

# 非晶硅太阳能电池工作原理及进展

徐 温 元

(南开大学电子科学系)

自1976年以来,非晶硅合金作为一种新型的电子材料,由于它的优异的光电特性,使它在太阳能电池及其他方面具有广泛的应用前景,从而推动着人们对这类材料特性进行深入研究。近几年国际上有关这方面的研究工作发展迅速,已形成一个新技术产业部门。非晶硅太阳能电池的转换效率和电池面积也都有明显的提高和增大。本文综述了非晶硅材料特性,电池工作原理及最近发展。

## 一、非晶硅材料特性

非晶硅合金材料包括氢化非晶硅  $a\text{-Si:H}$ 、非晶碳化硅  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 、非晶氮化硅  $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ 、非晶锗硅  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  等一系列材料。这类合金均可在较低的温度下( $<300^\circ\text{C}$ )以等离子化学气相沉积方法(PCVD)在较广泛的衬底材料(如玻璃、金属、及高温塑料)上生成大面积薄膜。

### 1. 非晶硅合金的带隙及悬挂键

非晶硅与晶体硅不同之处是其原子排列是远程无序的。对理想晶态半导体来说,我们已能用能带理论阐明其导电机理,即电子或空穴可“自由”地运动于扩展的导带或价带之中,并具有较高的迁移率,而处于导带和价带之间的禁带态密度为零。对非晶态半导体来说,由于原子排列非长程有序,即材料中存在着各种不完整性(如键长、键角不相等和材料中存在空洞等),导致在描述非晶态导电机理时虽也有类似于晶态的导带和价带,但它分成扩展态和局域态。而在扩展态中,电子和空穴的迁移率明显低于晶态材料,只相当于晶态材料载流子迁移率的1%或更低。所谓局域态即载流子不能在其中输运的一种态,而且载流子是连续分布于导带或价带附近,故局域态又称为带尾,如图1所示。带尾的宽窄与原子排列无序程度有关,即无序程度愈高带尾分布愈宽。

图中  $E_c$ 、 $E_v$  称迁移率边,  $E_c$  到  $E_v$  之间称

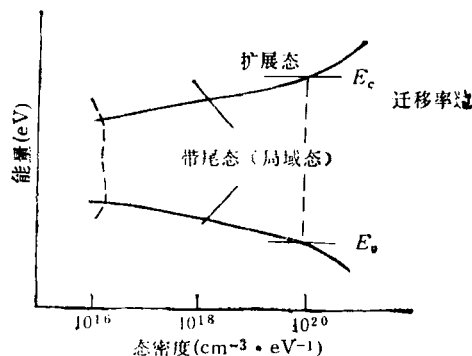


图1 非晶态半导体态密度分布示意图

带隙宽度。非晶硅的带隙宽度约等于  $1.7\text{eV}$ , 晶体硅的带隙宽度为  $1.1\text{eV}$ , 二者有明显的不同。这种不同与非晶硅中含有 10% 以上的氢有关。再者,若在非晶硅中掺入适量的锗(Ge)、碳(C)或氮(N),则可以形成不同的硅基合金即非晶锗硅合金  $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ 、非晶碳硅合金  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  或非晶氮硅合金  $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ 。各种合金的带隙宽度随掺入量( $x$ )的变化而变。表1列出几种常见合金的带隙宽度。从迁移率边  $E_c$  或  $E_v$  向内分布的带尾的态密度近似以指数规律降到  $\sim 10^{16}/\text{cm}^3 \cdot \text{eV}$  的悬挂键态密度。所谓悬挂键是指非晶硅中的 Si 原子未成共价键的电子态。由射频溅射或电子束蒸发方法制备的非晶硅膜,其悬挂键态密度可高达  $10^{19}/\text{cm}^3 \cdot \text{eV}$ 。由等离子体化学沉积法制备的非晶硅膜中含有大量的氢,可有效地与非晶硅中的悬挂键结合形成 Si-H 键,使悬挂键态密度降低。悬挂键分布在带隙的中部,并起复合中心的作用。悬挂键态密度越低,则材料的载流子

