

三、非晶硅太阳能电池

尽管单晶硅和多晶硅太阳能电池经过多年的努力已取得很大进展，特别是转换效率已超过20%，这些高效率太阳能电池在空间技术中发挥了巨大的作用。但在地面应用方面，由于价格问题的影响，长久以来一直受到限制。

太阳能电力如果要与传统电力进行竞争，其价格必须要不断地降低，而这对单晶硅太阳能电池而言是很难的，只有薄膜电池，特别是下面要介绍的非晶硅太阳能电池最有希望。因而它在整个半导体太阳能电池领域中的地位正在不断上升。从其诞生到现在，全世界以电力换算计太阳能电池的总生产量的约有1/3是非晶硅系太阳能电池，在民用方面其几乎占据了全部份额。

1、非晶态半导体

与晶态半导体材料相比，非晶态半导体材料的原子在空间排列上失去了长程有序性，但其组成原子也不是完全杂乱无章地分布的。由于受到化学键，特别是共价键的束缚，在几个原子的微小范围内，可以看到与晶体非常相似的结构特征。所以，一般将非晶态材料的结构描述为：“长程无序，短程有序”。

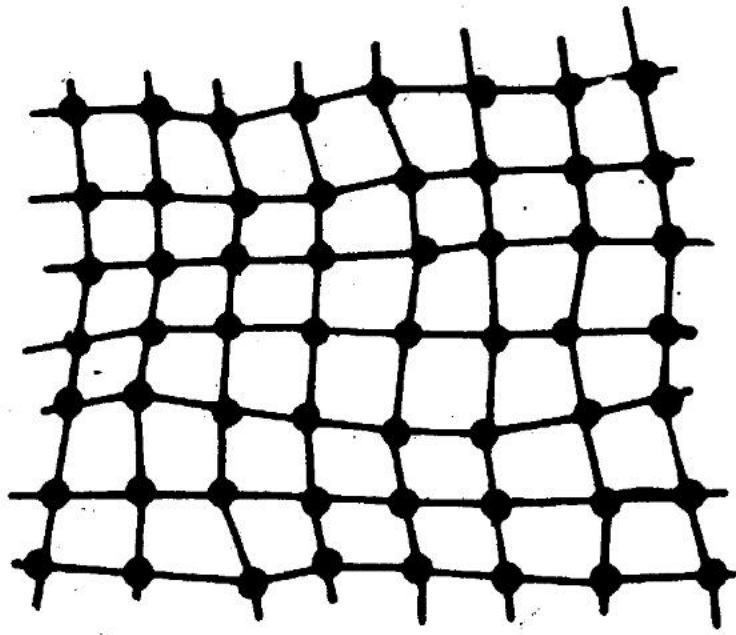
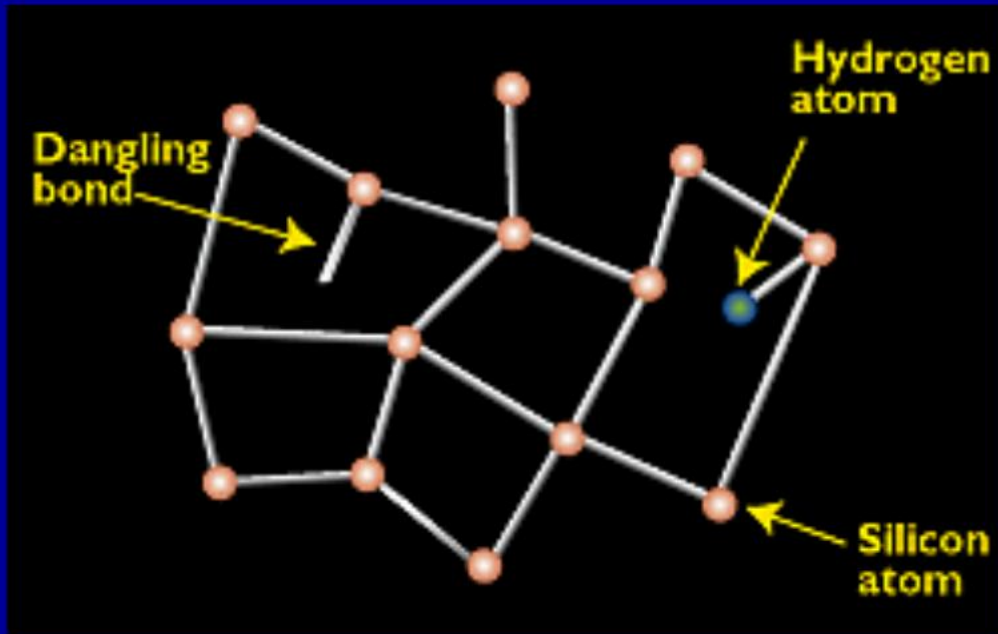


图 13-2 CRN 模型示意图

用来描述非晶硅的结构模型很多，左面给出了其中的一种，即连续无规网络模型的示意图。可以看出，在任一原子周围，仍有四个原子与其键合，只是键角和键长发生了变化，因此在较大范围内，非晶硅就不存在原子的周期性排列。



在非晶硅材料中，还包含有大量的悬挂键、空位等缺陷，因而其有很高的缺陷态密度，它们提供了电子和空穴复合的场所，所以，一般说，非晶硅是不适于做电子器件的。

1975年，研究人员通过辉光放电技术分解硅烷，得到的非晶硅薄膜中含有一定量的氢，使得许多悬挂键被氢化，大大降低了材料的缺陷态密度，并且成功地实现了对非晶硅材料的p型和n型掺杂。

