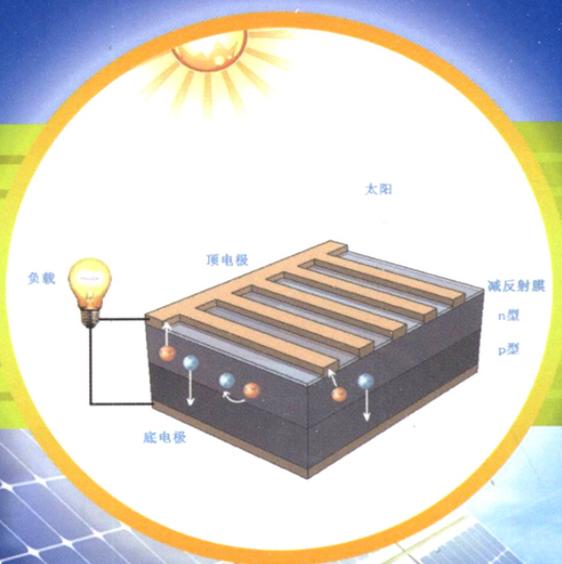


太阳能电池

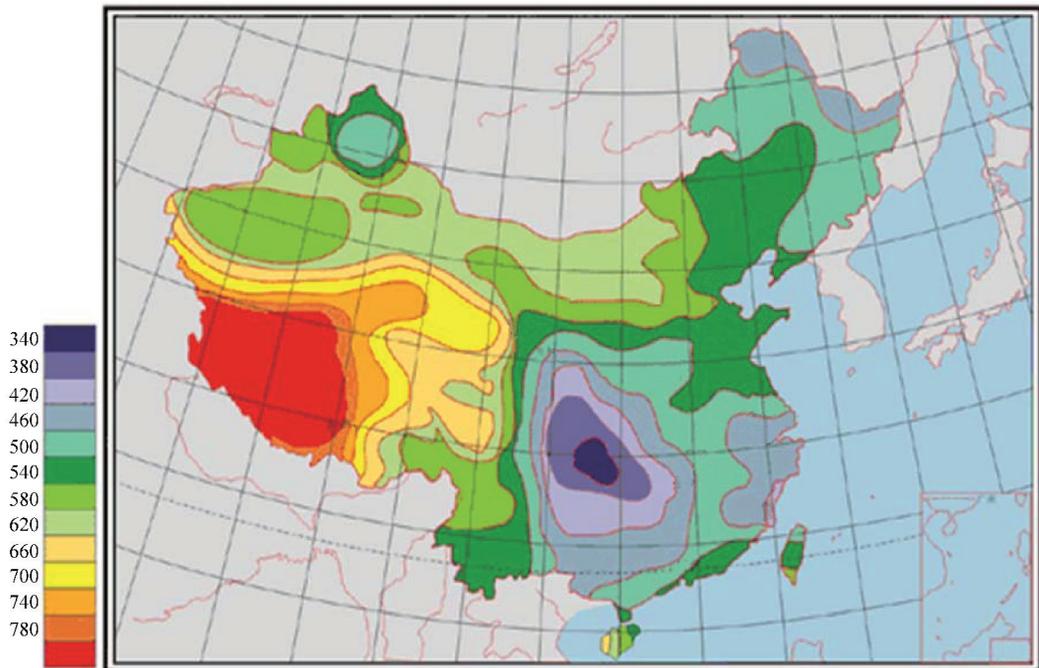
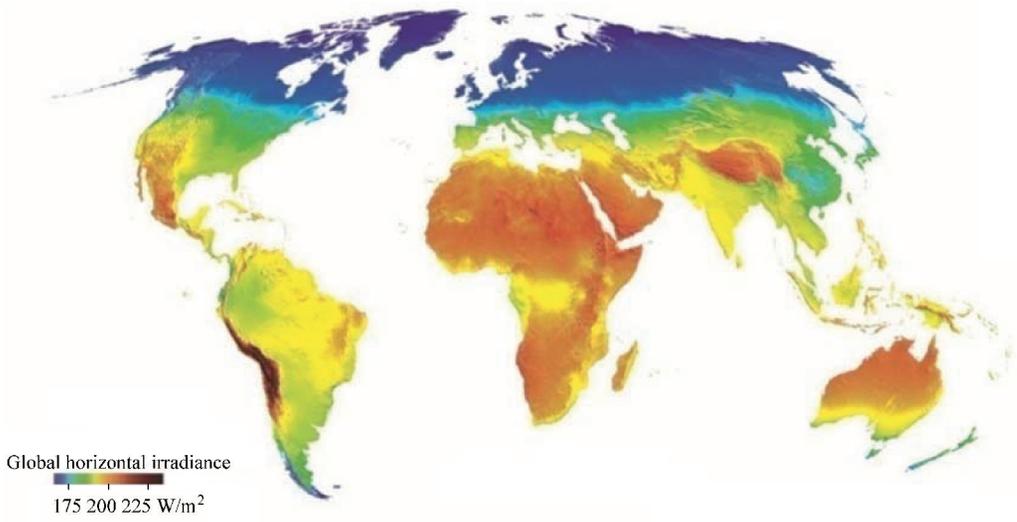
PHYSICAL FUNDAMENTALS OF SOLAR CELLS

物理基础

白一鸣 陈诺夫 戴松元 姚建曦 编



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



太阳电池物理基础

Physical Fundamentals of Solar Cells

白一鸣 陈诺夫 戴松元 姚建曦 编



机械工业出版社

本书系华北电力大学可再生能源学院光伏科学与工程专业的专业课教材。全书系统地介绍了太阳辐射的定量描述、细致平衡原理与太阳电池所涉及的基本概念、物理模型、伏安特性及一些典型太阳电池设计的基本理念。全书共7章,包括太阳能与太阳电池、细致平衡原理与太阳电池 $J-V$ 关系、载流子的统计分布与电流、非平衡载流子的产生与复合、pn结及其伏安特性、太阳电池的伏安特性和半导体结。全书内容深入浅出、概念清晰、图文并茂、物理图像鲜明,非常适合作为光伏专业、能源专业或其他相关专业的本科生和研究生的专业教材。本书也可以作为光伏领域科学工作者和工程技术人员的参考资料,帮助其在太阳电池领域打下坚实的物理基础,为研发各种类型的太阳电池提供指导和帮助。

图书在版编目(CIP)数据

太阳电池物理基础/白一鸣等编. —北京:机械工业出版社,2014.8
ISBN 978-7-111-47369-5

I. ①太… II. ①白… III. ①太阳能电池—高等学校—教材
IV. ①TM914.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第155243号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:张俊红 责任编辑:张俊红

版式设计:赵颖喆 责任校对:樊钟英

封面设计:马精明 责任印制:刘岚

北京圣夫亚美印刷有限公司印刷

2014年9月第1版第1次印刷

169mm×239mm·9 5印张·184千字

0001—3000册

标准书号:ISBN 978-7-111-47369-5

定价:29.80元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心:(010) 88361066 教材网:<http://www.cmpedu.com>

销售一部:(010) 68326294 机工官网:<http://www.cmpbook.com>

销售二部:(010) 88379649 机工官博:<http://weibo.com/cmp1952>

读者购书热线:(010) 88379203 封面无防伪标均为盗版

前 言

能源是人类发展和社会进步的动力。随着经济和社会的发展，人类对能源的需求日益增加。而煤、石油、天然气等化石能源，经过数百年的巨大消耗，已经不可逆转地走向枯竭。与此同时，环境污染日益加剧、极端天气频繁出现，不断挑战着人类的忍耐极限，也促使人们越来越清楚地认识到绿色可再生能源对国家经济发展、社会稳定及国家安全的重要性。

1954年，美国贝尔实验室第一块单晶硅太阳能电池问世，揭开了现代太阳能电池研究和开发的序幕。经过60年的发展，一方面，传统晶体硅太阳能电池效率不断提高，成本逐渐下降；同时新概念太阳能电池不断涌现；另一方面，世界光伏产业蓬勃发展，迅速成为备受瞩目的朝阳产业。根据欧洲光伏产业协会（EPIA）统计，2013年全球光伏组件产量达到40GW，光伏市场新增装机容量为37GW，累计装机容量达到136GW，同比增长35%；同时，EPIA保守预测，全球光伏市场仍将保持持续增长的势头，2014年装机容量有望突破42GW。欧盟联合研究中心（JRC）也大胆预测，到2030年，光伏发电在全球总电力供应中的比例将达到10%以上，到21世纪末将达到60%以上。由这些数据可见，光伏发电在人类能源结构中的战略地位日益凸显，光伏技术与产业高速发展的时代已经到来。

中国，在这个新兴的产业中迅速崛起。从2008年开始，中国光伏组件产量跃居世界第一。2013年，光伏组件产量达到26GW，为世界总产量的65%；同时，中国也一改往日两头在外的尴尬境地，国内装机容量仅2013年就突破10GW，2014年有望突破14GW，且这种强劲的增长趋势在未来数年内仍将持续不变。在这样的背景下，尽管越来越多的有识之士抓住历史的契机，投身于光伏产业的基础研究和技术研发工作，但是光伏行业“人才荒”的问题已经日益凸显，而且随着光伏产业规模持续扩大，人力资源的缺口将成为制约我国光伏产业持续、快速发展的一个主要瓶颈。在这样的历史契机下，华北电力大学依托学校能源电力领域的两个国家级重点学科，在国内首批申请并建立了“大电力”背景下特色鲜明的光伏科学与工程专业，开始致力于培养具有较强实践能力、良好发展潜力的高级太阳能发电技术与管理人才、具有国际竞争力的创新型专业人才。

但是，迄今为止，国内尚无完善的光伏科学与工程人才教育和培养体系的经验可以借鉴。华北电力大学可再生能源学院学术委员会邀请光伏领域知名专家学者进行了十余次研讨，制定了以“厚基础、重实践、强能力”为目标的专业培养方案。培养方案中专业课程包括太阳能电池物理基础、太阳能电池材料与器件、太阳能电池材料测试分析、光伏电站设计、运行与控制等专业课程，该培养方案在同类专业建设中

起到了引领作用。

仅就光伏科学与工程这个新专业的教材体系而言，尽管目前市面上存在一些关于太阳能电池方面的图书，这些图书也为光伏科技工作者提供了很好的学习和参考素材，但是这些图书多涉及材料、器件和工艺层面，关于太阳能电池物理基础的系统理论知识的介绍较少。基于此，为了更加科学、全面地培养基础理论扎实的专业人才，也为了光伏科技工作者基础物理知识的获取，作者结合十余年光伏领域的研究和三年本科《太阳能电池物理基础》的实践教学工作编写了此书。此书系统全面地介绍了太阳辐射、太阳能电池基本原理、载流子的统计分布与电流、非平衡载流子的产生与复合、pn结及其伏安特性、太阳能电池的伏安特性和半导体结等内容，在每一章的最后给出了一些习题，以帮助读者掌握该领域的主要理论基础。

本书的很多内容是基于编者在半导体材料与器件方面长期的教学和科研工作的实践体会和积累，书中的内容也参考了大量国内外相关领域的图书和文献，引用了参考文献中的部分内容和数据，在此特向书刊作者由衷地致以谢意。在本书的撰写过程中，我们也有幸得到了很多人的帮助和支持。首先感谢华北电力大学可再生能源学院太阳能中心各位老师的帮助和指导；此外，本书是在机械工业出版社的大力支持下出版的，作者对于出版社各位老师的辛勤付出表示衷心的感谢。

另外，为便于采用本书当教材的老师的教学工作，本书专门配备了电子课件，凡一次性购书30册以上的教师，我们均免费赠送一份电子课件，请通过电子信箱 buptzjh@163.com 与我们联系。

由于编写时间仓促、水平有限，书中难免会存在不妥和不足之处，殷切希望各位专家学者和广大读者批评指正，您的指正是本书日臻完善的动力！

编者
2014年9月

目 录

前言

第 1 章 太阳能与太阳电池	1
★1.1 太阳辐射	1
1.1.1 几个重要名词	1
1.1.2 太阳表面辐照度的计算	3
1.1.3 地球大气层外太阳辐照度的计算	4
1.1.4 不同特征温度下黑体辐射的光子通量	5
1.1.5 影响地球表面太阳辐射的各种因素	6
★1.2 世界太阳能资源分布	7
★1.3 我国太阳能资源分布	8
★1.4 太阳能的利用方式	10
★1.5 太阳电池基本工作原理	10
★1.6 太阳电池发展历程	12
★1.7 太阳电池芯片、组件和系统	15
★1.8 小结	16
习题	17
参考文献	17
第 2 章 细致平衡原理与太阳电池 $J-V$ 关系	19
★2.1 细致平衡原理	19
2.1.1 几个重要概念	19
2.1.2 细致平衡原理的基本假设	20
2.1.3 细致平衡原理的证明	21
★2.2 太阳电池的光电流与暗电流	22
★2.3 太阳电池的 $J-V$ 关系	23
★2.4 小结	25
习题	25
参考文献	25
第 3 章 载流子的统计分布与电流	27

★3.1	半导体材料的分类	27
★3.2	半导体材料的晶格结构	28
3.2.1	金刚石型结构	29
3.2.2	闪锌矿型结构	29
3.2.3	纤锌矿型结构	30
3.2.4	岩盐结构	30
★3.3	半导体中电子的状态和能带	30
3.3.1	薛定谔方程与布洛赫波	31
3.3.2	直接带隙和间接带隙	32
★3.4	热平衡状态载流子的统计分布与电流	34
3.4.1	状态密度	34
3.4.2	费米 - 狄拉克分布	36
3.4.3	麦克斯韦 - 玻尔兹曼分布	37
3.4.4	导带中电子浓度与价带中空穴浓度	38
3.4.5	热平衡状态的电流	38
★3.5	半导体的载流子浓度	39
3.5.1	本征半导体的载流子浓度	39
3.5.2	n型半导体的载流子浓度	40
3.5.3	p型半导体费米能级	42
3.5.4	补偿半导体	43
3.5.5	简并半导体与非简并半导体	43
3.5.6	缺陷	44
3.5.7	半导体的电导率和迁移率	44
★3.6	准热平衡状态载流子的统计分布与电流	45
3.6.1	准热平衡状态的载流子浓度	45
3.6.2	准热平衡状态载流子的统计分布	46
3.6.3	准热平衡状态载流子的电流	47
★3.7	漂移电流与扩散电流	48
3.7.1	电子亲和势	48
3.7.2	功函数	49
3.7.3	扩散和漂移	50
★3.8	小结	50
	习题	51
	参考文献	52

★4.1 非平衡载流子产生与复合的分类	53
4.1.1 非平衡载流子产生的分类	53
4.1.2 非平衡载流子复合的分类	54
4.1.3 产生率与复合率	55
4.1.4 非平衡载流子的寿命	56
★4.2 非平衡载流子的产生	56
4.2.1 非平衡载流子产生的微观物理图像	56
4.2.2 非平衡载流子产生的宏观表现	58
★4.3 非平衡载流子的复合	61
4.3.1 辐射复合	61
4.3.2 俄歇复合	66
4.3.3 陷阱复合	67
4.3.4 表面复合和晶界复合	70
★4.4 载流子的输运方程	71
4.4.1 连续性方程	71
4.4.2 泊松方程	72
4.4.3 一维稳态半导体的连续性方程	72
★4.5 小结	74
习题	75
参考文献	76
第 5 章 pn 结及其伏安特性	77
★5.1 pn 结的形成	77
5.1.1 pn 结形成的物理过程	77
5.1.2 pn 结接触电势差与势垒高度	79
5.1.3 空间电荷区电场、电势的分布及耗尽宽度的计算	79
5.1.4 空间电荷区实际载流子的分布	82
★5.2 pn 结电流电压特性	83
5.2.1 pn 结的单向导电性	83
5.2.2 理想 pn 结的电流电压特性	86
★5.3 pn 结的制备方法	89
5.3.1 扩散法	89
5.3.2 合金法	89
5.3.3 薄膜外延法	89
5.3.4 离子注入法	90
★5.4 小结	90

习题	91
参考文献	91
第 6 章 太阳能电池的伏安特性	92
★6.1 太阳能电池的工作原理	92
6.1.1 从载流子运输的角度分析光电流 J_{ph} 与暗电流 J_{dark}	93
6.1.2 光照条件下 pn 结能带的变化	94
★6.2 光生载流子的浓度和电流	94
6.2.1 电中性区的载流子浓度和电流	95
6.2.2 空间电荷区的载流子浓度和电流	96
6.2.3 净电流	97
★6.3 太阳能电池的伏安特性	97
6.3.1 电中性区的电流表达式	97
6.3.2 空间电荷区的电流表达式	98
6.3.3 净电流表达式	99
6.3.4 暗电流表达式	99
6.3.5 短路电流与伏安特性方程	100
★6.4 太阳能电池的伏安特性曲线	101
6.4.1 理想太阳能电池的等效电路图与伏安特性曲线	101
6.4.2 描述太阳能电池的几个重要参数	102
6.4.3 实际太阳能电池的等效电路图与伏安特性曲线	103
★6.5 太阳能电池的伏安特性测试与外量子效率测试	105
6.5.1 太阳能电池伏安特性测试	105
6.5.2 太阳能电池外量子效率测试	108
★6.6 小结	110
习题	110
参考文献	111
第 7 章 半导体结	113
★7.1 载流子分离的内部驱动力	113
★7.2 金属 - 半导体接触	113
7.2.1 欧姆接触	113
7.2.2 肖特基接触	116
★7.3 pin 结	118
★7.4 同质结与异质结	120

7.4.1 同质结	120
7.4.2 异质结	120
★7.5 体异质结	122
7.5.1 有机太阳电池	122
7.5.2 染料敏化太阳电池	124
★7.6 表面态与界面态	126
7.6.1 表面态	126
7.6.2 界面态	127
★7.7 小结	128
习题	128
参考文献	128
附录	130
★附录 A 常用物理常数表	130
★附录 B 常见太阳电池材料物理参数表	130
★附录 C 标准 AM1.5 太阳光谱辐照度	131
★附录 D 参考符号表	135

第 1 章 太阳能与太阳电池

在能源问题日益突出的今天，太阳能，作为一种取之不尽、用之不竭、清洁无污染的绿色能源，对其有效开发利用已成为实现能源可持续发展的重中之重。在太阳能的有效利用中，光伏发电技术是近年来发展最快，最具活力的研究领域之一。本章在详细介绍太阳辐照特点与光谱特性的基础上，概括性介绍了太阳电池发展历程与太阳电池芯片、组件和系统，使读者对太阳辐射、太阳电池和光伏发电形成初步的认识。

