

工业化单晶硅太阳能电池制备工艺优化虚拟实验报告

19 级材料物理张桂彤

学号：320190933991

一. 实验目的：

- 1) 使学生熟悉半导体材料基本原理以及单晶硅太阳能电池工作原理；
- 2) 使学生熟悉现代工业化单晶硅太阳能电池制备设备结构以及基本操作；
- 3) 使学生掌握制备工艺原理及优化工艺参数的方法；
- 4) 使学生掌握单晶硅太阳能电池制备基本流程；
- 5) 使学生掌握影响单晶硅太阳能电池性能主要指标与测试技术。

二. 实验原理：

太阳能电池利用光能的过程可分为光吸收、光激发载流子和载流子收集输出三个环节。本实验中的单晶硅太阳能电池以 p 型单晶硅作为基区，经过磷扩散在其表层形成 n 型发射区，与基区共同构成 PN 结，利用 PN 结光生伏特效应实现光电转换。为增加光电转换效率，采用减反射工艺以增加光吸收率，利用钝化工艺来降低载流子复合几率，增大其收集效率。为实现电流有效输出，需降低接触电阻形成欧姆接触，整个实验包含的主要原理如下：

1. 减反射原理

太阳光照射到太阳能电池上，除电池吸收的部分外还有一部分光因为反射而损失。这种光损失导致电池吸收利用的光能减少，不利于电池效率的提升。在单晶硅太阳能电池中，采用了两种方式减少这种光损失，一是单晶硅表面织构，二是沉积减反射膜。单晶硅表面织构就是在硅电池的受光面制造一层类金字塔结构的表面，增加光反射次数以提高光线被吸收的机会，从而降低光反射带来的能量损失。减反射膜是利用光的干涉原理来减少光的反射的，即控制减反射膜的厚度，使膜上下表面的反射光发生相消干涉，从而降低反射光。

2. 刻蚀原理

在单晶硅太阳能电池生产过程中，表面织构化、去除周边结部分都用到了化学刻蚀技术。这种湿法刻蚀可分为**碱性腐蚀**和**酸性腐蚀**两类。溶液中的 NaOH 可与单晶 Si 发生反应，生成可溶于水的 Na_2SiO_3 ，这种腐蚀具有各向异性，利用这种各向异性腐蚀形成了类金字塔结构的织构化表面。

3. 低压液态源扩散原理

N_2 从液态的 POCl_3 中流过，携带的 POCl_3 在高温 ($>600^\circ\text{C}$) 下和 O_2 、 Si 发生一系列反应，最终生成单质磷。磷原子在 p 型单晶硅表面向体内扩散，在硅表层构成施主杂质 PSi ，从而形成 n 型区。低压扩散在扩散炉工作腔体内使用负压环境，使气体分子自由程变大，可以提高扩散炉管内气流的均匀性，避免湍流产生，进而提高扩散的均匀性，使磷元素均匀地分布在硅表面形成 n 型区，与 p 型硅一起构成 PN 结。

4. PN 结形成原理

半导体中含有空穴和电子两种载流子，p 型半导体中空穴载流子浓度远大于电子载流子浓度，n 型半导体正好与之相反。当这两种半导体接触时，由于两者之间存在载流子浓度梯度，导致空穴从 p 区扩散到 n 区，电子从 n 区扩散到 p 区。p 区空穴流失剩下不可动且带有负电荷的电离受主；同样，n 区电子流失剩下不可动且带正电荷的电离施主。因此，这种互扩散会在两者交界面附近形成一对带有相反电荷的电荷区，即形成 PN 结。本实验项目中采用 p 型单晶硅作为基区，通过低压液态源扩散在 p 型硅表面构筑 n 型区，从而形成 PN 结。