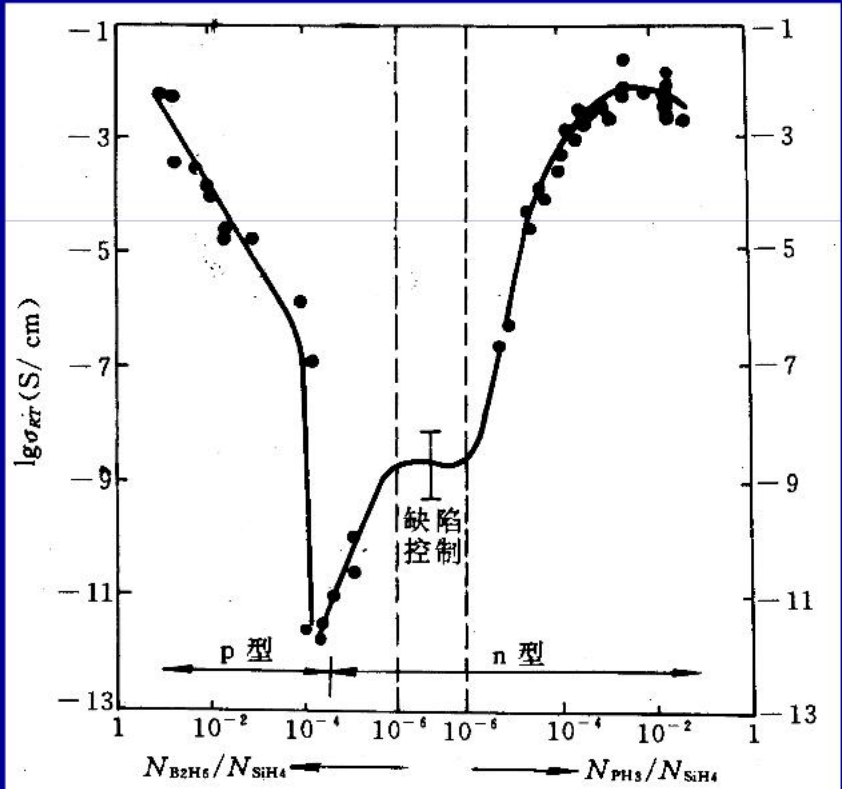


图 13-15 非晶硅室温电导率随掺杂浓度的变化

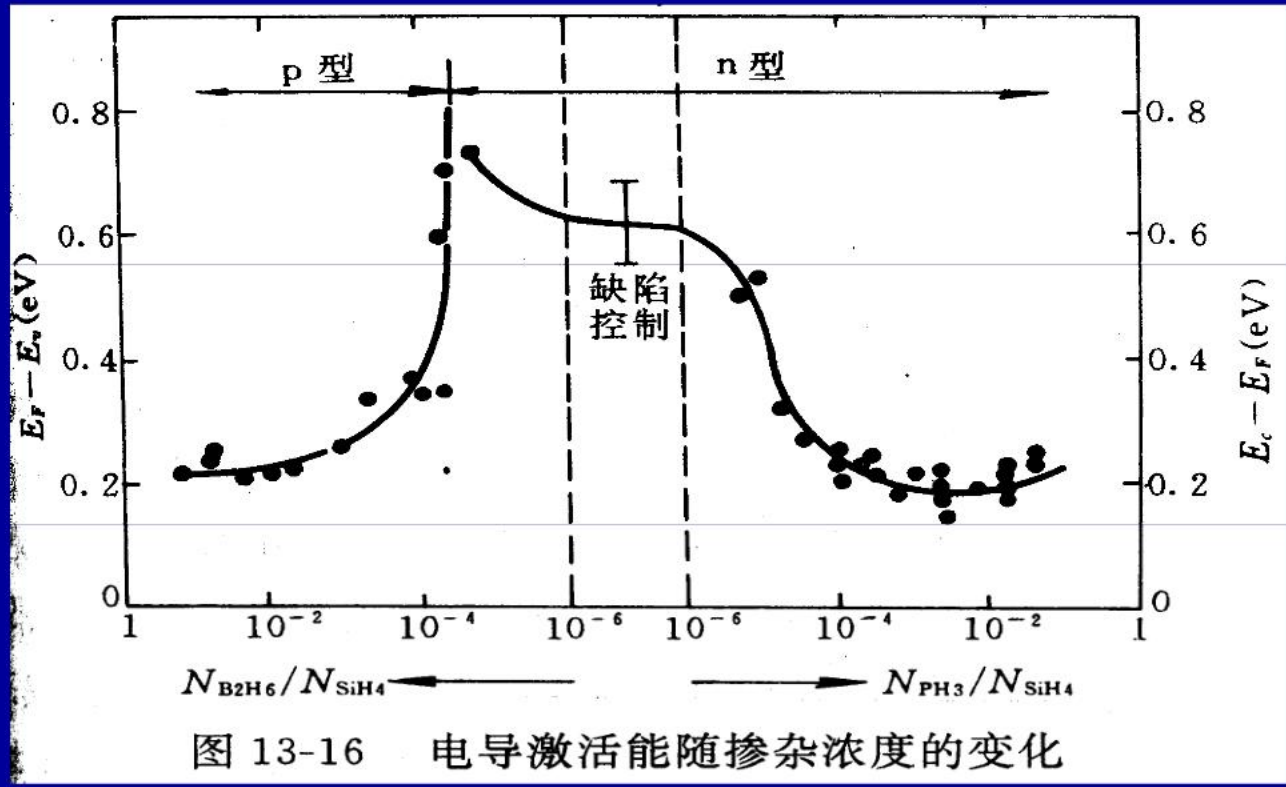


图 13-16 电导激活能随掺杂浓度的变化

电导激活能的变化说明了材料的费米能级随着掺杂浓度的变化而被调制，表明确实可以对非晶硅进行掺杂以控制它的导电类型和导电能力。

2、非晶硅太阳能电池的特点及发展历史

It wasn't until 1974 that researchers began to realize that amorphous silicon could be used in PV devices by properly controlling the conditions under which it was deposited and by carefully modifying its composition. Today, amorphous silicon is commonly used for solar-powered consumer devices that have low power requirements (e.g., wrist watches and calculators).

非晶硅太阳能电池的特点

非晶硅太阳能电池之所以受到人们关注和重视，是因为它具有以下优点：

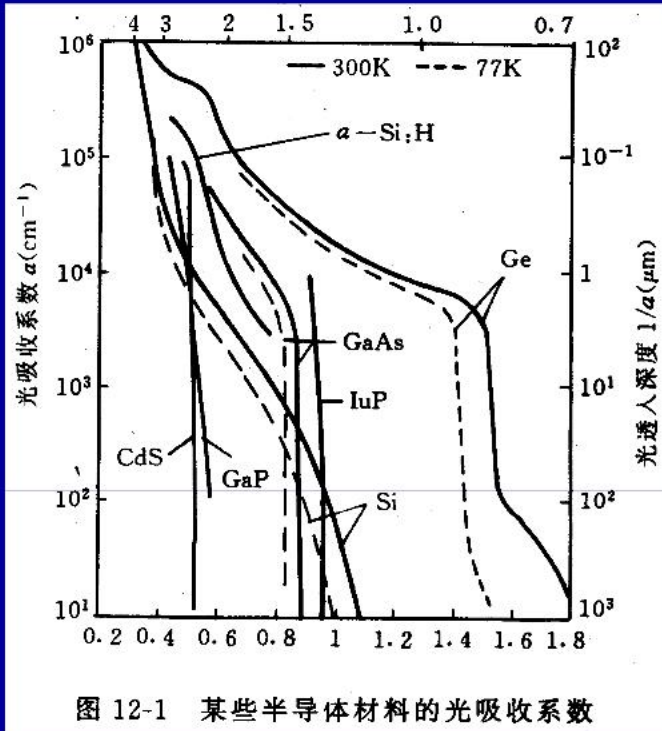


图 12-1 某些半导体材料的光吸收系数

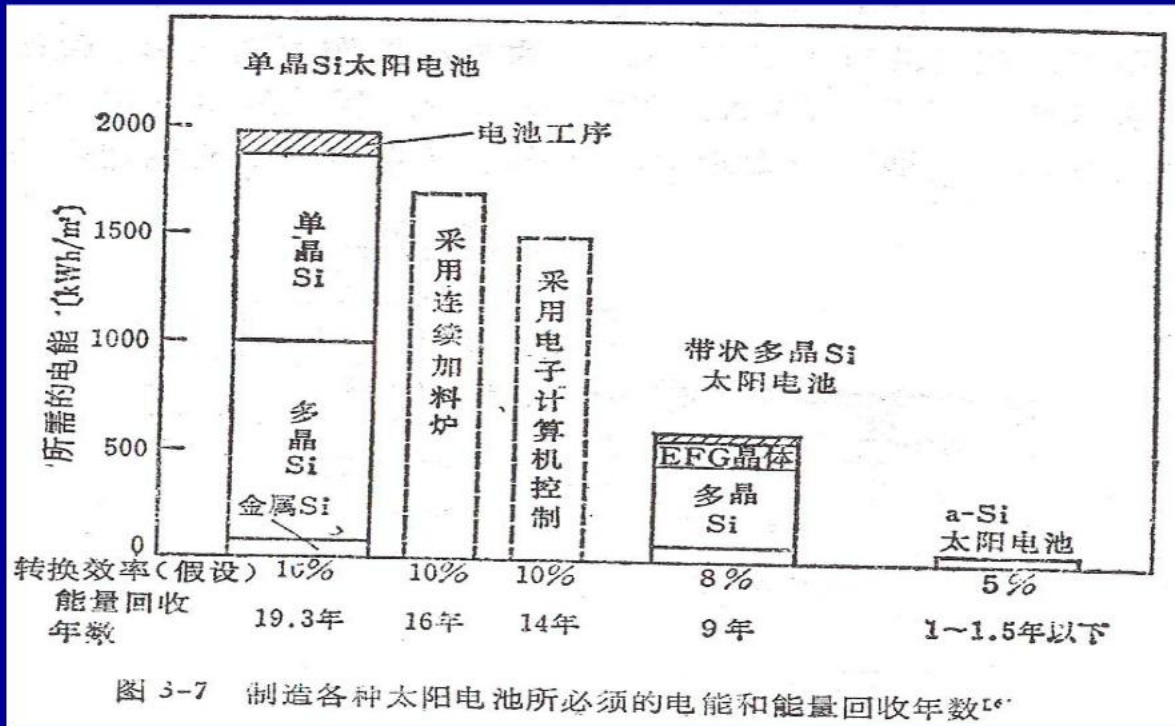
1、非晶硅具有较高的光吸收系数。特别是在 0.3-0.7 μm 的可见光波段，它的吸收系数比单晶硅要高出一个数量级。因而它比单晶硅对太阳辐射的吸收效率要高 40 倍左右，用很薄的非晶硅膜（约 1 μm 厚）就能吸收 90% 有用的太阳能。这是非晶硅材料最重要的特点，也是它能够成为低价格太阳能电池的最主要因素。

2、非晶硅的禁带宽度比单晶硅大，随制备条件的不同约在1.5-2.0eV的范围内变化，这样制成的非晶硅太阳能电池的开路电压高。

3、制备非晶硅的工艺和设备简单，淀积温度低，时间短，适于大批生产。

4、由于非晶硅没有晶体所要求的周期性原子排列，可以不考虑制备晶体所必须考虑的材料与衬底间的晶格失配问题。因而它几乎可以淀积在任何衬底上，包括廉价的玻璃衬底，并且易于实现大面积化。