表1 几种非晶态半导体的带隙宽度

材 料	带隙宽度(eV)
a-Si:H	~1.7
a-Si <sub>1-x</sub> C <sub>x</sub> :H	~1.8—2.2
a-Si <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> :H	~1.8—2.2
a-Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> :H	~1.6—1.4
a-Si <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> :H	~1.6—1.4
CuInSe <sub>2</sub> (CIS)(多晶)	~1.03

寿命越长。对于高质量的非晶硅材料，其悬挂键态密度可低于  $10^{16}/\text{cm}^3 \cdot \text{eV}$ 。

表1中各种非晶硅基合金(x)分量从0.1逐渐增加时，其带隙宽度也逐渐增大。

### 2. 载流子的输运过程

非晶硅材料受光照或外电场注入时将产生非平衡载流子，这些载流子在被复合之前在扩展态输运过程中，有一部分载流子将被带尾局域态所陷获，而被陷的载流子由于声子协助可重新激发回到扩展态。这种过程在载流子通过材料时可多次重复发生，直至载流子穿通材料达到另一电极。由于这种多次陷阱效应，导致了载流子迁移率的下降。对未掺杂的本征非晶硅材料来说，这是电子导电，一般用i表示，电导率为  $10^{-8}—10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。通过掺硼或磷

可使此材料成为P型或n型的导电材料，其电导率可增至约  $10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。对于含有微晶成分的非晶硅材料，其电导率可更高。

