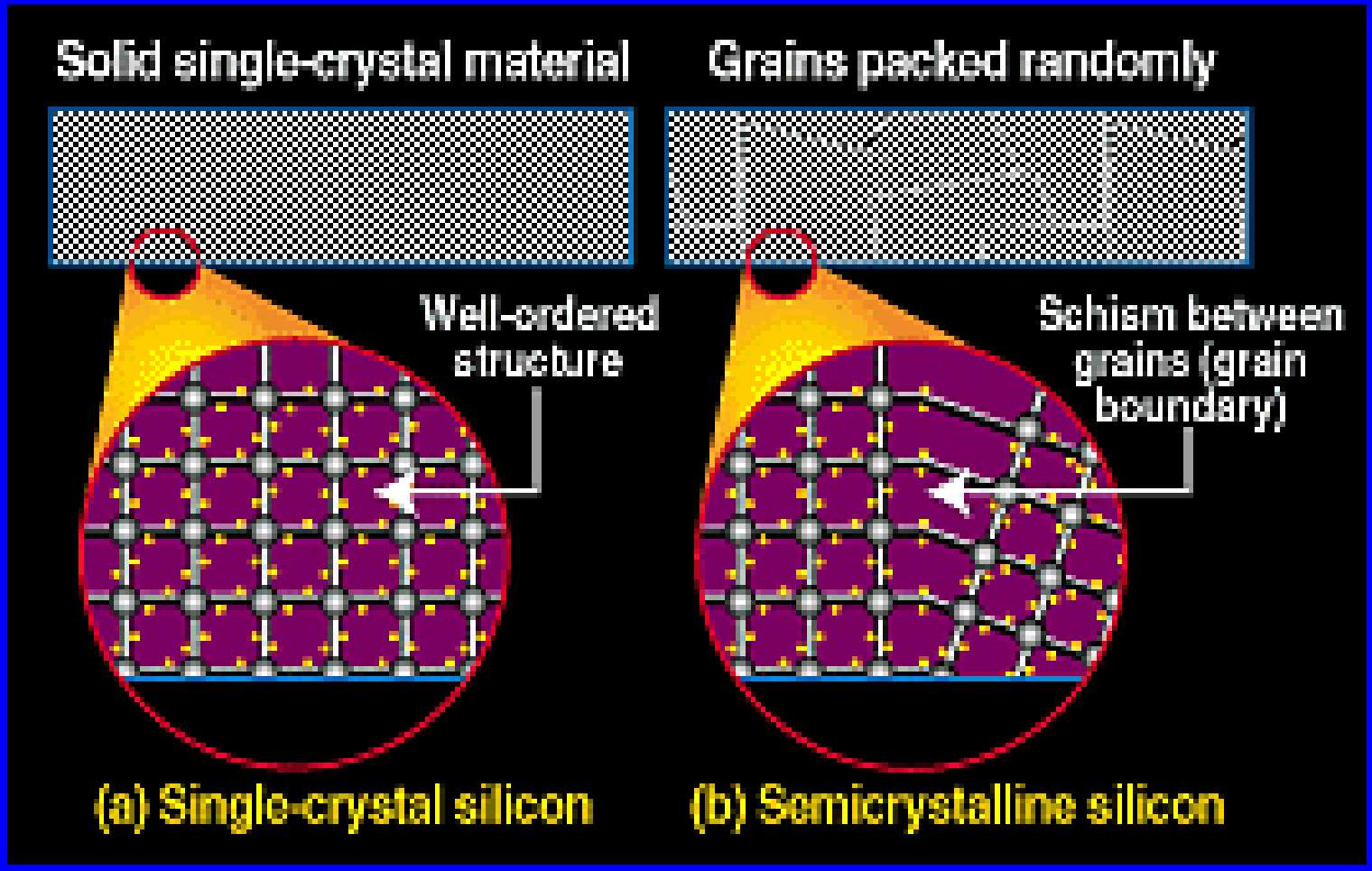
二、多晶硅太阳能电池

单晶硅太阳能电池的缺点是制造过程复杂，制造电池的能耗大。为解决这些问题，用浇铸法或晶带法制造的多晶硅太阳能电池的开发取得了进展。在1976年证明用多晶硅材料制作的太阳能电池的转换效率已超过10%，对大晶粒的电池，有报道效率可达14%。这种低成本的多晶硅太阳能电池已经大量生产，目前，它在太阳能电池工业中所占的分额也相当大。

1、单晶硅与多晶硅

在单晶硅材料中，硅原子在空间呈有序的周期性排列，具有长程有序性。这种有序性有利于太阳能电池的转换效率的提高。

多晶硅材料则是由许多单晶颗粒（颗粒直径为数微米至数毫米）的集合体。各个单晶颗粒的大小，晶体取向彼此各不相同。



Single-crystal material (a) is structurally uniform; there are no disturbances in the orderly arrangement of atoms. Semicrystalline material (b) is made up of several crystals or "grains." At the interfaces of the grains, or "boundaries," the atomic order is disrupted.

