# 丝网印刷太阳电池工艺研究

### 摘要

太阳能是一种清洁的可再生能源。以光伏效应为基础的太阳电 池有着美好的应用前景。其中,丝网印刷太阳电池的制作工艺在高 效、低成本太阳电池的研究和生产中有着重要的地位。

本论文通过对丝网印刷制作太阳电池的工艺进行了分析,提出 了一些降低成本、提高效率的工艺路线,并在实际生产中进行了验 证。同时对太阳电池接触电阻进行了初步的研究,并提出了其简易 的测量方法,在此基础上提出一种降低太阳电池接触电阻以提高电 池性能的高掺杂发射区腐蚀的工艺方法。本论文通过大量的实验, 得到了大量的测量数据和结论,对以后进一步开展实验及实际生产 提供了重要的参考。

Ι

关键词:太阳电池,丝网印刷,接触电阻,重掺杂

# STUDY ON SCREEN-PRINTING TECHNOLOGY OF SOLAR CELLS

### ABSTRACT

Solar energy is the most promising energy resource for it is clean and renewable. Solar cells based on photoelectric effect have been widely used since they were invented and it is believed a bright future with increasing efficiency and decreasing cost. The screen-printing technique is more important in solar cells research and manufacture.

In this paper, a process has been introduced for low cost and high conversion by analyzing screen-printing technique, which has been applied in the industrial production. At the same time, through the research of solar cells' contact resistance and its measurement we can get such a new technique as etching high doping density emitter region to cut down solar cells' contact resistance and improve the cells' conversion efficiency. In this paper, we got many measured data and conclusions by lots of experiments, which will provide important reference to production and further experiments.

Keywords: solar cell, screen-printing, contact resistance, high doping

符号说明

7 71	总入
А	pn 结二极管曲线因子
A*	有效理查逊常数
E	电场强度
$E_0 (E_{00})$	隧道过程特征能量
$J(J_n, J_p)$	电流密度(电子、空穴)
N <sub>i</sub>	本征载流子浓度
$n_n \cdot p_n$	n 区电子、空穴浓度
μ <sub>α'</sub> μ <sub>ρ</sub>	电子、空穴的迁移率
$L_n$ , $L_p$	电子、空穴的扩散长度
$D_n \cdot D_p$	电子、空穴的扩散系数
In Tp	电子、空穴的寿命
F.F	填充因子
ή	太阳电池转换效率
GL	光生载流子产生率
U	载流子复合率
Q	量子产额
Н	电池厚度
Ĩ.	光生电流
I <sub>se</sub>	短路电流
V <sub>oc</sub>	开路电压
I <sub>m</sub> , V <sub>m</sub>	最大功率点电流、电压
• h	普朗克恒量
k	玻尔兹曼常数
R <sub>sh</sub>	方块电阻
T	温度
m*	有效质量
L <sub>T</sub>	有效长度
R <sub>e</sub>	接触电阻
ρ <sub>c</sub>	接触电阻率
λ	光波长

1

#### 符号

### 意义

# 第一章 绪 论

### 1.1 太阳电池的前景

新能源技术是我国"九五"期间国家重点发展的六大高新技术领域之一,也是我国 九大高科技产业之一,太阳能光伏发电(即太阳电池发电)是一种完全零排放的清洁能源。 大规模开发太阳能不仅可作为一种重要的资源综合利用,而且有利于环境保护。因而被列 为新能源之首,始终受到全世界的分外重视。

由于我们大量使用化石燃料,引起了严重的环境污染,对人类的生存构成了严重的 威胁。此外,化石燃料的大量使用致使化石燃料本身已快消耗殆尽,我们必须要为后代保 留下这些所剩无几的化石燃料资源,以供后人能进一步研究和更加充分地利用其潜在的使 用价值,因此,我们必须致力于新能源的开发和利用。

太阳能与常用的化石燃料(煤炭、石油、天然气)及核燃料相比,具有以下明显的优点: 1.太阳能的广泛性。太阳辐射到处皆是,就地可用,可算是取之不尽用之不竭,并只要一 次投资建设备之后,平时的维持费用远低于其它能源。2.太阳能的清洁性。化石能源燃烧 时会放出大量的各种气体,核燃料工作时又排出放射性废料,它们都会使环境受到污染。 如利用太阳能直接发电,可以大大减少环境污染,因此人们称之为清洁能源。3.太阳能的 长期性。同时,太阳能也有其不足之处:太阳能的间歇性和太阳能的随机性。

四十年来,太阳能光伏发电技术已取得了很大的进步。1996 年全世界太阳电池总产 量为 92 兆瓦,而 1997 年上升至 122 兆瓦,年增率达 30%。十年中成本下降约 10 倍,在 太阳光下,其工作寿命可长达 35 年。美国能源部提出《太阳能 2000 年》中计划,到 2000 年美国将生产 1400 兆瓦太阳电池,其中出口 500 兆瓦,在国内推广应用 900 兆瓦。日本政 府 1974 年也提出了《阳光计划》,前不久改为《新阳光计划》<sup>[1]</sup>。印度政府实施《印度可 再生能源计划》,在短短十年内将太阳电池产量提高到 13 兆瓦/年。据统计,全世界还有 20 亿人口无电,利用阳光发电户用系统可以为其中大部分居民供电,也可建成并网电站,还 可以建成太阳能路灯、光伏水泵、太阳能微波中继站,军用光伏系统和空间光伏系统等等, 对国民经济的许多部门都有重要意义。

特别值得注意的是 1997 年末,美国戈尔副总统宣布要在美国实施以克林顿总统命名的 《克林顿总统百万个太阳能光伏屋顶计划》,即在 2010 年前将要为 100 万个美国家庭的屋 顶上每户安装 3-5KW 的光伏屋顶。在有太阳时,家庭向电网供电,电表逆转。无太阳时, 电网向家庭供电,电表顺转。家庭只需根据电表所指示的"净电量"向电力公司交"净电 费"<sup>[2]</sup>。日本、欧洲一些国家纷纷响应。令人深思的是只有 1600 万人口、日照资源并不太 好的荷兰政府也提出在 2020 年前完成《百万个太阳能光伏屋顶计划》。年产 10-50 兆瓦的 太阳电池厂正在筹建,规模更大的 100MW/年的太阳电池厂已经在规划。1999 年 7 月 8 日在 瑞士首都伯尔尼启用了目前世界上最大的太阳能屋顶<sup>[3]</sup>。这个屋顶使用了 16650 块特制的

太阳能电池板(面积为2000平方米),每年可以提供16.7万度电,瑞士目前并不缺电,夏 天电力过剩时还不得不关闭一些电站,利用太阳能只是瑞士政府寻找一条环保型发电的新 途径。有人曾断言太阳能取代化石燃料以不再是什么问题了,问题是是在2030年还是在2050 年。这些信息告诉我们,阳光发电的春天即将来临,大规模生产和应用太阳电池的浪潮即 将开始。

目前,制约太阳能发电广泛应用的主要原因在于太阳能电池的生产成本高,转换效率 较低(一般工艺下在百分之十六以下)。为了改善太阳能电池的特性,人们采用了各种方法, 但大多数情况下工艺极为复杂,提高了成本,但性能提升有限。而太阳电池可看作是一个 具有大面积的浅结来实现能量交换的半导体器件。一般说来,结特性是影响电池光电转换 效率最主要的因素,而电极除影响电性能外,还关系到硅太阳电池可靠性和寿命长短的问 题。本文所探讨的就是如何在较为简便的工艺条件下通过降低电池与电极之间的接触电阻, 并消除所谓"死层"效应的影响,来提高太阳电池的性能。

### 1.2 本论文所研究的主要内容

本论文主要从实用、商品化太阳电池的生产与工艺研究出发,对丝网印刷制作 PN 结 硅单晶太阳电池进行了理论和工艺研究。在第二章中对整个丝网印刷制作太阳电池工艺过 程进行了系统的阐述,并对某些工艺进行了工艺条件的实验和改进,提出了提高效率、降 低成本的新工艺。第三章主要是从理论和实际测量计算中介绍了对太阳电池栅极与半导体 之间接触电阻进行测量所用的 TLM 模型和作图外推等方法。其中涉及到超越方程的数值 求解,为此本文用 VISUAL BASIC 进行了编程计算。第四章是在第三章的基础上提出了 一种降低太阳电池接触电阻、提高光电转换效率的方法一一一高掺杂发射区腐蚀的工艺方 法,并通过一系列实验加以验证。

# 第二章 太阳电池基础及其制作工艺

### 2.1 太阳电池基础

#### 2.1.1 太阳电池原理

当光照在半导体上时,光所具有的能量被电子吸收,使其可以跃迁到更高的能级。 太阳电池就是利用价带电子吸收光子能量跃迁到导带,产生自由载流子从而实现光电转换, 这就是太阳电池能量转换的基础---PN 结的光生伏特效应。当适当波长的光照射在 PN 结上时,在导带和价带中出现了电子和空穴,由于 PN 结势垒区存在着较强的内建电场, 产生在势垒区的非平衡载流子以及从发射区和基区扩散进势垒区的非平衡载流子在内建电 场的作用下,使得电子流入 N 区、空穴流入 P 区,此时若将 PN 结两端开路,则由于构不 成回路电子和空穴分别在 N 区和 P 区形成积累,结果使得 P 区电势高而 N 区电势低,在 PN 结两端形成光生电动势即开路电压 V<sub>oc</sub>:若将 PN 结短路,则 N 区积累的电子就会通过外 电路到达电势较高的 P 区,与那里的空穴复合,而 N 区碱少的电子又可以从势垒区得到补 偿,从而达到一个动态平衡,这样,只要有光照在 PN 结上,电路中就会有源源不断的电 流流过形成光电流即短路电流 I<sub>sc</sub><sup>(3)</sup>,这就是 PN 结的光生伏特效应。具有光生伏特效应的 PN 结实际上就相当于一个电源,这就是太阳电池的工作原理。

#### 2.1.2 太阳电池的基本构造

太阳电池一般是由 PN 结、上表面栅状电极、背面金属电极构成,并且要求表面和背面电极与硅片之间形成良好的欧姆接触。目前为了提高太阳电池的效率,人们还在电池的背面作了背场,在电池正面作了减反射膜。太阳电池的基本结构如图 2-1 所示。



(a)圆形硅太阳电池俯视图; (b)太阳电池部分立体图; (c)相应的断面图 其中,1-金属电极主栅;2-金属上电极细栅;3-金属底电极;4-减反膜; 5-扩散层;6-基区层

图 2-1 太阳电池的基本结构

#### 2.1.3 太阳电池的等效电路及其主要参数表述

2.1.3.1 光电流和电压

我们首先以 PN 结太阳电池为对象,对太阳电池的主要参数作一简单的描述,由于在 太阳电池的制作中通常用扩散法制作 PN 结,其表面浓度很高、扩散层很薄、结深和耗尽 区都很小,故可以用单边突变结近似。

对于任何一种太阳能光电转换器应具备三个基本条件:1、能够对太阳光谱有良好的 吸收,即太阳光或其他光照射到电池表面时,电池吸收光能产生电子一空穴对或产生单电 子。2、能够对电子和空穴进行分离。3、能够将载流子从电极引出。为了简单起见,在理 想化假设下来描述太阳电池的工作特点,即假设<sup>[1][2]</sup>:

