



# 四川轻化工大学课程实施大纲

课程名称：太阳能电池基础

授课班级：能化专业

任课教师：黄廷洪

工作部门：化学工程学院

联系方式：18808224732

四川轻化工大学 制

20XX 年 X 月

# 《太阳能电池基础》课程实施大纲

## 基本信息

课程代码：16751001

课程名称：太阳能电池基础

学 分：2.5

总 学 时：40

学 期：2022-2023 第 1 学期

上课时间：按照教务处安排

上课地点：按照教务处安排

答疑时间和方式：课间、平时；QQ 和邮箱

答疑地点：上课教室或第二实验楼 5090

授课班级：能化专业必修

任课教师：黄廷洪

学 院：化学工程学院

QQ：317264156

邮 箱：hth12389@163.com

联系电话：18808224732

## 目录

<b>1. 教学理念 .....</b>	<b>6</b>
<b>2 课程介绍 .....</b>	<b>6</b>
2.1 课程的性质 .....	6
2.2 课程在学科专业结构中的地位、作用 .....	7
2.3 课程的历史与文化传统 .....	7
2.4 课程的前沿及发展趋势 .....	7
2.5 课程与经济社会发展的关系 .....	7
2.6 课程内容可能涉及到的伦理与道德问题 .....	8
2.7 学习本课程的必要性 .....	8
<b>3 教师简介 .....</b>	<b>8</b>
3.1 教师的职称、学历 .....	8
3.2 教育背景 .....	8
3.3 研究兴趣（方向） .....	9
<b>4 先修课程 .....</b>	<b>9</b>
<b>5 课程目标 .....</b>	<b>9</b>
<b>6 课程内容 .....</b>	<b>10</b>
<b>7 课程实施 .....</b>	<b>13</b>
7.1 教学单元一 .....	13
7.1.1 教学目标 .....	13
7.1.2 教学内容（含重点、难点） .....	13
7.1.3 教学过程及方法 .....	13
7.1.4 作业安排 .....	20

7.1.5 参考资料.....	21
7.2 教学单元二.....	21
7.2.1 教学目标.....	21
7.2.2 教学内容（含重点、难点） .....	21
7.2.3 教学过程及方法.....	21
7.2.4 作业安排.....	30
7.2.5 参考资料.....	30
7.3 教学单元三.....	31
7.3.1 教学目标.....	31
7.3.2 教学内容（含重点、难点） .....	31
7.3.3 教学过程及方法.....	31
7.3.4 作业安排.....	59
7.3.5 参考资料.....	60
7.4 教学单元四.....	60
7.4.1 教学目标.....	60
7.4.2 教学内容（含重点、难点） .....	60
7.4.3 教学过程及方法.....	60
7.4.4 作业安排.....	67
7.4.5 参考资料.....	67
7.5 教学单元五.....	67
7.5.1 教学目标.....	67
7.5.2 教学内容（含重点、难点） .....	67
7.5.3 教学过程及方法.....	67
7.5.4 作业安排.....	78
7.5.5 参考资料.....	78
7.6 教学单元六.....	78
7.6.1 教学目标.....	78
7.6.2 教学内容（含重点、难点） .....	78
7.6.3 教学过程及方法.....	79
7.6.4 作业安排.....	93



7.6.5 参考资料.....	93
7.7 教学单元七.....	93
7.7.1 教学目标.....	93
7.7.2 教学内容（含重点、难点） .....	93
7.7.3 教学过程及方法.....	94
7.7.4 作业安排.....	99
7.7.5 参考资料.....	99
7.8 教学单元八.....	99
7.8.1 教学目标.....	99
7.8.2 教学内容（含重点、难点） .....	100
7.8.3 教学过程及方法.....	100
7.8.4 作业安排.....	107
7.8.5 参考资料.....	107
<b>8. 课程要求.....</b>	<b>107</b>
<b>9. 课程考核方式及评分规程 .....</b>	<b>107</b>
<b>10 考试诚信规定.....</b>	<b>108</b>
<b>11. 课堂规范 .....</b>	<b>108</b>
<b>12. 课程资源.....</b>	<b>108</b>
<b>13. 教学合约.....</b>	<b>108</b>
<b>14. 其他说明 .....</b>	<b>109</b>

## 1. 教学理念

确立学生的主体地位，树立“一切为了学生的发展”的思想。有“全人”的概念，关注教学效益，教学要有时间与效益的观念。在教学时既不能跟着感觉走，又不能简单地把“效益”理解为“花最少的时间教最多的内容”。教学效益不取决于教多少内容，而是取决于对单位时间内学生的学习结果与学习过程综合考虑的结果。

关注可测性和量化，如教学目标尽可能明确与具体，以便检测工作效益。但是并不能简单地讲量化就是好的、科学的。应该科学地对待定量与定性、过程与结果的结合，全面地反映学生的学业成就与自己工作表现。因此，有效教学既要反对拒绝量化，又要反对过于量化。具备一种反思的意识。要不断地反思自己的日常教学行为：“我的教学有效吗？”“什么样的教学才是有效的？”“有没有比我更有效的教学？”

有效教学也是一套策略。要求掌握有关的策略性知识，以便于自己面对具体的情景做出决策，并不要求掌握每一项技能。《太阳能电池基础》作为必修，是一门应用性很强的学科。因此，在向学生讲解与本专业有关的基础知识和应用，对学生强调以多练作为学习的方法与手段也是必要的。

## 2 课程介绍

### 2.1 课程的性质

本课程融汇了物理学、化学、固体物理和材料学等多学科的知识，是新能源科学

与工程专业课程的重要组成部分。

## 2.2 课程在学科专业结构中的地位、作用

培养和提高学生的科研能力和科学素养的方法学课程。

## 2.3 课程的历史与传统文化

本课程涉及当前主要类型薄膜太阳能电池的材料特性、制备方法、工艺流程、电池结构及其在新能源产业中的应用技术。

## 2.4 课程的前沿及发展趋势

2021年3月13日《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和2035年远景目标纲要》全文正式发布，其中一个核心要点：构建现代能源体系，加快发展非化石能源，坚持集中式和分布式并举，大力提升风电、光伏发电规模，加快发展东中部分布式能源，有序发展海上风电，加快西南水电基地建设，安全稳妥推动沿海核电建设，建设一批多能互补的清洁能源基地，非化石能源占能源消费总量比重提高到20%左右]。这些说明：光伏发电是国家新能源重要发展方向之一，因此如何在新形势下构建光伏发电的学科建设、人才培养、课程建设显得尤为重要，从而为光伏发电提供足够的人才支持、技术支持。

## 2.5 课程与经济社会发展的关系

《太阳能电池基础》课程是光伏发相关专业学生需要理解、掌握的专业知识。与此同时，教育部新工科建设目标是培养实践能力强、创新能力强、具备国际竞争力的高素质

质复合型新工科人才。因而，《太阳能电池基础》的课程建设，实现高素质、复合型的新型光伏发电人才培养。

## **2.6 课程内容可能涉及到的伦理与道德问题**

课程没有涉及到伦理与道德问题。

## **2.7 学习本课程的必要性**

《太阳能电池基础》课程是能源化工程专业的核心考试课，属于必选课程。

# **3 教师简介**

## **3.1 教师的职称、学历**

2018/3-至今，四川轻化工大学，副教授

2014/7-2018/3，四川理工学院，讲师

2011/9-2014/6，天津大学，化学工艺，博士，

2008/9-2011/6，广西师范大学，无机化学，硕士，

2004/9-2008/6，绵阳师范学院，化学，学士，

## **3.2 教育背景**

黄廷洪，博士，副教授、硕士生导师。2014年6月在天津大学获化学工艺博士学位，先后参与三项国家自然科学基金的研究，先后主持四川省科技厅-应用基础项目、四川省教育厅重点项目、料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金、四川省钒钛材料工程技术研

究中心开放基金、精细化工助剂及表面活性剂四川省高校重点实验室开放基金等各类项目 10 余项。迄今在国内外学术杂志上发表论文 50 余篇，部分在《Inorg. Chem.》、《Chem. Eng. Sci.》、《Dalton Trans.》、《J. Alloy. Compd.》、《J. Lumin》等重要刊物上发表，被 SCI 收录 40 余篇。先后被《J. Coord. Chem.》、《J. Mol. Struct.》、《Appl. Organomet. Chem.》、《Inorg. Chem.》、《Chem.Eng. J.》、《Saudi Pharm. J.》等期刊邀为审稿人；同时担任四川省科技厅项目评审专家、四川省本科毕业论文(设计)抽检评审专家、广西壮族自治区本科毕业论文(设计)抽检评审专家、教育部学位中心专家信息库—论文评审专家；2021 年盐都万人计划“优秀科技人才”。

### 3.3 研究兴趣（方向）

主要从事功能配合物的设计合成与发光性能研究；特殊结构染料的设计、制备及应用；可控催化剂的设计、合成、模拟、计算及其在电催化方面应用；发光器件设计、制备及其水污染中处理与应用。

## 4 先修课程

物理化学、无机化学、大学物理等

## 5 课程目标

通过该课程的学习，学生可以学习和了解当前薄膜太阳能电池的主要种类、各类薄膜太阳能电池的制备方法和基本特性，电池构造原理等，同时也希望该课程能够引导和

启发学习者对未来光伏器件发展的新概念和新技术进行更深入的思考和探索。

## 6 课程内容

### 第一章 概论

#### 1. 课程教学内容

##### 1.1 太阳能电池简介

##### 1.2 薄膜太阳能电池

#### 2. 课程重点、难点

(1) 国内外太阳能电池的发展背景及状况

(2) 薄膜太阳能电池的主要类型及其特征

(3) 薄膜太阳能电池的发展趋势

### 第二章 太阳能电池基础

#### 1. 课程教学内容

##### 2.1 PN 结

##### 2.2 光生伏特效应

##### 2.3 太阳能电池工作原理

##### 2.4 太阳能电池性能参量

#### 2. 课程重点、难点

(1) PN 结形成机理

(2) 光生伏特的物理本质

(3) 太阳能电池的工作原理

(4) 太阳能电池主要性能参量的基本概念及定义

### 第三章 硅基薄膜太阳能电池

#### 1. 课程教学内容

##### 3.1 晶体硅薄膜太阳能电池

##### 3.2 微晶硅薄膜太阳能电池

##### 3.3 多晶硅薄膜太阳能电池

##### 3.3 非晶硅薄膜太阳能电池

## 2. 课程重点、难点

- (1) 各种硅基薄膜材料主要特性
- (2) 各种硅基薄膜材料的沉积技术原理
- (3) 各种硅基薄膜太阳能电池的主要结构及类型
- (4) 各种硅基薄膜材料的组件工艺

## 第四章 砷化镓薄膜太阳能电池

### 1. 课程教学内容

- 4.1 砷化镓材料的基本特性
- 4.2 砷化镓薄膜材料的制备方法
- 4.3 砷化镓薄膜太阳能电池的类型及结构

### 2. 课程重点、难点

- (1) 砷化镓薄膜太阳能电池材料的特点
- (2) 砷化镓薄膜材料主要制备方法的种类及基本原理
- (3) 砷化镓薄膜太阳能电池的主要类型及其典型结构

## 第五章 碲化镉薄膜太阳能电池

### 1. 课程教学内容

- 5.1 碲化镉薄膜材料性质
- 5.2 碲化镉薄膜的制备方法
- 5.3 碲化镉薄膜太阳能电池结构
- 5.4 碲化镉薄膜太阳能电池的发展趋势

### 2. 课程重点、难点

- (1) 碲化镉薄膜材料性质
- (2) 碲化镉薄膜太阳能电池本征层的主要制备方法
- (3) 碲化镉薄膜太阳能电池的主要结构类型

## 第六章 铜铟镓硒薄膜太阳电池

### 1. 课程教学内容

- 6.1 铜铟镓硒薄膜材料特性
- 6.2 铜铟镓硒薄膜太阳能电池的发展历程

- 6.3 铜铟镓硒吸收层的制备方法
- 6.4 铜铟镓硒薄膜太阳能电池的结构
- 6.5 柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池
- 6.6 铜铟镓硒薄膜太阳能电池的发展趋势

## 2. 课程重点、难点

- (1) 铜铟镓硒薄膜材料的主要结构特点及性质
- (2) 铜铟镓硒电池本征层主要制备方法的基本原理过程及特点
- (3) 铜铟镓硒薄膜太阳能电池的主要结构及类型
- (4) 柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池的基本结构及关键技术

## **第七章 有机聚合物薄膜太阳能电池**

### 1. 课程教学内容

- 7.1 染料敏化太阳能电池的结构
- 7.2 染料敏化太阳能电池的工作原理及其产业化前景
- 7.3 有机本体异质结太阳能电池

### 2. 课程重点、难点

- (1) 染料敏化太阳能电池的基本结构
- (2) 染料敏化太阳能电池的工作原理

## **第八章 钙钛矿薄膜太阳能电池**

### 1. 课程教学内容

- 8.1 钙钛矿材料结构与性能
- 8.2 钙钛矿材料的制备方法
- 8.3 钙钛矿电池的电池结构
- 8.4 钙钛矿电池的稳定性
- 8.5 钙钛矿电池的低温工艺及柔性器件

### 2. 课程重点、难点

- (1) 钙钛矿材料结构、性能与制备方法
- (2) 钙钛矿薄膜太阳能电池的结构



(3) 钙钛矿薄膜太阳能电池的稳定性和柔性

(4) 有机本体异质结太阳能电池基本特性

## 7 课程实施

### 7.1 教学单元一

#### 7.1.1 教学目标

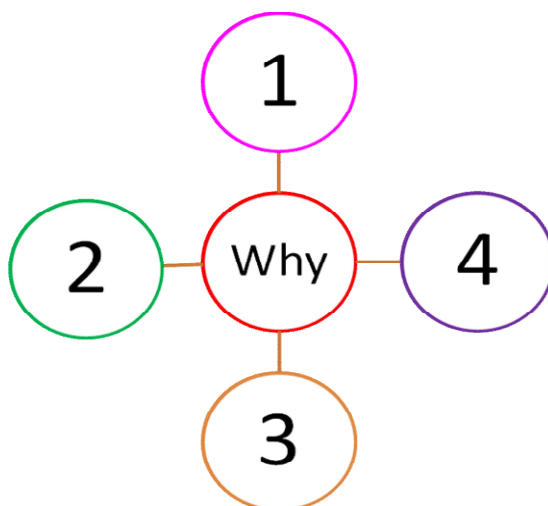
- (1) 了解国内外太阳能电池的发展背景及状况
- (2) 掌握太阳能电池的主要类型及其特征
- (3) 了解薄膜太阳能电池的发展趋势

#### 7.1.2 教学内容（含重点、难点）

- (1) 国内外太阳能电池的发展背景及状况
- (2) 薄膜太阳能电池的主要类型及其特征
- (3) 薄膜太阳能电池的发展趋势

#### 7.1.3 教学过程及方法

##### 1. 为什么要学? (讲授法)



##### 2. 如何学好这门课? (讲授法)

Ø 抓住主干，掌握规律； 课堂内外，勤阅读；

Ø 学习能力，多锻炼； 思维水平，多磨练；

Ø 方法，多总结

### 3. 考核方式(讲授法)

考核方式：成绩=平时成绩（40%）+期末考试(60%)

考勤：若缺席一次，扣 10 分；缺席三次，不及格

### 4. 教学目的与要求(讲授法)

- 1) . 掌握太阳能电池原理；
- 2) . 掌握传统太阳能电池，如单晶硅、多晶硅；
- 3) . 掌握无机太阳能池，如钙钛矿；
- 4) . 掌握有机太阳能电池，如 DSSC
- 5) . 掌握有机-无机太阳能电池，如钙钛矿太阳能电池

### 5. 太阳能电池发展背景(讲授和举例法)

能源日益枯竭且其对环境污染日益加剧

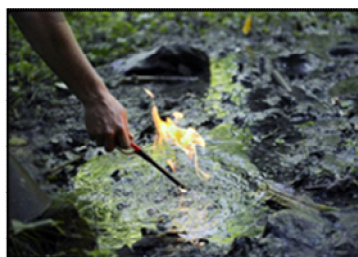
太阳蕴藏巨大能量，且是其他可再生能源之源

太阳能光电利用优点多

#### 1) 煤、石油、天然气等非可再生能源日益枯竭且其对环境污染日益加剧（图片，举例）



空气严重污染的陕西省榆林市  
(图片来源：新浪图片)



英国《每日邮报》刊登的  
天然气工业领域污染图片  
(图片来源：搜狗图片)



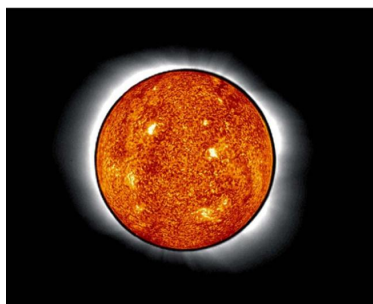
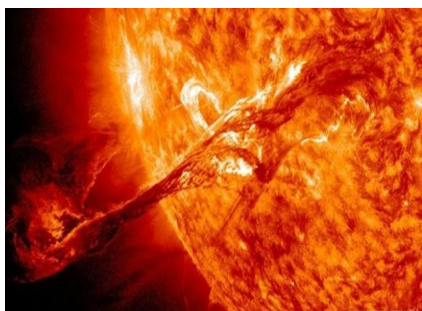
满身油污的海鸟  
(图片来源：搜狗图片)



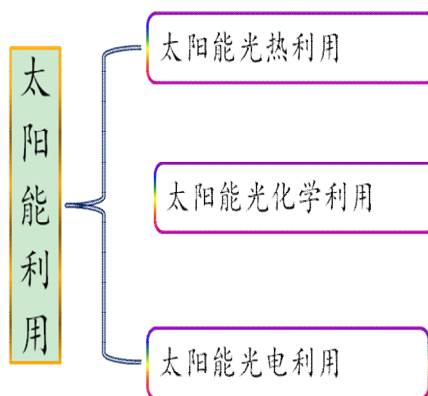
## “十三五”及 2030 年能源经济展望

“十三五”期间中国可再生能源需求将持续显著增长。2014年，中国可再生能源（包括风能、太阳能、水能、地热能、海洋能等）需求增速为16%左右，达到3.8亿吨标准煤。2015年可再生能源增速有所放缓，达到4亿吨标准煤左右。预计到2020年，中国可再生能源需求量将进一步提升至5.5-6.0亿吨标准煤，占中国能源需求总量的14%-16%。

### 2) 太阳蕴藏巨大能量，且是其他可再生能源之源



### 6. 太阳能光电利用优点多(讲授和举例法)



#### 太阳能光热利用

目前主要应用在太阳能集热和光热发电两大领域。

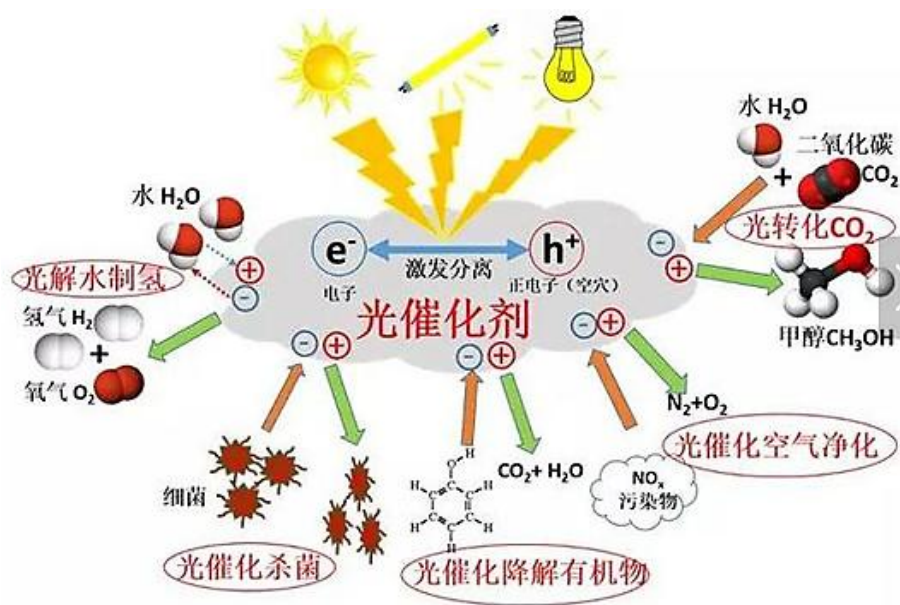


太阳能热水器  
(图片来源: 中国太阳能网)

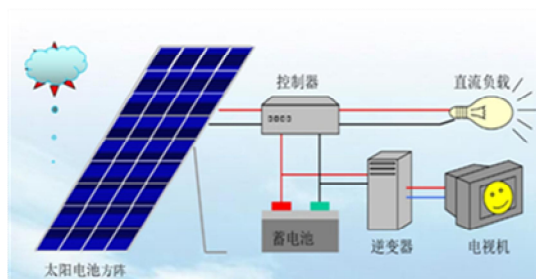


太阳能灶  
(图片来源: 百度图片)

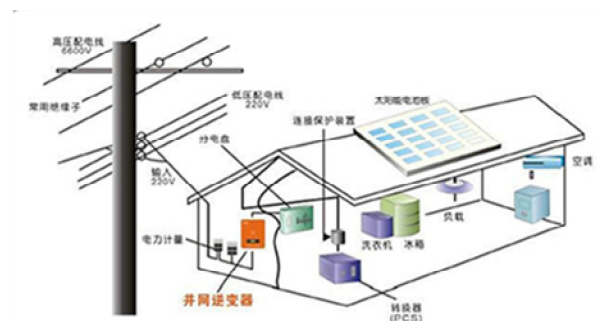
## 太阳能光化学利用



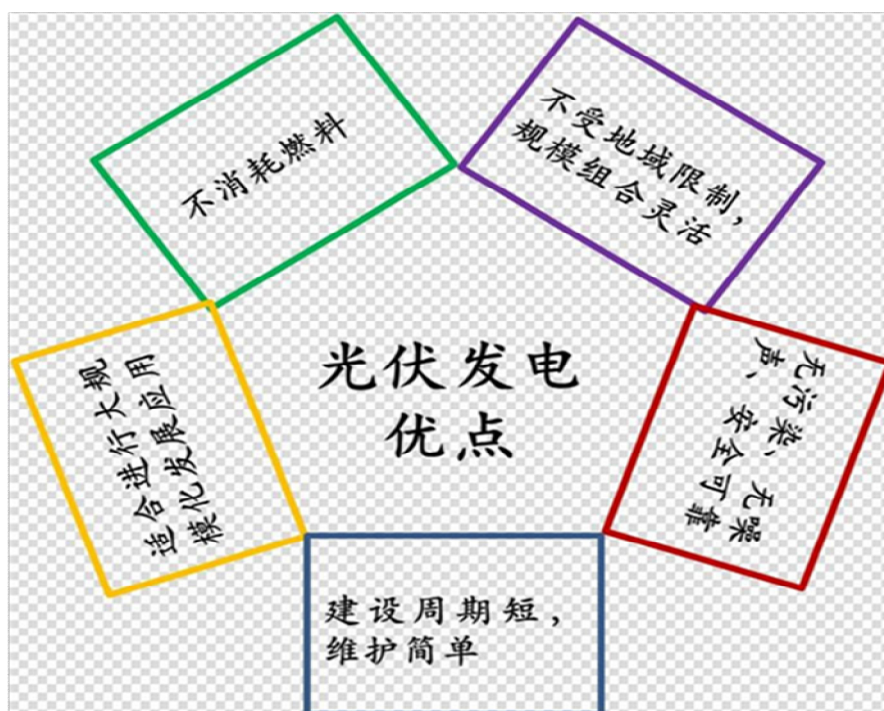
## 太阳能光电利用



独立光伏发电系统工作原理  
(图片来源: 百度文库)



并网光伏发电系统工作原理  
(图片来源: 新华网)



## 7. 太阳能电池发展状况 (讲授和举例法)

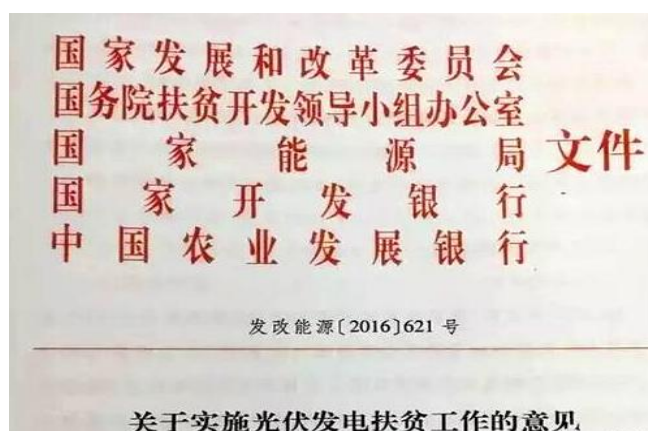
(1) 国际太阳能电池: 美国、德国、日本 (举例、图片)

(2) 国内太阳能电池

中国光伏萌芽阶段 (1958 年-1980 年) (举例、图片)

中国光伏成长阶段 (1980 年-2000 年) (举例、图片)

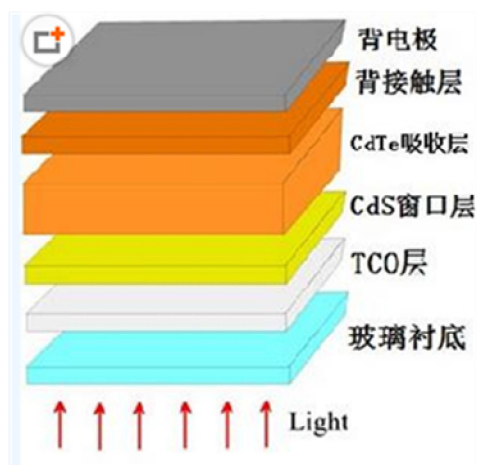
中国光伏蓬勃发展阶段 (2000-至今) (举例、图片)



## 8. 太阳能电池简介 (讲述法和举例法)

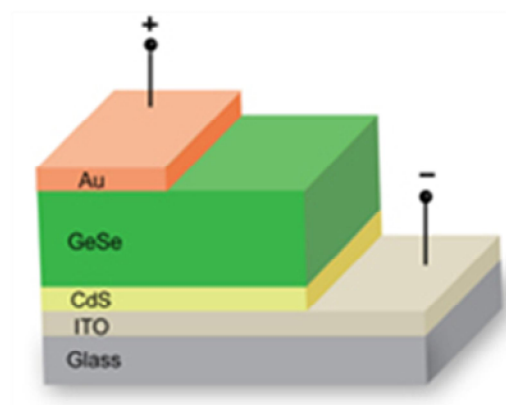


**薄膜太阳能电池**是指在玻璃或不锈钢等衬底上依次沉积多层光学薄膜而构成的光伏器件。薄膜太阳能电池的衬底可以是透明或者不透明，也可以是平面不可弯曲或者柔性可弯曲。



碲化镉薄膜太阳能电池器件示意图

(图片来源：中国百科网)



GeSe薄膜太阳能电池器件示意图

(图片来源：Ofweek 太阳能光伏网)

## 8.1 薄膜太阳能电池的主要类型（讲述法和举例法）

- 硅基薄膜太阳能电池
- 砷化镓薄膜太阳能电池
- 铜铟硒/铜铟镓硒薄膜太阳能电池
- 碲化镉薄膜太阳能电池
- 染料敏化太阳能电池

### ①硅基薄膜太阳能电池

- 2000 年以双结非晶硅薄膜太阳能电池为重点的硅基薄膜太阳能电池研究被列为国家重点基础研究发展计划“973”项目。
- 2008 年，南开大学与福建钧石能源公司合作，建成了国内首条微晶硅/非晶硅叠层薄膜太阳能电池中试线，并试制出效率超过 8% 的 0.79m<sup>2</sup> 的非晶/微晶硅叠层电池组件。

- 目前，部分国内企业从国外进口生产设备，如美国应用材料公司、日本爱发科、欧瑞康等公司的成套生产线，经过调试，已经能够生产稳定效率大于 8% 的微晶硅/非晶硅叠层薄膜太阳能电池组件。

## ② 砷化镓薄膜太阳能电池

- 单结砷化镓薄膜太阳能电池：平均光电转换效率约为 20%
- 多结砷化镓薄膜太阳能电池：以三结为主，空间用实验室光电转换效率约为 32%，地面用实验室光电转换效率为 40.7%。三结砷化镓薄膜太阳能电池代表了当前主要发展方向。
- 砷化镓薄膜太阳能电池自诞生以来主要作为空间飞行器用电池，目前已有部分应用于地面聚光发电。
- “神州八号”“神州九号”“神州十一号”“天宫一号”和“天宫二号”均使用了砷化镓薄膜太阳能电池。

## ③ 碲化镉薄膜太阳能电池

- Ø 我国对 CdTe 薄膜太阳能电池的研究工作始于 20 世纪 80 年代初。北京太阳能研究所采用电沉积技术制备出的碲化镉薄膜太阳能电池的转换效率达到了 5.8%。
- Ø “九五”期间，四川大学研制出了面积为  $0.52\text{cm}^2$  的 CdTe 薄膜太阳能电池，实验室转换效率达到了 11.6%，这项成果为我国碲化镉薄膜太阳能电池的发展作出了开创性贡献。
- Ø “十五”期间，四川大学采用近距离升华技术制备的小面积碲化镉薄膜太阳能电池的转换效率已达到 13.38%，接近国际先进水平。
- Ø 2011 年 9 月，龙焱能源科技（杭州）有限公司建成了中国第一条具有完全自主知识产权的 25MW 全自动 CdTe 薄膜太阳能电池组件生产线，使我国成为继美、德之后世界上第三个能生产 CdTe 薄膜太阳能电池的国家。

