摘 要

随着世界能源的逐渐匮乏,人们越来越倾向于使用可再生资源,太阳 能因此进入人们的视野,近年来,世界各国竞相把太阳能的发展和利用提 上日程。但是现在硅材料的价格一直居高不下,降低硅材料的成本是目前 的当务之急。降低硅的成本,也就是减小硅的厚度,会造成一系列的问题, 其中翘曲逐渐引起人们的注意。

文章就硅太阳能电池的翘曲问题展开了一系列的讨论。在理论上从形 变和应力两个角度研究了硅衬底厚度和背电极铝浆厚度对电池片翘曲高度 的影响,并进行仿真计算。同时用厚度小于 200μm、尺寸为6英寸的硅太 阳能电池片,进行了相关实验。

另外,采用冷冻法消除太阳能电池片的翘曲,并对该过程中的应力应 变问题进行分析。在采用冷冻法消除电池片翘曲的过程中,通过测量电池 片各个位置在温度变化时所产生的应变量的变化,来分析电池片在冷冻过 程中的形变量的问题,从应变的角度解释了电池片翘曲的原因以及消除翘 曲的原理。

最后,对少子寿命,内外量子效率等电学参数在冷冻前后进行了实验 对比和分析,实验发现,自然升温到室温后,少数载流子的平均寿命会略 微变小,内外量子效率,方块电阻等其它参数变化不大。

关键词: 硅太阳能电池; 翘曲; 冷冻法

ABSTRACT

With the shortage of energy of the world, people are inclining to use reusable energy, and solar energy is becoming the first choice. Recently, almost every country is taking measures to develop and use solar energy. Nowadays, the price of silicon is very high, so, what we have to do now is to reduce the usage of silicon to popularize solar energy. But every coin has two sides, once we reduce the thickness of silicon; There are a lot of questions.

Here, we discuss about the bow of silicon solar cell. As the silicon solar cell goes thinner, the wafers are susceptible to bow caused by the influence of the metallization on the front and rear side. In out work, from aspects of deformation and strain, we study the effect of Al print thickness and silicon thickness on bow of the solar cell. After firing, the thicker the Al print is, or the thinner the silicon is, the higher cell bows. At the same time, we use silicon solar cells which are 6 inches, thinner than 200µm to validate this thought, and give suggestion to eliminate the bow.

The problem of strain was also discussed, which comes from the process of eliminating the bow by cooling. During this process, the deformation was analyzed by measuring strains at different places of a solar cell. Then, Some Phenomena were got by comparing strain caused by cooling and heating respectively.

At last, The life of minorities were analyzed before and after cooling, it is found that after coming back to room temperature, the average life of minorities decrease a little, the EQE and IQE are almost the same.

Keywords: solar cell, bow, cool

原创性声明

本人声明:所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作。 除了文中特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含其他人已发 表或撰写过的研究成果。参与同一工作的其他同志对本研究所做的 任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

本论文使用授权说明

本人完全了解上海大学有关保留、使用学位论文的规定,即: 学校有权保留论文及送交论文复印件,允许论文被查阅和借阅;学 校可以公布论文的全部或部分内容。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

签 名: <u>张磊</u>导师签名: <u>第</u> 日期: <u>4</u> 1.16

第一章 绪论

1.1 研究背景

随着环境污染和资源枯竭问题的日益突出,近年来,世界各国竞相实施可 持续发展的能源政策^[1-5]。太阳能是人类取之不尽用之不竭的可再生能源,也是 可利用的最直接的清洁能源之一,太阳能发电即光伏发电事业也备受瞩目。下 面,我们来看一下一些国家以及我过发展光伏发电的情况和现状:

日本是个缺乏能源的岛国,燃料大部分依赖进口,因此它很早就重视发展 光伏发电。通产省1974年就制订了第一个"阳光计划",1987年又制订了"月 光计划",1993年开始实施"新阳光计划",以解决环境、新能源、节能三位一 体的有关问题为目标。日本用于资助光伏发电的经费也逐年大幅度增长。企业 界更是踊跃投入,从1999年起太阳电池组件的产量就超过了美国而居世界第一 位,到2003年日本的太阳电池产量几乎占了世界产量的一半。

欧盟在 1997 年发表了名为"能源的未来:可再生能源"的欧盟战略与行动 白皮书。欧盟当时有 15 个国家,人口为 3.75 亿,白皮书提出到 2010 年基本实 现安装光伏组件人均 10W,即届时总数要达到 3GW。到 2020 年,太阳电池组件 的年产量将达到 54GW,发电量为 276TWh,将为 10 亿人口提供电力,太阳能发 电产业从业人员将达到 230 万人。每年太阳能发电减少 CO₂排放量 16 亿吨。到 2010 年左右,欧盟安装的太阳能光伏容量将达到 3GW。

在"京都议定书"的推动下,1997 年 6 月 26 日美国总统克林顿在联合国 环境发展会议上宣布实施"百万太阳能屋顶计划",目标是到 2010 年要在全国 的住宅、学校、商业建筑和政府机关办公楼屋顶上安装 100 万套太阳能装置, 光伏组件累计用量将达到 3025MW,产生的电力相当于新建 3-5 个燃煤的发电厂。 在 2003 年美国安装的太阳电池组件容量不到 0.4GW,预计在 2010 年前,美国 的增长率为 30%-38%。以后发展到成熟期,2010-2020 年间年增长率为 26%, 到 2020 年累计安装太阳电池组件容量 36GW,每年安装 7.2GW,到 2030 年累计

安装太阳电池组件容量将达到 200GW,以后每年安装 19GW。2030 年美国太阳能 发电量将为 3600 亿 kWh,足够 3400 万户家庭使用,届时太阳能电力将成为重 要的电力来源。

我国的光伏发电应用始于 20 世纪 70 年代,在 20 世纪末,我国太阳能电池 的研究和生产还处于基础和小规模阶段⁶⁶。然而进入 21 世纪,已建成 7 个初具 规模的光伏电池生产厂,光伏电池组件的年生产能力为 4.5MW 左右,其中,单 晶硅电池为 2. 5MW, 非晶硅电池为 2MW, 但多晶硅电池只有少量的中试产品, 远远满足不了需要。新世纪以来,在国家重视环保、大力开发利用新能源和可 再生能源的政策环境下,我国太阳能电池的研究和开发明显加快了步伐。在当 前国际国内能源日趋紧张的形势下,受西方发达国家大力推广太阳能光伏发电 应用并取得显著成效的鼓舞,我国在 2005 年 3 月正式颁布了"中华人民共和国 可再生能源法 ,并于 2006 年开始实施。该政策的出台,将促进我国太阳能光 伏发电产业的大发展,使太阳能光伏发电量上升到一个新的水平,中国太阳能 光伏产业发展已箭在弦上!业内专家认为:在不远的将来,我国一定会成为世界 太阳能电池生产的一个重要基地和太阳能电池的应用大国。在未来的 20~30 年 内,我国的 PV 行业也将有一个很大的发展。根据现在我国的发展情况再结合参 考其他国家的发展规划预测,按照低目标估计,到 2010 年 PV 累计安装量将达 到 0.5GW, 到 2020 年达 3Gw, 2030 年达 30Gw: 按照高目标估计, 到 2010 年 PV 累计安装量将达 0.6GW,2020 年达到 7GW,到 2030 年达到 80GW 。

1.2 太阳能概述

1.2.1 第一代太阳能电池

1954 年,美国贝尔实验室研制出第一块半导体太阳能电池,开始了利用太阳能发电的新纪元。由于太阳能电池价格昂贵,因此其发展缓慢,当时主要用于航天科技工程。20世纪70年代,由于石油危机,使人们对于可再生能源的兴趣越来越浓,太阳能电池也进入了快速发展的阶段。

目前,第一代太阳能电池约占太阳能电池产品市场的 86%^[7]。第一代太阳 能电池基于硅晶片基础之上,主要采用单晶体硅、多晶体硅及 GaAs 为材料, 实验室转换效率约为 24%-25%。

单晶硅生长技术主要有直拉法和悬浮区熔法。直拉法是将硅材料在石英坩 锅中加热熔化,使籽晶与硅液面接触,向上提升以长出柱状的晶棒。直拉法的 研究方向是设法增大硅棒的直径(目前硅棒的直径已经达到100~150 mm^[8])。用 区熔法生长单晶硅技术是将区熔提纯和制备单晶结合在一起,可以得到纯度很 高的单晶硅,但成本很高。目前,在所有太阳能电池中此种硅片的效率是最高 的,因此,采用低成本的方式改进区熔法生长太阳能电池用单晶硅也是目前的 发展方向。为了进一步提高太阳能电池效率,近年来大力发展高效化电池工艺, 主要有发射极钝化及背面局部扩散工艺、埋栅工艺和双层减反射膜工艺等^[9]。

多晶硅材料生长主要运用定向凝固法及浇铸法工艺。定向凝固法是将硅材 料在坩锅中熔融后,使坩锅形成由上而下逐渐下降的温度场或从坩锅底部通冷 源以造成温度梯度,使固液界面从坩锅底部向上移动而形成晶体。浇铸法是将 熔化后的硅液倒入模具内形成晶锭,铸出的方形硅锭被切成方形硅片做成太阳 电池。目前使用最广泛的是浇铸法。此法简单,能耗低,利于降低成本,但容 易造成错位、杂质等缺陷,而导致光电转换效率低于单晶硅太阳能电池。还有 一种用于制做太阳电池的多晶硅材料是片状硅(又称硅带)。片状硅是从熔体硅 中直接生长出来,可以减少切片的损失,片厚约 100~200 µm。目前比较成熟 的制作片状硅的方法有限边喂膜法(Edge-Defined-Film-Fed Growth)、枝蔓 蹼状晶法(WEB)、边缘支撑晶法(ESP)、小角度带状生长法、激光区熔法和颗粒 硅带法等,其中以限边喂膜法技术最为成熟。限边喂膜法是从特制的模具中拉 出筒状硅,筒状硅用激光切割成单片来制作电池,目前已能拉出每面宽 10 cm 的 10 面体筒状硅,硅片厚度达 300 µm。由于多晶硅太阳电池存在杂质问题, 光电转换效率比单晶硅电池低[10],但成本有所降低。目前阻碍太阳能电池推广 应用的最大障碍就是成本问题,为进一步降低成本,基于薄膜技术的第二代太 阳能电池登上了历史舞台。

1.2.2 第二代太阳能电池

第二代太阳能电池是基于薄膜技术之上的一种太阳能电池。在薄膜电池中, 很薄的光电材料被铺在衬底上,大大地减小了半导体材料的消耗(薄膜厚度仅1 μm),也容易形成批量生产(其单元面积为第一代太阳电池单元面积的100倍), 从而大大地降低了太阳能电池的成本。薄膜太阳能电池材料主要有多晶硅 (Multicrytalline silicon)、非晶硅(a—Si)、碲化镉(CdTe)以及 CIS(Copper Indium Diselenide)。

