

学习要求

1. 了解光伏材料硅的基本知识;
2. 知道晶体硅电池片的制造工艺;
3. 知道晶体硅电池制作工艺和过程;
4. 了解几种其他类型电池。

1.1 硅材料基础

1. 硅的原子结构

硅原子位于元素周期表第 IV 主族，化学符号是 Si，旧称矽。它的原子序数为 $Z=14$ ，原子核外有 14 电子。电子在原子核外，按照能级由低到高，由里到外，层层环绕，这称为原子核外电子的壳层结构。其核外电子的二维分布如图 1-1 所示，图 1-1 中硅原子的核外电子第一层有 2 个电子，第二层有 8 个电子，这两层都达到了稳定结构状态。还有 4 个电子分布在最外层，即最外层的 4 个电子为价电子，这 4 个电子对硅原子的物理特性和化学反应方面起着重要作用。图 1-2 所示是硅原子核外电子的三维结构示意图。

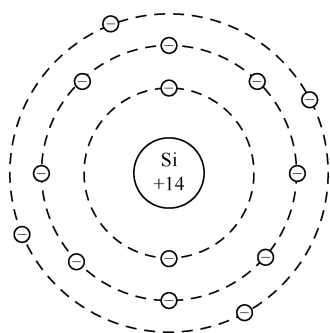


图 1-1 硅原子核外电子的二维结构示意图

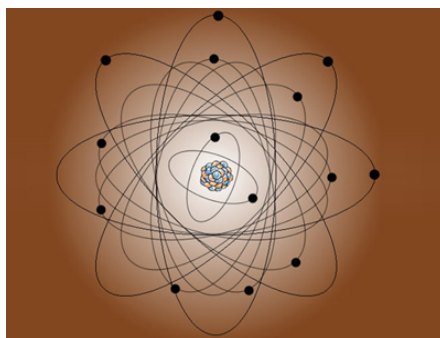
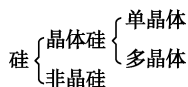


图 1-2 硅原子核外电子的三维结构示意图

2. 硅的物理和化学特性

硅材料的分类可分为：



(1) 单晶硅

熔融的单质硅在凝固时硅原子以金刚石晶格排列成许多晶核，如果这些晶核长成晶面取向相同的晶粒，则这些晶粒平行结合起来便结晶成单晶硅。单晶硅其结构与金刚石类似，属于正四面体结构，是带有金属光泽的灰黑色固体，密度为 2.33g/cm^3 ，熔点为 1410°C ，沸点 2355°C ，硬度大有脆性。常温下化学性质不活泼，在高温下能与氧气等多种元素化合，不溶于水、硝酸和盐酸，溶于氢氟酸和碱性溶液。

单晶硅具有基本完整的点阵结构的晶体，其不同的方向具有不同的性质，是一种良好的半导体材料。纯度要求达到 99.9999% ，甚至达到 99.9999999% 以上。用于制造半导体器件、太阳能电池等。单晶硅具有准金属的物理性质，有较弱的导电性，其电导率随温度的升高而增加，有显著的半导体性。超纯的单晶硅是本征半导体。在超纯单晶硅中掺入微量的 IIIA 族元素，如硼可提高其导电的程度，而形成 P 型硅半导体；如掺入微量的 VA 族元素，如磷或锗也可提高导电程度，形成 N 型硅半导体。单晶硅棒如图 1-3 所示。

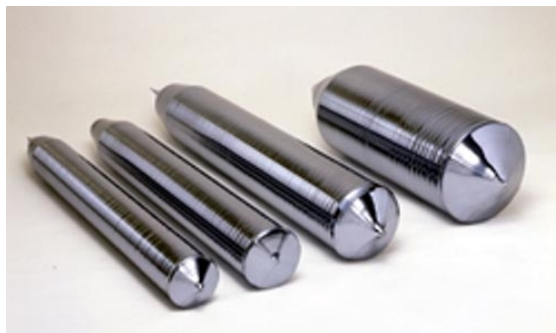


图 1-3 单晶硅棒

(2) 多晶硅

熔融的单质硅在过冷条件下凝固时，硅原子以金刚石晶格形态排列成许多晶核，如这些晶核长成晶面取向不同的晶粒，则这些晶粒结合起来，就结晶成多晶硅。灰色金属光泽。密度 $2.32\sim 2.34\text{g/cm}^3$ ，熔点与沸点与单晶硅一样。溶于氢氟酸和硝酸的混酸中，不溶于水、硝酸和盐酸。硬度介于锗和石英之间，室温下质脆，切割时易碎裂。加热至 800°C 以上即有延性， 1300°C 时显出明显变形。常温下不活泼，高温下与氧、氮、硫等反应。高温熔融状态下，具有较大的化学活泼性，几乎能与任何材料作用。具有半导体性质，是极为重要的优良半导体材料，微量的杂质即可大大影响其导电性。