## 8.2 薄膜太阳能电池的研究方向（讲述法和举例法）

## 材料方面

- 转换效率高，寿命长，无光致衰减现象。
- 制备工艺简单，对环境和设备要求不高。
- 成本低，原料来源丰富或者电池制备过程中用量少。

## 器件方面

- 对太阳能电池表面挡板玻璃采用减少反射、增加透射；改进透明电极在太阳光整个谱段的透过率，从而减小太阳光辐射在电池表面的反射损耗。
- 在电池的受光面进行光谱波段转换，让电池敏感波段光透过而被电池吸收，其他非敏感波段光通过转换变成敏感波段光再被电池吸收，或采用可见光/红外线叠层电池结构以及多个 PN 结叠层电池结构等，从而尽可能地将太阳光谱利用起来。
- 增加入射光在电池吸收层内的传输距离。
- 各类薄膜太阳能电池的主要特点



- 非晶硅薄膜太阳能电池成本低、质量轻、转换效率较高，便于大规模生产，具有极大的潜力。
- 但由于其材料引发的光致衰减效应和稳定性不高，直接影响了它的实际应用。
- 如果能进一步解决稳定性及转换效率提高问题，则其无疑是太

- 化合物半导体材料的薄膜太阳能电池具有价格低廉、性能良好、工艺简单等优点。
- 但是所用的材料大多有毒，对环境会造成污染，且多为稀有元素，对其发展起到了很大的限制作用，因此不具备长远化生产的能力。

- 染料敏化类薄膜太阳能电池及有机薄膜类太阳能电池的研究仅仅处于初级阶段，在基本原理和一系列关键技术上仍存在一些问题。
- 随着技术的突破，其应用前景将会非常广阔。

## 7.1.4 作业安排

1.2; 1.3



### 7.1.5 参考资料

1. 熊绍珍, 朱美芳, 《太阳能电池基础与应用》, 科学出版社, 2009 年
2. 刘恩科等编, 《半导体物理学》, 电子工业出版社, 2011 年
3. 白一鸣等编, 《太阳电池物理基础》, 机械工业出版社, 2014 年
4. 侯海虹等编, 《薄膜太阳能电池基础教程》, 科学出版社, 2016 年

## 7.2 教学单元二

### 7.2.1 教学目标

- (1) 掌握 PN 结形成机理
- (2) 掌握光生伏特的物理本质
- (3) 掌握太阳能电池的工作原理
- (4) 掌握太阳能电池主要性能参量的基本概念及定义

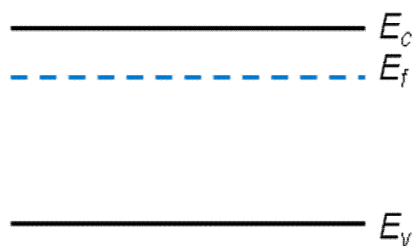
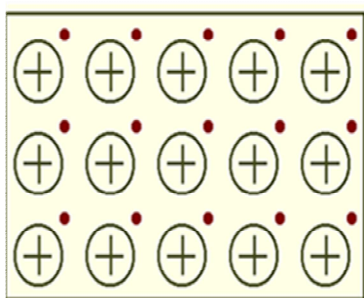
### 7.2.2 教学内容（含重点、难点）

- (1) PN 结形成机理
- (2) 光生伏特的物理本质
- (3) 太阳能电池的工作原理
- (4) 太阳能电池主要性能参量的基本概念及定义

### 7.2.3 教学过程及方法

#### 2.1 PN 结形成原理（讲授法和实例）

##### ① N 型半导体



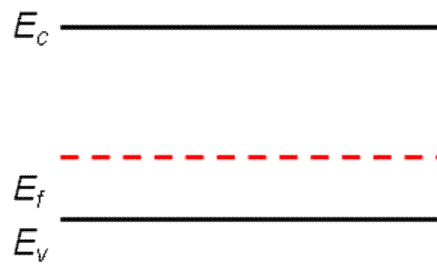
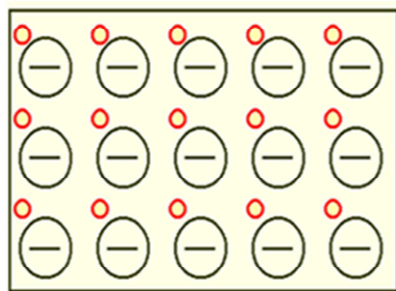
└ 施主杂质掺杂->n 型半导体

└ 电离产生电子、正电中心

└ 电子浓度  $n_0 \geq$  空穴浓度  $p_0$

└ 费米面靠近导带底

## ② P 型半导体



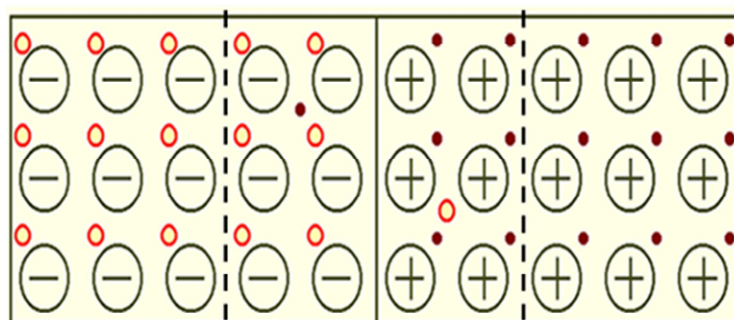
└ 受主杂质掺杂->p 型半导体

└ 电离产生空穴、负电中心

└ 空穴浓度  $p_0 \geq$  电子浓度  $n_0$

└ 费米面靠近价带顶

## ③ 界面处多子扩散



多子扩散电流 →

└ P 区一侧：空穴浓度高，电子浓度低

u N区一侧：电子浓度高，空穴浓度低

u 交界面处：多子扩散

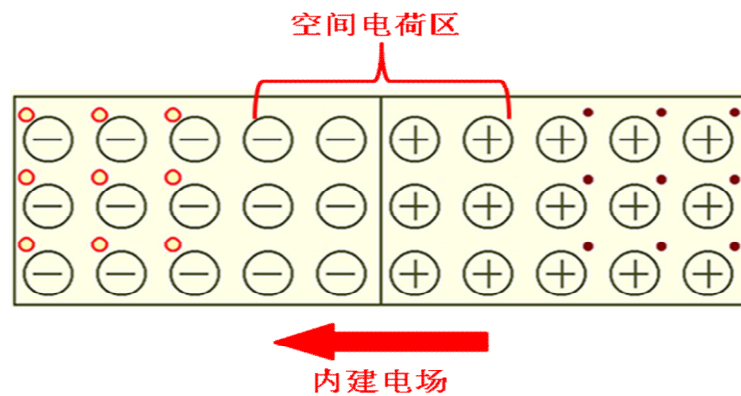
l 空穴由P区向N区扩散

l 电子由N区向P区扩散

l 在交界面处发生复合

l 扩散电流：P区→N区

#### ④ 内建电场形成



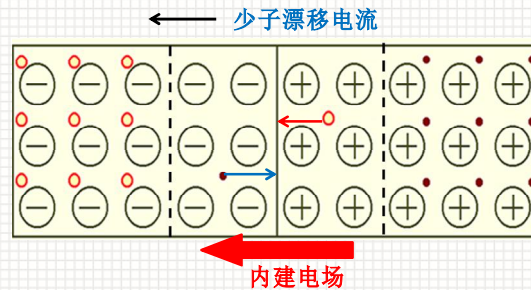
u P区一侧：空穴扩散后，留下负电中心

u N区一侧：电子扩散后，留下正电中心

u 形成空间电荷区，电中性被破坏

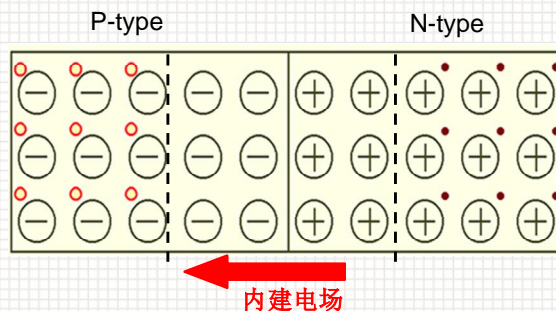
u 形成内建电场：N区指向P区

## 空间电荷区少子漂移



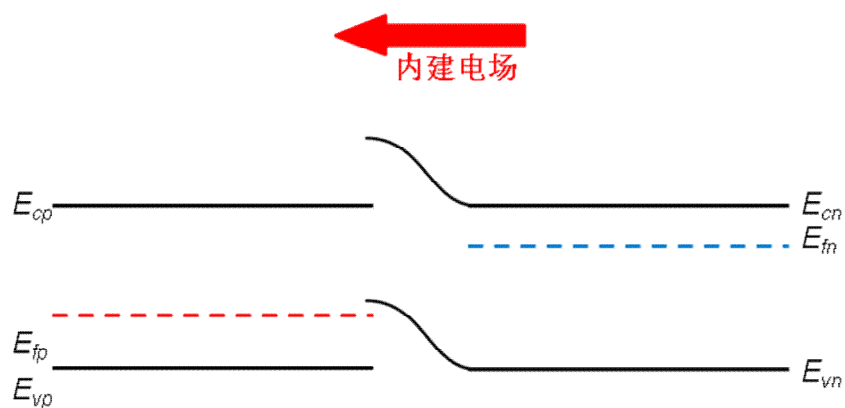
- 在内建电场的作用下：少子漂移
  - P区电子向N区漂移
  - N区空穴向P区漂移
  - 漂移电流：N区→P区
- 多子的扩散运动被抑制

## PN结处于动态平衡



- 扩散和漂移是相互联系，相互矛盾
- 温度一定时：
  - 多子扩散运动逐渐减弱
  - 少子漂移运动逐渐增强
  - 最后两者达到动态平衡
  - 空间电荷区的宽度基本稳定

## PN 结能带图



## 2.2 光生伏特效应的发现（讲授法和实例）

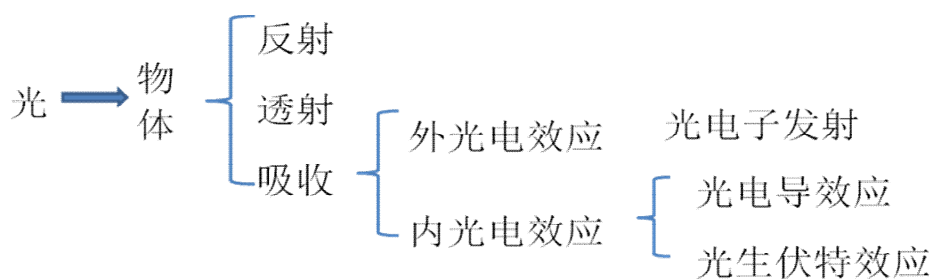
u 1839 年，法国物理学家贝克勒尔发现液体中的光生伏特效应：

l 用两片金属浸入溶液构成的电池，受到阳光照射时会产生额外的电势。

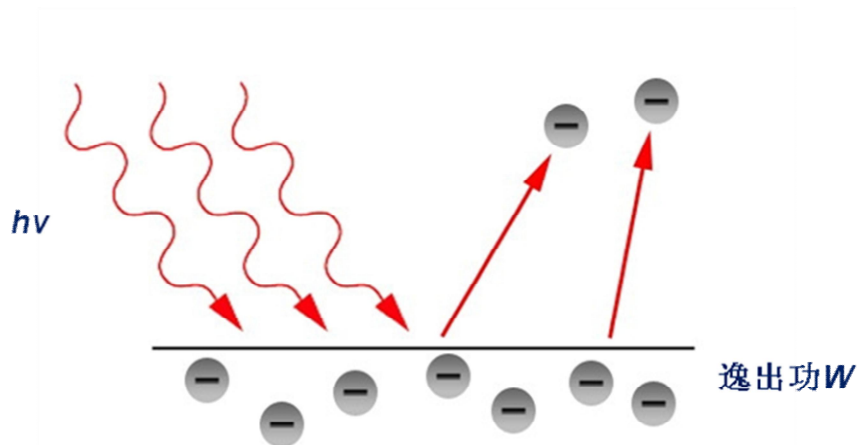
u 1883 年，发现了固体光生伏特效应。

半导体硒和金属构成的 PN 结

### 1. 光与材料的相互作用（讲授法和实例）



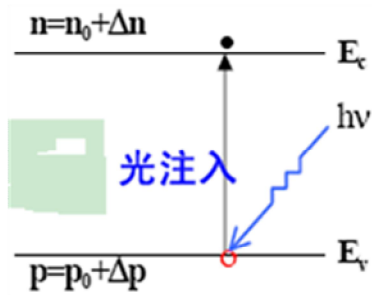
### 2. 外光电效应（光电子发射）（讲授法和实例）



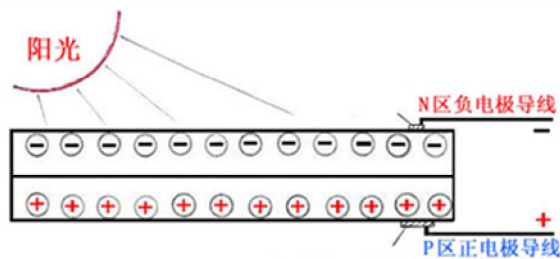
光电子发射基本条件： $h\nu > W$

金属	铯	锌	铜	铂
逸出功/eV	1.9	3.3	4.7	7.9
截止频率 / $10^{14}\text{Hz}$	4.55	8.07	11.36	19.29
所在波段	可见（红）	近紫外	远紫外	远紫外

### 3.内光电效应（讲述法和举例法）

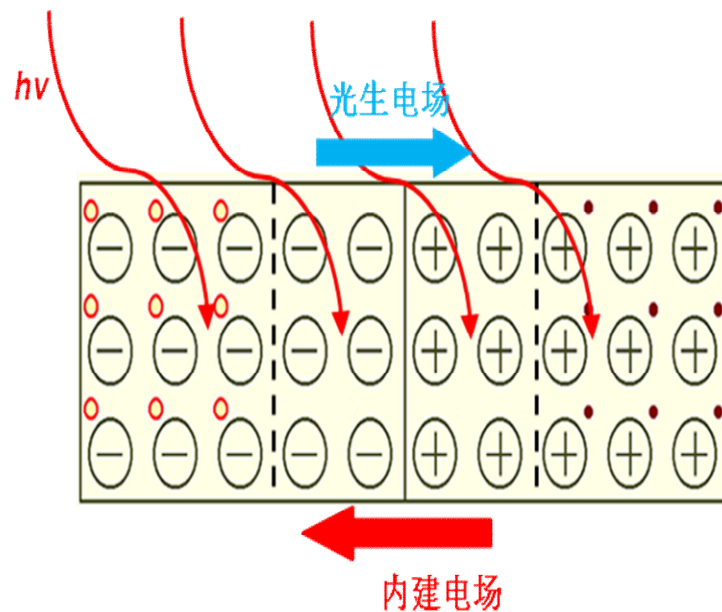


① 产生电子-空穴对  
光电导效应



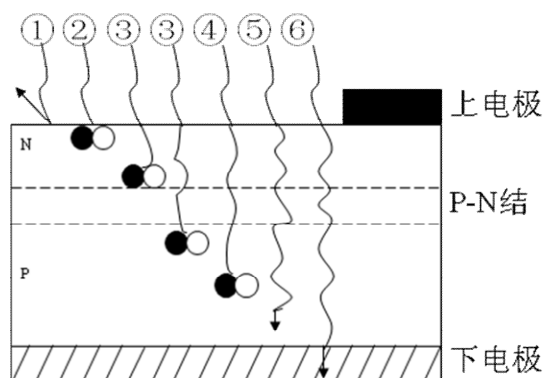
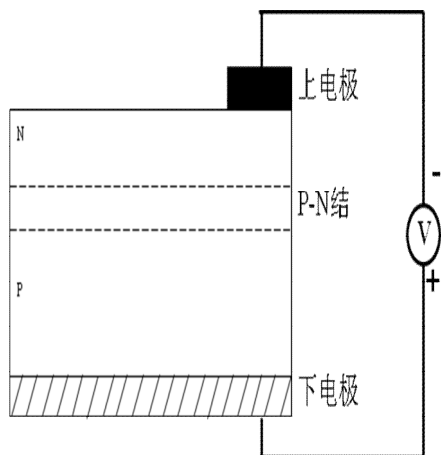
② 将电子-空穴对分开  
光生伏特效应

#### 4. 光生伏特现象（讲授法和实例）



- 光生伏特效应主要是应用在半导体的 PN 结上
- 半导体 PN 结器件在阳光下的光电转换效率最高
- 光电池或太阳电池

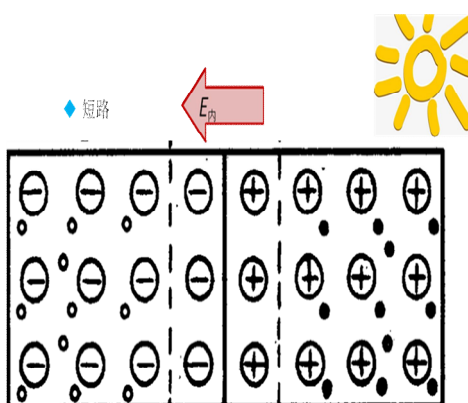
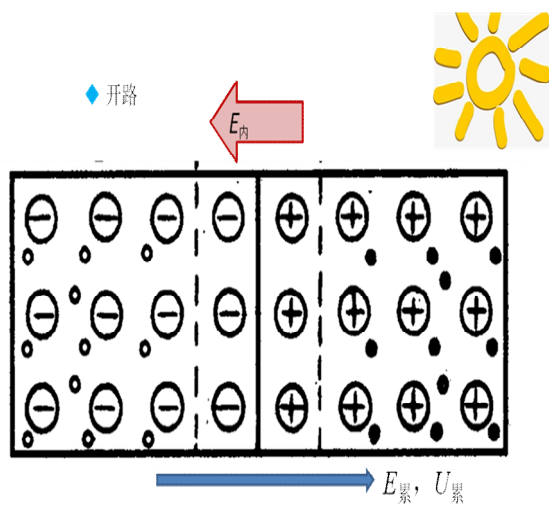
#### 2.3 太阳能电池工作原理（讲授法和实例）



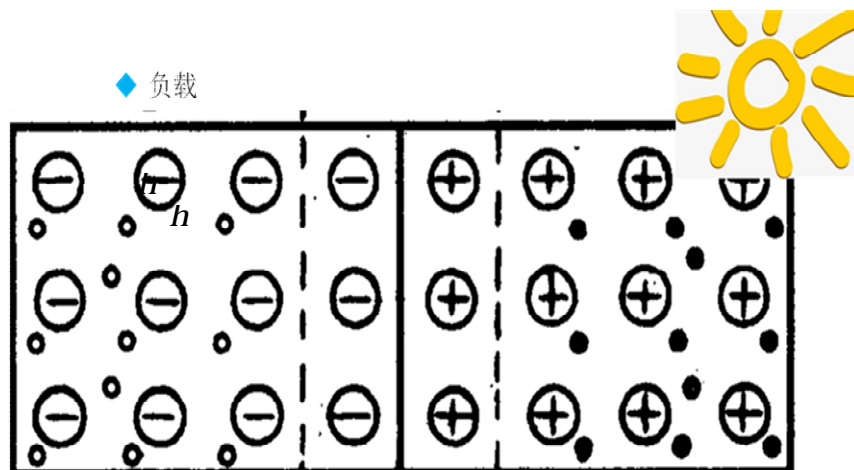
u 基于 PN 结的光生伏特效应

u 光照时，产生电势差

u 光子能量转换为电能

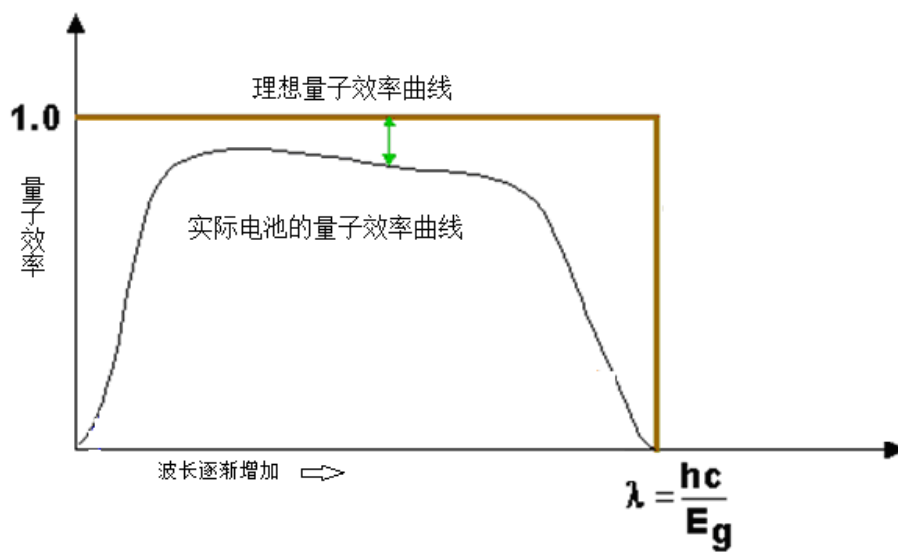






## 2.4 太阳能电池特性（讲授法和实例）

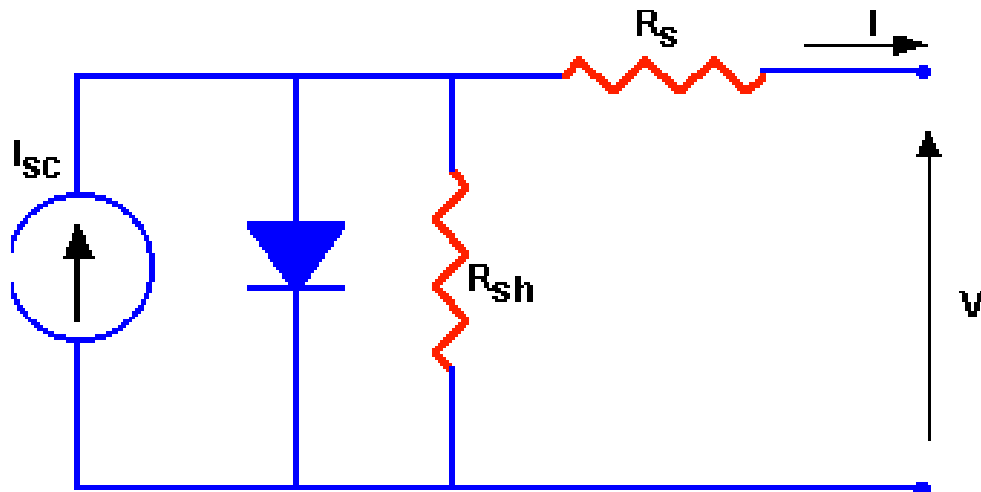
### 1. 量子效率（讲授法和实例）



### 2. 电池的性能参数（讲授法和实例）

- 短路电流  $I_{sc}$ 、开路电压  $U_{oc}$
- 最大功率  $P_m$ ，最佳电流  $I_m$ ，最佳电压  $U_m$
- 填充因子 FF
- 转化效率

- 特征电阻  $R_{CH}$ : 输出功率最大时的输出电阻
- 寄生电阻:
  - 串联电阻  $R_S$ : 影响填充因子, 越小越好
  - 并联电阻  $R_{SH}$ : 消耗电池功率, 越大越好



- 太阳能电池的输出随光照强度的变化
  - 短路电流随光照强度的增大线性增大
  - 开路电压随光照强度的增大指数增大
  - 最大输出功率  $P_{max}$  几乎与照度成比例增加
  - 填充因子 FF 几乎不受照度的影响

## 7.2.4 作业安排

2.1; 2.3; 2.4

## 7.2.5 参考资料

1. 熊绍珍, 朱美芳, 《太阳能电池基础与应用》, 科学出版社, 2009 年
2. 刘恩科等编, 《半导体物理学》, 电子工业出版社, 2011 年
3. 白一鸣等编, 《太阳电池物理基础》, 机械工业出版社, 2014 年

4. 侯海虹等编，《薄膜太阳能电池基础教程》，科学出版社，2016 年

## 7.3 教学单元三

### 7.3.1 教学目标

1. 掌握晶体硅薄膜太阳能电池的原理、结构、主要特性、制备工艺
- 2 掌握微晶硅薄膜太阳能电池的原理、结构、主要特性、制备工艺
- 3 掌握多晶硅薄膜太阳能电池的原理、结构、主要特性、制备工艺
- 4 掌握非晶硅薄膜太阳能电池的原理、结构、主要特性、制备工艺

### 7.3.2 教学内容（含重点、难点）

- （1）各种硅基薄膜材料主要特性
- （2）各种硅基薄膜材料的沉积技术原理
- （3）各种硅基薄膜太阳能电池的主要结构及类型
- （4）各种硅基薄膜材料的组件工艺

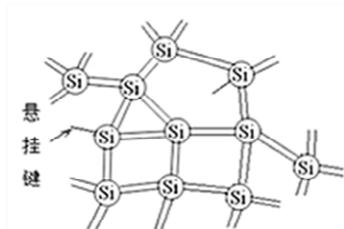
### 7.3.3 教学过程及方法

#### 3.1 非晶硅薄膜太阳能电池（讲述法和举例法）

Ø 金刚石结构：每一个硅原子位于正四面体的顶点，并与另外四个硅原子以共价键紧密结合。

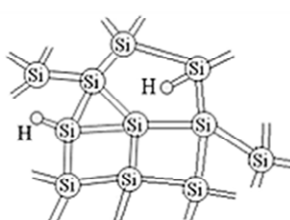
Ø 长程有序：这种结构可以延展得非常庞大，从而形成稳定的晶格结构。

非晶硅薄膜原子排列结构



- 共价键的键长和键角略有变
- 短程有序，长程无序
- 部分原子含有悬键

H化非晶硅薄膜原子排列结构



- 悬挂键影响非晶硅半导体性能
- 引入H原子，与悬挂键结合，形成共价键

## 悬键 密度

非晶硅薄膜悬键密度约为  $10^{21}\text{cm}^{-3}$

氢化非晶硅薄膜悬键密度约为  $10^{15}\text{--}10^{16}\text{cm}^{-3}$

- H 非晶硅薄膜中会以 Si-H 键、 $(\text{SiHHSi})_n$ 、分子氢 ( $\text{H}_2$ ) 等多种键合方式存在，只有 Si-H 键才能饱和 Si 悬键，减少禁带中的悬键密度。

## ■ 氢化非晶薄膜材料主要特性

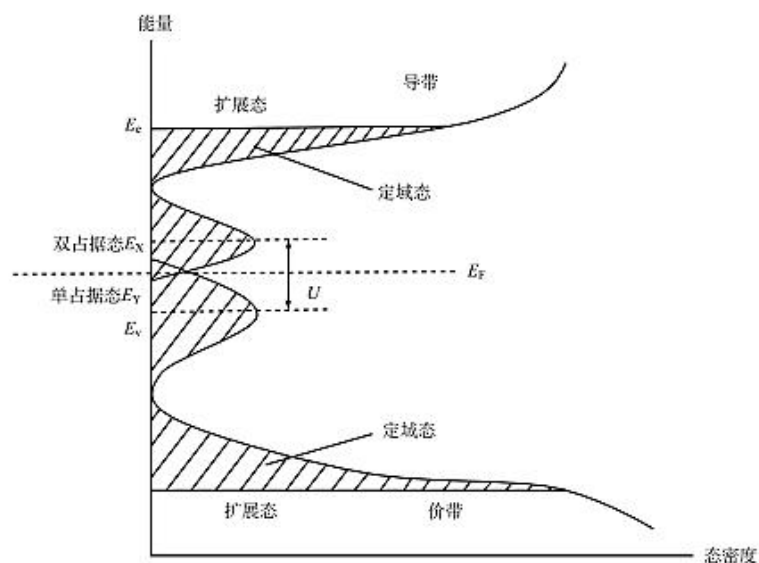
生产耗能少；吸收系数高；适合工业化生产；方便建筑一体化

基片种类不限；受温度影响小；弱光性能好

## 氢化非晶薄膜材料的能带结构

- 长程无序的结构特性导致导带和价带的能态延伸到带隙中，形成“尾态”
- 由悬挂键等形成的缺陷态在导带和价带之间的带隙中间区域形成了连续分布的局域能态

a-Si:H 薄膜材料中存在着连续分布的状态密度，其导带和价带之间并没有严格定义的带隙。

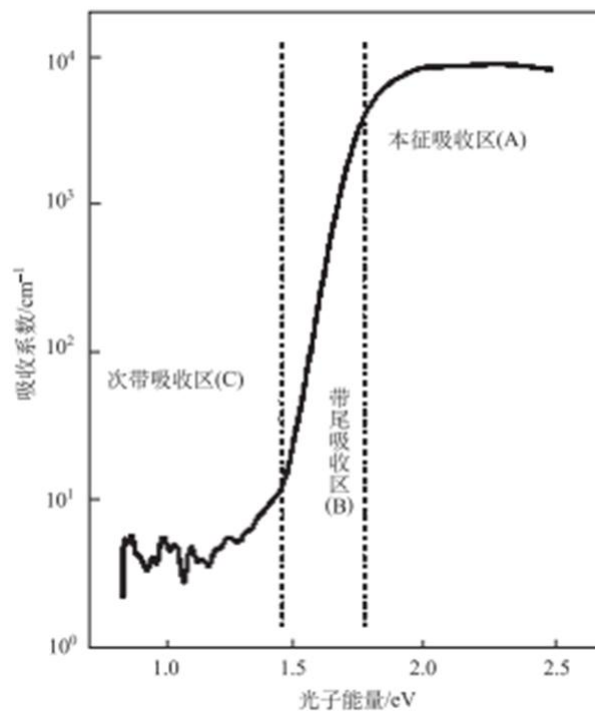


## 氢化非晶薄膜材料的光学特性

□ 一种材料的光学性质，从本质上说是光子与电子相互作用的宏观反映，在此过程中总伴随着电子在不同能量状态之间的跃迁。

∅ 晶态半导体电子的跃迁遵守准动量守恒的选择定则，并且电子跨越禁带跃迁有间接跃迁和直接跃迁。

非晶态半导体由于晶格排列的长程无序性，电子态没有确定的波矢，电子的跃迁不再受动量守恒定律的限制



## 氢化非晶薄膜材料的光致衰减效应

∅ 1977 年，美国 RCA 实验室的 Staebler 和 Wronski（斯特布勒-朗斯基）研究发现：

a-Si:H 薄膜经长时间光照后，其光电导与暗电导随时间持续减小，并趋向于饱和，但经过 150℃ 以上退火处理 1-3h 后，光电导和暗电导又恢复到光照前的状态，这