多晶硅薄膜太阳能电池技术较为成熟。澳大利亚新南威尔士大学太阳能电 池研究小组对薄膜电池进行了大量研究。目前多晶硅薄膜生长技术主要有液相 外延生长法、低压化学气相沉淀法、快热化学气相沉淀法、催化化学气相沉淀 法、等离子增强化学气相沉淀法、超高真空化学气相沉淀法、固相晶化法和区 熔再结晶法等。薄膜电池在很大程度上解决了太阳能电池的成本问题,虽然效 率较低,但是最近,澳大利亚新南威尔士大学(UNSW)光电研究中心在薄膜 太阳能电池和硅晶电池研究方面均取得了突破,这项成果发表于最近一期的《应 用物理》期刊。研究人员将 1.25 微米厚的薄膜电池吸收波长为 1050 纳米的光 的能力提高了 16 倍,将太阳光转化为电力的转换效率提高到了 13-15%;同时 成本较高的硅晶电池吸收波长为 1200 纳米的光的能力也提高了 7 倍。为了进一 步提高太阳能电池的光电转换效率,各国学者开始研究太阳能电池的效率极限 和能量损失机理,并在此基础上提出了第三代太阳能电池的概念。

1.2.3 第三代太阳能电池

太阳能转换成电能的卡诺循环效率可以达到 95%^[11],而目前标准太阳能电 池的理论转换效率上限为 33%,这说明提高太阳能电池的效率还有很大的空间。 为了进一步提高太阳能电池的转换效率,新南威尔士大学对太阳能电池中能量 损失机理进行了研究^[11-12]。

图 1 为单结太阳电池能量损失机理示意图。图中①为热损失; ②和③为 P 一N 结和接触电压损失; ④为电子-空穴结合所造成的损失。



图 1.1 单结太阳电池能量损失机理

山图 1.1 可见,造成太阳能电池的能量损失主要是热损失,光生载流子对 能很快将能带多余的能量以热的形式损失掉;另一主要的能量损失是由电子-空穴对的重新结合引起的;还有一部分能量损失是由 PN 结和接触电压损失引 起的。为减少热损失,可以设法让通过太阳能电池的光子能量刚刚大于能带能 量,使得光子的能量激发出的光生载流子没有多余的能量可以损失。为减少电 子-空穴结合所造成的损失,可设法延长光生载流子的寿命,这可以通过消除不 必要的缺陷来实现。减小 PN 结的接触电压损失,可以通过聚集太阳光,加大 光子密度的方法来实现。基于以上分析,澳大利亚和美国分别提出了第三代太 阳能电池的概念,当然,目前第三代太阳能电池主要还在进行概念和简单实验 研究。第三代太阳能电池主要有前后重叠电池(Tandem Cells)、多能带电池 (Multiple Band Cells)、热太阳能电池(Thermophotovoltaics solar Cells)、热载流 子电池(Hot Carrier Cells)和冲击离子化太阳能电池(又叫量子点电池 Quantum Dot Solar Cells)等。

前后重叠电池的基本原理是设法使光子的能量刚好高于电池能带一点,这 是通过使用多层电池来实现的。每层电池的能带都不同,最高能带的电池位于 最高位置,往下能带依此减小。



图 1.2 重叠电池机理

由图 1.2 可见,随着能带降低,被吸收的太阳光子能量可以得到很好的过滤,能量高的光子被能带高的电池吸收,能量低些的光子被能带低的电池吸收, 有效地提高了太阳能电池的效率。据分析,依此方法无限增加太阳能电池的层数,理论上可获得的最高效率为 86.8%^[11]。

多能带电池也被称为不纯能带电池,最简单的就是3能带电池,基本原理 如图 1.3 所示。



图 1.33 能带太阳能电池

由图 1.3 可见,不同能量的光子被吸收后可以将电子激发到不同的能带, 从而有效利用了太阳光子的能量。据分析,3 能带太阳电池的极限效率可以达 到 63.2%,随着能带数的增大,效率还可以进一步提高,这取决于掺杂能带的 性质^[13]。在图 1.2 的太阳电池能量损失机理分析中,高能量的电子-空穴对会很 快以热的形式将高出能带的能量损失掉,如果将这部分能量利用起来去冲击别 的电子,以产生更多的电子-空穴对,将会大大地提高光子能量的利用率和电池

的转换效率,这就是冲击离子化电池(量子点电池)的机理。据分析,采用冲击 离子化产生多个电子-空穴对的极限转换效率为 85.9%^[14]。

热载流子电池(Hot Carrier Cells)则是采用避免光生载流子的非弹性碰撞的 方式来减小能量的损失,达到提高效率的目的,其极限效率约为 86.8%。热太 阳电池则是利用加热体作为光源而非太阳光,这种电池的效率可达 85.4%。

1.3 太阳能电池材料和器件

原则上讲,所有的半导体材料都有光伏效应,都可以用作太阳电池的基础 材料,比如无机半导体太阳能电池材料;有机半导体太阳能电池材料;金属配 合物太阳能电池材料;聚合物太阳能电池材料等等,但由于几方面原因,并不 是所有材料都能应用于实际太阳电池中。第一是材料物理性质的限制,如禁带 宽度、载流子迁移率等,使得一些材料制备的太阳电池的理论转化效率太低。 第二是一些材料的提纯和制备困难,达不到太阳电池制备所需的高纯度。第三 是有些材料和由这些材料制备的电池的成本太高。考虑到这些因素,目前,太 阳电池材料主要有体硅(包括单晶硅、多晶硅和带硅等)、硅薄膜材料(多晶硅薄 膜,非晶硅薄膜)、IIIV 族化合物半导体材料(包括 GaAs, InP 等)、三元化合物 半导体材料(CIGS 等)、有机半导体材料、染料敏化半导体材料和异质结太阳电 池材料等。

目前,太阳电池用材料中,体硅材料处于绝对统治地位,占市场份额 90%^[15] 以上。主要是因为:

第一, 硅材料容易达到制备太阳电池所需的纯度, 而且硅在地壳中的含量 巨大;

第二, 硅太阳电池的制备技术较成熟, 规模化生产较容易;

第三,相比其它太阳电池材料,由体硅材料制备的太阳电池的光电转化效 率较高,目前单晶硅太阳电池的实验室最高转化效率为 24.7%^[16],仅比异质结 太阳电池^[17]和 GaAs^[18]电池的转化效率低。但由于材料制备困难,电池制作工

艺复杂,这些电池的生产成本都很高,目前仅应用在航天上。

第四,相对于硅薄膜太阳电池、有机太阳电池和染料敏化太阳电池,硅太 阳电池稳定性好,衰减小,电池寿命能达到20年左右。

由于体硅太阳电池效率的不断提高、生产设备和技术的不断改进,以及硅 材料成本的不断下降,体硅太阳电池的成本将不断下降,体硅太阳电池至少10 年内还将处于统治地位^[19-20]。



图 1.4 PERL 电池结构

目前晶硅太阳电池的实验室最高效率为 24.7%,此电池结构如图 1.4 所示, 是由 Jianhua Zhao^[21-22]等人研制出的名叫 PERL(passivated emitter, rear locally-diffused)的电池,此电池用的基体材料为 P型区熔单晶硅(FZ-Si),厚度 为 400 µ m。此电池的前后表面都用氧化层钝化,生长氧化层过程复杂,需要多 步热处理,并且要采用复杂工艺来保证电极区域。减反射采用 MgF₂和 ZnS 双 层减反射结构,前后电极下分别扩散磷和硼形成重掺层,而且重掺杂区域的大 小和掺杂浓度需优化处理,背面蒸发沉积铝层用来反射长波波段光。PERL 电 池的制备工艺很复杂,成本很高,不适合规模化生产。目前,工业化生产的晶 硅太阳电池的结构是 PERL 电池结构的简化形式。它通常由 p 型硅片做基底(也 叫基极,Base),表面通过磷扩散掺杂成为 n 型(也叫发射极,Emitter),形成 P-N 结。发射极上面有一层减反射膜(Anti reflection Layer),然后上面是前接触(包括 主电极和栅线)。电池的背表面是背接触(包括金属接触和电极),由于重掺杂层

的存在,背接触和基底之间会形成一个背电场,方向由基极指向接触。

当太阳光照射到电池前表面时,一部分光被电池表面反射掉,其余部分被 半导体吸收或透过。能量大于硅禁带宽度的那部分光被电池吸收,并激发出电 子-空穴对(又称光生载流子)。由于 P-N 结内建电场作用,在耗尽区激发的电子-空穴对会被分开,电子被驱向 N 区,空穴被驱向 P 区。在 N 区,光生空穴是少 数载流子,在复合之前,如果能扩散到 P-N 结空间电荷区,也会被内建电场驱 向 P 区,从而成为多子。相应的,P 区中的光生电子,复合前如能扩散到 P-N 结空间电荷区,也会被内建电场驱向 N 区。这样,便在 P-N 结两边有了正负电 荷的积累,形成了光生电压。如在电池两端接上负载,光生电流便从 P 区经过 负载,流向 N 区,负载中即得到功率输出。在上述电池结构中,减反射层的作 用是为了让更多的光进入电池来激发更多的光生载流子,背电场的作用则是为 了钝化电场背表面以减小背表面复合,这将在下一节进行详细描述。目前,晶 硅太阳电池(P 型衬底)的生产工艺相对比较成熟,主要包含以下几个主要步骤 [1425]。

(1)绒面制备;绒面制备的方法有机械制纸^[26]、各向同性化学腐蚀制纸^[27]和 各向异性化学腐蚀制纸^[28]等。由于单晶硅有确定的晶向,绒面制备大部分使用 碱溶液进行各向异性腐蚀。多晶硅没有确定晶向,各向同性和各向异性腐蚀都 有使用^[29-30],当然也有用机械制绒。此步的目的是去除硅片表面损伤层和制备 低反射率的绒面。

(2)扩散;将硅片放在扩散炉中,900℃左右温度下,POCl₃气氛中进行磷扩散,以实现 n 型掺杂,制得 P-N 结。

(3)边缘刻蚀;用等离子体进行周边刻蚀,防止 P-N 结贯穿。

(4)生长减反射膜;目前基本上都是用 PECVD 沉积 SiNx 薄膜^[31-33],以达到 减反射的目的。

(5)丝网印刷前后接触^[34]。

(6)烧结;将印刷了前后接触的硅片放在热处理炉中进行热处理,烧结的目

的

为了使前后电极与硅片之间形成良好的欧姆接触,同时在背接触与硅片之 间形成铝背场以钝化电池背表面。

1.4 本文的工作

本文对硅太阳能电池的翘曲问题展开了一系列的讨论。在理论上从形变 和应力两个角度研究了硅衬底厚度和背电极铝浆厚度对电池片翘曲高度的影 响,并用计算机进行仿真计算。同时在实验上,用厚度小于 200µm、尺寸为 6 英寸的硅太阳能电池片,验证了这个方法的正确性。

同时,用冷冻发消除太阳能电池片的翘曲,并对其中过程中的应变问题 进行分析。在采用冷冻法消除电池片翘曲的过程中,通过测量电池片各个位 置在温度变化时所产生的应变量的变化,来分析电池片在冷冻过程中的形变 量的问题,并从应变的角度解释了电池片翘曲的原因以及消除翘曲的原理。