- 1、光照时, PN 结满足小注入条件,即在各区少子浓度总是远小于多子浓度,在结 区外多子浓度可认为是常量。
- 2、耗尽区宽度 W 小于扩散长度 L<sub>n</sub>,并满足耗尽层近似。
- 3、PN 结两边均匀掺杂无简并,掺杂浓度分别为 N<sub>A</sub>和 N<sub>D</sub>的杂质全部电离,并且沿 x 轴均匀分布。

4、基区少子扩散长度 L<sub>n</sub>大于电池的厚度 H,结平面无限大,不考虑周边的影响<sup>[5]</sup>。 如图 2-2 所示。



图 2-2 太阳电池 PN 结结构原理图

太阳电池的光电压和光电流由公式 2-1 至 2-5 所确定<sup>[6]</sup>。 对于 N 区有:

$$J_p = q\mu_p p_n E_n - qD_p \frac{dp_n}{dx}$$
 2-1

$$\frac{dp_n}{dt} = G_L - U_n - \frac{1}{a} \frac{dJ_p}{dx}$$
 2-2

对于 P 区有:

$$J_n = q\mu_n n_p E_p + qD_n \frac{dn_p}{dx}$$
 2-3

$$\frac{dn_p}{dt} = G_L - U_p + \frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx}$$
 2-4

及

$$\frac{dE}{dx} = \frac{q}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \left( N_D - N_A + p + n \right)$$
 2-5

对于均匀掺杂,并假定 PN 结为突变结,空间电荷区外不存在电场,迁移率 $\mu_n$ 、 $\mu_p$ 和扩散系数  $D_n$ 、 $D_p$ 均和距离无关。于是,当电池被一束光强为 $\Phi(\lambda)$ 的单色光稳定照射时,电池中任一部分的载流子浓度不随时间变化,即:

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = 0 \qquad \qquad \frac{\partial p_n}{\partial t} = 0$$

则方程 2-2 和 2-4 变为:

$$G_{Ln} - U_n - \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} = 0$$
 2-6

$$G_{L\rho} - U_{\rho} + \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} = 0$$
 2-7

对于N区,将2-1式对x求导(E<sub>n</sub>=0)有:

$$\frac{\partial J_{p}}{\partial x} = -qD_{p} \frac{\partial^{2} p_{n}}{\partial x^{2}}$$
 2-8

考虑光的反射、材料的吸收、电池的厚度及光生载流子的实际产生率后,光电流密度为:  $J_{L} = \int_{0}^{\infty} \left[ \int_{0}^{H} q \Phi(\lambda) Q \left[ 1 - R(\lambda) \right] \alpha(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x} dx \right] d\lambda$   $= \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{H} q G_{L}(x) dx d\lambda$ 

其中,  $G_L(x) = \Phi(\lambda)Q[1 - R(\lambda)]\alpha(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)x}$ 式中 $\Phi(\lambda)$ 为投射到电池上波长为 $\lambda$ 带宽 为 d $\lambda$ 的光子数; Q 为量子产额,即一个能量大于  $E_x$ 的光子产生一对光生载流子的几率; R ( $\lambda$ )为和波长有关的反射因子;  $\alpha$  ( $\lambda$ )为对应波长的吸收系数; dx 为距离电池表面 x 处、厚度为 dx 的薄层;  $G_L(x)$ 表示在 x 处产生载流子的产生率。N 区中在 x 处的产生率 为:

$$G_{Ln}(x) = \Phi(\lambda)\alpha(1-R)e^{-\alpha x}$$
 2-10

根据肖克莱一理德一萨支唐的模型<sup>[7]</sup>,在电子和空穴的俘获截面相等的近似下( $\delta = \delta_n = \delta_n$ )复合率为:

$$U_{n} = \frac{\delta_{n} v_{ih} N_{i} \left( p_{n} n_{n} - n_{i}^{2} \right)}{n_{n} + p_{n} + 2n_{i} ch \left[ \left( E_{ih} - E_{i} \right) / kT \right]}$$

$$\approx \frac{p_{n} - p_{n0}}{\tau_{p}}$$
2-11

将式 2-8、2-10、2-11 代入 2-6,则有:

$$D_{p} \frac{\partial^{2} p_{n}}{\partial x^{2}} - (1 - R) \Phi(\lambda) \alpha e^{-\alpha x} + \frac{p_{n} - p_{n0}}{\tau_{p}} = 0 \qquad 2 - 12$$

其通解为:

$$(p_n - p_{n0}) = Ach\left(\frac{x}{L_p}\right) + Bsh\left(\frac{x}{L_p}\right) - \frac{\alpha \Phi(1 - R)\tau_p}{\alpha^2 L_p^2 - 1} e^{-\alpha x}$$
 2-13

其中 $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$ ,利用 N 区的两个边界条件:①在电池表面 x=0 处,复合率正比于表 面复合速率  $s_p$ , 即  $D_p \frac{d(p_n - p_{n0})}{dx} \bigg|_{x=0} = s_p (p_n - p_{n0})$ 2 - 14

②在靠近 PN 结空间电荷区边缘 x = x<sub>n</sub> 处,空穴浓度差为零,即  $p_n - p_{n0} = 0$ 2-15 将式 2-14、2-15 代入 2-13,得:

$$p_{n} - p_{n0} = \frac{\alpha \Phi (1 - R) \tau_{p}}{\alpha^{2} L_{p}^{2} - 1} \times \left[ \frac{\left(\frac{s_{p} L_{p}}{D_{p}} + \alpha L_{p}\right) sh \frac{x_{n} - x}{L_{p}} + e^{-\alpha x_{n}} \left(\frac{s_{p} L_{p}}{D_{p}} sh \frac{x}{L_{p}} + ch \frac{x}{L_{p}}\right)}{\frac{s_{p} L_{p}}{D_{p}} sh \frac{x_{n}}{L_{p}} + ch \frac{x_{n}}{L_{p}}} - e^{-\alpha x} \right]$$

$$2 - 16$$

则到达 PN 结边缘的空穴电流密度为:

$$J_{p} = \frac{q \Phi (1-R) \alpha L_{p}}{\alpha^{2} L_{p}^{2} - 1} \times \left[ \frac{\frac{s_{p} L_{p}}{D_{p}} + \alpha L_{p} - e^{-\alpha x_{n}} \left( \frac{s_{p} L_{p}}{D_{p}} ch \frac{x_{n}}{L_{p}} + sh \frac{x_{n}}{L_{p}} \right)}{\frac{s_{p} L_{p}}{D_{p}} sh \frac{x_{n}}{L_{p}} + ch \frac{x_{n}}{L_{p}}} - \alpha L_{p} e^{-\alpha x_{n}} \right]$$

$$2-17$$

对于 P 区,可作同样的处理,应用边界条件,在 PN 结耗尽区边缘电子浓度差为零,即

$$n_p - n_{p0} = 0$$
  $(x = x_p = x_n + w)$  2-18

在背表面处
$$D_n \frac{d(n_p - n_{p0})}{dx} \bigg|_{x=H} = s_n (n_p - n_{p0})$$
 2-19

令 H'=H-x<sub>n</sub>-w, 即为 P 区的总厚度,  $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$  则有:

$$n_{p} - n_{p0} = \frac{\alpha \Phi(1-R)\tau_{n}}{\alpha^{2}L_{n}^{2} - 1} e^{-\alpha(x_{n}+w)} \times \left[ ch \frac{x - x_{n} - w}{L_{n}} e^{-\alpha(x - x_{n}-w)} - \frac{\frac{s_{n}L_{n}}{D_{n}} \left( ch \frac{H}{L_{n}} - e^{-\alpha H} \right) + sh \frac{H}{L_{n}} + \alpha L_{n} e^{-\alpha H}}{\frac{s_{n}L_{n}}{D_{n}} sh \frac{H}{L_{n}} + ch \frac{H}{L_{n}}} sh \frac{x - x_{n} - w}{L_{n}} \right]$$

和

$$J_{n} = \frac{q\Phi(1-R)\alpha L_{n}}{\alpha^{2}L_{n}^{2}-1}e^{-\alpha(s_{n}+w)}\left[\alpha L_{n} - \frac{\frac{s_{n}L_{n}}{D_{n}}\left(ch\frac{H'}{L_{n}} - e^{-aH'}\right) + sh\frac{H'}{L_{n}} + \alpha L_{n}e^{-\alpha H'}}{\frac{s_{n}L_{n}}{D_{n}}sh\frac{H'}{L_{n}} + ch\frac{H'}{L_{n}}}\right]$$

2-21

2-20

对于耗尽区,因存在较强的漂移电场,且宽度 w 又比较小,可以认为其中产生的光生载流 子均被电场分离,则

$$J_{c}(\lambda) = \int_{0}^{\infty} q \Phi(1-R) e^{-\alpha x} dx \approx q \Phi(1-R) e^{-\alpha x} \left(1-e^{-\alpha x}\right) \qquad 2-22$$

则总的电流密度为

$$J_{L} = \int_{0}^{\infty} (J_{n}(\lambda) + J_{p}(\lambda) + J_{c}(\lambda)) d\lambda \qquad 2-23$$

有光照时,内建电场所分离的光生载流子形成由 N 区指向 P 区的光电流  $J_L$ ,而太阳电池两端出现的光电压,即太阳电池的开路电压  $V_{\infty}$ 却产生由 P 区指向 N 区的正向电流  $J_D$ ,稳定光照时  $J_L = J_D$ ,对于 PN 结我们知道其正向 J-V 特性为

$$J_D = J_0 \left( e^{qV / AkT} - 1 \right)$$
 2-24

所以有:

$$J_{L} = J_{0} \left( e^{qV_{oc} / AkT} - 1 \right)$$
 2-25

A 为 PN 结的结构因子, 取 A=1、两边取对数后有:

$$V_{\rm oc} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{J_L}{J_0} + 1 \right)$$
 2-26

在光照下,设J<sub>L</sub>/J<sub>0</sub>>>1则

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_L}{J_0}\right)$$
 2-27

反向饱和电流为

$$J_{0} = qD_{n} \frac{n_{i}^{2}}{N_{A}L_{n}} + qD_{p} \frac{n_{i}^{2}}{N_{D}L_{p}}$$
 2-28

因  $n_i^2 = N_A N_D e^{-qV_D/kT}$  所以有

$$J_{0} = \left(qD_{n} \frac{N_{D}}{L_{n}} + qD_{p} \frac{N_{A}}{L_{p}}\right)e^{-qV_{D}/kT} = J_{00}e^{-qV_{D}/kT}$$
 2-29