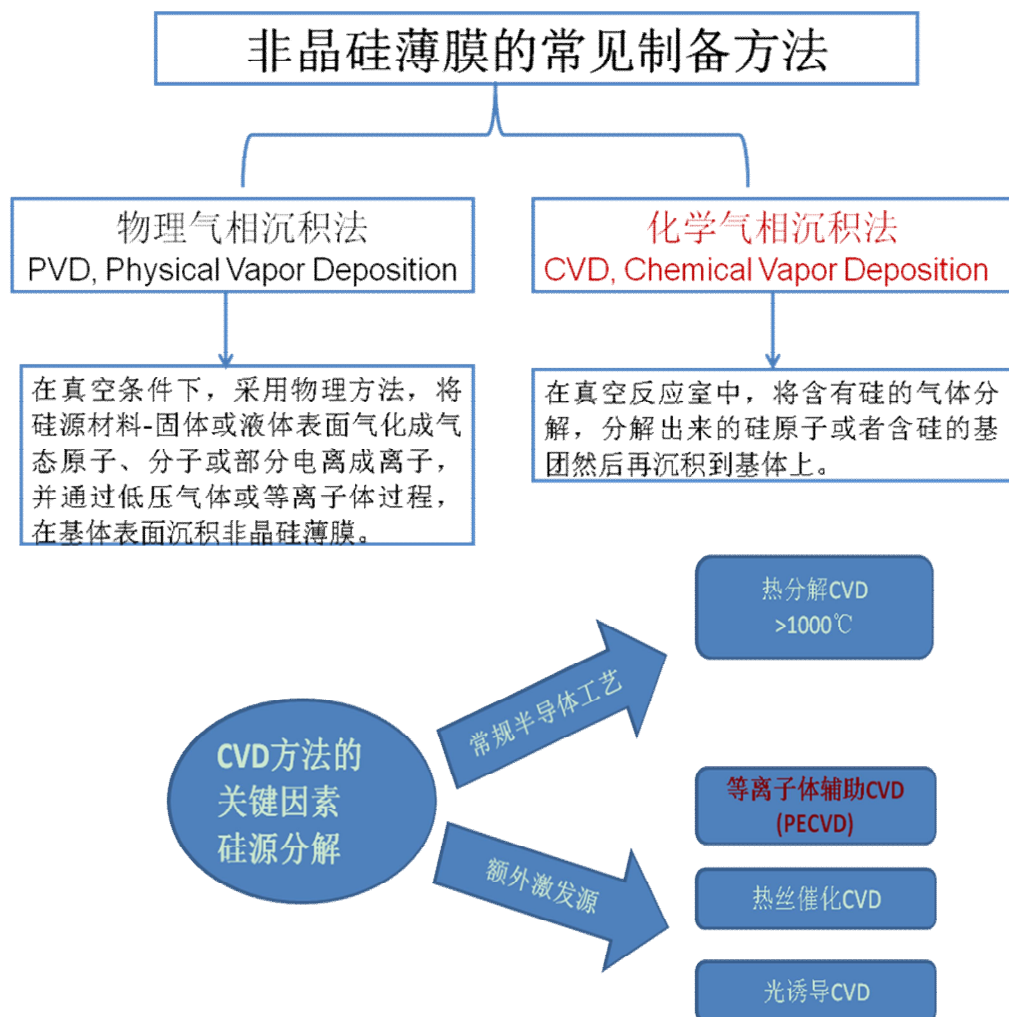
种可逆的光致亚稳变化效应称为 Staebler-Wronski 效应，简称 S-W 效应，又称为光致衰减效应。

Ø S-W 效应是 a-Si:H 薄膜的一种本征的体效应。光照在薄膜材料中产生了亚稳悬键缺陷态，这些缺陷态主要起复合中心的作用，从而导致了薄膜材料光电性质的退化。

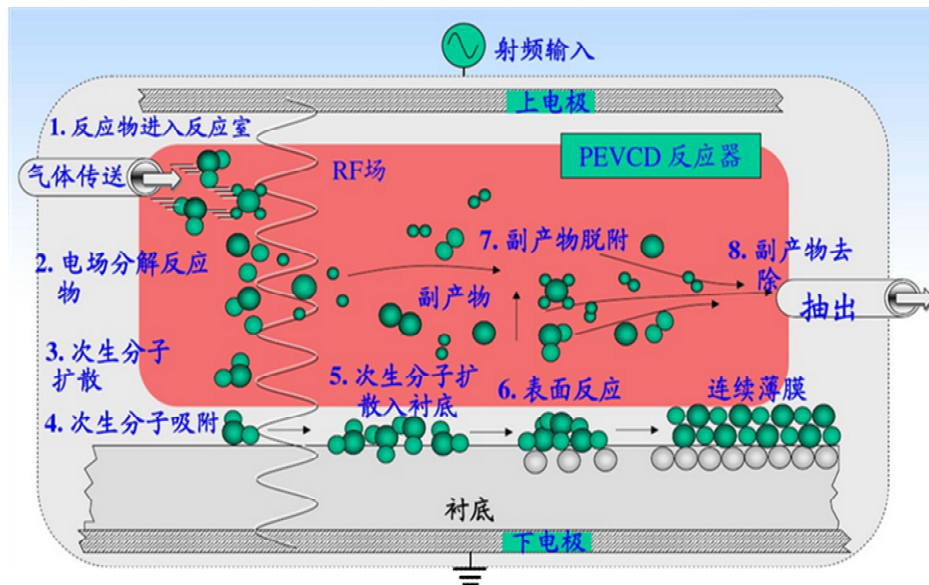
解释 S-W 效应的主要模型

Si—Si 弱键断裂模型、电荷转移模型、氢碰撞模型

非晶硅薄膜的常见制备方法



### ①PECVD 方法制备氢化非晶硅薄膜



PECVD工作原理

- ✓ 常用气体：硅烷  $\text{SiH}_4$ ，乙硅烷  $\text{Si}_2\text{H}_6$
- ✓ n 型掺杂材料：磷烷  $\text{PH}_3$
- ✓ p 型掺杂材料：乙硼烷  $\text{B}_2\text{H}_6$ ，三甲基硼烷  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ，或三氟化硼  $\text{BF}_3$
- ✓ 稀释气体：氢气 ( $\text{H}_2$ )，或惰性气体氦气 ( $\text{He}$ )，氩气 ( $\text{Ar}$ )
- ✓ 研究表明，等离子体中的主要成分为中性的  $\text{SiH}_3$  粒子，因此通常认为这种粒子是生长高质量非晶硅薄膜的前驱物。

#### PECVD 沉积氢化非晶 Si 薄膜的 $\text{SiH}_3$ 粒子生长模型

- Ø 第一个  $\text{SiH}_3$  粒子在 H 覆盖的生长表面上扩散
- Ø 生长表面上的一个 H 原子与  $\text{SiH}_3$  粒子结合成硅烷分子  $\text{SiH}_4$ ，随后留下一个 Si 的悬空键
- Ø 另一个扩散来的  $\text{SiH}_3$  粒子在此 Si 空键位置上形成一个新的 Si - Si 键合

需要：形成足够多、活性高的  $\text{SiH}_3$

## PECVD 方法中等离子体的作用优点

- U 将反应物中的气体分子激活成活性离子，降低反应所需的温度；
- U 加速反应物在基片表面的或表面迁移，提高成膜速率；
- U 对基体及膜层表面具有溅射清洗作用，增强薄膜和基底间的附着力；
- U 薄膜厚度均匀。

## DC-PECVD、RF-PECVD、VHF-PECVD 、MW-PECVD

### ② 光诱导化学气相沉积(PICVD)

Ø 利用光子能量来分解反应气体分子。被分解的分子形成电子和正离子，以及各种中性粒子，这些离子和粒子扩散到衬底表面沉积成薄膜材料

Ø 常用紫外线激励光源为水银灯，反应气体为乙硅烷 ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )

优点:由于反应过程中不存在电场，正离子不会被加速获得高能量，所以不会对基片及薄膜造成轰击损伤，因此利用此方法沉积的薄膜中缺陷态密度较低。

不足:存在水银的污染问题；反应速度太慢，不适合大规模化生产。

### ③ 热丝化学气相沉积(HWCVD)

Ø 在真空反应室中安装热丝，当气体分子碰到热丝时被热分解，热分解产生的粒子通过扩散而沉积到衬底表面。

Ø 常用加热丝：钨丝 (W)，钽丝 (Ta)

Ø 常用气体：硅烷 ( $\text{SiH}_4$ )

Ø 热丝加热温度：1800-2000℃



## 沉积非晶硅薄膜过程

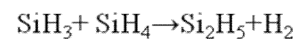
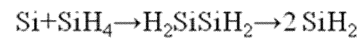
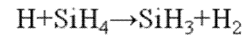
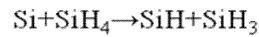
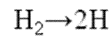
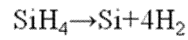
- 反应气体在热丝处的分解



- 反应基元向衬底的输运



- 反应基元在衬底表面的吸附生长



Si原子表面扩散能力小，不利于成核和晶化，容易生长成非晶相；SiH<sub>3</sub>表面扩散能力较强，有利于成核和晶化；SiH<sub>2</sub>表面扩散能力小，但容易与近邻的SiH<sub>2</sub>凝聚而有利于网络的弛豫。

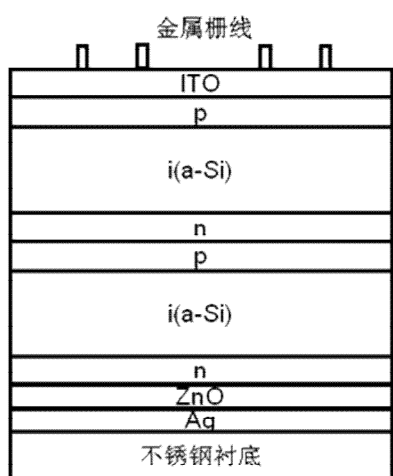
### 优势

- 沉积速率高
- 不存在高能粒子轰击和损害薄膜
- 可实现大面积生长
- 所制备的非晶硅薄膜在光致衰减效应方面较稳定

### 不足

- 加热丝容易老化，寿命较短
- 加热丝可能对所沉积的薄膜产生污染
- 大面积沉积时薄膜材料均匀性不容易控制

## 结构



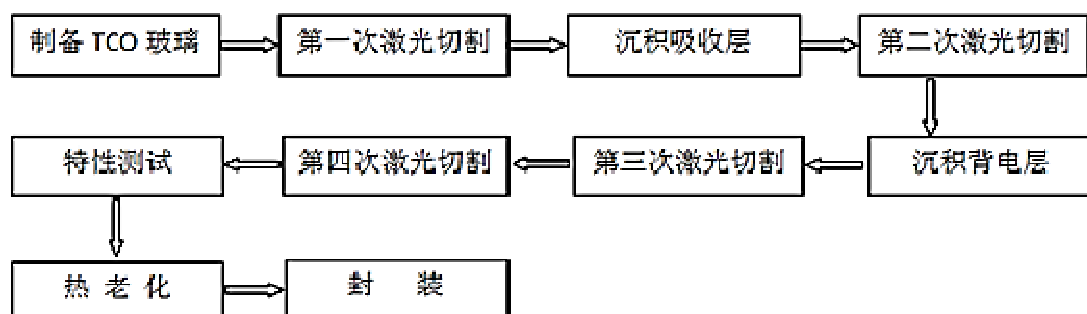
a-Si/a-Si双结叠层非晶硅薄膜太阳能电池结构示意图

## ● a-Si/a-Si双结叠层电池

- 最简单，且目前大规模生产中被广泛采用。
- 通过调整顶电池和底电池中本征层的沉积参数可以使其禁带宽度有所不同，但禁带宽度可调整的范围很小。（顶电池，低温沉积，氢含量高，禁带较宽；底电池，高温沉积，氢含量低，禁带较小）
- 底电池的本征层要比顶电池的本征层厚得多。
- 缺点：转换效率相对较低（10%左右）

### I a-Si/a-SiGe 双结叠层电池/

## 非晶硅薄膜太阳能电池组件工艺



### I 玻璃衬底上沉积 TCO



### I

### I 第一次激光切割



I 沉积吸收层



I 第二次激光切割



I 沉积背电极



I 第三次激光器切割



## I 第四次激光器切割



### 3.2 外延晶体硅薄膜太阳能电池（讲述法和举例法）

#### ■ 外延外延晶体硅薄膜太阳能电池的发展背景

硅材料在成本中所占比例最大

晶体硅  
太阳能电池成本

电池组件费用

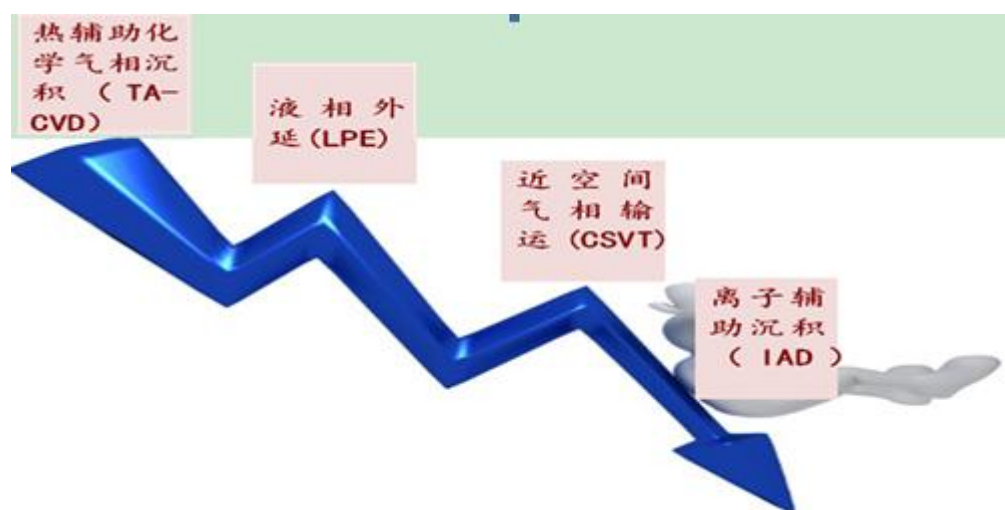
组件的支持与架设费用

土地与场地费用

生产设备费用

硅材料费用（60%-80%）

#### ① 外延晶体硅薄膜材料制备方法



■ **热辅助化学气相沉积 (TA-CVD)** ;又名快速热化学气相沉积 (Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition, RT-CVD)

特点：以极快的速度进行加热和降温

原理：硅前驱物和掺杂气体在加热的硅片表面上发生热辅助的非均匀分解

欧洲、日本、法国等广泛用于制备晶体硅薄膜太阳能电池

反应腔类型：分批式系统和单一晶片系统

■ **液相外延 (Liquid Phase Epitaxy, LPE)**

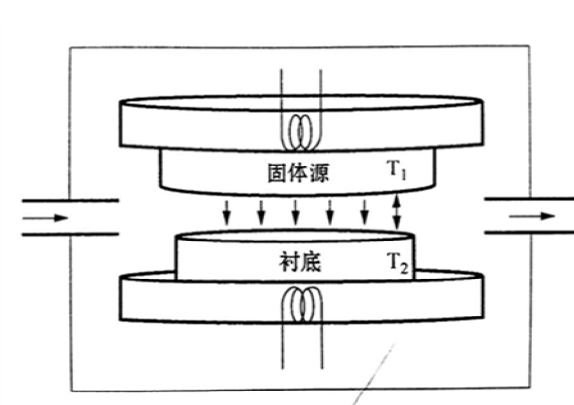
原理：将 Si 溶入 Sn、In、Cu 或 Al 等金属溶体达到饱和，然后缓慢冷却，达到一定程度时，金属溶液达到过饱和，晶体 Si 层通过非均匀的成核从金属熔体沉积到衬底。

典型温度：700-900℃

生长速率：1  $\mu\text{m}/\text{min}$  数量级

优势：生长系统接近于热平衡状态；熔体中的 Si 原子具有较大的扩散系数。这两个因素有助于改善薄膜的结晶质量。

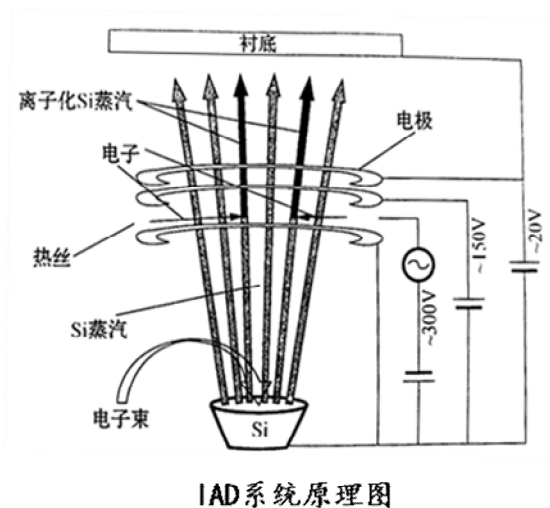
■ **近空间气相输运 (Close Space Vapor Transport, CSVT)**



CSVT沉积晶体硅薄膜原理图

- Si由固体源向衬底输运
- Si输运的驱动力来自于固体源和衬底之间的温度差
- 固体源和衬底之间较小的间距形成了较大的输运效率，将腔壁上的Si损失降低到最小
- 衬底为高掺杂的单晶硅或多晶硅

- Ø 实验室通常采用常压碘气相输运
- Ø 衬底温度 650-850°C
- Ø 固体源温度 1300°C
- Ø 沉积速率可达 1-3  $\mu\text{m}/\text{min}$ ，且对衬底温度不敏感
- 离子辅助沉积 (Ion Assisted Deposition, IAD)



- 在电子束蒸发或沉积的同时，用一定能量、种类、流强的离子束轰击薄膜材料表面以提高薄膜质量的方法
- 基于电子枪蒸发和Si的部分离子化
- 外加电场会加速Si离子向衬底的运动，典型加速电压：**20V**
- 加速离子提供的能量增加了表面吸附原子的迁移率，可实现高沉积速率 ( $< 450^\circ\text{C}$ ,  $0.5\mu\text{m}/\text{min}$ )

### 外延层光吸收增强技术

- 绒面衬底上的外延生长
- 硅锗合金
- 量子点太阳能电池
- 掩埋背反射镜

## 适合大规模生产的外延晶体硅薄膜沉积技术

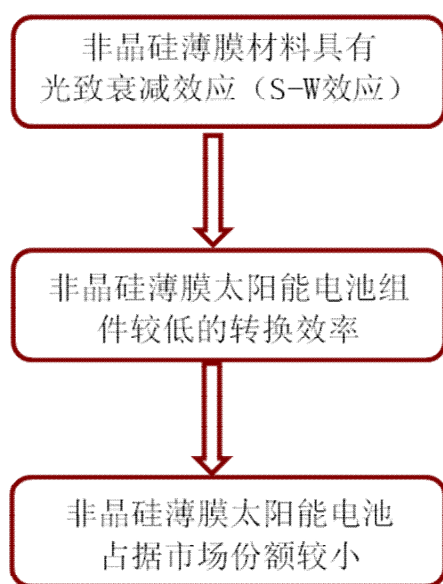


## 适合大规模生产的 化学气相沉积 CVD

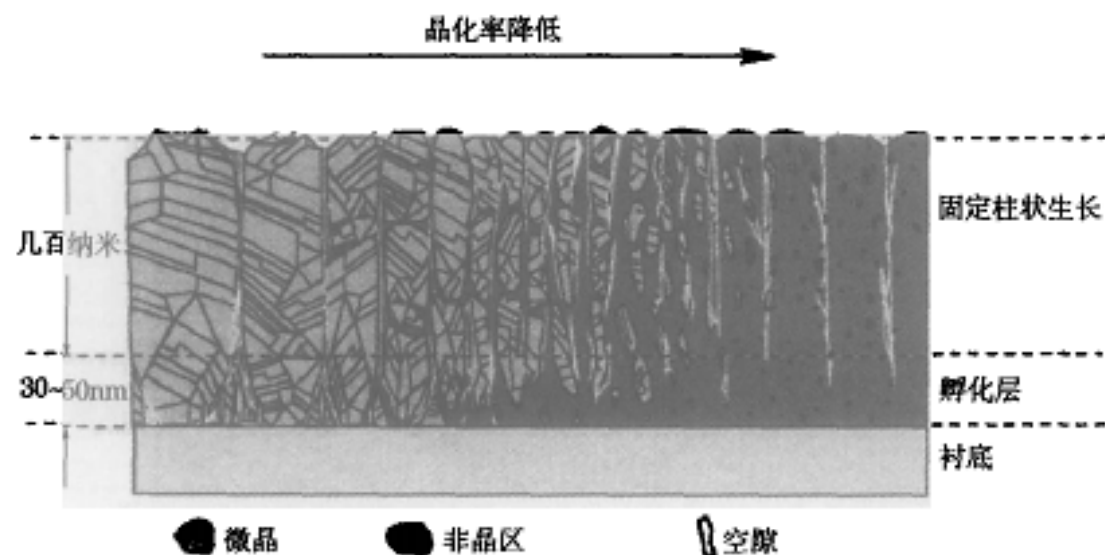
- 连续化学气相沉积
- 对流辅助化学气相沉积
- 分批式外延反应腔

### 3.3 微晶硅薄膜太阳能电池（讲述法和举例法）

#### 1. 为何研究微晶硅？



- **微晶硅**全称氢化微晶硅（ $\mu\text{c-Si:H}$ ），通常简称微晶硅（ $\mu\text{c-Si}$ ）。近年来，国际上有将微晶硅称为“纳米晶硅（nc-Si）”的趋向，二者之间没有严格的区别。
- 微晶硅  $\mu\text{c-Si:H}$  是一种相对复杂的材料，其微结构是氢化非晶硅包裹的微晶硅基团，而微晶硅基团是由晶粒尺寸更小的纳米晶硅组成。这也是微晶硅有时被称为“纳米晶硅（nc-Si）”的原因。
- 微晶硅包含几个到几十个纳米的柱状晶粒、晶界和非晶相，甚至还有微孔。



微晶硅薄膜的晶化率随着沉积条件的变化而变化。

- ü 从左至右，从高晶化率区到非晶区的过渡中柱状晶粒逐渐减小
- ü 晶粒间包含的非晶相越来越多，并阻碍了侧面方向柱状晶粒的生长。

## 2. 微晶硅与非晶硅区别（讲述法和举例法）

- 微晶硅比非晶硅具有更好的结构有序性，用微晶硅薄膜制备的太阳能电池几乎没有光致衰减效应。



- 由于微晶硅的晶体特性，其在可见光波段的吸收系数比非晶硅的低，所以微晶硅薄膜太阳能电池需要比较厚的吸收层（至少  $1\mu\text{m}$ ），而非晶硅薄膜太阳能电池的典型厚度为  $0.3\mu\text{m}$ 。

- 微晶硅带隙接近单晶硅，室温下  $1.1\text{eV}$ ，而非晶硅的带隙高得多，接近  $1.75\text{eV}$ 。

### 3. 微晶硅薄膜材料结构分析方法（讲述法和举例法）

- X 射线衍射（XRD）

- 拉曼光谱（Raman）

微晶硅的拉曼散射光谱与非晶硅的相似，主要不同在于微晶硅具有两相结构，其 TO 模中包含了三个分量：非晶峰（ $480\text{-}490\text{ cm}^{-1}$ ），晶相峰（ $510\text{-}520\text{ cm}^{-1}$ ），中间峰（ $500\text{-}505\text{ cm}^{-1}$ ）。

- 红外吸收光谱

- 原子力显微镜（AFM）

### 4. 微晶硅薄膜材料沉积技术（讲述法和举例法）

- 1968 年 Veper 和 Marecek 发现通过化学输运技术可以低温合成微晶硅薄膜, 当时温度约为  $600^{\circ}\text{C}$ 。

- 1979 年, 日本人采用等离子体增强化学气相沉积技术, 通过加入氢气制备出了掺杂微晶硅, 人们才逐步开展微晶硅材料及其在太阳能电池中的应用研究。

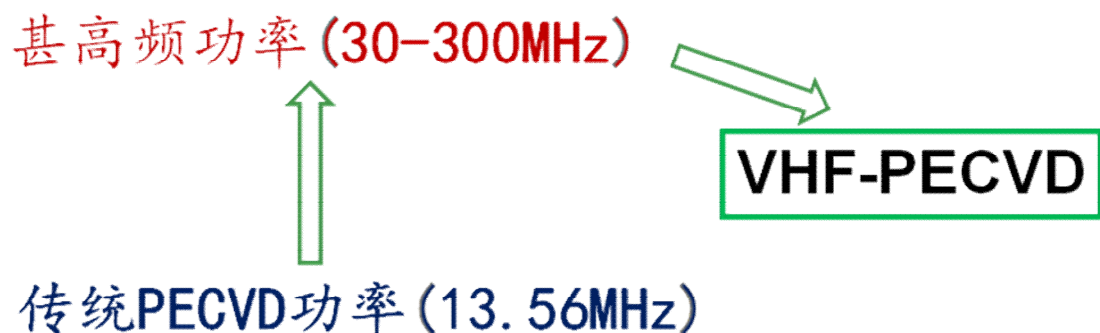
- 1987 年 Hotoir 等首次将掺杂微晶硅薄膜应用到 p-i-n 太阳能电池中, 取得了重大突破。而本征微晶硅具有高缺陷、易氧化等特性，所以制备器件质量级的材料比较困难。

- 1990 年, Wang 等采用远程控制化学气相沉积技术首次将本征微晶硅薄膜应用到太阳能电池中。

- 1994 年, 瑞士纽沙泰尔大学研究团队采用甚高频等离子体化学气相沉积 (VHF-PECVD) 技术和微量硼掺杂的方法制备出转换效率大于 7% 的单结微晶硅 p-i-n 电池掀起了微晶硅太阳能电池的研究热潮。
- 1996 年 Rath 等同首次采用热丝 (HW-CVD) 技术也制备出了器件质量级的微晶硅薄膜。
- 2005 年, Y. Mi a 等使用在 VHF-PECVD 制作的太阳能电池中插入 HW-CVD 制备的本征 P/I 界面缓冲层的方法获得了 10.3% 的转换效率。

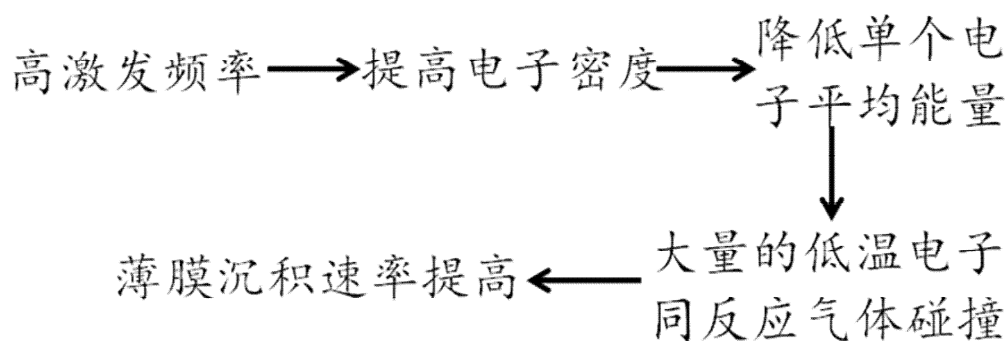
制备技术主要有:

① 超高频等离子体增强化学气相沉积 (VHF-PECVD)

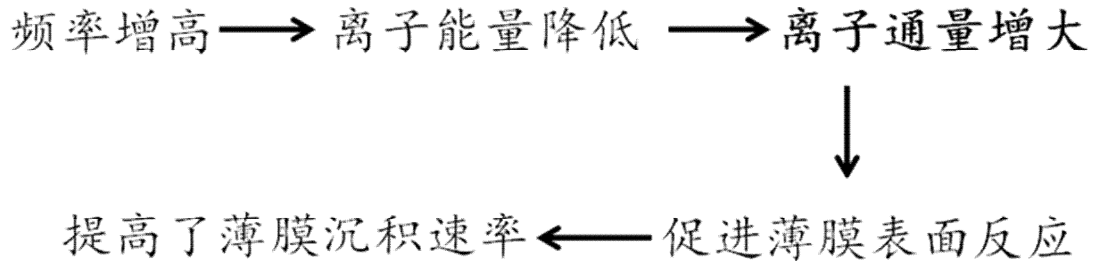


为什么 VHF-PECVD 可提高薄膜沉积速率

观点 1



## 观点 2



## VHF-PECVD技术优点

- 😊 等离子体中离子能量降低，可减轻对薄膜表面的轰击；
- 😊 薄膜沉积速率增加；
- 😊 薄膜晶粒尺寸增大，晶粒内部及晶粒之间无序程度降低；
- 😊 低温沉积，可供选择的（廉价）衬底种类增多；
- 😊 减少了薄膜污染的问题；
- 😊 增强了氢分解，加强了晶粒间界的钝化，提高薄膜质量；