☆☆☆1.1 太阳辐射☆☆☆

太阳是一个炽热的气体球。它的直径为 $1.39 \times 10^6 \text{ km}$ ，与地球的平均距离为 $1.5 \times 10^8 \text{ km}$ 。太阳是一个核聚变反应堆，产生的能量从太阳内部传到太阳表面，然后向空间辐射出去。太阳辐射能的 90% 是在 $0 \sim 0.23R$ (R 为太阳半径) 的区域内产生。该部分占太阳质量的 40%。 $0.7R \sim 1.0R$ 之间的区域为对流层，该区域内温度降到约 6000K。太阳表面由许多不规则的对流团组成，它们的分布区域为 1000 ~ 3000km。这些对流区的外层为光球。光球几乎是不透明的，因为构成光球的气体被强烈地电离，并且能够吸收和发射连续的辐射光谱。光球是太阳的主要辐射源。在光球的外面存在一层不同透明程度的太阳雾。这层厚度为几百千米较冷的气体层为反变层。它的外面为色球，厚度约为 10 000km。最外面一层为日冕，其密度很小而温度很高，达到 10^6 K 。从太阳的结构来看，不能将太阳当做固定温度的黑体辐射体。确切地说，太阳的辐射是它的各层发射和吸收各种波长的辐射综合作用的结果。但是，在许多情况下，把太阳当做约 6000K 温度下的黑体辐射源是恰当的。

所谓黑体，是指能够完全吸收辐射到它上面的各种频率电磁波而无反射的物体。理想黑体发出的辐射，仅与自身的温度 T 有关，与黑体的其他特性或外来入射的电磁辐射无关。我们称黑体的自身温度为黑体的特征温度。

为了更为准确地描述太阳辐射，需要定义关于电磁波辐射的物理量——辐照度、光谱辐照度、光子角通量和光子通量。

★1.1.1 几个重要名词

1. 辐照度

辐照度 P (单位为 W/cm^2)：单位面积上接收电磁波辐射的功率。

2. 光谱辐照度

光谱辐照度 I (单位为 $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$)：单位面积、单位光谱能量上接收的

电磁波辐射功率，式 (1.1) 中 E 为光子能量。显然，辐照度 P 即为光谱辐照度在整个光谱范围 E 内的积分^[1]。

$$I = \frac{dP}{dE} \quad (1.1)$$

3. 光子角通量

光子角通量 β (单位为 $\text{cm}^{-2} \text{nm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$)：单位面积、单位光谱能量、单位时间、单位立体角范围通过的光子数，是一个矢量。立体角 (Ω , sr) 用经度 θ 和纬度 φ 描述 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ 。

$$\beta = \frac{d}{Ed\Omega} \left(\frac{dP}{dE} \right) \vec{\beta}_0 = \frac{d^2P}{EdEd\Omega} \beta_0 \quad (1.2)$$

4. 光子通量

对于太阳电池而言，可以吸收的辐射是光子角通量 β 的垂直分量 $\beta \cos\theta$ ，因此，光子通量 b 是 $\beta \cos\theta$ 在可以接收辐射的立体角范围 Ω 内的积分。光子通量的定义 b (单位为 $\text{cm}^{-2} \text{nm}^{-1} \text{s}^{-1}$)：单位面积、单位光谱能量、单位时间通过的光子数^[1]。

$$b = \int_{\Omega} \beta \cos\theta d\Omega = \frac{dP}{EdE} \quad (1.3)$$

对比光子角通量与光子通量的定义可知，前者描述了各个方向上接收单色光子的强度，后者则描述了在垂直方向上接收的单色光子数，如图 1.1 所示。表 1.1 所示为光谱辐照度 I 、光子角通量 β 和光子通量 b 的三种常用单位^[2]。

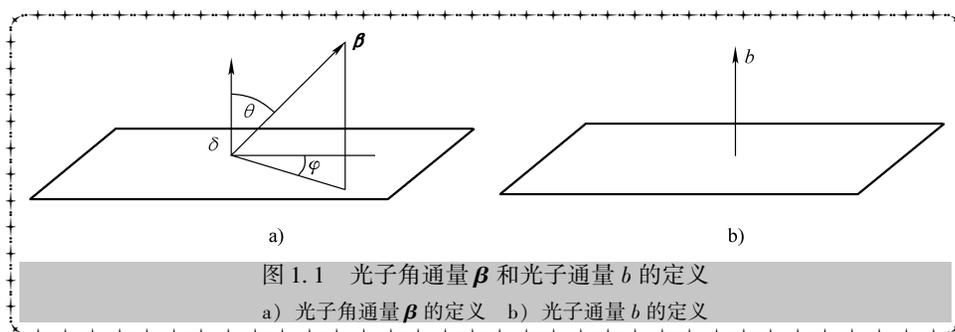


表 1.1 光谱的不同单位

光谱单位	eV	J	nm
光谱辐照度 I	$\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$	$\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$
光子角通量 β	$\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$	$\text{cm}^{-2} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$	$\text{cm}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$
光子通量 b	$\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{cm}^{-2} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{cm}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

5. 大气质量

太阳辐射在地球大气中的衰减，可以用大气质量 AM 来描述。太阳在头顶正上方时，光线通过大气层的路程最短，光学大气质量为 1.0，这时的辐射称为 AM1.0 的辐射。当太阳和头顶正上方成一个角度 θ 时，大气光学质量为

$$\text{AM} = 1/\cos\theta \quad (1.4)$$

即光线通过大气层的实际路程与此最短路程之比称为大气质量^[3,4]。图 1.2 所示为大气质量与角度 θ 的示意图。例如，当 $\theta = 60^\circ$ 时， $AM = 1/\cos 60^\circ = 2$ 。

在其他大气条件不变的情况下，随着大气质量的增加，太阳光到达地球的能量衰减越大。图 1.3 对比绘出了大气质量 AM0、AM1.5 和 AM2.0 的太阳光谱图。

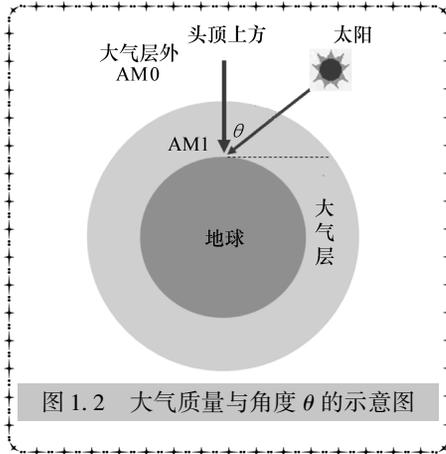


图 1.2 大气质量与角度 θ 的示意图

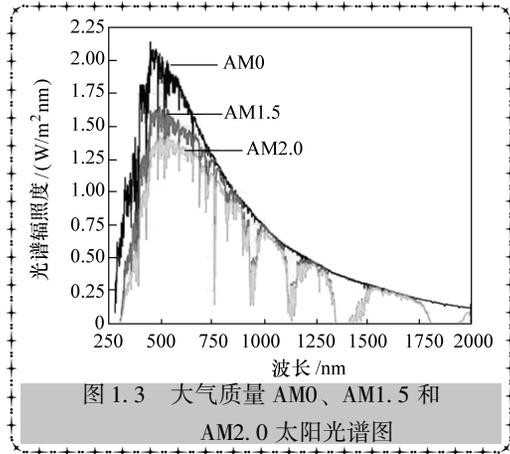


图 1.3 大气质量 AM0、AM1.5 和 AM2.0 太阳光谱图

在无法知道 θ 值的情况下，如何估算大气质量 AM？估算大气质量的最简易方法是测量高度为 h 的竖直物体投射的阴影长度 s 。于是有

$$AM = \sqrt{1 + (s/h)^2} \tag{1.5}$$

式中 h ——物体的高度；

s ——竖直物体投影的阴影长度，如图 1.4 所示。

★1.1.2 太阳表面辐照度的计算

理想太阳光谱可以看作温度 $T_s = 5760\text{K}$ 的黑体所辐射的电磁波谱，根据描述黑体辐射的普朗克辐射定律得到在太阳表面外任一点，太阳光子角通量 $\beta_{\text{sun}}(E, T_s)$ 为

$$\beta_{\text{sun}}(E, T_s) = \frac{2}{h^3 c^2} \frac{E^2}{e^{E/k_B T_s} - 1} \tag{1.6}$$

式中 k_B ——玻尔兹曼常数；

h ——普朗克常数；

c ——光速。

在太阳表面，接收的角度相当于半个空间，立体角范围 Ω 为纬度 $\theta \in (0, \frac{\pi}{2})$ ，经度 $\varphi \in (0, 2\pi)$ ，光谱能量范围 $E \in (0, \infty)$ 。所以，太阳表面任意一点的

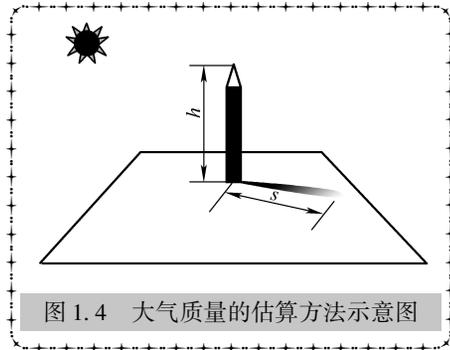


图 1.4 大气质量的估算方法示意图

辐照度 $P_{\text{sun_sf}}(T_s)$ 为

$$\begin{aligned} P_{\text{sun_sf}}(T_s) &= \iint_{E, \Omega} \beta_{\text{sun}}(E, T_s) E dE \cos\theta d\Omega \\ &= \int_0^\infty \frac{2}{h^3 c^2} \frac{E^2}{\exp(E/k_B T_s) - 1} dE \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \end{aligned} \quad (1.7)$$

令 $u = \frac{E}{k_B T_s}$, 则 $P_{\text{sun_sf}} = \frac{2\pi}{h^3 c^2} (k_B T_s)^4 \int_0^\infty \frac{u^3}{e^u - 1} du$, 进而求得

$$P_{\text{sun_sf}} = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^2} T_s^4 = \sigma_s T_s^4 \quad (1.8)$$

其中 $\sigma_s = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^2} = 5.67 \times 10^{-12} \text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \text{K}^{-4}$

式中 积分 $\int_0^\infty \frac{u^3}{e^u - 1} du = \frac{\pi^4}{15}$ 需用复变函数求解;

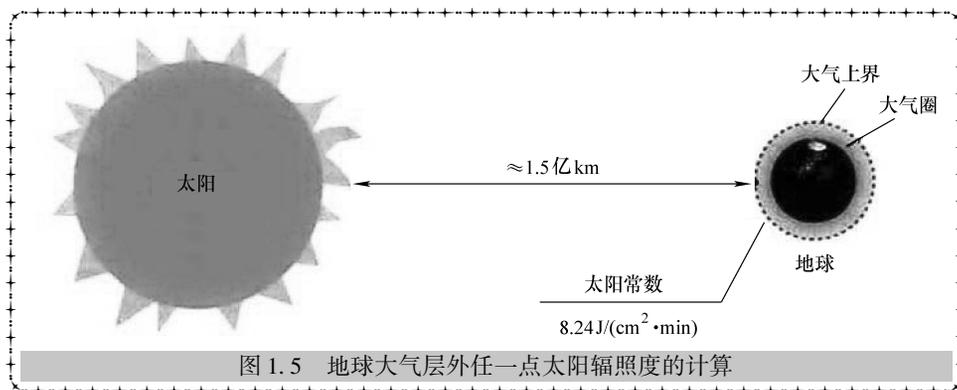
σ_s ——斯忒藩—玻尔兹曼常数 ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \text{K}^{-4}$)^[2]。

如果把太阳辐射作为 5760K 的黑体辐射, 由式 (1.7) 得到太阳表面任一点辐照度为

$$P_{\text{sun_sf}}(5760\text{K}) = \sigma_s T_s^4 = 63.2 \text{MW}/\text{m}^2$$

★1.1.3 地球大气层外太阳辐照度的计算

太阳本身的特征和它与地球之间的空间关系, 使得地球大气层外的太阳辐射强度几乎是一个定值。在平均日地距离情况下, 在地球大气层外, 垂直于太阳辐射的表面上, 单位面积单位时间内所接收到的太阳辐射能量称为太阳常数。下面介绍地球大气层外任一点太阳辐照度的计算。图 1.5 所示为日地距离示意图。



从地面观察太阳, 太阳直径为 $d_{\text{sun}} = 1.39 \times 10^6 \text{km}$, 地球—太阳距离为 $l_{\text{earth-sun}} = 1.5 \times 10^8 \text{km}$, 太阳半角为

$$\theta_s = \arcsin\left(\frac{d_{\text{sun}}/2}{l_{\text{earth-sun}}}\right) \approx \arctan\left(\frac{d_{\text{sun}}/2}{l_{\text{earth-sun}}}\right) = \arctan\left(\frac{1.39 \times 10^6/2}{1.5 \times 10^8}\right) = 0.2655^\circ \quad (1.9)$$

地球大气层外任一点太阳光子通量为

$$b_{\text{ex_at}}(E, T_s) = \int_{\Omega} \beta_{\text{sun}}(E, T_s) \cos\theta d\Omega = \frac{2F_s}{h^3 c^2} \frac{E^2}{\exp(E/k_B T_s) - 1} \quad (1.10)$$

地球大气层外任一点太阳辐照度为

$$P_{\text{ex_at}}(T_s) = \int_E b_{\text{ex_at}}(E, T_s) E dE = \frac{F_s}{\pi} \sigma_s T_s^4 \quad (1.11)$$

式中 F_s ——太阳几何因子，描述太阳半角对太阳辐照度 $P_{\text{ex_at}}$ 的限制。

$$F_s = \int_0^{\theta_s} \cos\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \left(-\frac{1}{4}\cos 2\theta_s + \frac{1}{4}\right) \times 2\pi = \pi \sin^2\theta_s = 2.15 \times 10^{-5} \pi \quad (1.12)$$

式 (1.12) 中，立体角的范围 Ω 为纬度 $\theta \in (0, \theta_s)$ ，经度 $\varphi \in (0, 2\pi)$ [2]。

如果把太阳辐射作为 $T_s = 5760\text{K}$ 的黑体辐射，则地球大气层外任意一点接收的太阳辐照度为

$$P_{\text{ex_at}}(5760\text{K}) = \frac{2.15 \times 10^{-5} \pi}{\pi} \times 63.2 \times 10^6 = 1359\text{W/m}^2 \quad (1.13)$$

近年来，随着高空飞机、气球和空间飞行器等先进探空工具的使用，人们对地球大气层外的太阳辐射强度进行了大量的测量。根据这些测量值整理得到的太阳常数值为 1353W/m^2 [5,6]。此时，对应的太阳光谱称为 AMO 太阳光谱。

★1.1.4 不同特征温度下黑体辐射的光子通量

不同特征温度的黑体，其光子角通量 $\beta_{\text{blackbody}}$ 可以描述太阳的辐射，其表达式为式 (1.6)，那么空间任意一点接收的光子通量可用式 (1.9) 描述。其中，立体角 Ω 的范围以太阳和地球间的角度为例，即纬度 $\theta \in (0, 0.2655^\circ)$ ，经度 $\varphi \in (0, 2\pi)$ [3]。

根据式 (1.6) 和式 (1.9) 定义能量 E 为自变量， $b_{\text{ex_at}}$ 为因变量。在 MATLAB 软件中编写 `blackbody_spectrum` 程序，可以绘出不同特征温度下太阳光子通量光谱，如图 1.6 所示。程序内容如下：

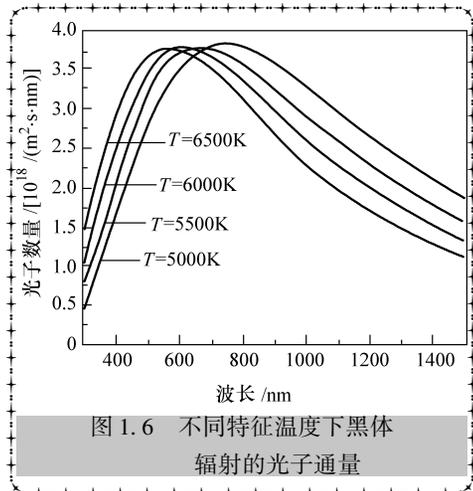


图 1.6 不同特征温度下黑体辐射的光子通量

```

function [photon,energ,wavelength,aa]=blakbody_spectrum(wavelength_min,wavelength_max,temp)
% [photon, energ, wavelength, aa] = blakbody_spectrum (300, 2000, 6000);
wavelength = wavelength_min:(wavelength_max - wavelength_min)/(2000 - 300);wavelength_max;
siz = size ( wavelength );
energ = zeros ( siz );
photon = zeros ( siz );
m = quad8 (@ blackbody, 300, 2000, [], [], temp);
aa = 1000/m;
for i = 1; siz (2)
energ (i) = aa * blackbody ( wavelength (i), temp);
end
ss = 1.24e3 * ones ( siz ) ./wavelength;
photon = energ. / ( ss * 1.6022e - 19 );
% output results.
subplot (2, 1, 1);
plot ( wavelength, energ );
xlabel ( 'wavelength ( nm ) ' );
ylabel ( 'energy distribution ( W m^-2 nm^-1 ) ' );
subplot (2, 1, 2);
plot ( wavelength, photon/1e17 );
xlabel ( 'wavelength ( nm ) ' );
ylabel ( 'photon distribution ( * 1e17 m^-2 s^-1 nm^-1 ) ' );
function f = blackbody ( lamda, temp)
% lamda is wavelength, nm.
c = 2.998e8;
h = 6.625e - 34;
k = 1.38e - 23;
l = lamda/1e9;
hc = h * c;
f = 8 * pi * hc. / ( l.^5. * ( exp ( hc. / ( l. * k * temp )) - 1 ));

```

★1.1.5 影响地球表面太阳辐射的各种因素

太阳辐射透过大气层到地面的情况有两种。一种是由太阳直射到地面，中途不改变方向，称为直接辐射；另一种是经过大气吸收、散射或经地面反射而改变方向的辐射，称为间接辐射。间接辐射包括由太阳辐射经过大气吸收、散射后间接到达的天空辐射以及由地面物体吸收或反射辐射的地面辐射。在太阳能的利用方面，直接辐射和间接辐射都具有相当重要的地位。它们之和称为太阳总辐射量。