多晶硅可作拉制单晶硅的原料，多晶硅与单晶硅的差异主要表现在物理性质方面。例如，在力学性质、光学性质和热学性质的各向异性方面，远不如单晶硅明显；在电学性质方面，多晶硅晶体的导电性也远不如单晶硅显著，甚至于几乎没有导电性。在化学活性方面，两者的差异极小。多晶硅和单晶硅可从外观上加以区别，但真正的鉴别须通过分析测定晶体的晶面方向、导电类型和电阻率等。多晶硅锭如图 1-4 所示。

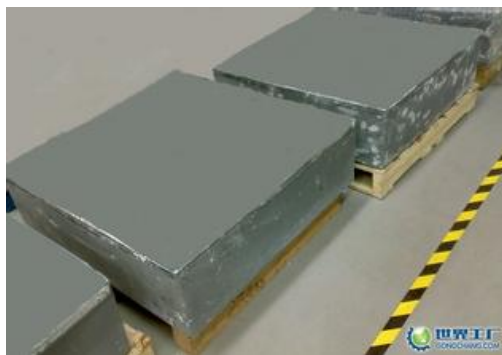


图 1-4 多晶硅锭

(3) 非晶硅

“非晶硅”从字面上可简单地看成“非，晶硅”，也就是说不是晶硅的硅，晶硅的结构特点是硅原子排列有序，所以长程有序，而非晶硅由于硅原子排列无序导致长程无序，且存在较多的缺陷，因此电性能较差，但正是由于无长程序导致吸收光子时不存在动量守恒的束缚，因此光吸收系数大，所以晶硅电池需 $200\mu\text{m}$ 左右，而非晶硅不到 $1\mu\text{m}$ 就够了。

非晶硅又称无定形硅，是单质硅的一种形态。棕黑色或灰黑色的微晶体。硅不具有完整的金刚石晶胞，纯度不高。熔点、密度和硬度也明显低于晶体硅。

非晶硅的制备：由非晶态合金的制备知道，要获得非晶态，需要有高的冷却速率，而对冷却速率的具体要求随材料而定。硅要求有极高的冷却速率，用液态快速淬火的方法目前还无法得到非晶态。近年来，发展了许多种气相淀积非晶态硅膜的技术，其中包括真空蒸发、辉光放电、溅射及化学气相淀积等方法。一般所用的主要原料是单硅烷(SiH_4)、二硅烷(Si_2H_6)、四氟化硅(SiF_4)等，纯度要求很高。非晶硅膜的结构和性质与制备工艺的关系非常密切，目前认为以辉光放电法制备的非晶硅膜质量最好，设备也并不复杂。非晶硅薄膜太阳能电池片如图 1-5 所示。

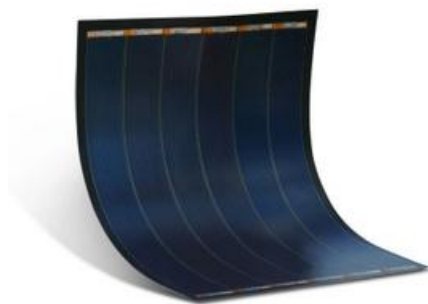


图 1-5 非晶硅薄膜太阳能电池片

3. 硅的制取与提纯

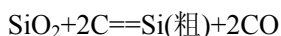
硅在自然界中虽然分布很广，在地壳中约含 27.6%，其含量仅次于氧，居第二位。但在自然界中没有游离态的硅，只有化合态的硅。它以复杂的硅酸盐或二氧化硅的形式，广泛存在于岩石、砂砾、尘土之中。硅的提炼如图 1-6 所示。