其中

$$J_{00} = \left( qD_n \frac{N_D}{L_n} + qD_p \frac{N_A}{L_p} \right)$$
 2-30

V<sub>p</sub>为最大 PN 结电压, 它等于 PN 结势垒高度, 将式 2-29 代入 2-26 得:

$$V_{\infty} = V_D - \frac{kT}{q} \ln \frac{J_{00}}{J_L}$$
 2-31

2.1.3.2 PN 结太阳电池的等效电路、输出功率、填充因子和转换效率

当受光照的太阳电池连接上负载时,光生电流要流经负载并在负载的两端建立起端 电压,如图 2-3 所示为太阳电池实际工作时的等效电路<sup>[8]</sup>。



图 2-3 PN 结太阳电池等效电路图

我们把太阳电池看成稳定地产生光电流  $I_L$  的电流源和一个与之并联的处于正偏压下的二极管和一个并联电阻及结电容和串联电阻组成的电源系统。我们看到,二极管的正向电流  $J_D=J_0$  ( $e^{qV/kT}-1$ )和旁路电流  $I_{sh}$ 都要靠  $I_L$ 提供,剩余的光电流经过一个串联电阻  $R_s$ 流出太阳电池而进入负载  $R_L$ 。当流入负载  $R_L$ 的电流为 I、负载两端的电压为 V 时,从等效电路中可以看到有:

$$I = I_L - I_D - I_{sh} = I_L - I_0 \left( e^{q(V + IR_s)/kT} - 1 \right) - \frac{I(R_s + R_L)}{R_{sh}}$$
 2-32

$$V = IR_L 2-33$$

则太阳电池受光照后在负载 R<sub>L</sub>上的输出功率为:

$$P = IV$$

$$= \left[ I_{L} - I_{0} \left( e^{q(V + IR_{s})/kT} - 1 \right) - \frac{I(R_{s} + R_{L})}{R_{sh}} \right] V$$

$$= \left[ I_{L} - I_{0} \left( e^{q(V + IR_{s})/kT} - 1 \right) - \frac{I(R_{s} + R_{L})}{R_{sh}} \right]^{2} R_{L}$$

$$2 - 34$$

其 I-V 特性曲线如图 2-4 所示。



图 2-4 太阳电池 I-V 特性曲线

填充因子为:

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc}I_{sc}} = \frac{V_mI_m}{V_{oc}I_{sc}}$$
 2-35

转换效率为:

$$\eta = \frac{P_m}{A_r P_{in}} = \frac{I_m V_m}{A_r P_{in}} = \frac{(FF)I_{sc}V_{oc}}{A_r \int_0^\infty \Phi(\lambda)\frac{hc}{\lambda} d\lambda}$$
 2-36

上式中,A,为太阳电池的总面积,P<sub>in</sub>为单位面积入射光的功率。

#### 2.1.4 太阳电池的效率损失

美国的普林斯(Prience)最早算出硅太阳电池的理论效率为 21.7% 。七十年代, 华尔 夫(M.Wolf)又作过详尽的讨论<sup>[9]</sup>, 也得到硅太阳电池的理论效率, 在 AM0 条件下为 20~ 22%, 不久前又把它修改为 25% (AM1 条件下) 。

估计太阳电池的理论效率,必须把从入射光能到输出电能之间的所有可能发生的损

耗计算在内[10]。其中有些是与材料及工艺有关的损耗,而有些则是由基本的物理原理所决 定的。下面详细分析一些引起效率损失的几个关键因素。

温度对太阳电池性能的影响:随着温度的上升,短路电流有所增加,这是由于 1) 半导体的禁带宽度是随温度的上升而减小,这使得光吸收增加,从而导致载流子的增多, 最终使短路电流增加。但是随着温度的上升,开路电压和填充因子的值将减小,请看下面 的推导过程:

如果忽略小负数项,则上式可简化为:

$$I_{sc} = I_0 (e^{qVod kT} - 1)$$
$$I_{sc} = AT^{\gamma} e^{-E_{go}/kT} e^{qV_{oc}/kT}$$

(其中: A 与温度无关, Eg0 是零度时制太阳电池半导体材料的禁带宽度, Y 是与温度有 关的常数)

上式对温度 T 求导可得:

$$\frac{dI_{sc}}{dT} = A \gamma T^{\gamma - 1} e^{q (V_{\infty} - V_{g_0}) / kT} + AT^{\gamma} (\frac{q}{kT}) \left[ \frac{dV_{oc}}{dT} - (\frac{V_{oc} - V_{g_0}}{T}) \right] e^{q (V_{\infty} - V_{g_0}) / kT}$$

$$2-38$$

(其中: V<sub>g0</sub>=E<sub>g0</sub>/q)

因为短路电流随着温度的变化不是很大,所以可以忽略dlsc 项,得:

$$\frac{dV_{oc}}{dT} = -\frac{V_{g_0} - V_{oc} + \gamma (kT_q)}{T}$$
2-39

这表明开路电压随着温度的上升而近似地呈线性减小,而填充因子 FF 又是随着开路 电压的增加而增加,所以填充因子也随着温度的增加而减小。

2) 短路电流的损失: 主要有四个方面的原因会造成短路电流的损失。第一, 硅表面 的反射使电池对光的吸收减少; 第二, 上表面的金属栅电极的遮光; 第三, 电池的厚度不 够,使得进入电池的一部分具有合适能量的光线从电池背面直接穿出去;第四,太阳电池 半导体内及表面的复合。

3) 开路电压的损失:决定开路电压的主要的过程是半导体中的复合,半导体中的复 合率越低, Voc 越高, 所以半导体的体内复合和表面复合率过高, 都会造成开路电压的大 的损失。

4) 填充因子的损失:耗尽区的复合同样可以降低填充因子,除此之外,串联电阻和 旁路电阻对填充因子也有较大的影响。串联电阻的来源有: 半导体的体电阻, 电极及互联 金属电阻,电极与半导体之间的接触电阻;旁路电阻则主要是由 pn 结漏电所引起的。这两 种电阻中,如果串联电阻越大则填充因子越小,而旁路电阻越小填充因子将越小。除此之 外,很高的串联电阻会减小短路电流 lsc 的值,很低的旁路电阻会减小 Voc 的值。所以我 们在太阳电池的生产过程中要重视消除对这两种电阻对太阳电池性能的影响。

### 2. 2 丝网印刷太阳电池制作工艺

#### 2.2.1 简介

在太阳电池的生产制造的发展过程中,都是围绕着两个重点,一个是提高太阳电池 的光电转换效率,另一个是降低太阳电池的生产成本。我们知道,要提高太阳电池的转换 效率就必须选择质量高的半导体材料和先进的制作工艺,可是这样一来,太阳电池的生产 成本就大幅度地增加了。目前在高效太阳电池的制作过程中,基本上是采用双面钝化、区 域铝背场 n<sup>+</sup>p 电池工艺和发射区钝化、硼背场 n<sup>+</sup>pp<sup>+</sup>电池工艺<sup>[11]</sup>等两种工艺。为了达到高效 的目的,这两种工艺均采用了多道高温制作工艺和生产成本昂贵的光刻、蒸镀工艺,由于 工艺步骤繁多、生产周期长、难以形成规模化的生产,生产成本非常高。因此,在商用太 阳电池的生产中,主要是用丝网印刷的工艺来制作太阳电池,其特点是成本低、易于形成 规模化生产。目前,我国地面用太阳电池的生产几乎全部采用了丝网印刷的制作工艺。

丝网印刷本身是一项传统的工业化工艺技术,自从七十年代就得到了广泛的应用。 由于其对设备要求低,且在生产成本的降低中有着明显的优势,因此该技术也广泛地应用 于太阳电池的生产中。其次,采用丝网印刷工艺可进行大规模生产和降低生产周期。再次, 采用丝网印刷可降低工艺污染,避免了光刻、腐蚀等这类废料较多的工艺。

近年来,通过人们对丝网印刷工艺的改进,使该工艺水平大幅度地提高,可以将栅 线宽度降到 50 微米左右,膜厚提高到 20 微米左右,通过对浆料的改进,使电池的参数得 到明显的改善。本节以太阳电池级硅材料为基础对丝网印刷电池工艺进行研究。

#### 2. 2. 2 太阳电池的实际结构及丝网印刷工艺流程

在生产及实验中,我们采用了表面具有绒面吸收面的 PN 结制作太阳电池,其实际结构如图 2-5 所示<sup>[12]</sup>。基本的工艺流程如图 2-6 所示。



图 2-5 丝网印刷太阳电池结构



图 2-6 丝网印刷太阳电池工艺流程

2.2.2.1 硅片的预清洗工艺及其简化

半导体对杂质是十分敏感的,只要有百万分之一甚至更微量的杂质就会对半导体的 物理性质有显著的影响,所以在生产前及生产过程中对硅片进行预清洗是十分必要的。但 是,复杂的清洗工艺不但增加了生产周期、提高了器件的制作成本,而且工作人员要与强 酸、强碱打交道、增加了生产过程中的危险性,于是我们考虑简化预清洗的工艺。

对于商用太阳电池硅材料是杂质含量较集成电路硅材料的杂质含量高的太阳电池级 硅材料,而预清洗主要是去除表面的油污层,考虑到硅片在后面的制作工艺中还必须清洗, 经过对比实验发现,在预清洗时用合成洗涤剂和氢氧化钠的混合液对太阳电池成品的电性 能参数并无影响。表 2-1 是三种清洗工艺的效果对比,清洗工艺一:浓硫酸和过氧化氢的 混合液煮沸 15 分钟;清洗工艺二:甲苯一丙酮一无水乙醇超声清洗;清洗工艺三:合成洗 涤剂一氢氧化钠一去离子水煮沸 10~15 分钟。

	清洗工艺一	清洗工艺二	清洗工艺三
V <sub>oc</sub> (mV)	613	608	614
I <sub>sc</sub> (mA)	676	694	684

表 2-1 不同清洗工艺的对比实验

从上表中可以看出,用工业洗涤剂作为商用太阳电池的预清洗不会对电池的性能造成任何影响,同时还节约了原材料、减小了工艺操作的危险性。

2. 2. 2. 2 表面损伤层的腐蚀

我们知道,经过切片工艺由单晶棒制成的用于太阳电池单晶片 (<100>, 电阻率为 1Ω・cm 左右),在表面存在一定深度的机械损伤层,这个损伤层可以通过磨片工艺来去 除,也可以通过腐蚀的方法来去除。我们采用后一种方法来处理硅片表面损伤层。在实际 生产中,用 N<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O(=1:4)的碱溶液在 80~85℃的温度下腐蚀硅片 12 分钟(双面腐蚀深 度大约为 40 μm),其腐蚀速度为 1.67 μm/min。

损伤层的去除大大**提高了太阳电**池的性能参数,如图 2-7 和图 2-8 分别是短路电 流和开路电压与腐蚀深度的对应关系。



图 2-7 太阳电池短路电流与表面腐蚀深度的关系曲线



图 2-8 太阳电池开路电压与表面腐蚀深度的关系曲线

从图中我们看到,机械损伤层的厚度大约在 40~50 µm 之间。

2、2.2.3 减反射绒面的制作

制作绒面状的硅表面是利用硅的各向异性腐蚀,在每平方厘米硅表面形成百万个四 面方锥体。由于绒面的存在,使得入射光在太阳电池表面经过了多次折射和反射,降低了 太阳电池表面的反射率,增加了其光的吸收,提高了太阳电池的短路电流和光电转换效率。

生产线上所用的硅各向异性腐蚀液是 2%~3%的氢氧化钠溶液,腐蚀温度为 70~85℃,同时为了获得均匀的绒面,还必须在氢氧化钠溶液中加入适量的醇类(如乙醇或异丙醇) 作为络合剂,加快硅的腐蚀。在绒面制作完成后,还要进行一次化学清洗。

2.2.2.4 化学清洗

这是相当重要的一步工序。因为下面紧接着就要进行扩散工序了,如果表面清洗不 彻底的话,表面杂质在扩散的高温下就有可能也扩散入硅片中引起该太阳电池片性能参数 的下降、甚至报废。所以,在实际生产中要充分重视这一环节,生产线上要保持干净、整 洁,工作人员要养成良好的工作习惯,不要随意用手拿捏硅片。