影响地球表面太阳辐射的主要因素可以概括为四个方面。

1) 天文因素：包括太阳与地球间距离的变化；太阳赤纬的变化；地球自转时，以每小时 15° 的角速度推移，造成早、中、晚接收太阳光强弱的不同；昼夜更替接收阳光的断续。

2) 地理因素：观测和接收地点所在的纬度、经度和海拔、地势地貌的不同。

3) 几何因素：太阳高度角、赤纬的变化；辐射接收面的倾斜度和方位的不同。

4) 物理因素：大气的吸收、反射和散射引起的衰减，以及接收面的物理特性，粗糙或光滑的不同；化学性质、金属材料与非金属材料的不同等。

这里主要讨论大气吸收对太阳辐射的影响。大气的组成可以分为三个部分：一是固定气体，包括氮、氧、氩、氦、氢、氖、氪等气体；二是变动气体，包括水蒸气、二氧化碳、臭氧等；三是固体尘埃，如烟、尘、微生物、花粉一类的有机物、放射性微粒等。阳光穿过地球大气层时，至少衰减了 30%。造成衰减的原因为：

1) 瑞利散射或大气中的分子散射。这种散射对所有波长的太阳光都有衰减作用，但对短波长的光衰减最大。

2) 大气吸收，特别是其组成气体——臭氧、水蒸气和二氧化碳的吸收。

3) 悬浮微粒和灰尘引起的散射。

到达地球表面的太阳光的典型光谱分布如图 1.7 中下面的一条曲线所示，它表明了吸收带与分子吸收有关，氧气吸收波长小于 $0.2\mu\text{m}$ 的紫外光，在 $0.155\mu\text{m}$ 处吸收最强。臭氧主要存在于 $10\sim 40\text{km}$ 的高层大气中，在 $20\sim 25\text{km}$ 处最多。臭氧在整个光谱范围内都有吸收，主要是 $0.2\sim 0.32\mu\text{m}$ 和 $0.6\mu\text{m}$ 处的两个吸收带，臭氧的吸收要占总辐射照度的 2.1% 左右。在可见光和红外区域，水蒸气的吸收约占总辐射照度的 20%。

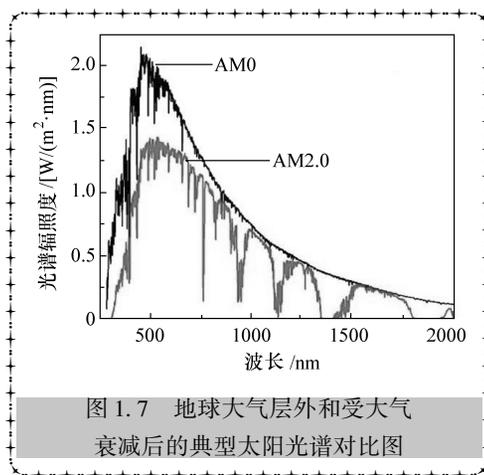


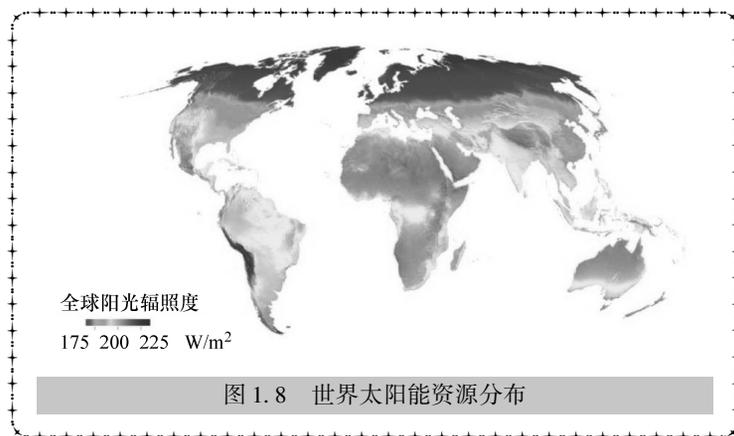
图 1.7 地球大气层外和受大气衰减后的典型太阳光谱对比图

太阳辐射通过大气层时的衰减，与人类自身的活动也密切相关。矿物燃料的大量使用，使大气中的二氧化碳含量正在不断增加。此外，云层对太阳辐射的反射和吸收的影响也很大。

☆☆☆1.2 世界太阳能资源分布☆☆☆

地球上太阳能资源的分布与各地的纬度、海拔、地理状况、气候条件等密切相关。实际上的地球太阳平均辐照度为 $170\text{W}/\text{m}^2$ ，即使在很多沙漠地区，也仅为数

百瓦每平方米，一些高纬度地区的太阳辐照度甚至只有数十瓦每平方米，远小于理想 AM1.5 太阳辐射的标准辐照度 $1000\text{W}/\text{m}^2$ 。实际上地球上只有在阿尔卑斯山海拔为 4158m 的少女峰这样的极端地理条件下，才能达到辐照度为 $1000\text{W}/\text{m}^2$ 。图 1.8 所示为世界太阳能资源分布图^[6]。由图可见，全世界太阳能辐射强度和日照时间最佳的区域包括北非、中东地区、美国西南部和墨西哥、南欧、澳大利亚、南非、南美洲东、西海岸和中国西部地区等。图 1.8 的彩色效果请参考本书封二所示，更为具体的太阳辐照分布可参考文献 [7]。



尽管世界各地太阳辐照度各不相同，但是行业内通行的标准测试条件 (STC) 为：

- 1) 大气质量 AM1.5。
- 2) 太阳辐照度 $P_{\text{sun}} = 1000\text{W}/\text{m}^2$ 。
- 3) 环境温度 $T_a = 25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 。

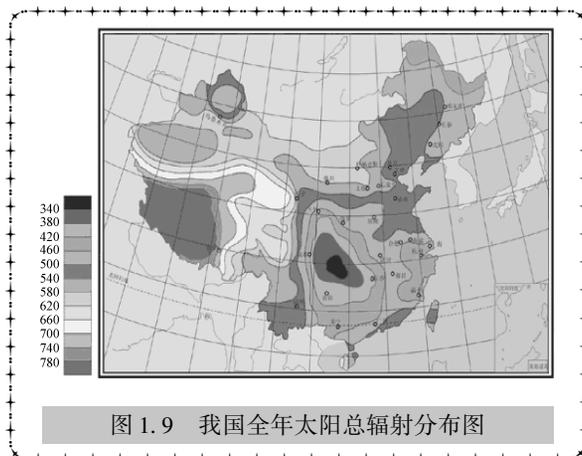
☆☆☆1.3 我国太阳能资源分布☆☆☆

我国的大部分地区都处在北纬 $18^\circ \sim 53^\circ$ 之间，地理位置优越，太阳能资源丰富。我国各地的太阳能年辐射总量为 $330 \sim 1000\text{kJ}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$ ，其中太阳能辐射最强的有三个地区：①青藏高原，其大部分地区在 $670\text{kJ}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$ 以上；②塔里木盆地至内蒙古西北一带，辐射总量在 $630\text{kJ}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$ 以上；③西辽河中游一带，辐射总量为 $590\text{kJ}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$ 。前两个区域面积大，后一个面积小。这些地区占全国总面积的一半，太阳能资源十分丰富。长江中下游及江南部分地区太阳能辐射很弱，其中以四川盆地最低，辐射总量只有 $330\text{kJ}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$ ，仅为全国最高值的 $1/3$ 。表 1.2 列出了全国七个区域不同的太阳辐射量及其主要的太阳能状况^[4]。

表 1.2 全国不同区域的太阳辐射量及其主要的太阳能状况

区域	范围	年总辐射量/ [kJ/(cm ² ·年)]	太阳能状况
东北区	东北三省	500 ~ 550	冬季长达 4 ~ 5 个月, 气温低、辐射强度低、云量少、晴天多, 日照时数在 2400h 以上
华北区	华北平原	550 ~ 590	寒冷期较东北区短, 约 100 天, 气温和辐射强度较东北区高, 云量少, 晴天多, 日照时数达 2600 ~ 2800h
黄土丘陵区	内蒙古高原	550 ~ 630	冬季长达 3 ~ 5 个月, 但地势高, 太阳辐射强度大, 日照时数达 2600 ~ 3200h, 利用太阳能条件比华北区好
西北干旱区	新疆、甘肃西北部、宁夏北部、内蒙古西部	590 ~ 670	气候干旱、云量少, 日照时数达到 3200h 以上, 冬季气温低, 日温差大, 风速大, 风沙大。大气透明度有时较差
南方区	北纬 33°以南各省、台湾省和海南省	420 ~ 500	气温高, 但云量大, 阴雨天多, 日照时数较少, 一般在 2200h, 太阳辐射强度大, 但总量不大
西南区	四川、贵州、云南	330 ~ 400	云量大, 阴雨天多, 日照时数在 1400h 以下, 是我国利用太阳能条件最差的地区, 但川西滇西有些地方条件很好
青藏高原区	青藏高原	670 以上	海拔高, 大气清洁而稀薄, 太阳年辐射量最高, 日照时数为 2800 ~ 3200h, 太阳能利用条件优越

由表 1.2 可以看到, 我国大多数地区的太阳能辐射年总量超过 590kJ/(cm²·年), 除长江以南一些省份和地区外, 年平均日照时间都超过 2200h。在西藏、新疆等地区, 最长的全年日照时间可达到 3200 ~ 3400h。同时不难发现, 太阳能丰富地区(如青藏高原地区), 因其海拔高, 又是交通不便和经济不发达地区。在这些地区, 常规能源(如煤炭、石油)的供应比较困难。太阳能资源补充了这种不足, 特别对于山区、高原、沙漠、海岛等边远偏僻地区^[8]。据专家统计, 如果把全国 1% 荒漠中的太阳能用于发电, 就可以获得相当于 2003 年全年的耗电量。届时, 西藏、青海、新疆、甘肃、宁夏、内蒙古高原将成为我国新的能源基地。图 1.9 所示为我国的太阳能资源分布图, 其彩色效果请参考本书封二所示。



☆☆☆1.4 太阳能的利用方式☆☆☆

太阳能的利用主要有以下四种方式^[9]。

1) 光热利用：将太阳辐射能收集起来，通过与物质的相互作用转换成热能加以利用。目前使用最多的太阳能收集装置主要有平板型集热器、真空管集热器和聚焦型集热器三种。

2) 光电利用：包括光-热-电转换和光-电转换两种。前者是利用太阳辐射所产生的热能发电，按照太阳能收集方式可分为塔式、槽式、碟式三种发电方式；后者是利用半导体材料的光伏效应将太阳光直接转换为电能，其基本装置就是太阳能电池。

3) 光化利用：利用太阳能辐射直接分解水制氢。

4) 光生物利用：通过植物的光合作用将太阳能转换成生物质能。目前主要由速生植物来实现，如薪炭林、油料作物、巨型海藻等。

本书以下章节主要讲解太阳能电池物理基础，不包括其他太阳能的利用方式。

☆☆☆1.5 太阳能电池基本工作原理☆☆☆

太阳能电池为什么可以把光能直接转换为电能？其物理基础是“光生伏打效应”。早在 1839 年，法国科学家亚历山大·埃德蒙·贝克勒尔（Alexandre Edmond Becquerel，见图 1.10）就发现，光照能使电解液中镀银的白金电极之间产生光生电压。这种现象后来被称为“光生伏打效应”，简称“光伏效应”^[10]。简单来说，就是当物体受到光照时，其体内的电荷分布状态发生变化，在不同的端面之间产生电动势差的一种效应。

结合量子力学，便可以更加科学地解释这个问题。量子力学认为，光具有波粒二象性。光以光子的形式传播，每个光子的能量只依赖于其频率，即光的颜色。当光与物质相互作用时，光子的能量被物质吸收并能激发物质中的电子跃迁到更高的能级，成为受激电子；这种现象的极端情况便是阿尔伯特·爱因斯坦发现的光电效应，即在高频光子照射下，金属内部的电子会吸收光子的能量，彻底地从表面溢出^[11]。1921 年，爱因斯坦因成功解释了光电效应而获得诺贝尔物理学奖。



图 1.10 科学家亚历山大·埃德蒙·贝克勒尔

然而，在大多数情况下，物质中的电子吸收光子的能量成为受激电子后，会很快地弛豫回基态，但是太阳电池具有 pn 结结构，使得受激电子在弛豫回基态前，被输运到外部电路。如果持续地接收光照，便可源源不断产生电流，驱动外电路中的负载。图 1.11 所示为伟大的物理学家爱因斯坦及其光电效应装置示意图、电路图。

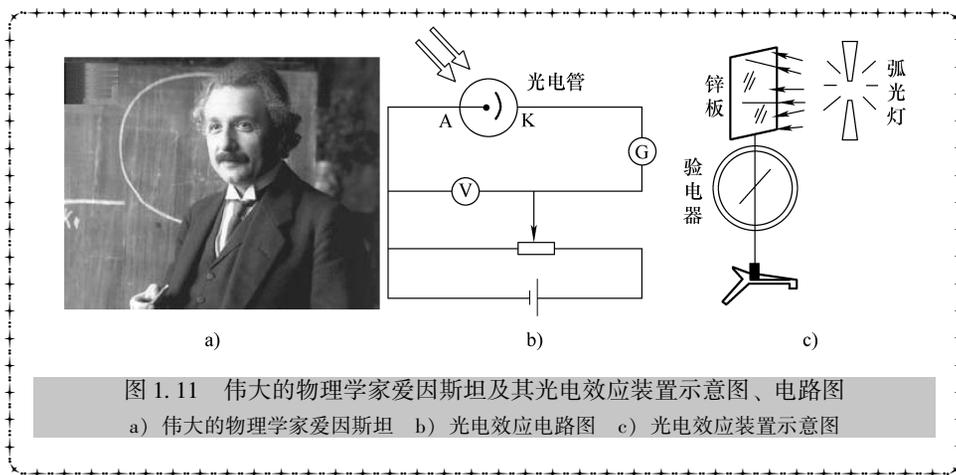


图 1.11 伟大的物理学家爱因斯坦及其光电效应装置示意图、电路图
a) 伟大的物理学家爱因斯坦 b) 光电效应电路图 c) 光电效应装置示意图

以半导体太阳电池为例，太阳电池将光能转换为电能的基本物理过程可以简述为：当太阳光照射到太阳电池上并被吸收时，其中能量大于电池吸收材料禁带宽度 E_g 的光子把价带中电子激发到导带上去，形成导带电子，价带中留下带正电的空穴，即电子-空穴对，通常称它们为光生载流子。导带电子和价带空穴在不停的运动中扩散到 pn 结的空间电荷区，被该区的内建电场分离，电子被扫到电池的 n 型一侧，空穴被扫到电池的 p 型一侧，从而在电池上下两面（两极）分别形成了正负电荷积累，产生“光生电压”。如果在电池的两端接上负载，在持续的太阳光照下，就会不断有电流经过负载。这就是太阳电池的基本工作原理，如图 1.12 所示^[12,13]。

综上，太阳电池将光能转换为电能可概括为四个过程：①太阳电池吸收一定能

量的光子；②光生载流子——电子-空穴对的产生；③电子-空穴对在复合前被内建电场分离；④电子、空穴分别被 n 型和 p 型的电极输送至外电路。

需要进一步提及的是：光的波粒二象性的应用主要涉及两类器件，一类是波动性的应用，即用于传递信息；另一类是传递能量，也即光的粒子性的应用。从传递信息角度来看，可利用光发射、放大、调制、加工处理、存储、测量、显示等技术和元件，构成具有特定功能的光电子学系统。例如，利用光纤通信可以实现迅速和大容量信息传送的目的。从传递能量的角度来看，可将光能转换成电能，或将电能转换成光能。前者主要

应用便是太阳能电池，其作用小到可作为电子表和电子计算器的电源，大到可制成地面或空间光伏电站；后者则包含以电驱动的发光光源，如发光二极管（LED）照明等。由此可见，太阳能电池作为一种传递能量的光电器件，主要是建立在光的粒子性基础上。

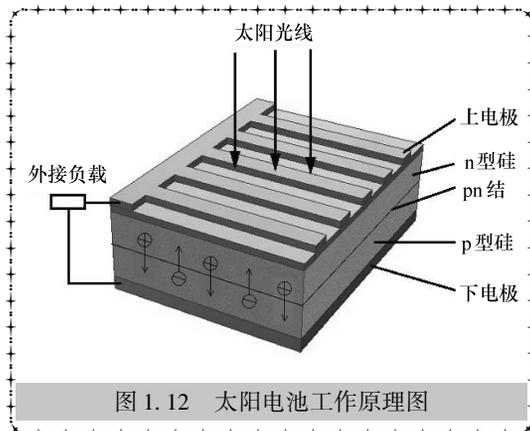


图 1.12 太阳能电池工作原理图

☆☆☆1.6 太阳能电池发展历程☆☆☆

自 1839 年法国贝克勒尔第一次在化学电池中观察到光伏效应后，科学工作者不断地探索研究各种太阳电池^[14]。1953 年，美国科学家达里尔·恰宾（Daryl Chapin）、加尔文·富勒（Calvin Fuller）和吉拉德·皮尔松（Gerald Pearson）在美国贝尔实验室首次制成了效率为 6% 的单晶硅太阳电池（见图 1.13）为现代太阳电池开始的划时代标志^[15]。1957 年，贝尔实验室的这三位科学家获得了“太阳能转换器件”的专利。1958 年 3 月 15 日，前苏联“Sputnik（伴侣号）”发射成功。该卫星由晶体硅太阳电池提供动力，Sputnik 的发射成功在政治、军事、技术、科学领域带来了新的发展，也标志着太阳电池迈开了“空间电源”的应用步伐。同年 3 月 17 日，美国人造卫星“Vanguard-1（先锋 1 号）”发射成功。“Vanguard-1”是一颗小型地球轨道卫星，该卫星由晶体硅太阳电池提供动力，效率 10%，太阳电池持续提供该卫星驱动力至 1964 年 5 月。从此，太阳电池开始进入空间电源行列。