最后,在冷冻前后,对太阳能电池片的各项电参数进行了对比和分析, 得到结论,在冷冻过后,回到室温时,各项电参数变化不大,少子寿命会有 小幅减小。

第二章 硅太阳能电池的背场

半导体 n /p 结太阳能电池的研制中, 若在背表面处引入一个 p/p+ 高低结(亦称背场), 能充分发挥光尘伏特效应的作用, 提高 n /p 结的收集效率, 提高电池的开路电压 Voc, 降低电池的反向饱和暗电流和背表面复合速度以及制作良好的背面欧姆接触。因此, 当今的半导体太阳能电池研制和生产中, 几乎毫不例外都采用背场结构。

2.1 硅太阳能电池铝背场的形成

铝背场(Al-BSF)可以通过蒸镀、溅射和丝网印刷来完成。而丝网印刷由 于其简便的操作、低廉的成本,已经被广泛的应用于硅太阳电池的大规模生产 中。其制备过程一般分成四个步骤^[35]:

- (1) 在硅的背表面丝网印刷铝浆
- (2) 在高温条件下烧结
- (3) 冷却并生长出一层富含铝的硅层(即 P⁺层,常称 BSF)
- (4) 最后在共晶温度(577℃)下凝固

铝浆中包含铝颗粒(直径为1到10微米)、玻璃粉、有机粘合剂和溶剂。 烧结时,硅片被加热至高于共晶温度,铝开始逐渐熔化;随着温度继续上升, 硅在熔融铝的溶解度不断增大,越来越多的硅溶解在液态铝中;冷却时,硅在 熔融铝中的溶解度降低,逐步析出再结晶,在硅片表面形成一层富含铝的硅, 这就是铝背场(BSF);同时,液态铝开始固化,而这层铝并不是纯铝,还含有 硅,硅的含量接近12%,因此在背场上形成了一层铝-硅层^[36]。BSF 中铝的浓 度在1-3×10¹⁸ cm-3,而在大部分 p 型硅中,硼的浓度一般小于 2×10¹⁶ cm⁻³,因 此在背表面形成 P/P⁺的高低结阻止少数载流子在背表面复合,从而达到对背表 面钝化的目的^[37],图 2.1 为电池片截面图。



图 2.1 电池片截面图, BSF 是铝背场^[38]

2.2 背场对硅太阳能电池性能的改善

铝背场主要起到四个作用[39]:

(1) 表面钝化,降低背表面复合速率,提高少数载流子的收集率,提高开路电压; 在常规的 n⁺p 硅太阳电池背面增加一层 p⁺,即可形成背表面场,也可使电池的性能提高。背电池的结构示意图与能带图分别为图 2.2 和图 2.3 所示。



图 2.2 背表面电池结构图



图 2.3 背表面能带示意图

在不考虑 p 区影响的情况下, 电池的开路电压可以近似为^[40]:

$$V_{\infty} \cong \frac{kT}{q} Ln \left[\frac{J_{sc}}{qn^2} \int_{L-x}^{L} \frac{N_{p^+}}{D_n} d_x \right]$$

L-----是指电池片的厚度;

X-----是指背表面场的深度;

Dn---是指电子的扩散系数;

由于硅太阳电池的吸收峰值在 900nm 附近,长波穿透深度大,直到靠近 背电极一侧都能产生大量的光生载流子,背电极界面处相当于一个无穷大的 复合陷阱层,当少数载流子被扩散到背电极界面时,很快被复合。由于背面 场的存在,p/p⁺结阻止光生少子向 p⁺区扩散,提高了少数载流子的收集效率, 降低了暗电流分量。背表面场对开路电压的提高也有很大的作用,随着 p⁺层 掺杂浓度的提高,层内电子的扩散系数减小,浓度达到 10¹⁹ cm⁻³ 时,电子的 扩散系数最小,p-p⁺结的电场能作用在整个 p 区内时,背电场对电子的收集 和开路电压的提高最为有效。

(2)作为背反射器,增加光程,提高短路电流

半导体对光的吸收满足吸收定律[40]:

 $I_r = I_0 (1-R) e^{-\alpha x}$

其中 R 是反射率, Ix 为进入半导体的光到达 x 处的光强度, a 为与波长有关

的吸收系数。在这里我们只考虑本征吸收。硅的本征吸收可以理解为一个硅 原子吸收一个光子后受到激发,使得一个共价电子变成自由电子,同时在共 价键断裂处留下一个空穴。实验发现,只有那些能量hv大于禁带宽度 E_g 的 光子,才能产生本征吸收,所以便有一波长吸收限 λ_0 。对于硅,其禁带宽度 $E_g = 1.24 \text{eV}$, $\lambda_0 = \frac{1.24 \text{eV}}{E_g} \mu m$ 。只有对于 $\lambda < \lambda_0$,才能发生本征吸收。但是对 于 λ_0 之外的长波,它们在硅片内的穿透深度较长,只有在硅片足够厚的时候 才能够被吸收。所以,在没有背场的情况下,硅片厚度减薄,减小了光程, 降低了硅对长波的吸收,进而减小了短路电流。在有背场的情况下,背场可 以把光发射回电池,增加光程,提高了硅对长波段的吸收。在此,做实验予 以验证:

准备两片硅片,一片制绒,一片不制绒。然后分别把每片硅片切成 6 片: 如图所示:

1	2
3	4
5	6

图 2.4 硅片切片示意图

1,2片不做任何工艺,3,4片用印刷电极的方法涂上一层铝,经过200度左右 固化;5,6片涂上铝后烧结,形成铝背场,然后测量6片的反射率如下图所示:



图 2.5 铝背场提高反射率的实验

由上图中的 B 区域可以看出:不论制过绒还是没有制绒,背面涂铝经过烧结后,硅和铝会反应生成硅铝合金,这时,反射率比没有烧结时的小,而且, 在未制绒的情况下,增幅更大,也就是说在没有制绒的情况下,背面铝背场的 反射作用更明显。可是,只有在长波段才会使反射率增加,因此验证了只有长 波才会入射到电池背面,因此铝背场可以改善长波响应。而对于 A 区域来说两 组曲线的趋势是一样的,随着波长的逐渐增加,背场的作用愈加明显。

(3)作为电极输出端,降低接触电阻,提高转换效率

背电场除了能够提高少子的收集外,还能够很好地作为电极的输出端。 因为铝易于与 P 型硅形成欧姆接触,为此我们一般都采用铝-硅合金来作铝背 场 p/p⁺结,铝硅合金结构,不仅具有背场的作用,而且还能够很好地构成背 面欧姆接触,作为电流的输出电极,降低接触电阻,改善电池的电学性能。 (4)铝吸杂,提高体寿命^[41-44]

国内外在铝吸杂对太阳电池的影响方面已做了大量的研究工作。在 700~ 900℃时,许多重金属杂质在铝中的固溶度比在硅中的固溶度高 4~10 个数量级, 并且金属杂质在硅中的扩散速度远大于磷、硼等替位式元素。铝吸杂通常的方 法是在硅片表面蒸镀铝并进行一段时间的热处理,金属杂质就被吸附到铝层,以 此来改变硅片的性能。

2.3 影响铝背场质量的因素

铝背场可以将背表面复合速率转换为背表面有效复合速率,起到表面钝 化的效果^[45]。铝背场钝化效果可以根据以下三个因素进行评定;

(1) 铝背场的结深

(2) 铝背场的掺杂浓度

(3) 铝背场的均匀性

铝背场的结深越深,掺杂浓度越大,表面越平整,其钝化效果越好。增加铝的印刷质量可以提高铝背场的结深,但是铝质量的增加会加大硅片的翘曲,另外电池的电学性能并不是随着铝质量的增加而一直增加,它是有一个 先增加后降低的趋势。烧结的峰值温度也不是越高越好,提高温度反而会降 低电池的电学特性,主要反映在开路电压上,因为高温易引入杂质,形成复 合中心,降低少子寿命。铝背场的不均匀性有多种表现方式,如铝背场结深 不同、表面不平整、形成尖峰,甚至是没有形成铝背场。当升温速率慢时, 铝不能够完全覆盖硅的表面,铝硅合金只在一些特定的区域形成;当升温速 率快时,样品到达共晶温度以及最高烧结温度的时间很短,铝完全熔化并能 够覆盖整个硅片表面,易形成均匀的铝背场^[46]。有些资料显示,硅的表面状 态对铝背场的均匀性也有一定的影响,绒面易形成均匀铝背场。

第三章 硅太阳能电池的翘曲以及消除方法

目前,太阳能电池产业仍然以晶体硅太阳能电池为主,大约占全部光伏电 池的 90%,其中多晶硅电池占 2/3。全球光伏行业迅猛增长引起全球太阳能级多 晶硅需求的快速扩张,然而,目前全球的太阳能级多晶硅产量仅为 2 万吨,远 低于市场的需求。预计,到 2008 年以前,太阳能级多晶硅仍将处于供不应求的 状态。随着硅太阳能电池民用化进程的发展,降低电池的成本已经成为重中之 重的课题。对市场上大部分的太阳能电池来说,原始硅片的价格已经占到电池 片价格的 60%,如果能在保持电池片的效率基本不变的情况下,有效的减少硅 的用量,即采用超薄硅太阳能电池,那么制造硅电池的成本将大大减少。

目前我国市场上所用电池的厚度大部分在 200 微米左右,一旦减薄,超薄 电池的翘曲问题将会越来越严重。在烧结硅太阳能电池的过程中,由于硅材料 和背电场铝材料的弹性模量不同,热膨胀系数不同,在 750℃的高温条件下, 将会导致电池片的翘曲,这不仅影响了电池片表面电极的均匀性,而且也影响 了电池片的测试,封装。特别是当硅片的厚度降低到 150 微米时,电池片的翘 曲将达到 6~10 毫米,对硅太阳能电池的超薄化提出了新的难题。该文从形变 角度、应力的角度两个方面计算了翘曲高度,分析了影响翘曲的因素。并用实 验验证了这种计算翘曲高度方法的正确性。

3.1 硅太阳电池弯曲的研究进展

总的来说,电池片的弯曲变形主要是由于烧结冷却过程中体硅层和背面铝 层的形变差异所致。铝和硅的热膨胀系数分别为 23x10⁻⁶k⁻¹和 3.5x10⁻⁶K⁻¹,巨大 的热膨胀系数差异,使得在烧结冷却过程中,铝层比硅层收缩更多。当温度低 于铝硅共晶点温度 577℃后,铝硅熔体凝固,铝层和硅层通过铝硅合金层连接, 将不能再发生相对位移。此后,铝层和硅层在收缩上的差异,使得在二者的界 面处产生应力,硅片受到压应力,铝层受到拉应力。当硅片薄到一定程度,来 自铝层的应力使其弯曲变形,电池片弯曲。

电池片的弯曲可以用简化的一维二层力学模型^[47]来分析,弯曲度的表达式 如下式所示:

$$\delta = \frac{\frac{3}{4}L^2(\alpha_{Al} - \alpha_{Si})(T_f - T)(d_{Al} + d_{Si})d_{Al}}{4d_{Al}^3 + 6d_{Si}d_{Al}^2 + 4d_{Si}^2d_{Al} + \frac{E_{Si}}{E_{Al}}d_{Si}^3 + \frac{E_{Al}}{E_{Si}}\frac{d_{Al}^4}{d_{Si}}}$$