图 1-6 硅的提炼

较为纯净的硅（Si）是从自然界中的石英矿石（主要成分 SiO_2 ）中提取出来的，分以下几步反应获得：

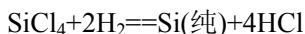
- ① 二氧化硅和碳粉在高温条件下反应，生成粗硅：



- ② 粗硅和氯气在高温条件下反应生成氯化硅：

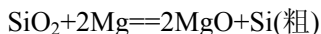


- ③ 氯化硅和氢气在高温条件下反应得到纯净硅：

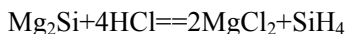
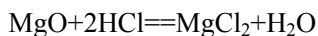
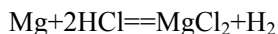


以上是硅的工业制法，在实验室中可以用以下方法制得较纯的硅。

- ① 将细砂粉（ SiO_2 ）和镁粉混合加热，制得粗硅：



- ② 这些粗硅中往往含有镁、氧化镁和硅化镁，这些杂质可以用盐酸除去：



- ③ 过滤，滤渣即为纯硅。

4. 硅在太阳能电池上的应用

（1）单晶硅太阳能电池

单晶硅太阳能电池是当前开发得最快的一种太阳电池，它的构成和生产工艺已定型，产品已广泛用于宇宙空间和地面设施。这种太阳电池以高纯的单晶硅棒为原料，纯度要求为 99.9999%。为了降低生产成本，现在地面应用的太阳电池等采用太阳能级的单晶硅棒，材料性能指标有所放宽。有的也可使用半导体器件加工的头尾料和废次单晶硅材料，经过复拉制成太阳电池专用的单晶硅棒。将单晶硅棒切片、抛磨、清洗等工序，制成待加工的原料硅片。由硅片制作成组件还需要很多复杂工艺流程，后面的单晶硅电池制造工艺中会详细讲述。目前单晶硅太阳能电池的光电转换效率为 15% 左右，实验室成果也有 20% 以上的。用于宇宙空间站的还有高达 50% 以上的太阳能电池板。单晶硅电池片如图 1-7 所示。

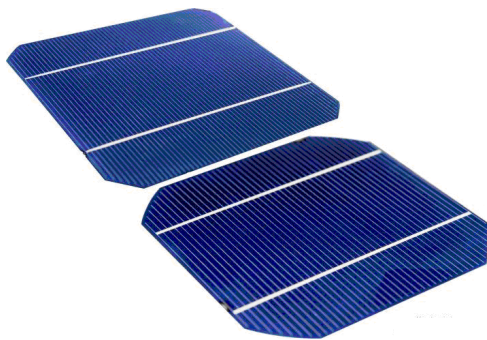


图 1-7 单晶硅电池片

（2）多晶硅太阳能电池

单晶硅太阳能电池的生产需要消耗大量的高纯硅材料，而制造这些材料工艺复杂，电耗很大，在太阳电池生产总成本中已超 1/2，加之拉制的单晶硅棒造成太阳能组件平面利用率低。因此，20 世纪 80 年代以来，欧美一些国家投入了多晶硅太阳能电池的研制。多晶硅太阳能电池的制作工艺与单晶硅太阳能电池差不多，其光电转换效率约 12%，稍低于单晶硅太阳能电池，但是材料制造简便，节约电耗，总的生产成本较低，因此得到大力发展。随着技术提高，目前多晶硅的转换效率也可以达到 14% 左右。目前在太阳能电池制造中，绝大多数光伏发电组件都是采用多晶硅电池片制作的。多晶硅电池片如图 1-8 所示。



图 1-8 多晶硅电池片

（3）非晶硅太阳能电池

非晶硅太阳能电池是 1976 年出现的新型薄膜式太阳电池，它与单晶硅和多晶硅太阳能电池的制作方法完全不同，硅材料消耗很少，电耗更低，非常吸引人。制造非晶硅太阳能电池的方法有多种，最常见的是辉光放电法，还有反应溅射法、化学气相沉积法、电子束蒸发法和热分解硅烷法等。因为普通晶体硅太阳能电池单个只有 0.5V 左右的电压，现在日本生产的非晶硅串联太阳电池可达 2.4V。目前非晶硅太阳能电池存在的问题是光电转换效率偏低，国际先进水平为 10% 左右，且不够稳定，常有转换效率衰减的现象，所以尚未大量用于做大型太阳能电源，而多半用于弱光电源，如袖珍式电子计算器、电子钟表及复印机等方面。估计效率衰减问题克服后，非晶硅太阳能电池将促进太阳能利用的大发展，因为它成本低，重量轻，应用更为方便，它可以与房屋的屋面结合构成住户的独立电源。非晶硅电池组件如图 1-9 所示。