多晶硅与单晶硅材料的差别主要是多晶硅内存在许多晶粒间界。这给多晶硅太阳能电池带来以下三方面影响：

1、晶粒间界处存在势垒，阻断载流子的通过。

2、晶粒间界作为一种晶体缺陷，起着有效复合中心作用。

3、在形成pn结的工艺过程中，掺杂的原子会沿着晶粒间界向下择优扩散，形成导电分流路径，增大漏电流。

尽管多晶硅材料由于存在晶粒间界而不利于太阳能电池转换效率的提高。但因为制备多晶硅材料比制备单晶硅材料要便宜得多，所以研究人员正致力于减少简历间界的影响以期得到低成本多晶硅太阳能电池。

为了尽可能减小晶粒间界的影响，使多晶硅太阳能电池具有合适的光电转换性能，对多晶硅片有如下要求：

1、材料中绝大多数晶粒必须是柱状结构，以便光生载流子朝上、下方向输运与积累。

2、晶粒横向尺寸越大越好，至少应大于少子扩散长度。一般希望该尺寸大于几个毫米。

2、多晶硅太阳能电池的制备过程

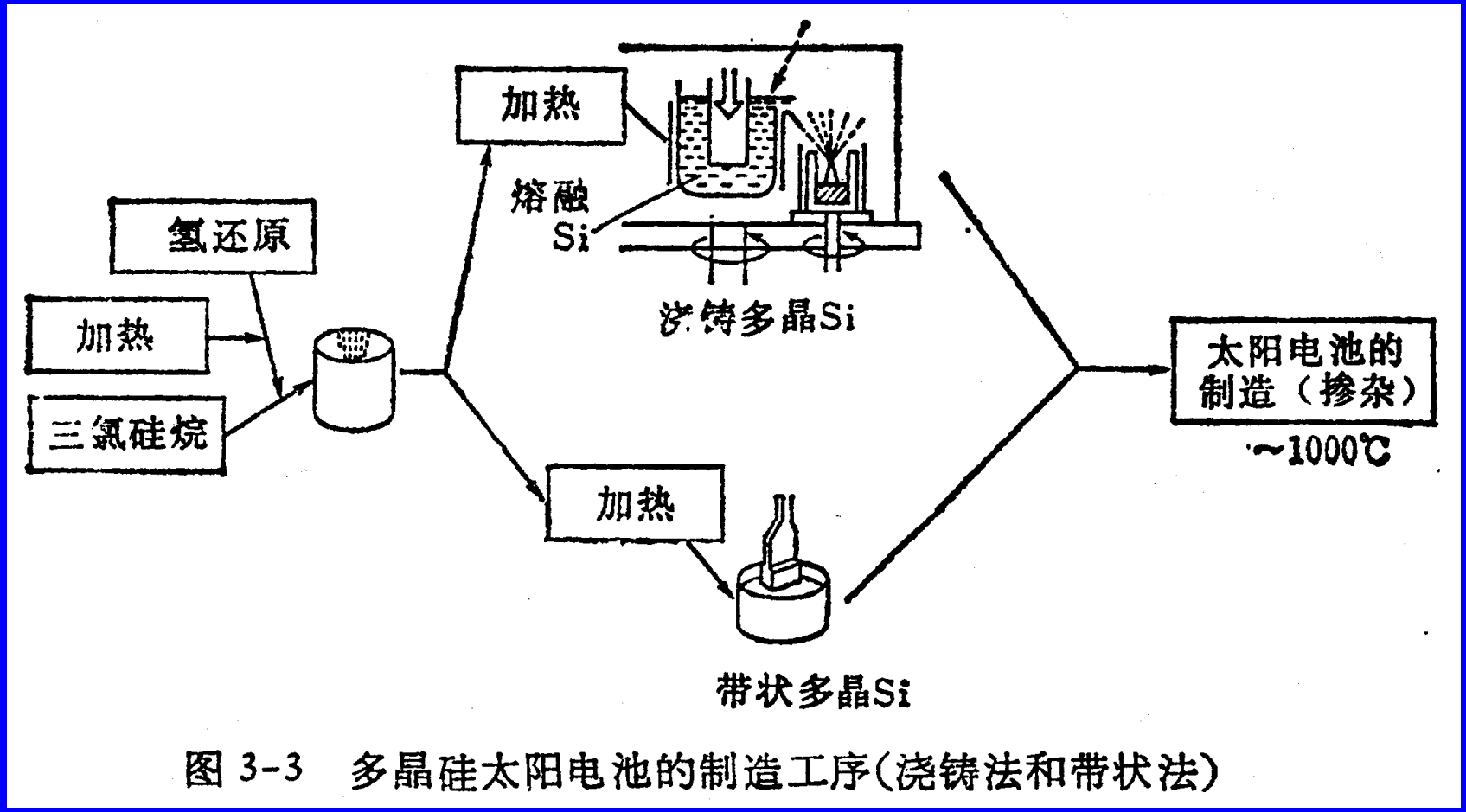
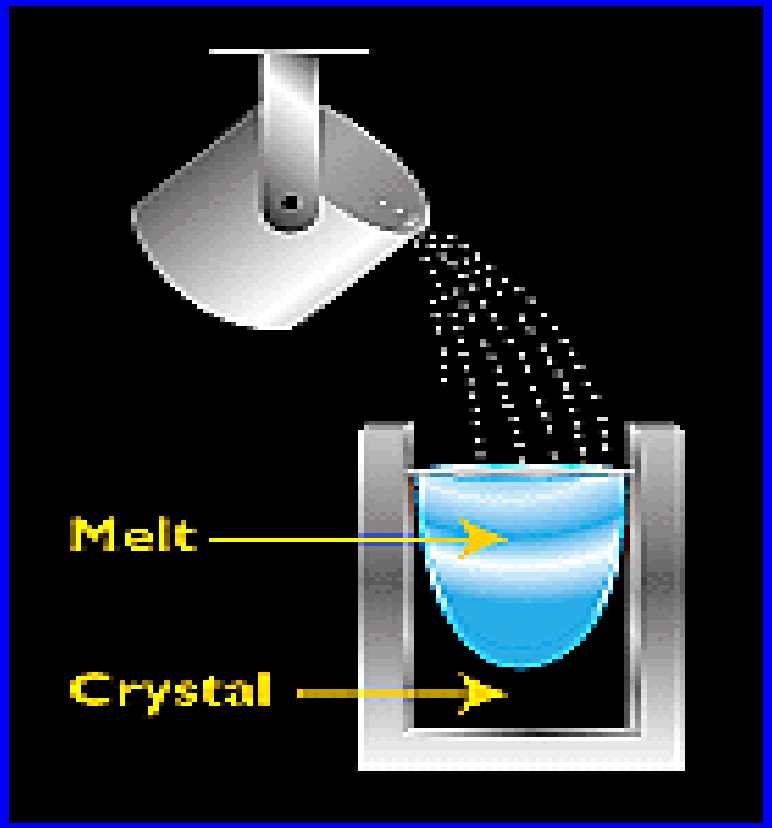