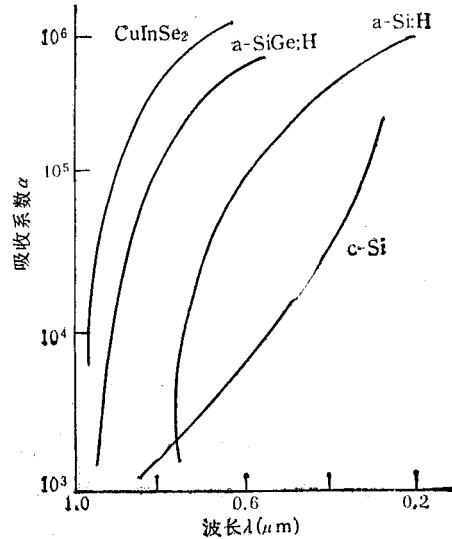


图2 非晶硅合金与晶体硅光吸收系数的比较

### 3. 光吸收特性

非晶硅合金材料的光吸收特性与晶体硅材料差别很大，图2给出几种材料的光吸收谱。由图2可以看出，非晶硅在可见光部分比晶体

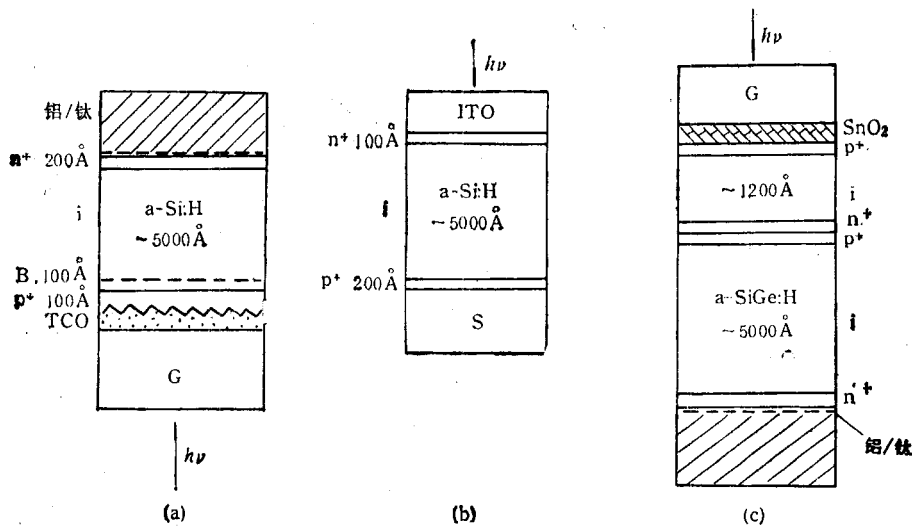


图3 (a)以玻璃为衬底的单结电池(G为玻璃,TCO为SnO<sub>2</sub> 绒面透明导电膜,B为缓冲层,n<sup>+</sup>为掺磷n型电子导电材料,p<sup>+</sup>为掺硼P型空穴导电材料,铝/钛(Al/Ti)为背电极,先蒸上10—20 Å的钛再蒸铝,可得到较好的欧姆接触);  
(b)以不锈钢为衬底的单结电池(S为不锈钢衬底,ITO为氧化锡透明导电膜);  
(c)叠层电池(上电池为a-Si:H材料,下电池为a-SiGe:H材料)

硅有较高的光吸收系数,不同材料的较高光吸收系数,所对应的波长不同。

## 二、非晶硅电池的结构和工作原理

非晶硅电池一般可分为单结电池和叠层电池,而单结电池又可分为以玻璃为衬底的 $p^+in^+$ 电池和以不锈钢为衬底的 $n^+ip^+$ 电池,如图3所示。

### 1. 单结电池

图3(a)是以玻璃为衬底的 $pin$ 电池结构。在玻璃上先敷着一层绒面 $SnO_2$ 透明导电膜,这种膜有减少反射光的作用,可使膜的透明度提高。同时这种膜又是上电极,所以要求膜的方块电阻要小,一般应 $<10\Omega/\square$ 。在敷有透明导电膜的玻璃上依次在反应室内沉积 $p^+in^+$ 各非晶硅层,背面电极先蒸上一薄层(10—20 Å)钛,再蒸上铝,这是为了改善金属铝与 $n^+$ 层接触特性。光从玻璃方向射入 $p^+$ 层。 $p^+$ 层是 $a-SiC:H$ 合金材料,其带隙宽度较宽,约为1.9—2.0eV,目的是让较多的短波光透过 $p^+$ 层而到达 $p^+/i$ 界面。 $p^+$ 层厚度一般小于100 Å。在 $p^+$ 层与 $i$ 层之间生长一层厚度小于100 Å的缓冲层,起到改善 $p^+/i$ 界面特性和加强光生载流子向内输运的作用。光生载流子通过 $i$ 层到达背电极构成电流回路。另一种电池结构是以不锈钢为衬底的 $n^+ip^+$ 电池,如图3(b)所示。

它是依次在不锈钢上沉积 $p^+in^+$ 各层,最后以电子束蒸发一层ITO透明导电膜。光从ITO膜射入 $n^+$ 层,和 $p^+in^+$ 电池相似,在 $n^+/i$ 界面处产生的光生载流子通过 $i$ 层达到背电极构成电流回路。

关于非晶硅电池工作原理模型有不少文章讨论过<sup>[1-4]</sup>,都是从泊松方程出发列出电子和空穴的连续方程,依据不同的边界条件推算在光照或暗态下电池的伏安特性。本文以图3(a) $p^+in^+$ 电池结构为例扼要阐明电池的工作原理。图4(a)给出 $p^+in^+$ 电池短路条件下的能带图。对于高转换效率的非晶硅电池,由于被陷电荷和空间自由载流子电荷可以忽略,其 $i$ 层的电场可认为是近似均匀的。在 $p^+/i$ 界面产生的光生电子和空穴在电场作用下迁移到背电极构成光生电流,该光生电流密度可写成

$$j = qGL_c[1 - \exp(-d/L_c)], \quad (1)$$

式中 $G$ 是光生载流子产生率; $q$ 是电子电荷; $d$ 是 $i$ 层厚度; $L_c = \mu_n\tau_nE + \mu_p\tau_pE$ 是电子和空穴漂移长度和; $E$ 是电场强度; $\mu_n, \mu_p, \tau_n, \tau_p$ 分别表示电子和空穴的迁移率和寿命。由上式可以看出,在电池 $i$ 层厚度及光强确定后, $L_c$ 愈大,则光生电流愈高。换句话说,载流子迁移率寿命积愈大,或电场强度愈大,则光生电流愈高。由图4(a)能带图可以看出,宽带隙 $a-SiC:H$ 的 $p^+$ 层可使入射短波光损失减小,同时 $p^+/i$ 界面的高势垒可使反扩散到 $p^+$ 层的