与此同时，为了寻找效率更高的太阳电池，Lofferski 分析了太阳电池光电转换效率 η 和禁带宽度 E_g 的关系，如图 1.14 所示，即禁带宽度为 1.4 ~ 1.6 eV 的材料，如 GaAs、InP 和 CdTe 具有较高的理论效率^[15,16]。作为太阳电池中的重要一员，

GaAs 太阳电池的研究始于 1956 年。1961 年，前苏联向金星成功发射了“Venera - 2 (金星 2 号)”与“Venera - 3 (金星 3 号)”探测器。该探测器由 GaAs 太阳电池提供动力，电池阵列面积为 2m^2 。但是，早期的 GaAs 太阳电池效率很低，甚至比 Si 电池低。最主要的原因是，上表面复合严重，影响了光生载流子形成短路电流。当时尚未找到一种合适的钝化材料，实现优良的钝化效果。直到 1972 年，Woodall 等用液相外延技术 (LPE) 在 GaAs 表面生长一层宽禁带材料 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ，极大地降低表面复合速率，光电转换效率提高至 16%，开创了高效 GaAs 太阳电池的新纪元^[17,18]。但是，由于当时半导体技术还不是特别成熟，太阳电池的光电转换效率不高，难以与常规能源相竞争。因此，尚得不到公众、企业和政府的重视与支持。



图 1.13 单晶硅太阳电池的发明人
皮尔松 (左上)、富勒 (左下) 和恰宾 (右)

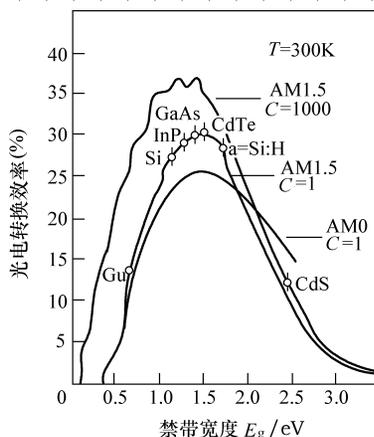


图 1.14 理想光电转换效率与半导体
太阳电池材料禁带宽度的关系

1973 年 10 月爆发的能源危机，使高度依赖石油的西方国家，迫切地认识到现在的能源结构必须改变，应加速向新的能源结构过渡。于是，在世界范围内掀起了对太阳能和其他可再生能源开发利用的热潮，巨额的研究经费投入了该领域。这一阶段的战略目标是生产出转换效率更高、材料更廉价的太阳电池。为了提高光电转换效率，Jackson 提出了多结太阳电池的概念^[19,20]，即用不同带隙宽度 (E_g) 的材料制作成太阳电池，按带隙大小的顺序自上而下叠合起来，选择性地吸收和转换太阳光谱的不同区域，就有可能大幅度提高电池的转换效率，图 1.15 给出的叠层电池中，每个子电池可以选择性地吸收和转换特定谱域的阳光^[20]。为了进一步降低成本，多晶硅、非晶硅 (a-Si)、铜铟镓硒 (CIGS)、碲化镉 (CdTe) 等新型薄膜太阳电池也得到了迅猛的发展^[21]。

20 世纪 90 年代，得益于半导体技术的迅猛发展，太阳电池光电转换效率不断提高。目前，以澳大利亚新南威尔士大学钝化发射区电池、德国 Fraunhofer 太阳能

研究所的局部背场电池及美国斯坦福大学的背面点接触电池等为典型代表的第一代晶体硅高效太阳电池，这类电池的实验室效率均已超过 24%，大规模生产商用产品的效率为 17% 以上^[22]。第二代薄膜太阳电池也取得了令人瞩目的成就。目前，CuInSe₂ 和 CdTe 等薄膜电池的实验室效率目前分别为 20.8% 和 18.7%^[21,22]。与此同时，通过规模化生产，光伏发电成本不断下降，全球的光伏产业也得以蓬勃发展，2013 年，世界光伏产量超过 30GW，其应用场合也不断拓展，如航天、航海、电子通信、光伏建筑一体化、农村电气化等。

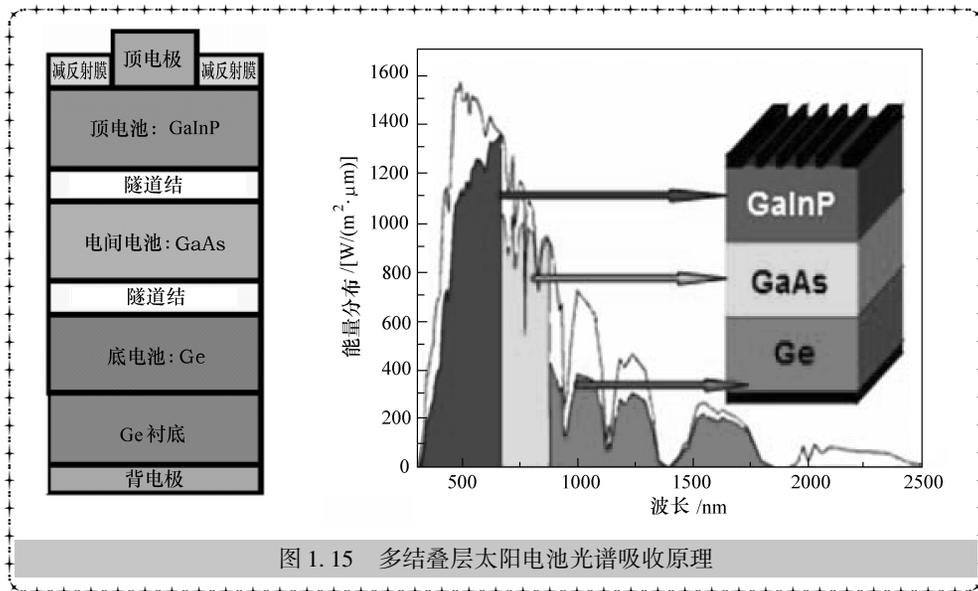


图 1.15 多结叠层太阳电池光谱吸收原理

此外，特别需要提及的是 GaAs 系列多结太阳电池的发展史，因为它的发展更深刻地反映了太阳电池发展并非一帆风顺，有高潮也有低谷，是在克服各种障碍和困难中不断前进的。1989 年美国国家可再生能源实验室 (NREL) 的 J. M. Olson 等发现 GaInP/GaAs 的界面质量比 AlGaAs/GaAs 界面质量还要好^[23]。1990 年，他们研制出 AM1.5 效率为 27.3% 的 GaInP/GaAs/Ge 双结太阳电池^[24]。经过对电池结构和栅线的进一步改进，1994 年，他们又将效率刷新至 29.5% (AM1.5)^[25]。1997 年，Japan Energy Corporation 和 Sumitomo Electric Industrial Corporation 这两家公司的 Takamoto 等人采用 GaInP 隧道结结构，又将 GaInP/GaAs/Ge 双结太阳电池的 AM1.5 效率提高到 30.28%^[26]。1998 年，他们又研制出效率为 33.3% 的整体级联三结 GaInP/GaAs/Ge 太阳电池^[27]。2012 年，日本 Sharp 公司将未聚光条件下 GaInP/GaAs/Ge 三结太阳电池的效率由 32.3% 刷新至 35.8%^[28]。在上述工作的基础上，对四结乃至更多结太阳电池的研制工作也进一步展开。目前，德国夫琅禾费太阳能研究所最新报道 GaInP/GaAs/GaInAsP/GaInAs 太阳电池的光电转换效率已突破 44.7% (297 - sun)^[29]。

☆☆☆1.7 太阳电池芯片、组件和系统☆☆☆

太阳电池光电转换效率的不断提高，成本的逐步下降，使得光伏行业近年来蓬勃发展。2013 年，全球光伏组件产量高达 40GW，我国光伏组件产量独占鳌头，占据了全球总产量的 65%。这其中，90% 为由单晶硅和多晶硅材料制备的晶体硅太阳电池，这主要是由于硅半导体工艺技术成熟、性能稳定可靠、光电转换效率高、使用寿命长、易于大规模生产^[30]。因此，本小节将以晶体硅太阳电池为例进行介绍。

太阳电池芯片是具有正、负两个接触电极的半导体光电器件。黑暗条件下，电池片的性能类似于普通的二极管；光照条件下，产生 0.5 ~ 1V 的直流光生电压，短路情况下产生数十毫安每平方厘米的光生电流。商用晶体硅太阳电池芯片的面积通常是 $12.5 \times 12.5 \text{cm}^2$ 或 $15.6 \times 15.6 \text{cm}^2$ ，厚度通常为 150 ~ 300 μm ，外观为黑色或者深蓝色，金属电极印制在太阳电池表面^[31]，如图 1.16 所示。

由上述尺寸参数可见，商用晶体硅太阳电池厚度仅为一二百微米，如此薄的厚度很容易损坏；且单个电池电压不足 1V，显然不能满足用电设备的需求。此外，由于太阳电池为户外应用，灰尘、紫外线及恶劣天气，如冰雹、酸雨等的侵蚀，可致使电池日久失效。因此，为防止破损、失效，并满足负载的需求，太阳电池通常被串联或并联起来，封装成为组件，如图 1.17 所示。所谓组件，即具有内部连接及封装的、能单独提供直流电输出的最小不可分割的太阳电池组合装置。通常太阳电池组件由 24 ~ 72 块电池芯片串并联而成，在标准测试条件（STC）下产生 12V、24V 或者更高的电压^[32]。

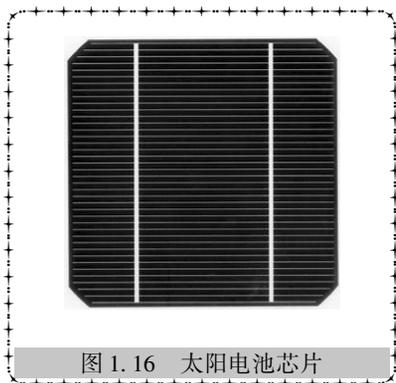


图 1.16 太阳电池芯片

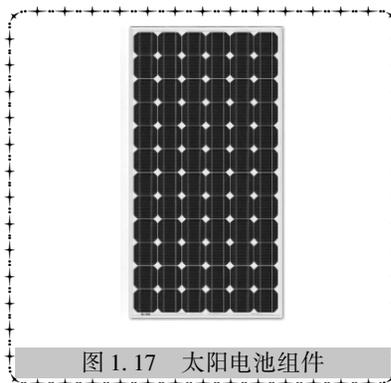


图 1.17 太阳电池组件

12V 组件便可以单独使用，也可以经过串联和并联装在支架上，组成太阳电池阵列，进一步提高电流或者电压，以满足负载所要求的输出功率。由于电力应用通常要求稳定的电压和电流，阵列通常需要集成蓄电池和控制器。蓄电池储存太阳电池方阵受光照时所产生的电能并可随时向负载供电，控制器保证电力供应的稳定性，减小光照变化的影响^[33]。同时，组件在阵列中通常集成旁路二极管和阻塞二

极管,保护组件,如图 1.18 所示。旁路二极管可以减小个别串联电池片或组件失效引起的电能损失。阻塞二极管可以避免在阴雨天、夜晚或出现短路故障时,蓄电池组通过太阳能电池方阵放电,即具有单向导通的作用^[34]。

为了驱动交流负载或者向交流电网进行并网发电,太阳能电池方阵产生的直流电需要经过逆变器转换为合适频率的交流电,如图 1.19 所示。逆变器通过半导体功率开关的开通和关断作用,把直流电转变为交流电,是整流变换的逆过程^[35]。综上,一个完整光伏系统由太阳能电池阵列、阻塞二极管、控制器、蓄电池、逆变器和负载构成^[36]。如果无须进行直流到交流的转换,则系统中无须集成逆变器。

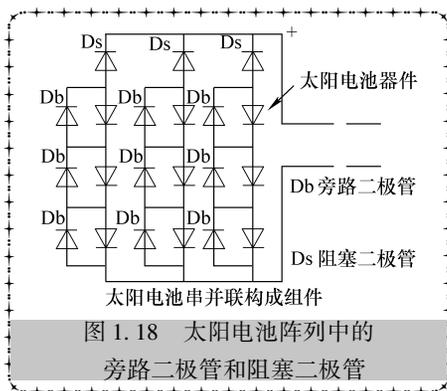


图 1.18 太阳能电池阵列中的旁路二极管和阻塞二极管

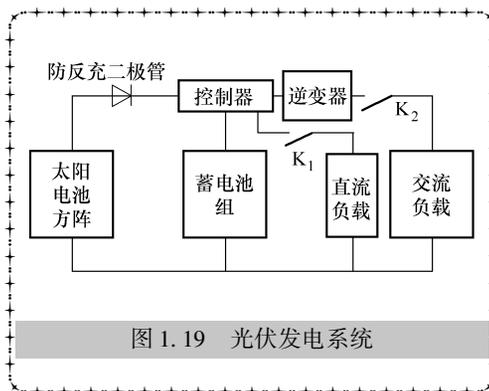


图 1.19 光伏发电系统

☆☆☆1.8 小结☆☆☆

太阳能作为取之不尽、用之不竭的绿色可再生能源近年来备受瞩目。本章详细介绍了太阳辐射的特点和太阳光谱,对描述太阳辐射特点的名词:辐照度 P 、光谱辐照度 I 、光子角通量 β 、光子通量 b 等进行了重点的阐述;接着采用黑体辐射的普朗克定律对太阳表面任一点与地球大气层外任一点的光子通量、太阳辐照度的计算方法进行了阐述,得到了太阳表面及地球大气层外太阳任意一点辐照度的定值。为进一步扩展学生能力,采用 Matlab 软件自编程给出了不同特征温度黑体辐射光子通量的图谱。由于大气的吸收,到达地面的太阳辐射被极大地削弱,由此引出大气质量的定义和计算方法,AM0 为地球大气层外接收的太阳辐射光谱,AM1 为垂直到达地面的太阳辐射光谱,而 AM1.5 为国际标准太阳能电池测试条件 (STC) 要求的太阳辐射光谱。

然后,本章简要阐述了光伏效应的发现、发展和应用的历程。与其他科学技术的发展一样,太阳能电池的发展也是在克服各种障碍和困难中不断前进的。虽然它的发展并非一帆风顺,有高潮也有低谷,但是经过科学技术上不断攻关、产业上规模化生产,光伏发电成本不断下降,全球的光伏产业得以蓬勃发展。2013 年,世界光伏产量超过 30GW,其应用场合也不断拓展,如航天、航海、电子通信、光伏建

筑一体化、农村电气化等。

习 题

1. 名词解释：辐照度、光谱辐照度、光子角通量、光子通量和大气质量。
2. 简述太阳能辐照度与哪些因素有关以及太阳能利用的几种方式。
3. 太阳在相对水平面呈 30° 角的高度，其相应的大气质量是多少？
4. 求太阳表面任意一点的辐照度。
5. 求地球大气层外任一点的辐照度。
6. 一个完整的光伏系统由哪几部分构成？各部分的功用是什么？
7. 简述太阳能电池的工作原理。
8. 简述当前国内外光伏发电技术的发展现状，并针对我国光伏发电技术的现存问题发表你的看法。
9. GaAs 系列太阳能电池为什么采用多结的形式？如果各个子电池的带隙为 0.7eV 、 1.4eV 和 1.95eV ，请问用这些材料制作的太阳能电池能够有效进行光电转换的太阳光的波长范围分别是多少？如果用这三种材料制造叠层太阳能电池，从下表面到上表面，材料的叠层次序是什么？

参 考 文 献

- [1] Jenny Nelson. Physics of solar cells [M]. London: Imperial College Press, 2003.
- [2] Jenny Nelson. 太阳能电池物理 [M]. 高扬, 译. 上海: 上海交通大学出版社, 2011.
- [3] M. P Thekaekara. Data on incident solar radiation [C]. Supplement to Proc. 20th Annual Meeting of Inst. for Environmental Sci., 1974, 21.
- [4] 郑守琛, 余杰. 太阳能电源 [M]. 北京: 人民邮电出版社, 1990.
- [5] J. A. Duffie, W. A. Beckman. 太阳能 - 热能转换过程 [M]. 葛新石, 龚堡, 陆维德, 译. 北京: 科学出版社, 1980.
- [6] T. Markvart, L. Castaner. 太阳能电池: 材料、制备工艺及检测 [M]. 梁骏吾, 等译. 北京: 机械工业出版社, 2009.
- [7] Download Free 3TIER Resource Maps [OL]. <http://www.3tier.com/en/support/resource-maps>.
- [8] R Gottschalg. The solar resource and the fundamentals of radiation for renewable energy systems [M]. Oxford: Sci-notes, 2001.
- [9] 章邦基, 胡炳生, 陈则韶. 怎样利用太阳能 [M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1983.
- [10] 刘恩科, 等. 光电池及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [11] 叶良修. 半导体物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1987.
- [12] Antonio Luque. Solar cells and optics for photovoltaic concentration [M]. IOP Publishing Ltd, England, 1989.
- [13] 王长贵, 王斯成. 太阳能光伏发电实用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [14] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Lgari and W. Warta, Prog. Photovolt: Res. Appl., 2002, 10: 355 - 360.
- [15] J Zhao, A Wang, M A Green, F Ferrazza. Appl. Phys. Lett. 1998, 73: 1991 - 1993.