5、制备非晶硅太阳能电池能耗少，约100千瓦小时，能耗的回收年数比单晶硅电池短得多。



非晶硅太阳能电池的发展历史

自1974年人们得到可掺杂的非晶硅薄膜后，就意识到它在太阳能电池上的应用前景，开始了对非晶硅太阳能电池的研究工作。

1976年：RCA公司的Carlson报道了他所制备的非晶硅太阳能电池，采用了金属-半导体和p-i-n两种器件结构，当时的转换效率不到1%。

1977年：Carlson将非晶硅太阳能电池的转换效率提高到5.5%。

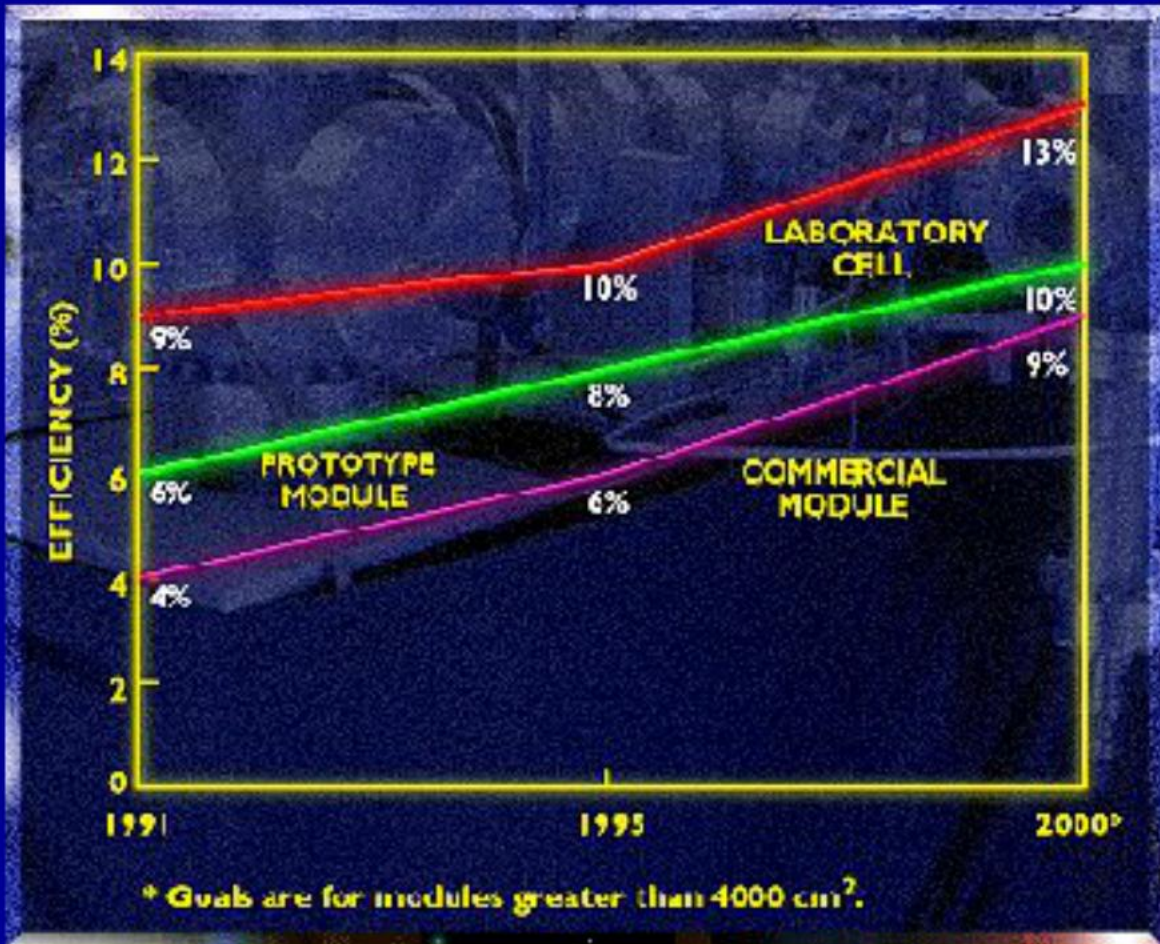
1978年：集成型非晶硅太阳能电池在日本问世。

1980年：ECD公司作成了转换效率达6.3%的非晶硅太阳能电池，采用的是金属-绝缘体-半导体（MIS）结构；同年，日本三洋公司向市场推出了装有面积为5平方厘米非晶硅太阳能电池的袖珍计算器。

1981年：开始了非晶硅及其合金组成的叠层太阳能电池的研究。

1982年：市场上开始出现装有非晶硅太阳能电池的手表，充电器、收音机等商品。

1984年：开始有作为独立电源用的非晶硅太阳能电池组合板。



3、非晶硅薄膜的制备

非晶硅薄膜的制备技术有很多，包括电子束蒸发、反应溅射、低压化学气相淀积(LPCVD)、辉光放电等离子体化学气相淀积以及光化学气相淀积和电子回旋共振等离子体化学气相淀积技术等。其中最常用的是辉光放电等离子体化学气相淀积方法。下面我们将作一简单介绍。

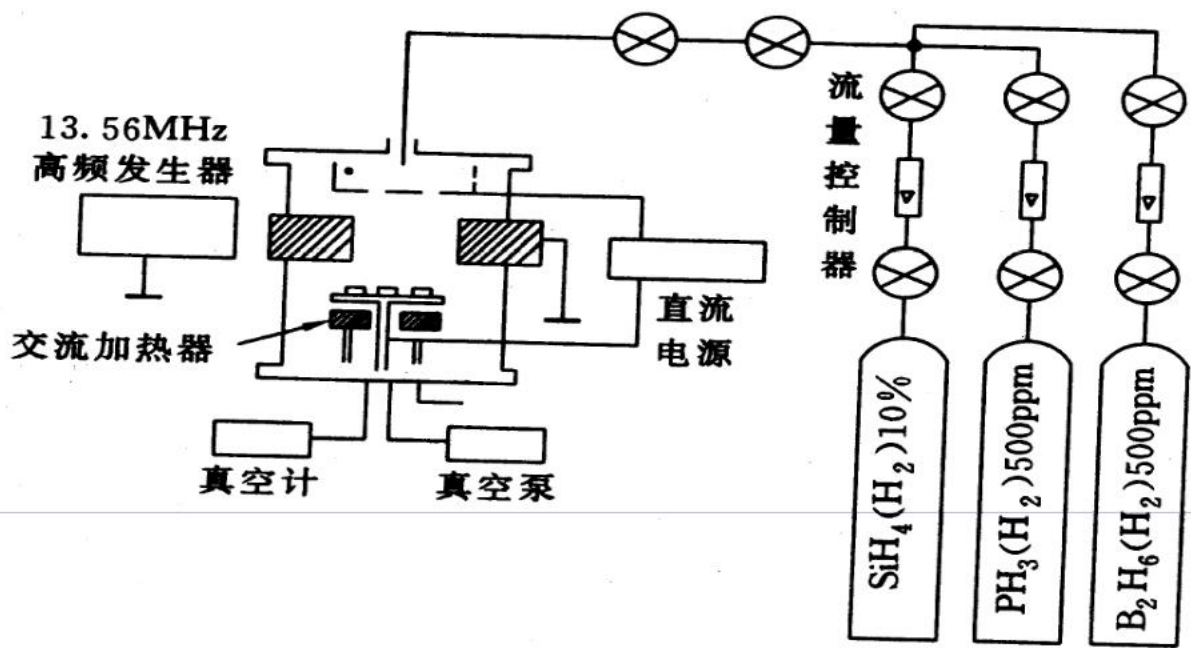


图 12-30 一种典型的辉光放电沉积 a-Si 膜的实验装置

典型的辉光放电沉积非晶硅的装置包含反应腔系统，真空抽气系统和反应气体流量控制系统。

反应腔内抽上真空，充入氢气或氩气稀释的硅烷气体，直流或高频电源用电容或电感耦合的方式加在反应腔内的电极上，腔内气体在电源作用下电离分解，形成辉光的等离子体。非晶硅薄膜就淀积在加热的衬底上，一般衬底温度在250-500度之间。若在反应气体中加入适当比例的 PH_3 或 B_2H_6 气体，便可以得到n型或p型的掺杂非晶硅薄膜。

非晶硅薄膜的光电性质强烈依赖于制备的工艺参数，如气压、衬底温度、气体流量，电源功率等条件，只有严格控制好工艺条件，才能得到质量良好的非晶硅膜。

利用单反应腔来制备非晶硅太阳能电池时，由于要连续淀积不同掺杂原子的p层和n层，这样，反应腔内壁和电极上残存的杂质很难避免不掺入所制造的太阳能电池中，造成交叉沾污，得到的太阳能电池的重复性和性能都不好。

为了避免这种情况，研究者发展了一种多反应腔装置，非晶硅太阳能电池的 p、I、n各层分别在专用的反应腔内沉积，因此没有残存杂质的污染，能很好地重复制造出高效率非晶硅太阳能电池。并且，这种装置适宜批量生产，因而目前生产的非晶硅电池基本上采用这种装置。