图 3-3　多晶硅太阳电池的制造工序(浇铸法和带状法)

通常多晶硅是选用太阳能电池级以上纯度的硅料，经过浇铸或晶带法得到。其电池的制造工艺基本上与单晶硅太阳能电池类似。

浇铸法

制备多晶硅材料有许多方法，其中最常用的就是浇铸法。它是把硅的溶液直接浇铸在坩埚模具中并缓慢冷却固化成多晶硅锭的方法。



The most popular method for making commercial semicrystalline silicon is casting, in which molten silicon is poured directly into a mold and allowed to solidify into an ingot.

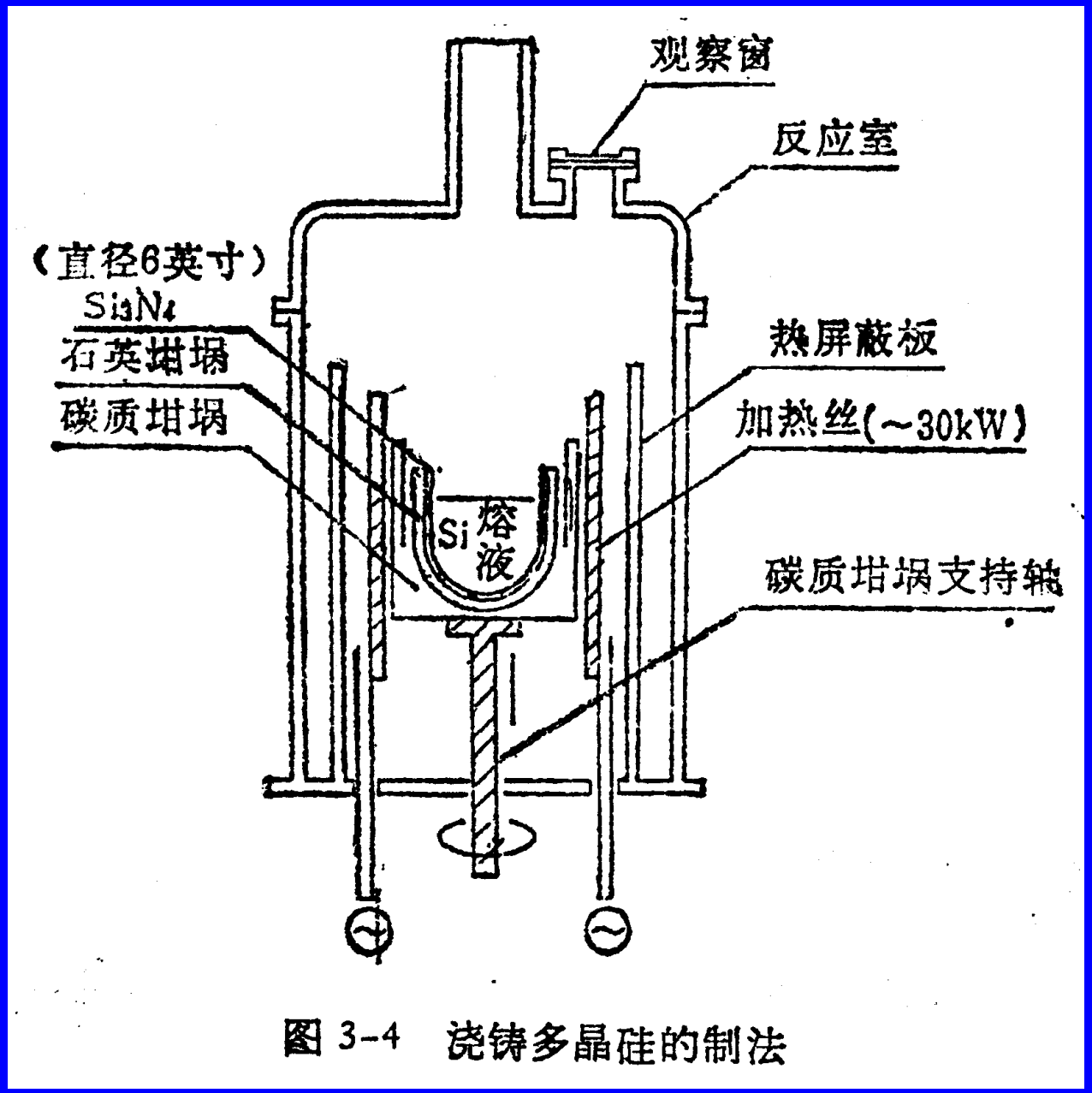


图 3-4　浇铸多晶硅的制法

左图是浇铸法制备多晶硅的装置中上坩埚其坩埚中的硅溶液从其上方开始，同坩埚相同一起冷却，便形成了与坩埚相同形状的多晶硅锭。制出的直径为6英寸的多晶硅锭，再经过与单晶硅电池一样的制备过程，就能用它制出多晶硅太阳能电池。现在制得边长为9.4cm的正方形太阳能电池，其效率为10.1%。

晶带法

晶带法是从硅溶液直接获得制造太阳能电池所需的片状多晶硅的方法。因为无需象单晶硅或浇铸法得到的多晶硅那样把硅锭切成片，所以它能有效地利用原材料。而且太阳能电池的制造过程也变的简单。