5. 光生伏特效应

PN 结空间电荷区存在较强的由 n 区指向 p 区的内建电场，当光照射到半导体上，光子进入 PN 结区后，能量大于禁带宽度的光子会在 PN 结内被吸收掉，从而产生电子-空穴对。在内建电场作用下，电子载流子漂移向 n 区，空穴载流子漂移向 p 区，使电子-空穴对分离并分别漂移向 PN 结两侧，于是 PN 结两端电势改变形成了光生电动势，产生光生伏特效应，是单晶硅太阳能电池的核心。

6. 等离子增强化学气相沉积原理

等离子增强化学气相沉积 (PECVD) 技术借助于辉光放电等离子体使含有薄膜组成的气态物质发生化学反应，从而实现薄膜材料生长。等离子体可以提供能量使反应气体分解成离子和活性基团的混合物，更有利于反应发生，降低气相沉积所需的温度。本实验中的 SiN_x 减反射膜就是采用 PECVD 方法沉积生长的。

7. 钝化原理

硅片表面，由于晶体周期性被破坏产生大量悬挂键，在晶体表面形成大量位于带隙中的缺陷能级，在硅片表面形成为复合中心。随硅片厚度减薄，部分少数载流子将扩散到电池表面而产生复合，对电池效率产生重要影响。消除悬挂键的表面钝化有两种方式，一是化学钝化，使界面的各种缺陷态饱和，降低界面缺陷浓度，从而减少禁带内的复合中心；二是场效应钝化，通过电荷积累，在界面处形成静电场，从而降低少数载流子浓度。

8. 欧姆接触原理

光照使单晶硅太阳能电池上形成光生电动势，需要连接外电路形成有效电流输出，要求金属电极和半导体之间形成欧姆接触。半导体硅的表面态密度较高，与金属接触很容易形成势垒。因此需在与电极接触的硅表面进行重掺杂，形成金属—n+n 或金属—p+p 结构，重掺杂的半体会使势垒区变薄，电子就可以通过隧道效应贯穿势垒产生相当大的隧道电流。当隧道电流占主导地位时，接触电阻就会很小，可用作欧姆接触。本实验中，在 p 型 Si 表面印刷 Al 电极，烧结时 Al 会在 Si 中进行扩散形成 AlSi 受主，进而构成 p+区，除形成 Al 背场外，它还可以与金属 Al 形成欧姆接触。

知识点：共 8 个

- (1) 单晶硅表面织构
- (2) 低压液态源扩散法制备 PN 结
- (3) 湿法刻蚀
- (4) 氮化硅减反射膜
- (5) 丝网印刷
- (6) 钝化
- (7) 欧姆接触
- (8) 电池性能检测

三．实验仪器：

1. 实验主要设备

- 1) 全自动槽式碱腐蚀制绒清洗机，附加自动上、下片机
- 2) 全自动高温氧化扩散炉，附加低真空泵，全自动扩散插片、卸片机
- 3) 全自动链式刻蚀清洗机，附加自动上、下片机
- 4) 管式 PECVD 镀膜机，附加自动装片、卸片机
- 5) 全自动链式丝网印刷机（三台），烘干机两台
- 6) 全自动快速烧结炉（9 个温区）
- 7) 全自动电池片性能测试分选机

2. 实验主要用具

- 1) 清洗用各种用途的聚四氟乙烯花篮，耐酸碱和 150℃
- 2) 扩散用高纯石英舟、石英托架
- 3) 石墨舟
- 4) 不锈钢电极网板（三种图形），刮板等
- 5) PVC 手套、洁净工作服、鞋帽和口罩
- 6) 小推车

3. 实验主要测试仪器

- 1) 电子天平
- 2) 四探针测试仪
- 3) 少子寿命测试仪
- 4) 光伏电池用激光椭圆偏振仪（测厚度，折射率）

四 . 实验步骤:

1) 实验模块 1: 单晶硅表面表面陷光结构制备

实施步骤: 1. 硅片抽样称重; 2. 设计碱洗溶液配比并配置腐蚀液; 3. 设置碱洗腐蚀温度; 4. 设置碱洗腐蚀时间; 5. 设置酸洗、水洗、喷淋参数; 6 自动插片上料; 7 操作仪器完成腐蚀过程; 8. 硅片甩干; 9. 原抽样硅片称重计算减薄量; 10. SEM 显微镜观测硅片表面形貌。