- 硅片化学清洗的主要步骤有:
- 1. 用干净的水(去离子水)将硅片冲洗 4~5 遍;
- 将硅片放入由水、盐酸、过氧化纳组成的混合液中,加热至沸腾,然后将其冷却,将 上面的过程重复三至四遍;
- 3. 把硅片从混合液中取出来,再用去离子水将硅片上残存的混合液冲洗干净;
- 4. 将硅片放入 10%左右的 HF 溶液中浸泡约两分钟,除去硅片表面的天然氧化层;
- 5. 把硅片从 HF 溶液中取出来,用去离子水将硅片表面残存的氢氟酸液冲洗干净,再把硅 片浸入无水酒精中脱水;
- 6. 将清洗完的硅片烘干。

 2. 2. 5 发射区制作(扩散)工艺 如图 2-9 是扩散炉的简单示意图。



图 2-9 太阳电池磷扩散炉结构的简单示意图

扩散的基本参数和步骤[13]如下:

扩散源:三氯氧磷(POCl₃)
扩散温度:900℃
大 № 流量: 0.7L/Min
小 N2 流量: 0.12L/Min
O2流量: 0.2L/Min

- 将扩散炉预先升温至扩散温度,先通入大量 N2 以驱除管内的其他气体,接着通小 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>10 分钟,使石英管壁吸收饱和;
- 2. 通大 N2 预热 5 分钟;
- 3. 通源 (通小 N2 和 O2) 12.5 分钟;
- 4. 关闭源之后,继续通大 N2 5 分钟,以赶走残存在管道里的源蒸汽;
- 5. 将石英舟拉至炉口降温5分钟,取出扩散好的硅片。

经过这样的扩散工艺,就能得到 0.2~0.5 μm 结深(其测量工作见后面的扩展电阻法测结深) 和 20~50 Ω/□的方块电阻。

2.2.2.6 磷硅玻璃的腐蚀

磷硅玻璃是在磷扩散时在硅表面形成的一种含磷的氧化层。由于其结构疏松、易吸 潮,使太阳电池片的稳定性变差。因此,在扩散完成后,要用氢氟酸把硅片表面的磷硅玻 璃去掉,再进行下面的操作。 2.2.2.7 二氧化硅表面钝化和背场的形成

正如新的织构化技术一样,新型电池的设计可以提高效率、降低成本。利用背场(BSF) 和其他少子镜面(Minority Carrier Mirrors)(在结中的内建电场将载流子分开的前提下) 在电场中建立其他电场可以提高电池效率。背场结构可提高电池的输出电压达 10%,电池 效率可提高几个百分点。

n<sup>\*</sup>npp<sup>\*</sup>电池可以从正面反射空穴、从背面反射电子,效果更好,但是要制造这样结构 的电池成本是相当高的。目前我们是采用 npp<sup>\*</sup>的电池结构。

以前去除背结常用三种方法:化学腐蚀法、磨砂法和蒸铝烧结法<sup>[14]</sup>。现在我们所用的方法原理同蒸铝烧结法,只是我们所用的方法一一涂铝烧结法操作起来更为方便,而且还省掉了蒸发台的使用。这样,我们将去除背结与背场形成同时完成,使生产成本进一步下降。

涂铝烧结是完成扩散工艺的硅片背后用丝网印刷的方法涂一层铝浆,放在红外灯烘 箱中烘干,然后将硅片放进石英炉中,在 700℃下进行烧结合金,经过合金化以后,随着 温度的降低液相中的硅将重新凝结出来,形成含有少量铝的再结晶层。这实际是一个对硅 掺杂的过程,它补偿了硅片背面 n 层中的施主杂质,得到了以铝为受主杂质的 p<sup>+</sup>层,当 p<sup>+</sup>层厚度大于等于 n 层厚度时就消除了背结的影响,当背结烧穿后就形成了与前结方向一 致的电场,这就是背场。由于背场的存在提高了电池开路电压和短路电流,从而提高了太 阳电池的光电转换效率。

图 2-10、2-11 是背场烧结 30 分钟和 50 分钟的对比实验,从实验中可见背场烧结在目前 的工艺条件下烧结 50 分钟比烧结 30 分钟的效果要好得多。



图 2-10 太阳电池背场不同烧结时间效果对比曲线



图 2-11 太阳电池背场不同烧结时间效果对比曲线

2. 2. 2. 8 PECVD 制备氮化硅减反射膜

我们用氮化硅作为太阳电池片的减反射膜和钝化膜氮化硅膜的制备方法如下:

目前常用的制备 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 膜的方法有化学气相淀积(CVD)法、辉光放电法、反应溅射 法和射频辉光放电化学气相淀积(PECVD)法。下面主要介绍一下 PECVD 法的生长机理。 PECVD 法以硅烷和氨或联氨作为反应气体,利用气体放电时产生的高温使反应气体分 解,然后通过化学反应而淀积在衬底上。其基本反应式为;

 $3 \operatorname{SiH}_4 + 4 \operatorname{NH}_3 = \operatorname{Si}_3 \operatorname{N}_4 + 12 \operatorname{H}_2$ 

这种方法的优点是衬底温度低,并且利用射频辉光放电,不需要电极、靶及偏压装置,设备比较简单,并且可在合金化后进行,淀积的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜还能作为电极的保护膜,能耐机械划伤,有一定的抗腐蚀能力和抗钠离子玷污的能力。

如图 2-12 是 PECVD 法的装置图。在射频功率、气体流速、基片温度恒定的条件下, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的淀积速率与硅烷浓度基本上为线性关系。



图 2-12 PECVD 装置的简单示意图

- 2.2.2.9 丝网印刷制作上下电极
  - 一、丝网印刷技术

丝网印刷工艺是一种控制半流体运动的技术。在丝网印刷过程中,浆料受到一个复杂力系的作用,这些力包括浆料的重力、表面张力、刮板的作用力和丝网的张力等。浆料 必须具有适宜的粘度、触变性和流平性。浆料粘度太小就容易流散;粘度太大则不宜印刷。 触变性可使浆料受到刮板运动时产生的切应力作用下粘度降低,从而使浆料容易流过网孔 沉积在基片上;当切应力除去后,浆料的粘度又升高使沉积在基片的浆料不再发生流动。 在切应力作用下粘度的变化如图 2-13 所示<sup>[19]</sup>。浆料的流变性可使刚印刷完毕沉积于基片



图 2-13 粘度与丝网印刷速度的关系曲线

上的浆料在较短的时间内连接、流平,形成一个连续的膜层以清除丝网痕迹。

浆料的制作是一个较为复杂的过程,有两种常用的制备法:一是采用球磨法,二是 利用 V 型搅拌机或球磨机预先将固体粉末混合均匀,然后在三辊研磨机上进行操作,最后 通过 H 型搅拌机进行搅拌。

丝网印刷过程中影响印刷质量的因素有浆料的粘度和浓度、丝网与基片的距离(脱

离高度)、印刷力、印刷速度、刮板的断面与角度、丝网目数、丝网张力、掩膜厚度、图案 的几何形状和尺寸以及印刷次数等。

我们知道脱离高度越小,丝网回弹力越小,膜层变薄、重现性差,且容易粘丝网使 丝网图形不够清晰;但若脱离高度过大则印刷出的膜会很厚,丝网和掩膜均会产生较大程 度的变形,影响印刷图形的精度,也加剧了丝网的磨损。通过对丝网目数、尺寸和张力等 的选择,实验分析脱离高度在 0.8~1.2mm 比较合适。

太阳电池栅线的印刷和烧结对光电转换效率发挥了举足轻重的作用。它决定了电池 的串联电阻、电池的有效吸收面积、反向饱和电流等。在丝网印刷工艺中,为减少金属栅 线的遮光面积,要求金属栅线尽量细,同时要有一定的栅线高度。在生产过程中我们应用 国内的浆料,通过自行设计的网版使栅线宽度达到100µm以下,烧成后的厚度超过20µm。

二、制作上下电极

空间太阳电池生产是采用正反面的局部钝化工艺,其工艺步骤如图 2-14(a)所示, 而我们生产线上所用的丝网印刷工艺步骤如图 2-14(b)所示。



图 2-14 两种制作太阳电池电极的工艺步骤

对于下电极的制作与上电极的制作工艺是一样的,只是印刷图形不同罢了。上下电 极的印刷在同一个工序中完成的,首先将银浆印刷到硅片的正面,在红外灯烘箱中烘 10~ 15 分钟后浆料基本上于了以后,再取出印刷银背电极,然后再在红外灯烘箱中烘干、最后 将硅片送进链式烧结炉对上下电极同时烧成。

从上面可以看出与空间太阳电池工艺相比较采用丝网印刷工艺后,电极制作的工艺 大大地得到了简化,有利于大规模生产、有利于降低太阳电池的生产周期、有利于降低成 本、提高效率。这就是我们之所以采用丝网印刷工艺的原因。

2.2.2.10 烧成

烧成包括多种物理、化学变化,如脱水、化学反应、熔融和烧结等。在钝化膜上面 及背表面通过丝网印刷印好上、下电极并烘干后就可以通过链式烧结炉来进行烧成。此时, 上电极的银将与氦化硅、二氧化硅和硅形成共晶体,从而使电极与硅形成良好的欧姆接触。 如图 2-15 是银在高温下烧穿二氧化硅 (氮化硅)的烧穿过程示意图。



图 2-15 银浆烧穿二氧化硅过程示意图

在这一工艺过程中,烧结温度不能太低,一定要达到或超过电极材料、钝化膜材料和 硅的共晶体的共晶温度。这是因为当温度低于共晶温度时,电极、钝化膜和硅将不会发生 变化,都保持原来的固体状态,这样它们的原子不会进行扩散,从而也不会形成良好的接 触;只有当温度高于共晶温度时,电极、钝化膜和硅的原子才会互相扩散,从而形成欧姆 接触。如果温度越高,它们相互之间的扩散速度将加快,这样可使烧穿需要的时间相应的 减少。所以在烧结的过程中特别要注意温度的选择,因为如果温度不够高,不管烧多长的 时间也是不能烧穿钝化膜层的,这就对烧结炉提出了比较高的要求,即它必须能够升到足 够高的温度。

在烧穿之后,硅片将逐渐的冷却,随着温度的下降,硅原子在熔液中的溶解度将下降,将有一部分硅原子从电极、钝化膜和硅形成的共晶熔液中析出来,形成硅原子的再结晶层。当温度降低到共晶温度时,全部熔液凝固成共晶体,此后温度继续降低,整个系统将保持不变。

从下一章的接触电阻与烧结温度的实验曲线我们可以确定生产中烧结温度在 650~ 700℃是比较合适的。

2.2.3 样品测试

如图 2-16 和 2-17 是通过扫描电镜对作过电极的硅片进行观察得到的图象。图 2-16 是对硅片的断面及其上表面放大 100 倍所得到的图象,其中颜色较深的那一部分就是电 极部分。在横截面处再对电极左面与电池表面交界处放大 1500 倍就得到的图 2-17 所示的 图象。



图 2-16 硅片样品表面及断面的扫描电镜图象(100 倍)



图 2-17 放大 1500 倍的太阳电池表面及断面的扫描电镜图象

从图 2-17 中可以看到,有金字塔形状的那一部分是没有被电极覆盖的硅片表面的

绒面,而呈蜂窝状的则是电极所在的位置。电极的形状并不完全地成为一个严格的长方体, 其截面实际上是一梯形形状,这是由于在刚印好电极和烧结过程中液体状的电极浆料在重 力的作用下形成的。这说明了实际工艺结果与理论值的差异,说明电极的形成除了与印刷 有关之外还与干燥、烧结的条件有关。因此,在确定太阳电池栅极宽度时就需要综合考虑 各种因素。不仅要从理论上考虑,还要从具体的工艺上分析才行。