图 1-9 非晶硅电池组件

在猛烈阳光照射下，单晶体式太阳能电池板较非晶体式能够转化多一倍以上的太阳能为电能，但可惜单晶体的价格比非晶体的昂贵两倍以上，而且在阴天的情况下非晶体式反而与晶体式能够收集到几乎一样多的太阳能。

1.2 晶体硅电池片的制造工艺

晶体硅太阳能电池制作主要分为两个过程，单晶硅和多晶硅原材料的生产和电池片的制作。常规晶体硅太阳电池组件中，硅片的成本占 55%~60%，太阳电池制片成本占 15%~18%，组件材料及制造成本占 25%~27%。

1.2.1 单晶硅电池片的制造工艺

单晶硅电池片的生产相对于多晶硅电池片生产要复杂一些，复杂的地方主要就是单晶硅棒的生长。将多晶硅（见图 1-10）生产成单晶硅棒（见图 1-11）所需的加工工艺是：①加料→②熔化→③缩颈生长→④放肩生长→⑤等径生长→⑥尾部生长。



图 1-10 多晶硅料



图 1-11 单晶硅棒

（1）加料：将多晶硅原料及杂质放入石英坩埚内，杂质的种类依电阻的 N 或 P 型而定。杂质种类有硼、磷、锑、砷。

（2）熔化：加完多晶硅原料于石英坩埚内后，长晶炉必须关闭并抽成真空后充入高纯氩气使之维持一定压力范围内，然后打开石墨加热器电源，加热至熔化温度（1420℃）以上，将多晶硅原料熔化。

（3）缩颈生长：当硅熔体的温度稳定之后，将籽晶慢慢浸入硅熔体中。由于籽晶与硅熔体接触时的热应力，会使籽晶产生位错，这些位错必须利用缩颈生长使之消失掉。缩颈生长是将籽晶快速向上提升，使长出的籽晶的直径缩小到一定大小（4~6mm）由于位错线与生长轴呈一个交角，只要缩颈够长，位错便能长出晶体表面，产生零位错的晶体。

（4）放肩生长：长完细颈之后，须降低温度与拉速，使得晶体的直径渐渐增大到所需的大小。

（5）等径生长：长完细颈和肩部之后，借着拉速与温度的不断调整，可使晶棒直径的变化维持在 $\pm 2\text{mm}$ 之间，这段直径固定的部分即称为等径部分。单晶硅片取自于等径部分。

（6）尾部生长：在长完等径部分之后，如果立刻将晶棒与液面分开，那么热应力将使得晶棒出现位错与滑移线。于是为了避免此问题的发生，必须将晶棒的直径慢慢缩小，直至成为一尖点而与液面分开。这一过程称之为尾部生长。长完的晶棒被升至上炉室冷却一段时间后取出，即完成一次生长周期。最终生长成的单晶硅棒如图 1-11 所示。