2) 实验模块 2: 低压液态源扩散法制备 p-n 结

实施步骤: 1. 操作第一次扩散; 2. 设置第二次扩散温度; 3. 设置炉内压力; 4. 操作第二次扩散; 5. 自动插片并装入扩散炉; 6. 操作仪器完成扩散过程。

扩散温度输入界面: 5 个温度对应五个恒温区, 第一温区 860℃, 第五温区 870℃, 第二温区 840℃, 第四温区 830℃, 选定第三温区调整温度, 温度 834℃对应 79 Ω/, 835℃对应 82Ω/, 836℃对应 85Ω/, (835 ± 1)℃对应 79-

85 Ω /方块电阻，低温电阻率升高，高温电阻率降低，1 $^{\circ}\text{C}$ 变化对应电阻变化3 Ω /方块电阻。

炉内压力：50~100mbar 对应 79-85 Ω /□方块电阻。

3) 实验模块 3: 湿法刻蚀周边结及清洗

实施步骤: 1. 自动插片上料; 2. 设置腐蚀液配比; 3. 设置腐蚀时间; 4. 设置水保护膜; 5. 设置滚轮速度; 6. 操作仪器完成刻蚀过程; 7. 测试减薄量。

4) 实验模块 4: 热氧化法制备钝化膜

实施步骤: 1. 自动插片上料; 2. 设置氧化温度; 3. 设置氧化时间; 4. 设置氧气流量; 5. 操作仪器完成热氧化过程。

5) 实验模块 5: PECVD 法沉积 SiN_x 减反膜

实施步骤: 1. 自动插片装料; 2. 设置管内压力; 3. 设置两次沉积的氨气流量; 4. 设置两次沉积的硅烷流量; 5. 设置反应温度; 6. 设置辉光功率; 7. 设置两次沉积时间; 8. 操作仪器完成沉积过程; 9. 测试折射率和厚度。

6) 实验模块 6: 丝网印刷法制备电极及背电场

实施步骤: 设置 1. 印刷速度; 2. 刮板压力; 3. 丝网间距; 4. 刮板高度; 5. 返料速度; 6. 脱离速度; 7. 烘箱温度; 8. 操作仪器完成制备过程; 9. 测试湿重。