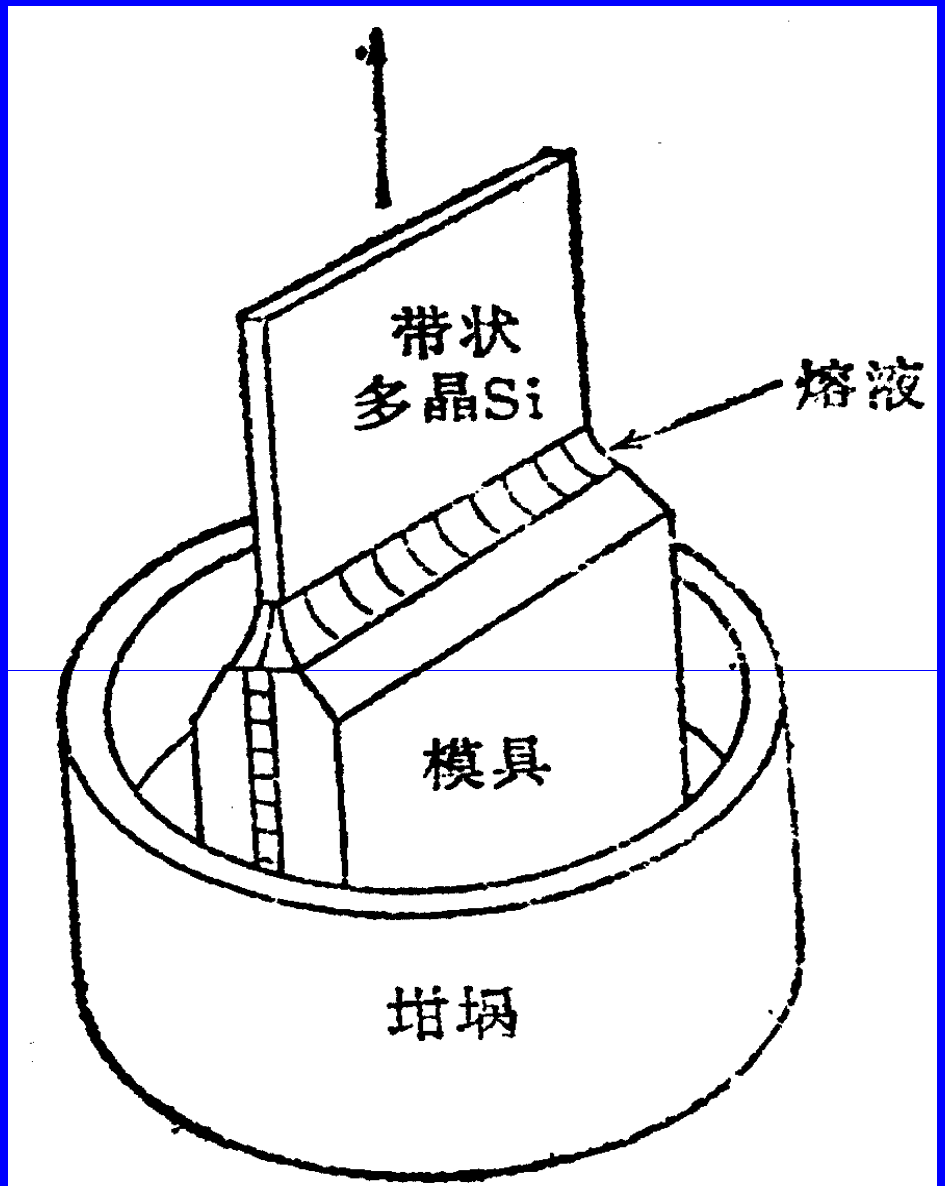


图 3-5　带状多晶硅的制法

现已开发了多种制备多晶硅晶带的方法。左图是其中的一种，叫定边喂膜法的原理图。它是通过垂直放置在盛装硅溶液的坩埚内的模具拉出带状的多晶硅。这种方法能以每分钟2厘米左右的速度制出宽度为10厘米大小的晶带。然后用激光把得到的带状多晶硅切割成适当的大小，再用与单晶硅电池同样的工序做成太阳能电池，带状多晶硅太阳能电池的转换效率为7-14%，目前比浇铸法制备的电池还落后一步。