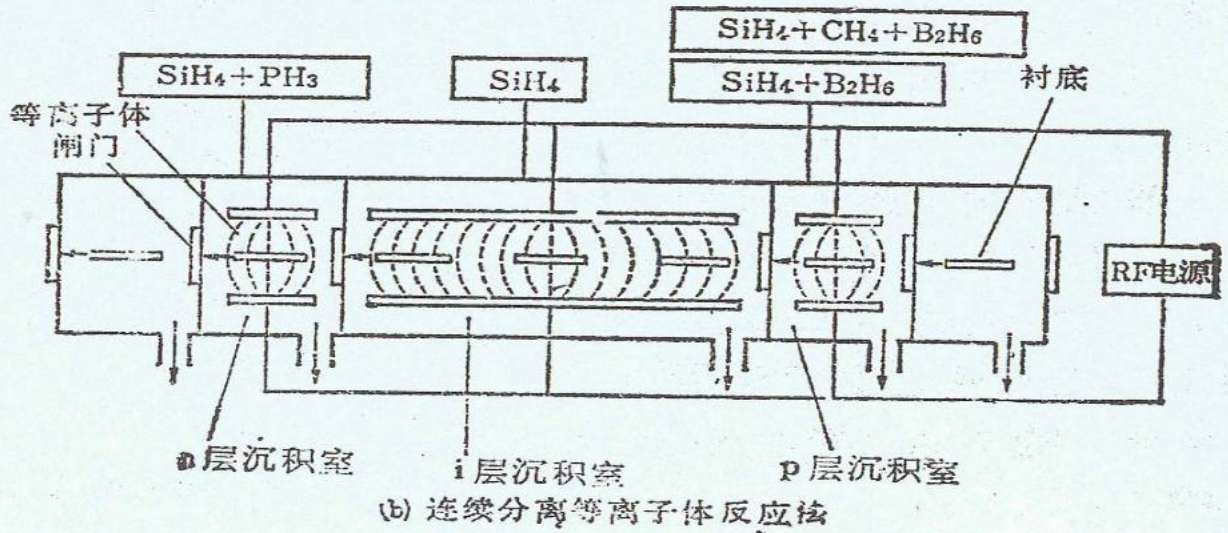
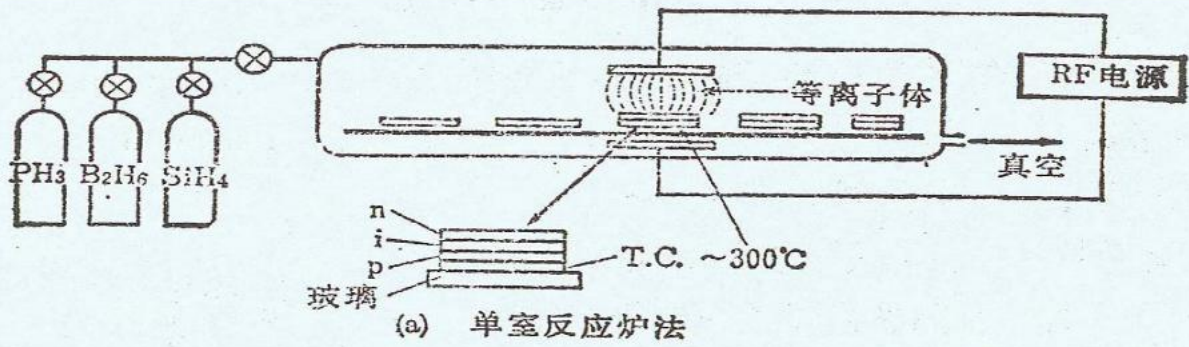


图 3-6 非晶硅太阳能电池的制法



Hot-wire deposition promises to improve the efficiency and stability of amorphous silicon devices.

4、非晶硅太阳能电池的结构

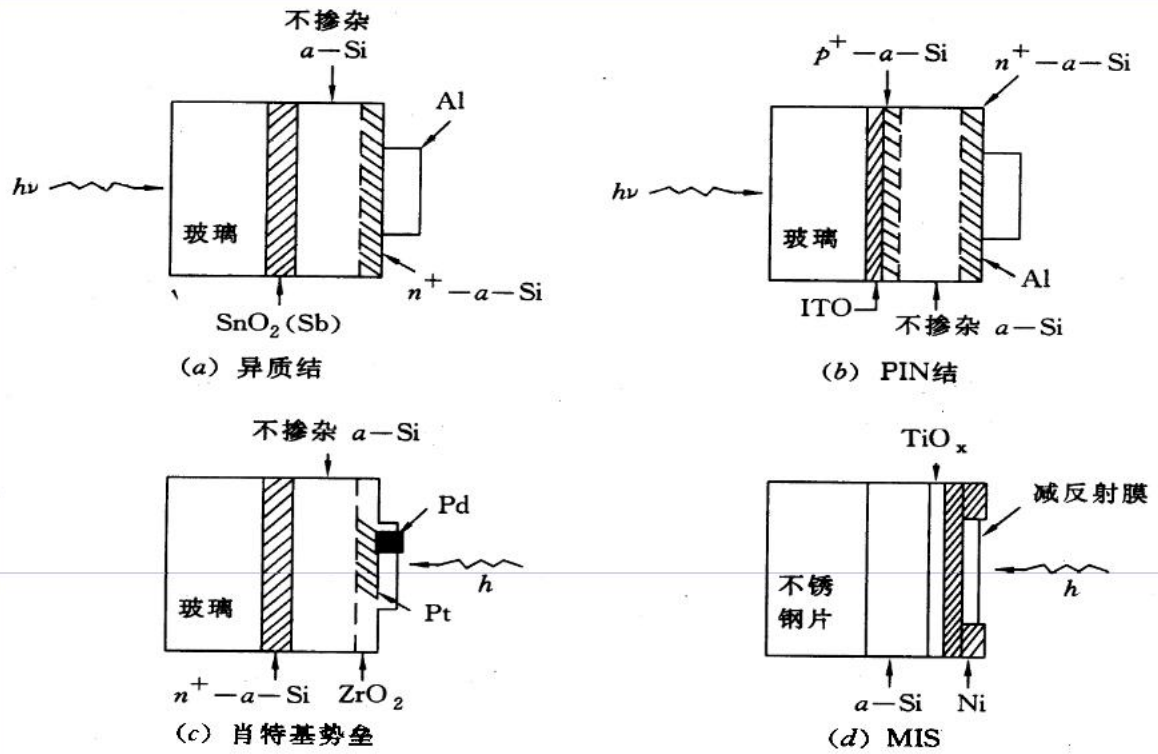
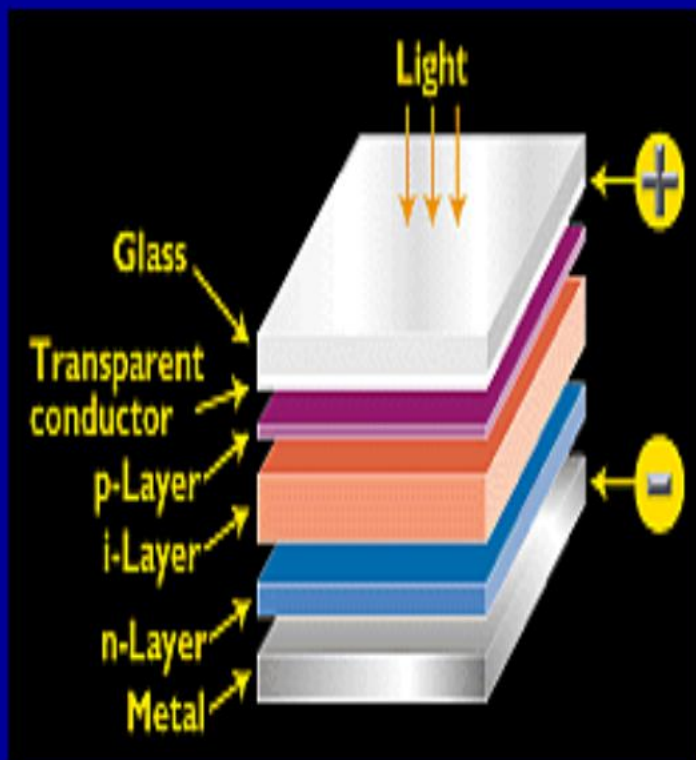


图 12-31 四种 a-Si 太阳能电池结构

非晶硅太阳能电池的结构最常采用的是p-i-n结构，而不是单晶硅太阳能电池的p-n结构。这是因为：轻掺杂的非晶硅的费米能级移动较小，如果用两边都是轻掺杂的或一边是轻掺杂的另一边用重掺杂的材料，则能带弯曲较小，电池的开路电压受到限制；如果直接用重掺杂的p⁺和n⁺材料形成p⁺-n⁺结，那么，由于重掺杂非晶硅材料中缺陷态密度较高，少子寿命低，电池的性能会很差。因此，通常在两个重掺杂层当中淀积一层未掺杂的非晶硅层作为有源集电区。

单结非晶硅同质结电池



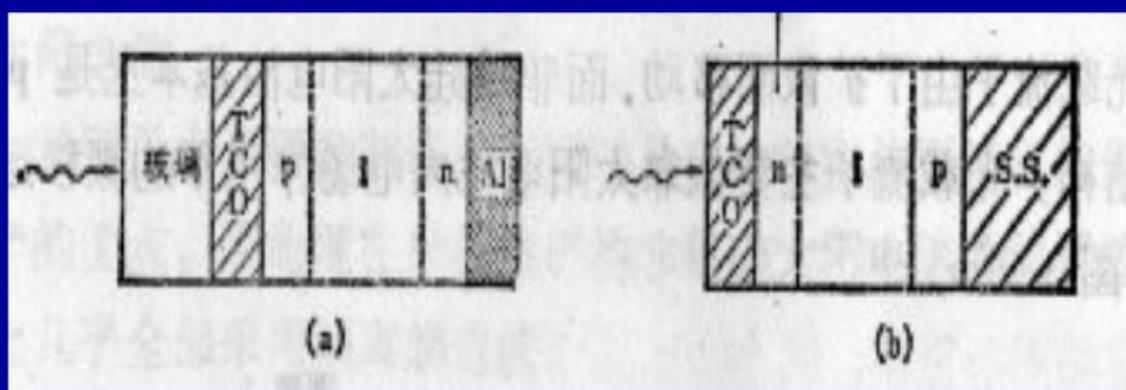
The typical amorphous silicon cell employs a p-i-n design, in which an intrinsic layer is sandwiched between a p layer and an n layer.

the cells are designed to have an ultrathin (0.008-micron) p-type top layer; a thicker (0.5- to 1-micron) intrinsic (middle) layer; and a very thin (0.02-micron) n-type bottom layer.