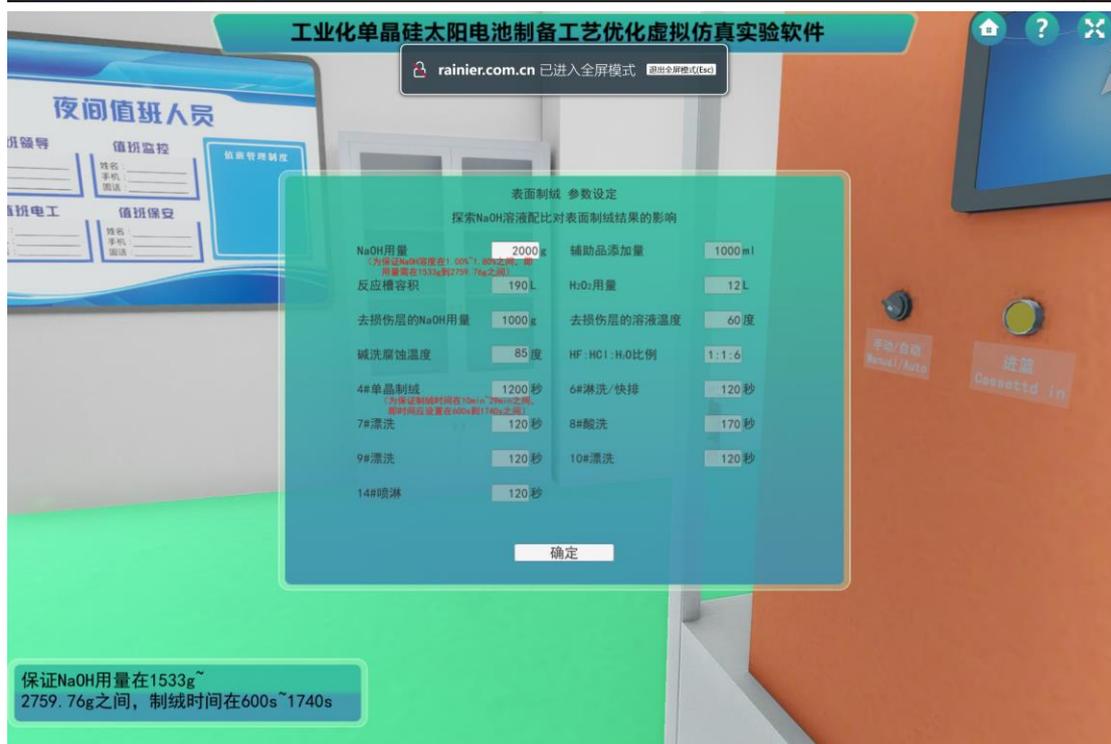
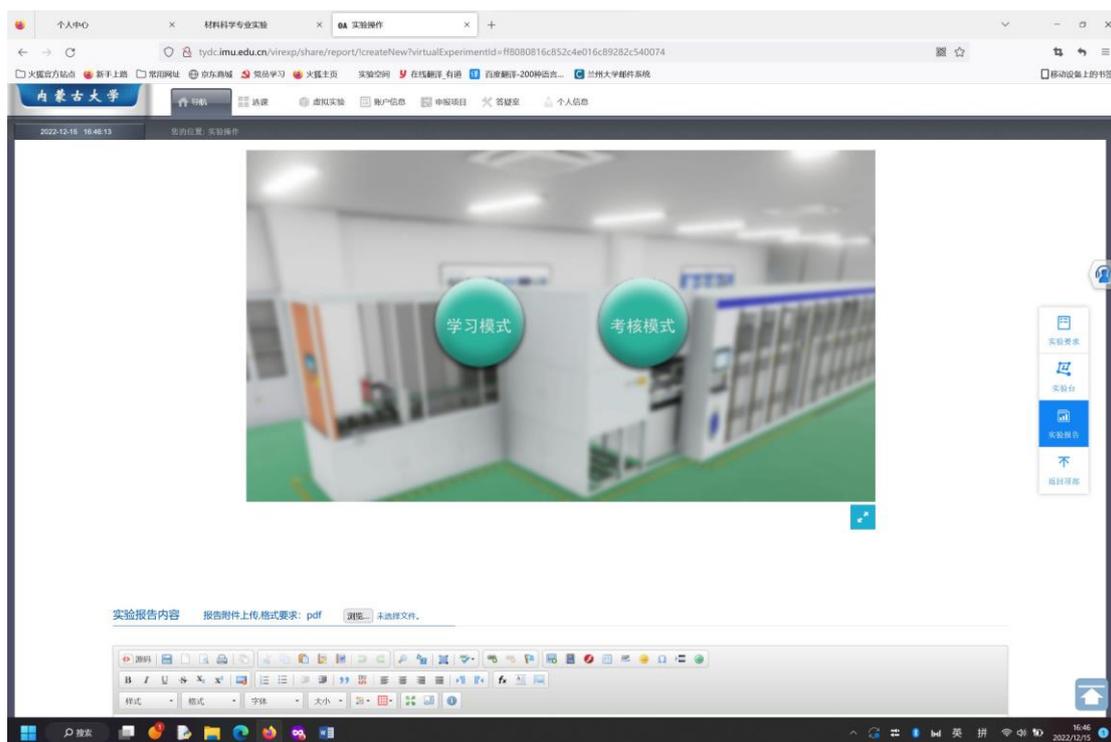
7) 实验模块 7: 快速烧结形成欧姆接触