图 2-18 是上电极及上电极与硅片交界处的能谱分析图。



图 2-18 太阳电池样品的能谱分析图

其中图(a)测量的是上电极与硅片接触的一侧的能谱分析图,图(b)则是靠近上电极表面的能谱分析图。这两个部分的成分构成见图 2-19 所示。

Element Wt % At %	Element	Wt %	At%
SiK 6.85 21,79	CK	2.44	18.20
CIK 0.67 1.68 AqL 92.48 76.53	CIK Agl	97.07	80.57
Total 100.00 100.00	Total	100.00	100.00
(a)		(b)	

图 2-19 太阳电池样品断面处的不同位置的成分分析

从上面的成分构成来看,首先,两个部分都有 Cl 原子,这一定来源于电极浆料,说明 浆料中有一种具有 Cl 元素的化合物;其次,在电极靠近表面的部分有不少的 C 原子,这 说明电极浆料中有一些有机溶剂或其它一些有机成分,在烧结的过程中由于碳化而使 C 原 子留在电极表层里面;再次,在电极靠近硅片的部分有 Si 原子,并且其含量很大,这说明

在电极与硅片的交界处已形成了共晶状态, Ag 原子和 Si 原子都向对方扩散了, 它们之间 已形成了一定的接触,这也有力的说明了烧结过程理论上的欧姆接触的形成。

# 第三章 丝网印刷太阳电池接触电阻及其测量

在太阳电池的串联电阻中,接触电阻与基区电阻、表面层方块电阻、栅线电阻都是 串联电阻的重要组成部分。在性能优良的电池中,接触电阻都是精心设计的。在低成本高 效太阳电池中,栅线是用丝网印刷的方法制备,丝网印刷是金属浆料经过烧成形成金属栅 线电极,是目前光伏工业中应用最广泛的金属化技术,这样可以得到比较低的接触电阻和 高的生产速度。接触电极对电池的转换效率的影响较大,不良的接触电极有可能使电池性 能衰退,缩短电池的使用寿命。所以,在太阳电池生产制作过程中,在不增加栅线面积的 前提下,尽量减少接触电阻就显得十分必要了。为此,在针对接触电极进行各种工艺变化 后,对接触电阻进行准确地测量就显得重要起来了。

### 3.1 金属一半导体接触

对于金属一半导体接触,根据金属功函数的不同,会产生两种接触类型,一种是整流接触,另一种是欧姆接触。所谓整流接触就是在金属一半导体之间分别加上正负电压, 其 I-V 特性曲线与半导体二极管的 I-V 特性曲线相似,即表现出正向低阻反向高阻的电 学特性。目前的整流接触理论有肖特基的扩散理论和贝特的热电子发射理论<sup>[16]</sup>。

欧姆接触不产生明显的附加阻抗,而且不会使半导体内部的平衡载流子浓度发生 显著的改变。从电学上讲欧姆接触的接触电阻比较小,同时还具有线性和对称的 I-V 关 系,即非整流关系。我们知道在不考虑表面态影响时,选择适当的金属材料,使其与半导 体接触时形成反阻挡层,就可能得到欧姆接触。但是,对于硅、锗、砷化镓等这些常用的 半导体材料,一般都有很高的表面态密度,无论是 n 型材料或是 p 型材料与金属接触都形 成势垒,而与金属功函数关系不大。因此,在实际生产中,主要是利用隧道效应的原理在 半导体上制造欧姆接触。

当金属和半导体接触时,如果半导体掺杂浓度很高,则势垒区宽度变得很薄,电 子会通过隧道效应贯穿势垒产生相当大的隧道电流,甚至超过热电子发射电流而成为电流 的主要成分。当隧道电流占主导地位时,电流与电压的关系近似地为线性和对称的。因此, 半导体重掺杂时,它与金属的接触可以形成近似理想的欧姆接触。

### 3.2 接触电阻(率)的理论计算

如图 3-1,以金属与 n 型半导体接触为例。图中(a)为 n 区掺杂较低( $N_p < 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>)时,电子通过热发射(TE)越过势垒;(b)为 n 区掺杂在  $10^{17} < N_p < 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> 的过渡范围内(TFE),此时热电子发射和隧道效应同时存在,有些电子受热激发得到的能量小于势垒高度,但在势垒区较薄的地方,这些电子就可能因隧道效应而穿过势垒,只不过此时发生隧道效应的几率较低;(c)为 n 区掺杂较高( $N_p > 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>)时,既使是在价带底或其附近位置,势垒宽度已变得比较小,此时隧道效应的几率大大增加,隧道效应占主导地位<sup>[17]</sup>。



图 3-1 金属-半导体接触能带图

从图中可以看到,随着掺杂浓度的增加,势全高度有所下降,从原来的 q $\Phi_{B}$ 下降为 q $\Phi_{B}'$ 。这是由于镜象力引起电势能的变化,即镜象力使势垒顶向内移动,并且引起势垒的降低<sup>[7]</sup>。镜象力使势垒降低的作用在  $N_{D} > 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> 时才比较显著,此时隧道效应占主要地位。在高掺杂时,势垒高度的降低将大大减小接触电阻。但是,掺杂浓度太高,在太阳电池的发射层中会产生死层,因此,在实际工艺制造过程中,要求在电极下面的半导体发射区掺杂浓度高一些,而在非电极区的发射区的掺杂浓度就不能太高。

电流密度 J 是外加电压 V 和势全高度  $\phi_B'$  的函数, J = f (V,  $\phi_B'$ ),则接触电阻率为:

$$\rho_c = \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)^{-1} |_{V=0}$$
 3-1

单位是:  $\Omega \cdot cm^2$  。这是一个普适的公式。

我们知道肖特基势垒的电流一电压方程为[18]:

$$J = A^{*}T^{2} \exp(-q\phi_{B}^{'}/kT) [\exp(qV/kT) - 1] \qquad 3-2$$

A'为有效理查逊常数,  $A' = 4\pi q k^2 m' / h^3 = 120 \frac{m'}{m} (A / cm^2 k^2)$ 则有:

$$\rho_{c}(TE) = \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)^{-1} |_{V=0} = \frac{1}{A^{*}T^{2} \frac{q}{kT} \exp\left(\frac{-q\Phi_{B}}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{kT}\right)} |_{V=0}$$
$$= \frac{k}{A^{*}qT} \exp\left(\frac{q\Phi_{B}}{kT}\right)$$
$$= \rho_{1} \exp\left(\frac{q\Phi_{B}}{kT}\right)$$
$$3-3$$

其中,  $\rho_1 = \frac{k}{A'qT}$ 。由热电子发射理论得到的电流一电压方程与扩散理论得到

的结果在形式上是一样的,所不同的是[A'T<sup>2</sup>exp(-q \$\phi\_B' /kT)]与外加电压无关,是一个更强

烈地依赖温度的函数。

分别为:

対于图 b 和图 c 的情形分别有:<sup>[3]</sup>  

$$\rho_c(TFE) = \rho_1 c_1 \exp\left(\frac{q\Phi_B}{E_0}\right)$$

$$\beta_c(FE) = \rho_1 c_2 \exp\left(\frac{q\Phi_B}{E_{00}}\right)$$
3-5

其中, $c_1$ 、 $c_2$ 是 N<sub>D</sub>、T、和 $\phi_B$  的函数。 $E_{00}$ 、 $E_0$ 是隧道过程的特征能量,它们

$$E_{00} = \left(\frac{qh}{4\pi}\right) * \left(\frac{N_D}{K_s \varepsilon_0 m^*}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad 3-6$$
$$E_0 = E_{00} \operatorname{coth}\left(\frac{E_{00}}{kT}\right) \qquad 3-7$$

m<sup>\*</sup>是有效质量, K<sub>\*</sub>是半导体的介电常数。当半导体重掺杂、隧道效应为主时, 热发射电流与隧道电流的比率 kT/E<sub>00</sub>远远小于 1。

注意到决定接触电阻的两个因素:势全高度、掺杂浓度中,只有掺杂浓度是可以 容易控制改变的,所以可以通过改变掺杂浓度来改变接触电阻。变化情况如图 3-2 所示。 图中 x 轴代表掺杂浓度、y 轴代表接触电阻率,从图中可以看到掺杂浓度提高接触电阻率 下降。



图 3-2 接触电阻率与掺杂浓度的关系

目前计算接触电阻的模型很多,有 KMM(the Kennedy-Murley Model)<sup>[19]</sup>、 TLM(Transmission Line Model)<sup>[20]</sup>、 ETLM(Extended Transmission Line Model)<sup>[19]</sup>和 LCM(Lossless Contact Model)<sup>[21]</sup>。我们使用 TLM 模型, 如图 3-3 所示。

太阳电池的栅电极与半导体的接触是在一层很薄的扩散层上(约 0.3 um)形成的其

表面电流在电极附近的流动形式如图 3-3(a)所示由于接触电阻和表面薄层电阻的存在, 电流在沿 x 轴方向流动时等效电路近似如图(b)所示,其中 R<sub>s</sub>(R<sub>sh</sub>)为扩散层的薄层电 阻,ρ<sub>c</sub>为接触电阻率。



图 3-3 TLM 模型

此时电压随 x 的下降规律满足关系式 3-8<sup>[22]</sup>,

$$V(x) = V_0 \frac{\cosh\left[\frac{(L-x)}{L_T}\right]}{\sinh\left(\frac{L}{L_T}\right)}$$
3-8

式中L是电极宽度,  $L_{\tau}$ 是传输等效长度, 定义为:  $L_{\tau} = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{sh}}}$  3-9

 $L_{T}$ 的概念是由 P. L. Hower 等人提出的<sup>[23]</sup>。沿电流方向的电压降是由半导体的薄层电阻和金属-半导体间的接触电阻引起的,该方法实际上是把接触电阻等效为在半导体发射层中附加 长度而产生的电阻,该附加长度即为电流传输长度即等效长度  $L_{T}$ 。它是从金属电极到半导 体薄层或从半导体薄层到金属电极电流传输的距离。 $L_{T}$ 只适用于电流水平流入电极的情 形,如图 3-3 (a)所示。所以太阳电池的接触电阻用 TLM 模型是合适的。式 3-8 可近 似为:

 $V(x) = V_0 \exp\left(-\frac{x}{L_r}\right) \qquad 3-10$ 

电压随 x 的变化曲线如图 3-3 (c) 所示,电压从栅线电流流入的一侧开始基本上是按照 指数规律下降的,从图中可以看出大部分电流从金属电极一侧流入,如果  $\rho_e$ 较小则  $L_{\tau}$ 就 会较小;如果  $\rho_e$ 较大或  $R_{sh}$ 较小则  $L_{\tau}$ 就会较大。 $L_{\tau}$ 的大小意味着电流流入金属电极距离的 大小。我们知道栅极与半导体之间的欧姆接触电阻(率)很小,所以栅线的宽度不用太宽, 其宽度应小于等于等效长度  $L_{\tau}$ ,否则栅线太宽不仅发挥不了降低接触电阻的作用,反而降 低了太阳电池片的光吸收面积,直接影响了太阳电池的电性能参数。因此,目前工艺一般 采用密栅结构,其栅线宽度较小,在 100µm 以下。但是栅电极还是遮住了太阳电池片的 大约 10%的面积。