除了上面介绍的定边喂膜法外，下面两种也是制备片状多晶硅膜的技术方法。

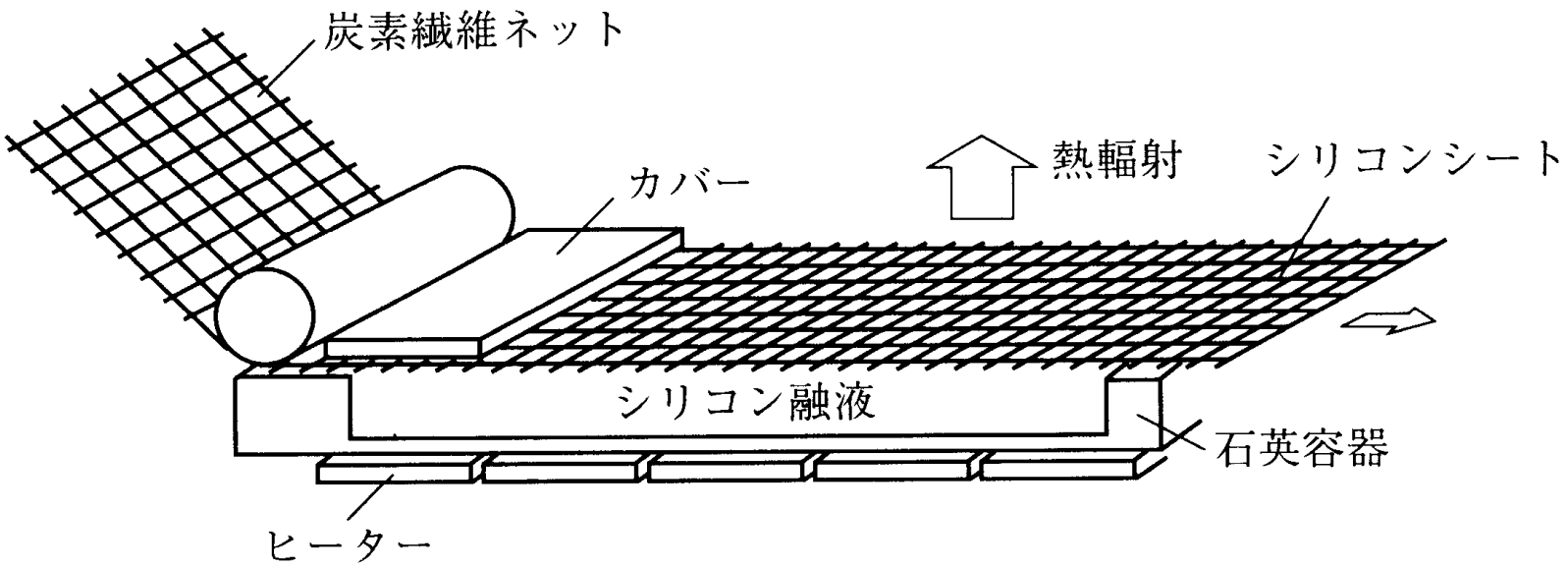


図 4.30　S-Web 法の原理図

S-web(Supported Web)法是利用碳纤维网作为基板，在其上得到多晶硅膜。利用这种方法可以以1000cm²/min的速度制膜，得到的电池转换效率达12%左右。