其中δ为弯曲度; L 为电池片宽度; ^αsi 及 α_{Al} 分别为硅层和铝层的热膨 服系数; ^Tf 为铝硅共晶温度; T 为测试温度; ^dsi 和 ^dAl 分别为硅层和铝层 的厚度; ^Esi, ^EAl 分别为硅层和铝层的弹性模量,可以看出,影响弯曲度大 小的因素包括:电池片宽度、铝层和硅层的厚度、铝硅熔体共晶温度、铝层和 硅层的弹性模量和热膨胀系数。根据上述模型,最直接解决弯曲的办法就是减 少铝印刷量,使铝层厚度变薄。但铝层厚度影响铝背场深度,从而影响钝化效 果。而且,由于铝硅合金化过程在局部硅表面开始,如铝印刷量太少,不能形 成闭合的铝背场,部分硅片表面没能形成铝背场,这样会增加背表面复合^[48], 降低电池开路电压和短路电流。

Mario Bähr^[49]等比较了五种不同的铝浆,研究了它们在电池电学性能和弯曲上的不同,发现有一种铝浆,在硅片厚度只有 100 微米时,电池片弯曲度仅为 2mm,而且电池效率没有因为硅片厚度的减薄而降低,这充分证明了铝浆对电池片弯曲有很大的影响,同时也说明铝背场可以满足薄片电池背表面钝化的要求。S. Kim 等^[50]认为含铅铝浆中的铅对电池片弯曲影响很大,并开发了一种不含铅的铝浆,这种铝浆中加入了特殊的添加剂,用这种铝浆生产的电池片的弯曲度小。他的实验证明,铝浆成份和其中的添加剂对电池片弯曲有影响。S.Kim^[51]的另外一个实验证明了铝浆中金属粉末、铝浆中的玻璃体和添加剂等对电池片弯曲有影响。A.Schneider^[52]的实验证明,铝浆成份对电池片弯曲的影响要大。当铝层厚度小于 30 微米后,随着铝层

厚度的减小,电池的开路电压急剧下降。由此可见,铝浆对电池片弯曲的影响 很大。但这些研究只是从宏观上做了比较,没有公开细节,也没有分析影响机 制。

上述的简化模型中,没有考虑前接触(前电极和栅极)对电池片弯曲的影响。 实际上,由于 Ag 的热膨胀系数也要比硅大,前接触的存在会降低电池片弯曲 度。A. Schneider 研究了前接触 Ag 的覆盖率和电池弯曲度之间的关系,从实验 结果中发现,电池片的弯曲随着 Ag 覆盖率的增加而线性减小。但是,银覆盖 率的增加伴随着光入射面积的减小,从而导致电池短路电流的减小。同时,由 于银是贵重金属,增加银覆盖率必将增加电池成本。

Frank Huster^[53]认为,从铝硅共晶点温度冷却到室温,铝层和硅层收缩的差 异约为 1.1%。这 1.1%的差异只能通过三种方式来弥补:硅片的压缩、硅片的 弯曲和铝层的被拉伸。由于硅的弹性模量很大(100-200GPa),硅片的压缩可以 忽略。硅片的弯曲造成的长度变化也可以忽略。因此,只能通过铝层的被拉伸 来弥补这 1.1%的差异,而其中 0.7%是塑性形变,0.4%是弹性形变。如果能使 铝层的塑性形变再增加 0.4%,那么,电池片的弯曲将会被消除。于是,Frank Huster 将弯曲的电池片冷却到-50℃,然后再回到室温,这样,由于冷却过程中, 铝层继续被拉伸,当回到室温时,铝层的塑性形变已经达到 1.1%,电池片恢复 平整。这种方法要增加电池片生产工艺,而且冷却到室温以下需要特殊的方法, 必将增加电池生产成本。如果能减小铝层对硅片施加的应力,电池片弯曲就能 被减小。C.Kohn 等^[54]根据模型计算,设计了一种优化的背接触结构,在此结构 中,铝层不是连续的,从而使得铝层对硅片施加的应力减小,电池片弯曲减小。 A.Krānzl 等^[55]的研究也得到了同样的结果。但由于此结构中,铝层不连续,可 能会导致铝背场不能覆盖硅片整个表面,从而使得背表面复合增加,电池性能 恶化。

Jung Min Kim^[56]等采取了一个办法来减小电池片弯曲:给电池片附加一个 支撑的低成本衬底,此衬底的热膨胀系数和硅差不多,冷却过程中,二者收缩 相当,夹在二者中间的铝层的收缩就不会导致电池片弯曲。他们选择了低成本

硅衬底,此衬底是由硅片切割时掉下来的粉末硅制成。但结果显示,电池的开路电压、短路电流和填充因子都有明显降低。原因可能是由于铝浆和衬底也会 合金化,导致铝浆不能满足形成好钝化效果铝背场的要求。同时,由于衬底的 价格也还是比较贵,其它衬底又不能满足热膨胀系数要求,或者不能和电池很 好的连接,此方法的可行性还需论证。

3.2 硅太阳能电池翘曲的形变理论分析

由于电池片生产的过程中,电池片始终水平放置在传输带上,电池片的边 界条件比较复杂。这里为了简化,我们采用了悬臂梁的模型如图 3.1 所示,根 据文献^[47],把电池片的一端固定,测量另一端的翘曲高度(不计重力)。



图 3.1 悬臂梁的模型

图中 T1 表示薄片上表面的温度,T2 表示薄片下表面的温度。通过硅片的 厚度和铝层的厚度以及烧结温度这三个可控参数来考虑翘曲,得出上述一维二 层力学模型公式的变形如下:

$$\delta = \frac{3(\alpha_b - \alpha_a)(T_f - T)(t_b + t_a)d^2}{4t_b^2 \left[4 + 6\frac{t_a}{t_b} + 4(\frac{t_a}{t_b})^2 + (\frac{E_a}{E_b})(\frac{t_a}{t_b})^3 + (\frac{E_b}{E_a})(\frac{t_b}{t_a})\right]}$$

其中δ为弯曲度; $\alpha_a \ Q \ \alpha_b \ D$ 别为硅层和铝层的热膨胀系数; T_f 为铝 硅共晶温度 (取 577℃); T为测试温度 (定为室温); E_a , E_b D别为硅层和 铝层的弹性模量, t_a 是硅片的厚度, t_b 是铝层的厚度。本文主要研究硅层和铝 层的厚度对翘曲的影响,因此忽略其他参数的变化导致翘曲的产生,所以除了 把 *t_a*, *t_b* 作为变量外,其它参数都看作常数,不随温度的变化而变化。

把 δ 看作函数, 把 t_a, t_b 看作自变量, 取 t_a 的变化范围为 100μm 到 200μm, t_b 的变化范围为 10μm 到 55μm, 仿真得出图 3.2



图 3.2 翘曲度随硅和铝两薄层厚度的变化

由图可知,硅片越厚,背电极铝层越薄,形变量越小。考虑其原因:铝 的热膨胀系数为 23×10⁻⁶K⁻¹,而硅的热膨胀系数仅为 2.44×10⁻⁶K^{-1[57]},在从 烧结温度 750℃到室温 23℃这个大幅度降温范围内,铝的形变量远远大于硅 的形变量,因此会导致这个现象。为了更好的看清楚翘曲高度 δ随两个厚度 的变化,变换视角得图 3:



图 3.3 图 3.2 的正面视角

目前,大部分硅电池的厚度大于 200μm,分别取图 2 中硅片厚度为 200μm, 铝层厚度为 30μm 的纵切面观察:



从以上各图可以看出,影响电池片的翘曲度主要因素是硅片和背电极铝 层的厚度,目前硅片的厚度还在大于 200µm 时,翘曲已经有 2 个毫米左右, 当硅片厚度到达 180µm,铝层厚度为 30µm 时,翘曲将达到 3~4mm,这个数值 足以引起人们的重视。

以上从电池片的外部形状来计算翘曲高度,下面从应力层面来分析电池 片内部由于温度的剧烈变化而引起的翘曲问题。

3.3 硅太阳能电池翘曲的应力理论分析

这里我们选用文献^[58]中的模型,即双层模型,来考虑电池片内的应力和平 均作用力随硅片和铝层厚度的变化:



图 3.6 双层模型

坐标轴 x 被看作质心主轴。硅衬底和铝层的热弹性参数分别为 E_a , a_a 和 E_b , a_b 。 E 代表弹性模量, a 代表热膨胀系数。这个模型适用于由于温度的改变而导致的弯曲。如果中性轴和无变形质心主轴的距离是 Δ ,中性轴的曲率半 径是 ρ ,那么 t 位置的张力是

$$\mathbf{\hat{C}} = \frac{t}{p} + \varepsilon_0 \tag{2}$$

$$\epsilon_0 = \frac{A}{B} \tag{3}$$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{C}{B} \tag{4}$$

其中

$$A = \Delta T \{ E_a^2 t_b^4 \alpha_a + E_b^2 t_a^4 \alpha_b + E_a E_b t_b t_a K \}$$

$$K = 3t_b t_a (\alpha_a + \alpha_b) + t_b^2 (3\alpha_a + \alpha_b) + t_a^2 (\alpha_a + 3\alpha_b)$$

$$B = E_a^2 t_b^4 + E_b^2 t_a^4 + 2E_a E_b t_b t_a (2t_b^2 + 3t_b t_a + 2t_a^2)$$

$$C = 6\Delta T E_a E_b t_b t_a (t_b + t_a) (\alpha_a - \alpha_b)$$

根据(2),(3),(4)式,把 ϵ_0 看作函数,硅片的厚度 t_a ,背电极铝层的厚度 t_b 看作自变量,y取单位长度1,可以得到图3.7。



图 3.7 电池片内的张力随硅片和铝层厚度的变化而变化

由上图可以看出硅片越厚, 铝层越薄, 电池片内的张力越小, 越不容易形变, 与前面讨论形变时得出的结论相符合。

3.4 实验验证

用 10 片 CZ, 类型为 P-Type, 晶向为(100)的 125×125mm²的电池片作为研究对象,观察在不同的硅层厚度和不同的铝层厚度的条件下,电池片的曲 翘高度,并与理论计算结果做比较。结果如表 1

Cell	Si thickness t _a (µm)	Al thickness t _b (µm)	Bow δ (mm) (theory)	Bow δ (mm) (experiment)	Error (mm)
1	175	43	4.330	3.88	0.450
2	175	44	4.440	4.27	0.170
3	181	40	3.700	3.66	0.040
4	182	30	2.640	3.05	0.410
5	190	32	2.590	3.06	0.470
6	138	33	5.611	5.99	0.379
7	139	42	7.324	7.34	0.016
8	140	39	6.608	7.08	0.472
9	140	40	6.807	6.48	0.327
10	138	42	7.440	6.97	0.470

