

多晶硅薄膜太阳能电池的研制及发展趋势

摘要：阐述了多晶硅薄膜太阳能电池的结构、特点，以及多晶硅薄膜的制备方法，并展望了多晶硅薄膜电池的发展趋势和前景。

关键词：多晶硅；薄膜；太阳能电池；研制；发展趋势

1 引言

鉴于常规能源供给的有限性和环保压力的增加，世界上许多国家掀起了开发和利用新能源的热潮。在新能源中，特别引人瞩目的是不断地倾注于地球的永久性能源——太阳能。太阳能是一种干净、清洁、无污染、取之不尽用之不竭的自然能源，将太阳能转换为电能是大规模利用太阳能的重要技术基础，世界各国都很重视。1959年美国贝尔实验室研制成功第一个实用的硅太阳电池，并于其后不久正式用于人造卫星。我国1958年开始太阳电池的研究，1971年成功地首次应用于我国发射的第二颗卫星，1973年开始地面应用。近几年来，光伏市场发展极其迅速，晶体硅太阳电池是光伏市场的主导产品，1997年占国际市场的份额在80%以上。但目前太阳电池用硅材料大多来自半导体硅材料的外品和单晶硅的头尾料，不能满足光伏工业发展的需要。同时硅材料正是构成晶体硅太阳电池组件成本中很难降低的部分，因此为了适应太阳电池高效率、低成本、大规模生产发展的需要，最有效的办法是不采用由硅原料、硅锭、硅片到太阳电池的工艺路线，而采用直接由原材料到太阳电池的工艺路线，即发展薄膜太阳电池的技术。20世纪70年代开始，发展了许多制作薄膜太阳电池的新材料，CuInSe、CdTe薄膜和有机膜等；近20年来大量的研究人员在该领域中的工作取得了可喜的成绩。薄膜太阳电池以其低成本、高转换效率、适合规模生产等优点，引起生产厂家的兴趣，薄膜太阳电池的产量迅速增长。也正是为了进一步降低晶体硅太阳电池的成本，近几年来，各国光伏学者发展了晶体硅薄膜电池。多晶硅薄膜电池既具有晶体硅电池的高效、稳定、无毒和资源丰富的优势，又具有薄膜电池工艺简单、材料节省、成本大幅度降低的优点，因此多晶硅薄膜电池的研究开发已成为近几年的热点。

2 电池工作原理

多晶硅薄膜太阳电池是将多晶硅薄膜生长在低成本的衬底材料上，用相对薄的晶体硅层作为太阳电池的激活层，不仅保持了晶体硅太阳电池的高性能和稳定性，而且材料的用量大幅度下降，明显地降低了电池成本。多晶硅薄膜太阳电池的工作原理与其它太阳电池一样，是基于太阳光与半导体材料的作用而形成光伏效应。光与半导体的相互作用可以产生光生载流子。当将所产生的电子-空穴对靠半导体内形成的势垒分开到两极时，两极间会产生电势，称为光生伏打效应，简称光伏效应。

3 电池结构特点

在半导体太阳能电池中，吸收太阳光能量所必要的半导体膜的厚度可以非常薄。对硅来说，在太阳光谱峰值附近 $5.0 \times 10^{-7} \text{m} \sim 6.0 \times 10^{-7} \text{m}$ 处，吸收值为 $10^4/\text{cm}$ 数量级。从原理上讲，几 μm 厚就可以吸收大部分的能量，但实际多晶硅薄膜的厚度一般是 $50\mu\text{m}$ 。正因为如此，人们研制了薄膜型太阳能电池，太阳能电池的薄膜化是以降低地面用太阳能电池制作成本和节省昂贵的半导体电池结构材料

为目的的。为了从机械强度上支撑电池薄膜活性层,就需要衬底。当然,衬底材料也应该是便宜的。所以,在大部分的实例中,衬底都不是半导体材料。在衬底上形成的半导体薄膜是多晶体或非晶体,而不必是单晶体。衬底上的半导体薄膜,可以通过各种途径形成:物理的和化学的生长法以及把衬底在熔融半导体材料中浸渍等方法。薄膜电池的转换结构与单晶电池的结构一样,有 p-n 结型、肖特基型、MIS 型及异质结型等。其不同点在于:衬底对半导体薄膜形成工艺的影响,晶界和膜厚的作用,以及薄膜特有的材料、电学方面的性质,这些都是不容忽视的。正是由于这些因素的制约,硅薄膜电池的特性仍落后于单晶硅太阳电池的水平,尚处试验阶段,未达到实用化的程度。