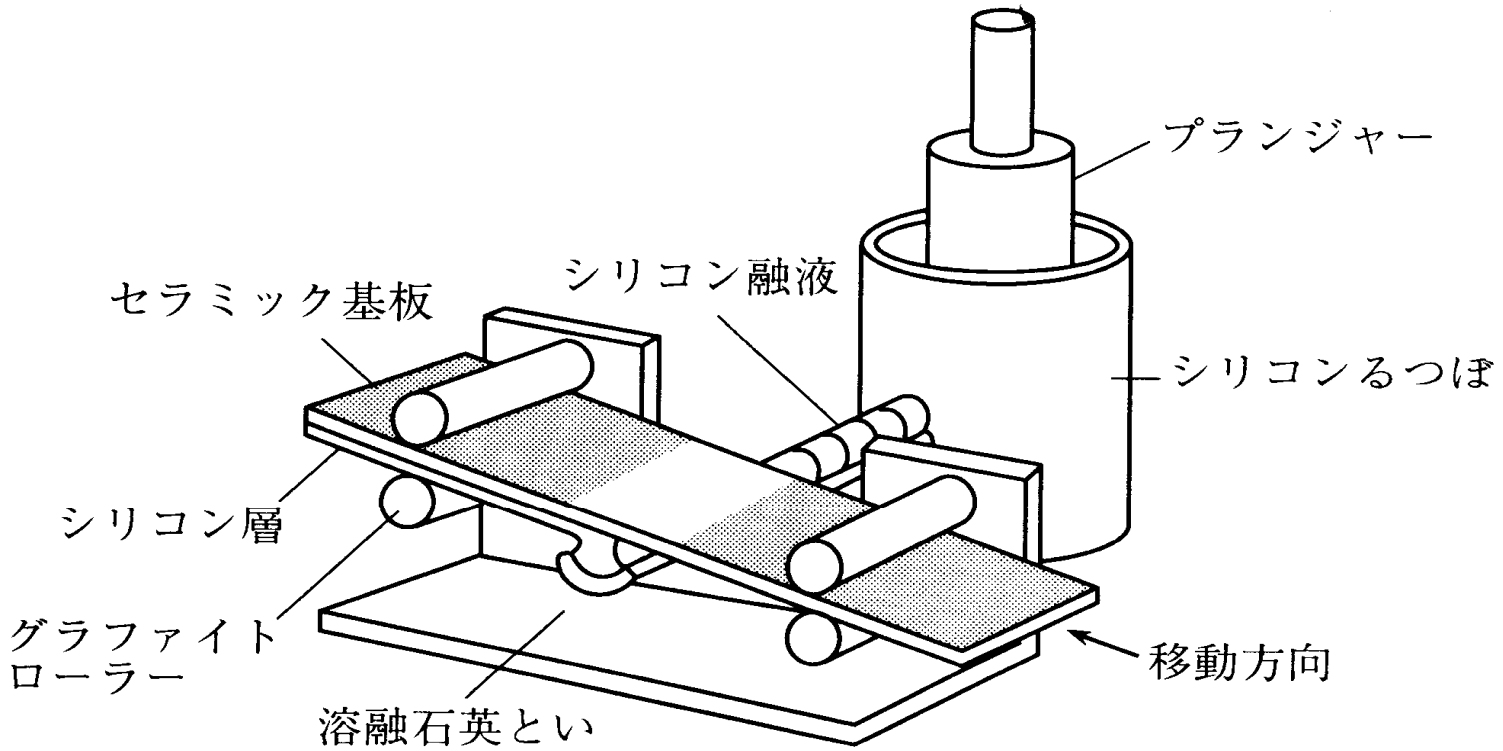


図 4.31　SCIM 法によるシリコン膜のセラミック基板への成長模式図

SCIM(silicon coating by inverted meniscus)法是把陶瓷作为基板，可以得到0.3mm厚的多晶硅膜，电池的转换效率可超过10%。