单晶硅棒的生产流程如图 1-12 所示。

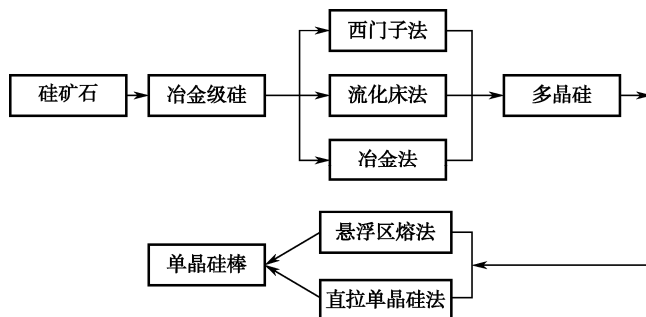


图 1-12 单晶硅棒的生产流程

要将单晶硅棒加工成单晶硅片，还得需要一系列的流程。主要加工流程如下所示：

①切断→②外径滚磨→③平边或 V 形槽处理→④切片→⑤倒角→⑥研磨→⑦腐蚀→⑧抛光→⑨清洗→⑩包装。

（1）切断：目的是切除单晶硅棒的头部、尾部及超出客户规格的部分，将单晶硅棒分段成切片设备可以处理的长度，切取试片测量单晶硅棒的电阻率含氧量。

切断的设备：内圆切割机或外圆切割机。

切断用主要进口材料：刀片。

（2）外径滚磨：由于单晶硅棒的外径表面并不平整且直径也比最终抛光晶片所规定的直径规格大，通过外径滚磨可以获得较为精确的直径。

外径滚磨的设备：磨床。

（3）平边或 V 形槽处理：指方位及指定加工，用以单晶硅棒上的特定结晶方向平边或 V 形。

处理的设备：磨床及 X-Ray 绕射仪。

（4）切片：指将单晶硅棒切成具有精确几何尺寸的薄晶片。

切片的设备：内圆切割机或线切割机。

（5）倒角：指将切割成的晶片锐利边修整成圆弧形，防止晶片边缘破裂及晶格缺陷产生，增加磊晶层及光阻层的平坦度。

倒角的主要设备：倒角机。

（6）研磨：指通过研磨能除去切片和轮磨所造的锯痕及表面损伤层，有效改善单晶硅片的曲度、平坦度与平行度，达到一个抛光过程可以处理的规格。

研磨的设备：研磨机（双面研磨）。

主要原料：研磨浆料（主要成分为氧化铝、铬砂、水）、滑浮液。

（7）腐蚀：指经切片及研磨等机械加工后，晶片表面受加工应力而形成的损伤层，通常采用化学腐蚀去除。

腐蚀的方式：①酸性腐蚀，是最普遍被采用的。酸性腐蚀液由硝酸（ HNO_3 ）、氢氟酸（ HF ）及一些缓冲酸（ CH_3COCH ， H_3PO_4 ）组成。

②碱性腐蚀，碱性腐蚀液由 KOH 或 NaOH 加纯水组成。

（8）抛光：指单晶硅片表面需要改善微缺陷，从而获得高平坦度晶片。

抛光的设备：多片式抛光机、单片式抛光机。

抛光的方式：分为粗抛和精抛两种。

粗抛：主要作用是去除损伤层，一般去除量为 $10\sim 20\mu\text{m}$ ；

精抛：主要作用是改善晶片表面的微粗糙程度，一般去除量在 $1\mu\text{m}$ 以下。

主要原料：抛光液由具有 SiO_2 的微细悬硅酸胶及 NaOH （或 KOH 或 NH_4OH ）组成，分为粗抛浆和精抛浆。

（9）清洗：在单晶硅片加工过程中很多步骤需要用到清洗，这里的清洗主要是抛光后的最终清洗。清洗的目的在于清除晶片表面所有的污染源。

清洗的方式：主要是传统的 RCA 湿式化学洗净技术。

主要原料： H_2SO_4 ， H_2O_2 ， HF ， NH_4OH ， HCL 。

最终获得的单晶硅片如图 1-13 所示，而要将这样的单晶硅片生产成光伏单晶电池片（见图 1-14）还要经过很多工艺流程，这些工艺中主要有如图 1-15 所示的几种。



图 1-13 单晶硅片

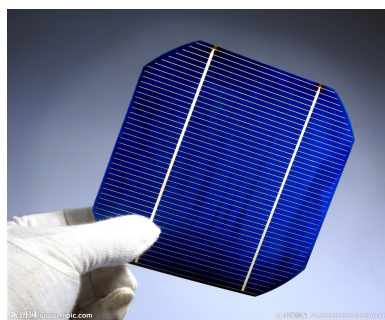


图 1-14 单晶电池片

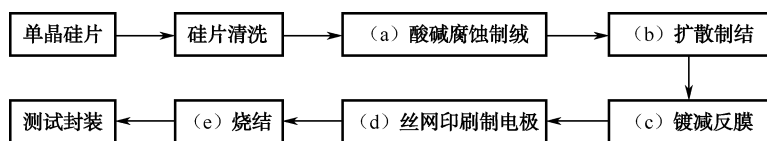


图 1-15 单晶硅电池片的生产流程

下面对上述生产工艺中比较重要的环节做个介绍：

① 硅片正表面酸碱腐蚀制绒：不管是单晶硅片还是多晶硅片，都可以用酸或者碱来处理。无论用哪种方法处理，一般情况下，用碱处理是为了得到金字塔状绒面；用酸处理是为了得到虫孔状绒面。不管是哪种绒面，都可以提高硅片的陷光作用。