- [16] M. Henini. III - V s advance on silicon [J]. solar cells, 2000, 13 (4): 34 - 38.
- [17] 何炜瑜. GaAs 系列太阳能电池技术与发展 [J]. 中国民航学院学报, 2004, 22 (2): 59 - 64.
- [18] 张忠卫, 陆剑峰, 池卫英, 等. 砷化镓太阳能电池技术的进展与前景 [J]. 上海航天, 2003, 3: 33 - 38.
- [19] Jackson E D, Texas. I. Progressing increased conversion efficiency by employing stacked, multi-junction cells, Tucson: Int's Conf on Solar Energy, 1955.
- [20] C. M. Hency. Limiting efficiencies of ideal single and multipule energy gap terrestrial solar cell. J. Appl. Phys, 1980, 51 (8): 4494 - 4500.
- [21] M A Green, K Emery, D L King, S Lgari, W Warta. Prog. Photovolt: Res. Appl., 2002, 10: 355 - 360.
- [22] <http://www.zsw-bw.de/uploads/media/pi18-2013-ZSW-WorldrecordCIGS.pdf>, Thin - film photovoltaics achieves 20.8% efficiency and overtakes multicrystalline silicon technology.
- [23] http://www.1eere.energy.gov/solar/sunshot/pv_cdte.html.
- [24] J M Olson, R K Ahrenkiel, D J Dunlavy, et. al. Ultralow recombination velocity at Ga_{0.5}In_{0.5}P/GsAs heterointerfaces, Appl. Phys. Lett., 1989, 55: 1208 - 1210.
- [25] J M Olson, S R Kurtz, A E Kibbler, et. al. 27.3% efficient Ga_{0.5}In_{0.5}P/GsAs tandem solar cell, Appl Phys Lett., 1990, 56: 623 - 625.
- [26] K A Bertness, S R Kurtz, D J Friedman, 29.5% efficient Ga_{0.5}In_{0.5}P/GsAs tandem solar cell, Appl. Phys. Lett., 1994, 65: 989 - 991.
- [27] T Takamoto, E Ekada, H Kurita. Over 30% efficient Ga_{0.5}In_{0.5}P/GsAs tandem solar cell, Appl. Phys. Lett., 1997, 70: 381 - 383.
- [28] T Takamoto, E Ikeda, T Agui, H Kurita, et. al. Proc. Of the 16th Photovoltaic Specialists Conf., p. 1031, 1998.
- [29] M Yamaguchi. Japanese R&D Activities of High Efficiency III - V Compound Multi - Junction and Concentrator Solar Cells, Energy Procedia, 2012, 5: 265 - 274.
- [30] 太阳光发电协会. 太阳能光伏发电系统的设计与施工 [M]. 刘树民, 宏伟, 译. 北京: 科学出版社, 2010.
- [31] 雷永泉, 等. 新能源材料 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.
- [32] 马丁·格林. 太阳能电池工作原理、工艺和系统的应用 [M]. 李秀文, 谢鸿礼, 赵海滨, 等译. 北京: 电子工业出版社, 1987.
- [33] F. Dimroth, M. Grave, P. Beutel, et al., Wafer bonded four - junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2014). Published online in Wiley Online Library.
- [34] 赵争鸣, 刘建政, 孙晓瑛, 等. 太阳能光伏发电及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [35] J. Piperk, Semiconductor optoelectronic devices, USA, California; California Academic Press, 2003.
- [36] 赵富鑫, 魏延章, 等. 太阳能电池及其应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1985.

第2章 细致平衡原理与太阳电池 $J-V$ 关系

本章从半导体材料吸收和发射光子的三种形式展开，首先介绍了热平衡状态、平衡载流子、准热平衡状态和非平衡载流子等几个重要概念，然后对太阳电池性能的一个基本限制条件——细致平衡原理进行了阐述与证明。最后深入讨论了光照条件下，太阳电池暗电流和光电流的物理图像，使读者对于太阳电池“光子进、电流出”的微观本质和宏观特性有更为深入的理解和掌握。

☆☆☆2.1 细致平衡原理☆☆☆

在物理学中，载流子指可以自由移动的带有电荷的物质微粒，如导体中的自由电子，半导体中的导带电子与价带空穴，电解液中的正、负离子，放电气体中的离子等。

当半导体材料没有受到温差、光照、电场、磁场等外界影响，其性质不随时间而变化，此时材料处于热平衡状态，材料中所存在的载流子称为平衡载流子。当温度不变时，平衡载流子浓度是一定的，载流子在各个能级上的分布遵从平衡统计分布函数——费米（Fermi）分布函数。反之，若材料或器件受到一定的外界影响，则处于准热平衡状态，此时会产生比热平衡状态多的载流子，称为非平衡载流子^[1-3]。

★2.1.1 几个重要概念

根据量子力学，半导体材料吸收和发射光子有三种方式^[4-7]：

1) 自发辐射。处在高能级上的电子自发从高能级 E_2 向低能级 E_1 跃迁，并辐射出一个能量为 $h\nu = (E_2 - E_1)$ 的光子。自发辐射的特点是：自发辐射场的相位是无规则分布的，因而是不相干的。此外，自发辐射场的传播方向和偏振方向也是无规则分布的。自发辐射过程和光子特性示意图如图 2.1 所示。

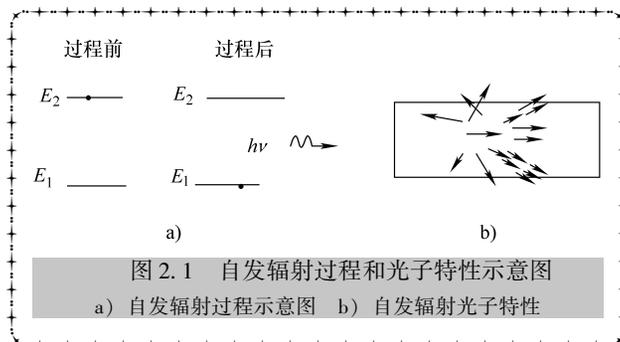


图 2.1 自发辐射过程和光子特性示意图

a) 自发辐射过程示意图 b) 自发辐射光子特性

2) 受激吸收。处于较低能级 E_1 的电子在受到外界的激发吸收了 $(E_2 - E_1)$ 能量时，跃迁到与此能量相对应的较高能级 E_2 上去。例如半导体材料在光照条件下，电子从价带被激发到导带，形成电子 - 空穴对，即产生光生载流子。受激吸收过程示意图如图 2.2 所示。

3) 受激辐射。当频率为 $\nu = (E_2 - E_1)/h$ 的外来光子入射时，位于高能级 E_2 上的电子跃迁到低能级 E_1 上，同时辐射一个与外来光子频率、相位、偏振状态和传播方向都相同的光子。受激辐射的特点：受激辐射光子与外来入射（激励）光子属于同一量子态，即受激辐射场与入射辐射场具有相同的频率、相位和偏振。受激辐射过程和光子特性示意图如图 2.3 所示。

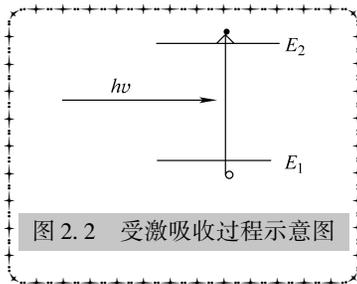


图 2.2 受激吸收过程示意图

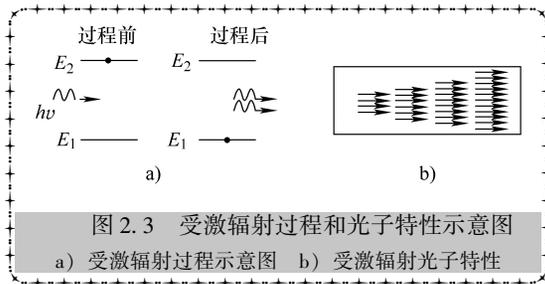


图 2.3 受激辐射过程和光子特性示意图

a) 受激辐射过程示意图 b) 受激辐射光子特性

★2.1.2 细致平衡原理的基本假设

黑暗条件下，太阳能电池和环境辐射之间，主要进行受激吸收和自发辐射，而受激辐射并不明显。这主要是因为受激辐射要求激发态有较多的电子，但是较弱的环境辐射，使得太阳能电池的激发态几乎是完全空缺的。因此，对于太阳能电池而言，受激辐射可以被忽略。太阳能电池性能的一个基本限制条件来自细致平衡原理。细致平衡原理要求：在热平衡状态，太阳能电池受激辐射吸收的光子数和自发辐射的光子数必须相等^[8]。

在接下来的讨论中，为方便大家清晰地导出半导体太阳能电池的电流 - 电压关系式，给定了如下基本假设^[9]：

1) 初始基态 E_v 完全填满，初始激发态 E_c 完全空缺，基态 E_v 和激发态 E_c 之间的能级差为 E_g 。

2) 只有能量 $E \geq E_g$ 的光子被吸收后，才会激发电子从 E_v 跃迁到 E_c ， $E < E_g$ 的光子不能使电子从 E_v 跃迁到 E_c 。

3) 只考虑带间跃迁，每个 $E > E_g$ 的光子被吸收后，产生一对光生电子 - 空穴对。

4) 半导体材料没有任何缺陷，材料中只发生辐射复合。

5) 光生电子 - 空穴对被完全分离。

6) 光生电子 - 空穴对通过电池的正负电极，可以没有损耗地被输运到外电路。

★2.1.3 细致平衡原理的证明

黑暗条件下, 太阳电池与外界环境处于热平衡状态。为方便起见, 使用太阳电池通行标准测试条件 (STC) 的环境温度 $T_a = 300\text{K}$ 为该平衡态的温度。此时, 环境和太阳电池都会发射出以红外波段为主的电磁波。假设环境辐射 (environmental radiation) 也是一种黑体辐射, 环境光子角通量为

$$\beta_{\text{er}}(E, T_a) = \frac{2}{h^3 c^2} \frac{E^2}{e^{E/k_B T} - 1} \quad (2.1)$$

通常而言, 太阳电池受光面为单面, 因此其接受环境辐射只来自于半个空间, 因而立体角的范围是 $\theta \in \left(0, \frac{\pi}{2}\right)$, $\varphi \in (0, 2\pi)$ 。在该立体角范围内对环境光子角通量进行积分, 便可得到太阳电池垂直接收到的环境光子通量 b_{er} 为^[10]

$$b_{\text{er}}(E, T_a) = \int_{\Omega} \beta_{\text{er}}(E, T_a) \cos\theta d\Omega = \frac{2F_{\text{er}}}{h^3 c^2} \frac{E^2}{e^{E/k_B T_a} - 1} \quad (2.2)$$

式中 F_{er} ——环境几何因子, 为

$$F_{\text{er}} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \pi \quad (2.3)$$

假定太阳电池每从环境吸收一个光子, 便可激发一个电子从基态 E_v 跃迁到激发态 E_c , 则受激吸收光谱电流为

$$j_{\text{dark_abs}}(E) = q[1 - R(E)]\alpha'(E)b_{\text{er}}(E, T_a) \quad (2.4)$$

式中 $R(E)(\%)$ ——反射率, 描述了太阳电池表面反射能量为 E 的光子的概率;

$\alpha'(E)(\%)$ ——材料的吸收率, 反映了太阳电池吸收能量为 E 的光子的概率。可想而知, 如果一种材料的吸收系数很高, 且材料足够厚, 那么入射光在材料内传播的光程越长, 吸收率 $\alpha'(E)$ 就会越大 (详细介绍参见本书第 4 章)。

相应地, 当太阳电池与环境辐射处于热平衡状态, 太阳电池也是一种温度为 T_a 的黑体。此时, 除了受激吸收, 太阳能电池还同时进行自发辐射。自发辐射光谱电流为

$$j_{\text{dark_e}}(E) = q[1 - R(E)]r(E)b_{\text{sc}}(E, T_a) \quad (2.5)$$

式中 $r(E)(\%)$ ——辐射率, 描述了太阳电池自发辐射出能量为 E 的光子的概率;

b_{sc} ——太阳电池辐射的光子通量。

由于太阳电池与环境处于热平衡状态, $b_{\text{sc}} = b_{\text{er}}$, $j_{\text{dark_abs}} = j_{\text{dark_e}}$, 即

$$q[1 - R(E)]\alpha'(E)b_{\text{er}}(E, T_a) = q[1 - R(E)]r(E)b_{\text{sc}}(E, T_a) \quad (2.6)$$

得到细致平衡原理的表达式为

$$\alpha'(E) = r(E) \quad (2.7)$$

即在热平衡状态, 电子从基态 E_v 跃迁到激发态 E_c 的概率 $\alpha'(E)$ 与电子从激发态 E_c 弛豫到基态 E_v 概率 $r(E)$ 相等, 细致平衡原理得证。



☆☆☆2.2 太阳电池的光电流与暗电流☆☆☆

在太阳光照条件下，太阳电池接收的光子通量有两部分，一部分是来自于太阳的光子通量 b_{illu} ，有

$$b_{\text{illu}} = b_{\text{ex-at}}(E, T_s) = \frac{2F_s}{h^3 c^2} \frac{E^2}{e^{E/k_B T_s} - 1}$$

另一部分则为环境的光子通量 b_{er} ，有

$$b_{\text{er}}(E, T_a) = \int_{\Omega} \beta_{\text{er}}(E, T_a) \cos \theta d\Omega = \frac{2F_{\text{er}}}{h^3 c^2} \frac{E^2}{e^{E/k_B T_a} - 1}$$

此时，太阳辐射和环境辐射均使太阳能发生受激吸收。受激吸收光谱电流修正为

$$j_{\text{illu-abs}}(E) = q[1 - R(E)] \alpha'(E) [b_{\text{illu}}(E, T_s) + b_{\text{er}}(E, T_a)] \quad (2.8)$$

同样，由于受激吸收在光照条件下增强，更多的电子将由基态 E 跃迁到激发态 E_c ， E_c 能级上的电子数目增多，自发辐射也会有所增强。此时，电池处于准热平衡状态，有大量非平衡载流子——光生载流子产生。由费米-狄拉克分布可知，若系统增加大量的非平衡载流子，此时系统的化学势会发生变化^[2-5]。现定义 $\Delta\mu$ 为光照前后太阳电池材料的化学势差（具体物理图像详见第3章）。根据黑体辐射的普朗克辐射定律，光照下太阳电池自发辐射的光子角通量为

$$\beta_{\text{illu-e}}(E, \Delta\mu, T_a) = \frac{2n_s^2}{h^3 c^2} \frac{E^2}{e^{(E-\Delta\mu)/k_B T_a} - 1} \quad (2.9)$$

式中 $\Delta\mu$ ——光照前后系统化学势差；

n_s ——半导体折射率。

相对于空气而言，半导体材料是光密介质，自发辐射被限制在全发射的临界角 θ_c 内， $\theta_c = \arcsin\left(\frac{1}{n_s}\right)$ 。所以，立体角 Ω 为 $\theta \in (0, \theta_c)$ ， $\varphi \in (0, 2\pi)$ 。则太阳电池自发辐射的光子通量为

$$b_{\text{illu-e}}(E, \Delta\mu, T_a) = \int_{\Omega} \beta_{\text{illu-e}}(E, \Delta\mu, T_a) \cos \theta d\Omega = \frac{2n_s^2 F_{\text{er}}}{h^3 c^2} \frac{E^2}{e^{(E-\Delta\mu)/k_B T_a} - 1} \quad (2.10)$$

式中

$$F_{\text{er}} = \int_0^{\theta_c} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \pi \sin^2 \theta_c = \pi \frac{1}{n_s^2} \quad (2.11)$$

对比式 (2.3) 和式 (2.11)，可知右边的系数为

$$n_s^2 F_{\text{er}} = F_a = \pi \quad (2.12)$$

因此，光照下太阳电池自发辐射的光子通量为

$$b_{\text{illu-e}}(E, \Delta\mu, T_a) = \frac{2F_{\text{er}}}{h^3 c^2} \frac{E^2}{e^{(E-\Delta\mu)/k_B T_a} - 1} \quad (2.13)$$

所以, 光照下太阳电池自发辐射的光谱电流修正为

$$j_{\text{illu}_e}(E) = q[1 - R(E)]r(E)b_{\text{illu}_e}(E, \Delta\mu, T_a) \quad (2.14)$$

显然, 若 $\Delta\mu = 0$, 即材料无非平衡载流子产生, 即材料静电流为零。若 $\Delta\mu \neq 0$, 则得到太阳电池净光谱电流为

$$\begin{aligned} j_{\text{net}}(E) &= j_{\text{illu}_{\text{abs}}}(E) - j_{\text{illu}_e}(E) \\ &= q[1 - R(E)]\alpha'(E)[b_{\text{illu}}(E, T_s) + b_{\text{er}}(E, T_a)] - q[1 - R(E)]r(E)b_{\text{illu}_e}(E, \Delta\mu, T_a) \\ j_{\text{net}}(E) &= j_{\text{illu}_{\text{abs}}}(E) - j_{\text{illu}_e}(E) \\ &= q[1 - R(E)]\alpha'(E)[b_{\text{illu}}(E, T_s) + b_a(E, T_a)] - q[1 - R(E)]r(E)b_{\text{illu}_e}(E, \Delta\mu, T_a) \end{aligned} \quad (2.15)$$

由细致平衡原理可知 $\alpha'(E) = r(E)$, 则净光谱电流为

$$j_{\text{net}}(E) = q[1 - R(E)]\alpha'(E)[b_{\text{illu}}(E, T_s) + b_{\text{er}}(E, T_a) - b_{\text{illu}_e}(E, \Delta\mu, T_a)] \quad (2.16)$$

由太阳辐射引起的太阳电池受激吸收净光谱电流为

$$j_{\text{abs}_{\text{net}}}(E) = q[1 - R(E)]\alpha'(E)b_{\text{illu}_e}(E, T_s) \quad (2.17)$$

自发辐射净光谱电流为

$$j_{e_{\text{net}}}(E) = q[1 - R(E)]\alpha'(E)[b_{\text{illu}_e}(E, \Delta\mu, T_a) - b_{\text{er}}(E, T_a)] \quad (2.18)$$

在黑暗条件下, 化学势差 $\Delta\mu = 0$, 太阳电池自发辐射和环境辐射相等, 即

$$b_e(E, 0, T_a) = b_{\text{er}}(E, T_a) \quad (2.19)$$

则自发辐射净光谱电流为

$$j_{e_{\text{net}}}(E) = q[1 - R(E)]\alpha'(E)[b_{\text{illu}_e}(E, \Delta\mu, T_a) - b_e(E, 0, T_a)] \quad (2.20)$$

自发辐射净光谱电流与受激吸收净光谱电流方向相反。综上所述, 净光谱电流为

$$j_{\text{net}}(E) = j_{\text{abs}_{\text{net}}}(E) - j_{e_{\text{net}}}(E) \quad (2.21)$$

☆☆☆2.3 太阳电池的 $J-V$ 关系☆☆☆

在光照条件下, 太阳电池的光生电流 J_{ph} 是受激吸收净光谱电流 $j_{\text{abs}_{\text{net}}}$ 对光谱能量 E 的积分, 考虑到太阳电池的反射率 $R(E)$ 、光子吸收率 $\alpha'(E)$ 、电极对电子的收集概率 η_c , 则

$$J_{\text{ph}} = J_{\text{sc}} = q \int_0^{\infty} \eta_c(E)[1 - R(E)]\alpha'(E)b_{\text{illu}}(E, T_s)dE \quad (2.22)$$