## ②高压耗尽射频等离子体增强化学气相沉积（HPD+RF-PECVD）

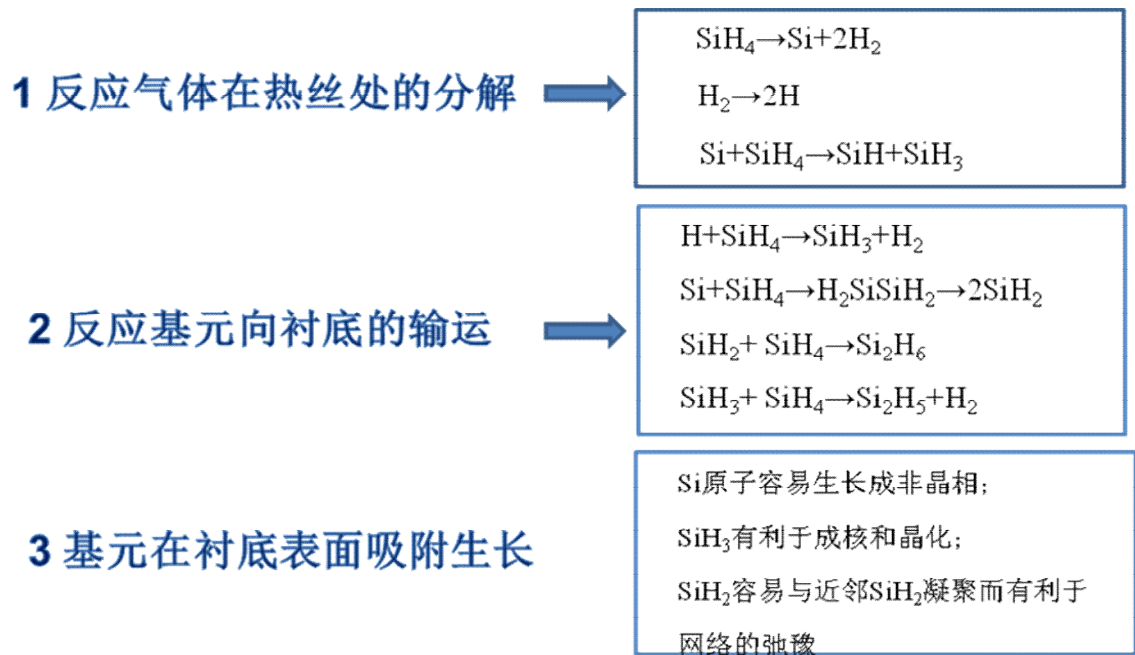
优点：

- 防止高能粒子对薄膜表面的破坏；
- 可使硅烷耗尽，抑制硅烷对原子氢的消耗，故能够提供足够高密度的原子态氢，从而大大降低薄膜缺陷态密度。

缺点：

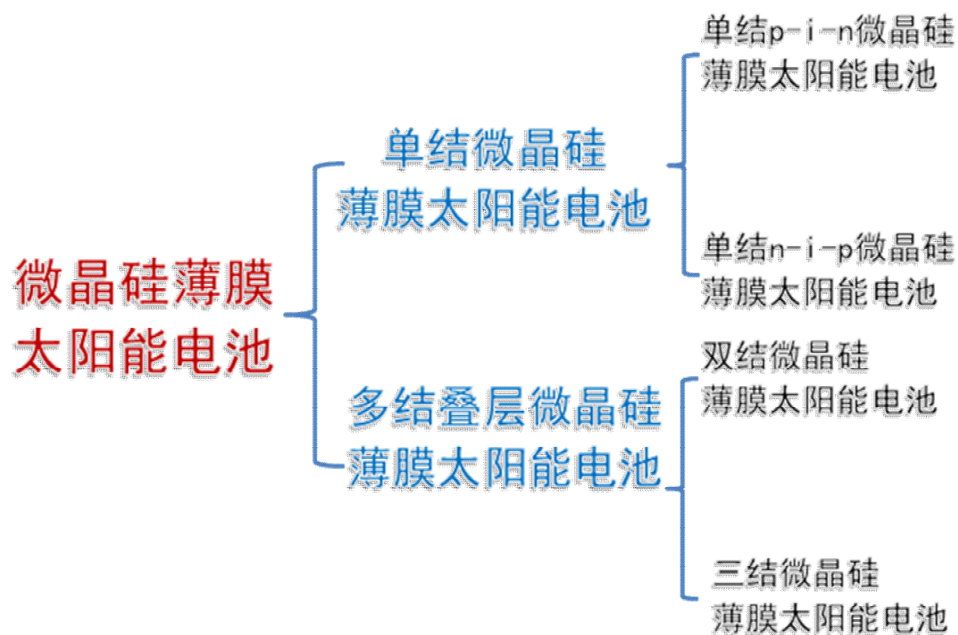
- 反应时真空腔中会形成大量粉尘，导致薄膜出现许多微空洞；
- 需要消耗大量的原材料，尤其是氢，成本偏高；
- 需要高的激发功率，耗能高

### ③热丝化学气相沉积 (HW-CVD)



- 优点：沉积速率高；薄膜晶化率高；晶粒尺寸大
- 缺点：热丝寿命短；有污染；薄膜缺陷态密度高

### 5. 微晶硅薄膜太阳能电池的类型及结构（讲述法和举例法）

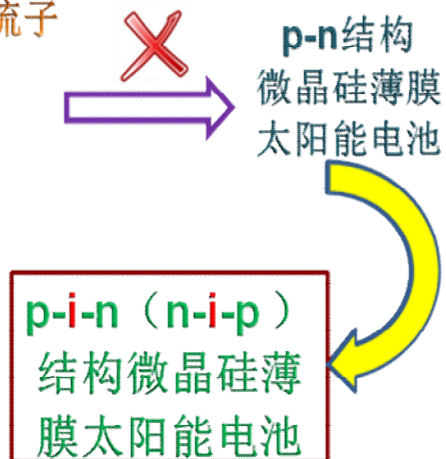


6. 单结微晶硅薄膜太阳能电池基本原理（讲述法和举例法）

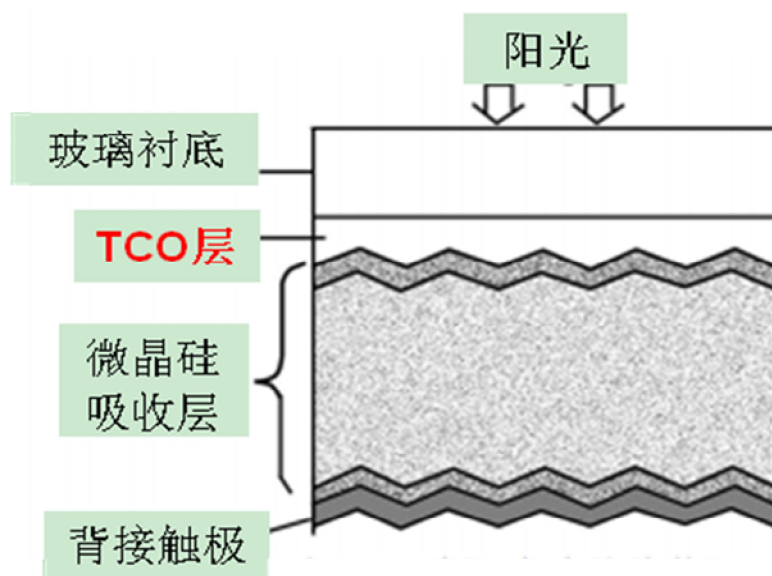
**p-n结构太阳能电池利用扩散收集光生载流子**

微晶硅材料中少数载流子扩散长度 $<1\mu\text{m}$ ,  
(掺杂层中的扩散长度可能更短)

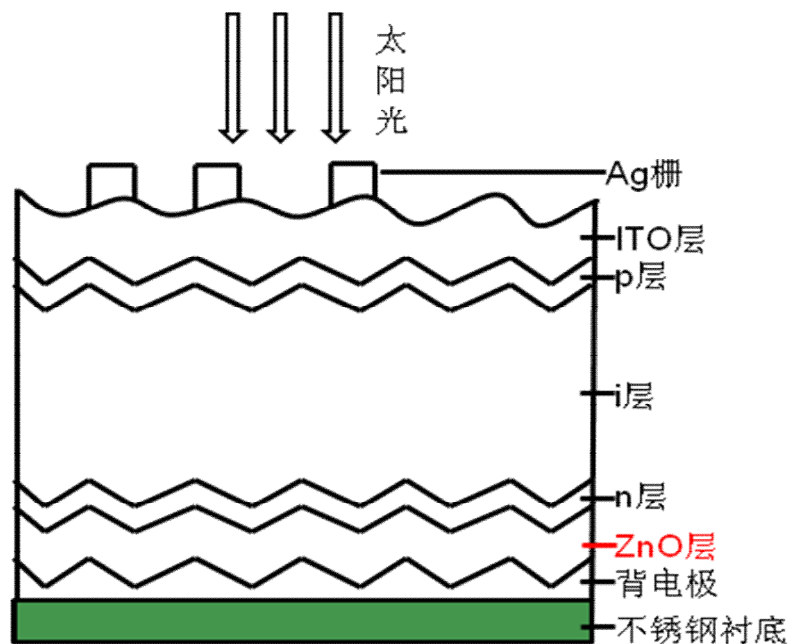
光生载流子的收集依赖于电场作用下的  
漂移运动→这种漂移运动克服了微晶硅  
材料内电子的扩散长度小带来的限制→  
大大提高了载流子的收集效率



①单结 p-i-n 结构微晶硅薄膜太阳能电池



② 单结 n-i-p 结构微晶硅薄膜太阳能电池



#### 7. 多结叠层微晶硅薄膜太阳能电池（讲述法和举例法）

- 组合不同带隙材料可以更有效地利用入射光
- 可以获得更高的开路电压，而更低的电流密度会减小串联电阻的问题
- 使用更薄的氢化非晶硅顶电池，能够减小光致衰减效应

#### Ø 非晶硅/非晶硅锗叠层薄膜太阳能电池发展所面临问题

- 制备高质量且带隙小于 1.5eV 的器件级非晶硅锗本征层很难实现
- 锗烷源气体成本相对较高

#### Ø 微晶硅薄膜太阳能电池长波响应和稳定性比非晶硅锗薄膜太阳能电池的好

#### Ø 微晶硅具有与单晶硅 1.1eV 接近的禁带宽度，是较理想的底电池本征层

微晶硅底电池短路电流较高 ( $27-29\text{mA}/\text{cm}^2$ )



非晶硅顶电池短路电流必须提高 ( $13-14\text{mA}/\text{cm}^2$ )



对非晶硅顶电池本征层的厚度控制要求提高



- 顶电池填充因子下降，直接影响叠层电池转换效率
- 厚的本征层引起其内建电场强度降低，导致载流子收集困难，影响叠层电池性能

微晶硅三结叠层薄膜太阳能电池

- Ø 非晶硅/非晶硅锗/微晶硅三结叠层薄膜太阳能电池
- Ø 非晶硅/微晶硅/微晶硅三结叠层薄膜太阳能电池
- Ø 非晶硅/非晶硅/微晶硅三结叠层薄膜太阳能电池

### 3.4 多晶硅薄膜太阳能电池（讲述法和举例法）

#### 1. 多晶硅薄膜的制备方法

##### ➤ 直接制备法

利用相应的薄膜沉积技术，在一定的衬底材料上直接制备得到多晶硅薄膜。

##### ➤ 间接制备法

先制备得到非晶硅薄膜，再通过不同的晶化技术，使其晶化为多晶硅薄膜。



直接制备法：利用相应薄膜沉积技术，在一定的衬底材料上直接制备得到多晶硅薄膜。

#### Ø 液相外延（LPE）法

#### Ø 化学气相沉积（CVD）法

- 等离子增强化学气相沉积（PECVD）法
- 低压化学气相沉积（LPCVD）
- 热丝化学气相沉积（HWCVD）

#### ① 液相外延（LPE）法

**LPE 原理：**将溶质在一定温度下熔融在母液中，直至达到饱和，然后降温，溶质析出，沉积在衬底上。

**LPE 法制备多晶硅薄膜：**首先在高温条件下将硅熔融在 Cu、Al、In 等母液里，达到饱和，然后将衬底浸入合金熔液中，最后降低温度，使硅在合金熔液中处于过饱和状态，作为第二相析出在衬底上，形成多晶硅薄膜。合金熔液温度一般为 800-1000℃。

#### LPE 法优点

- 可以生长高品质外延层

外延层在近热平衡的条件下生长,生长出的材料具有很低的缺陷密度和晶界复合活性,迁移率仅比同等掺杂水平的体材料的迁移率略低。

- 通过控制生长条件可以使所制备的多晶硅具有制作太阳能电池所需的起减反作用的绒面结构
- 生长和掺杂可同时进行
- 可利用掩膜进行选区外延生长，实现精确控制

#### LPE 法不足

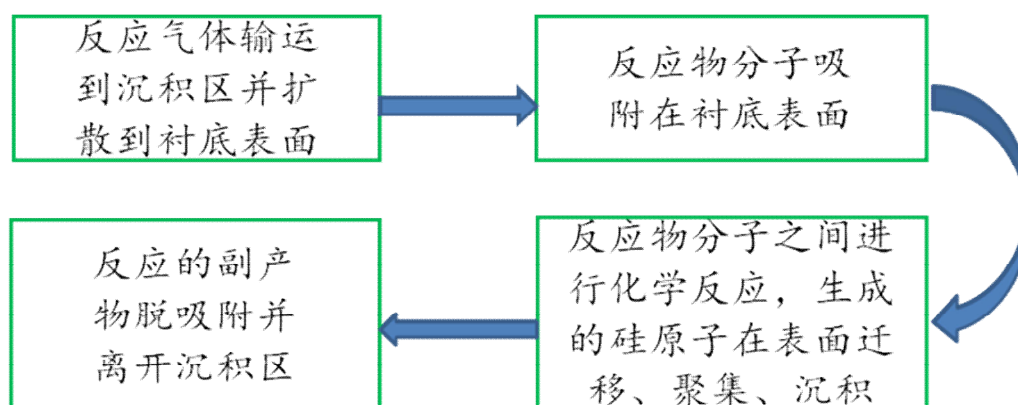
- 生产速率较低，不适于大规模工业化生产。



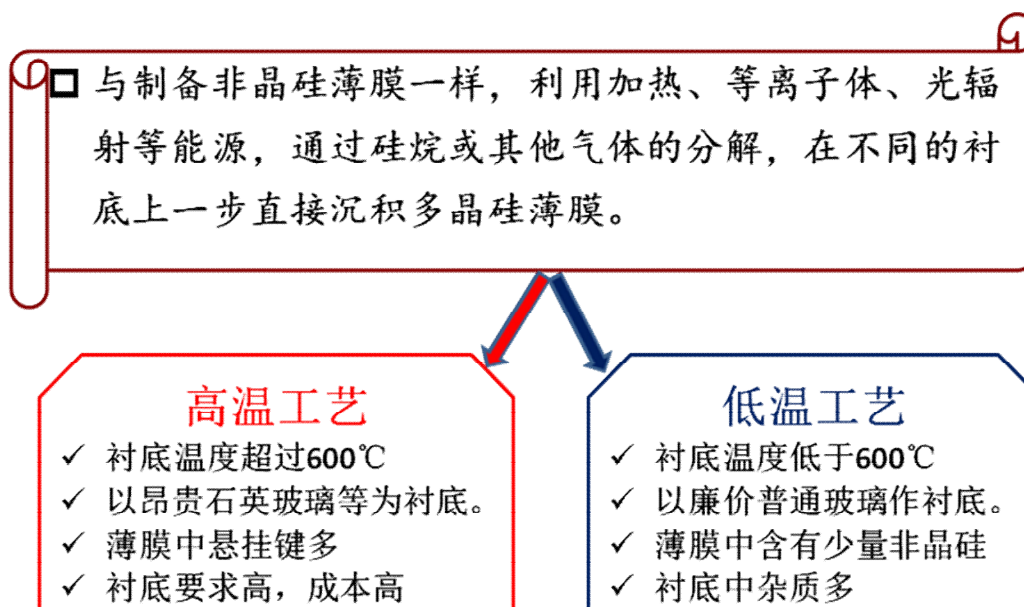
## ②化学气相沉积（CVD）法

真空条件下，将  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiHCl}_3$  等和  $\text{H}_2$  的混合气体在一定的压力、温度、气体配比等条件下分解，然后再加热（300-1200℃），在衬底上沉积得到多晶硅薄膜，为制备多晶硅薄膜最常用的方法。

### 多晶硅薄膜生长过程



### Ø CVD 制备多晶硅薄膜的主要途径 1



### Ø CVD 制备多晶硅薄膜的主要途径 2

利用化学气相沉积首先制备非晶硅薄膜，然后利用其亚稳态的特性，通过不同的热处理技术，将非晶硅转化成多晶硅薄膜，又称为两步工艺法。

### 化学气相沉积（CVD）法

#### p 等离子增强化学气相沉积（PECVD）

- Ø 通常以  $\text{SiH}_4$  和  $\text{H}_2$  的混合气体作为气源，稀释  $\text{H}_2$  气体的浓度可以调整。 $\text{H}_2$  浓度增加到 90%-99% 时，就可制备得到多晶硅薄膜
- Ø 如果利用纯  $\text{SiH}_4$  气体或低浓度  $\text{H}_2$  稀释的  $\text{SiH}_4$  作为气体源，则只能得到非晶硅薄膜
- Ø 多晶硅薄膜在 PECVD 方法中的生长机理与非晶硅几乎相同
- Ø 制备温度 100-400°C，晶粒约  $10^{-7}\text{m}$  数量级

研究发现，PECVD 法制备多晶硅薄膜时存在三种生长情况：

- ① 在高  $\text{H}_2$  浓度稀释的情况下，多晶硅晶粒呈柱状生长，生长速率较高
- ② 近非晶硅生长情况，晶粒呈柱状或树枝状生长，但尺寸很小，晶粒之间有非晶硅
- ③ 非晶硅生长情况，只有细小的微晶硅颗粒镶嵌在非晶硅薄膜之中

其中②中的多晶硅薄膜所制备的太阳能电池效率最高，可能原因为，晶粒之间的非晶硅钝化了晶粒的晶界悬挂键。

#### p 低压化学气相沉积（LPCVD）

通常利用硅烷（或乙烷）作为源气体，在低压条件下热分解气体源，从而直接在衬底上沉积得到多晶硅薄膜。

典型工艺参数

- ü 反应室压力 10-30Pa
- ü 沉积温度 580-630°C

ü 相应薄膜生长速率为 5-10nm/min

不足之处

ü LPCVD 法只会在与气体接触的温度较高的表面上沉积薄膜在温度较低的接触面上不会沉积,因此在衬底选择方面受到限制。例如普通玻璃的软化温度处于 500-600℃,不能被选作 LPCVD 制备多晶硅薄膜的衬底,而必须使用更昂贵的石英玻璃作为衬底。

p 热丝化学气相沉积 (HWCVD)

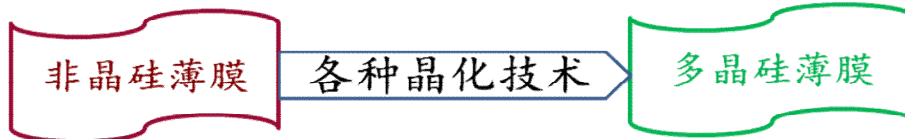
### ➤ 直接制备法

利用相关薄膜沉积技术,在一定的衬底材料上直接制备得到多晶硅薄膜。

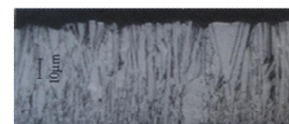
### ➤ 间接制备法

先制备得到非晶硅薄膜,再通过不同的晶化技术,使其晶化为多晶硅薄膜。

## 间接制备法



- 固相晶化 (SPC) 法
- 化学气相沉积 (CVD) 法
- 金属诱导固相晶化 (MIC) 法
- 快速热退火晶化 (RTP) 法
- 激光晶化法



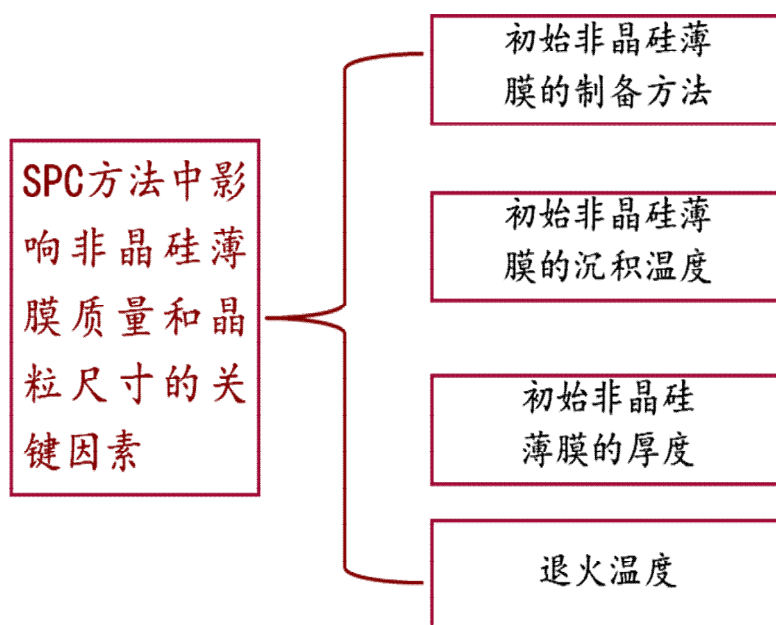
晶化前的多晶硅SEM图



晶化后的多晶硅SEM图

### ① 固相晶化（SPC）法

在一定的保护气氛中，对用 CVD 等方法在较温度下(<600℃) 所沉积的固态非晶硅薄膜进行常规热处理（温度 600℃ 以上，时间约为 10-100h），使非晶硅薄膜的硅原子被激活、重组，从而转化为多晶硅薄膜的晶化方法。



#### Ø 优点

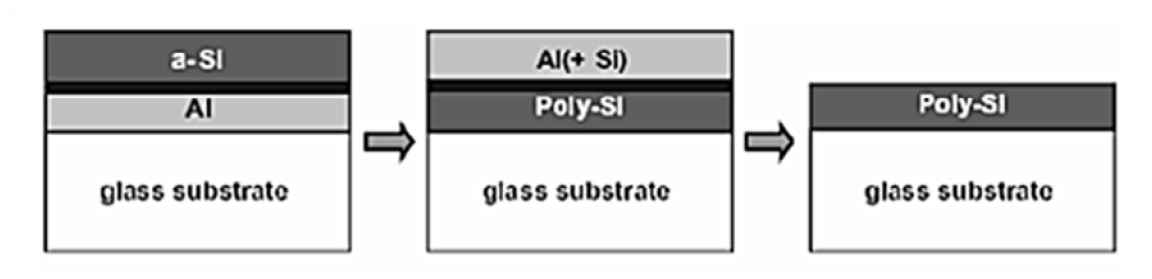
可制备大面积的薄膜，可进行原位掺杂，成本低，工艺简单，易于形成生产线。

#### Ø 不足

晶化温度通常在 600℃ 以上，对衬底材料要求高；晶化时间太长

### ②金属诱导固相晶化（MIC）法

把非晶硅薄膜沉积在薄金属（如 Al、Ni）层衬底上,或在非晶硅薄膜上沉积一层薄金属层,或是将金属离子注入到非晶硅薄膜中,然后进行热退火，在退火过程中由于金属减弱了 Si-Si 键的键强，促进金属原子与 Si 原子的相互扩散，从而非晶硅薄膜在较低温度下发生晶而转化为多晶硅。由于铝含量丰富、价格便宜，成为最常用的金属。



金属Al诱导形成多晶硅结构图

### ③金属诱导固相晶化（MIC）法

#### Ø 优点

- MIC 法制备多晶硅薄膜的晶化时间、微结构和晶粒的大小与用 PECVD 沉积的非晶硅薄膜的沉积温度以及衬底的涂覆状态等无关。因此，对非晶硅薄膜的原始状态要求不高，可以很大程度地降低薄膜沉积的工艺条件。
- 与传统固相晶化技术相比，其晶化温度明显降低。

#### Ø 不足

- 制备多晶硅薄膜过程中引入了大量的金属原子，导致多晶硅薄膜的电学特性在很大程度上受到破坏。

### ④ 快速热退火晶化（RTP）法

- 采用光加热的方式，在数十秒内将非晶硅薄膜加热到 1000℃ 以上的高温，并进行快速降温来晶化多晶硅薄膜的热处理工艺。

#### Ø RTP 系统中一般采用碘钨灯加热，其光谱从红外到紫外。

- 灯光可以加热材料
- 灯光中波长小于  $0.8\ \mu\text{m}$  的高能量光子对材料会引起到增强扩散的作用。

#### Ø 在快速热处理时，还会出现氧化增强效应、瞬态增强效应和场助效应作用等。

利用 RTP 晶化，最大的原因在于 RTP 改变了杂质原子在非晶硅中的扩散。

Ø RTP 中存在量子效应，其作用：

- 在任何处理温度下, 增大体扩散和表面扩散系数
- 缩短热处理过程的时间
- 减小微观缺陷密度, 从而改善材料性能。

## ⑤激光晶化法

通过脉冲激光的作用，非晶硅薄膜局部迅速升温至一定温度而使其晶化的方法。

激光晶化时主要使用的激光器是 XeCl、KrF 和 ArF，其波长分别为 308nm、248nm 和 193nm，

脉冲宽度一般为 10-50nm，光吸收深度仅有数十纳米。

Ø 优点

- 衬底温度低，对衬底材料的要求不严格。

Ø 不足

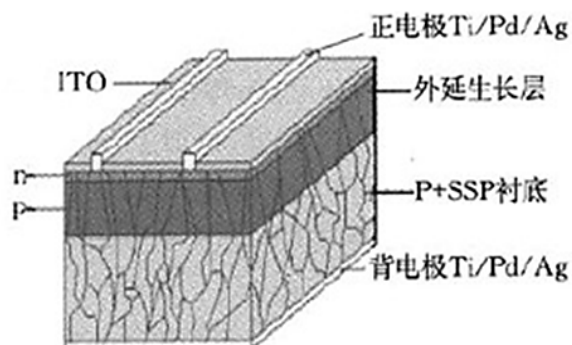
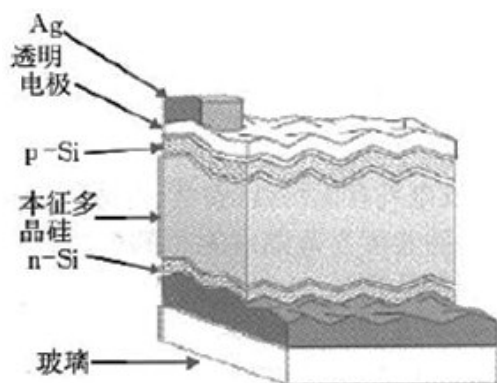
- 设备复杂、生产成本低，难以实现大规模工业应用

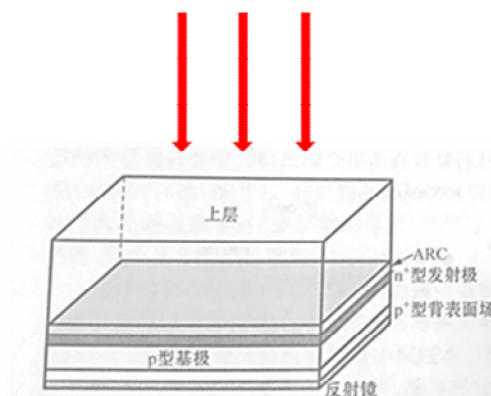
## 2. 多晶硅薄膜太阳能电池及组

Ø 结构与晶体硅太阳能电池的类似，但有源层特别薄。

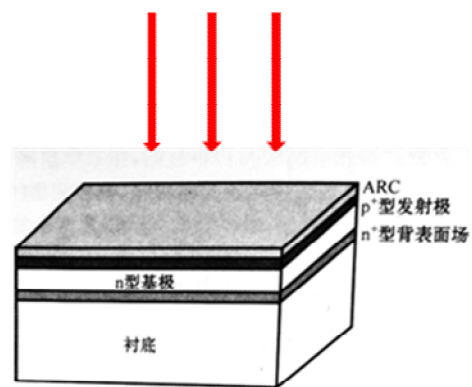
Ø 为 p-n 结结构，发射极高度掺杂，基极中等或轻度掺杂 ( $10^{15}\text{cm}^{-3}$ )