3、*多晶硅太阳能电池的构造与特性*

多晶硅太阳能电池的构造基本上与单晶硅电池类似，下面仅给出其中一种结构的示意图。

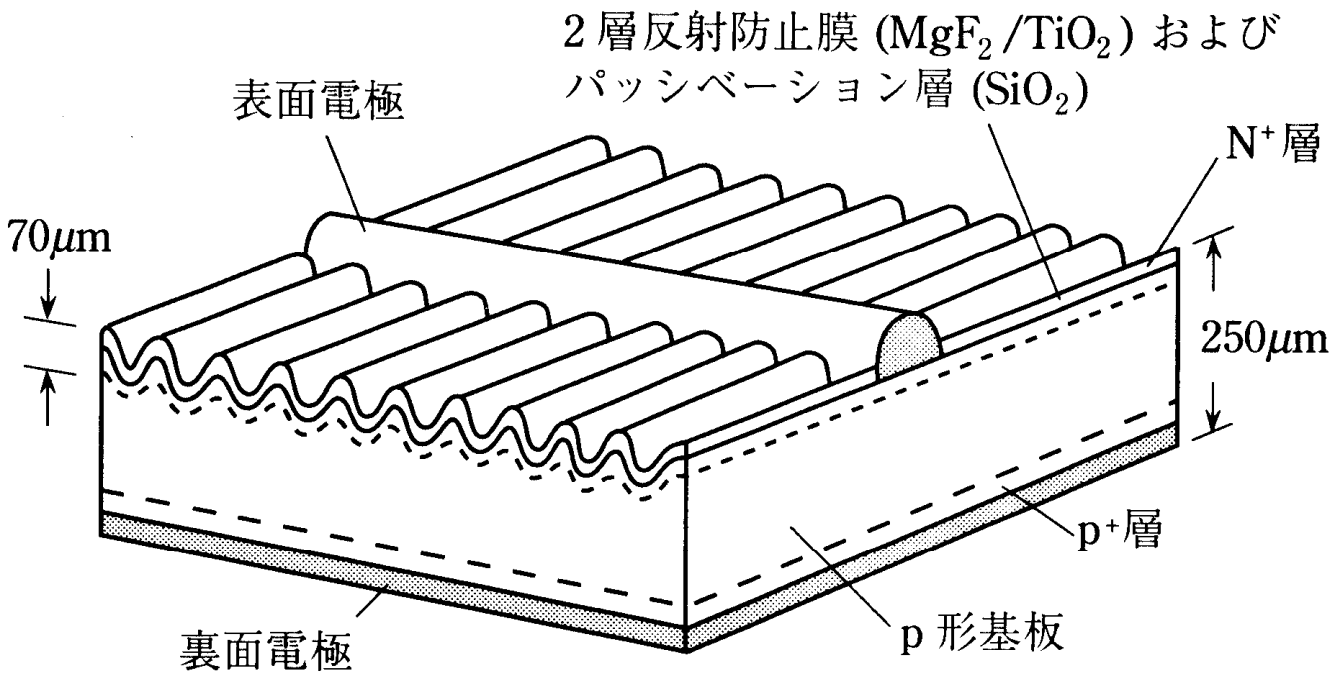
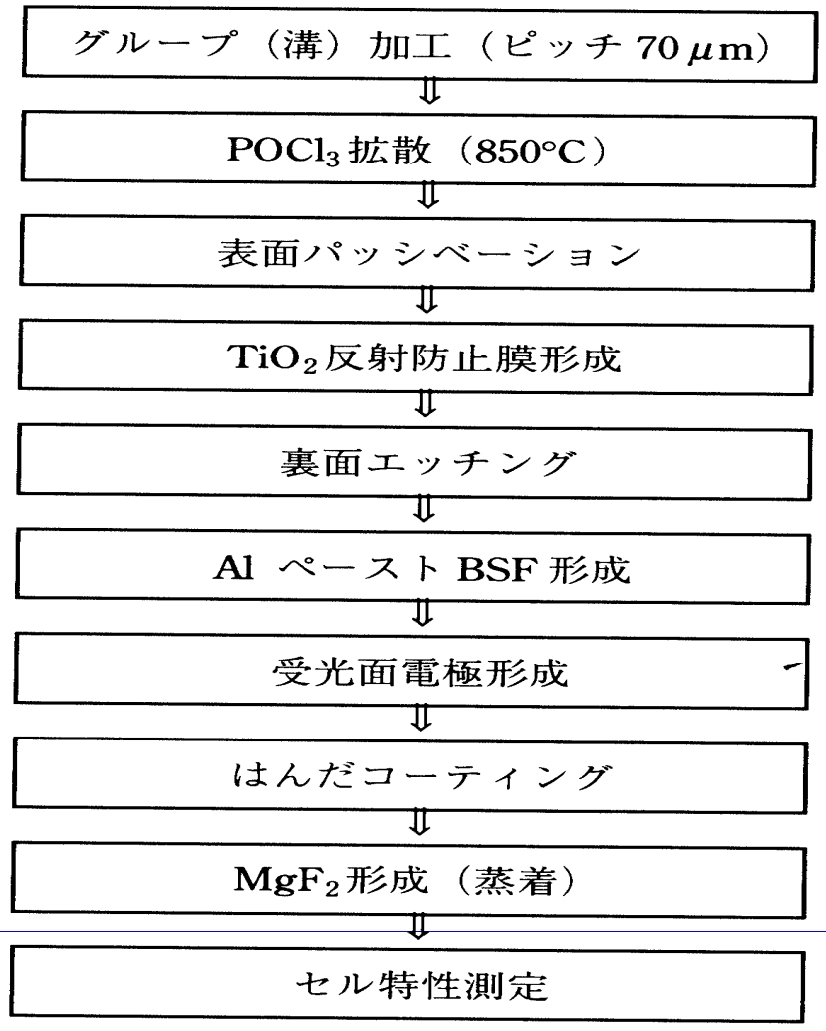