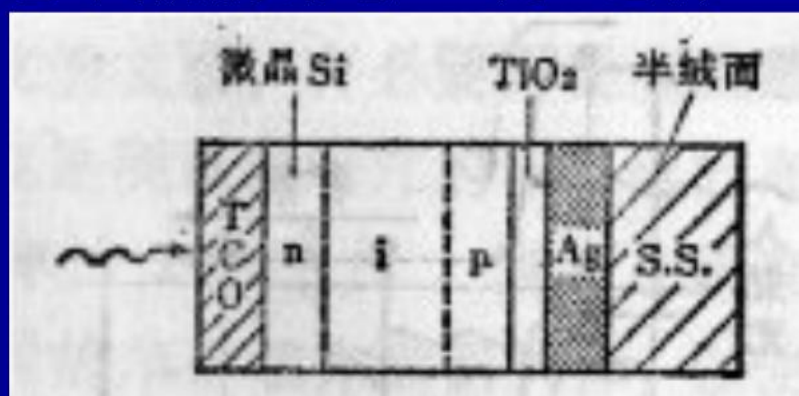
非晶硅太阳能电池内光生载流子主要产生于未掺杂的i层，与晶态硅太阳能电池中载流子主要由于扩散而移动不同，在非晶硅太阳能电池中，光生载流子主要依靠太阳能电池内电场作用做漂移运动。

在非晶硅太阳能电池中，顶层的重掺杂层的厚度很薄几乎是半透明的，可以使入射光最大限度地进入未掺杂层并产生自由的光生电子和空穴。而较高的内建电场也基本上从这里展开，使光生载流子产生后立即被扫向n⁺侧和p⁺侧。

由于未掺杂的非晶硅实际上是弱n型材料，因此，在淀积有源集电区时适当加入痕量硼，使其成为费米能级居中的i型，有助于提高太阳能电池的性能。因而在实际制备过程中，常常将淀积次序安排为p-i-n，以利用淀积p层时的硼对有源集电区进行自然掺杂。这一淀积顺序决定了透明导电衬底电池总是p⁺层迎光，而不透明衬底电池总是n⁺层迎光。



在单结非晶硅太阳能电池中，利用微晶硅来做掺杂层的电池结构也是较为常用的一种。微晶硅有较高的掺杂效率，在同样的掺杂水平下，其费米能级远离带隙中央的程度比非晶硅高。另一方面，微晶硅的带隙不会因为掺杂而有明显的降低，因此用微晶硅做太阳能电池的接触层，既可减小串联电阻，也可增加开路电压，是理想的 n^+ 或 p^+ 材料。



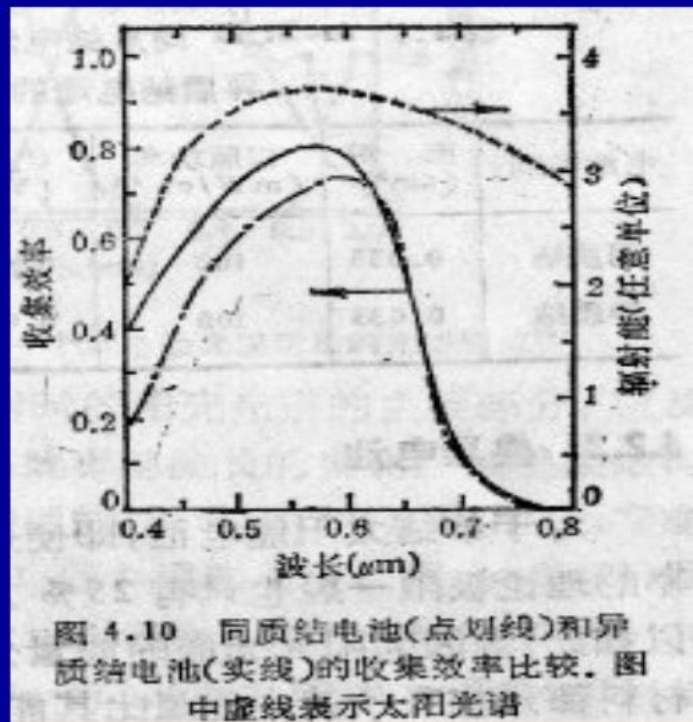
单结非晶硅异质结电池

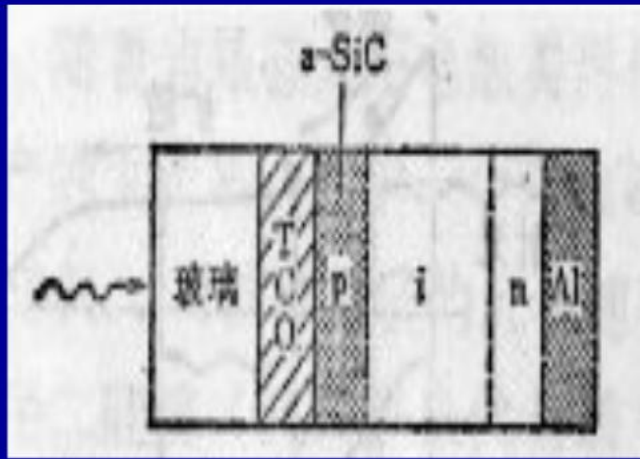
非晶硅太阳能电池内光生载流子的生成主要在i层，入射光在到达i层之前，一部分被掺杂层所吸收。因为对于非晶硅材料，掺杂将会使材料带隙降低，造成对太阳光谱中的短波部分的吸收系数变大，研究表明，即使掺杂层厚度仅有10nm，仍会将入射光的20%左右吸收掉。从而削弱了电池对短波长光的响应，限制了短路电流的大小。

为了减少入射方向掺杂层对光的吸收以使到达i层的光增加的目的，人们提出了单结非晶硅异质结太阳能电池结构。

所谓单结非晶硅异质结太阳能电池，是指在迎光面采用宽带隙的非晶碳化硅膜来代替带隙较窄的非晶硅做窗口的结构。

利用宽带隙的非晶碳化硅膜可以明显改善太阳能电池在短波区域的收集效率。（如图所示）



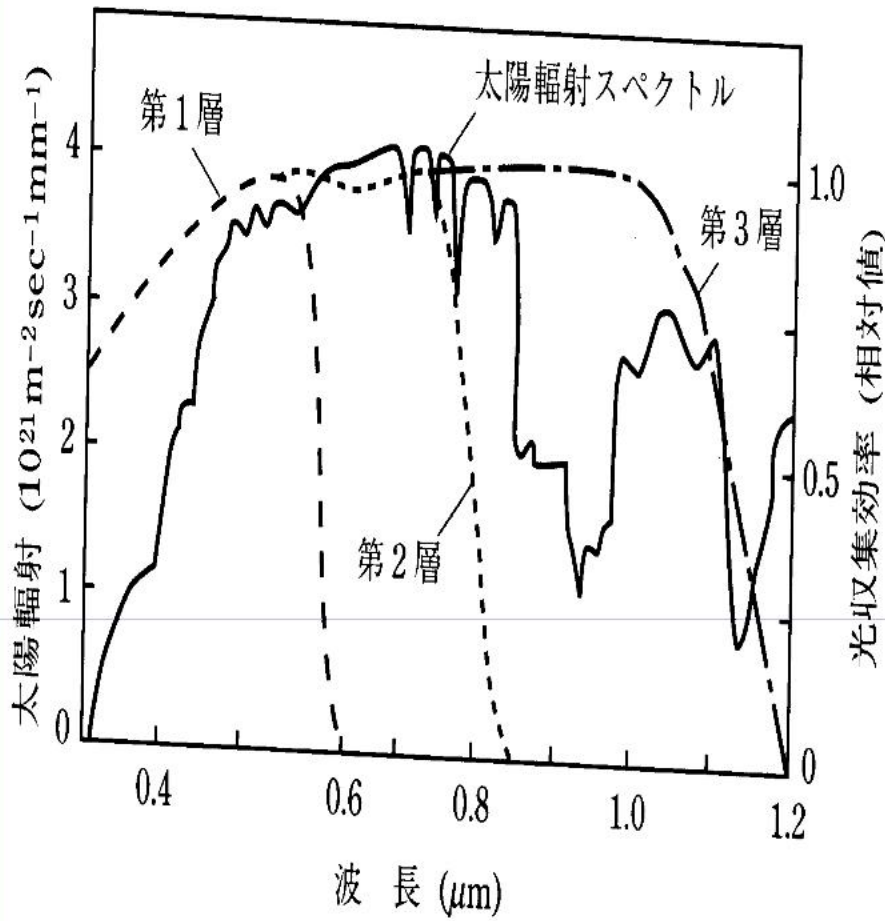


利用宽带隙材料做成异质结结构，不仅是通过窗口作用提高短路电流，还可以通过内建电势的升高提高开路电压。因为在p层中加碳，能隙变宽，p、i两层中的费米能级的相对位置被相应拉开，因而对升高内建电势也有好处。