Ø 空间电荷区不会延伸到整个基极，收集光生载流子的主要机理不是漂移而是扩散。



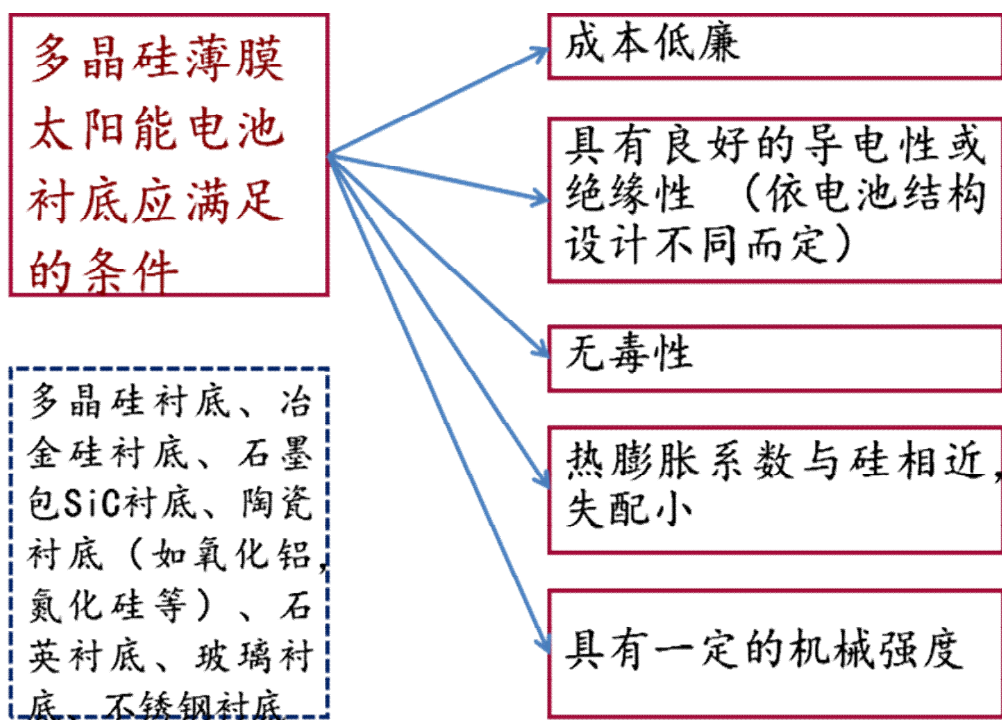


上层配置型多晶硅薄膜太阳能电池结构



衬底配置型多晶硅薄膜太阳能电池结构

- Ø 上层配置中，入射光通过具有支撑作用的上层玻璃进入电池，而有源层沉积上层玻璃上。n 型基极同样适用。
- Ø 衬底配置中，有源层沉积在具有支撑作用的不透明衬底上，而有源层沉积上层玻璃上。多数使用 p 型基极



#### 7.3.4 作业安排

3.2; 3.3; 3.5; 3.6; 3.8; 3.9; 3.11; 3.12; 3.13

### 7.3.5 参考资料

1. 熊绍珍, 朱美芳, 《太阳能电池基础与应用》, 科学出版社, 2009 年
2. 刘恩科等编, 《半导体物理学》, 电子工业出版社, 2011 年
3. 白一鸣等编, 《太阳电池物理基础》, 机械工业出版社, 2014 年
4. 侯海虹等编, 《薄膜太阳能电池基础教程》, 科学出版社, 2016 年

## 7.4 教学单元四

### 7.4.1 教学目标

- (1) 熟悉砷化镓薄膜太阳能电池材料的特点
- (2) 掌握砷化镓薄膜材料主要制备方法的种类及基本原理
- (3) 掌握砷化镓薄膜太阳能电池的主要类型及其典型结构

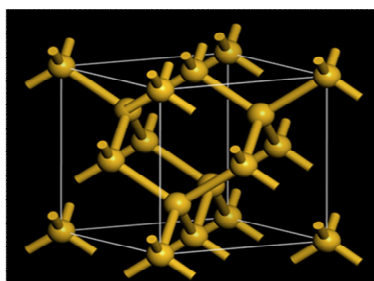
### 7.4.2 教学内容(含重点、难点)

- (1) 砷化镓材料的基本特性
- (2) 砷化镓薄膜材料的制备方法
- (3) 砷化镓薄膜太阳能电池的类型及结构

### 7.4.3 教学过程及方法

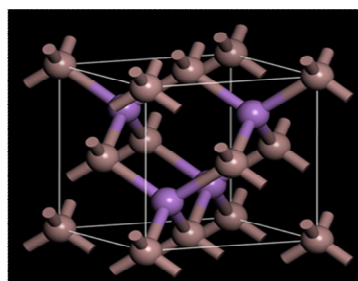
#### 1. 砷化镓材料的基本特性(讲述法和举例法)

##### ü GaAs 的晶体结构(讲述法和举例法)



Si 晶体结构: Diamond

- 1) 两个面心立方套构而成的复式格子
  - 2) 8个硅原子, 2类硅原子
- 元素半导体

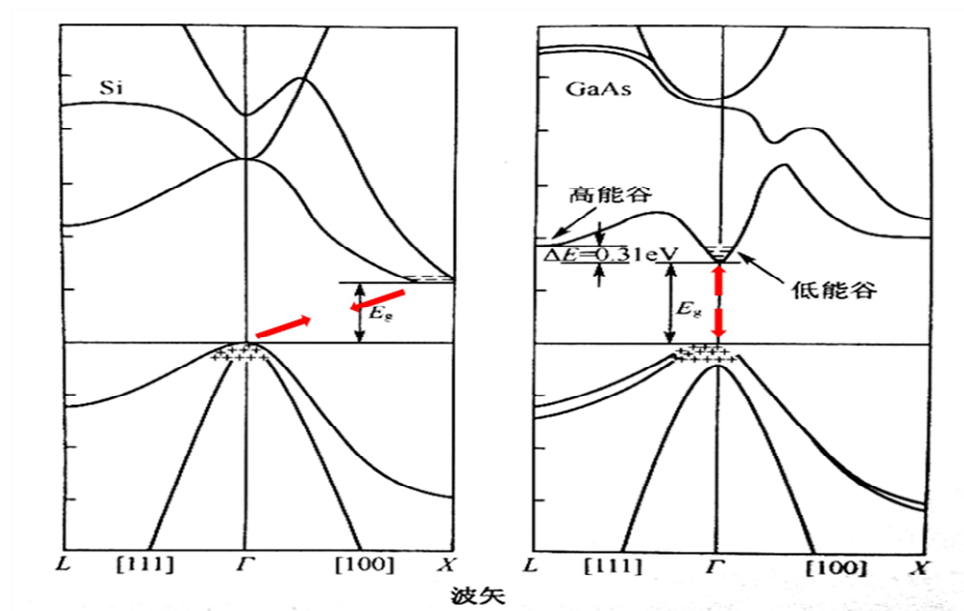


GaAs 晶体结构: Zincblende

- 1) 两个面心立方套构而成的复式格子
  - 2) 4个镓原子, 4个砷原子
- 化合物半导体

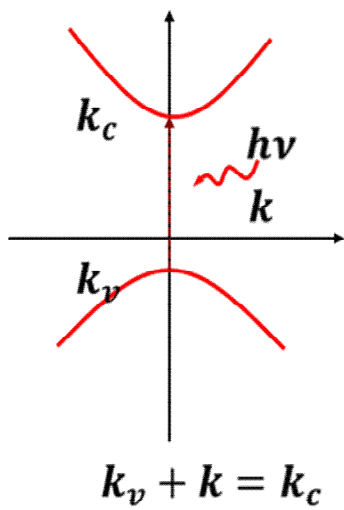


## ü GaAs 的半导体性能

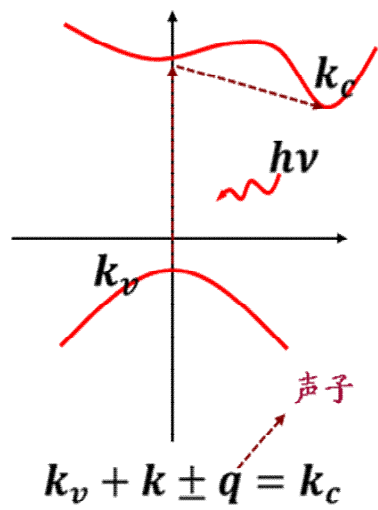


间接带隙半导体

直接带隙半导体



直接跃迁



间接跃迁

	GaAs	Si
禁带宽度 (eV)	1.43	1.12
带隙温度系数 ( $10^{-4}$ eV/K)	-3.95	-2.8
本征载流子浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.1 \times 10^7$	$1.5 \times 10^{10}$
本征电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$7.0 \times 10^7$	$2.3 \times 10^5$
电子迁移率 ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	8000	1350
空穴迁移率 ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	100~3000	500
电子有效质量 ( $m_0$ )	0.068	ml:0.97/mt0.19
空穴有效质量 ( $m_p$ )	l:0.082/h:0.45	l:0.16/h:0.53 (4k)
寿命 ( $\mu\text{s}$ )	$10^{-3}$	130
电子亲和能 (eV)	4.07	4.05
功函数 (eV)	4.71	4.6

## GaAs 半导体性能参数

基本特性:

- ü GaAs 是具有闪锌矿结构化合物半导体，密度是硅的两倍多，机械强度较弱，易碎；
- ü GaAs 是直接带隙半导体，光吸收系数较大；
- ü 室温下，GaAs 的禁带宽度是 1.42eV，本征激发较难，适合做高温半导体；
- ü 少子寿命短，较强的抗辐照性能。

### 2. 砷化镓太阳能电池的结构（讲述法和举例法）

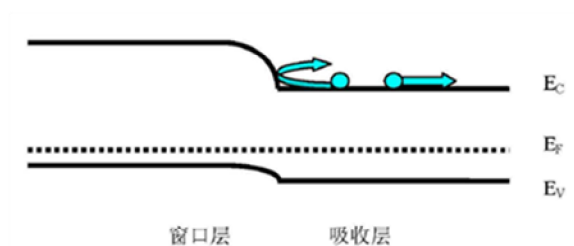
#### ① 发展史

- ü GaAs 基单结太阳电池
- ü GaAs 基多结叠层太阳电池
- ü III-V 族聚光太阳电池
- ü 量子阱、量子点太阳电池

### GaAs 基单结太阳电池



表面复合速率高  
多层结构生长困难  
外延层参数难以精确控制



### Ge的优点：

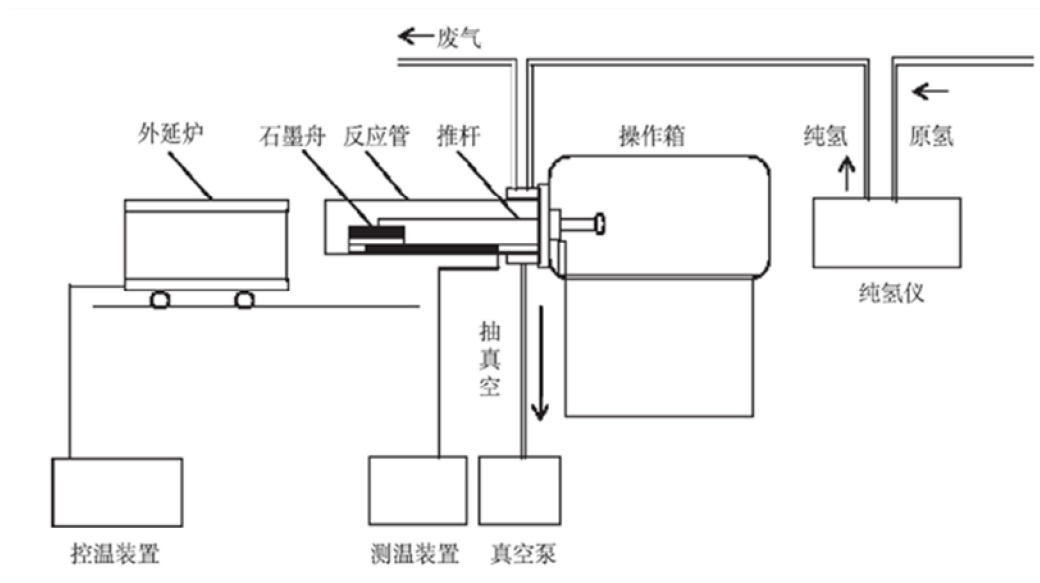
1. 机械强度高，不易破碎；
2. 价格便宜，利于降低成本；
3. 电池外延片表面平整、各层厚度均匀，利于精确控制；

- ü 多结化 ； 薄膜化 ； 提高能量密度 ； 新概念电池

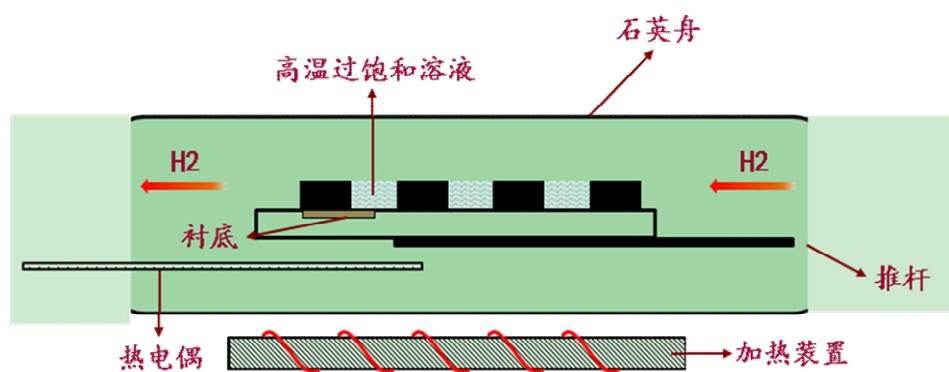
### 3. GaAs 薄膜材料的制备方法（讲述法和举例法）

- ü 液相外延技术（LPE）
- ü 金属有机化学气相沉积技术(MOCVD)
- ü 分子束外延技术(MBE)

#### ①液相外延技术（LPE）



LPE生长系统



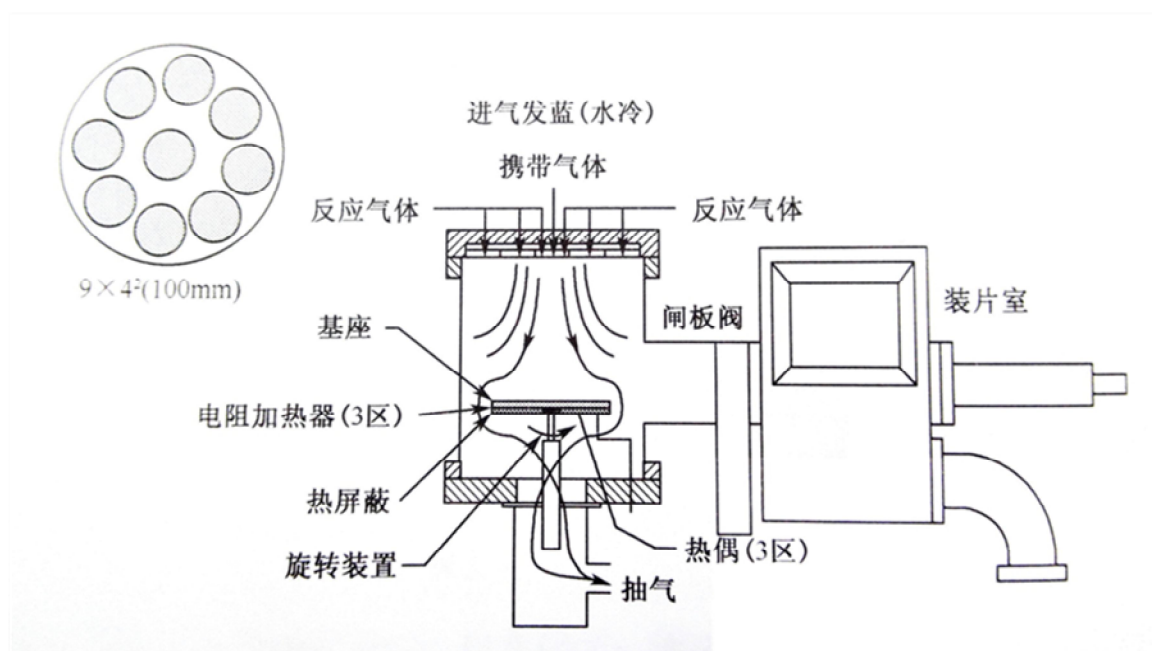
### 优点:

- ✓设备简单、价格便宜
- ✓生长速率快
- ✓掺杂剂选择范围广
- ✓成分精确控制
- ✓材料毒性较小
- ✓外延材料晶格完整度好，纯度高

### 缺点:

- ✗相图、溶解度限制，生长复杂结构难
- ✗厚度不易控制，均匀性差
- ✗液/固界面，表面不平整

## ②金属有机化学气相沉积技术 (MOCVD)



MOCVD生长系统

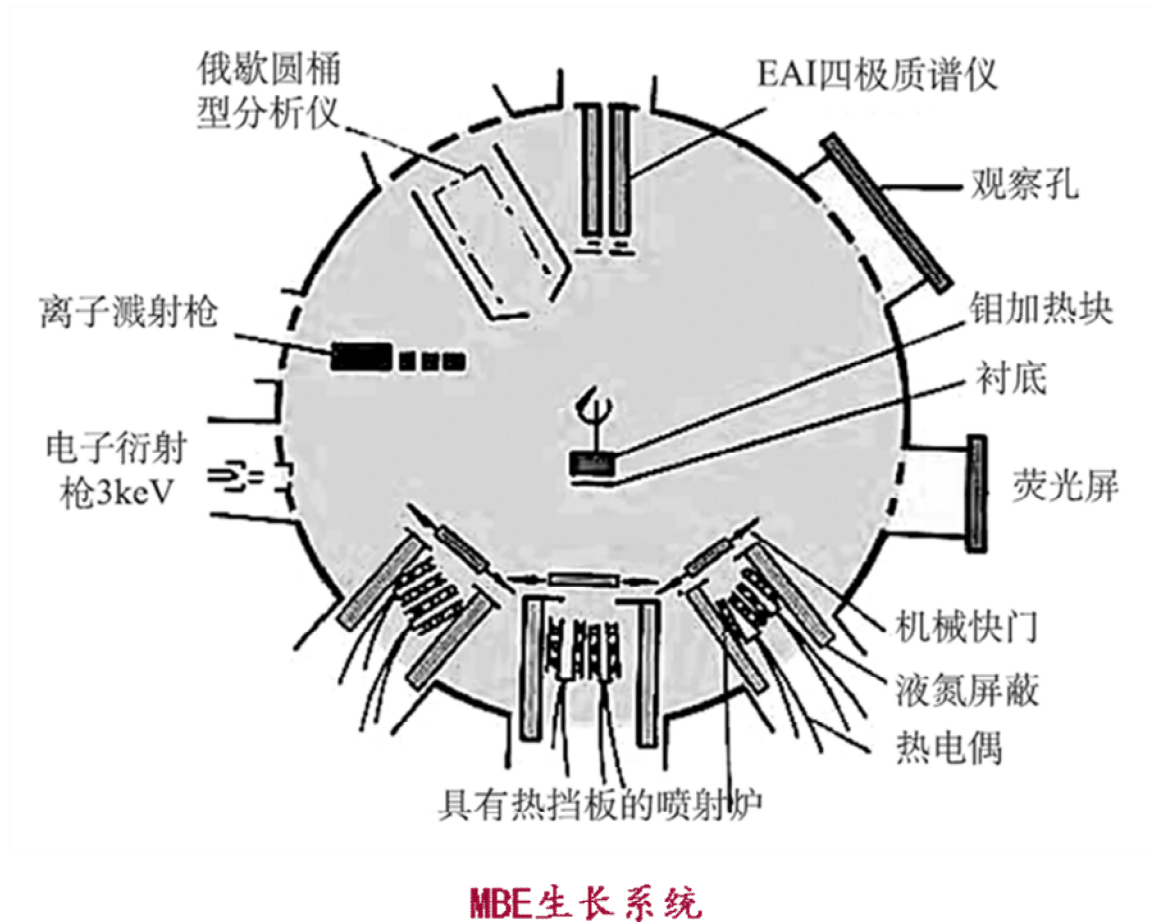
### 优点:

- ü 外延片表面光亮；浓度可控、厚度均匀；生长复杂结构；一炉多片

缺点:

- × 设备昂贵，技术复杂
- × 气体源昂贵、剧毒

### ③分子束外延技术 (MBE)



优点:

- ü 生长速率慢，可精确控制
- ü 制备薄膜均匀性好，能得到恒定的杂质分布；
- ü 生长温度低
- ü 可在薄膜生长时掺杂；生长变换的 PN

缺点:

ü 非平衡生长过程，电池效率低

ü 设备复杂，价格昂贵

ü 生长速率慢，难产业

#### 7.4.4 作业安排

4.1; 4.3; 4.5; 4.6

#### 7.4.5 参考资料

1. 熊绍珍，朱美芳，《太阳能电池基础与应用》，科学出版社，2009年
2. 刘恩科等编，《半导体物理学》，电子工业出版社，2011年
3. 白一鸣等编，《太阳电池物理基础》，机械工业出版社，2014年
4. 侯海虹等编，《薄膜太阳能电池基础教程》，科学出版社，2016年

### 7.5 教学单元五

#### 7.5.1 教学目标

- (1) 掌握碲化镉薄膜材料性质
- (2) 掌握碲化镉薄膜太阳能电池本征层的主要制备方法
- (3) 掌握碲化镉薄膜太阳能电池的主要结构类型

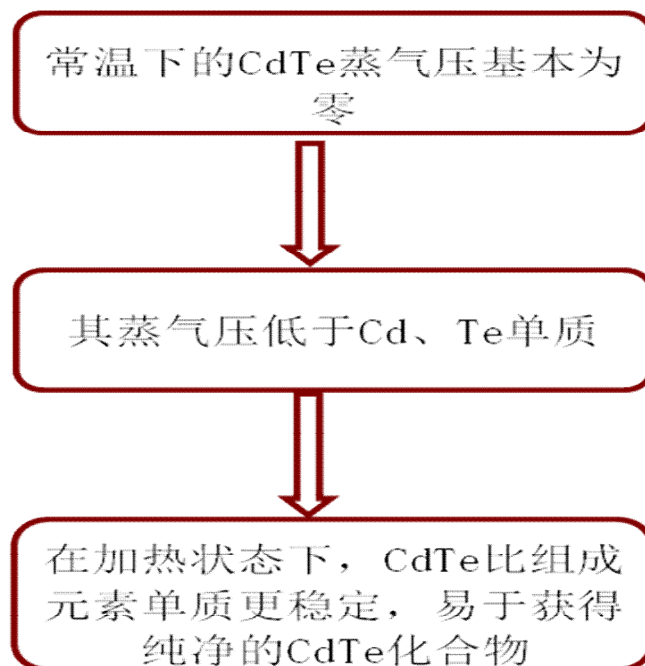
#### 7.5.2 教学内容（含重点、难点）

- (1) 碲化镉薄膜材料性质
- (2) 碲化镉薄膜的制备方法
- (3) 碲化镉薄膜太阳能电池结构
- (4) 碲化镉薄膜太阳能电池的发展趋势

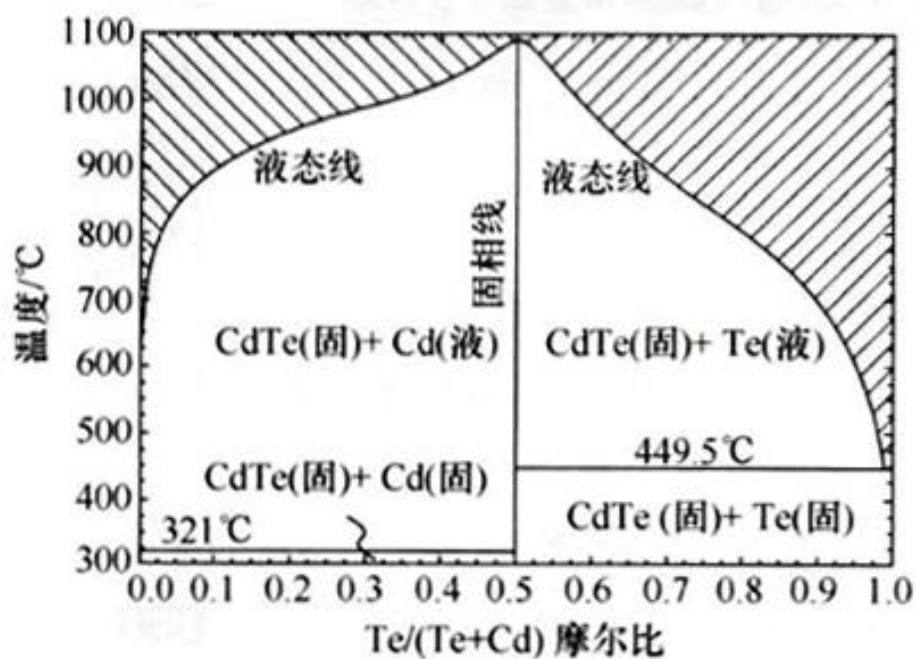
#### 7.5.3 教学过程及方法

##### 1. CdTe 材料特性（讲述法和举例法）

### ① CdTe 蒸气压与其单质对比



### ② CdTe 二元相图



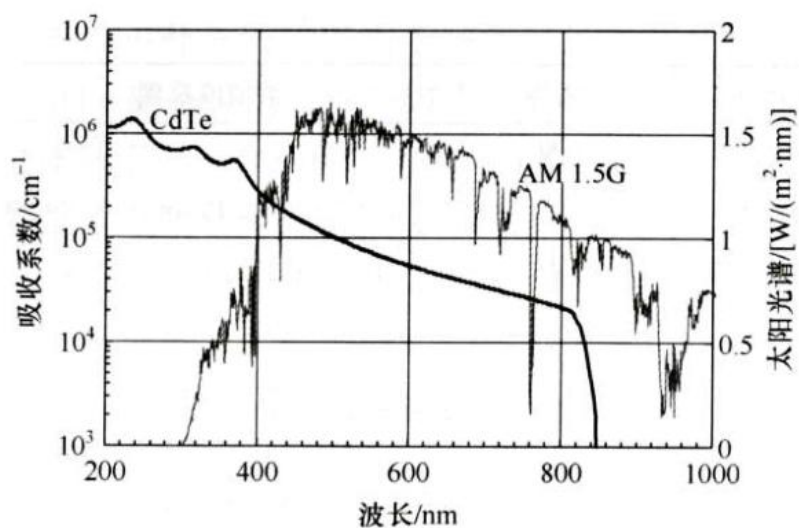
■ CdTe: 相组成单一，无其他配比化合物

■ 熔点高，热稳定性好



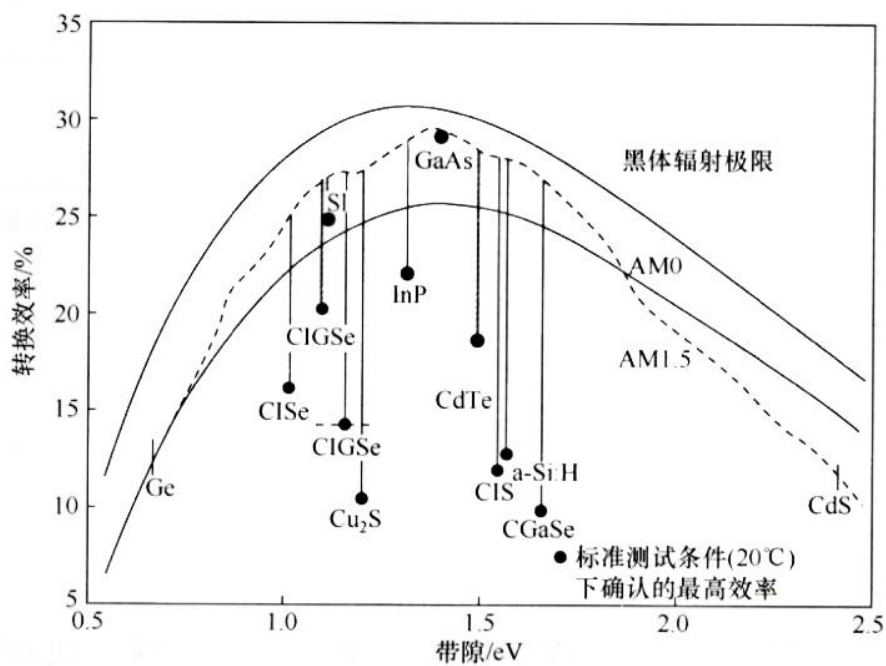
## ■ 制备工艺窗口宽

### ③CdTe 的吸收系数



CdTe 为直接带隙半导体，光吸收系数高，在 200~800 nm 的波长范围内，其吸收系数均超过  $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

### ④ 单结太阳能电池的理论转换效率与吸收层带隙的关系曲线

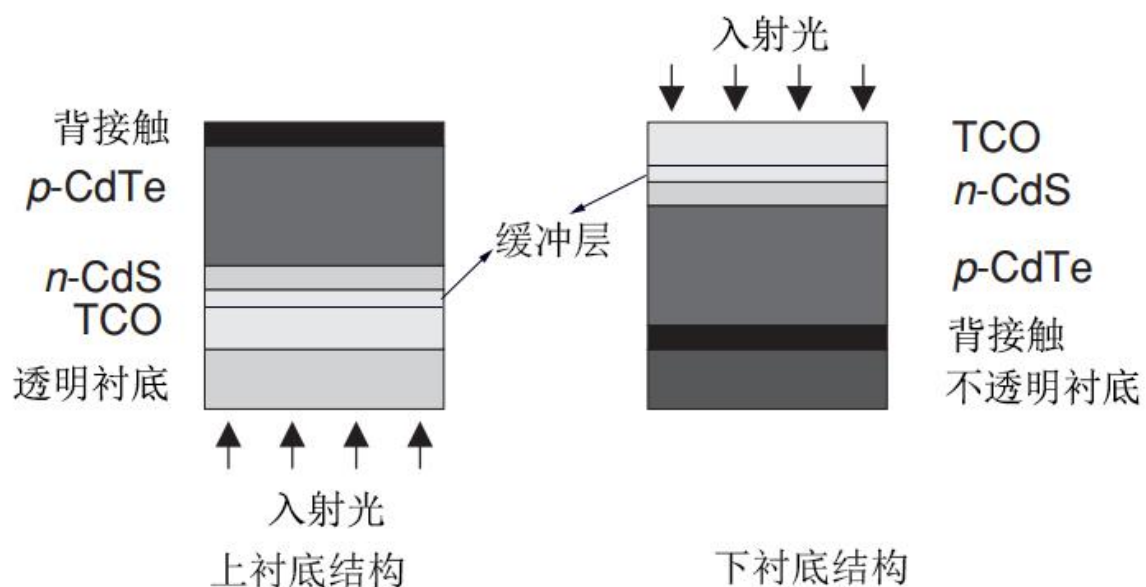


- CdTe 带隙为 1.5eV 与理论计算单结太阳电池最佳带隙一致
- CdTe 的理论效率高达 29%，目前实验室小面积电池最高效率为 19.05%，仍有 10%左右的提升空间。