如图 3-4 所示两电极间的总电阻为(忽略了金属电极本身的电阻)[24]:

$$R_{i} = R_{sh} \left( \frac{s}{z} \right) + 2R_{c} \qquad 3-11$$

式中第一项是在两电极之间的扩散层的电阻,第二项是两个电极与半导体之间的接触电阻 之和,它等于2倍的一个电极与半导体之间的接触电阻。



 $R=R_s(s/z)+2(L_T/z)R_scoth(L/L_T)$ 

图 3-4 接触电阻的计算

当 z>>L, L<sub>7</sub> 时接触电阻为:

$$R_{c} = \binom{L_{T}}{z} R_{sh} \coth\left(\frac{L}{L_{T}}\right) \qquad 3-12$$

此时,当L>=1.5L<sub>T</sub>时,3-12式简化为:

$$R_c \approx \left(\frac{L}{z}\right) R_{sh} = \frac{\rho_c}{L_T z}$$
 3-13

可以看出接触电阻与电极宽度 L 无关,这是因为电流在电极一侧到电极内约 L<sub>T</sub>的距离范围 内从半导体流入电极的,而其余的电极并没有发挥作用。当然电流一旦流入金属电极后就 会遍及整个电极。

当 L<0.5L<sub>T</sub>时, 3-12 式简化为:

$$R_c \approx \left(\frac{L}{z}\right) R_{sh} = \frac{\rho_c}{Lz} \qquad 3-14$$

在这种情况下,整个电极都在起作用。

实验验证了接触电阻与栅线宽度的关系如图 3-5 所示。



图 3-5 太阳电池接触电阻与栅线宽度的关系

## 3.3 上电极与半导体接触电阻的测量

测量接触电阻的大小可以用特殊的电极形状来实现。所谓特殊的电极形状是指与生 产线上所使用的电极形状不同而较容易地测量计算出电极与半导体之间的接触电阻 R<sub>c</sub>的电 极图形。得到 R<sub>c</sub>后就能算出接触电阻率 ρ<sub>c</sub>(Ω·*cm*<sup>2</sup>)。ρ<sub>c</sub>是与电极几何形状无关的参数, 所以该 ρ<sub>c</sub>就是正常(或生产中所用)的电极图形下电极与半导体之间的接触电阻率,这样, 只要知道了生产中所用电极的面积就可以计算出其接触电阻的大小了。

我们所用的特殊电极图形及其等效电阻模型如图 3-6 所示。





在图 3-6(a)中,我们作出间距 x 分别为 l, 2l, 4l, 8l, 16l 的细长条状栅电极 (l=1mm), 电极长度 w=2.1cm, 电极宽度 d=0.35mm(w>>d,L<sub>r</sub>)

图 3-6(b)为电流在电极间流动的示意图,电极在半导体薄层中传输一定距离后, 流向第二个电极,这样两电极之间的表面薄层的电阻为;

$$R_b(x) = \rho_b \frac{x}{wt} \qquad 3-15$$

其中 p, 为发射层表面薄层电阻率, x 为电极间距, w 为电极长度, t 为发射层厚度。

图 3-6(c)为电流流过半导体时的等效电阻模型,根据该图我们可以看到有等式。

$$R_t(x) = 2R_c + R_b(x) + 2R_0 \qquad 3-16$$

 $R_{i}(x)$ 为两电极间距为 x 时的总电阻,  $R_{a}$ 为金属电极本身的电阻, 忽略  $R_{a}$ 得到;

.

$$R_{t}(x) = 2R_{c} + R_{b}(x) \qquad 3 - 17$$

因为 R<sub>ab</sub>= ρ<sub>1</sub>/t, 所以根据式 3-15 和 3-17 可得:

$$R_{i}(x) = R_{sh} \frac{x}{w} + 2R_{c} \qquad 3-18$$

与式 3-11 一致。从式中可以看出,如果两电极间距 x 趋于无穷小时, R, 趋向于 0, 此时 所测得的两电极间的总电阻 R<sub>4</sub>(0)即为所求接触电阻 R<sub>2</sub>的两倍,即:

$$R_c = \frac{1}{2} R_c(0) \qquad 3-19$$

但是,由于工艺条件的限制,我们不可能把两电极作得太近,为此,我们采用外推法来推 出 x = 0 时的 R<sub>t</sub>(0)。

首先我们利用自制的性能良好的恒流源在相邻两电极之间提供恒定的电流,然后用 高精度的数字万用表这两个电极之间的电压降,最后再用欧姆定律计算出这两个电极之间 的电阻 R<sub>1</sub>。这样我们就可以得到间距 x= 1, 21, 41, 81, 161 的电极间的总电阻 R<sub>2</sub>(x), 利用 已经得到的数据作出 R<sub>t</sub>(x)~x 图, 然后我们将图中各点连成直线并将该直线向 R<sub>t</sub>(x)轴延长, 与 R<sub>i</sub>(x)轴交于一点,即得到 R<sub>i</sub>(0),再根据式 3-19 得到 R<sub>i</sub>。

我们作了一个电极图形如图 3-6 所示,间距 x= 1, 21, 41, 81, 161, 其中 l=1mm, 电极长度 w = 2.1cm, 电极宽度 d = 0.35mm 的试验片。利用恒流源在各个相邻电极之间提 供稳恒的电流,再用高精度的数字万用表测得各个相邻电极间的电压降,然后利用欧姆定 律 R=V/I 就可以计算出这两个电极之间的总的电阻 Rt。对一个试验片进行测试可以得到: Rt(I)= 1.84Ω; Rt(21)=3.04Ω; Rt(41)=5.1Ω; Rt(81)=9.04Ω; Rt(161)=14.78Ω。然后 在 Origin 上作图得到:



图 3-7 外推法求 R.

从图 3-7 中可以看到 Rt(0)=1.44 Ω, 所以 Rc=0.5Rt (0)=0.72 Ω

得到 Rc 还需要计算与电极形状无关的接触电阻率 ρ<sub>e</sub>,这样才能进一步计算出一般电极图形下的接触电阻的大小。为此我们先利用式 3-12 计算度 L<sub>T</sub>,然后再利用 3-9 式就可以计算出 ρ<sub>e</sub>了。

计算 L<sub>T</sub> 时要涉及到超越方程 3-12 式的求解,须用数值解的方法来编程处理, 这里我们用 Visual Basic 来编程计算,图 3-8 是程序运行的界面。



图 3-8 对 Rc、 p。编程计算的程序界面

其中参数选用与上面试验片相同,电极间距 x=0.2cm,电极间总电阻 Rt=3.04Ω,表面方块

电阻 Rsh=20 Ω, 电极的宽度 d=0.035cm, 电极的长度 w=2.1cm。 经过计算得到 Rc=0.57 Ω, ρ<sub>e</sub>=42 m Ω • cm<sup>2</sup>。

得到了接触电阻率后,我们就可以利用它来计算正常工艺条件下电极与半导体之间的接触电阻了。我们刚才得到的接触电阻只是在测试图形下一根电极条的接触电阻,还 不是真正的太阳电池片的接触电阻,在计算太阳电池片接触电阻时要考虑整个的电极的接 触面积,对于直径为 5cm 的太阳电池片(面积为 19.64cm<sup>2</sup>),如果电极所占面积是硅片面 积的 10%,即为 1.96cm<sup>2</sup>,则电池上电极与硅片的接触电阻为 42/1.96≈21.4mΩ。同理,可 对太阳电池的背电极作同样的分析。

从上面可以看到,要计算 L<sub>T</sub> 是比较麻烦的,对于我们在生产线上对接触电阻进 行大致估算很不方便。为此我们考虑在 w>>d, L<sub>T</sub> 及 d<0.5L<sub>T</sub> 时 3-14 式成立<sup>[25]</sup>,即可直接 用公式

$$\rho_c = R_c dw \qquad 3-20$$

计算从而绕过了 $L_r$ 的计算。利用上面的数据可得:

 $\rho_{c}=0.72\times0.035\times2.1=53 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^{2}$ 

从而估算出太阳电池上电极与硅片的接触电阻为 53/1.96=27 mΩ。通过与前面比较可知估 算值与计算值之间有一定的偏差,不过我们通过这种估算方法已能基本上得到了接触电阻。 另外,我们可以通过减小 d 来减小这两种方法之间的误差。所以在设计实验图形时、在不 影响印刷质量和增加测量工作难度的前提下,应尽量把电极宽度 d 减小。

### 3.4 有关实验结果

在对太阳电池接触电阻进行测量工作的同时,我们也得到了大量的相关实验数据。

3. 4. 1 接触电阻与烧结温度及升降温速率的关系



图 3-9 接触电阻与烧结温度的关系曲线



图 3-10 接触电阻与烧结时升温速率的关系曲线



图 3-11 接触电阻与烧结时降温速率的关系曲线

3. 4. 2 电极间总电阻与电极间距在不同恒流源电流下的关系

如图 3-12(a)(b)所示当恒定电流过大时,电极间总电阻与电极间距的线性关系变差,这主要是因为当电流过大时半导体中的大电流效应所致。因此,恒定电流应取的小一些为好。

0 <del>+</del> 



图 3-12 不同恒定电流下电极间总电阻与电极间距的关系曲线

(b)

电极间距 (mm

רד 

3. 4. 3 不同烧结温度下太阳电池的 I-V 曲线

通过对不同烧结温度下太阳电池的 I-V 特性进行测量,得到如图 3-13(a)(b)所示的曲线,从中可以看到烧结温度在 640~680℃ 之间为宜。



(a)



(b) 图 3-13 不同烧结温度下太阳电池的 I-V 曲线

# 第四章 高掺杂发射区腐蚀法制备太阳电池

### 4.1 串联电阻对太阳电池性能的影响及其改进措施

在前面的章节的太阳电池的等效电路中,我们看到太阳电池都有寄生的串联电阻的存在,其对太阳电池 I-V 特性曲线的影响如图 4-1 所示[[26]。从图中可以看出串联电阻 R<sub>a</sub>



图 4-1 串联电阻对太阳电池 I-V 特性的影响

过大就会造成短路电流下降, I-V 曲线变平缓电池性能变差。所以要想得到良好的 I-V 曲线, 串联电阻一定不能太大: 相反如果要进一步提高太阳电池的性能参数 (如填充因子), 就必须在工艺上进一步降低串联电阻。

在串联电阻的三个组成部分中,电极和引线本身的电阻相对而言是非常小的,同时制作太阳电池的半导体材料在选定以后,由于其本体掺杂浓度是一定的,所以其体电阻也不大会有所变化,那么就剩下电极与半导体之间的接触电阻是可以由工艺的改进来降低的。如图 3-2 所示,当掺杂浓度大于 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> 时,隧道效应占主导地位。同时由于镜象力的作用,势垒高度亦随之下降,电子更容易穿过势垒,这样金属与半导体之间的接触电阻就会大大降低;但是掺杂浓度太高在半导体中也产生了不良效果----重掺杂效应<sup>[27]</sup>。

### 4.2 重掺杂效应

基区和发射区的掺杂浓度越高开路电压越高,理论上用 0.01 Ω.cm 的硅片可以做出 Voc 高于 0.7V 的电池。但在实验中始终未能得到,其原因即是存在"高掺杂效应"。由 于硅中杂质浓度高于 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> 而引起的禁带收缩、杂质不能全部电离和少子寿命下降等 现象称为高掺杂效应。