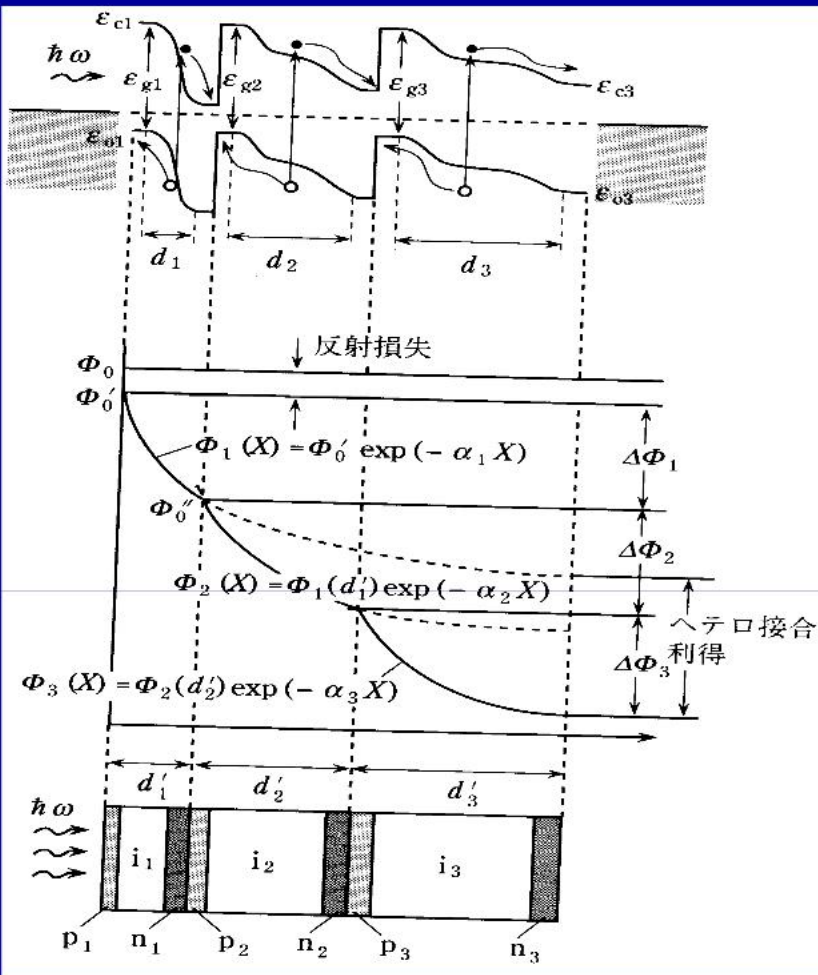
在非晶硅太阳能电池的发展过程中，转换效率的一次幅度较大的提高就是用p型的非晶碳化硅膜代替p型的非晶硅的结果。对于带隙为1.7eV左右的i层，要求p层材料的带隙最好在2.0eV左右。当非晶碳化硅膜中碳的成分比在20-30%时，就能满足这一要求，而且并没有给电池的制造工艺增加多少麻烦，而电池的性能却得到很大改善。

非晶硅叠层电池

对于单结太阳能电池，即便是用晶体材料制备的，其转换效率的理论极限一般在AM1.5的光照条件下也只有25%左右。这是因为，太阳光谱的能量分布较宽，而任何一种半导体只能吸收其中能量比自己带隙值高的光子。其余的光子不是穿过电池被背面金属吸收转变为热能，就是将能量传递给电池材料本身的原子，使材料发热。这些能量都不能通过产生光生载流子变成电能。不仅如此，这些光子产生的热效应还会升高电池工作温度而使电池性能下降。

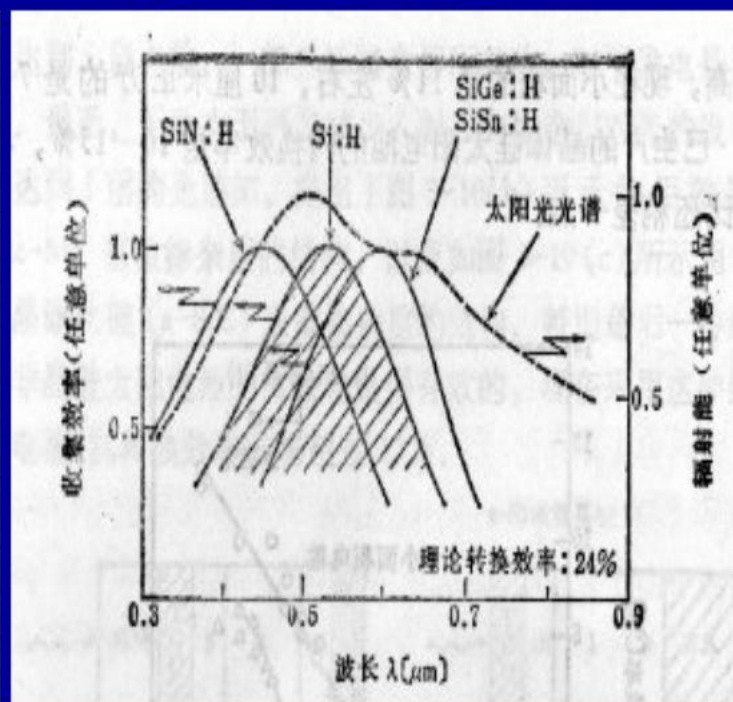
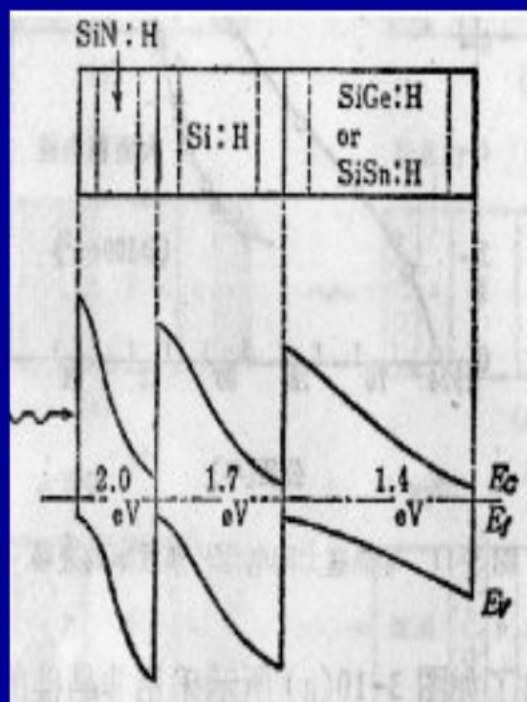


为了最大程度
的有效利用更宽
的波长范围内
的太阳光能量。
人们把太阳光
谱分成几个区
域，用能隙分
别与这些区域
有最好匹配的
材料做成电池
，使整个电池
的光谱响应接
近与太阳光光
谱，如图所示
，具有这样结
构的太阳能电池
称为叠层电池。



左面是叠层太阳能电池的结构和原理示意图。从迎光面开始，材料的带隙依次下降，即最外面的材料带隙宽，有利与吸收短波长的光，而透过长波长的光则被里层带隙较窄的材料吸收，这样可以最大限度的吸收太阳光能量，同时。由于各个子电池是串联在一起的，总的开路电压比单个电池高很多，因而有可能大幅度提高转换效率。

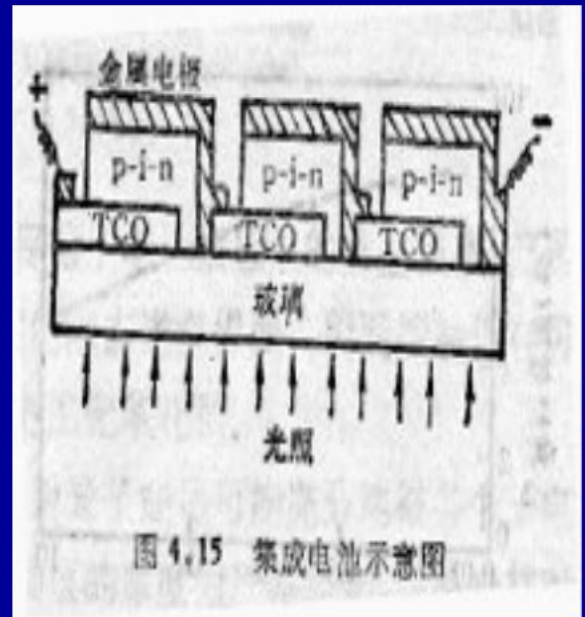
下图是一个实际的三层太阳能电池的例子，该结构是用宽带隙的非晶碳化硅薄膜为第一层，用窄带隙的非晶锗硅作为第三层，中间夹以非晶硅层。其转换效率理论上最高可达24%，基本上与单晶硅太阳能电池的理论最高值一样。



叠层电池的转换效率主要受光生电流的限制，因此，叠层电池设计和实现的关键问题是合理选择各子电池 i 层的能隙宽度和厚度，以获得最佳电流匹配，使转换效率最大。同时也要控制各个掺杂层的厚度，以减少其对入射光子的吸收，也减少光生载流子在这些缺陷密度较高的薄层中的复合损失。

集成型非晶硅太阳能电池

集成型非晶硅太阳能电池是有若干分立小电池组合而成的，类似与太阳能电池组合板。不过它与太阳能电池组合板并不完全相同，其分立电池并非完全独立，而是共用一块衬底。实际上，它们原本是一个整体，是用光刻技术将它们组合而成的大面积太阳能电池。



为什么大面积非晶太阳能电池要首先化整为零，然后再用平面工艺将它们连接起来呢？

原来，人们在研究太阳能电池的转换效率与面积之间的关系时，发现转换效率会随着面积的增大而衰减。这就是所谓的“电池尺寸效应”。引起这个效应的原因是：

- 1、电池材料的横向不均匀性引起的旁路电导随面积的增大而增大；
- 2、透明电极的横向电阻引起的串联电阻也随面积的增大而增大。

通过制成集成型太阳能电池可以有效避免这个效应的影响。对一块有确定面积的集成电池衬底，其集成度越高，单个电池的面积就越小，整个透明电极的功率损耗也就越小，但有效电池面积的损失就越大，因此，将大面积电池分割为小面积电池必存在一最佳值。