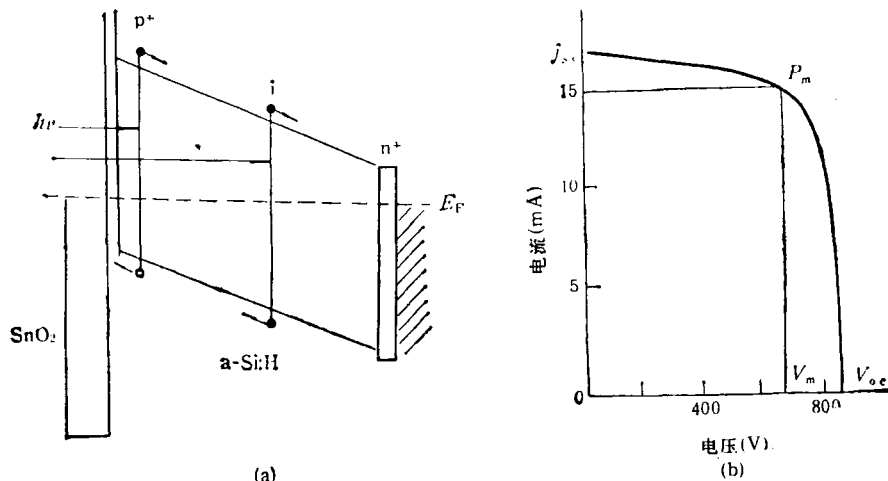


图4 (a)  $p^+in^+$  电池短路条件下能带图; (b) 电池的电流电压特性曲线

电子减少, 这样反向复合电流减小则有利于正向光生电流的增加. 从图 4(a) 还可以看出,  $p^+$  层和  $n^+$  层掺杂效率愈高, 则使费米能级  $E_F$  愈靠近  $p^+$  层的价带和  $n^+$  层的导带, 这样  $i$  层的能带倾斜愈大, 也就是电场强度愈大, 对光生电流的增加愈有利. 所以目前围绕非晶硅电池材料基础的研究课题是如何提高  $i$  层载流子迁移率寿命积以及提高  $p^+$  层和  $n^+$  层掺杂效率.

表征电池性能, 主要是测量电池在 AM1.5 (AM1 相当于  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ) 光强照射下的转换效率, 转换效率是通过测量电池的电流、电压特性确定的. 如图 4(b) 所示, 从图中选出最大功率点  $P_m = i_m V_m$ , 并同时测量光照强度  $P_i$ , 则转换效率  $\eta$  表示为

$$\eta = \frac{i_m V_m}{P_i} = \frac{(FF) i_{sc} V_{oc}}{P_i}, \quad (2)$$

$i_{sc}$  是短路电流密度,  $V_{oc}$  是开路电压,  $FF$  是填充因子. 由  $i_m = 15\text{mA}$ ,  $V_m = 0.68\text{V}$ ,  $i_{sc} = 17\text{mA}$ ,  $V_{oc} = 0.84\text{V}$ , 从(2)式可算出电池的转换效率  $\eta = 10.2$ , 填充因子  $FF = 0.71$ .