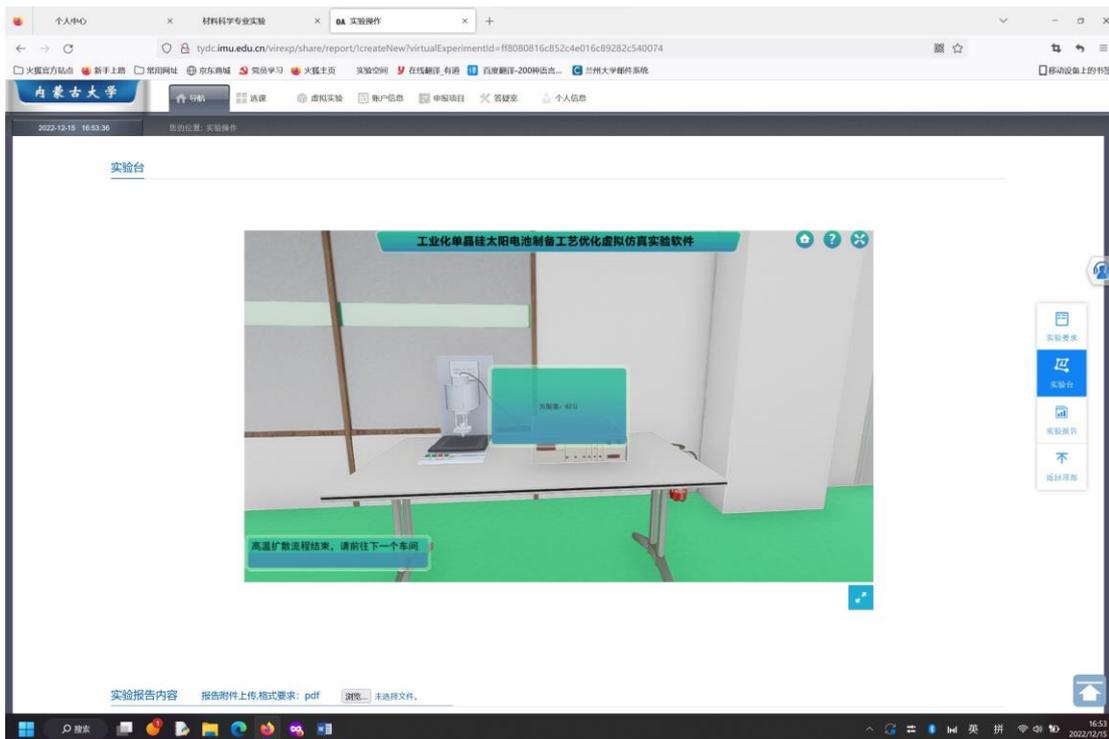
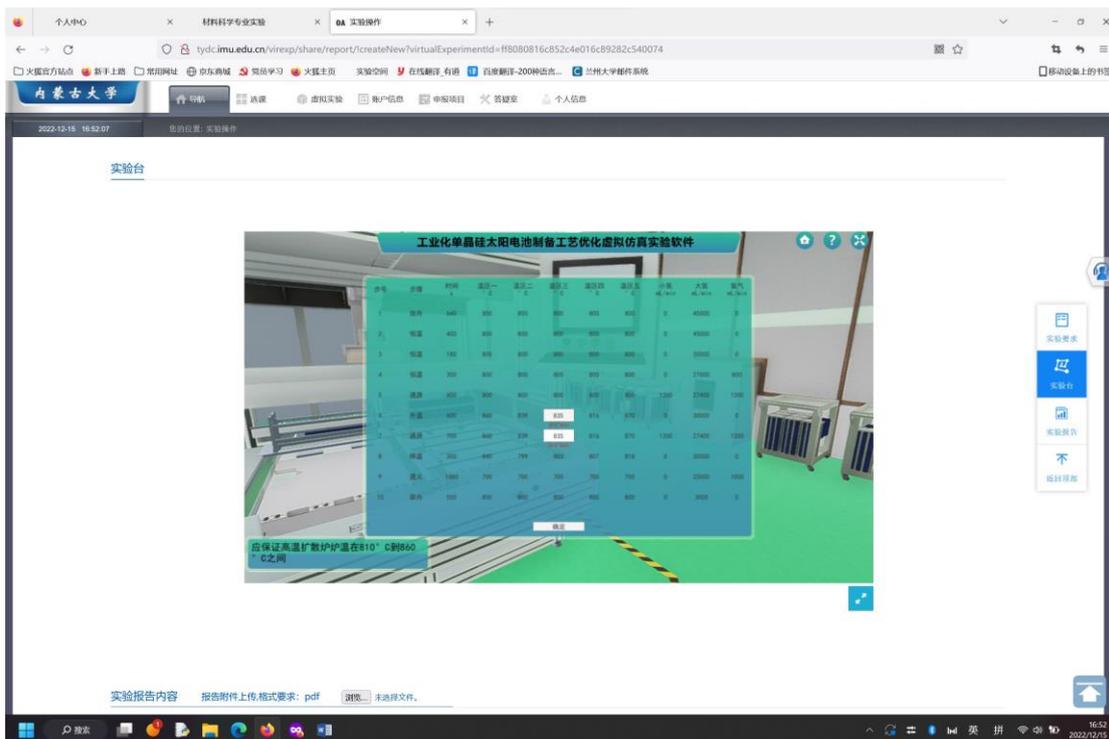
实施步骤: 1. 自动上料; 2. 设置九个区的烧结温度; 3. 设置网带速度; 4. 设置冷却水压力; 5. 操作仪器完成制备过程; 6. 测试串联电阻。