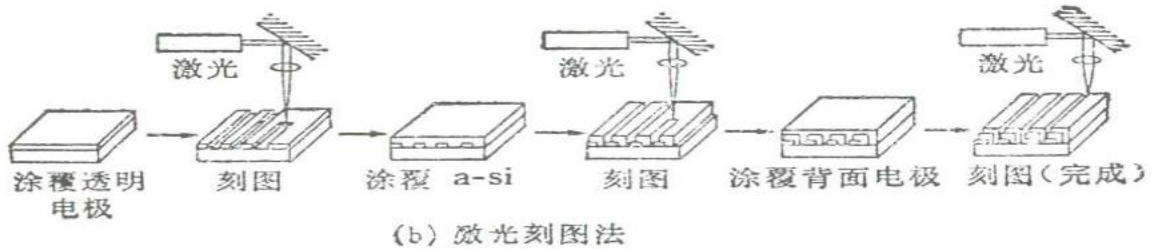
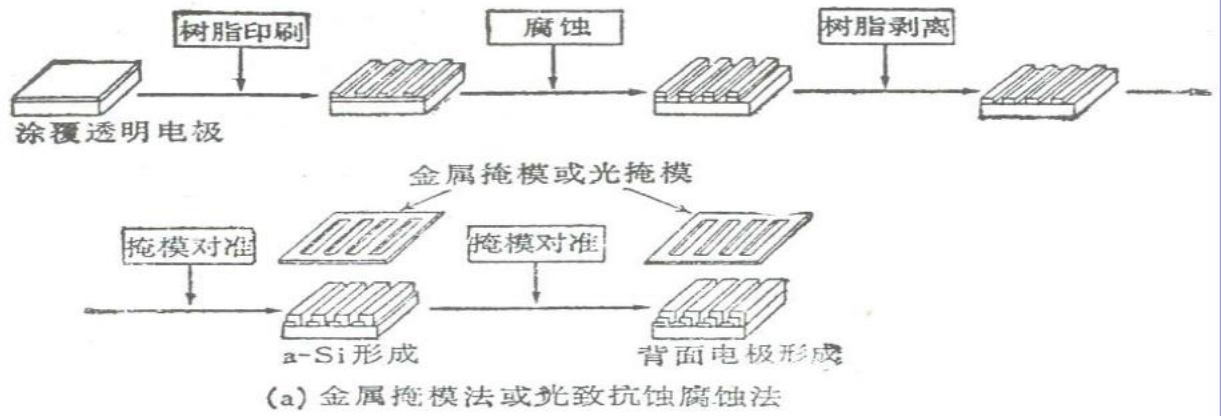


图 5-2 集成型非晶硅太阳电池的制法

对于大面积集成电池，常规光刻及等离子体刻蚀技术使用起来比较困难，不利于组织自动化流水线，而用激光刻线技术可以将制造工艺全过程安排成一条自动流水线进行。

5、非晶硅太阳能电池的稳定性

After some PV materials are first exposed to light, their conversion efficiency decreases. For example, amorphous silicon's efficiency can degrade as much as 10%-20% through a process known as the "Staebler-Wronski Effect." After this initial degradation, the material's performance remains relatively steady. We call this "stabilized efficiency." Researchers have long studied light-induced instability, but it is still not very well understood.

Staebler-Wronski Effect

1977年，D.L.Staebler和C.R.Wronski发现非晶硅样品在经过长时间光照后，其光电导和暗电导都显著减小，将照样品放在150度下退火30分钟，再冷却到室温，样品又恢复原来状态。这一现象被称为Staebler-Wronski效应，简称S-W效应。研究表明在光照后非晶硅中缺陷密度明显增加。

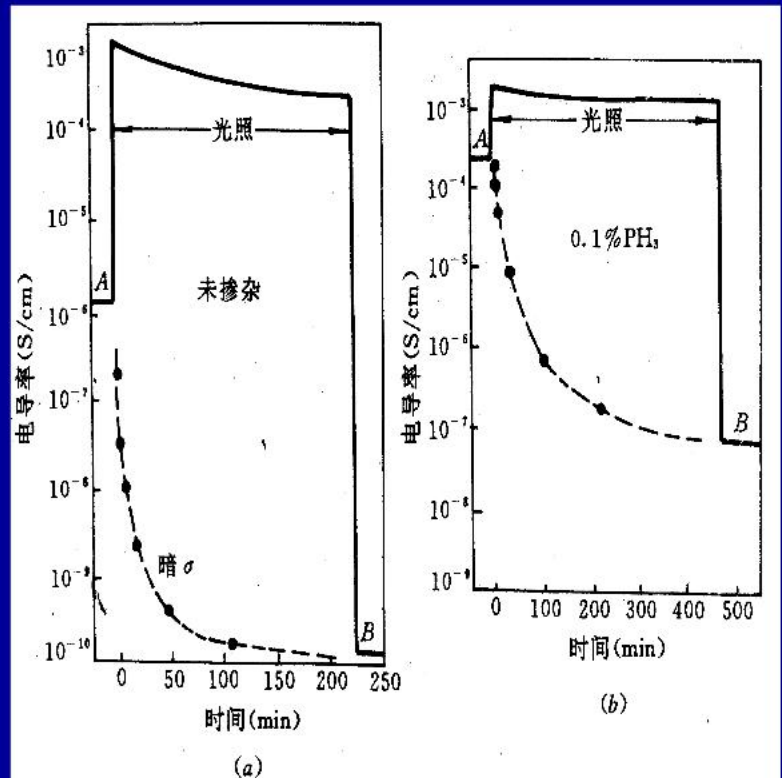
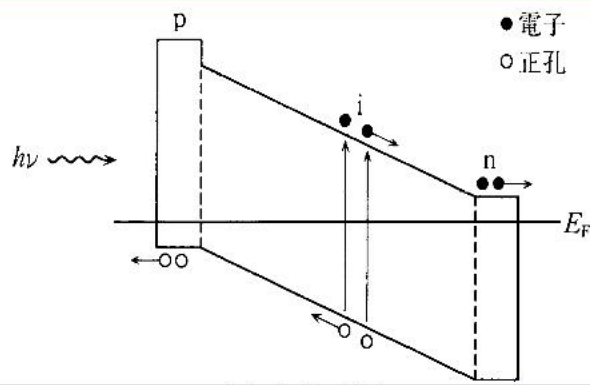


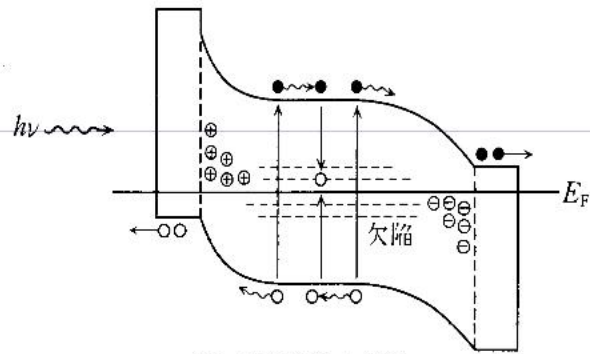
图 13-24 光电导率及暗电导率随光照时间的变化

(a) 未掺杂样品；(b) 掺磷样品。

S-W效应的机制还是一个有待进一步研究解决的问题，人们提出了各种模型进行解释，有的认为是光照在样品中产生了新的缺陷，这种缺陷增加了隙态密度，降低了光电导和暗电导。有的认为是光照产生了亚稳态缺陷。还有的认为是光照引起了非晶硅结构的变化以及材料中的杂质、氢引起的等等。