表1 电池片曲翘高度的实验数据

由以上数据可以看出实验数据与理论数据相差都在 0.5mm 之内,值得注意的是,鉴于实际中还要考虑电池片厚度不均匀性所造成的误差,可见理论与实验是比较符合的。

第四章 硅太阳能电池的应力测量

4.1 测量原理与实验方法

由于冷冻法可以有效的减小翘曲^[53,59],不论从目视还是从测量翘曲高度来 说,冷冻法无疑是一种简单,有效的解决翘曲问题的方法,可是,由于降温是 在一个密闭的环境中进行的,因此只能测量冷冻前后应力应变的变化值,在降 温过程中则缺少测量应变的工具和方法。本文采用电阻应变片来测量整个冷冻 过程中应力应变的变化情况。电阻应变测量依据电阻丝的电阻率随电阻丝的变 形而变化的关系,把力学参数转换成与之成比例的电学参数,通过测量电学参 数并依照一定的比例关系将其转换成试件的应变值,进而分析在消除电池片翘 曲过程中的应力应变。

4.1.1 测量原理

本文利用电阻应变片来测量应变的变化。电阻应变片是将一根具有交电阻 系数的金属丝,以曲折形状放置,并粘牢在薄纸上,电阻丝的两端焊接出电极, 设应变电阻片的长度为 *L*,截面积为 *S*,电阻率为 ρ ,则导线电阻 $R = \rho L / S$ 式 中说明电阻丝的阻值是几何长度和横截面积两者的函数。当这段电阻丝被拉长 为 $L + \Delta L$ 时,它要变细,因而它有 ΔS 的横截面积变化量,由几何形体的改变, 导致电阻值的变化量为 ΔR ,可由电阻公式推导出来,即:

$$\Delta R = \frac{\rho \Delta L}{S} - \frac{\rho L \Delta S}{S^2} \tag{1}$$

则

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta S}{S} \tag{2}$$

因为圆面积 $S = \pi r^2$ (r 为应变片的半径), 故:

.

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{2\pi r \Delta r}{\pi r^2} = \frac{2\Delta r}{r}$$
(3)

 $\Delta L / L$ 为纵伸长, $\Delta r / r$ 为横收缩,二者比值为波松系数,用 μ 表示,即: $\mu = -(\Delta r / r) / (\Delta L / L)$ (4) 可导出单位电阻的变化*△R* / *R* 与导致此电阻变化的纵伸长的关系就可用下式 表示:

$$\frac{\Delta R}{R} = (1+2\mu)\frac{\Delta L}{L} = K\frac{\Delta L}{L}$$
(5)

其中 K=1+2 µ 为应变片的灵敏系数。

本文所用的电阻应变片是中航电测仪器股份有限公司生产的。型号为 BA120-3CA150(23),电阻值为120.3±0.3%,灵敏系数为2.13±1%。

4.1.2 实验试件的制备

本实验采用的电池片为某公司的成品电池片,特意选取翘曲严重的电池片 进行实验,电池的弯曲是沿着电极方向。实验前测量电池片的翘曲高度为 4.27mm,冷冻完成后测量其翘曲高度为 1.67mm。电阻应变片的分布如下图, 因为电池的正面印有栅线,高低起伏,会对应变片产生影响,所以选择把应变 片贴在电池的背面。另一方面,背面铝硅层的形变量比正面硅的形变量要大, 因而相对正面来说,误差产生的影响就会变小。



在电池片的几何中心以及两条边的中点贴上应变片:

图 4.1 应变片位置示意图

通过把应变片的各个接线端与静态应变测试仪连接起来,分别观察电池片

在冷冻过程中,不同位置的应变的变化。

5.3.3 实验装置

静态应变测试仪:

文中使用的是 DH-3818 型静态应变测试仪,该种测试仪最多可以测 20 点, 程控状态下采样速率为 10 测点/秒;测试应变范围为±19999 μ ε,分辨率为 1 μ ε,程控状态下系统的不确定度小于 0.5%±3 μ ε,零漂小于 4 μ ε/2h。

其工作原理以 1/4 桥, 120 *Q*桥臂电阻为例, 如图 4.2 所示:图中, *R_g*为测量片电阻, *R*为固定电阻, *K_g*为低漂移差动放大器增益。



图 4.2 静态应变仪测量原理

因为 $V_i = 0.25E_g K \varepsilon$, 即 $V_o = K_F V_i = 0.25K_F E_e K \varepsilon$,

所以
$$\varepsilon = \frac{4V_o}{E_g K K_F}$$

式中: V_i 为直流电桥的输出电压; E_g 为桥压(V);K为应变计灵敏度系数; \mathcal{S} 为输入应变量($\mu \epsilon$); V_o 为低漂移仪表放大器的输出电压(μV); K_F 为放大器的增益。

当 $E_g = 2V$, K = 2时 $\varepsilon = \frac{V_o}{K_F}$ (µ ε)

程控细胞冷冻仪:

为了控制降温的速度,这里采用的降温设备是细胞程控降温仪 BYK-98,

控温范围为:室温~-90℃;降温速率范围为:0.1~20℃/min;升温速率范围为:0.1~15℃/min。在本文的实验中,降温时以5℃/min的速度降到-60℃,保持1分钟,然后自然升温到室温

4.2 实验结果与讨论





图 4.3 降温时应变随时间的变化曲线

在图 4.3 中, 横轴是测量次数, 纵轴是应变量, 纵轴中 0 点以上表示张应力, 即表示在伸长; 0 点以下表示压应力, 即表示在缩短。其中 1, 4, 7 分别是垂 直于电池片的弯曲方向的应变曲线, 主要变化趋势是伸长, 图中 2, 5, 6, 8, 9 均是沿着弯曲方向或者与弯曲方向成 45 度角,这些点测量出来则都是缩短的。



图 4.4 升温时应变随时间的变化曲线

与图 4.3 相对应,图 4.4 是电池片升温时应变随时间的变化曲线,它是图 4.3 的逆过程,因此在图 4.3 中表示伸长的曲线在图 4.4 中就表示缩短,表示缩短的曲线在图 4.4 中就表示伸长。

由以上两个图可以发现以下规律:

- 1. 不论升温曲线还是降温曲线,应变随温度的变化都是成线性的。
- 在电池片内,沿着电池片弯曲的方向的应变在降温时表现为压缩形变,而 在升温时表现为拉伸形变。垂直与电池片弯曲的方向的应变则相反,在降 温时表现为拉伸形变,而在升温时表现为压缩形变。如图 4.3 降温曲线中, 垂直与电池片弯曲方向描绘的曲线 1,4,7 为拉伸形变,而在图 4.4 升温 曲线中这 3 条曲线则变为压缩形变。
- 沿着电池片弯曲方向应变的变化值远大于垂直与电池片弯曲方向应变的 变化值。如图 4.3 中,沿着电池片弯曲方向的 2, 5, 6, 8, 9 曲线在降温 完成后的应变平均变化量为 706 μ ε; 垂直与电池片弯曲方向的 1, 4, 7 曲线在降温完成后的应变平均变化量为 136 μ ε。同样的趋势在图 4.4 中 也可以看到。
- 4. 电池片翘曲主要是因为背面铝的热膨胀系数大于硅的热膨胀系数,因此烧

结过后的降温过程中, 铝的收缩量要大于硅的收缩量。要使电池片由翘曲 变平, 好像必须使背面铝伸长才会消除翘曲, 可是经过对比图 4.3 和图 4.4 发现, 在相等的温差下, 升温过程中各点的绝对应变值与其在降温过程中 产生的绝对应变值相差无几, 也就是说, 降温过程中铝的收缩量与升温过 程中铝的拉伸量差不多, 见表 3.1。为什么在背面铝长度没有变化的时候 会使电池片变平呢? 考虑其原因, 可见图 4.5^[53]:

	1	2	4	5	6	7	8	9
降 温 (µ ɛ)	39	779	296	610	509	74	461	1174
升 温 (με)	30	675	328	608	547	101	460	1281

表 1.各点应变的绝对值(0℃~-60℃)



图 4.5 理论上的应力应变曲线图

当烧结温度降到铝硅共晶温度 577℃后,继续降温,电池片产生弹性形变, 随后进入塑性形变区域,到达室温后,弹性形变量为 0.4%,塑性形变量为 0.7 %,温度降到-60℃后,在升温的过程中,直接发生弹性形变,因此在升温的 过程中只要使背面铝硅层伸长 0.4%,就可以消除 0.7%的塑性形变,从而达到 电池片由翘曲变平的目的。

4.3 结论

本章主要讨论了消除太阳能电池片翘曲的问题。在采用冷冻法消除电池片 翘曲的过程中,通过对电池片各个位置在温度变化时所产生的应变量的变化, 得出了以下结论:不论升温曲线还是降温曲线,电池片上各点应变量随温度的 变化都是近线性的;在同一片电池片内,沿着电池片弯曲的方向的应变在降温 时表现为压缩形变,而在升温时表现为拉伸形变;垂直与电池片弯曲的方向的 应变则相反,在降温时表现为拉伸形变,而在升温时表现为压缩形变;沿着电 池片弯曲方向应变的变化值远大于垂直与电池片弯曲方向应变的变化值;降温 过程中铝硅层的收缩量与升温过程中铝硅层的拉伸量差不多,并从理论上解释 了消除翘曲的原理。

第五章 冷冻法消除翘曲对硅太阳能电池的影响

上一章提到硅片减到 200 µm 以下后,常出现翘曲与弯曲等塑性形变。硅 片在热处理时由于温度不均匀分布,会产生温度梯度,特别是硅片烧结过后, 会导致硅片机械性能下降,产生翘曲。随着硅片厚度的减少,翘曲程度会越加 突显,经实验对 CZ/100-200 µm 翘曲的片子采用快速冷冻,对于消除翘曲有显 著的效果。在上一章已经消除翘曲的基础上,在这一章考察冷冻法对电池片的 各种电参数的影响,在冷冻过后立即对各项电参数进行测量、比较分析。实验 表明在特定温度下,冷冻后片子基本能够消除翘曲,而短路电流 *I_{SC}、*电池效率 *n*、开路电压 *Voc* 基本没变,少子寿命 *r*有少量减小。

实验选用 125×125 mm, (P-Type)晶向为 〈100〉的太阳能电池片 (CZ-Si), 电阻率为 1 Ωcm,厚度 230 μm, 绒面制作是在 NaOH 中进行, PN 结制作采用 POCl₃ 液态源扩散方法,等离子刻边,印刷烧结制成。如图 5.1 所示,冷冻前 其翘曲程度明显。实验用冷冻箱分别降温至-40 ℃,-50 ℃,-65 ℃,-80 ℃, 降温速率: 10 ℃/min,恒温保持 0.5 min。冷冻后的硅片翘曲几乎全部消失, 如图所示,并在冷冻前后测试仪器参数不变的情况下用太阳光模拟器 (氙灯光) 测试了冷冻前后片子的短路电流 *Isc*,开路电压 *Voc*,填充因子 *FF*,方块电阻以 及少子寿命。方块电阻由 1934 型数字式四探针测试仪测,少子寿命由少子寿命 仪测得。