显然, 太阳电池的光生电流 J_{ph} 由入射光子通量 $b_{\text{illu}}(E, T_s)$ 和太阳电池的性能共同决定。

对于理想的半导体材料, 材料内部没有杂质没有缺陷, 不会出现陷阱复合, 部分受激电子会通过自发辐射, 从激发态 E_c 跃迁到基态 E_v , 这部分由于自发辐射形成的电流被称为暗电流 J_{dark} , 其大小为自发辐射净光谱电流 $j_{e_{\text{net}}}$ 对光谱能量 E 的积分^[9], 即



$$J_{\text{dark}}(\Delta\mu) = q \int_0^{\infty} \eta_c [1 - R(E)] \alpha'(E) [b_{\text{illu}_e}(E, \Delta\mu, T_a) - b_e(E, 0, T_a)] dE \quad (2.23)$$

理想半导体材料中，载流子的输运没有损失，定义化学势差 $\Delta\mu = qV$ （具体物理图像详见第3章）。则

$$J_{\text{dark}}(V) = q \int_0^{\infty} \eta_c [1 - R(E)] \alpha'(E) [b_{\text{illu}_e}(E, qV, T_a) - b_e(E, 0, T_a)] dE \quad (2.24)$$

综上，太阳电池的 $J-V$ 关系表达式为

$$\begin{aligned} J(V) &= J_{\text{sc}} - J_{\text{dark}}(V) \\ &= q \int_0^{\infty} \eta_c(E) [1 - R(E)] \alpha'(E) \{ b_{\text{illu}}(E, T_s) - [b_{\text{illu}_e}(E, qV, T_a) - b_e(E, 0, T_a)] \} dE \end{aligned} \quad (2.25)$$

式 (2.25) 即为太阳电池对外电路输出电流的表达式，它是电压 V 的函数。其具体物理含义在后面的章节详细介绍。

由于式 (2.25) 过于繁琐，为简便起见，假设太阳电池表面的反射率 $R(E) = 0$ ；太阳电池电极对电子的收集率满足 $\eta_c = 1$ ；光子吸收率 $\alpha'(E)$ 满足^[11]

$$\alpha'(E) = \begin{cases} 1, E \geq E_g \\ 0, E < E_g \end{cases} \quad (2.26)$$

则式 (2.22) 简化为^[7]

$$\begin{aligned} J_{\text{ph}} &= J_{\text{sc}} = q \int_0^{\infty} \eta_c(E) [1 - R(E)] \alpha'(E) b_{\text{illu}}(E, T_s) dE \\ &= q \int_0^{E_g} 0 dE + q \int_{E_g}^{\infty} b_{\text{illu}}(E, T_s) dE \\ &= q \int_{E_g}^{\infty} b_{\text{illu}}(E, T_s) dE \end{aligned} \quad (2.27)$$

即得到带隙为 E_g 的太阳电池材料的光生电流为

$$J_{\text{ph}} = J_{\text{sc}} = q \int_{E_g}^{\infty} b_{\text{illu}}(E, T_s) dE \quad (2.28)$$

同样，简化式 (2.24)，得到带隙为 E_g 的太阳电池材料的暗电流为

$$J_{\text{dark}}(V) = q \int_{E_g}^{\infty} [b_{\text{illu}_e}(E, qV, T_a) - b_e(E, 0, T_a)] dE \quad (2.29)$$

所以，太阳电池的 $J-V$ 关系表达式 (2.25) 可简化为

$$\begin{aligned} J(V) &= J_{\text{sc}} - J_{\text{dark}}(V) \\ &= q \int_{E_g}^{\infty} b_{\text{illu}}(E, T_s) dE - q \int_{E_g}^{\infty} [b_{\text{illu}_e}(E, qV, T_a) - b_e(E, 0, T_a)] dE \end{aligned} \quad (2.30)$$

在 STC 条件下, $k_B T_a = 0.0258\text{eV}$, 光子能量 $E \gg k_B T_a$, 自发辐射光子通量可以简化为

$$b_{\text{illu}_e}(E, qV, T_a) = \frac{2F_a}{h^3 c^2} \frac{E^2}{e^{(E-qV)/k_B T_a}} = b_e(E, 0, T_a) e^{qV/k_B T} \quad (2.31)$$

则

$$\begin{aligned} J(V) &= J_{\text{sc}} - (qe^{qV/k_B T_a} - 1) \int_{E_g}^{\infty} b_e(E, 0, T_a) dE \\ &= J_{\text{sc}} - J_0 (qe^{qV/k_B T_a} - 1) \end{aligned} \quad (2.32)$$

式中 $J_0 = q \int_{E_g}^{\infty} b_e(E, 0, T_a) dE$ —— 反向饱和电流, 依赖于半导体材料的带隙 E_g 和环境温度 T_a , 式 (2.32) 即为理想二极管的肖克莱方程^[12-18], 具体宏观物理意义详见第 3 章和第 6 章。

☆☆☆2.4 小结☆☆☆

根据量子力学, 半导体材料对光的吸收和辐射有受激吸收、自发辐射和受激辐射三种方式。由于受激辐射要求激发态 E_e 的电子数目远高于基态 E_v , 即要求粒子数反转, 但是较弱的环境辐射条件下, 太阳电池的激发态几乎是完全空缺的。因此, 受激辐射可以被忽略。半导体太阳电池材料主要存在受激吸收和自发辐射两种方式。

细致平衡原理要求在热平衡条件下, 太阳电池的受激吸收率和自发辐射率必须相同, 本章根据太阳电池的性质对细致平衡原理进行了证明。在光照条件下, 受激吸收的入射光子通量 b_{illu} 形成光电流 J_{ph} , 自发辐射光子通量和环境光子通量的差值形成暗电流 J_{dark} 。至此, 关于太阳电池“光子进、电流出”的微观物理图像已经清晰、直观地得以描述。

习 题

1. 名词解释: 细致平衡原理、受激辐射、受激吸收、自发辐射、弛豫时间和本征吸收
2. 在热平衡条件下, 试证明细致平衡原理。
3. 光照条件下, 试推导太阳电池净光谱电流表达式。
4. 试从细致平衡原理出发导出太阳电池 $J-V$ 表达式。

参 考 文 献

- [1] 杨德仁. 太阳电池材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [2] 格罗夫. 半导体器件物理与工艺 [M]. 齐建, 译. 北京: 科学出版社, 1976.
- [3] 黄昆, 谢希德. 半导体物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 1958.
- [4] 刘文明. 半导体物理 [M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1982.

- [5] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋升. 半导体物理学 [M]. 7 版. 北京: 电子工业出版社, 2011.
- [6] (美) 施敏, 伍国玉. 半导体器件物理 [M]. 耿莉, 张瑞智, 译. 西安: 西安交通大学出版社, 2008.
- [7] 陈秀峰, 杨冬晓. 信息电子学物理基础 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2002.
- [8] 周世勋. 量子力学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1961.
- [9] 陆栋, 蒋平, 徐至中. 固体物理学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2013.
- [10] W Shockley, H J Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p - n junction solar cells, J. Appl. Phys. , 1961, 32: 510 - 519.
- [11] Jenny Nelson. 太阳能电池物理 [M]. 高扬, 译. 上海: 上海交通大学出版社, 2011.
- [12] Jenny Nelson, Physics of solar cells [M]. London: Imperial College Press, 2003.
- [13] 刘恩科, 等. 光电池及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [14] S J Fonash. Solar cell device physics [M]. New York: Academic Press, 1981.
- [15] 马丁·格林. 太阳电池工作原理、工艺和系统的应用 [M]. 李秀文, 谢鸿礼, 赵海滨, 等译. 北京: 电子工业出版社, 1987.
- [16] M Antonio, L Antonio. Next Generation Photovoltaics High Efficiency through Full Spectrum Utilization, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2002.
- [17] J Piperk. Semiconductor optoelectronic devices [M]. USA, California: California Academic Press, 2003.
- [18] 赵富鑫, 魏延章, 等. 太阳电池及其应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1985.

第3章 载流子的统计分布与电流

从能带的角度来看，半导体的带隙更适合制备太阳电池。本章首先简要介绍一些有关半导体的物理知识，如半导体材料的分类、基本性质、晶格结构、电子状态和能带、电导率和迁移率等；并深入地研究了本征半导体、n型和p型半导体中载流子浓度、费米能级、施主或受主能级的计算方法。之后，根据能带理论详细地论述了体内杂质分布均匀的半导体在热平衡状态载流子的统计分布及其电流。在此基础上，对准热平衡状态载流子的分布函数做了科学的修正，最后利用玻尔兹曼方程和弛豫时间近似理论详细地推导了半导体材料在准热平衡状态条件下的电流。

☆☆☆3.1 半导体材料的分类☆☆☆

在物理学中，根据材料的导电能力，可以将它们划分为导体、绝缘体和半导体，其界定的标准是材料的电阻率^[1]。

导体是指自然界中很容易导电的物质，其电阻率 ρ 很低（一般 $\rho < 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ）。金属一般都是导体。

绝缘体是指导电能力极弱或几乎不导电的物体，其电阻率 ρ 很高（一般 $\rho > 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ）。橡皮、陶瓷、塑料和石英等都是常见的绝缘体。

另一类物质的导电特性处于导体和绝缘体之间，称为半导体（一般 $10^8 \Omega \cdot \text{cm} > \rho > 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ）。硅（Si）、锗（Ge）、砷化镓（GaAs）和一些硫化物、氧化物等都是常见的半导体材料。需要进一步强调说明的是，不同参考书对于上述电阻率界定可能略有差异。

半导体的主要特点，不仅仅是其电阻率在数值上与导体和绝缘体不同，而是在于它具有两个特点。首先，半导体的导电能力受外界环境的影响很大。也就是半导体电阻率受光和热等外界条件的影响很大，温度升高或光照时，均可使半导体材料的电阻率迅速下降。例如，锗的温度从200℃升高到300℃，其电阻率会降低一半左右。一些特殊的半导体，在电场和磁场的作用下，其电阻率也会发生变化。其次，半导体电阻率的变化受杂质含量的影响极大，且杂质类型不同，半导体导电类型也不相同。如300K时，本征Si的电阻率约为 $3.3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ，如往本征Si中掺入磷（P），当P的浓度在 $10^{20} \sim 10^{14} \text{m}^{-3}$ 范围内变化时，硅的电阻率就会在 $3 \times 10^{-4} \sim 20 \Omega \cdot \text{m}$ 范围内变化；如在本征Si中掺入硼（B），当B的浓度在 $10^{20} \sim 10^{14} \text{m}^{-3}$ 范围内变化时，硅的电阻率就会在 $5.5 \times 10^{-4} \sim 30 \Omega \cdot \text{m}$ 范围内变化^[2]。这两个特点使得其在微电子、光电子领域有着广泛的应用。为了使大家深入地了解半导体材



料的特性，下面对半导体材料的分类、晶体结构、掺杂和能带结构等进行简要的介绍。

半导体材料种类很多，按其化学成分可以分为元素半导体和化合物半导体^[3]，其中元素半导体包括硼、碳、硅、锗、灰锡、磷、灰砷、灰锑、硫、硒、碲和碘等12种。化合物半导体有很多种，典型的二元化合物半导体有砷化镓（GaAs）、磷化铟（InP）等，三元化合物半导体有铝镓砷（AlGaAs）、镓铟磷（GaInP）、镓铟砷（GaInAs）等，四元化合物半导体有铝镓铟磷（AlGaInP）和镓铟砷磷（GaInAsP）等。

按照半导体材料的物理性质，还可以分为磁性半导体、压电半导体、铁电半导体、有机半导体、玻璃半导体、气敏半导体。

此外，按其是否含有杂质可以分为本征半导体和杂质半导体。本征半导体是指没有杂质、缺陷的近乎完美的半导体晶体。制造半导体器件的半导体材料的纯度要达到99.9999999%，常称为“九个9”。杂质半导体是指在本征半导体材料中引入一定的杂质而形成的半导体。掺杂半导体的某种载流子浓度大大增加，按照载流子类型的不同，杂质半导体又可以分为n型半导体和p型半导体^[4]，关于该部分内容的详细介绍见3.5节。

☆☆☆3.2 半导体材料的晶格结构☆☆☆

自然界物质的存在形式主要有固态、液态和气态，其中固态物质可以根据它们组成粒子空间位置排列的差别，即物质结构上的差别，分为晶体、准晶体和非晶体三大类。

晶体的结构特点是组成粒子在空间的排列具有周期性，表现为长程取向有序，又有平移对称性。这种对称的、有规则的排列，称为晶体的点阵或晶体格子，简称为晶格。结晶学中，为反映晶体的对称性而选取的具有较大周期结构的原胞，称为晶胞。晶胞沿三个不共面晶轴方向上的单位长度，称为晶格常数。将晶格周期地重复排列起来，就构成整个晶体。晶体又分为单晶体和多晶体。整块材料从头到尾都按同一规则做周期性排列的晶体，称为单晶体。整个晶体由多个同样成分、同样晶体结构的小晶体（即晶粒）组成的晶体，称为多晶体。在多晶体中，每个小晶体中的原子排列顺序的位向是不同的^[5]。

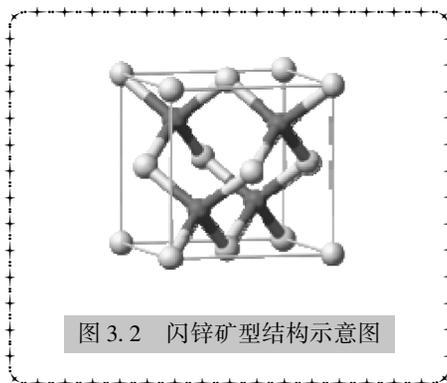
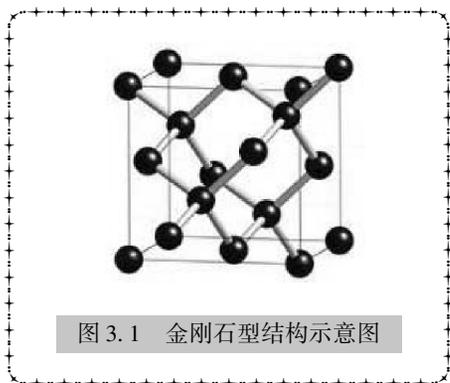
准晶体中组成粒子的排列也呈有序结构，只是不具有平移对称性。

非晶体中组成粒子的排列没有一定的规则，原则上属于无序结构；然而，由于近邻原子之间的相互作用，使得在一两个原子间距离范围内在某些方面表现出一定的特征，因而可以看成具有短程有序、长程无序的特征，所以又称为无定形态^[6]。

目前商用最为广泛的太阳电池材料是硅（Si）、锗（Ge）和砷化镓（GaAs）等，下面对这些材料的典型晶体结构进行介绍。

★3.2.1 金刚石型结构

Si、Ge 都属于第Ⅳ主族元素，原子最外层具有 4 个价电子。大量的 Si、Ge 原子（每立方厘米体积的硅晶体内有 5.00×10^{22} 个原子，每立方厘米体积的锗晶体内有 4.42×10^{22} 个原子）依靠共价键结合，组合成晶体，形成晶格结构为金刚石结构的共价晶体。这种晶格结构的特点：每个原子都与周围最近邻的 4 个原子组成一个正四面体结构。将许多正四面体有序堆积起来就得到了金刚石结构。图 3.1 所示为金刚石结构的结晶学原胞，实验测得 Si 和 Ge 的晶格常数 a 分别为 5.43Å 和 5.65Å ^[2,7]。这种晶胞可以看作两个面心立方晶格沿体对角线方向互相位移了 $1/4$ 空间对角线长度套构而成。原子在晶胞中排列的情况是：8 个原子位于立方体的 8 个顶角上，6 个原子位于 6 个面中心上，晶胞内部有 4 个原子。立方体顶角和面心上的原子与晶体内部的 4 个原子周围情况不同，所以它是由相同原子构成的复式晶格。它的固体物理学原胞和面心立方晶格的相同，差别只在于前者每个原胞中包含两个原子，后者只包含一个原子。



★3.2.2 闪锌矿型结构

化学元素周期表中的Ⅲ主族元素和Ⅴ主族元素合成的Ⅲ - Ⅴ族化合物，其结合力主要依靠共价键，但有一定的离子键成分。Ⅲ - Ⅴ族化合物都是半导体材料，它们绝大多数具有闪锌矿型结构，该结构与金刚石型结构类似，但是前者由两种不同的原子组成，后者则由同种原子组成。因此闪锌矿晶格为双原子复式格子。图 3.2 所示为闪锌矿型结构的晶胞，可以看做由两类原子各自组成的面心立方晶格，沿体对角线位移 $1/4$ 体对角线长度套构而成。以 GaAs 材料为例，每个 Ga 原子被 4 个 As 原子包围，即如果顶角上和面心上的原子是Ⅲ族原子，则晶胞内部 4 个原子就是Ⅴ族原子，反之亦然。

此外，由化学元素周期表中的ⅡB族元素锌、镉、汞和Ⅵ主族元素硫、硒、碲合成的Ⅱ - Ⅵ族化合物，它们大部分也都是半导体材料，具有闪锌矿型结构，但是

其中少数材料也可具有六角晶系纤锌矿型结构^[2]。

★3.2.3 纤锌矿型结构

纤锌矿型结构同闪锌矿型结构一样，也是以正四面体结构为基础构成的，但是它具有六方对称性，而非立方对称性。图 3.3 所示为纤锌矿型结构示意图。它是由两类原子各自组成的六方排列的双原子层堆积而成，但它只有两种类型的六方原子层，它的 (001) 面规则地按 ABABA…顺序堆积，构成纤锌矿型结构。硫化镉、硒化镉、硒化锌、硫化锌等都可以闪锌矿型和纤锌矿型两种方式结晶。例如，实验测得纤锌矿型结构的硫化镉单晶，其晶格常数为 $a = 4.136 \text{ \AA}$ ， $c = 6.714 \text{ \AA}$ ^[2,8]。

★3.2.4 岩盐结构

还有一些重要的半导体材料，如 IV - VI 族化合物硫化铅、硒化铅、碲化铅，它们都是岩盐结构，其典型代表为氯化钠。图 3.4 所示为氯化钠结构示意图。氯化钠型结构是由两类原子各自组成的面心立方子晶格，沿边长彼此位移 $1/2$ 边长的长度套构而成。钠离子和氯离子分别组成面心立方晶格，其布拉维晶格为面心立方。