1、禁带收缩

造成禁带收缩的主要原因是: ①硅的能带边缘出现了一个能带尾态,于是禁带缩小 到两个尾态边缘间的宽度。②随着杂质浓度的增加,杂质能级扩散为杂质能带,并且有 可能和硅的能带相接(或称简并,杂质能带和硅能带简并),而使硅的能带延伸到杂质能带的边缘,禁带也就变小。③高浓度的杂质使晶格发生宏观应变(畸变),从而造成禁带随空间变化而使禁带缩小。这三种原因定性的表示于图 4-2 中。



(こ) 配量尾态: (b) 公員認希: (こ) 晶化应令。
 图 4-2 禁帯收缩的三种情况

2、载流子寿命下降

少子寿命对于太阳电池效率极为敏感,各区中由光激发出的过剩少数载流子必须在 它们通过扩散和漂移越过 p-n 结之前不复合,才能对输出电流有贡献。因此,我们希望扩 散层及基区中的少子寿命都足够地长,少子寿命长,不仅可以增加光电流,而且会减少复 合电流,增加开路电压,从而对效率有双重影响。一般要求扩散层及基区中少子寿命必须 保证少子扩散长度大于各区厚度。

据肖克莱-里德-霍尔和萨的复合理论,p区和n区中的少子寿命 τn及τp与复合中 心密度成反比,而与掺杂浓度无关。但对硅寿命实测结果表明,可能达到的最大寿命与掺 杂浓度有一定的关系。图 4-3 示出了扩散长度和杂质浓度的关系(实际数据点较为离散, 这里只描绘了基本趋势)。



图 4-3 实测扩散长度与杂质浓度的关系

我们可看到两种趋势:一是扩散长度(因而寿命)随掺杂浓度增加而减少;二是 n 型材料的实测值 Lp 高于 p 型材料的 Ln (在高掺杂时),两者同时急剧减小。

其原因是: (a)高掺杂引起晶体缺陷密度增加。林特霍姆(F.A.Lindholm)指出,高 掺杂引起缺陷密度按浓度的四次方增加。缺陷增加意味着载流子寿命下降。(b)由于禁 带变窄和耗尽区收缩,通过隧道效应的复合增加,尤其是通过深能级上的隧穿复合增加, 减少了载流子的寿命。(c)由于表面层中多子密度很高,通过晶格碰撞而发生的俄歇电 子复合增多,也使得载流子寿命变小。在电阻率小于 0.1 Ω · cm 时,少子寿命受俄歇复 合限制而与掺杂浓度有关。

$$\tau_{\text{fft}} = \frac{1}{C_n N_A^2} \tag{4-1}$$

式中 $C_n = 1.2 \times 10^{-31} cm^6 / s$ ,称为俄歇复合常数。实测结果与上式符合很好。

3、杂质不能全部电离,使有效掺杂浓度下降,从而使开路电压下降。如果高掺杂发生在 扩散层顶部,还有更坏的影响。



图 4--4 磷在三个不同深度的扩散层中的浓度分布

以图 4-4 为例<sup>[28]</sup>,结深 x<sub>i</sub>=0.4 µ m,表面处浓度约为 5×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>,浓度分布的曲

线严重偏离高斯分布或余误差分布。在靠近表面宽约 0.15 µ m 的一薄层内杂质浓度很高, 且不随距离而变化,人们称之为"死层"、"非活性层"。在死层中,存在着大量的填隙磷 原子、位错和缺陷,少子寿命极短(远低于 1ns 以下),光在死层中激发出的光生载流子 都无谓地复合掉了。进一步的分析指出,死层区就是高掺杂区。高掺杂区中只有部分杂 质原子能够电离,已电离的杂质浓度称为有效杂质浓度 Netf 。

$$N_{eff} = \frac{N_D}{1 + 2e^{\Delta E_D/kT}}$$
 4-2

其中,ND 为施主杂质浓度, A ED 为施主杂质电离能。

当 $N_D \le 10^{18} / cm^3$ 时,  $N_D \approx N_{eff}$ ; 当 $N_D > 10^{18} / cm^3$ 时,  $N_D > N_{eff}$ .

图 4-5 所示的是几种高掺杂情况的有效杂质浓度分布。



图 4-5 0.1 Q · cm 太阳电池发射区中有效杂质浓度分布

由图可见,表面浓度大于 10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>时,在掺杂区的近表面处出现了一个倒向(与正常的杂质分布相反)的电离杂质分布。这种倒向分布形成一个阻止少子向 p-n 结边缘扩散的倒向电场,从而增加了少子的复合。可以认为,这个倒向电场的边缘即为"死层"的边缘。由图还可以看出,Ns=10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>时的高斯分布还不至于使掺杂区出现倒向电场,也可以把 10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>看成是表面浓度的上限。

照射在硅上的太阳光(例如蓝-紫光),在近表面约 2µm 处就几乎全被吸收,而 长波部分则约需 500µm 厚才基本上被吸收完。因为任何波长的光强都是靠近表面处最强, 因而表面层中吸收的光子总数,总是大于体区中同样厚度一层硅中吸收的光子总数,故表 面层对任何光电池都是极为重要的。据现行太阳电池工艺, p-n 结的结深一般在 0.25~0.5µ m之间,恰好表面层就是掺杂层,背面层掺杂过高形成的死层对于电池的性能影响很大。

### 4.3 高掺杂发射区腐蚀法制作太阳电池的工艺研究

从上面量节可以看到,要减小电极与半导体之间的接触电阻,须提高扩散层的掺 杂浓度,而当掺杂浓度大于某一值(10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>)时,半导体的重掺杂效应就会严重地影响 太阳电池的性能参数,又不允许提高半导体的掺杂水平。如何解决这一矛盾使两者能统一 起来呢。我们想到了以下的电池结构:在电极覆盖的区域扩散高浓度使其达到 n<sup>++</sup>,而在非 电极覆盖区域的发射区部分半导体掺杂浓度保持在 n<sup>+</sup>,这样就一方面降低了接触电阻另一 方面又尽量避免了高掺杂效应。

要用传统的工艺作出上面所说的电池结构,一般要利用氧化、光刻工艺进行选择 扩散,然后在选择扩散的高浓度部分利用对准工艺进行电极的蒸镀或印刷,或者是通过激 光刻槽、化学腐蚀等方法制成埋栅结构的电池。其结构图如图 4-6 所示[29]。这些电池制作 工艺都比较复杂、工艺成本高。为此,我们寻找到了一条实用的高效、低成本太阳电池的 生产工艺。



图 4-6 埋栅太阳电池结构

新工艺方法是扩散时选择适当的参数对半导体进行重掺杂,然后应用丝网印刷工 艺将上电极印刷到硅片的上表面制成栅极,这个金属栅极就作为发射区腐蚀的掩膜,控制 腐蚀速度和时间使发射区表面掺杂浓度降到以前工艺的参数水平,这样就制成了栅极下面 掺杂高而非栅极部分发射区掺杂适中的电池结构,如图 4-7 所示。



图 4-7 高掺杂发射区腐蚀法制作的太阳电池结构

其具体的工艺过程如下: 硅片准备、去除表面损伤层、制作绒面、浓磷扩散、腐 蚀磷硅玻璃、丝网印刷铝浆料、烧背场、丝网印刷上下电极、电极烧成、发射区选择腐蚀、 淀积氮化硅、中试、封装。

我们所使用的太阳电池级硅材料为<100>向单晶硅, 电阻率一般为 1.0~1.5

Ω • cm,浓磷扩散采用管式炉汽相源扩散方式,扩散温度为 930℃,扩散时间选用 30 分钟, 扩散后方块电阻可达 6~10Ω/□。在栅电极的丝网印刷工艺中,为了能达到良好的腐蚀掩 蔽作用选用了不同类型的导电浆料,调整常规浆料中的粘结相成分和有机载体的成分与构成,可以达到不同的掩蔽效果。

与常规的丝网印刷工艺比较可知,该工艺使电池短路电流提高约 5~6%达到 33mA/cm<sup>2</sup>,填充因子可以达到 74%、电池的光电转换效率可超过 14%。调整工艺方法和参数、 合理设计栅线尺寸,可再进一步提高电池的短路电流、填充因子、光电转换效率等。在实 验室生产的电池效率已达到 15%以上。

### 4. 4 有关实验结果

#### 4. 4. 1 确定腐蚀速度的实验

为了测定硅片在某一浓度的氢氧化钠溶液(100℃)中的腐蚀速度,我们设计了 一个实验:先通过扩展电阻法<sup>[30]</sup>测出试验片的准确结深  $x_j$ (确定  $x_j$ 在生产中是比较重要的, 在此之前生产线上的技术人员只是大致估计  $x_j$ 的大小,所以确定  $x_j$ 的准确值对生产线上的 生产和科研也是有很大帮助的。),用四探针仪测出试验片的方块电阻  $R_{sh}(\Omega/\Box)$ ,然后将 试验片放入某一浓度的氢氧化钠溶液(100℃)中进行等时间间隔的腐蚀,每一次腐蚀完测 一次方块电阻,得到方块电阻  $R_{sh}$ 与腐蚀时间的关系曲线,从中就可以判断出腐蚀到结深 处所用的时间 t。这样,就可以算出硅片在某一浓度的氢氧化钠溶液(100℃)中的腐蚀速 度。

如图 4-8(a)(b) 就是利用扩展电阻法测得的结深 x;。



(a)



图 4-8 扩展电阻法测结深

其中(a)是扩散通源时间为 12.5 分钟时的结果,(b)时间通源 25 分钟时的结果。从图 4-8 可 以看到两个扩散时间下的结深分别为 0.25 μ m 和 0.35 μ m。

扩展电阻法测结深的原理:所谓扩展电阻就是金属探针与半导体上某一参考点之间 的电位降同流过探针的电流的比值。根据扩展电阻可以计算出电阻率,对于硅材料来说, 电阻率、迁移率和杂质浓度之间的关系已有大量的经典资料可以查阅,因此只要测出电阻 率就可以得到杂质浓度分布,从而得到结深。其测量精度可以达到几微米,如果再同磨角 技术相结合,精度可以达到百埃。扩展电阻的测量可以分为三种方法:恒压测流、恒流测 压和恒压对数比较法。一般采用恒压测流法

图 4-9 是由实验得到的 R<sub>sh</sub>~t 的关系曲线。



图 4-9 0.5%氢氧化钠溶液对硅片的腐蚀速度曲线

从曲线中可以看到氢氧化钠溶液腐蚀到结深处所用的时间分别为 50 和 75 秒钟,所 以可得结论: 硅片在 0.5%氢氧化钠溶液(100℃)中的腐蚀速度(v=x<sub>j</sub>/t)在 0.3µm/min 左右。

#### 4. 4. 2 高表面浓度扩散及腐蚀实验

实验条件: 温度 930℃, 大氮: 0.7L/Min, 氧气: 0.2L/Min, 扩散时间 12.5 分钟 第一组(对照组): 小氨: 0.12L/Min; 第二组(实验组): 小氮: 0.24L/Min。

一、对接触电阻的研究

在正常掺杂的对照组及高表面浓度的实验组中各取样品印刷特殊的电极图形以测量 接触电阻:

间距(L=1mm)	电压 (V)	电流 (A)	电极间电阻 (Ω)
1	4.94	1.12	4.41
2	4.96	0.77	6.44
4	4.98	0.51	9.76
8	4.99	0.31	16.10
16	4.99	0.20	24.95
	-++		