## 2. 叠层电池

从图 2 可以看出, 非晶硅对较高能量的短波长的光具有较高的吸收系数, 但对长波长的光吸收系数很低, 光穿过  $i$  层对光电流没有贡献. 为了把这部分的光能转换成电流, 就要求对长波长的光具有强吸收特性的窄带隙材料做成电池的  $i$  层. 如图 2 所示, 其中非晶硅锗  $a\text{-SiGe:H}$  或多晶铜铟硒  $\text{CuInSe}_2$  材料对长波长区域的光均具有较强的吸收系数. 将这类材料和  $a\text{-Si:H}$  制成  $\text{pinpin}$  叠层电池, 即前面的  $\text{pin}$  电池的  $i$  层是  $a\text{-Si:H}$  层, 后面的  $\text{pin}$  电池的  $i$  层是  $a\text{-SiGe:H}$  层, 如图 5 所示. 光从  $a\text{-Si:H}$  电池射入, 短波长的光被  $a\text{-Si:H}$  吸收, 而长波长的光透过中间  $\text{np}$  界面后被以  $a\text{-SiGe:H}$  为  $i$  层的电池所吸收. 这样就扩大了吸收光的范围, 提高了电池的转换效率. 由于电流的连续性, 即前面电池产生的光电流应等于后面电池产生的光电流, 又因大部分的光被前面电池所吸收, 后面电池要产生相等的光电流就需要加厚后面电池的  $i$  层厚度, 故一般前面

电池的  $i$  层厚度较薄 ( $\sim 1200\text{\AA}$ ), 而后电池的  $i$  层厚度较厚 ( $\sim 5000\text{\AA}$ ). 对于电流如何穿过两个电池中间的  $\text{np}$  结, 目前虽提出不少模型, 但尚未定论. 我们可以认为, 从前面  $i$  层产生的电子输运到  $n$  层, 遇到  $p$  层的高势垒后, 可能会通过隧道效应与后面的  $a\text{-SiGe:H}$   $i$  层输运到界面的空穴复合, 形成隧道电流构成回路. 再者由于有两层电池是串接的, 故整个电池的开路电压将会增大.

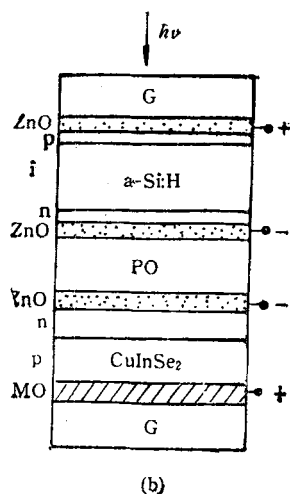
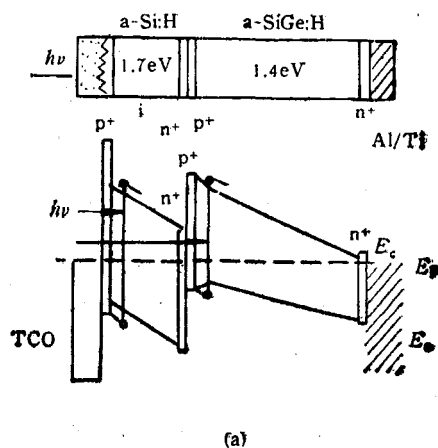


图 5 (a) 两端叠层电池; (b) 四端叠层电池 (PO 为高分子粘合剂)

叠层电池的另一种结构为四端叠层电池, 这种电池是以  $a\text{-Si:H}$  作前面电池, 用多晶  $\text{CuInSe}_2$  ( $p$  型) 薄膜和  $\text{CdS}$  ( $n$  型) 或  $\text{ZnS}$  薄膜作后面电池, 如图 5(b) 所示. 电池的电极是用透明导电层  $\text{ZnO}$ , 前后两个电池中间用透明