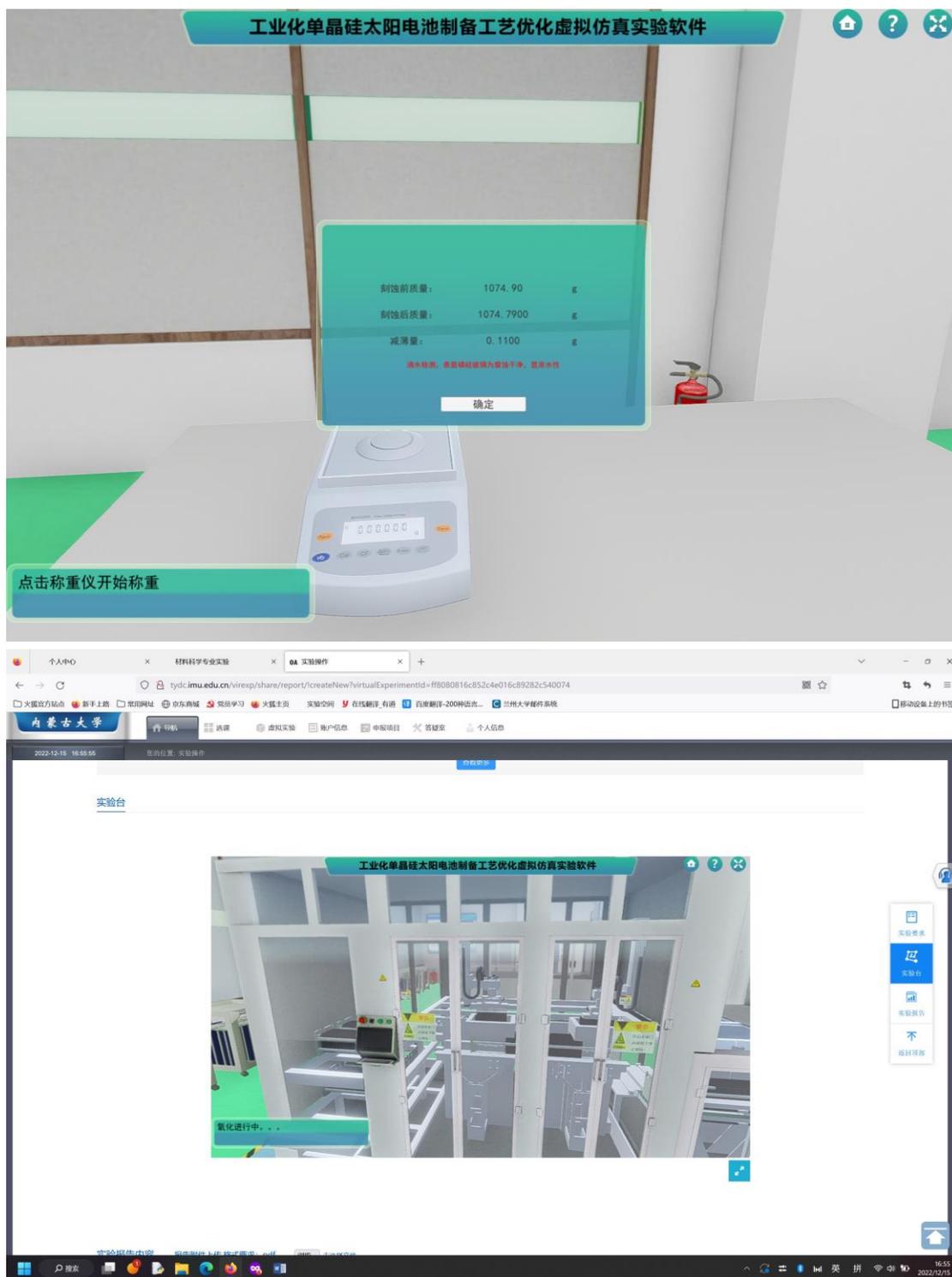
8) 实验模块 8 : 电性能测试及 EL 检测

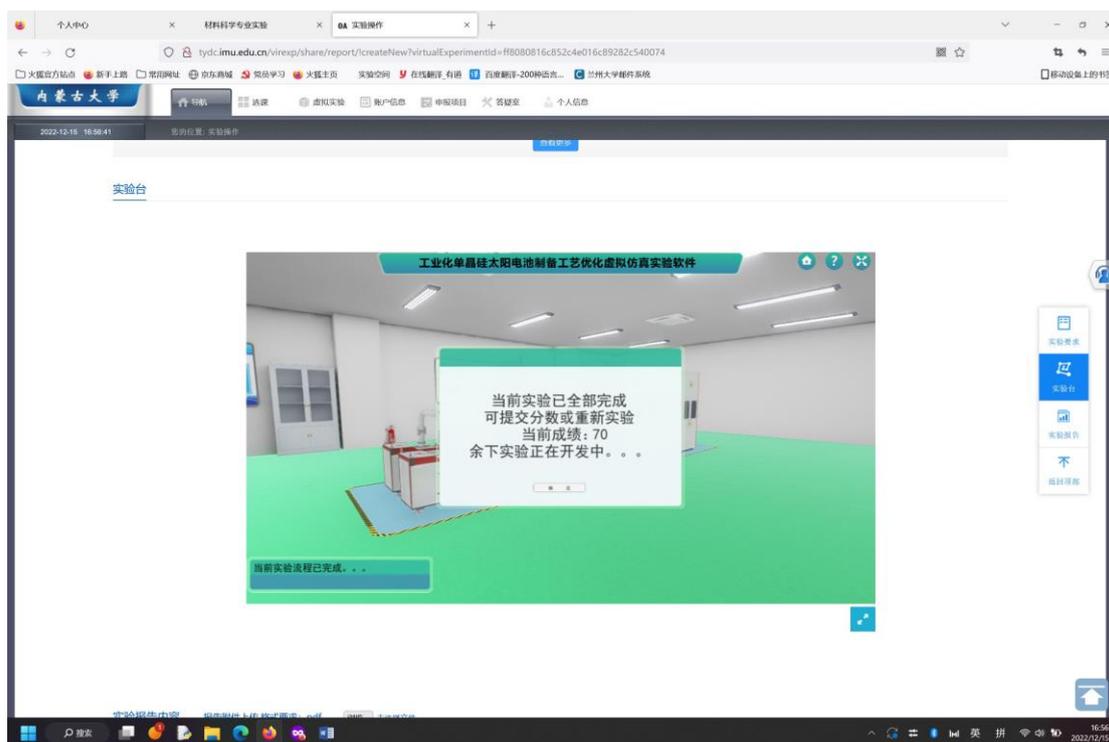
实施步骤: 1. 设置标准光强 (AM1.5) ($1000 \pm 50 \text{ W/m}^2$ 、 500 W/m^2 、温度 $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$); 2. 测试电池电性能; 3. EL 测试; 4. 分析电池的电性能与工艺参数关系。