图 5.1 冷冻前后硅片翘曲程度的比较

5.1 对方块电阻,电池短路电流,填充因子的影响

扩散顶层和基区电阻以及它们的接触电阻构成了串联电阻,当串联电阻变 化时,开路电压没有变化,但由于光电流在串联电阻上的电压降使得 PN 结处 于正向偏置,这个偏置引起的暗电流抵消了部分光电流所造成的,故串联电阻 越大,短路电流越下降越厉害。在良好的器件中,最主要的串联电阻是硅片的 方块电阻,实验中测得的方块电阻,如图 5.2 所示,由图可知方块电阻大部分 是减少的,所以测得的短路电流总体是增加的趋势,如图 5.3 所示。在冷冻温 度为-40 ℃、-50 ℃时,电流整体是增大的,而在-50 ℃时,电流增大较显著。温 度降到-80 ℃时,*Isc*变化呈现不稳定趋势,原因可能温度过低,在恢复原有位 错的同时,又产生新的缺陷,从而增加载流复合子中心。



图 5.2 冷冻前后方块电阻的变化图



图 5.3 冷冻前后短路电流的变化曲线



图 5.4 冷冻前后 FF 的变化曲线

同一工艺制成的硅太阳电池片,尽管它们的短路电流值和开路电压值相差 不大,但是它们的转换效率会有很大差别,为了反映这种差别,用填充因子 FF 来描述。FF=VmIm/VocIsc,反映了理论功率值与最大功率值的差别。有两个因 素影响:1)P-N 结的正向特性,2)串联电阻。有上面分析可知通过快速冷冻 片子的串联电阻是变小的,所以FF值是减少的:如上图 5.4。实验得出冷冻前 后片子的开路电压基本保持不变。

5.2 对内外量子效率的影响

量子效率的计算对确认和提高太阳电池的性能非常有用。太阳电池的量子 效率又有外量子效率和内量子效率之分,外量子效率是对光电流有贡献的光生 少数载流子数与所有入射到太阳电池上的光子数的比值,内量子效率定义为光 照在电池内部产生的对短路电流有贡献的少数载流子的数目与入射到电池内部 的光子数目的比值,实验上可由电池表面对光的反射系数和电池的光谱响应值 确定。通过上面的实验,可以看出,冷冻过后,电池的各项电参数都基本保持 不变,因此电池的效率也应该变化不大,这里,通过对内外量子效率的测量, 来验证这个观点。

本实验采用 7-SCSpec II 系列太阳能电池光谱性能测试系统,该系统的光源 光谱范围为: 300-2500nm,供电电源输出电流漂移为 0.04%/h;系统波长的准 确度为 0.2nm;系统波长重复性: 0.1nm;系统重复误差为: <5%;系统测量误 差<5%;实验平台如图所示:



图 5.5 7-SCSpec II 系列太阳能电池光谱性能测试系统

该系统采用如下的配件:

1.71LT250/71PT250(250W 卤钨灯光源及电源)

表 5.1	卤钨灯光源及电源的技术参数	
-------	---------------	--

71LT250 卤钨灯光源		71LT250 卤钨灯电源		
光谱范围	300-2500nm	供电电压	AC220V±10%/50HZ	
光同量	9000lm	额定功率	250W	
灯泡寿命	平均 300h	电流调节范围	9.5-10.5A	
灯泡型号	HLX64657	电流漂移	±0.1%/h	
冷却形式	风冷			

2. SR540 斩波器, 控制器

SR540 为美国 Stanford 公司生产,可以将稳定的直流光信号转换成具有固定频率的交流光信号,它可以固定在一个平板上,光源透过它的外层叶片。

3. 71SW303(手动双出口三光栅扫描光谱仪)

71SW303 采用非对称式水平光路,通过改变出射光轴的离轴角度来达到消除误差的目的,使谱线更加对称,波形更加完美,同时也有利于提高分辨率。 技术参数见下表:

	••••••		
焦距	300mm	分辨率	0.1nm
F/#	F/4.8	线色散	2.7nm/mm
波长准确度	±0.2nm	杂散光	5×10 ⁻⁴
波长重复性	0.1nm	使用光谱范围	185nm-远红外
标准配置光栅	$1200g/mm$, $\lambda p=300nm$	光栅有效使用面积	55mm×55mm
参数			
狭缝有效尺寸	刃口 10µm 自动保护,宽	光路中心高	140mm
	10µm-3mm 连续对称可		
	调:高3mm		

表 5.2 71SW303 技术参数

4. 71W6(滤光片轮)

档位	滤光片材料代号	使用波长范围	使川范雨透过率性能
		(nm)	
1	(空)	全波	100%
2	CB535	>600	>90%
3	HWB850	>900	>88.7%
4	(空)	全波	100%
5	(空)	全波	100%
6	(空)	全波	100%

表 5.3 71W6(滤光片轮)的技术参数

5. DR004-1.0(太阳能电池专用样品室)

标准探测器采用日本滨松 S1337-1010BQ 硅探测器

- 6. SR830 Lock-in (锁相放大器)
- 7. DR004-2.0 (积分球)

实验步骤:

- 1. 准备 5 片 p 型<100>直拉单晶硅电池片成品, 125 mm×125mm, 这些电池片 来自于同一硅锭同一个区域;
- 2. 分别测量 5 片电池片的内外量子效率;
- 3. 冷冻 5 片电池到-50℃,保持 10 分钟,取出,自然晾干;
- 4. 再测量 5 片电池片的内外量子效率;

实验结果分析:

选取其中具有代表性的二片的数据,对比冷冻前后的内外量子效率:



图 5.6 样品 1 冷冻前后外量子效率的变化



图 5.7 样品 1 冷冻前后内量子效率的变化



图 5.8 样品 2 冷冻前后外量子效率的变化



图 5.9 样品 2 冷冻前后内量子效率的变化

从上图可以看出,冷冻过后,不论是内量子效率还是外量子效率,都没有 太大的变化,在可见光范围以及红外区域,冷冻前后的内外量子效率几乎完全 重合,只是在短波长附近冷冻会使内外量子效率略微变小,考虑其原因,可能 是由于冷冻对电池片表面的位错产生了一定的影响。经过数据计算后,外量子 效率前后平均变化了 0.859%, 内量子效率前后平均变化了 0.916%, 远小于 5% 的系统误差, 得出结论, 冷冻法对太阳能电池的内外量子效率没有影响。

5.3 对少子寿命的影响

5.3.1. 少子寿命的测试原理

测量少数载流子寿命有许多方法,但通常分为两大类。第一类称为瞬态法 或直接法,是利用脉冲电或闪光在半导体中激发出非平衡载流子,来调制半导 体的体电阻,通过测量电阻或两端电压的变化规律直接观察半导体材料中非平 衡载流子的衰减过程,从而测定它的寿命。例如:对均匀半导体材料有光电导 衰退法、双脉冲法、相移法;对 P-N 结二极管有反向恢复时间法、开路电压衰 减法。第二类称为稳态法或间接法,是利用稳定光照的方法,使半导体中非平 衡少子的分布达到稳定状态,然后测量半导体中某些与寿命有关的物理参数, 从而推算出少子寿命。例如:扩散长度法、稳定光电导法、光磁效应法、表面 光电压法等。我们主要介绍对半导体材料测试常用的少子寿命测试的标准方法 以及比较各种方法的优缺点^[60]。

(1) 光电导衰减法 (PCD)

光电导衰减是一种常见的测量少数载流子寿命的标准方法,主要用于测量 单晶硅、锗的少数载流子寿命,根据测量手段的不同可分为直流光电导衰减、 高频光电导衰减和微波光电导衰减。其中直流光电导衰减和微波光电导衰减都 是测试少数载流子寿命的标准方法。直流光电导衰减虽然是一种无损的方法, 但对样品的形状、表面情况有一定的要求。可测寿命的上限由样品的形状决定, 而下限由光源的下降时间决定。直流光电导衰减法的测试原理:脉冲光源照到 被测样品的表面,引起样品中过剩载流子的产生,样品电导率发生变化,在与 恒流电源的串联电路中,样品上的电压发生变化。在脉冲光照结束后,样品的 电导率逐渐恢复到平衡态,通过检测样品上的电压情况可以检测出样品的少数 载流子寿命。示波器的电压衰减曲线所得到的就是样品中的少子寿命。

(2) 准稳态光电导衰减 (QSSPC)

准稳态光电导方法的原理与稳态光电导方法相似,之所以说是准稳态是因 为采取的光源衰减非常缓慢,脉冲下降沿有17-18ms,远远高于被测材料中的 少数载流子寿命,因此可以认为在测量过程中被测材料中的过剩载流子处于恒 定值。利用射频线圈耦合来测量样品中的过剩载流子的浓度变化。通过合适的 调节桥电路,在光照情况下,桥电路的输出电压与样品中的过剩少子直接相关。 射频线路信号随时间变化可用示波器来记录并转化为光电导信号。选择合适的 迁移率模型可以将光电导信号转化为过剩载流子浓度。

(3) 表面光电压法 (SPV)

表面光电压法的原理^[61]如下:一束平行光照射到硅片表面,在硅材料内部 产生大量电子-空穴对。由于表面处晶格发生中断,在表面处形成表面势,光 注入产生的过剩电子-空穴对受表面势影响,发生分离,从而建立表面光电压。 表面光电压法的优点在于测得的扩散长度值与表面复合无关(仅限于小注入情 况),因此不需要对样品进行任何表面处理。同时测试结果不受陷阱效应的影响。 但它的缺点在于样品的厚度必须四倍于少子的扩散长度;样品必须处于低注入 水平。

(4) 微波反射光电导衰减法 (MWPCD)

微波反射光电导衰减法,可测少子寿命的范围为 0.25μs 到 1ms。测量的下 限由光源的截止特性和对衰减信号的最低分辨率所决定;测量的上限出测试样 品的尺寸和样品的表面钝化条件所决定。微波反射光电导衰减法的最大特点是 可以非接触、无损地测量样品的少子寿命,受到广泛的应用。

5.3.2 测试仪器

实验采用 Semilab 的少子寿命测试仪 WT2000, 其原理图如图 5.10 所示:



图 5.10 WT2000 的简化图

其工作原理是微波光电导衰减法。测试步骤分为两步:

(1)激发:脉冲激光(904nm)照射在硅片上,激发光生载流子电子-空穴对; 图 5.11 所示为红外半导体激光器激发出电子-空穴对,其中 o 表示电导率, n 表 示自由载流子浓度。波长为 904nm 的光波可以穿透到硅片表面下 30µm 处,因 此电子-空穴对就在半导体表面产生;由红外激光器激发出的电子-空穴对会随 着时间的推移而复合,因此样品的电导率会下降,图 5.12 所示为微波探测,从 探头发出微波,经硅片表面反射,然后再由探测器接收,反射回来的微波的能 量就可以等比的转换为电导率,然后通过曲线拟合就可以得到少子寿命。





图 5.11 红外半导体激光器激发示意图

图 5.12 微波探测示意图

(2) 探测: 光生载流子的不断复合,减少了载流子的数目,进而提高了硅片的 电阻率,而电阻率的提高会降低硅片对微波的反射,通过探测微波反射信号可 以反馈出电阻率的变化,进一步得到少子寿命信息。少子寿命测试仪 WT2000 的测试误差在±0.02%,具有很高的测试稳定性,能够满足本实验对少子寿命测 试的要求。