4 电池构成

4.1 绝缘基板上的电池结构

图 1 表示以铝为基板的形式。这是一种 n+-p-p+-Al 基板形式,因为基板是绝缘体,所以需要取出 p+一侧的电极,其 Si 层的特性是: p+层: 20 μ m~40 μ m 厚,电阻率 10⁻³ 欧姆厘米; p 层: 5 μ m~20 μ m 厚,杂质浓度为 10¹⁶/cm³; n 层: 0.14 μ m~4 μ m 厚,杂质浓度为 10¹⁹/cm³, p 层 n+层的生长都采用 SiHCl₃ 外延生长,真空蒸镀铝电极,并蒸镀一层减反射膜,做成 4cm~10cm 的太阳电池。

4.2 石墨基板上的电池结构

以石墨为基板的硅薄膜太阳电池的结构与 1 结构形式相同。硅层的特性为 p+层: 10 μ m~40 μ m 厚,电阻率 2~3 $\times 10^{-8}$ 欧姆厘米; p 层: 8 μ m~10 μ m,电阻率: 0.2~2 欧姆厘米; n+ 层: 0.2 μ m~0.4 μ m 厚,电阻率 1~2 $\times 10^{-3}$ 欧姆厘米;石墨基板 3cm \times 3cm。

5 电池特性

表 1 给出在不同基板上形成薄膜硅太阳电池的特性。

6 多晶硅太阳能电池对薄膜的基本要求

利用多晶硅薄膜制备太阳能电池的基本要求为:

- (1) 多晶硅薄膜厚度为 5 μ m~150 μ m;
- (2) 增加光子吸收;
- (3) 多晶硅薄膜的宽度至少是厚度的一倍;
- (4) 少数载流子扩散长度至少是厚度一倍;
- (5) 衬底必须具有机械支撑能力;
- (6) 良好的背电极;
- (7) 背表面进行钝化;
- (8) 良好的晶粒界。

7 制备方法

7.1 半导体液相外延生长法(LPE 法)

LPE 法生长技术已广泛用于生长高质量和化合物半导体异质结构,如 GaAs、

AlGaAs、Si、Ge 和 SiGe 等。LPE 也可以在平面和非平面衬底上生长，能获得结构完美的材料。近年来用 LPE 技术生长晶体硅薄膜来制备高效薄膜太阳能电池引起了广泛的兴趣。LPE 生长可以进行掺杂，形成 n-型和 p-型层，LPE 生长设备为通用外延生长设备，生长温度为 300 °C ~ 900 °C，生长速率为 0.2 $\mu\text{m}/\text{min}$ ~ 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ ，厚度为 0.5 μm ~ 100 μm 。外延层的形貌决定于结晶条件，并可直接获得具有绒面结构的外延层。

7.2 区熔再结晶法(ZMR 法)

在硅(或其它廉价衬底材料)上形成 SiO₂ 层，用 LPCVD 法(low-pressure chemical vapor de-position)在其上沉积硅层(3 μm ~ 5 μm ，晶粒尺寸为 0.01 μm ~ 0.1 μm)，将该层进行区熔再结晶(ZMR)形成多晶硅层。控制 ZMR 条件，可使再结晶膜中的腐蚀坑密度由 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 下降到 $1.2 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ ，同时(100)晶相面积迅速增加到 90%以上。为了满足光伏电池对层厚的要求，在 ZMR 层上用 CVD 法生长厚度为 50 μm ~ 60 μm 的硅层作为激活层，用扫描加热使其晶粒增大至几毫米，从而形成绝缘层硅(sol)，激活层为 p 型，电阻率为 1 $\Omega \cdot \text{cm}$ ~ 2 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。为获得高质量的激活层，在进行 LPCVD 前，对 ZMR 层表面进行 HCl 处理。为制备多晶硅薄膜太阳能电池，在激活层表面进行腐蚀形成绒面结构，并进行 n 型杂质扩散形成 p-n 结，然后进行表面钝化处理和沉积减反射层，并制备电极，进行背面腐蚀和氢化处理，制作背电极，即制成多晶硅薄膜太阳能电池。

7.3 等离子喷涂法(PSM)

采用 DC-RF 混合等离子系统，以纯度为 99.9999%、粒度为 50 μm ~ 150 μm 的 p 型晶体硅作为原材料，用 Ar 气作为携带气体，由 DC-RF 等离子体进行喷涂。原料贮存盒和携带气体管道涂覆 Si₂C₂N₂O 化合物，防止杂质污染。硅粉在高温等离子体中加热熔化，熔化的粒子沉积在衬底上，衬底由加热器加热、沉积前，用红外热偶测试衬底温度，使之保持在 1200 °C。沉积室由不锈钢制成，用无油泵抽真空，其真空度为 $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 。等离子体由 Ar 和少量 H 构成，沉积时压强 $8 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 。沉积的多晶硅膜厚度为 200 μm ~ 1000 μm 。多晶硅晶粒尺寸为 20 μm ~ 50 μm ，沉积速度大于 10 $\mu\text{m}/\text{s}$ 。用等离子体喷涂沉积多晶硅薄膜太阳能电池，全部采用低温等离子 CVD 工艺。用碱或酸溶液腐蚀沉积的多晶硅层，在其上于 200 °C 用等离子 CVD 形成厚度为 $200 \times 10^{-8} \text{cm}$ 的微晶硅作为发射层，并制备 ITO 减反射层和银浆电极构成太阳电池。面积为 1 cm^2 ，在 AM1.5、100 mW/cm^2 条件下，电池转换效率为 $\eta = 4.3\%$ 。