表 4-1 正常掺杂对照组:

		农田保及关望组:	
间距 (L=lmm)	电压 (V)	电流 (A)	电极间电阻 (Ω)
1	4.90	1.60	3.06
2	4.98	1.09	4.57
4	4.95	0.75	6.6
8	4.96	0.56	8.86
16	4.97	0.48	10.35

实验曲线如图 4-10 所示:



图 4-10 两种掺杂浓度的接触电阻的对比实验曲线

图中两条曲线与垂直轴的交点即为接触电阻的两倍。通过对上图研究,我们发现与 正常掺杂表面浓度的太阳电池相比,高表面浓度掺杂的太阳电池与表面电极之间的接触电 阻要小,充分证明了欧姆接触的基本原理。而且,我们将它们与对照组相比,由于掺杂浓 度的提高,电池的内阻降低幅度也比较大,应该有利于较大功率的输出。

图4-10中曲线的非线性是由于系统误差和测量误差引起,具体的深入研究可以作为 以后的课题进行进一步的研究。

	衣4-3 尚衣面ম度头短片 1#(	小观: 0.24L/Min; t: 腐蚀	时间):
<u>V (mV)</u>	I(m A) (t=0 秒)	I(m A) (t=10 秒)	I(m A) (t=20秒)
0	420	464	475
50	409	456	470
[100	391	447	462
125	386	434	463
150	373	430	459
175	366	429	448
200	362	422	445
225	339	413	443
250	329	408	434
275	314	398	433
300	268	382	420
325	257	352	405
350	250	332	385
375	236	318	364
400	208	298	352
425	190	222	322
450	166	198	305
475	132	167	300
500	115	129	270

Ξ,	对	I~V	特日	Ξf	可砂	†究	
			-1-1			و مربق بیش از و میرو میرو ب	

表 4	3	局表面	浓度实验	片 1#	(小氦:	0.24L/Min;	t:	腐蚀时	日)

520	90	99	215
572	0	0	60
584	0	0	0



图 4-11 1# 试验片不同腐蚀时间下 I-V 特性曲线的对比

V (mV)	I(m A) (t=0 秒)	I(m A) (t=10 秒)	I(m A) (t=20 秒)
0	399	482	497
50	392	475	492
100	380	470	483
150	375	456	472
200	348	448	461
225	338	443	453
250	324	431	444
275	299	417	438
300	294	409	430
325	273	398	410
350	241	387	395
375	230	358	378
400	206	338	358
425	185	331	326
450	160	301	299
475	132	275	249
500	104	227	200
520	81	171	146
540	61	92	80
572	0	0	0

仪 4 J IELXIIIASA2 关闭(7 Z# \7P2)! V.Z4LAVIII! 1! IN USP
--



图 4-12 2# 试验片不同腐蚀时间下 I-V 特性曲线的对比

V (mV)	I(m A) (t=0 秒)	I(m A) (t=10秒)	I(m A) (t=20 秒)
0	468	491	505
50	463	487	502
100	460	484	500
150	443	479	498
200	437	467	498
225	422	463	488
250	410	455	484
275	396	449	480
300	380	439	474
340	348	420	465
360	326	409	460
380	308	398	451
400	285	380	442
420	258	363	425
440	231	338	412
460	203	309	387
480	175	276	366
500	130	242	313
525	98	196	243
550	66	99	161
575	0		
584	0	0	0

表 4-5 高表面浓度实验片 3# (小氮: 0.24L/Min; t: 腐蚀时间):



图 4-13 3# 试验片不同腐蚀时间下 I-V 特性曲线的对比

从上面实验得到的曲线如图 4-11、4-12、4-13,我们可以看出,通过对太阳 电池表面高掺杂层的腐蚀,的确起到了提高电池效率的作用。上述高掺杂样品通过 10 秒的 腐蚀,经计算发现 F.F. 普遍提高接近百分之十。同时电池的开路电压和短路电流也有一定 量的小幅提升。我们认为,当腐蚀去表面一薄层后,由前述理论部分可知,这一表面薄层 即为所谓"死层",通过对"死层"的腐蚀光生载流子的复合减少,少子寿命增大。由图 4 -12 可以看出,腐蚀二十秒之后,F.F. 与腐蚀十秒相比,已经有所下降(约百分之二)。 这是因为扩散层已经被腐蚀了大部分,结深已经小于正常工艺时得到的结深了,所以转换 效率降低了。

# 第五章 结 论

本文对丝网印刷太阳电池工艺的某些环节进行了初步的实验和分析。提出了一些 降低生产成本、提高效率的工艺路线,并在实际生产中加以应用。

通过对丝网印刷太阳电池工艺中栅极与半导体之间的接触电阻的研究出发,理论 分析了欧姆接触的情形,经过分析可知,丝网印刷导电浆料并经过烧结所形成的 A<sub>g</sub>-n<sup>\*</sup>p 型 接触是一种势垒接触,掺杂浓度低于 10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup> 时,载流子以势垒跃迁方式进行传输,掺杂 浓度大于 10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup> 后,载流子传输以隧道效应为主,此时接触电阻明显减小,掺杂浓度在 10<sup>17</sup>~10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup> 之间时,载流子传输为两种机理的结合,要降低接触电阻应尽量提高掺杂浓 度,但同时也要考虑到高掺杂给太阳电池带来的不良影响。为此,本文在最后提出了一种 高掺杂发射区腐蚀的方法来制作太阳电池,并通过实验加以验证。另外,在接触电阻的计 算中用到了作图外推法得到实验特殊电极图形的接触电阻,再通过编程或近似计算得到了 与电极图形无关的电极一半导体接触电阻率,从而得到了实际生产中所用的电极图形的接 触电阻的大小。

通过实验摸索出了比较成熟的太阳电池栅极烧结和背场烧结的工艺条件。在简化 的工艺条件下,通过丝网印刷工艺可使电池的光电转换效率达到 14%,通过生产环境的改 造和原材料的优选,电池的效率可以达到或超过 15%。目前,生产线上太阳电池组件的效 率已经达到了 15%。

实验所得的结论和所测的数据为今后进一步开展实验及实际生产提供了重要的参 考价值。

### 参考文献

- [1] 太阳能利用技术"九五"计划和 2010 年规划, 中国新能源和可再生能源发展纲要, 1996-2010, pp1
- [2] 崔容强, 庞乾骏, 中国太阳能光伏事业与合作, 98 上海第四届国际可再生能源会议
- [3] 文汇报, 1999.7.9
- [4] 安其霖,曹国琛,李国欣,太阳电池原理与工艺,上海科学出版社, 1982, ppl1-13
- [5] Mary D. Archer, James K. Bolton, Stephen T. C. Siklos, A review of analytic solutions for a model P-N junction cell under low-injection condition. Solar Energy Materials and Solar Cells 40 (1996) PP133-176
- [6] M. A. Green, Solar Cells: Operating principles, Technology and Applications (Prentice-Hall. Englewood Cliffs, NJ. 1982)
- [7] 赵富鑫、魏彦章,太阳电池及其应用,国防工业出版社,pp55-67,1985
- [8] 赵富鑫、魏彦章,太阳电池及其应用,国防工业出版社,pp83-84, 1985
- [9] M. Wolf, A New Look at Silicon Solar Cell Performance, in Selected Papers on Solar Energy Utilization, Vol.2, pp166-177, 1977
- [10] 马丁·格林,太阳电池工作原理、工艺和系统应用,电子工业出版社,1987,pp87-92
- [11] J. Kobloch, A.Aberle, B.Voss, Cost Effective Progress for Silicon Solar Cells with High Performance, Proc. 14<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 1984, pp777
- [12] M.A.Green, S.R.Wenham, J.Zhao, High Efficiency Silicon Solar Cells, 11th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, 1992, p41
- [13] 黄汉尧,孙青,半导体器件工艺原理,国防工业出版社
- [14] 赵富鑫、魏彦章,太阳电池及其应用,国防工业出版社, pp157-159, 1985
- [15] 李耀霖, 厚膜电子元件, 华南理工大学出版社, pp17
- [16] 刘恩科,朱秉升 《半导体物理学》上海科学技术出版社。
- [17] Dieterk.Schroder and Daniel, "Solar Cell Contact Resistance" IEEE Transactions on Electron Devices, VOL.ED-31, No. 5 May, 1984, pp640
- [18] 刘恩科,朱秉升 《半导体物理学》上海科学技术出版社。

- [19] H. H.Berger, Models for Contacts to Planar Devices, Solid-State Electronics, 1972, Vol.15, pp145~158.
- [20] Dieterk.Schroder, Daniel L.Meier Solar cell Contact Resistance----A Review, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED-31, pp637~642
- [21] S.B.Schuldt, An Exact Derivation of Contact Resistance to Planar Devices, Solid-State Electronics, 1978, Vol.21, pp715~719.
- [22] H.Murrmahn, D.Widmann, Current Crowding on Metal Contacts to Plannar Devices, IEEE, Trans. ED-16, 1969, pp1022-1024
- [23] P.L.Hower, W.W.Hooper, B.B.Cairns, R.D.Fairman and D.A.Tremere, "The GaAs field effect transistor," in Semiconductors and Semimetals, R.Willardson and A.C.Beer, Eds. Vol. 7A, New York: Academic Press, 1971, pp. 147-200.
- [24] H.H.Berger, Contact Resistance and Contact Resistivity, J.Electrochem, SOC., Vol.119, 1972, pp507-514
- [25] Dieterk.Schroder, Daniel L.Meier Solar cell Contact Resistance----A Review, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED-31, pp642
- [26] 马丁·格林,太阳电池工作原理、工艺和系统应用,电子工业出版社,1987, pp92
- [27] 赵富鑫、魏彦章,太阳电池及其应用,国防工业出版社, pp91-94, 1985
- [28] 马丁·格林,太阳电池工作原理、工艺和系统应用,电子工业出版社,1987, pp146
- [29] M.A.Green, S.R.Wenham, J.Zhao, High Efficiency Silicon Solar Cells, 11<sup>th</sup> E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, 1992, p43
- [30] 陆逢涛,半导体技术,1987,第5期,pp47

# 硕士学习期间所做的工作及发表的文章

- 1. "太阳电池接触电阻及其测量" 1" 1999.8.15 太阳能面向 21 世纪学术交流大会
- 2. "空间太阳电池发展现状及展望" 2<sup>nd</sup> 1999.8.15 太阳能面向 21 世纪学术交流大会
- 3. "太阳电池表面织构化" 2<sup>nd</sup> 1998.10 中国黄山光伏技术研讨会
- 4. "太阳电池绒面制作及分析" 3th 1998.10 中国黄山光伏技术研讨会
- 5. "MIS/IL P-Si 太阳电池的几种低温表面钝化" 投寄 太阳能学报
- 6. "高掺杂发射区腐蚀法制作太阳电池" 投寄 太阳能学报
- 7. 独立翻译了美国桑迪亚国家实验室出版的"独立光伏系统实用工程设计手册"
- 8. 参与了国家经贸委主持的"世界银行/GEF 中国光伏市场推动计划"的翻译工作
- 9. 参与了太阳能研究所培训教材的编写工作

# 致谢

在本论文的进行中,得到了我的导师崔容强教授的精心指导和孙铁囤博士的大力 支持,在平时的工作中也得到了王永东博士、陈东、程平芳和徐林等工程师的帮助。在此, 一并致谢。