(a) 初期の状態



(b) 光照射後の状態

図 4.74 a-Si 太陽電池の光劣化によるバンドプロファイルの変化

由于 S-W 效应，非晶硅太阳能电池在光照后，非晶硅膜中缺陷态密度增加，导致电池内的光生电子和空穴复合几率增加，电池的转换效率下降。

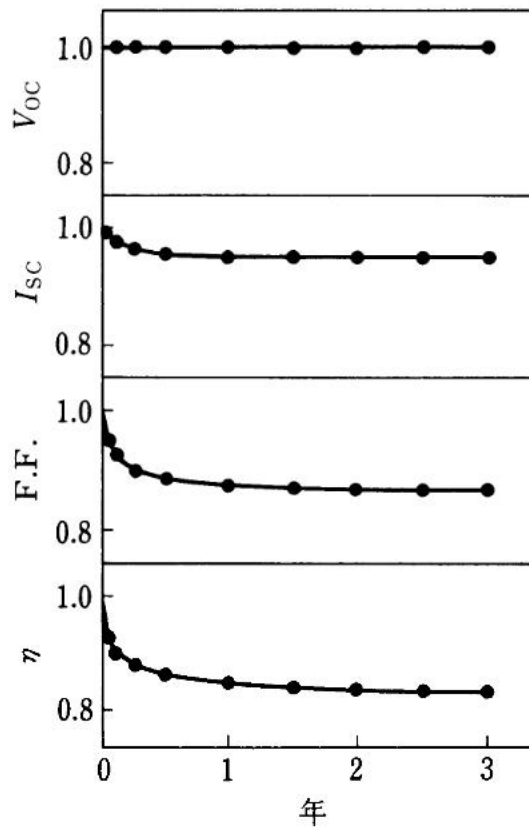


図 4.73 a-Si 太陽電池の長期光劣化特性

非晶硅太阳能电池的不稳定性集中反映在其能量转换效率随辐照时间的延长而变化，直到数百或数千小时后才稳定。这个问题在一定程度上影响了这种低成本太阳能电池的应用。

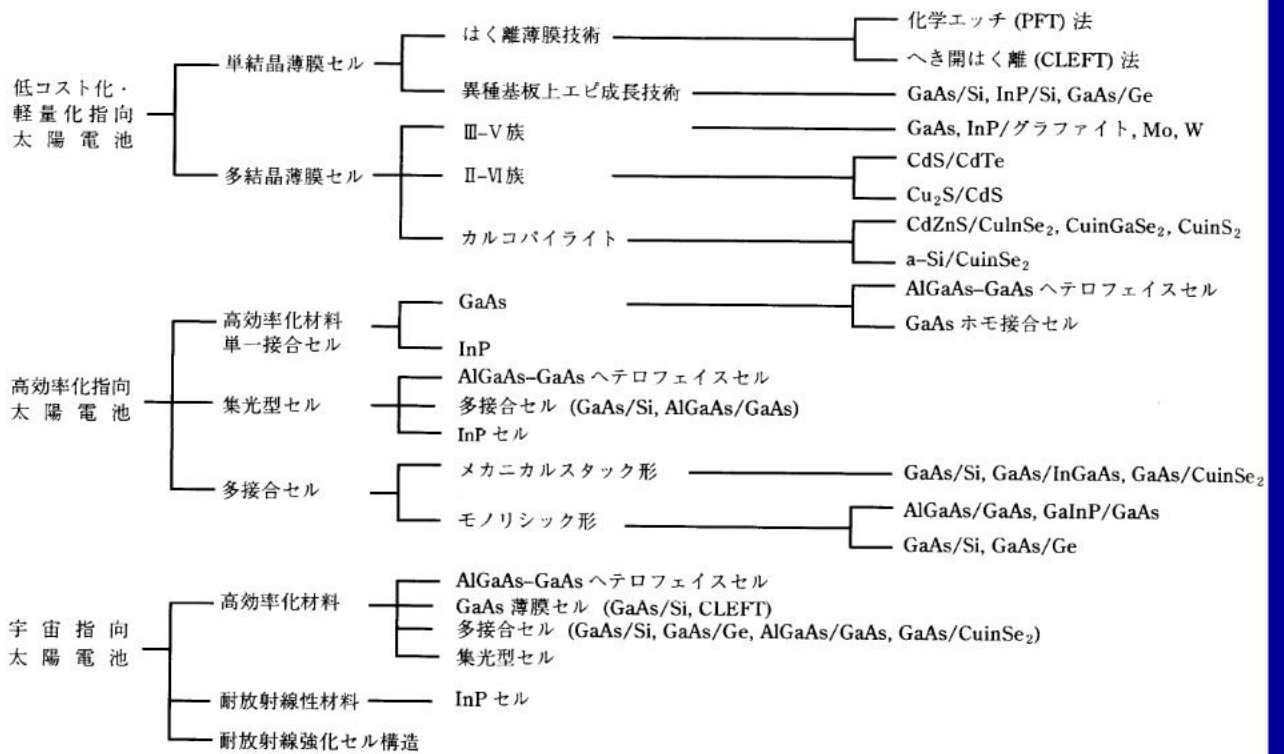
作为解决方案可以将电池中i层的厚度减薄，同时为了避免厚度减薄带来的对入射光吸收的减弱，可以用多个电池串联的方式，形成多级太阳能电池组以保证足够的光吸收。

总之，作为非常有希望的低成本太阳能电池，开发新结构，提高效率和稳定性，将会使非晶硅太阳能电池在民用及独立电源系统中获得广泛应用。

四、化合物半导体太阳能电池

所谓化合物半导体是由两种以上元素的化合物构成的半导体，根据它们在周期表上的位置大致可分为III-V族、II-VI族、多元系等。

表 4.7 化合物半導体太陽電池の研究開発内容



1、III-V族太阳能电池

在化合物半导体太阳能电池中，研究的最多的是III-V族的GaAs太阳能电池。由于GaAs的带隙比Si大，具有与太阳光光谱相当一致的光谱特性，因而从光谱响应角度来说，它更适合于做太阳能电池，工作温度也比Si高。目前，在所有太阳能电池中，GaAs太阳能电池的转换效率最高。

GaAs is especially suitable for use in multijunction and high-efficiency solar cells for several reasons:

- The GaAs band gap is 1.43 eV, nearly ideal for single-junction solar cells.
- GaAs has an absorptivity so high it requires a cell only a few microns thick to absorb sunlight. (Crystalline silicon requires a layer 100 microns or more in thickness.)

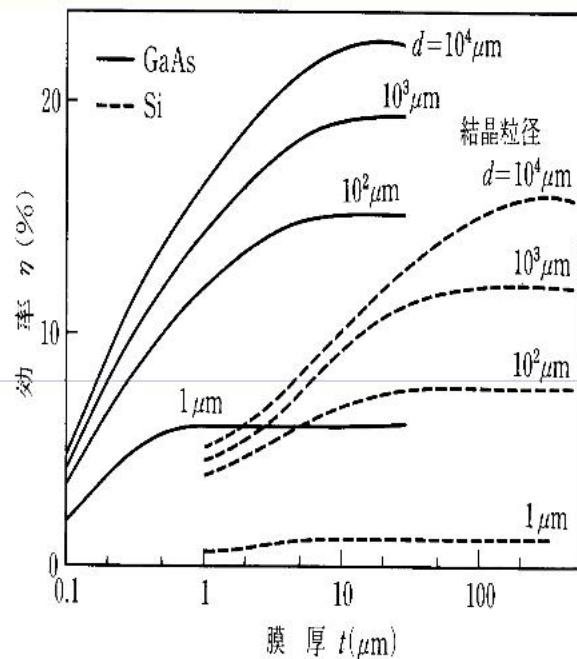
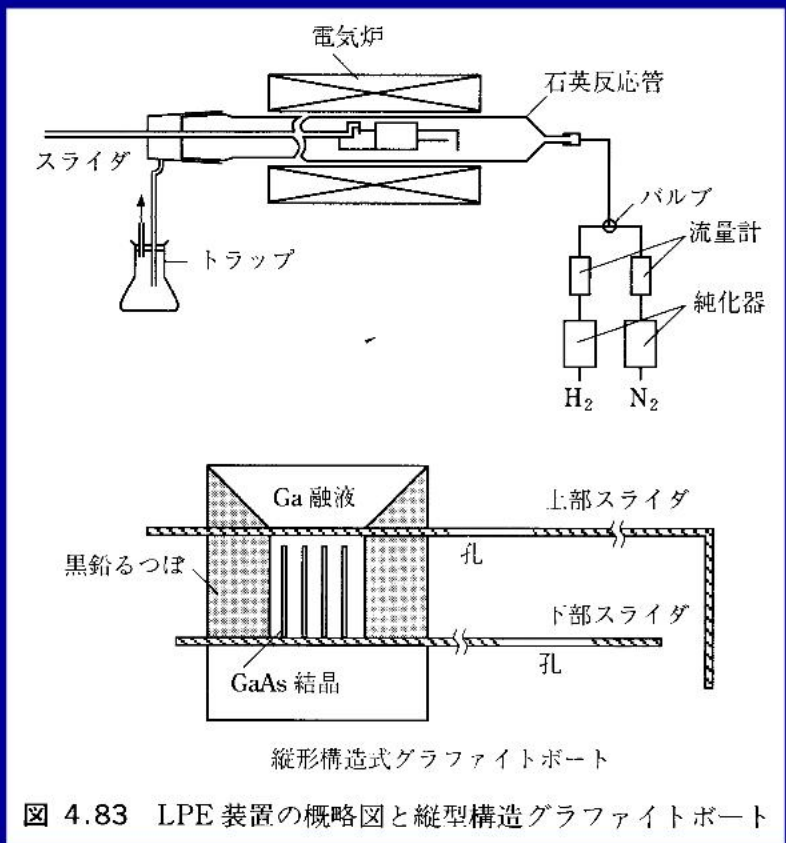


図 4.78 Si および GaAs 太陽電池の理論変換効率と膜厚, 粒径の関係

- Unlike silicon cells, GaAs cells are relatively insensitive to heat. (Cell temperatures can often be quite high, especially in concentrator applications.)
- Alloys made from GaAs using aluminum, phosphorus, antimony, or indium have characteristics complementary to those of gallium arsenide, allowing great flexibility in cell design.
- GaAs is very resistant to radiation damage. This, along with its high efficiency, makes GaAs very desirable for space applications.

GaAs单晶材料主要依靠外延生长方法得到，包括液相外延法（LPE）、有机金属气相淀积法等。



液相外延法是利用在低熔点金属的溶液中形成化合物的饱和溶液，然后降低温度使过饱和的化合物在衬底基板上析出而得到化合物外延膜的方法。

図 4.83 LPE 装置の概略図と縦型構造グラファイトボート