有机高分子材料粘接，但两个电池的极性是相反的，分别引出四个端点。据最新报道，这种电池转换效率已达到 15.6%<sup>[1]</sup>。

### 3. 非晶硅集成电池

非晶硅 pin 层可在连续反应系统中一次制成大面积电池 (120 × 40cm<sup>2</sup>)。这样大的单块电池面积过大，故当电流流经上电极时，由于透明导电膜有 ~10Ω/□ 方块电阻，将产生较大的压降。另外，为了适应各种场合的应用，对电池的电压要求不同。所以，在实际应用中是将大面积电池根据需要分割成若干个小电池加以串接，组成集成电池，其结构如图 6 所示。这样总的输出电压等于各个小电池电压的叠加， $V = \sum_{i=1}^n V_i$  ( $n$  为分割的小电池数， $V_i$  为每个电池的输出电压)。集成电池电流取决于其中电流最小的一个电池的电流。很显然，对同一面积的电池，小电池分割的数目愈多，则输出的电压也愈高，相应的电流将变小。在设计时根据各部分的接触电阻值，可优选一个最佳切割尺寸，本文不作详细讨论。

太阳能电池可供各种场合下应用，如作为计算器、手表、电动玩具、庭院灯以及电讯中继站等的电源。日本三洋公司将非晶硅电池做在玻璃瓦上，装在屋顶，可提供家庭用电。最近他

们组装成单人非晶硅太阳能电池车，充电 3.3 小时可行驶 20km。还有一些大的非晶硅太阳能电站是将这种集成电池经过串并连接，不用蓄电池，就可直接将直流转换成交流，经过升压后

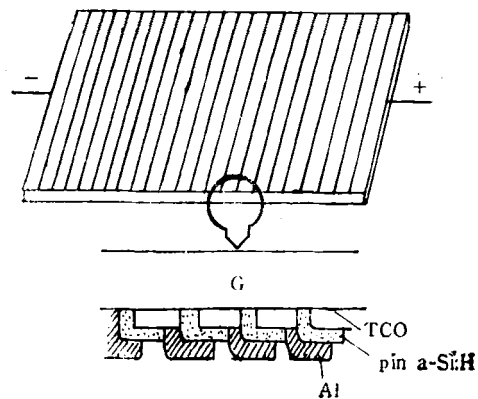


图 6 集成电池结构图

可与大电网并网供电。

### 三、非晶硅电池发展现状和前景

1988 年 9 月在美国召开的国际第二十届光伏专家会议及 1989 年 2 月在澳大利亚召开的国际第四届光伏科学及工程会议的资料表明，经过这十多年的努力，不论在电池的转换效率和电池面积上都取得很大的进展。表 2 列出

表 2

电池面积 > 800cm <sup>2</sup> 的数据							
公司名称	$V_{oc}$ (V)	$I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	转换效率 $\eta$ (%)	功率 (W)	面积 (cm <sup>2</sup> )	类型
ARCO(美国)	24	2.21	0.68	7.8	36.7	4700	单结 a-Si
ARCO (美国)	23.5	2.54	0.598	9.1	35.8	4435	CIS <sub>2</sub> <sup>[6]</sup>
富士(日本)	44.8	1.16	0.577	6.3	30.1	4800	单结 a-Si
ECD(美国)	1.68	19.56	0.637	5.5	21	4110	叠层
Chronar(美国)	23.9	1.15	0.64	6.2	17.6	2880	单结
Solarex(美国)	25.8	0.45	0.64	8	8	1000	单结
电池面积小的数据							
ECD(美国)	1.64	10.9	0.70	12.4		0.25	Si/SiGe
富士(日本)	1.78	8.03	0.735	10.5		1	Si/Si
ARCO(美国)	0.871	16.4	0.72	10.3		4	Si/CIS 四端
	0.432	17.9	0.68	5.3			
三洋(日本)	12.56	107.7	0.71	15.6	960mW	100	单结 <sup>[7]</sup>
				9.6			

了美国太阳能研究所测量国际上各大公司的电池后所公布的数据<sup>[5]</sup>。

从国际光伏电池市场销售量来看,非晶硅电池去年已销售 30MW,占电池市场的 38%。随着非晶硅电池成本进一步下降,这一比例将会加大。作为新能源考虑,人们最终目标是想使非晶硅电池产生的电能价格能与火力发电的成本相竞争。要达到这一目标尚须解决一系列的基础研究和工程技术等方面的问题。目前,电池的转换效率与理论推算值尚有一定差距(单结电池转换效率理论值可达 18.7%,叠层 Si/CIS 电池转换效率理论值可达 26.6%)。要进一步提高电池的转换效率,需要搞清楚许多基础物理问题,例如提高宽带隙和窄带隙合金材料的质量,使这类材料的光电导率加大,提高材料载流子的迁移率以及掺杂效率等。另外,对不同材料的接触界面特性及载流子通过界面的输运特性的进一步了解,也是提高转换效率的关键。对于如何解决非晶硅电池转换效率的初期衰退问题也是科学家们关注的课题。要想进一