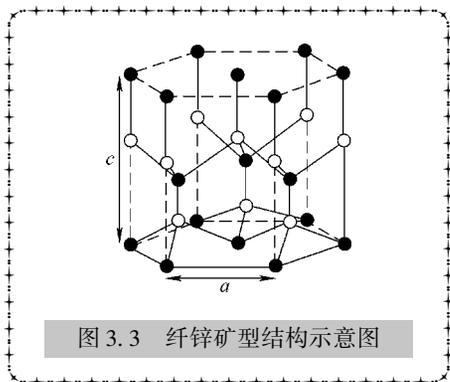


图 3.3 纤锌矿型结构示意图

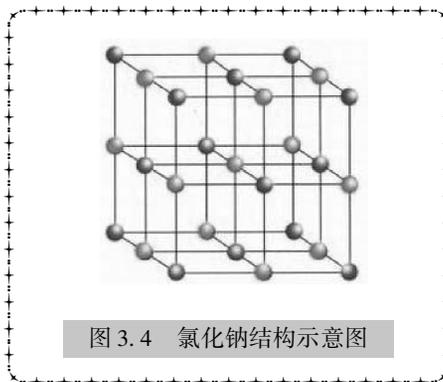


图 3.4 氯化钠结构示意图

☆☆☆3.3 半导体中电子的状态和能带☆☆☆

孤立原子中，核外的电子按照一定的壳层排列，每一壳层容纳一定数量的电子。每个壳层上的电子具有分立的能量值，也就是电子按能级分布。当两个原子互相靠近时，原来在某一能级上的电子就分别处在分裂的两个能级上。这两个能级一个比原来的能级略低，另一个能级比原来的能级略高，这样的过程称为能级分裂。当晶体中大量的原子集合在一起，每一个原子能级都分裂成很多子能级，这一系列的子能级很接近，形成能带^[9]。在能带与能带之间不能为电子占据的能量范围，称为禁带。价电子占据的能带称为价带，价带以上能量最低的允许带称为导带。价带和导带均为允带。图 3.5 所示为能级分裂为能带的示意图。在金属中，价带和导

带可能会发生交叠。在半导体和绝缘体中，各能带分开，之间形成带隙。图 3.6 给出了导体、绝缘体和半导体的能带示意图^[10]。

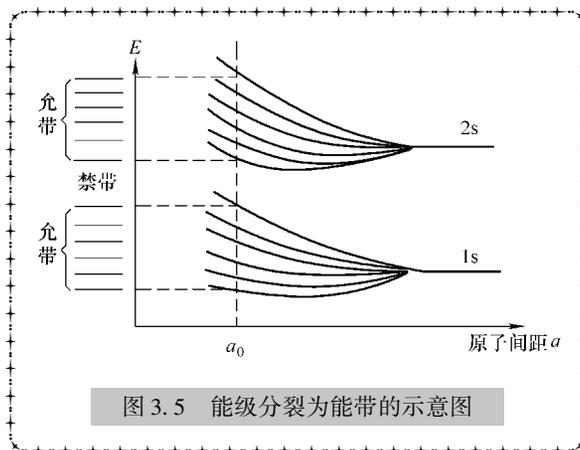


图 3.5 能级分裂为能带的示意图

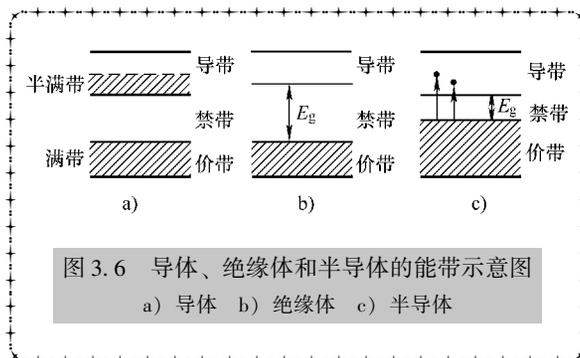


图 3.6 导体、绝缘体和半导体的能带示意图

a) 导体 b) 绝缘体 c) 半导体

★3.3.1 薛定谔方程与布洛赫波

由能带理论可知，晶体中导带电子和价带空穴的运动可以由薛定谔方程描述^[11]为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (3.1)$$

式中 $\varphi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ ——布洛赫波函数；

\mathbf{k} ——波矢；

\mathbf{r} ——空间位置矢量；

m ——电子质量；

$V(\mathbf{r})$ ——晶体的周期性势场。

通过求解薛定谔方程，得到导带底电子的能量表达式为^[11]

$$E(\mathbf{k}) = E_c + \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} - \mathbf{k}_c|^2}{2m_e^*} \quad (3.2)$$

式中 k_c ——使电子能量曲线 $E(k)$ 达到最小值的导带底 (E_c , eV) 波矢, 可能 $k_c=0$, 也有可能不在 $k_c=0$, 这与晶面、晶向的方向有关; m_e^* ——导带的电子有效质量, 其单位与质量一样, 由能带结构定义:

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \quad (3.3)$$

导带电子的速度 (v_e , cm/s), 即群速为

$$v_e = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(k) = \frac{\hbar(k - k_c)}{m_e^*} \quad (3.4)$$

根据电子的准经典运动理论, 导带电子的准动量 (p , kg·cm/s) 为

$$p_e = m_e^* v_e = \hbar(k - k_c) \quad (3.5)$$

但它并不代表半导体中电子的动量, 但是在外力作用下, 由于它的变化规律和导带电子的动量变化规律相似, 所以有时称 $\hbar k$ 为半导体中电子的准动量。

同理, 价带空穴的能量曲线最小值在价带顶 (E_v , eV), 而电子在价带顶 E_v 的能量最大。根据抛物带近似理论, 得到价带空穴的能量曲线为^[12]

$$E(k) = E_v - \frac{\hbar^2 |k - k_v|^2}{2m_h^*} \quad (3.6)$$

式中 k_v ——使空穴能量曲线 $E(k)$ 达到最小值的价带顶波矢 (cm^{-1});

m_h^* ——价带的空穴有效质量 (kg) 为

$$\frac{1}{m_h^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \quad (3.7)$$

空穴有效质量 m_h^* 和电子有效质量 m_e^* 合称有效质量 m^* 。

价带空穴的速度为

$$v_h = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(k) = -\frac{\hbar(k - k_v)}{m_h^*} \quad (3.8)$$

价带空穴的准动量为

$$p_h = m_h^* v_h = \hbar(k - k_v) \quad (3.9)$$

一般而言, 导带底部电子的能带曲线和价带顶部空穴的能带曲线的曲率不同, 所以电子有效质量 m_e^* 和空穴有效质量 m_h^* 也不相等。

★3.3.2 直接带隙和间接带隙

禁带宽度 E_g 是半导体的一个重要特征参量, 是指使电子从价带顶 E_v 跃迁到导带底 E_c 的能量, 其定义式为

$$E_g = E_c - E_v \quad (3.10)$$

禁带宽度的大小实际上是反映了价电子被束缚强弱程度的一个物理量, 也就是产生本征激发所需要的最小能量。常见半导体材料 ($T = 300\text{K}$) 锗的禁带宽度为 0.67eV, 硅的禁带宽度为 1.12eV, 砷化镓的禁带宽度为 1.42eV^[13]。

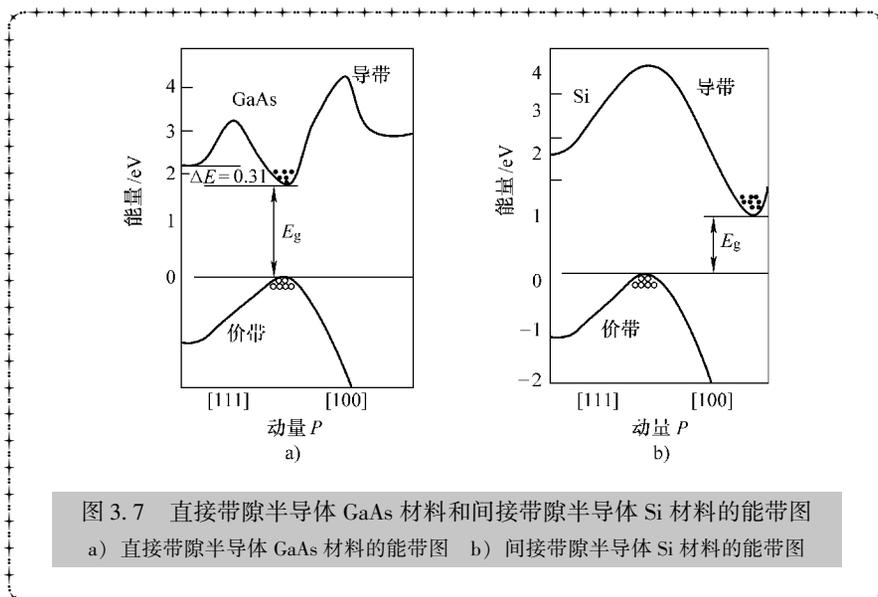
温度、光照均可以激发价带的电子跃迁到导带，形成电子—空穴对，这个过程称为本征吸收；光照致使的本征吸收称为本征光吸收，本征光吸收的光子能量 E 必须满足 $E \geq E_g$ 。此时，能量为 E 的光子对应的波长称为本征吸收边^[14]，有

$$\lambda_0 = \frac{2\pi\hbar c}{E_g} \quad (3.11)$$

由式 (3.2) 和式 (3.6) 可知，若导带底 E_c 和价带顶 E_v 在 k 空间相同的点，即 $k_c = k_v$ ，那么只要入射光子的能量 $E \geq E_g$ ，就可以使价电子跃迁到导带而产生出光生电子—空穴对，这样的跃迁称为竖直跃迁，这样的半导体称为直接带隙半导体。GaAs 就是典型的直接带隙半导体。

如果导带底 E_c 和价带顶 E_v 位于 k 空间不同点，即 $k_c \neq k_v$ ，这样的半导体称为间接带隙半导体。Si、Ge 都是典型的间接带隙半导体。在间接带隙半导体中，仅有能量 $E \geq E_g$ 的入射光子，不足以产生电子—空穴对。为了实现电子的跃迁，还需要满足动量变化 $\hbar(k_c - k_v)$ 的守恒条件。因为光子几乎没有动量，动量的变化 $\hbar(k_c - k_v)$ 一般由反映晶格振动的声子提供。也就是说，价带电子要想实现跃迁，必须在吸收光子的同时伴随着吸收或者发射一个声子，光子提供跃迁所需的能量，而声子则提供跃迁所需的准动量。

在间接带隙半导体中，需要动量为 $\hbar(k_c - k_v)$ 的声子供应充足，才能吸收入射光子。因此，间接带隙半导体的受激吸收较弱，而且与温度 T 密切相关。这也就是为什么间接带隙半导体制备的太阳电池，其转换效率 η 一般比直接带隙半导体低。图 3.7 对比给出了以 GaAs 为典型代表的直接带隙和以晶体 Si 为典型代表的间接带隙半导体材料的能带图^[2]。





☆☆☆3.4 热平衡状态载流子的统计分布与电流☆☆☆

对于太阳能电池而言, 假设 n 为导带电子的数目, 则这些电子可能产生的电流密度 $J_e(\mathbf{r})$ 表达式为^[15]

$$J_e(\mathbf{r}) = q \mathbf{v} n(\mathbf{r}) = -q \cdot \frac{\hbar}{m_e^*} \cdot \int_{E_c}^{\infty} \mathbf{k} g_c(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) d^3 \mathbf{k} \quad (3.12)$$

式中 q ——电子电量;

\mathbf{v} ——电子速度;

$n(\mathbf{r})$ ——导带电子数目;

\hbar ——普朗克常数;

\mathbf{k} ——波矢;

m_e^* ——电子有效质量;

$g_c(\mathbf{k})$ ——电子态密度;

$f(\mathbf{k})$ 费米 - 狄拉克分布。

同理, 价带空穴的电流表达式为

$$J_h(\mathbf{r}) = q \mathbf{v} p(\mathbf{r}) = q \cdot \frac{\hbar}{m_h^*} \cdot \int_{-\infty}^{E_v} \mathbf{k} g_v(\mathbf{k}) [1 - f_c(\mathbf{k})] d^3 \mathbf{k} \quad (3.13)$$

由式 (3.12) 和式 (3.13) 可见, 要想求电子或空穴电流, 则必须知道电子在导带底的波矢、状态密度、有效质量和分布函数等信息, 或者空穴在价带顶的波矢、状态密度、有效质量和分布函数等信息。因此, 接下来将逐一对该部分内容展开论述。

★3.4.1 状态密度

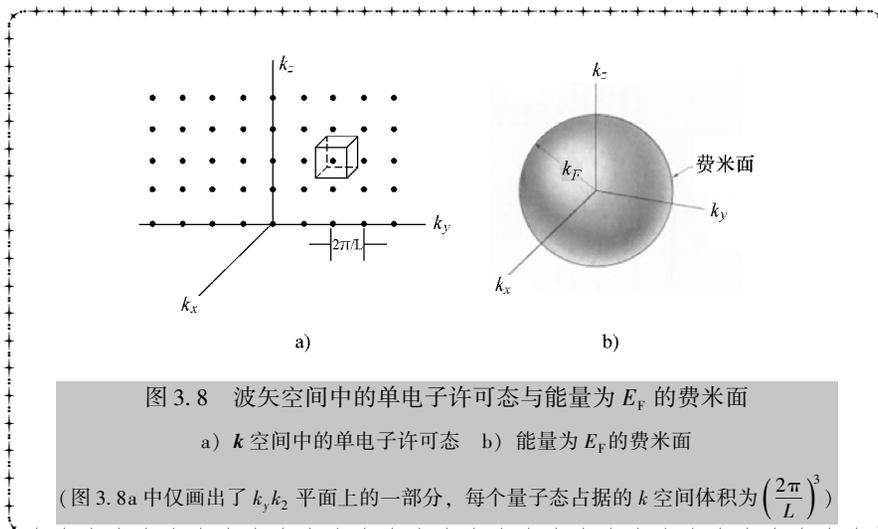
根据量子理论, 在宽度为 L 的势阱中, 相邻能级的波矢 \mathbf{k} 之差为

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L} \quad (3.14)$$

在以 k_x, k_y, k_z 为坐标轴的三维波矢空间, 每个许可的量子态在波矢空间内的体积为 $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}$, 则单位体积内包含的量子态的数目为 $\frac{V}{(2\pi)^3}$ 。图 3.8 所示为 k 空间中的单电子许可态与能量为 E_f 的费米面^[16]。

所以, $\mathbf{k} \sim \mathbf{k} + d\mathbf{k}$ 的体积元内的量子态数目为

$$\frac{V}{(2\pi)^3} d\mathbf{k} \quad (3.15)$$


 图 3.8 波矢空间中的单电子许可态与能量为 E_F 的费米面

 a) k 空间中的单电子许可态 b) 能量为 E_F 的费米面

 (图 3.8a 中仅画出了 k_y, k_z 平面上的一部分, 每个量子态占据的 k 空间体积为 $(\frac{2\pi}{L})^3$)

对于三维空间, 等能面为球面, 从 $\mathbf{k} \sim \mathbf{k} + d\mathbf{k}$ 的体积元的体积为

$$d\mathbf{k} = 4\pi k^2 dk \quad (3.16)$$

根据泡利不相容原理, 每个量子态可以容纳两个自旋相反的电子。因此, $\mathbf{k} \sim \mathbf{k} + d\mathbf{k}$ 的体积元内的电子态数目为

$$dZ = 2 \times \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk \quad (3.17)$$

假设导带底 E_C 出现在 $k=0$, 根据式 (3.2) 对抛物线形能带近似得到能量 $E \sim E + dE$ 之间的状态数为

$$k^2 \frac{dk}{dE} = \frac{1}{2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_C)^{\frac{1}{2}} \quad (3.18)$$

得到单位晶体体积 $\frac{1}{V}$ 内, 单位光谱 $d\mathbf{k}$ 或单位能量 dE 的电子态数量, 即状态密度分别可表示为

$$g_c(k) = \frac{k^2}{\pi^2} \quad (3.19)$$

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_C)^{\frac{1}{2}} \quad (3.20)$$

式中, $g_c(k)$ 的量纲为 1; $g_c(E)$ 的量纲为 $\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ 。相比关于波矢 k 的状态密度 $g(k)$, 关于能量 E 的状态密度应用更加方便。 $g_c(E)$ 是一个双重密度, 反映了单位能量、单位体积内的量子态密度, 对能量 E 积分, 得到在一定能量范围内电子量子态的数量。

同理, 假定价带顶也出现在 $k=0$, 则根据式 (3.6), 可以得到价带的空穴状态密度 ($g_v, \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$) 为



$$g_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E_v - E)^{\frac{1}{2}} \quad (3.21)$$

注意, 式 (3.20) 和式 (3.21) 主要是针对各向同性的三维晶体材料, 而对各向异性的材料并不适用。

二维量子阱太阳电池、一维量子线太阳电池和零维量子点太阳电池, 电子的运动被束缚在一定方向上。对二维量子阱来说, k 空间等能面为圆环, 所以

$$d\mathbf{k} = 2\pi k dk \quad (3.22)$$

对一维量子线来说, k 空间存在两个等能点, 所以

$$d\mathbf{k} = 2 dk \quad (3.23)$$

然后依据同样的方法进行推导, 可以得到二维和一维半导体材料导带底部电子的状态密度 $g_{2D}(E)$ 和 $g_{1D}(E)$ 分别为^[15]

$$g_{2D}(E) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{m_e^*}{\hbar^2} \right) H(E - E_c) \quad (3.24)$$

$$g_{1D}(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} (E - E_c)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.25)$$

式中 $H(E - E_c)$ ——单位阶跃函数, 满足

$$H(E - E_c) = \begin{cases} 1 & E - E_c \geq 0 \\ 0 & E - E_c < 0 \end{cases} \quad (3.26)$$

$g_{1D}(E)$ 反映了单位长度、单位能量间隔内的电子态数量; $g_{2D}(E)$ 反映了单位面积、单位能量间隔内的电子态数量。

在波矢空间中, 实际半导体材料的电子或空穴能量曲线在远离导带底 E_c 或价带顶 E_v 的能带不满足抛物线形能带近似, 因此这些能带的状态密度不适用上式。

★3.4.2 费米 - 狄拉克分布

在热平衡状态, 半导体内各点的温度 T 与环境温度相等, 即 $T = T_a$ 。根据量子统计理论, 半导体中的电子服从费米 - 狄拉克统计分布, 其分布函数代表的物理意义是指在温度为 T 的热平衡条件下, 能量为 E 的量子态被电子占据的概率 $f(E)$, 即