5.3.3 实验与分析

实验样品选用 5 片 p 型<100>直拉单晶硅, 125 mm×125mm, 这些硅片来 自于同一硅锭的相邻区域。实验步骤如下:

1)采用工业化生产工艺进行清洗、制绒,并把硅片放在 POCl₃ 的环境中,正反 双面扩散磷;

2)用 WT2000 分别测试 5 个样品的少子寿命,并描绘出二维少子寿命图:

3) 把 5 个样品一起放入细胞程控仪冷冻,以 10℃/分钟的速率降温到-50℃,保持 10 分钟,取出;

4)再分别测试 5个样品的少子寿命(与步骤 2 中为同一面),并描绘出二维少 子寿命图;

5) 第二次把 5 个样品放入细胞程控仪冷冻,以 10℃/分钟的速率降温到-50℃, 保持10分钟,取出;

6) 第二次测试 5 个样品的少子寿命,并描绘出二维少子寿命图;

实验结果如下: 第一次冷冻前后的少子寿命二维图。



冷冻前少子寿命: 12.48us 冷冻后少子寿命: 12.222us

图 5.13 样品 1 冷冻前后的少子寿命二维图



冷冻前少子寿命: 12.022us 冷冻后少子寿命: 10.858us

图 5.14 样品 2 冷冻前后的少子寿命二维图



图 5.15 样品 3 冷冻前后的少子寿命二维图



冷冻前少子寿命: 11.984us 冷冻后少子寿命: 11.148us

图 5.16 样品 4 冷冻前后的少子寿命二维图



图 5.18 少子寿命二维图图例

7)分析;

测试条件如下:

样品尺寸	5 inch	激光能量:	120 E11
扫描半径:	56.66 mm, 58.89 mm	脉冲宽度:	200 ns
时间精度:	0.1 ms	扫描区:	1 mm ²
时间坐标:	Auto	激光波长:	904 nm
灵敏度:	50 mV	探测头高度:	2.5 mm

微波频率:	10.397 GHz	持续时间:	00:01:41
-------	------------	-------	----------

从上面 5 个图可以清楚的看到冷冻前后少子寿命的变化,红色表示少子寿 命比较小的区域,蓝色以及黑色代表少子寿命高的区域。

经以上对比可以发现:

冷冻前后电池片的平均少子寿命变化不大,说明冷冻法对电池的影响不大。
 因此,可以把冷冻法应用于日常生产当中解决翘曲问题。

2)5个样品中只有样品1冷冻前后的二维图变化不大,其余四个样品均有一定的差别,在冷冻过后,电池片上红色的区域明显变多,也就是说电池片相应的部分的状况变差。

3)5个样品中,红色区域大都在电池片的中央,冷冻后也是中部的红色区域变 多。可以发现,电池片中少子寿命高的地方,受冷冻的影响较小,而少子寿命 低的地方,受冷冻的影响较大。也就是说,冷冻会使硅片有缺陷的地方朝着更 坏的方向变化。

另外,把这 5 个样品第二次冷冻到-50℃,保持 10 分钟,取出再测试其少子 寿命,描绘出二维少子寿命图如下;



图 5.19 样品 2 冷冻前少子寿命二维图 (少子寿命平均值: 12.022us)



图 5.20 样品 2 第一次冷冻后少子寿命二维图(少子寿命平均值: 11.284us)



图 5.21 样品 2 第二次冷冻后少子寿命二维图 (少子寿命平均值: 10.859us)

由此可见,随着冷冻次数的增加,电池片的表面状况也随之下降,少子寿 命低的部分越来越多,少子寿命的平均值也有所下降,但是少子寿命的值下降 不多。

第六章 结论与展望

6.1 结论

本文主要讨论了硅太阳能电池的翘曲问题,从应力应变角度分析了翘曲的 原因,以及在形成翘曲和消除翘曲的过程中,太阳能电池片各项电参数的变化。

硅太阳能电池翘曲的原因主要是由于烧结冷却过程中体硅层和背面铝层的 形变差异所致。铝和硅的热膨胀系数分别为 23x10⁻⁶k⁻¹和 3.5x10⁻⁶K⁻¹, 巨大的热 膨胀系数差异,使得在烧结冷却过程中,铝层比硅层收缩更多。当温度低于铝 硅共晶点温度 577℃后,铝硅熔体凝固,铝层和硅层通过铝硅合金层连接,将 不能再发生相对位移。此后,铝层和硅层在收缩上的差异,使得在二者的界面 处产生应力,硅片受到压应力,铝层受到拉应力。当硅片薄到一定程度,来自 铝层的应力使其弯曲变形,电池片弯曲。利用简化的一维二层力学模型及其变 形公式计算了翘曲高度,分析了影响翘曲的因素。并用实验验证了这种计算翘 曲高度方法的正确性。得出结论:硅片越厚,背电极铝层越薄,形变量越小, 硅片越薄,背电极铝层越厚,形变越严重。电池正面的银电极也会对翘曲有一 定的影响,但是,相对于背面铝层来说,其效果可以忽略。

对于消除电池片的翘曲,主要利用了冷冻法。利用电阻应变片来测量整个 冷冻过程中应力应变的变化情况。电阻应变测量依据电阻丝的电阻率随电阻丝 的形变而变化的关系,把力学参数转换成与之成比例的电学参数,通过测量电 学参数,并依照一定的比例关系将其转换成试件的应变值,从而得出在冷冻过 程中的应力应变的变化。通过实验,得出结论:

A. 不论升温曲线还是降温曲线, 应变随温度的变化都是成近线性的。

B. 在电池片内,沿着电池片弯曲的方向的应变在降温时表现为压缩形变, 而在升温时表现为拉伸形变。垂直与电池片弯曲的方向的应变则相反,在降温 时表现为拉伸形变,而在升温时表现为压缩形变。

C. 沿着电池片弯曲方向应变的变化值远大于垂直与电池片弯曲方向应变的变化值。

D. 在相等的温差下,升温过程中各点的绝对应变值与其在降温过程中产生的绝对应变值相差无几,也就是说,降温过程中铝的收缩量与升温过程中铝的 拉伸量差不多。

经过对冷冻前后对各项电参数的对比发现:冷冻过后,方块电阻大部分是 减少的;短路电流总体有增加的趋势;填充因子是减小的;内外量子效率都没 有太大的变化,在可见光范围以及红外区域,冷冻前后的内外量子效率曲线几 乎完全重合,只是在短波长附近,冷冻会使内外量子效率略微变小;电池片的 少子寿命变化不大,可是在少子寿命二维图中,少子寿命低的区域明显变多, 也就是说电池片相应的部分的状况变差,同时发现,电池片中少子寿命高的地 方,受冷冻的影响较小,而少子寿命低的地方,受冷冻的影响较大,并且随着 冷冻次数的增加,硅片的表面状况会越来越差。

6.2 展望

关于太阳能电池的翘曲仍然有不少问题尚未解决,进一步的研究将从以下 几点入手:

- 1. 从背面铝浆的角度来解决电池片翘曲问题;
- 从硅片的缺陷角度来分析少子寿命在冷冻过后降低的原因,进一步找出其 他各项电参数的变化的深层次的原因;
- 3. 硅片的翘曲对硅片测量,封装的影响;

参考文献

- 【1】. 中华人民共和国国家发展计划委员会基础产业司. 中国新能源和可再生能 源 1999 年白皮书. 中国计划出版社, 2000
- 【2】. 董玉峰, 王万录, 韩大星, 美国光伏发电和百万屋顶计划, 太阳能, 1999.1: 29
- 【3】. 李仲明. 国际光伏报道. 太阳能, 1999.2: 29
- 【4】 陈君,杨德仁.财政鼓励下的光伏市场.太阳能,2003.1:41-42
- 【5】. 杨金焕 邹乾林等. 各国光伏路线图与光伏发电的进展. 刚光能源,2006.4
- 【6】. 蒋荣华,邓良平. 我国硅太阳能电池的新发展. 新材料产业, 2008.2
- 【7】. 席珍强,陈君,杨德仁.太阳能也池发展现状及展望[J].新能源, 2000.22(12):100-102
- 【8】. 王晓晶,班群,沈辉. 硅太阳电池材料的研究进展[J]. 能源工程,2002.4: 28-31
- [9]. Martin A Green, Keith Emery, David L King, Solar cell efficiency tables (Version 22)[J]. Progress in Photovoltaic: Research and Applications, Vol.11, 2003, pp. 347~352
- [10] Adolf Goetzberger, Christopher Hebling, Hans-Werner Schock, Photovoltaic materials, history, status and outlook [J]. Materials Science and Engineering, Vol. 40, 2003, pp. 1~46
- [11] Antonio Marti, Gerardp Laraugo, Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems [J]. Solar Energy Materials and Solar cells, Vol. 43, 1996, pp. 203~222
- 【12】. 倪萌, M K Leung, K Sumathy. 太阳电池研究的新进展[J]. 可再生能源, 2004.2: 10-11
- 【13】. 8]朱诚,张永刚,李爱珍. 隧道结在多结太阳电池中的应用[J]. 稀有金属, 2004.28(3): 526-529
- [14] . A J Nozik, Quantum dot solar cell [J]. Physical E, Vol. 14, 2002, pp. 115~120
- [15] Paul Wyers, Photovoltaic: an overview of technologies and market Potentials. Glass Performance Days, 2007
- [16] Martin A. Green, Keith Emery David L. King, Solar Cell Efficiency Tables (Version29). Prog. Photovoltaic: Res. APPI. Vol. 15, 2007, pp. 35~40
- [17]. Cotal H.L., Lillington D.R., Ermer J.H., King R.R., Karam N.H., Highly Efficient 32.3% Monolithic GalnP/GaAs/Ge Triple Junction Concentrator Solar Cells. Program and proceedings: NCPV Program Review Meeting 2000, 16-1 April 2000, Denver Colorado. Golden. National Renewable Energy Laboratory, (2000).pp. 111~112
- [18] Bertness K.A., Friedman D.J., Kurtz S.R., Kibbler A.E., Kramer C., Olson J., M. Nat., High efficiency GalnP/GaAs tandem solar cells. IEEE Aero space and Electronic Systems Magazine, Vol. 9, No. 12, 1994, pp. 12~17
- [19] Richard M., Swanson. A, Vision for Crystalline Silieon Photovoltaies. prog. Photovolt: Res.APPI., Vol. 14, 2006, pp. 443~453
- [20]. T.M. Bruton, General trends about photovoltaic based on crystalline silicon.

Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 72, 2002, pp. 3~10

- [21] Jianhua Zhao, Aihua Wang, Martin A. Green, 24.5% efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency silicon PERL cells on FZ substrates. Prog. Photovolt: Res. APPI., Vol. 7, 1999, pp. 471~474
- [22] J. Zhao, A. Wang, P. Altermatt, Martin A. Green., Twenty-four Percent efficient silicon solar cells with double layer antireflection coatings and reduced resistance loss. APPI. Phys. Lett., Vol. 66, No. 26, 1995, pp. 3636~3638
- [23] Adolf Goetzberger, Christopher Hebling, Hans-Werner Schock. Photovoltaic materials, history, status and outlook. Materials Science and Engineering R, Vol. 40, 2003, pp. 1-46
- [24] S. De Wolf, H.F.W. Dekkers, G. Agostinelli, Szlufcik J., Novel Concept for Thin Multi-crystalline Silicon Solar Cell Process. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion May11-18, 2003 Osaka.Japan. pp. 1316~1319
- [25]. Christiana Honsberg, Stuart Bowden. Photovoltaics CDROM. http://www.udel.edu/igert/pvcdrom/
- [26] Narayanan S., ZolPer J., Yun F., Wenham S.R., Sproul A.B, Chong C.M., Green M.A., 18% efficient Polycrystalline silicon solar cells. 21st IEEE PVSEC, May21-25 1990, Kissimmee, FL, USA., Vol. 1,1990, pp. 678~680
- [27] Einhaus R., Vazsonyi E., Szlufeik J., NijsR., IsotroPic texturing of multi crystalline silicon wafers With acidic texturing solutions.26th IEEEP VSEC, Sep.29 — Oct.31997, Anaheim, CA, USA., 1997, pp. 167~170
- [28]. P. CamPbell, M.A.Green., Light trapping properties of pyramidally textured surfaces. J. APPI. Phys., Vol. 62, No. 1, 1987, pp. 243~249
- [29] M.J. Stocks, A.J.Carr, A.W.Blakers, Texturing of Polycrystalline silieon. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 40, 1996, pp. 33~42
- [30] U. GangoPadhyay, S.K. Dhungel, RK. Basu, S.K. Dutta, H. Saha, J. Yi. Comparative study of different approaches of multi crystalline silicon texturing for solar cell fabrication. Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 91, 2007, pp. 285~289
- [31] R.Hezel, K.Jaeger, Low Temperature Surface Passivation of Silicon for Solar Cells. J. Electrochem. Soc., Vol. 136, No. 2, 1989, pp. 518~523
- [32]. H.E. Elgamel, A.M. Bamett., Efficient combination of surface and bulk passivation schemes high efficiency multi crystalline silicon solar cells. J. APPI. Phys. Vol. 78, No. 5, 1995, pp. 3457~3461
- [33] C. Leguijt, P. Lolgen, J.A. Eikelboom, Low temperature surface passivation for silicon solar cells, Vol. 40, No. 4, 1996, pp. 297~345
- 【34】,赵荒. 丝网印刷技术在硅太阳电池制造中的应用. 广东印刷, 1995.2:28
- [35] Vichai Meemongkolkiat, Kenta Nakayashiki, Dong Seop Kim, Factors limiting the formation of uniform and thick aluminum-back-surface field and its potential, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 153, No. 1, 2006, pp. 53~58
- [36]. Kuznicki Z T, Sidibe S, Morel J., Aluminum BSF profile realized by diffusion implantationand thermal annealing. 14th European Photovoltaic Solar Energy

Conference,1997

- [37]. A.Schneider, C. Gerhards, F.Huster, Al BSF for thin screen-printed multi crystalline Si solar cells. 17th EU PV Solar Energy Conf., Munich
- [38] . Frank Huster, Aluminium back serface field: bow investigation and elimination, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona, Vol. 6, 2005, 2AO.2.1
- 【39】. 孙恒慧, 包宗明, 半导体物理实验[M]. 高等教育出版社, 1986: 97-104
- 【40】. 赵富鑫,魏彦章. 太阳电池及其应用[M]. 国防工业出版社, 1985
- [41] K. Mahfoud, B. Pivac, J.C. Muller, P/A1 co-gettering effectiveness in various polycrystalline silicon. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 46, 1997, pp. 123~131
- [42] B. L. Sopori, L. Jastrzebski, T. Tan, A comparision of getting in single- and multicrystalline silicon for solar cells, 25th PVSC, Washington, D.C., May 13-17, 1996;
- 【43】. P. S. Plekhanov, M. D. Negoita, and T. Y. Tan, Effect of Al-induced gettering and back surface field on the efficiency of Si solar cells. Journal of applied physics Vol. 90, No. 10
- 【44】. 石湘波,施正荣,朱拓,汪义川. 铝吸杂对多晶硅太阳电池的影响. 江南大 学学报(自然科学版), 2006.4.Vol.5 No.2
- [45] G. Agostinelli, P. Choulat, H.F.W. Dekkers, E. Vermariën and G. Beaucarne, Rear surface passivation for industrial solar cells on thin substrates, the 4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, May 7-12, 2006, Waikoloa, Hawaii
- [46] . Stefan Dauwe, Lutz Mittelstadt, Axel Metz and Rudolf Hezel, Experimental Evidence of Parasitic Shunting in Silicon Nitride Rear Surface Passivated Solar Cells, Progress in photovoltaics: research and applications, Prog. Photovolt: Res. Appl. Vol. 10, 2002, pp. 271~278
- 【47】. YW (美)罗克(Roark,R.J.)著. 汪一麟译.应力应变公式 [M]. 中国建筑工业出版社, 1985.8
- [48]. F. Huster, Investigation of the Alloying Process of Sereen Printed Aluminium Pastes for the BSF Formation on Silieon Solar Cells. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, June6-10, 2005, Barcelona, Pre Print, 2DV2.49
- [49] Mario Bahr, Stefan Dauwe, Alexander Lawerenz, Lutz Mittelstadt, Comparison of Bow-Avoiding Al-pastes for Thin, Large-Area Crystalline Silicon Solar Cells. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, June 635-638, 2005, Barcelona
- [50]. S. Kim, A. Shaikh, S. Sridharan, C. Khadelkar, T. Pham. Aluminium Paste for Thin Wafers. 19th European Photovoltaie Solar Energy Conference and Exhibition June7-11, 2004, Paris, France
- [51]. S. Kim, S. Sridharan, C. Khaditkar, Aluminium Pastes (lead free/low-bow) for Thin Wafers. 31st IEEE PVSEC, Vol. 1, No. 3-7, 2005, pp. 1100~1102
- [52] . A.Schneider, C.Gerhards, P.Fath, E.Bucher, R.J.S.Yung, J.A. Raby, A.F.Carroll.

Bow Reducing Factors for Thin Screen Printed Mc-Si Solar Cells with Al BSF. 29th IEEE PVSC. Vol. 5, No. 19-24, 2002, pp. 336~339

- [53]. Frank Huster, Aluminium back surface Filed: Bow Investigation and Elimination. 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona, 6-10June2005, Pre-Print, ZAO:21
- [54] C.Kohn, T.Faber, R.Kubler, J.Beinert, G.Kleer, F.Clement, D.Erath, I.Reis, F.Martin, A.Muller, Analyses of warpage Effects Induced by PassiVation and Electrode Coatings in Silicon Solar Cells. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, SeP.3-7 2007, FieraMilano/Rho Milan, Italy
- [55] A.Kranzl, A.Schneider, I.Melnyk, Different Aspects of Back Surface Field (BSF) Formation for Thin Multi-crystalline Silicon Wafers. Asian J. Energy Environ, Vol. 5, No. 4, 2004, pp. 275~283
- [56]. Jung Min Kim, Young Kwan Kim, Two Possible ways of lowering the Production cost of crystalline silicon wafers for solar cells. Journal of Ceramic Processing Research, Vol. 5, No. 3, 2004, pp. 227~231
- 【57】, 刘恩科. 半导体物理学[M]. 国防科技出版社, 1979.12
- [58]. Neng-Hui Zhang, An alternative model for elastic bending deformation of multilayered beams [J]. Journal of applied physics, Vol. 100, 2006
- [59]. Mohamed M. Hilali, James M. Gee, Peter Hacke, Bow in screen-printed back-contact industrial silicon solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 91, 2007, pp. 1228~1233
- 【60】. 陈风翔. 太阳电池的少数载流子寿命测试. 学位论文, 上海交通大学, 2004
- 【61】. 包宗明,杨恒青,黄淑蓉. 表面光电压法直读少子扩散长度. 太阳能学报, 1981.12: 81-86

作者在攻读硕士学位期间公开发表的论文

- 【1】. Zhang Lei, Wu Wei, ZhanXia Zhao, DeMing Wang, Z.Q. Ma, Thickness impact of aluminum and silicon on bow of silicon solar cells, The 6th International Conference on Thin Film Physics and Application September 25-28,2007 Shanghai, China, SPIE Volume 6984. EI 收录号: 081711211438.
- 【2】. L. Zhang, W. Wu, M. Li, Y. H. Zhang, Z. Q. Ma, The interface recombination current of the CdS/CdTe heterojunction solar cell, 2007世界太阳能大会论 文集, ISBN 978-7-302-16146-2, 2007.9, 1348
- [3]. L. Zhang, W. Wu, H. X. Liu, P. R. Li, J. Li, Z. Q. Ma, Strain in the process of eliminating wafer bow of finished solar cell. Department of Physics, the 16th IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits (IPFA 2009)
- 【4】. Li Min, Wu Wei, ZhanXia Zhao, Zhang Lei, Q.F.Su, Y.H.Zhang, Z.Q. Ma, Optimized Parameters for Silicon Solar Cell BSF Formation, The 6th International Conference on Thin Film Physics and Application September 25-28, 2007 Shanghai, China, SPIE Volume 6984. EI 收录号: 081711211439.
- [5]. W. Wu, P. R. Li, L. Zhang, J. Li, Y. F. Wang, Z.Q. Ma, A New Approach for Measuring P-N Junction Depth of Textured Silicon Solar Cells, The 16th IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits (IPFA 2009).
- [6] Y.F. Wang, W. Wu, L. Zhang, P.R. Li, J. Li, Z.Q Ma, Influence of Cooling on the Performance of Silicon Solar cells, the 16th IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits (IPFA 2009).
- 【7】.申请专利《太阳能电池硅片翘曲的解决方法》,吴伟 张玉红 马忠权 苏青峰 张磊 栗敏,专利申请号: 200710119595.2。
- 【8】. 申请专利《硅太阳能电池结深的测量方法》, 吴伟 张磊 马忠权 史伟民, 专利申 请号: 200810037725.2。

作者在攻读硕士学位期间所作的项目

【1】.超薄太阳能电池背面场工艺优化研究(子课题), SS-E0700604

致 谢

本文是在导师吴伟教授的悉心指导下完成的。承蒙吴伟老师的亲切关怀和 精心指导,虽然有繁忙的工作,但仍抽出时间给予我学术上的指导和帮助,特 别是给我提供了良好的学习环境,使我从中获益不浅。吴伟老师对学生认真负 责的态度、严谨的科学研究方法、敏锐的学术洞察力、勤勉的工作作风以及勇 于创新、勇于开拓的精神是我永远学习的榜样。在此,谨向吴伟老师致以深深 的敬意和山衷的感谢。

其次感谢上海大学理学院力学系高级实验师刘红欣的热心指导和帮助,感谢上海大学-索朗联合实验室以及上海索朗太阳能科技全体成员热心帮助。

还要感谢我的父母,他们在生活上给予我很大的支持和鼓励,是他们给予 我努力学习的信心和力量。

最后,感谢所有关心我、支持我和帮助过我的同学、朋友、老师和亲人。 在这里,我仅用一句话来表明我无法言语的心情:感谢你们!