図 4.38　機械的 V 溝構造セルの模式図

表 4.5　多結晶シリコン太陽電池の出力特性

	素子構造	開放端電圧 (mV)	短絡光電流 (mA/cm^2)	曲線率 (%)	変換効率 (%)	受光面積 (cm^2)
厚膜	機械的 V 溝構造	601	36.5	77.8	17.1	100
	3 電極	611	35.4	75.9	16.4	100
	BSNSC	611	35.4	75.9	16.4	225
	キャストリボン	596	37.4	75.4	16.8	100
薄膜	セラミック基板	593	32.4	74.0	14.2	0.98
	金属級 Si 基板	608	30.0	781	14.2	100



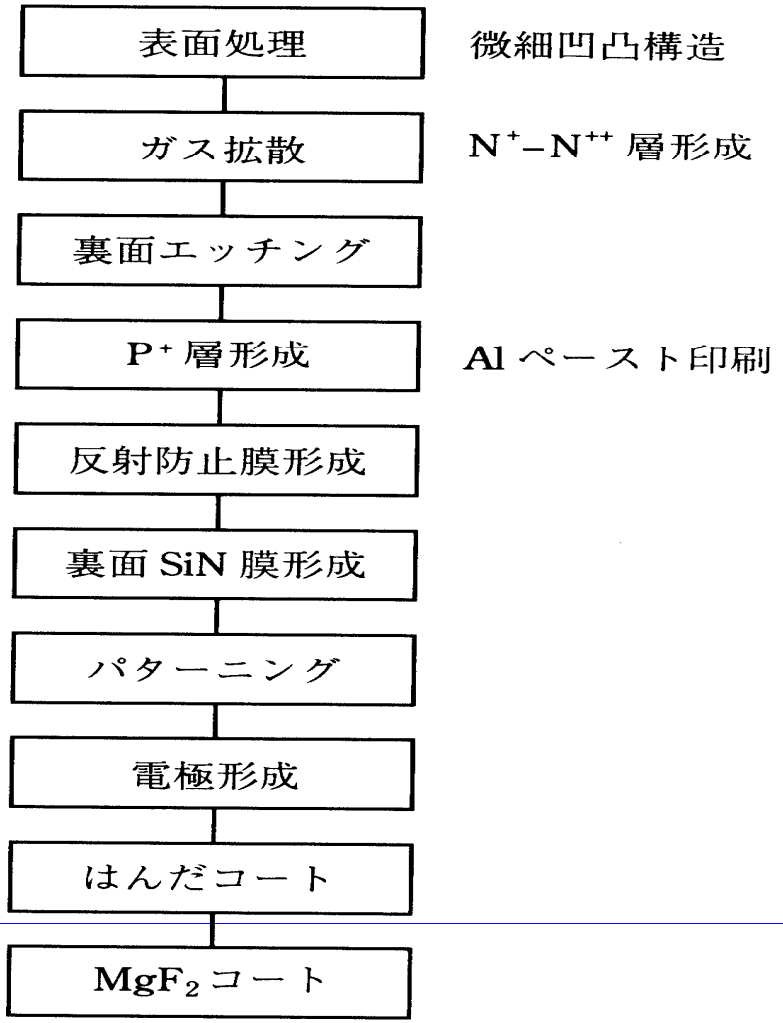


図 4.41 代表的な厚膜多結晶シリコン太陽電池の作製プロセス
（a）機械的 V 溝をもつ太陽電池
（b）微細テクスチャ＋両面窒素化膜をもつ太陽電池

迄今为止，多晶硅太阳能电池经过不断的努力，其能量转换效率与单晶硅太阳能电池已基本上在同一个数量级。特别是多晶硅薄膜可以制成方形，在制作太阳能电池组件时面积利用率高。

今后，在如何开发新技术以得到低价格的多晶硅材料，如何得到高效率、大面积多晶硅太阳能电池等方面还有许多工作可做。