步降低成本就得扩大生产规模。目前国际上非晶硅电池生产规模年产量为 1—3MW。若能解决年产几百 MW 的工程技术设计和资金问题,预计在 1995 年到本世纪末可望把电池的价格降到 4—5 元/峰瓦(峰瓦表示在 AM1.5 光照下可产生的功率),若以电池能使用 20 年计算,则每度电价格可降到 0.2—0.25 元/KW·h。

- [1] R. S. Crandall, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 3350.
- [2] B. W. Fanghnan, R. S. Crandall, *Appl. Phys. Lett.*, **38**(1984), 998.
- [3] H. Okamoto et al., *Solar Cells*, **8**(1983), 317.
- [4] Shaozhen Xiong et al., Proc. of 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, (1988), 196.
- [5] E. S. Sabisky, J.L. Stone, Proc. of 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, (1988), 39.
- [6] J. Ermer et al., 4th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, (NSW, Australia), (1989), 76.
- [7] S. Nakano et al., Proc. of 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, (1988), 123.

(上接第 704 页)

表 1

波长	激光器类型	相对不确定度
3.39 μm	He-Ne/CH <sub>4</sub>	1.3 × 10 <sup>-10</sup>
576 nm	dye/ <sup>127</sup> I <sub>2</sub>	6 × 10 <sup>-10</sup>
633 nm	He-Ne/ <sup>127</sup> I <sub>2</sub>	1 × 10 <sup>-9</sup>
612 nm	He-Ne/ <sup>127</sup> I <sub>2</sub>	1.1 × 10 <sup>-9</sup>
515 nm	Ar <sup>+</sup> / <sup>127</sup> I <sub>2</sub>	1.3 × 10 <sup>-9</sup>

<sup>198</sup>Hg 和 <sup>114</sup>Cd 原子的辐射,适用当时所给出的真空波长值和不确定度。

新“米”定义具有的重大的科学意义。首先,是它将真空中光速值规定为

$$c \equiv 299792458 \text{ m/s,}$$

使其成为一个固定常数,也就是说真空中光速值在物理学中不再是一个可以测量的量,而是一个换算常数并作为一个物理学中的基本物理常数规定下来。其次是它把真空中的光速值作为一个固定不变的定义值,从而利用高精度的时间标准测量长度,把长度单位统一在时间上,

使长度计量的准确度大大提高。

众所周知,统一全世界物理与技术科学中的有关单位是依据 1875 年制定的“米制公约”,同时也就逐渐形成了国际单位制(SI)。其起点是 1889 年米和千克的原器定义。迄今仍然有效的只有千克定义了。从本文可见,“米”定义已在 1960 年和 1983 年更换两次了。从发展的角度上看,1983 年的“米”定义也未必是最终的。比如,目前有些物理学家对一个广阔范围的可能的新频率标准进行研究,不过即使在时间单位的定义发生任何变化情况下,1983 年“米”定义仍可有效,因此它比过去的“米”定义可以有一个较长的寿命。

- [1] 国际计量局编著,中国计量科学研究院情报室译,国际计量局 100 周年(1875—1975),技术标准出版社,(1980).
- [2] 王大珩,计量参考资料, No. 5 (1984), 1—3.
- [3] 鲁绍曾主编,现代计量学概论,中国计量出版社,(1987).
- [4] 沈乃激、薛传晖,国外计量, No.5 (1979), 1—6.
- [5] F. Bayer-Helms, *Metrologia*, **22** (1986), 201—203.