7.4 叠层法

在较低的温度 300 °C 下，用叠层技术，在经预先氟化的玻璃衬底上沉积多晶薄膜，该方法类似于 $\alpha\text{-Si:H}$ 薄膜。在低温下用等离子增强化学气相沉积法沉积大面积多晶硅薄膜。一般 p 型掺杂多晶硅薄膜用叠层技术沉积，其厚度为 0.28 mm ~ 5.78 mm 。典型的沉积条件为：SiF₄ 流量 60 sccm ，氢流量为 15 sccm ，沉积温度为 300 °C，微波功率为 200W，压强为 53.3Pa。进行卜型掺杂沉积时，在氢气中混合 10ppmPH₃，流量为 18 sccm 。每次沉积持续和原子氢处理时间为 10s。由于沉积时，掺杂用的 PH₃ 和原 SiF₄ 加入氢等离子体区域，这样可以较好地控制膜中的 P 和 Si 的比例。在 100K ~ 400K 温度范围内，用霍尔效应和电导测量确定其载流子输运特性。实验表明，材料结构是膜厚的函数，霍尔迁移率随膜厚度增加而增加，样品的最高迁移率区是在薄膜表面附近。载流子电导由晶粒间界势垒决定。

7.5 化学气相沉积法(CVD)

用化学气相沉积法(CVD)，在铝陶瓷衬底上沉积 3 μm ~ 5 μm 的硅薄膜。为了获得

高质量的硅薄膜，铝陶瓷衬底上预先沉积 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ ($650 \times 10^{-8} \text{ cm}$) 双层减反射膜。在硅薄膜沉积时，引入硼掺杂。用 CW-Ar 激光束熔化沉积的硅膜，在氮气气氛中， $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 下再结晶。制备薄膜太阳能电池时，用常规方法进行 p 扩散和沉积 ITO 膜，用氢等离子来钝化晶体缺陷。电池也可以采用 MgF_2 ($1.0 \times 10^{-8} \text{ cm}$) / TiO_2 ($650 \times 10^{-8} \text{ cm}$) 双层减反射膜， MgF_2 层用电子束蒸发方法沉积， TiO_2 层用常压 CVD 沉积。该方法制备的太阳能电池厚度为 $4.2 \mu\text{m}$ ，短路电流为 $25.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ，开路电压为 0.48 V ，FF 为 0.53 ， $\eta = 6.52\%$ 。

7.6 固相结晶法(SPC)

开始材料 $\alpha\text{-Si}$ 用 SiH 或 Si-H 辉光放电沉积在平面或绒面衬底上，沉积时加 PH_3 ，形成 p-掺杂层，其作用起增强晶核和形成大晶核的作用。p-掺杂层典型的厚度为 170 nm ，在其上沉积不掺杂的 $\alpha\text{-Si}$ 层。通过改变沉积条件，如压力、RF 功率等来改变不掺杂的 $\alpha\text{-Si}$ 层的结构。沉积后，在真空中 600°C 下进行退火，使 $\alpha\text{-Si}$ 层进行固相结晶，形成多晶硅。用 Raman 光谱研究未掺杂 $\alpha\text{-Si}$ 结构和多晶硅膜关系，经 Secco 腐蚀显露出晶界，用扫描电镜

测量晶粒尺寸和密度。用上述 SPC 法制备的多晶硅薄膜电池，其结构为衬底采用钨，SPC 后 n 型多晶硅厚度为 $\sim 10 \mu\text{m}$ ，在 n 型多晶硅上沉积 n 型 $\alpha\text{-Si}$ 和 p 型 $\alpha\text{-Si}$ ，其厚度为 $\sim 10 \mu\text{m}$ ，在 p 型 $\alpha\text{-Si}$ 上沉积 $\sim 70 \text{ nm}$ 的 ITO 膜，并沉积金属电极。制作的多晶硅太阳能电池，面积为 1 cm^2 ，转换效率为 6.3% ，当波长为 900 nm 时，电池的收集系数为 51% ，电池少数载流子扩散长度为 $11 \mu\text{m}$ ，最高短路电流为 $28.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。p 型掺杂层的 p 掺杂大于 10^{20} cm^{-3} 。