综上所述，CdTe 材料具有以下特点：

- (1) 制备工艺窗口宽。
- (2) 光吸收系数高。
- (3) 带隙适宜制备高效太阳电池

## 2. CdTe 薄膜太阳电池的结构（讲述法和举例法）



作为电池的机械支撑结构，CdTe 电池的衬底往往需要满足以下要求：

- (1) 稳定性好，包括热稳定性、机械稳定性和化学稳定性；
- (2) 良好的绝缘性；
- (3) 与薄膜之间的热膨胀系数差距小；
- (4) 廉价；
- (5) 轻质(可选项)；

■ (6)柔性(可选项);

■ (7)透明(视电池结构而定)。

上衬底结构 CdTe 太阳电池一般采用钠钙玻璃或高硼硅玻璃，低铁的钠钙玻璃。

钠钙玻璃：廉价、光吸收较多；

高硼硅玻璃：价格较高，透过率高；

低铁钠钙玻璃：价格较低，透过率较高。

**柔性电池：聚酰亚胺多分子薄膜 Kapton 和 Upilex 两种品牌。**

### 3. CdTe 太阳电池透明前电极和缓冲层及 CdS 窗口层（讲述法和举例法）

入射光进入 CdTe 光吸收层前，依次进入**透明前电极层、缓冲层及 CdS 窗口层**。这三层对 CdTe 太阳电池载流子的收集、PN 结的质量都有重要的影响。

#### 1) 透明前电极层(TCO)

上衬底结构要求透明前电极层需具有以下特点：

- (1)光学透过率高；
- (2)电阻率低；
- (3)较高的热稳定性,可以在随后的高温工艺中保持其光学和电学性质的稳定；
- (4)化学性质稳定,在腐蚀性强的含氯气氛中被加热时物理性质稳定；
- (5)与玻璃衬底之间的热膨胀系数匹配，以获得足够的附着力。

**常用的材料为 FTO。**

#### 2) 缓冲层

**出发点：**由于 CdS 窗口层不能对电池的电流作出贡献,需要尽可能减小其厚度,但又必须维持足够厚的 CdS 以保证其均匀性,解决此矛盾的一个有效途径是在 TCO 和 CdS 之间加入一层高阻的透明氧化物缓冲层。

要求: (1)高透过率;; (2)足够的电阻率  $1\sim 10\ \Omega\text{cm}$ .; (3)很低的表面粗糙度;; (4)热稳定性和化学稳定性好,可经受后续的热处理;; (5)热膨胀系数与 CdS、CdTe 相匹配。

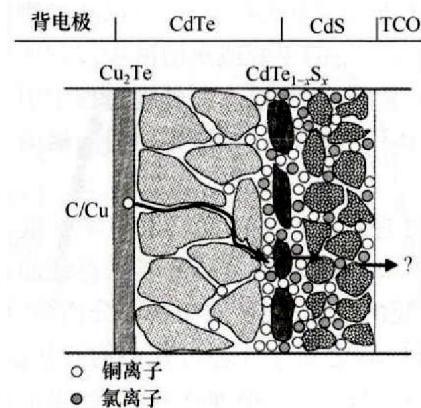
### 3) CdS 窗口层

- 迄今为止有关硫系的同质结太阳能电池器件发展得并不成功,均需要结合包含了多层结构的异质结发射层来获得高的转换效率。
- 所谓的发射层指“前电极层/窗口层”。
- 可供选择的 CdTe 电池窗口层材料有 CdS、ZnSe、ZnS 和  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  等。其中 n 型 CdS 仍然是高效 CdTe 器件的首选。
- 常规 CdS 层的制备可以采用所有与 CdTe 相同的沉积方法,但从高效率、低成本的概念上来说一般采用化学水浴法。

### 4) 背电极接触层

- 背电极在 CdS/CdTe 电池制备中非常重要。这主要是由于 p 型 CdTe 的功函数高,多数金属与其接触会形成与 CdS/CdTe 结相反的肖特基势垒,限制空穴从 CdTe 向背电极的输送。
- 非欧姆接触的电极可以导致电池 I-V 曲线的“反转”现象,这会降低电池的填充因子和开压。
- 一般采用 Cu 作为背接触层。沉积 Cu 之前,需要使用化学刻蚀的方法在 CdTe 背面获得富 Te 的表面。Te 与 Cu 反应形成 Cu-Te 化合物。这样的欧姆接触不是直接与 Cu 之间形成的,而是与表面的 Cu-Te 化合物。

然而, Cu-Te 化合物不稳定,会分解释放出铜。Cu 在 CdTe 中是一种快速扩散的元素,其扩散行为如图所示



#### ■ Cu 扩散带来的问题:

- (1) Cu 原子沿晶界扩散容易形成旁路通道;
- (2) 当 Cu 到达 CdTe/CdS 界面, 甚至在 CdS 中累积, 可以在 CdS 中形成深能级, 成为电子陷阱、提供复合中心, 并增加 CdS 的电阻率;

#### ■ 综合来说, Cu 的作用主要有以下几点:

- ①增加 CdTe 的 p 型掺杂浓度。可增加空穴浓度 1 个数量级。
- ②亦可降低背电极与 CdTe 之间的接触势垒。
- ③减小 CdTe 的载流子寿命。
- ④对 CdS 的补偿掺杂, 降低 n 型 CdS 掺杂浓度, 破坏结品质, 导致电池开路电压下降。
- 无铜背接触: CdTe/刻蚀/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Mo

### 5) CdTe 的 Cl 处理及其背电极

- CdTe 薄膜内的缺陷可以通过在含氯的气氛中退火处理进行消除。
- Cl 元素通常可以通过两种方式引入:
  - (1) 原位引入: 在 CdTe 薄膜沉积的过程中作为掺杂引入;
  - (2) 后引入: 在 CdTe 薄膜沉积完再引入;
- 原位引入方法不常见, 通常在电沉积 CdTe 工艺中使用; 后引入方法可以在 CdTe 表面覆盖

一层  $\text{CdCl}_2$  也可在升温处理过程中引入含氯的气氛。

后引入的方法 (1) 物理气相沉积;

(2) 在  $\text{CdCl}_2$  的甲醇或水溶液中浸润或滴涂再烘干。

Cl 处理的作用:

- (1) 可以促进低温沉积的  $\text{CdS}$  和  $\text{CdTe}$  多晶薄膜的再结晶和晶粒生长。
- (2) 促进  $\text{CdTe}$  和  $\text{CdS}$  之间在处理过程中的互扩散。

#### 4. $\text{CdTe}$ 薄膜的制备方法 (讲述法和举例法)

■  $\text{CdTe}$  薄膜的制备方法按化学概念又可分为三类:

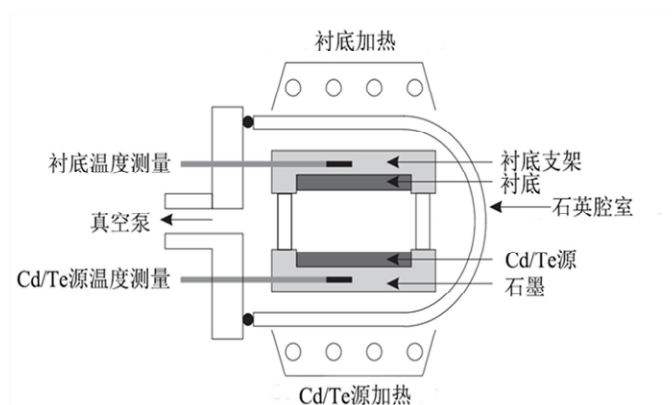
- ①  $\text{Cd}$  和  $\text{Te}$  蒸气在表面的凝聚/反应, 包括物理气相沉积简称 PVD; 气相输运沉积简称 VTD, 近空间升华简称 CSS 和磁控溅射;
- ②  $\text{Cd}$  和  $\text{Te}$  离子在表面的电还原-电沉积;
- ③ 化学前驱物在表面的反应-金属有机化学气相沉积简称 MOCVD, 丝网印刷和喷雾沉积。

##### ① 物理气相沉积(PVD)

- 通过直接升华二元化合物源来获得  $\text{CdTe}$  薄膜。
- $\text{CdTe}$  二元化合物蒸气压比相同温度下  $\text{Cd}$  和  $\text{Te}$  的要低一至三个数量级, 这保证了高温时化合物的充分共同升华, 因此确保了来自  $\text{CdTe}$  源的气相成分与源的一致性。
- $\text{CdTe}$  合成相的单一性则保证了生产  $\text{CdTe}$  薄膜的化学配比, 及其半导体光学和电学性质的一致性和均匀性。
- 当温度高于  $450^\circ\text{C}$ , 薄膜会再蒸发。因此当背景真空度很高时, 薄膜的净生长速度随衬底温度升高而降低。特别是在物理气相沉积中, 通常使用  $10^{-4}\text{Pa}$  的高真空。为了避免  $\text{CdTe}$  蒸气压高于背景压强的情形, 基片温度受到了一定的限制。

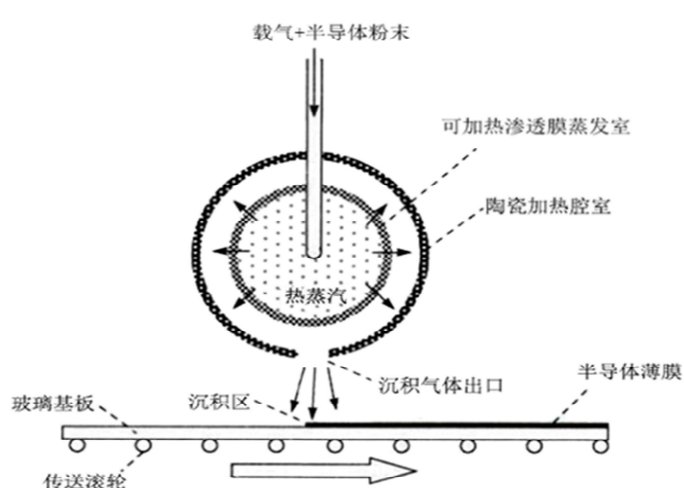
## ② 近空间升华沉积(CSS)

- 为了避免高温沉积时 CdTe 的再蒸发,需要大幅提高沉积环境气压。为了提高利用率和沉积速率,则必须大幅减小蒸发源与基片之间的距离。
- 近空间升华法: 盛有 CdTe 源的高温容器朝上,基片透明窗口层面对源朝下,源基距维持在 2~20mm。源的温度维持在比基片高出 50~ 200 °C 的范围。
- 从源蒸发出来的沉积成分向基片的输送靠扩散完成。



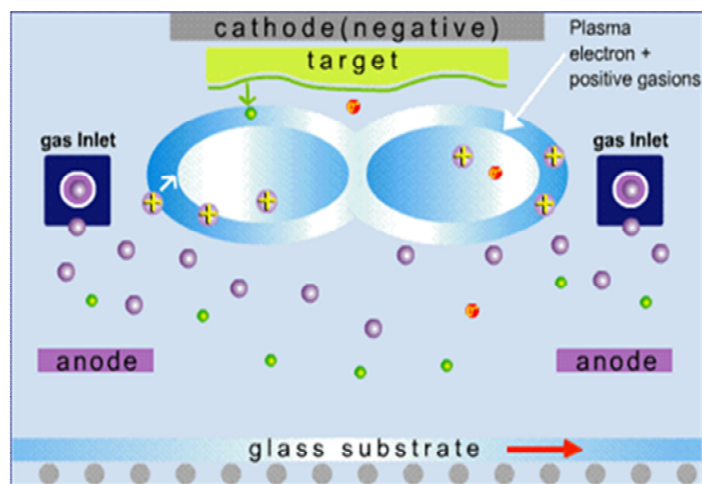
近空间升华设备原理示意图

## ③ 气相输运沉积



气相输运沉积示意图

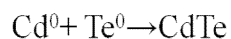
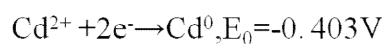
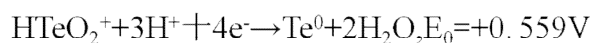
#### ④ 射频磁控溅射法



磁控溅射沉积薄膜原理示意图

#### ⑤ 化学电还原反应沉积

- 使用含有  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{HTeO}_2^+$  的酸性水电解液,进行电化学还原反应,在 TCO 涂层表面进行电荷交换还原得到 Cd 和 Te,并在原位直接化合构成 CdTe 化合物薄膜。
- 优点: 温度低,  $70^\circ\text{C}$  即可成膜。
- 缺点: 需要控制溶液中 Te 源浓度。



#### ⑥ 化学前驱体反应沉积

- 将含有 Cd 和 Te 的前驱物的混合溶液雾化后喷涂在  $\sim 600^\circ\text{C}$  的高温衬底上发生的热分解反应沉积成膜的技术。
- 沉积速率:  $1\mu\text{m}/\text{min}$ ;
- 含 Cd 的前驱物可以是  $\text{CdCl}_2$ , 而含 Te 的前驱物可以是  $\text{TeO}_2$  或 Te 的有机源。



- 优点：成本低

- 缺点：膜厚不易控制。

## 5. CdTe 薄膜太阳能电池的发展趋势（讲述法和举例法）

### ①CdTe 薄膜太阳能电池技术面临的挑战

- CdTe 薄膜电池是效率提升空间最大的现有商业化技术之一。其组件、实验室小面积电池、理论效率极限之间均存在着较大的差距。

- 阻碍进一步提高 CdTe 电池开路电压的因素主要有三个方面：

- ①难以获得高掺杂的 p 型 CdTe;

- ②多晶 CdTe 薄膜中的少子寿命短;

- ③CdTe 的功函数高达约 4.86eV(电离能=5.78eV),在 p 型 CdTe 上难以获得好的欧姆电极。

### ② CdTe 薄膜太阳能电池的发展动向

1) .异质结 PIN 结构与超薄器件结构结合：

- PIN 超薄电池结构主要为了充分利用 CdTe 薄膜的少子寿命短和难掺杂的性质,进一步提高这种电池的转换效率;

- CdTe 直接带隙，光吸收系数高，仅需 1  $\mu\text{m}$  就可以吸收大部分入射光，这保证了超薄器件光吸收。

- 该结构的问题：

（1）随着吸收层厚度降低,薄膜中形成针孔的几率变大 ,需要更严格的工艺来控制基片清洗和沉积过程微尘的形成及其附着;

（2）由于薄膜厚度的非均匀性造成的弱二极管效应会变得更加突出。

2) .柔性 CdTe 薄膜太阳能电池

- 瑞士联邦材料科学与技术实验室(EPMA)的于 2011 年报道了最高效率达到 13.8% 的柔性

衬底 CdTe 电池。

- 这种电池是在杜邦公司的一种无色聚酰亚胺薄膜上制备的。采取的是上衬底结构；
- CdTe 吸收层采用高真空蒸发法制备。

#### 7.5.4 作业安排

5.1； 5.2； 5.3

#### 7.5.5 参考资料

1. 熊绍珍，朱美芳，《太阳能电池基础与应用》， 科学出版社， 2009 年
2. 刘恩科等编，《半导体物理学》， 电子工业出版社，2011 年
3. 白一鸣等编，《太阳电池物理基础》， 机械工业出版社，2014 年
4. 侯海虹等编，《薄膜太阳能电池基础教程》，科学出版社，2016 年

### 7.6 教学单元六

#### 7.6.1 教学目标

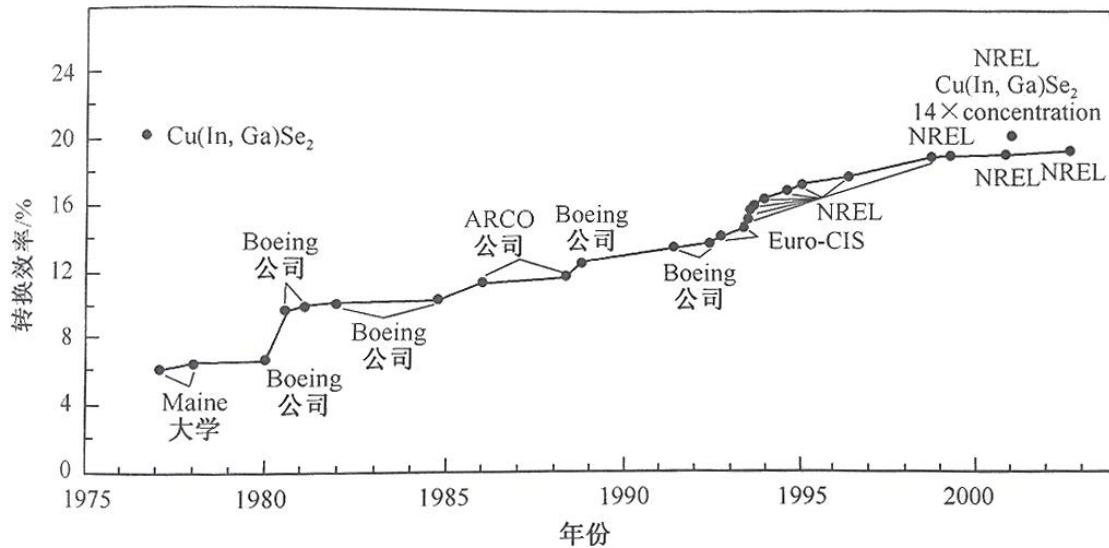
- (1) 掌握铜铟镓硒薄膜材料特性
  - (2) 了解铜铟镓硒薄膜太阳能电池的发展历程
  - (3) 掌握铜铟镓硒吸收层的制备方法
  - (4) 掌握铜铟镓硒薄膜太阳能电池的结构
  - (4) 了解柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池
  - (6) 掌握铜铟镓硒薄膜太阳能电池的发展趋势
2. 课程重点、难点

#### 7.6.2 教学内容（含重点、难点）

- (1) 铜铟镓硒薄膜材料的主要结构特点及性质
- (2) 铜铟镓硒电池本征层主要制备方法的基本原理过程及特点
- (3) 铜铟镓硒薄膜太阳能电池的主要结构及类型
- (4) 柔性铜铟镓硒薄膜太阳能电池的基本结构及关键技术

### 7.6.3 教学过程及方法

#### 1. CIGS 薄膜太阳能电池发展史（讲述法和举例法）



u CIS:  $\text{CuInSe}_2$ , 铜铟硒

u I-III-VI 族化合物

u CIS 掺杂 Ga 形成 CIGS

u CIGS:  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ , 铜铟镓硒

u 研究多集中在多晶薄膜材料

#### 2. CIGS 薄膜的特性（讲述法和举例法）

##### ① CIGS 薄膜材料的光吸收

◆ 半导体光吸收系数和能带结构之间的关系:

$$\alpha h\nu = Aa(h\nu - E_g)^{1/2}$$

◆ 测量半导体在不同光子能量下的吸收

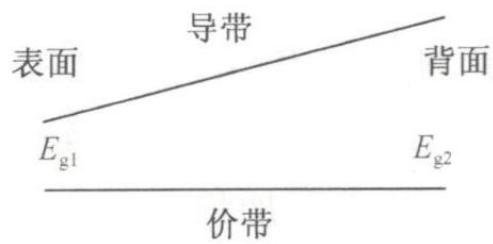
◆ 做出  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  的关系图

◆ 光学带隙  $E_g$  为线性区在  $h\nu$  轴上截距

◆ CIGS 薄膜,  $E_g=1.32\text{eV}$

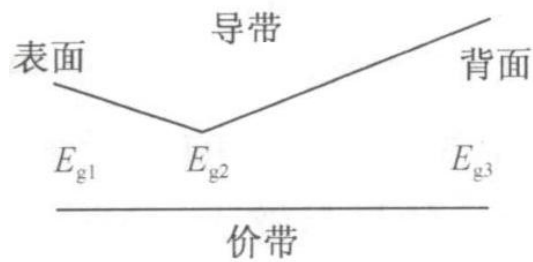
## Ga 掺杂调节 CIS 带隙

- u 吸收层制备时改变 Ga 掺入量调整 CIGS 带隙
- u Cu、In、Ga 扩散反应机理不同，薄膜中自然形成线性带隙
- u Mo 背板处高 Ga 浓度产生宽带隙



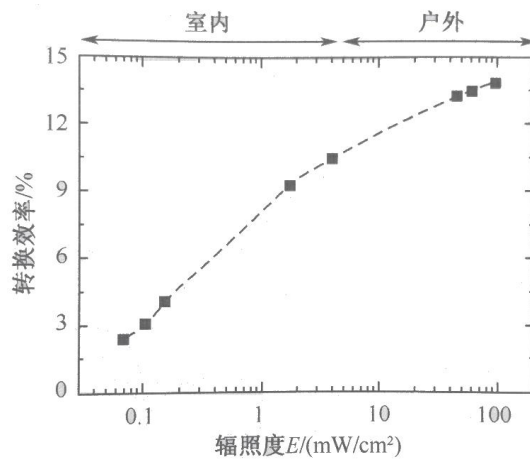
线性带隙梯度

- u 多元共蒸散步工艺，调节参数，上表面形成宽带隙实现薄膜带隙的双梯度



双带隙梯度

## ②. CIGS 薄膜太阳能电池的弱光特性



- 室内光照的辐照度要比室外光照的辐照度低 3 个数量级

- ┆ 辐照度约为  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ：转换效率在 14%~15%

- ┆ 辐照度为  $5\text{mW}/\text{cm}^2$ ：转换效率降为 10%

- ┆ 辐照度为  $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ ：转换效率不足 3%

- 优于其他太阳电池在弱光条件下的性能

原因：铜铟镓硒吸收层对铜含量具有较大的宽容度，允许通过较低的铜含量来提高电阻率，从而提高弱光性能

### ③ CIGS 薄膜太阳电池的温度特性

- 温度对太阳电池性能的影响：

- ┆ 太阳电池各层半导体材料性能对温度的敏感

- ┆ 通过载流子浓度、迁移率等参数影响材料的电阻率

- ┆ 影响材料的禁带宽度

- ┆ 太阳电池各个界面上的缺陷态也由于温度不同而呈现不同的激发状态

- 在 240~320K 的范围内：

- ┆ 短路电流密度几乎不随温度改变

- ┆ 开路电压随温度的升高而下降

- ┆ 填充因子随温度的升高而下降

- ┆ 转换效率随温度的升高而下降

### ④ CIGS 薄膜太阳电池的抗辐照能力

- 铜铟镓硒薄膜电池具有相当好的防辐照能力

- 不同太阳电池于 1MeV 的电子辐照下输出功率的衰减

- Ⅰ 非晶硅薄膜电池的输出功率随着电子流密度的增加快速减小，甚至电池失效
- Ⅰ 砷化镓系列太阳电池的输出功率仍随着电子流的增加而减小
- Ⅰ 铜铟镓硒薄膜电池的输出效率无任何衰减。

### 3. CIGS 薄膜太阳电池的优点（讲述法和举例法）

■ 带隙宽度可调整；光吸收系数高；稳定性好(无光致衰减现象)；弱光性能好

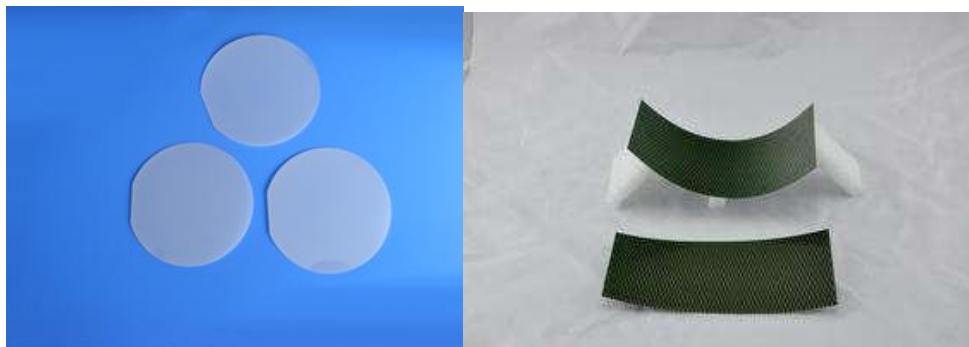
■ 抗辐射能力强；适合作为柔性电池；独特的钠效应

### 4. CIGS 薄膜太阳电池的结构（讲述法和举例法）



CIGS 薄膜太阳电池典型结构

#### ① 衬底

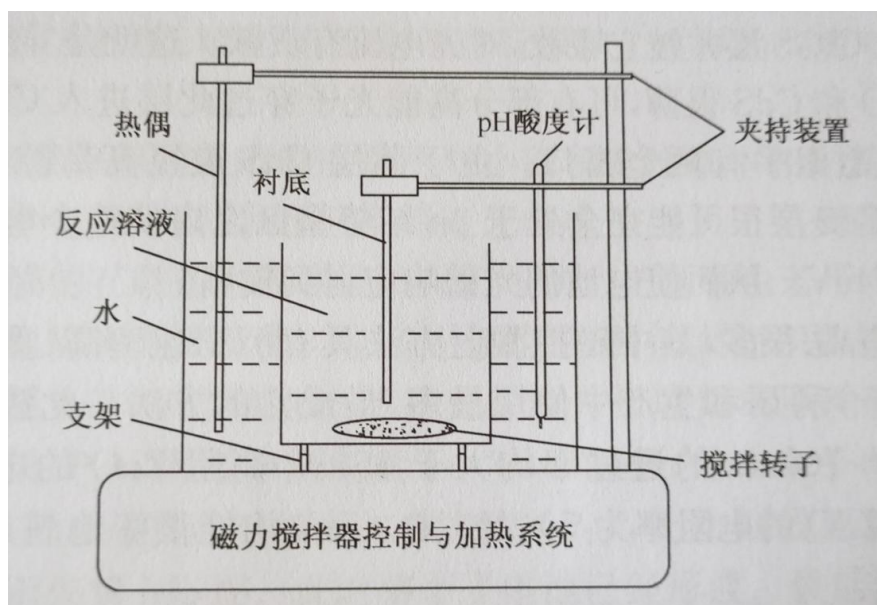


## ② Mo 背接触层

- 质量要求：优良的导电性能、较好的衬底附着力、较小的衬底机械应力、稳定的化学性能等
- 制备：先在较高溅射气压下沉积附着力强的 Mo 膜，然后在较低溅射气压下沉积导电性强的 Mo 膜

## ③ 缓冲层

- 1、在低带隙的 CIGS 吸收层和高带隙的窗口层 ZnO 之间形成过渡
- 2、防止射频溅射 ZnO 对 CIGS 吸收层的损害
- 3、Cd、S 元素向 CIGS 吸收层扩散，S 元素可以钝化表面缺陷，Cd 元素可以使表面反型



化学水浴法制备 CdS 薄膜装置

- 反应溶液：镉盐和硫脲作为溶质，氨水作为溶剂

## ④ 窗口层

- 制备：磁控溅射方法、金属有机物化学气相沉积方法（MOCVD）
- 质量要求：较低的横向电阻率、良好的欧姆接触、较高的光透过率（>85%）

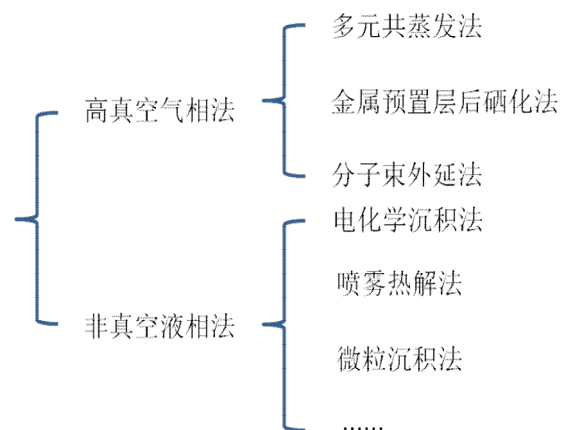
## ⑤ 减反射层

- 作用：减少太阳电池表面的光反射损失
- 制备方法：蒸发或溅射
- 质量要求：较高的光透过率、良好的附着力和机械性能、较小的温度变化系数和稳定的化学性质等

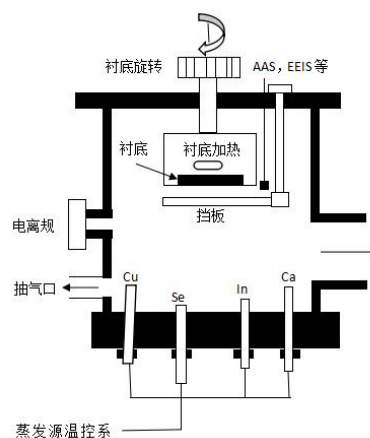
## ⑥ 顶电极

- 负极，采用真空蒸发方法制备的 Ni-Al 栅状电极。
- Ni 有利于改善 Al 与窗口层的欧姆接触，防止 Al 向窗口层中的扩散。

## 5. CIGS 吸收层的制备方法（讲述法和举例法）



## ① 多元共蒸发法



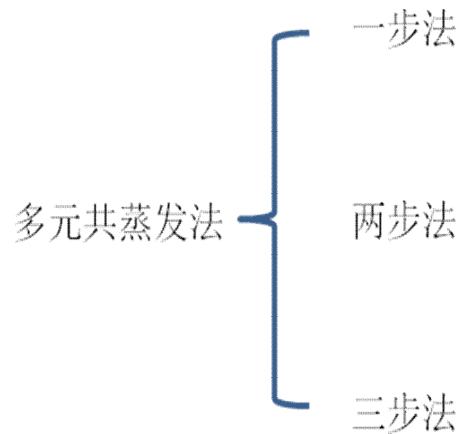
多元共蒸发制备 CIGS 薄膜的示意图



■ Cu、In、Ga 和 Se 蒸发源提供成膜时需要的四种元素

■ AAS: 原子吸收谱

EEIS: 电子碰撞散射谱



■ 因为 Cu 的扩散速度足够快，所以无论采用哪种工艺，Cu 在薄膜中的分布基本上是均匀的

■ 注意：要求 Se 的蒸发总是过量的，以免薄膜中因缺少 Se 形成杂相化合物而影响性能。

#### 一步法：

- 沉积过程中，保持 Cu, In, Ga, Se 四蒸发源的流量不变，沉积过程中衬底温度和蒸发源流量变化如图。
- 此法工艺控制相对简单，适合大面积生产，不足之处是所制备的薄膜晶粒尺寸小且不形成梯度带隙