五. 实验过程截图:









六．实验分析

1) 碱洗溶液成分配比和腐蚀时间对制备的绒面结构有非常直接的影响，调整 NaOH 浓度和腐蚀时间，观察形成的不同金字塔形貌，使**减薄量**控制在 $0.55 \pm 0.07 \text{ g/pcs}$ 即完成本步骤操作。通过训练使学生理解碱洗溶液成分配比和腐蚀时间对金字塔尺寸大小和形状质量如何影响，进而如何影响减反射效果。

2) 扩散温度控制着扩散快慢和扩散深度，学生通过调整扩散温区温度，得到 $50 \sim 100 \text{ mbar}$ 炉压下 **$79\text{--}85 \text{ }\Omega/\square$** 的方块电阻即优化完成本步骤。通过演示及练习，学生能够理解扩散原理并掌握温度对扩散的控制机理，理解影响半导体材料电阻率的因素。

3) 学生改变腐蚀液硝酸的浓度，可观察硅片减薄量的增减，调整氢氟酸的浓度，可控制磷硅玻璃的消除程度，实验得到 **$0.10\text{--}0.13 \text{ g/pcs}$** 的减薄量的实验结果为宜。学生通过测试硅片减薄量可判断湿法刻蚀的程度，观察硅片表面是亲水性还是疏水性，可判断磷硅玻璃是否去除干净。

4) 热氧化制备 SiO_2 层，可对电池表面起到表面钝化和保护的双重作用。实验以演示的方式，为学生清晰展现 SiO_2 的形成过程，学生边看边进行思考，理解 SiO_2 层对于太阳能电池所存在的意义。

5) 调整**硅烷流量**和**沉积时间**可直接得到 SiN_x 70nm 膜厚度和 2.1 的折射率为完成优化操作。学生在实验过程中通过调整这两个参数，可观察 SiN_x 膜厚度和折射率的变化。在表征环节，学生通过自主观看椭偏仪测量过程，掌握其方法及原理。

6) 丝网印刷时刮板压力和烘干温度控制着电极质量的高低, 假设已知浆料成分均匀, 可以通过调整湿重, **背电极 1.3- 1.4 g/pcs, 正电极 0.111- 0.112 g/pcs**, 认为所镀电极的质量较好。学生通过对刮板压力和烘干温度自行设定, 观察后期电极形成效果, 了解并掌握丝网印刷工艺的核心要素。

7) 改变烧结的温度, 测量电池串联电阻控制在 **1.2-1.5 Ω** 完成优化操作。通过调节, 使学生掌握烧结温度对电池串联电阻的影响规律。

8) 调整模拟光强, 测试电池的 I-V 特性曲线得到多组电池性能参数, 判断电池性能优劣, 完成整个实验。通过训练有助于学生理解电池在不同光环境下应用具备不同性能。

七 . 心得体会

通过该实验, 让我知道了半导体材料基本原理以及单晶硅太阳能电池工作原理, 使我知道现代工业化单晶硅太阳能电池制备设备结构以及基本操作, 实验系统操作简单, 通俗易懂, 非常容易学习得到新知识, 非常好。