7.7 生长方法及特点对比

现将各种多晶硅薄膜生长的主要方法及特点的对比如表 2。

8 晶体硅薄膜电池的发展现状与趋势[4]

近年来晶体硅薄膜太阳能电池，在国外发展比较迅速。为了使晶体硅薄膜太阳能电池达到商业化，努力将实验室结果推向市场，1998 年制造出 100 cm^2 的薄膜太阳能电池，其转换效率为 8% 。18 个月后，其效率在同样面积下达到 10.9% ，3 年后 12 kW 薄膜太阳能电池系统投入市场。1994 年底美国加利福尼亚成功建立了 17.11 kW 硅薄膜太阳能电池方阵系统，这个系统电池是利用高温热分解喷涂法制备的。在薄膜电池上覆盖了一层抗反射层，硅薄膜晶粒为毫米级，具有宏观结构性，减少了蓝色和远红外光的响应。1997 年召开的第 26 届 IEEE PVSC、第 14 届欧洲 PVSEC 和世界太阳能大会报道了 United Solar System 薄膜硅太阳能电池，转换效率为 16.6% ，日本的 Hanebo 为 9.8% ，美国 NREL 提供的测试结果，USSA 的 $\text{Si}/\text{SiGe}/\text{SiGe}$ 薄膜电池，面积为 903 cm^2 ，其转换效率为 10.2% ，功率为 9.2 W 。

我国晶体硅薄膜电池的研究仍处于实验室阶段。1982 年长春应用化学研究所韩桂林等人用 CVD 法制备出晶体硅薄膜电池，并研究了多晶硅薄膜的生长规律和其基本的物理特性。具体制备工艺如下：在系统中采用高频加热石墨，系统抽真空后通氩气以驱除残留气体，加热石墨至所需温度，随即通入混合气体，在 $1100^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$ 下， SiCl_4 被 H_2 还原，使硅沉积在衬底上。1998 年北京市太阳能研究所赵玉文等报道了 SiH_2Cl_2 为原料气体，采用快速热化学气相沉积(RTCVD) 工艺在石英反应器中沉积生成多晶硅薄膜，同时研究了薄膜的生长特性、微结构，并研制出多晶硅薄膜太阳能电池，电池结构为金属栅线/ p+ 多晶膜/ n 多晶硅膜/ n+C-硅/ 金属接触。采用扩硼形成 p+ 层，结深约为 $1 \mu\text{m}$ ，电池面积为 1 cm^2 ，

AM115、100mV/cm² 条件下, 无减反射涂层, 电池转换效率为 4.54% , $J_{sc} = 14.3\text{mA/cm}^2$, $V_{\infty} = 0.460\text{V}$, $FF = 0.67$ 。其具体制备工艺条件如下: 气源为 H₂ 和 SiH₂Cl₂ 的混合物, 石英

管内配有石墨样品托架, 采用程控光源将石墨样品托架加热到 1200 °C。试验所用衬底为重掺杂磷非活性单晶硅片或非硅质底材, 在 1030 °C 下薄膜生长速率为 10nm/s。我国晶体硅薄膜太阳能电池研究水平与国际水平相差较大, 应加速发展。在廉价衬底上形成高质量的多晶硅薄膜, 研究衬底与硅膜之间夹层, 用以阻挡杂质向硅膜扩散, 并研制出具有较高转换效率的多晶硅薄膜电池, 在近期内使其转换效率能达到 10% 左右, 为工业化生产做准备, 以期成本能降低到 1 美元/W 左右。

9 结束语

综上所述, 多晶硅薄膜太阳能电池在提高太阳能电池效率、节约能源和大幅度降低成本方面都具有极其诱人的前景。但由于对多晶硅薄膜材料的研究不深, 膜生长技术的不完善, 以及薄膜多晶方式在原理上的限制, 致使我国的多晶硅薄膜电池还处于实验室阶段。实践证明, 科学难题的解决需要长期坚持不懈的努力, 而不是急功近利的短期行为。只要从战略高度出发, 锲而不舍, 就一定会达到成功的彼岸。

参考文献:

- [1] 王文静. 多晶硅薄膜太阳能电池[J]. 太阳能, 1998, (3):66~70.
- [2] 季秉厚, 王万录. 多晶薄膜与薄膜太阳能电池[J]. 太阳能学报, 特刊 99: 90~96.
- [3] 耿新华, 孟志国, 陆靖谷, 等. 低温 n⁺c⁺2Si 在大面积 a⁺2Si 太阳能电池的应用[J]. 太阳能学报, 1991, 12 (3): 247~254.
- [4] 高峰, 孙成权, 刘全根. 太阳能开发利用的现状与发展趋势[J]. 世界科技研究与发展, 2001, (4): 101~105.