#### 两步法(Boing 双层工艺：

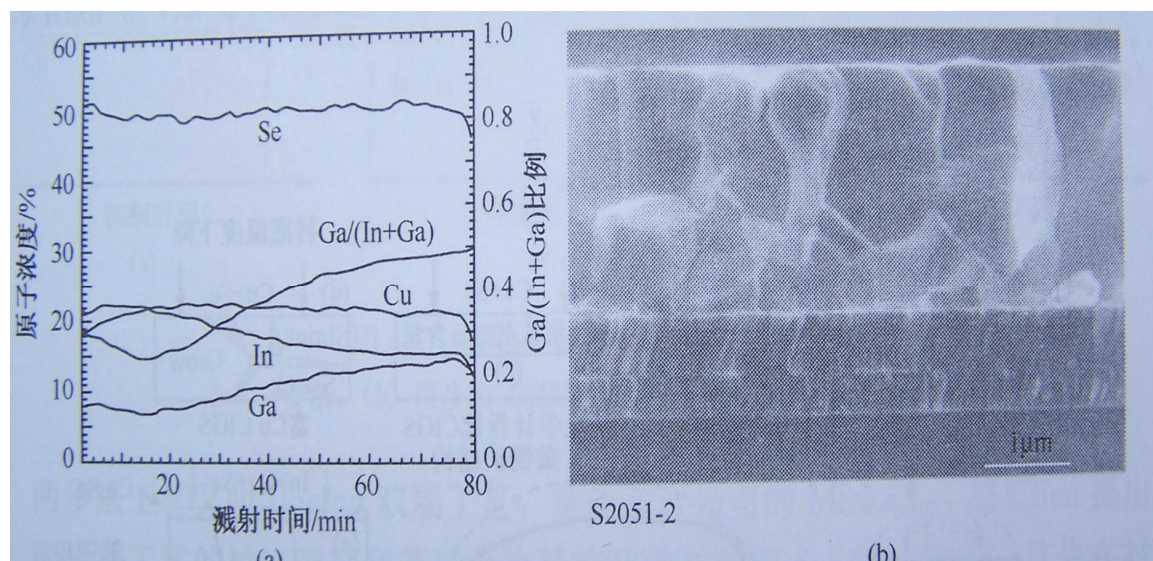
- 首先，衬底温度 400-450℃时，沉积第一层富 Cu 的 CIS 薄膜，薄膜具有小的晶粒尺寸和低的电阻。
- 第二层薄膜是在高衬底温度 500-550℃下沉积贫 Cu 的 CIS 薄膜，这层薄膜具有大的晶粒尺寸和高的电阻率。

- 此法与一步法比较，能得到更大的晶粒尺寸。

### 三步法：

- 第一步，衬底温度 250-300℃时，共蒸发 In, Ga, Se 元素形成  $(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{Se}_3$  预置层， $\text{Se} / (\text{In}+\text{Ga})$  流量大于 3。
- 第二步，在衬底温度为 550-580 ℃时蒸发 Cu, Se ，直到薄膜稍微富 Cu 时结束第二步。
- 第三步，保持第二步的衬底温度，在稍微富 Cu 的薄膜上共蒸发剩余的 In, Ga, Se，在薄膜表面形成微富 In 的薄层，并最终得到接近化学计量比的  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  薄膜。

此法是目前制备高效率 CIGS 太阳能电池最有效的工艺，所制备的薄膜表面光滑，晶粒紧凑，尺寸大且存在着 Ga 的双梯度带隙。



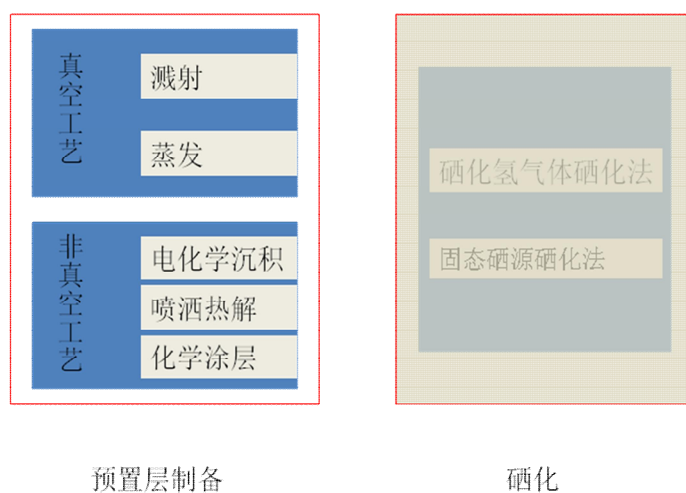
三步法沉积的 CIGS 薄膜 (a)各元素的分布，(b) 断面

### 多元共蒸发工艺优点

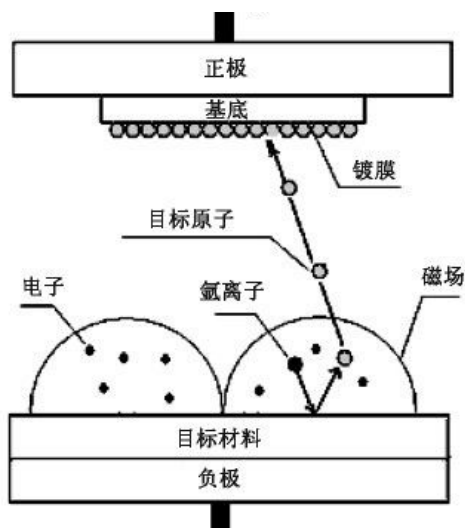
- 优点：可以灵活地改变工艺流程、薄膜成分和带隙梯度，制得的薄膜材料晶相结构好、强度高，与衬底的附着力及薄膜外观也优于其他工艺。
- 技术难点：有效控制各元素的蒸发速率，以保证薄膜化学配比的一致性，需在线监控薄膜成

分和厚度，实现工业化流程中自动控制与在线监测的互锁功能。同时由于真空腔体内高温的环节较多，对设备系统结构材料的高温性能比较严格。

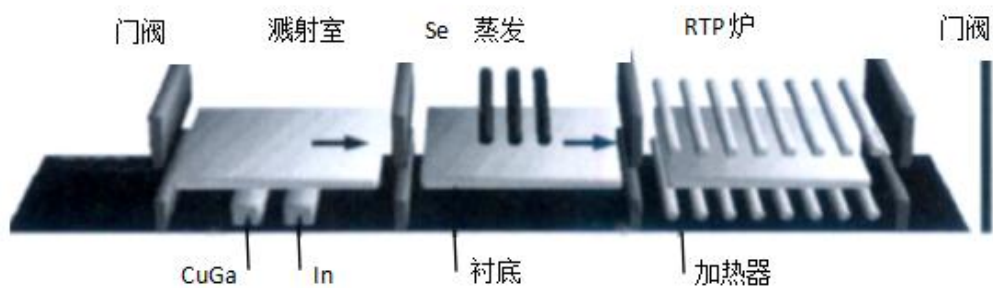
## ②CIGS 吸收层的金属预置层后硒化法



## 溅射法



- 基本原理：辉光放电产生  $\text{Ar}^+$ ， $\text{Ar}^+$  轰击靶材（目标材料），溅射出目标原子（Cu, In, Ga），目标原子沉积在基底表面（Mo 电极）形成薄膜（CIG 金属预置层）



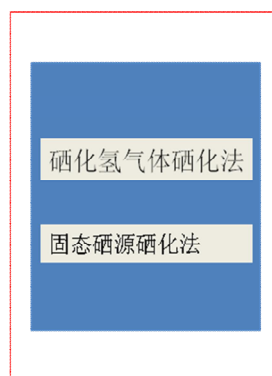
金属预置层后硒化工艺装置示意图

■ 靶材：Cu，In，Ga 的纯金属或合金

■ RTP 炉：快速热处理炉

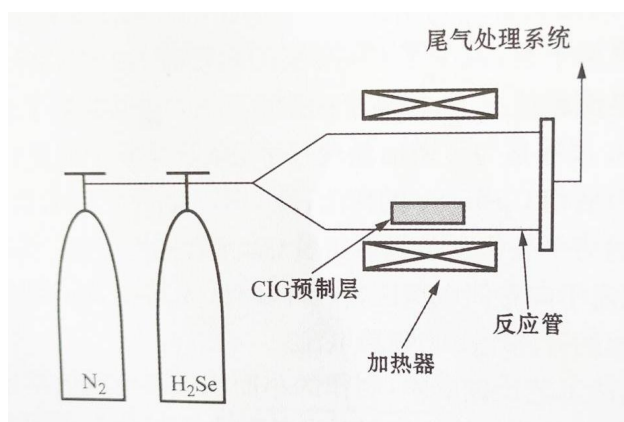


预置层制备



硒化

## H<sub>2</sub>Se 气体硒化法



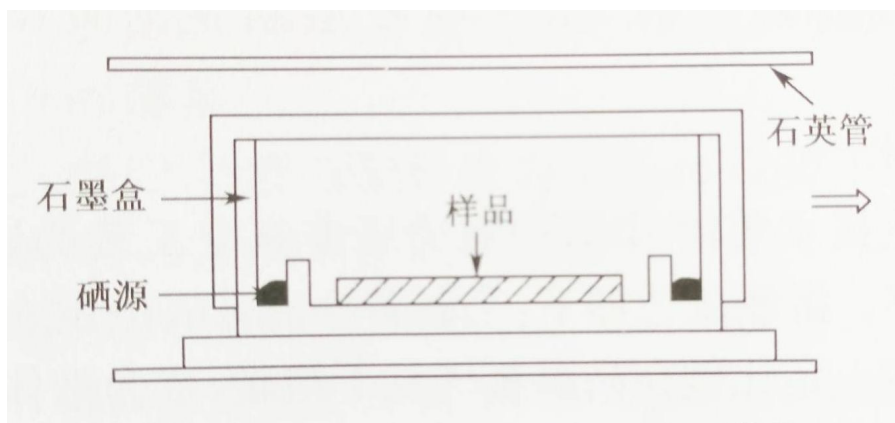
H<sub>2</sub>Se 硒化装置示意图

- 步骤：在反应管内装置 CIG 金属预置层，调整  $N_2$ 、 $H_2Se$  气体流量，加热反应管，使 Se 元素通过热扩散的方式进入金属预置层薄膜内，获得 CIGS 薄膜。

- $H_2Se$  剧毒，易燃易爆。有机金属 Se 源二乙基硒有望成为  $H_2Se$  的替代硒化物

### 固态硒源硒化法

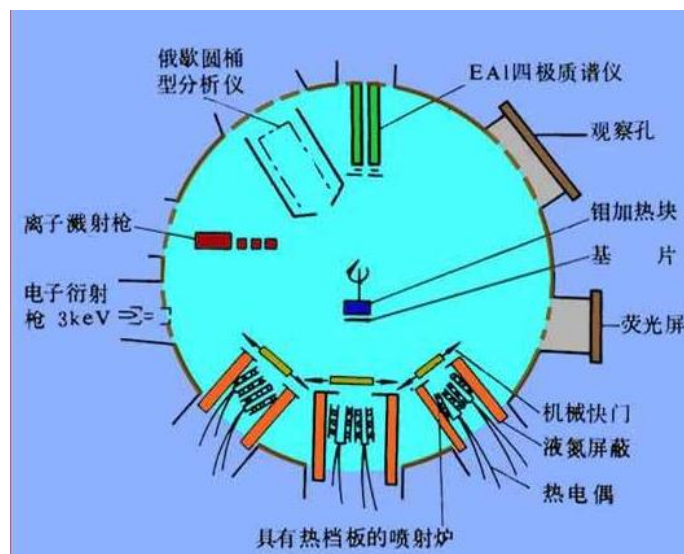
- 固态硒源硒化法：将 Se 颗粒放入蒸发舟，用蒸发方法产生 Se 蒸汽对预置层进行硒化
- 密闭式硒化工艺、敞空间硒化工艺



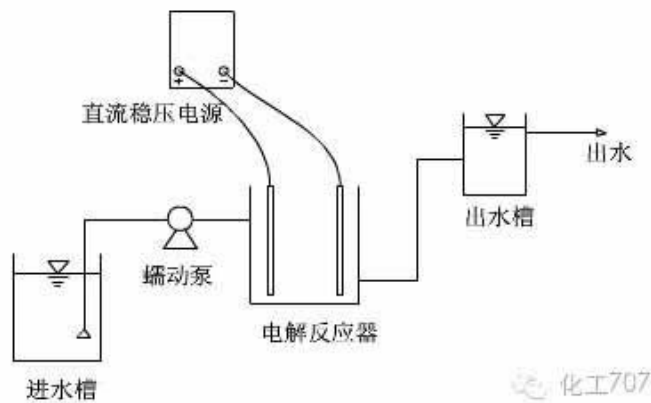
密闭式固态源硒化装置图

### ③CIGS 吸收层的其他制备方法

#### 分子束外延法



## 电化学沉积法



优点：1、不需要真空；2、常温下沉积；3、复杂形状表面可沉积；4、薄膜厚度、化学组成、结构等能精确控制

缺点：1、沉积速度偏低；2、溶液的稳定性难以控制；3、反应离子在溶液中的动力学规律尚不明确；4、沉积大面积薄膜的均匀性问题

## 喷雾热解法

■ 原理：将可溶于水的 Cu, In 和 Ga 的卤化物或有机金属化合物按比例混溶溶解成溶液，然后以气雾的形式喷射到高温衬底上，通过高温分解得到 CIGS 薄膜。

■ 影响因素：溶液配比、喷射速度、衬底温度等

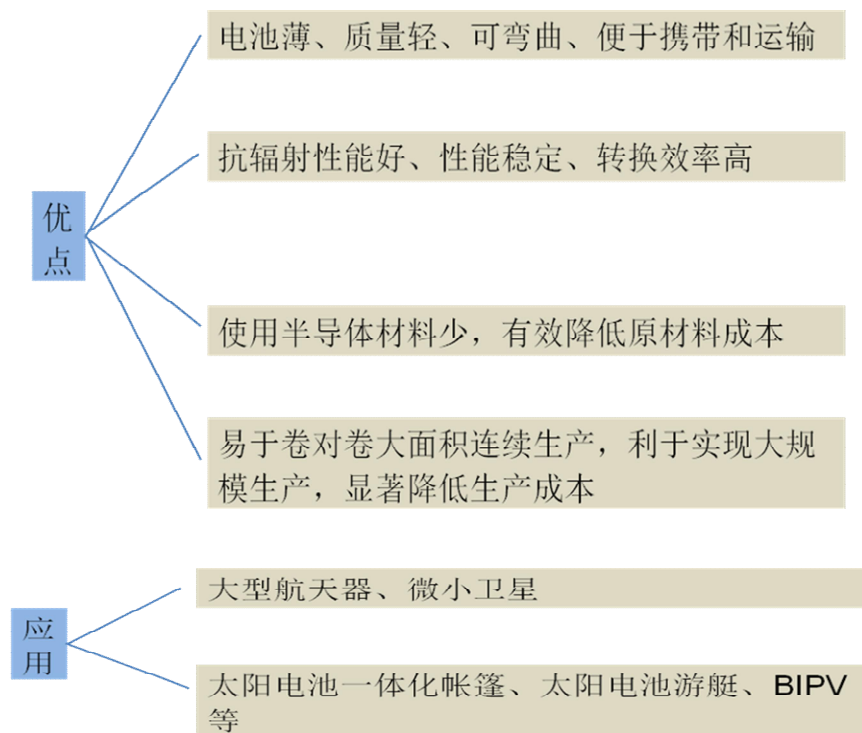
■ 优点：生产设备简单，易于操作

■ 缺点：1、制备的薄膜致密性差，并存在针孔

2、易引入杂质相，薄膜杂质含量过高

## 6. 柔性 CIGS 薄膜太阳能电池（讲述法和举例法）

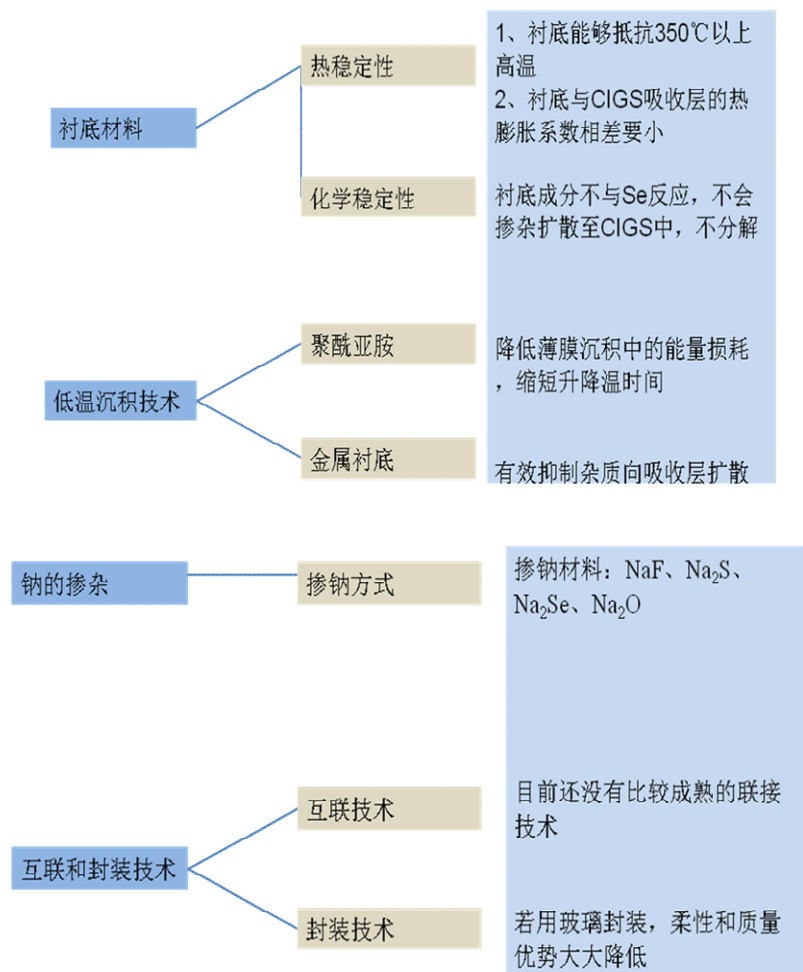




### 柔性 CIGS 薄膜太阳能电池结构

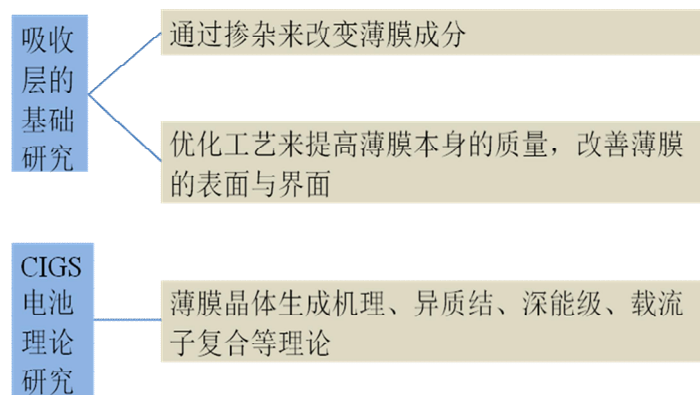


### 关键技术



## CIGS 薄膜太阳能电池的发展趋势（讲述法和举例法）

### 1、高效率 CIGS 薄膜太阳能电池的研究





- 2、“干法”缓冲层的研究
- 3、无 Cd 缓冲层的研究
- 4、少 In、少 Ga 工艺
- 5、叠层电池的研究
- 6、非真空低成本工艺
- 7、柔性衬底 CIGS 薄膜太阳电池及组件
- 8、组件效率优化

#### **7.6.4 作业安排**

5.1; 5.4; 5.8

#### **7.6.5 参考资料**

1. 熊绍珍, 朱美芳,《太阳能电池基础与应用》, 科学出版社, 2009 年
2. 刘恩科等编,《半导体物理学》, 电子工业出版社, 2011 年
3. 白一鸣等编,《太阳电池物理基础》, 机械工业出版社, 2014 年
4. 侯海虹等编,《薄膜太阳能电池基础教程》, 科学出版社, 2016 年

### **7.7 教学单元七**

#### **7.7.1 教学目标**

- (1) 掌握染料敏化太阳能电池的结构
- (1) 掌握染料敏化太阳能电池的工作原理及其产业化前景
- (1) 熟悉有机本体异质结太阳能电池

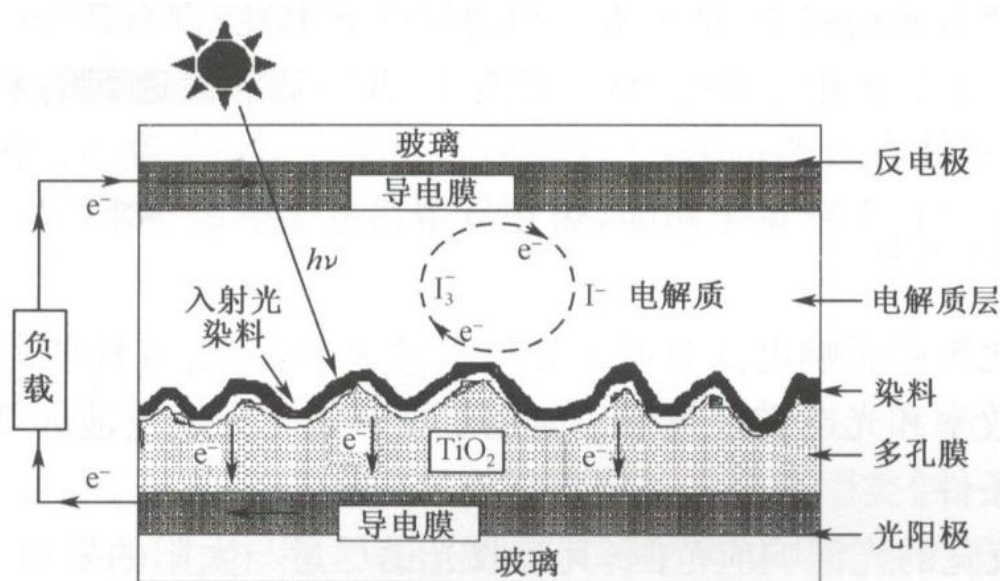
#### **7.7.2 教学内容（含重点、难点）**

- (1) 染料敏化太阳能电池的基本结构
- (2) 染料敏化太阳能电池的工作原理

### 7.7.3 教学过程及方法

#### 1. 染料敏化太阳能电池的结构（讲述法和举例法）

- 染料敏化太阳能电池主要由以下几部分组成:导电基底材料(透明导电电极)、纳米多孔半导体薄膜、染料光敏化剂、电解质和对电极



染料敏化太阳能电池结构示意图

##### ①导电基底材料

- 染料敏化太阳能电池主要由以下几部分组成:导电基底材料(透明导电电极)、纳米多孔半导体薄膜(TiO<sub>2</sub>)、染料光敏化剂、电解质和对电极。
- 目前用作导电基底材料的有透明导电玻璃、金属箔片、聚合物导电基底材料等。
- 导电基底材料的方块电阻越小越好;
- 光阳极和光阴极基底中至少要有一种是透明的,透光率一般要在 85%以上。

##### ②纳米多孔半导体薄膜

- 纳米多孔半导体薄膜。它是染料敏化太阳能电池的核心之一,其作用是吸附染料光敏化剂,并将激发态染料注入的电子传输到导电基底。

- 除了  $\text{TiO}_2$  以外, 适用于作光阳极半导体材料的还有  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{SnO}_2$  等.

#### 要求:

- (1) 具有大的比表面积, 使其能够有效地吸附单分子层染料, 更好地利用太阳光;
- (2) 纳米颗粒和导电基底以及纳米半导体颗粒之间应有很好的电学接触, 使载流子在其中能有效地传输, 保证大面积薄膜的导电性;
- (3) 电解质中的氧化还原电对(一般为  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ )能够渗透到纳米半导体薄膜内部, 使氧化态染料能有效地再生 .