② 扩散制结：扩散一般用三氯氧磷液态源作为扩散源。把 P 型硅片放在管式扩散炉的石英容器内，在 $850\sim 900^\circ\text{C}$ 高温下使用氮气将三氯氧磷带入石英容器，通过三氯氧磷和硅片进行反应，得到磷原子。经过一定时间，磷原子从四周进入硅片的表面层，并且通过硅原子之间的空隙向硅片内部渗透扩散，形成了 N 型半导体和 P 型半导体的交界面，也就是 PN 结。

③ 镀减反膜：沉积减反射层的目的在于减少表面反射，增加折射率。广泛使用 PECVD 淀积 SiN ，由于 PECVD 淀积 SiN 时，不光是生长 SiN 作为减反射膜，同时生成了大量的原子氢，这些氢原子能对多晶硅片具有表面钝化和体钝化的双重作用，可用于大批量生产。

④ 丝网印刷制电极：电极的制备是太阳电池制备过程中一个至关重要的步骤，它不仅决定了发射区的结构，而且也决定了电池的串联电阻和电池表面被金属覆盖的面积。最早采用真空蒸镀或化学电镀技术，而现在普遍采用丝网印刷法，即通过特殊的印刷机和模板将银浆铝浆（银铝浆）印刷在太阳电池的正背面，以形成正负电极引线。

⑤ 烧结：晶体硅太阳电池要通过三次印刷金属浆料，传统工艺要用二次烧结才能形成良好的带有金属电极欧姆接触，共烧工艺只需一次烧结，同时形成上下电极的欧姆接触。在太阳电池丝网印刷电极制作中，通常采用链式烧结炉进行快速烧结。

1.2.2 多晶硅电池片的制造工艺

多晶硅锭的生产流程如图 1-16 所示。实物如图 1-17 所示。

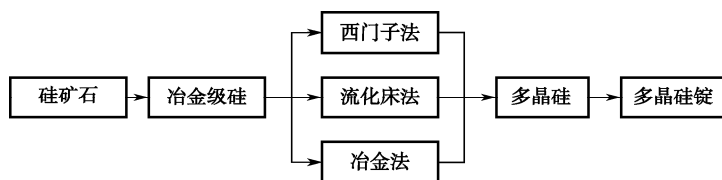


图 1-16 多晶硅锭的生产流程



图 1-17 多晶硅锭

比较图 1-12 和图 1-16 会发现多晶硅电池制造工艺与单晶硅电池有许多相似的地方。多晶硅可以作为单晶硅棒的原料，也可以直接用浇注法形成多晶硅锭。熔铸多晶硅锭比提拉单晶硅锭的工艺简单，省去了昂贵的单晶拉制过程，也能用较低纯度的硅做投炉料，材料利用率高，电能消耗较省。同时，多晶硅太阳电池的电性能和机械性能都与单晶硅太阳电池基本相似，而生产成本却低于单晶硅太阳电池，这也是目前多晶硅太阳能电池得到快速发展的因素。

多晶硅电池片的生产流程如图 1-18 所示。

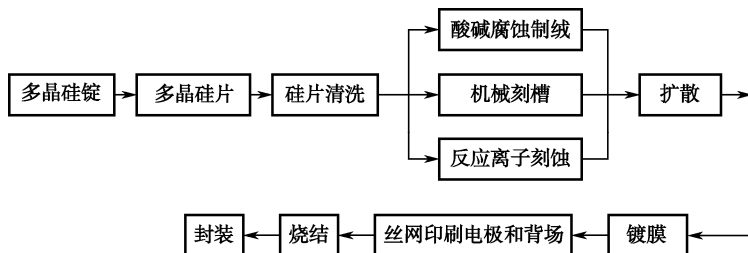


图 1-18 多晶硅电池片的生产流程

由于单晶硅和多晶硅在物理结构上不一样，制绒环节不同，单晶硅主要有酸碱腐蚀形成绒面，而多晶硅由于晶界、位错、微缺陷等，酸碱腐蚀得到绒面效果不佳，目前多用机械刻槽，利用 V 形刀在硅表面摩擦以形成规则的 V 形槽；反应离子刻蚀技术，在硅表面沉积一层镍铬层，然后用光刻技术在镍铬层上印出织构模型，接着就用反应离子刻蚀方法制备出表面织构，在硅表面制备出圆柱状和锥状织构，制成绒面，费用极高。