### ③染料光敏化剂

- 应用于染料敏化太阳电池的染料光敏化剂一般应具备以下条件:

- (1) 具有较宽的光谱响应范围, 其吸收光谱尽量与太阳的发射光谱相匹配, 有高的光吸收系数;
- (2) 应能牢固地结合在半导体氧化物表面并以高的量子效率将电子注入到导带中;
- (3) 具有高的稳定性, 能经历 10<sup>8</sup> 次以上氧化-还原的循环, 寿命相当于在太阳光下运行 20 年或更长;
- (4) 它的氧化还原电势应高于电解质电子给体的氧化还原电势, 能迅速结合电解质中的电子给体而再生。

### ④ 电解质

- 要作用是在光阳极将处于氧化态的染料还原, 同时自身在对电极接受电子并被还原, 以构成闭合循环回路。
- 根据电解质的状态不同, 用于染料敏化太阳电池的电解质可分为**液态电解质**、**固态电解质**和**准固态电解质**三大类。

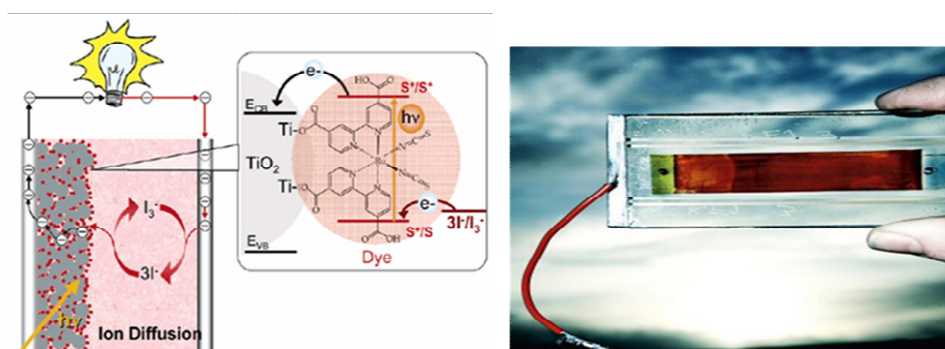
基于液体电解质的太阳电池已经在中试规模实验中获得初步成功。

### ⑤对电极

- 对电极是在导电玻璃等导电基底上沉积一层金属铂或碳等材料；
- 作用是收集从光阳极经外回路传输过来的电子并将电子传递给电解质中的电子受体使其还原再生完成闭合回路。
- 对电极除了收集电子外，还能加速电解质中氧化一还原电对与阴极电子之间的电子交换速度，起到催化剂的作用。
- 目前最常用的对电极材料为铂和碳。

## 2. 染料敏化太阳电池的工作原理及其产业化前景（讲述法和举例法）

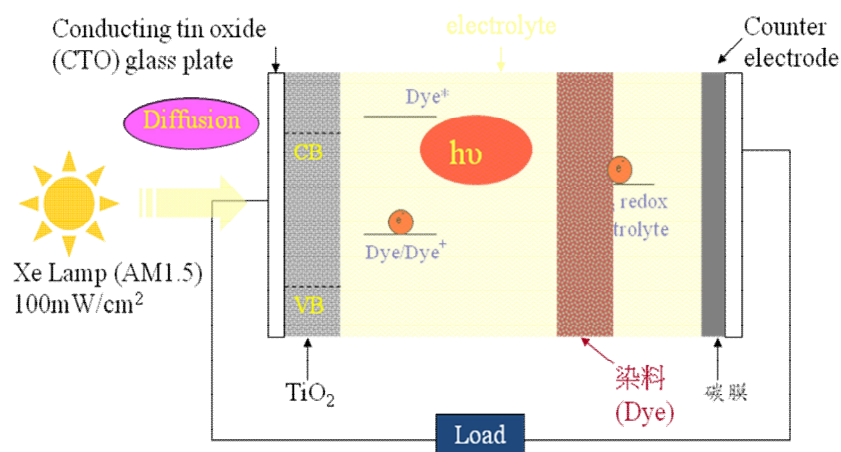
染料敏化太阳电池



O'Regan B, Grätzel M. *Nature* 1991 353 737  
Grätzel M. *Inorg. Chem.* 2005 44 6841

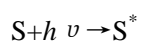
### DSSC 的工作原理

敏化染料分子在太阳光的照射下吸收能量，电子由基态跃迁到激发态；导电玻璃基体上的光阳极纳米薄膜作为电子受体接受激发态的电子，同时染料分子失去电子而呈氧化态； $I^-/I_3^-$  电解质溶液中的  $I^-$  作为电子供体向氧化态的染料分子提供电子而将其还原再生， $I_3^-$  扩散到镀铂对电极得到电子被还原，从而完成一个光电化学反应循环。

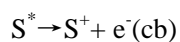


在整个过程中电池内部会发生以下过程：

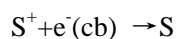
(1)染料受光激发由基态  $S$  跃迁到激发态  $S^*$ ：



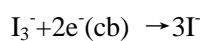
(2)激发态染料分子  $S^*$ 将电子注入到半导体的导带  $cb$  中：



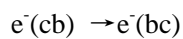
(3) 导带电子与氧化态染料的复合：



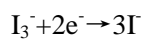
(4)导带电子与  $I_3^-$ 的复合：



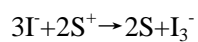
(5) 导带电子在纳米薄膜中传输至导电玻璃导电面(bc, back contact, 背接触)，然后流入到外电路：



(6)  $I_3^-$ 扩散到对电极上得到电子变成  $I^-$ ：



(7)  $I^-$ 还原氧化态染料而使染料再生完成整个循环



前景

■ 染料敏化太阳电池具有技术门槛低，成本低、效率高和未来可能产生巨大潜在市场等优势。

■ 目前染料敏化太阳电池的实用化研究基本朝以下三个方向发展：

（1）折叠式移动户外充电设备用电池或室内低功率充电用电池，寿命 5 年左右。

（2）部分同方向一，但要求效率更高，而且寿命需要 10 年。

（3）用于解决家庭用电的屋顶或墙面用电池，可以像硅基电池同样应用范围的太阳电池，寿命要求 10 年甚至几十年。

### 3. 有机本体异质结太阳电池（讲述法和举例法）

■ 有机电池特点：成本低、重量轻、有机分子可设计性强、生产工艺简单、可实现大面积柔性太阳电池。

■ 有机本体异质结太阳电池在激子分离、载流子输运方面具有重要特色。因此，有机本体异质结太阳电池已成为有机聚合物太阳电池当前和未来发展的主流。

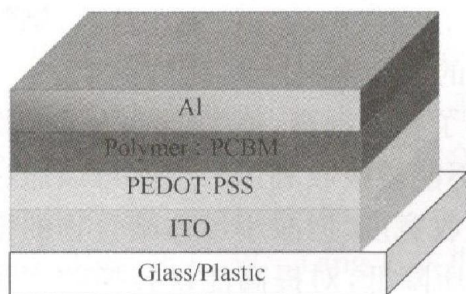
■ 发电原理：

(1)在太阳光的照射下,吸光材料吸收光子后，电子从基态跃迁到激发态，形成激子。

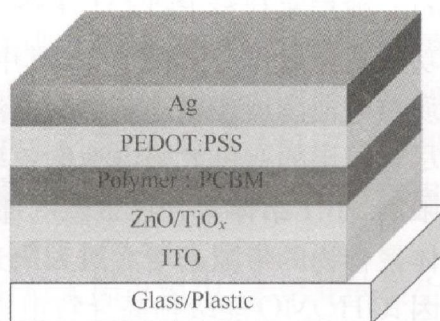
(2)激子扩散到给体和受体的界面处会发生光诱导电子转移，激子被解离成电子和空穴,电子处于受体材料的 LUMO 轨道中，而空穴处于给体材料的 HOMO 轨道中。

(3)在内建电场的作用下，电子在受体相中向阴极方向移动输运,而空穴在给体相中向阳极移动输运,最终被两个电极分别收集。

本体异质结型有机太阳电池主要可以分为两种器件结构,分别是:正装本体异质结电池、倒装本体异质结电池。



正装本体异质结电池示意图



倒装本体异质结电池示意图

其稳定性降低主要来自于：活性层的劣化、阴极和阳极界面层的劣化以及电极的劣化。

这些劣化主要与空气中的水和氧对太阳电池的渗透导致电池材料的破坏,光对电池材料的破坏,以及因受热膨胀和遇冷收缩等体积变化导致的破坏等有关。

#### 7.7.4 作业安排

无

#### 7.7.5 参考资料

1. 熊绍珍, 朱美芳,《太阳能电池基础与应用》, 科学出版社, 2009 年
2. 刘恩科等编,《半导体物理学》, 电子工业出版社, 2011 年
3. 白一鸣等编,《太阳电池物理基础》, 机械工业出版社, 2014 年
4. 侯海虹等编,《薄膜太阳能电池基础教程》, 科学出版社, 2016 年

### 7.8 教学单元八

#### 7.8.1 教学目标

- (1) 掌握钙钛矿材料结构与性能
- (2) 掌握钙钛矿材料的制备方法
- (3) 掌握钙钛矿电池的电池结构
- (4) 熟悉钙钛矿电池的稳定性
- (5) 了解钙钛矿电池的低温工艺及柔性器件

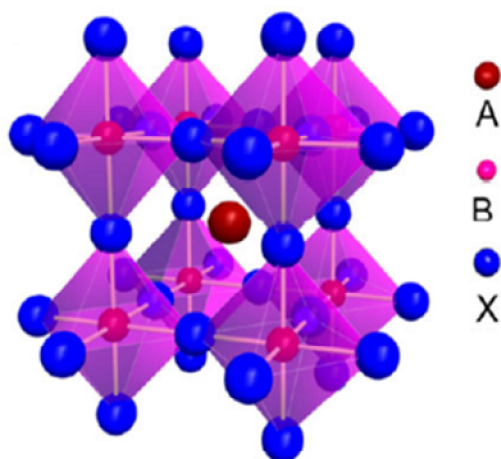
## 7.8.2 教学内容（含重点、难点）

- (1) 钙钛矿材料结构、性能与制备方法
- (2) 钙钛矿薄膜太阳能电池的结构
- (3) 钙钛矿薄膜太阳能电池的稳定性和柔性
- (4) 有机本体异质结太阳能电池基本特性

## 7.8.3 教学过程及方法

### 1. 钙钛矿材料的结构与性能（讲述法和举例法）

- 1839 年，Rose 在俄罗斯乌拉尔山脉发现立方钙钛矿结构的  $\text{CaTiO}_3$
- 一般来说，狭义的钙钛矿就是指矿物  $\text{CaTiO}_3$  本身，而广义的钙钛矿则是指具有钙钛矿结构类型的  $\text{ABX}_3$  型化合物。
- $\text{ABX}_3$  具有等轴晶系结构，空间群为  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ 。A 离子和 X 离子半径相近，共同构成立方密堆积。因此，理想的钙钛矿晶体（分子式为  $\text{ABX}_3$ ）为立方相晶体结构。



$\text{ABX}_3$  钙钛矿晶体结构示意图

Sci. China: Chem., 2015, 58, 221–238

A: 大半径阳离子,  
如:  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  ( $R_A=0.18\text{ nm}$ ),  
 $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$  ( $R_A=0.23\text{ nm}$ ),  
 $\text{Cs}^+$  ( $R_A=0.167\text{ nm}$ )等

B: 半径较小的阳离子  
如:  $\text{Pb}^{2+}$  ( $R_B=0.119\text{ nm}$ ),  
 $\text{Sn}^{2+}$  ( $R_B=0.110\text{ nm}$ )等

X: 阴离子  
如:  $\text{Cl}^-$  ( $R_X=0.181\text{ nm}$ ),  
 $\text{Br}^-$  ( $R_X=0.196\text{ nm}$ ),  
 $\text{I}^-$  ( $R_X=0.220\text{ nm}$ )等

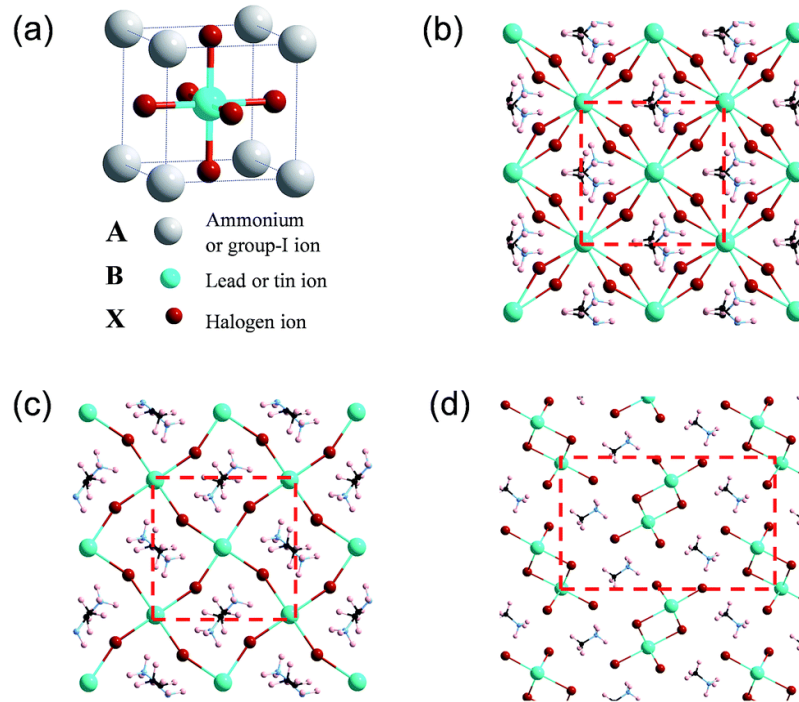


容忍因子  $t$ :

理想实心球体模型中 A-X 距离与 B-X 距离的比值

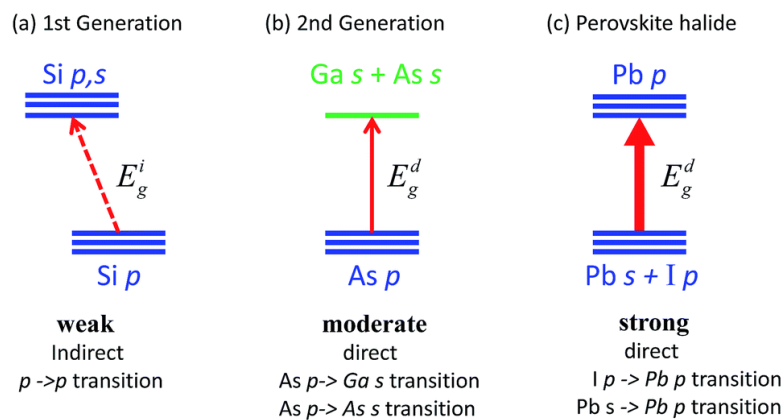
$$t = (R_A + R_X) / \{\sqrt{2}(R_B + R_X)\}$$

对于卤化物钙钛矿(X = F, Cl, Br, I),通常  $0.81 < t < 1.11$  和  $0.44 < \mu < 0.90$



经典钙钛矿 的原子结构:(a) $\alpha$  相,(b) $\beta$  相,(c) $\gamma$  相,(d) $\delta$  相

## 2. 钙钛矿材料的性质（讲述法和举例法）

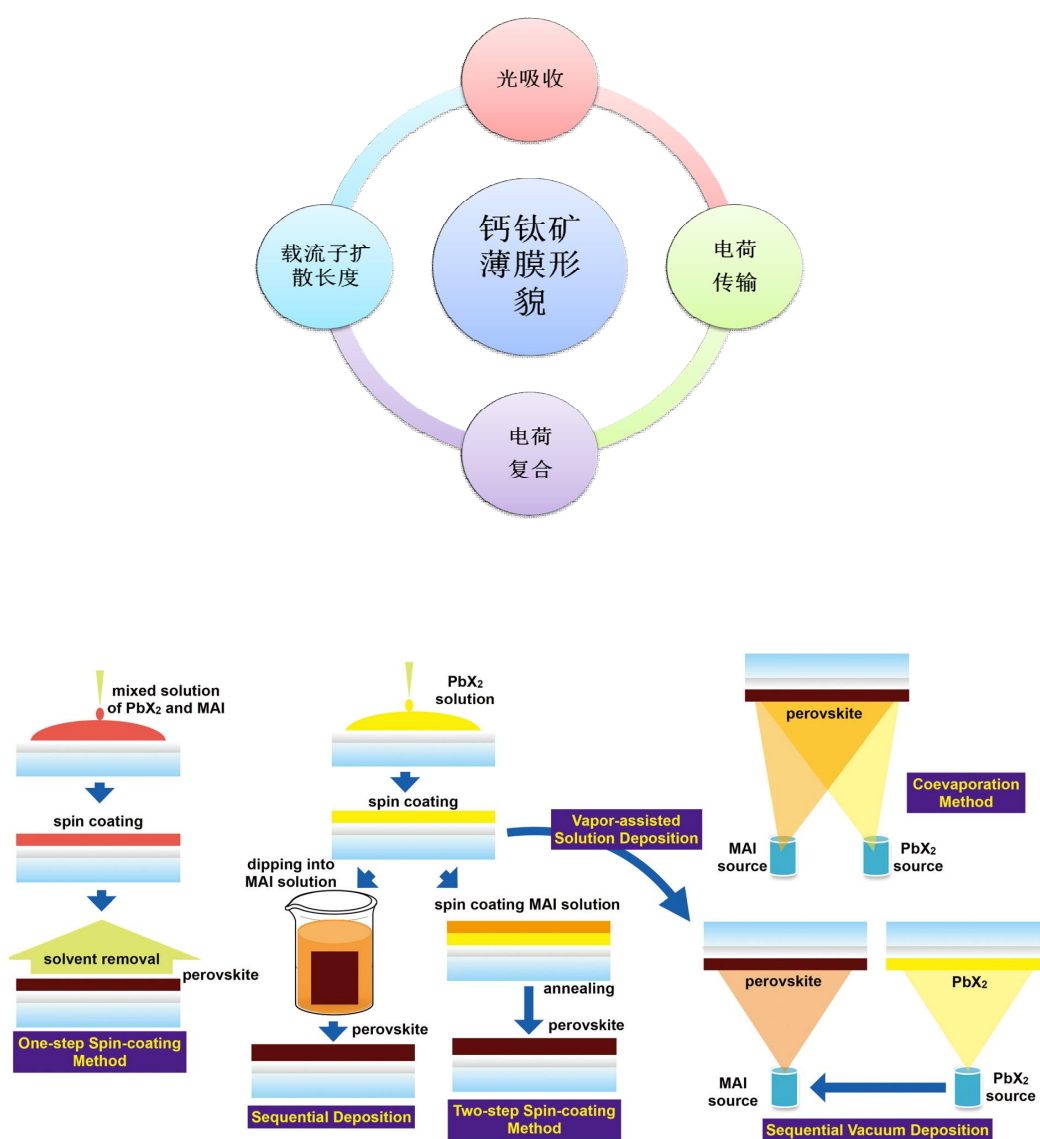


(a)第一代、(b)第二代以及(c)钙钛矿太阳能电池吸收层的光吸收机制示意图

### 钙钛矿材料的性质：（讲述法和举例法）

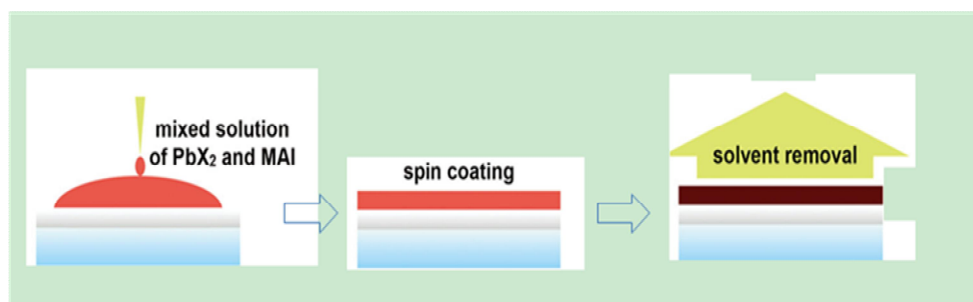
- 带隙可调 ( $1.5\text{eV}-2.3\text{eV}$ )
- 良好的溶解性 (DMF, DMSO)
- 载流子扩散长度长( $>1\mu\text{m}$ )
- 高吸光系数 ( $10^5\text{ cm}^{-1}$ )

### 3. 钙钛矿薄膜的制备方法（讲述法和举例法）



钙钛矿薄膜的制备工艺 (Dalton Trans., 2015, 44, 10582–10593 )

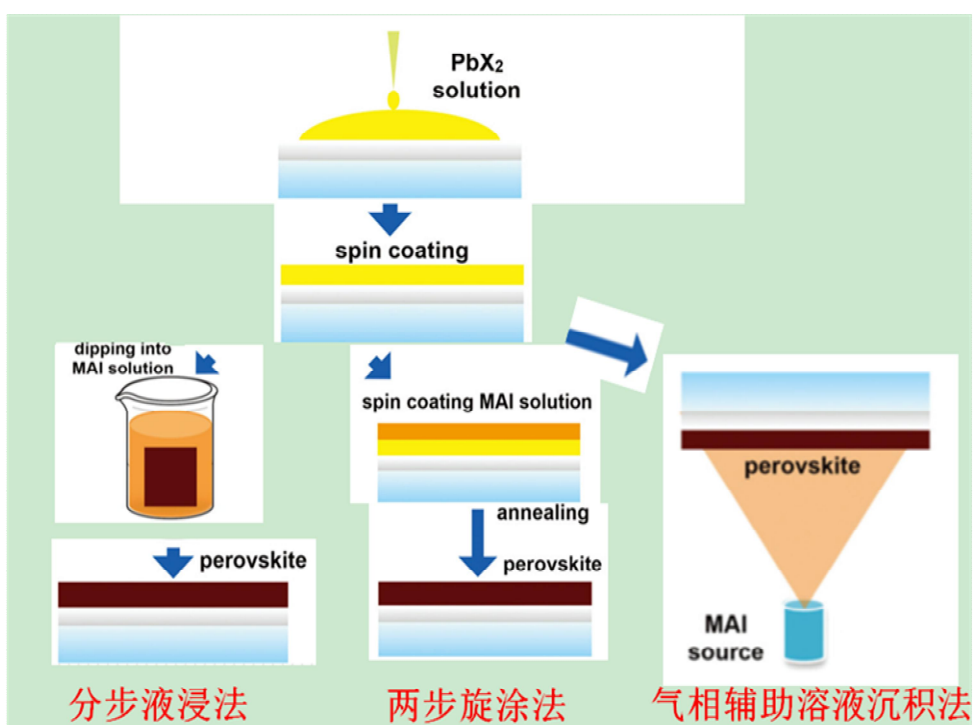
### ①一步旋涂法



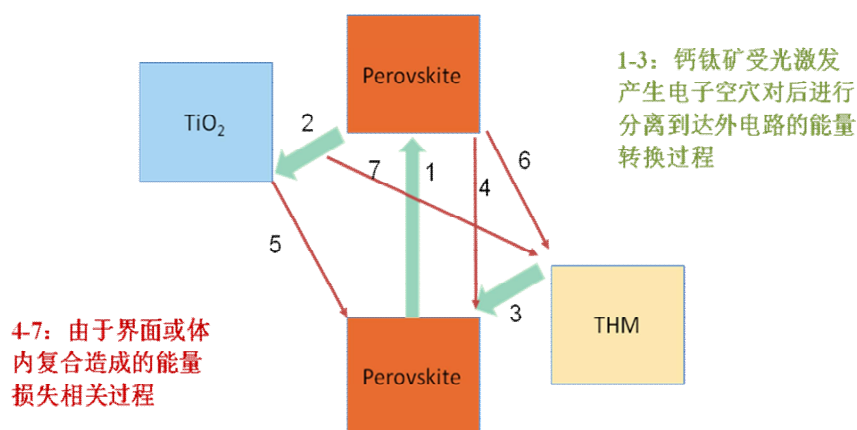
将一定配比的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  和  $\text{PbCl}_2$  或者  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  和  $\text{PbI}_2$  前驱体在选择的溶剂中或者混合溶剂中进行溶解，通过旋涂、刮涂或其他的成膜工艺形成均匀的薄膜，然后通过对基板加热促使前驱体向钙钛矿晶体的转化，其中溶剂挥发和钙钛矿晶化的过程同时进行。

优点：制备工艺简单、设备要求低、制备时间短等

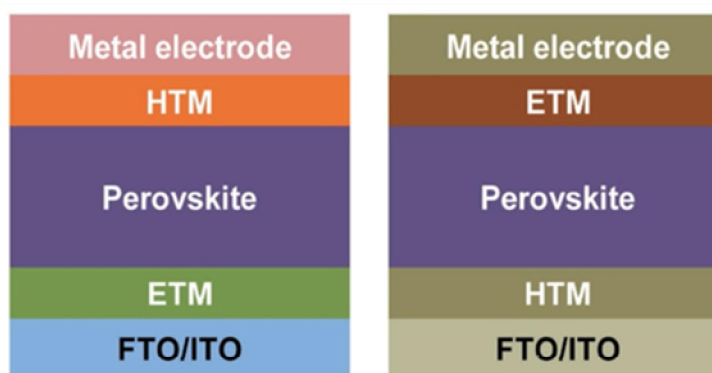
### ② 其他方法



## 4. 钙钛矿电池的电池结构（讲述法和举例法）



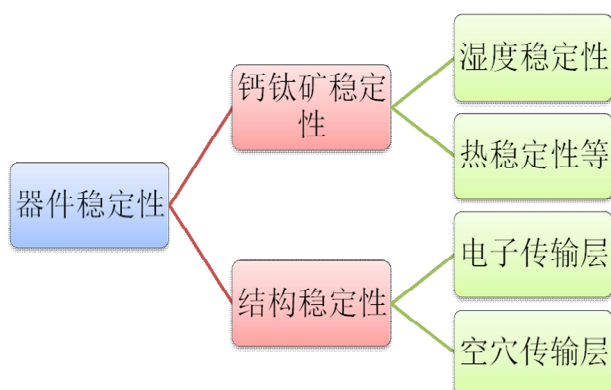
钙钛矿太阳能电池工作原理图



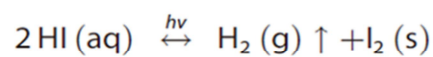
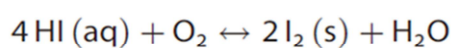
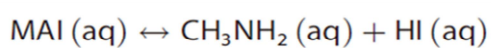
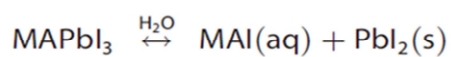
平面结构：左:平面 n-i-p 结构，右:平面 p-i-n 结构

可低温制备，有利于向柔性化、功能化方向发展

## 5. 钙钛矿电池的稳定性（讲述法和举例法）

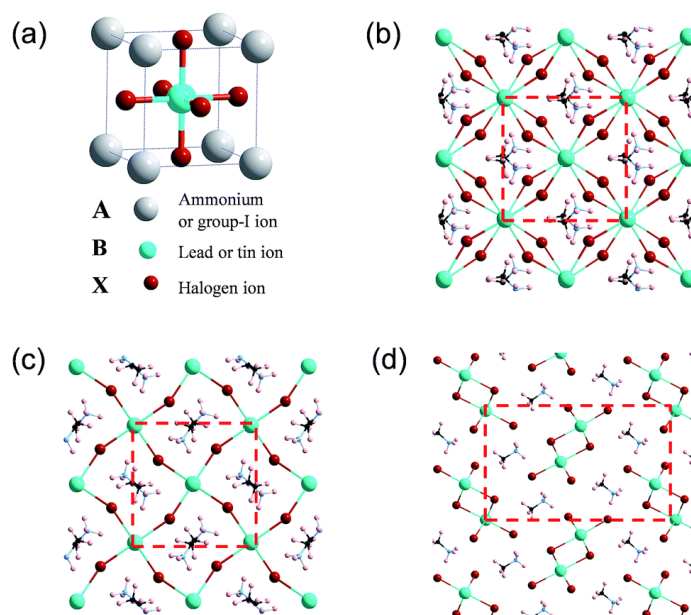


### ①湿度稳定性



离子替换，掺杂等可以提升材料稳定性

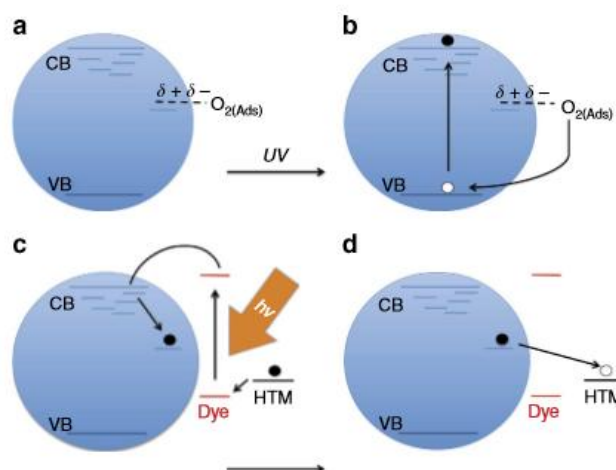
### ②热稳定性



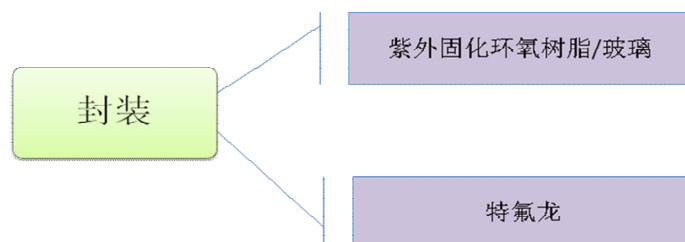
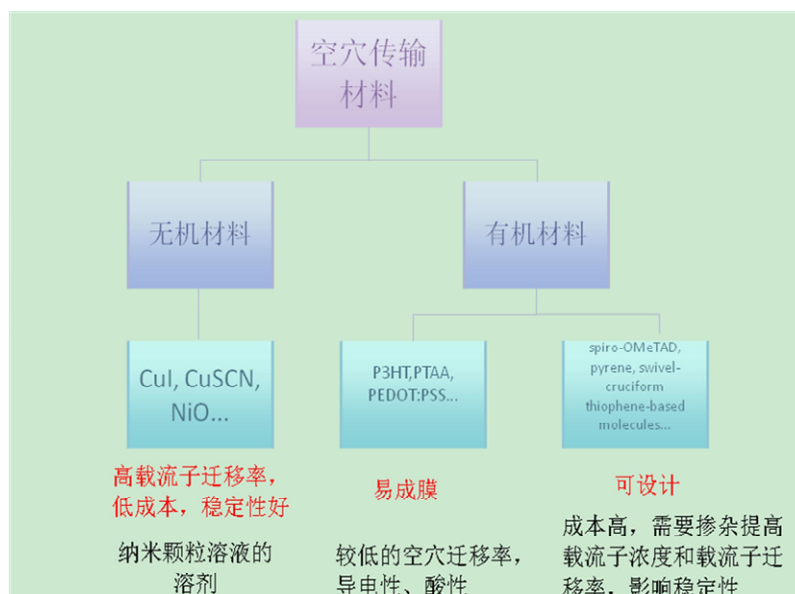
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的原子结构 (a)  $\alpha$  相; (b)  $\beta$  相; (c)  $\gamma$  相; (d)  $\delta$  相

改变阳离子 A，材料热稳定性发生变化，如用无机阳离子替换有机阳离子。

#### ④电子传输层



#### ⑤空穴传输层



#### 7.8.4 作业安排

无

#### 7.8.5 参考资料

1. 熊绍珍, 朱美芳,《太阳能电池基础与应用》, 科学出版社, 2009 年
2. 刘恩科等编,《半导体物理学》, 电子工业出版社, 2011 年
3. 白一鸣等编,《太阳电池物理基础》, 机械工业出版社, 2014 年
4. 侯海虹等编,《薄膜太阳能电池基础教程》, 科学出版社, 2016 年

### 8. 课程要求

学生根据教师提供的参考书、专业学术专著和刊物、网络课程资源等进行自学, 认真做好记录, 课堂练习。

### 9. 课程考核方式及评分规程

本课程实施综合考评, 采取课堂讨论、期末作业等方法, 注重学习的学习态度和最终成绩的平衡, 以全面综合地评定学生的能力。

1、考核类别          考试

2、考核形式          闭卷

总成绩 (100%): 期末作业成绩 (60%) + 平时成绩 (40%)

平时成绩 (40%): 出勤情况 (10%) + 作业 (10%) + 半期随堂测试 (20%)

说明: 考勤 (20%): 旷课一次扣 15 分, 累计超过总课时的 1/3 者, 取消考核资格;

作业 (20%); 每次作业按 A, A-, B+, B, B-, C+, C, C-, D, E 共 10 个等级 (分

别对应百分制中的 100, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60), 所有作业的平均成绩作为作业成绩。

## 10 考试诚信规定

考试违规与作弊依据学校相关规定

## 11. 课堂规范

1 课堂纪律: 依据四川轻化工大学相关规定

2 课堂礼仪: 依据四川轻化工大学相关规定

## 12. 课程资源

1 教材与参考书: 以教师提供的参考书为准

2 专业学术专著: 教师提供相关资源, 学生根据自己实际情况自由选择参阅

3 专业刊物: 教师提供相关资源, 学生根据自己实际情况自由选择参阅

4 网络课程资源: 教师提供相关资源, 学生根据自己实际情况自由选择参阅

5 课外阅读资源: 教师提供相关资源, 学生根据自己实际情况自由选择参阅

## 13. 教学合约

1 教师作出师德师风承诺

2 阅读课程实施大纲, 理解其内容

3 同意遵守课程实施大纲中阐述的标准和期望



## 14. 其他说明

无