图 1-19 所示为进行扩散工艺之前的多晶硅片，而图 1-20 所示则为已经制成的多晶硅太阳能电池片。



图 1-19 多晶硅片

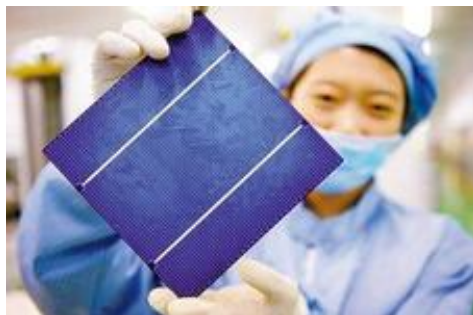


图 1-20 多晶硅电池片

1.3 其他类型光伏电池制造工艺介绍

其他类型光伏电池主要是指一些薄膜类的光伏电池。它与晶硅电池产量的比较可以参考图 1-21 薄膜电池与晶硅电池产量的比较。表 1-1 所示是非晶硅、CIGS 和 CdTe 三种类型薄膜光伏电池的比较。因本书内容以目前全球产量最多的多晶硅电池生产技术的介绍为主，所以对于薄膜电池就不详细介绍了。

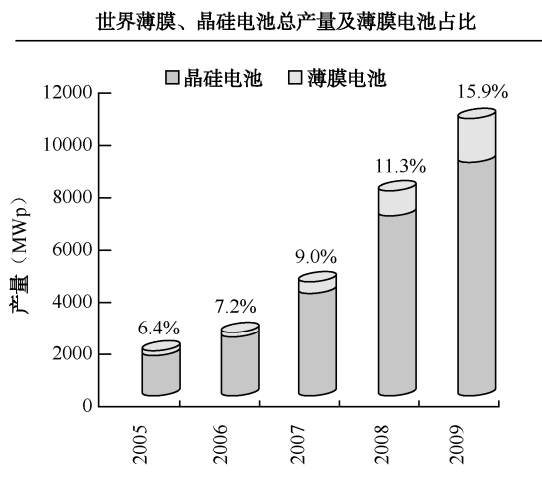


图 1-21 薄膜电池与晶硅电池产量的比较

表 1-1 全球主要薄膜光伏电池技术简介

指 标	非 晶 硅	CIGS	CdTe
主要材料	硅	铜、铟、镓、硒化合物	碲、镉化合物
光吸收层厚度	0.2~0.5 μm	<1 μm	1 μm
光吸收能力	非直接能隙材料，可吸收的光谱有限；吸收光子能量范围 1.1~1.7eV	直接能隙材料，吸收范围广；吸收光子能量范围 1.02~1.68eV	直接能隙材料，吸收范围广；吸收光子能量范围 1.45eV
发电稳定性	1. 稳定性较差有光致衰减效应； 2. 非/微叠层电池可改善光致衰减效应	稳定性高，无光致衰减效应	稳定性高，无光致衰减效应
产业化转化效率	非/微叠层 8.5%~9.5%	10%~12%	8.5%~10.5%
材料特性	硅烷为主要原材料，因用量少而供应充足	硒/铟为稀有金属，难以应付全面性大量的市场需求；缓冲层硫化镉具有潜在毒性	碲为稀有金属，难以应付全面性大量的市场需求；碲、镉为有毒元素，受限环保法规及消费心理障碍
材料控制性	产业界用硅技术成熟	四元素难以精准控制	二元素较 CIGS 易控制
材料成本	高品质 TCO 玻璃价格高	靶材成本会比基板高	材料成本约占 5 成
常见的成膜技术	1. 化学气相沉积法（CVD）； 2. 溅射法（sputter）	溅射法（sputter）	1. 蒸镀法（Evaporation）； 2. 适用多种成膜技术