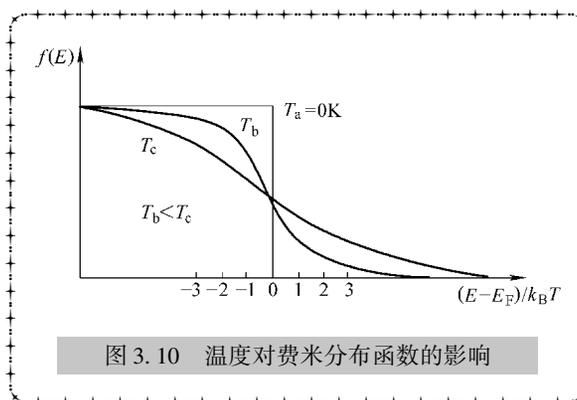
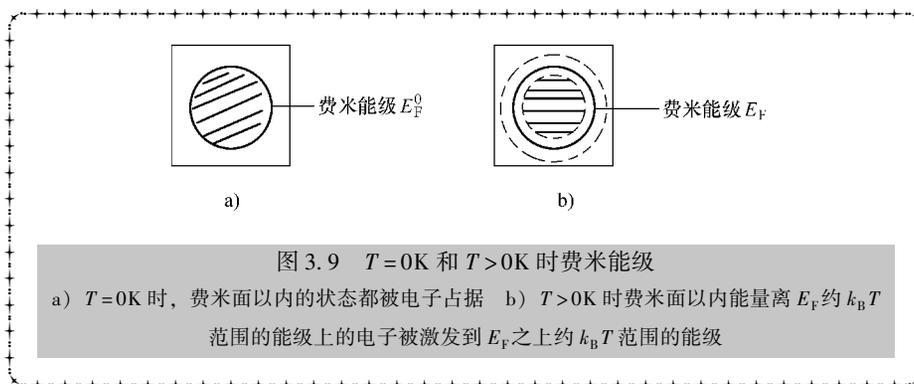
$$f_0(E, E_F, T) = \frac{1}{e^{(E - E_F)/k_B T} + 1} \quad (3.27)$$

式中 E_F ——费米能级, 它是指在体积不变的条件下, 系统增加一个电子所需的自由能^[17]。

由上式可知, 当 $T = 0$ 时, 有

$$f(E) = \begin{cases} 1 & E \ll E_F^0 \\ \text{陡变} & E = E_F^0 \\ 0 & E > E_F^0 \end{cases} \quad (3.28)$$

即在绝对零度 $T = 0\text{K}$ ，费米面以内的状态都被电子占据，球外没有电子，如图 3.9a 所示。随着温度的升高， $T > 0\text{K}$ ，发生本征激发，即一部分电子获得一定的动能，跃迁到 $E > E_F$ 的能级，在原来 $E < E_F$ 的能级留下空穴。温度越高，被激发的电子就越多，此时费米面以内能量离 E_F 约 $k_B T$ 范围的能级上的电子被激发到 E_F 之上约 $k_B T$ 范围的能级，如图 3.9b 所示。图 3.10 对比给出了费米分布函数与温度关系曲线。



在热平衡状态的温度 T ，价带的空穴分布函数 f_v 描述空穴占据能量为 E 价带能级的概率^[18]，即

$$f_v(\mathbf{k}, r) = 1 - f_c(E, T) = \frac{1}{e^{(E_F - E)/k_B T} + 1} \quad (3.29)$$

★3.4.3 麦克斯韦 - 玻尔兹曼分布

对于实际太阳能电池材料而言，一般费米能级 E_F 远离导带底或者价带顶，即 $E_c - E_F \gg k_B T$ 或者 $E_F - E_v \gg k_B T$ ，则式 (3.27) 和式 (3.29) 可以近似为麦克斯韦 - 玻尔兹曼分布函数，即

$$f_c(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{(E-E_F)}{k_B T}} + 1} \approx e^{(E_F - E)/k_B T} \quad (3.30)$$

$$f_v(E, T) = \frac{1}{e^{(E_F - E)/k_B T} + 1} \approx e^{(E - E_F)/k_B T} \quad (3.31)$$

麦克斯韦—玻尔兹曼分布函数可以极大地简化接下来的工作。

★3.4.4 导带中电子浓度与价带中空穴浓度

当太阳电池处于热平衡状态时，导带底部电子浓度 n_0 和价带顶部的空穴浓度分别为

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) f_c(E, T) dE \quad (3.32)$$

$$p_0 = \int_{-\infty}^{E_v} g_v(E) f_v(E, T) dE \quad (3.33)$$

将式 (3.20) 和式 (3.30) 代入式 (3.32) 中，利用

$$\int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (3.34)$$

得到

$$n_0 = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_F - E_c}{k_B T}} = N_c e^{\frac{E_F - E_c}{k_B T}} \quad (3.35)$$

式中 N_c ——导带电子的有效状态密度， $N_c = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$ 。

同理，将式 (3.22) 和式 (3.31) 代入式 (3.33) 中，利用式 (3.34)，得到

$$p_0 = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_v - E_F}{k_B T}} = N_v e^{\frac{E_v - E_F}{k_B T}} \quad (3.36)$$

式中 N_v ——价带空穴的有效状态密度， $N_v = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$ 。

由式 (3.35) 和式 (3.36) 可知

$$n_0 p_0 = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (3.37)$$

由上式可见，对于处于热平衡状态的半导体材料， $n_0 p_0$ 只与 T 、 m_e^* 、 m_h^* 和 E_g 有关，与热平衡状态 E_F^0 和是否掺杂，以及杂质浓度均无关^[11,15,17]。

★3.4.5 热平衡状态的电流

至此，热平衡状态下，求电子的电流 J_n 和空穴电流 J_p 所需物理量态密度、有效质量和分布函数等均已完备，根据式 (3.12) 和式 (3.13) 即可求得。将上述各物理量带入式

$$J_n(\mathbf{r}) = qv_n(\mathbf{r}) = -q \cdot \frac{\hbar}{m_e^*} \cdot \int_{E_C}^{\infty} \mathbf{k} g_C(\mathbf{k}) f_C(\mathbf{k}) d^3\mathbf{k} \quad (3.38)$$

$$J_p(\mathbf{r}) = qvp(\mathbf{r}) = q \cdot \frac{\hbar}{m_h^*} \cdot \int_{-\infty}^{E_V} \mathbf{k} g_V(\mathbf{k}) [1 - f_C(\mathbf{k})] d^3\mathbf{k} \quad (3.39)$$

可知, $g_C(\mathbf{k})$ 、 $g_V(\mathbf{k})$ 和 $f_C(\mathbf{k})$ 均是关于 k 的偶函数, 积分符号内再乘以 \mathbf{k} 后为奇函数。热平衡条件下, $J_n = J_p = 0$, 即处于热平衡状态的半导体中无净电流。如果有外界条件激发使得半导体材料处于准热平衡状态, 有大量非平衡载流子产生, 此时电流的推导方法与本节相同, 只是分布函数在准热平衡状态条件下发生了变化, 具体推导详见 3.6 节。

☆☆☆3.5 半导体的载流子浓度☆☆☆

★3.5.1 本征半导体的载流子浓度

本征半导体是指晶格完整且不含杂质的半导体晶体。图 3.11 所示为本征 Si 的二维晶格示意图。当温度 T 在绝对零度, 本征半导体中所有电子都束缚在共价键中, 半导体没有导电性和导热性。当温度 T 升高, 束缚电子从晶格热振动中获得动能后, 有一些打破共价键的束缚, 成为共有化电子, 同时在价带留下一个空穴。温度 T 越高, 越多的电子成为共有化电子, 本征半导体的导电性能越好。对于确定的半导体材料而言, 在温度 T 条件下, 本征半导体中究竟有多少电子和空穴?

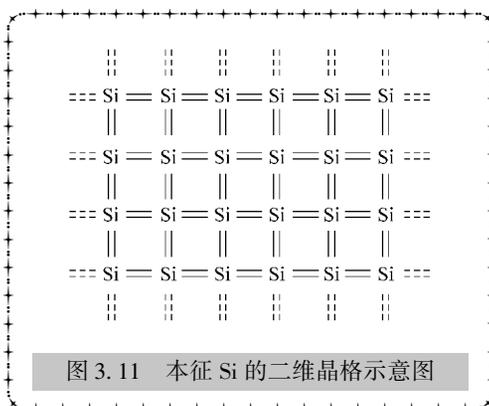


图 3.11 本征 Si 的二维晶格示意图

由于电子和空穴成对激发, 导带中的电子浓度应等于价带中的空穴浓度, 即 $n_0 = p_0$ 。若设 n_i 为本征载流子浓度, 则 $n_i = n_0 = p_0$ 。由式 (3.37) 可知

$$n_i^2 = n_0 p_0 = N_C N_V e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (3.40)$$

由式 (3.40) 可知, 对任何处于热平衡状态的半导体材料, 不管掺杂与否, 电子浓度与空穴浓度的乘积永远等于其本征载流子浓度的平方。式 (3.40) 是半导体材料是否处于热平衡状态的标志。

若本征半导体的费米能级为 E_i (eV), 则根据式 (3.35) 和式 (3.36) 很容易得到本征半导体的费米能级为

$$E_i = \frac{1}{2}(E_C + E_V) - \frac{1}{2} k_B T \ln \left(\frac{N_C}{N_V} \right) \quad (3.41)$$

由 N_C 和 N_V 定义式可知

$$E_F = \frac{1}{2}(E_C + E_V) - \frac{3}{4}k_B T \ln\left(\frac{m_e^*}{m_h^*}\right) \quad (3.42)$$

显然，如果半导体材料的电子有效质量和空穴有效质量相等 ($m_e^* = m_h^*$)，本征能级 E_i 在带隙中央；如果 $m_e^* < m_h^*$ ，本征能级 E_i 略高于带隙中央；如果 $m_e^* > m_h^*$ ，本征能级 E_i 略低于带隙中央。对确定的本征半导体材料，本征能级 E_i 和本征载流子浓度 n_i 都是确定的。表 3.1 给出了常见半导体材料 Si、Ge 和 GaAs 的本征载流子浓度 ($T = 300\text{K}$)。

表 3.1 $T = 300\text{K}$ 时，半导体材料 Si、Ge 和 GaAs 的常用参数表^[2]

半导体	E_g/eV	m_e^*	m_h^*	N_C	N_V	n_i/cm^{-3} 理论值	n_i/cm^{-3} 测量值
Si	1.12	$1.08m_0$	$0.59m_0$	2.8×10^{19}	1.1×10^{19}	9.65×10^9	1.5×10^{10}
Ge	0.67	$0.56m_0$	$0.37m_0$	1.05×10^{19}	5.7×10^{18}	2.0×10^{13}	2.4×10^{13}
GaAs	1.42	$0.068m_0$	$0.47m_0$	4.5×10^{19}	8.1×10^{18}	2.25×10^6	1.1×10^7

此外，根据式 (3.35)，本征半导体载流子浓度的另一表达式为

$$n_i = N_C e^{\frac{E_i - E_C}{k_B T}} \quad (3.43)$$

★3.5.2 n 型半导体的载流子浓度

在本征半导体中引入一定的杂质形成杂质半导体。杂质半导体又可以分为 n 型半导体和 p 型半导体。n 型半导体，也称电子型半导体，即导带电子浓度远大于价带空穴浓度的杂质半导体。如在硅或锗晶体中掺入少量磷或锑。图 3.12a 所示为 Si 中掺 P 形成 n 型半导体的示意图，图 3.12b 所示为 n 型半导体的能级结构。

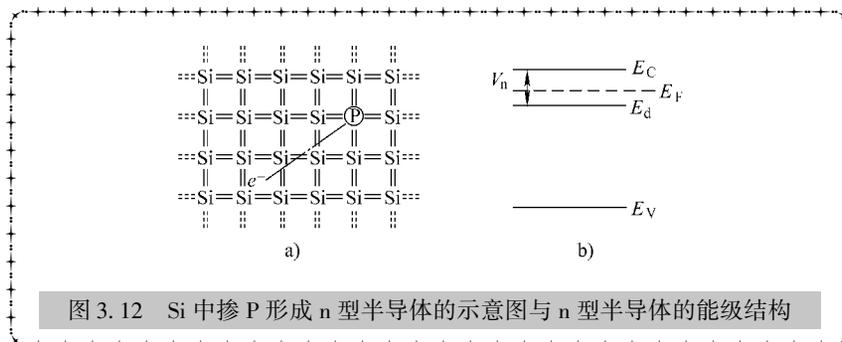


图 3.12 Si 中掺 P 形成 n 型半导体的示意图与 n 型半导体的能级结构

由图 3.12 可见，Si 晶体中，每个 Si 原子与周围四个最近邻 Si 原子形成 4 个共价键，掺杂具有 5 个价电子的 P 原子后，P 原子取代了晶格中部分 Si 原子的位置，其中 4 个价电子会与周围最近邻的 Si 原子形成稳定的共价键，而多余的一个电子仅受到 P 原子很弱的库仑力束缚。一般只有几个到几十个 meV 的能量便可使 P 原

子电离,使多余的这个电子离开P原子形成导带电子,P原子形成正离子。P原子由于向本征半导体提供电子,因此被称为施主。掺杂浓度越大,则导带电子数目越大,材料导电性能越好。因此,n型半导体的电子为多子,空穴为少子。但是在n型半导体中,施主离子与少量空穴的正电荷严格平衡导带电子电荷。因此,单独的n型半导体是电中性的。

从能带的角度来看,施主杂质形成的能级称为施主能级(E_d , eV),施主能级 E_d 位于带隙内,接近导带底 E_c 。 $T=0\text{K}$ 时,所有的施主电子仍然位于施主能级上,没有进入导带,所以n型半导体的电子费米能级(E_F^n , eV)位于导带底 E_c 和施主能级 E_d 之间。

导带底与施主能级之差即为施主电离能(E_e , eV),施主电离能一般只有几meV到几十meV^[19]。室温下,几乎所有的施主电子都会被电离,进入导带。

$$E_d = E_c - E_n \quad (3.44)$$

$$E_e = \frac{m_e^* \varepsilon_0^2}{m_0 \varepsilon_s^2} R_y \quad (3.45)$$

式中 ε_0 ——真空介电常数;

ε_s ——半导体介电常数;

R_y ——里德伯常数, $R_y = 13.6\text{eV}$ 。

对比本征激发与施主电离能可知(以Si为例,本征激发所需能量为1.12eV,而施主电离能仅为数十meV),电子由施主能级激发到导带远比由价带激发到导带容易。因此,室温下,施主杂质浓度 N_d (cm^{-3})一般比本征载流子浓度 n_i 大很多,即 $N_d \gg n_i$ 。由此可见,n型半导体的导电能力几乎都是依靠施主杂质掺杂浓度决定,通过改变施主杂质浓度 N_d 可以改变载流子浓度 n_0 和 p_0 。

在本征半导体中,掺入施主杂质。热平衡条件下,电子浓度 n_0 为

$$n_0 = n_i + N_d \approx N_d \quad (3.46)$$

根据式(3.40)可知

$$p_0 = \frac{n_i^2}{N_d} \quad (3.47)$$

此外,由式(3.35)和(3.43)得到

$$n_0 = N_c e^{\frac{E_F - E_c}{k_B T}} = N_c e^{\frac{E_F - E_i + E_i - E_c}{k_B T}} = N_c e^{\frac{E_i - E_c}{k_B T}} e^{\frac{E_F - E_i}{k_B T}} = n_i e^{\frac{E_F - E_i}{k_B T}} \quad (3.48)$$

由式(3.48)可进一步求出n型半导体的电子费米能级为

$$E_F = E_i + k_B T \ln\left(\frac{n_0}{n_i}\right) = E_i + k_B T \ln\left(\frac{N_d}{n_i}\right) \quad (3.49)$$

在杂质半导体中,费米能级的位置不但反映了半导体的导电类型,而且还反映了半导体的掺杂水平。对于n型半导体,费米能级位于禁带中线以上, N_d 越大,费米能级位置越靠近导带底。注意,本书所介绍的掺杂半导体,如未经明确指出为缓变掺杂,都是指均匀掺杂半导体材料,即载流子均匀分布在半导体材料内,上述公式

不适用于缓变掺杂半导体材料。

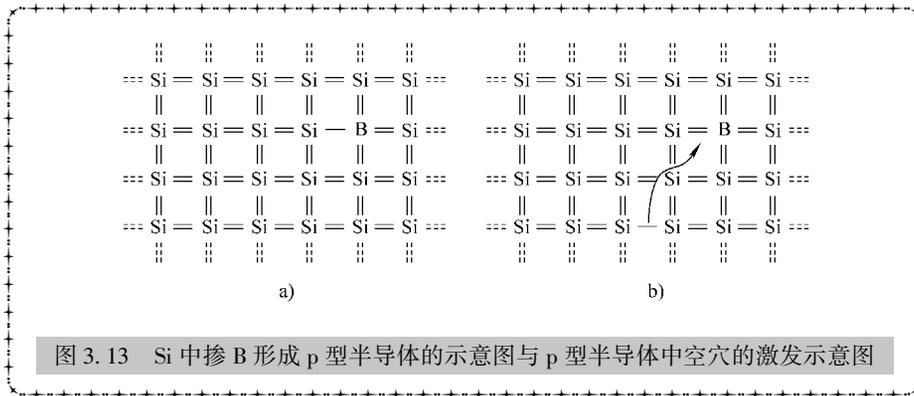
若半导体材料处于准热平衡状态，则载流子浓度发生变化，费米能级也会发生变化，因此可进一步将式 (3.48) 修改为

$$n = n_i e^{\frac{E_F^n - E_i}{k_B T}} \quad (3.50)$$

式中 E_F^n 为电子的准费米能级。由上式可以求得不论热平衡状态还是准热平衡状态条件下，半导体材料的电子浓度^[11]。

★3.5.3 p 型半导体费米能级

p 型半导体也称空穴型半导体，即价带空穴浓度远大于导带电子浓度的杂质半导体。如在硅或锗晶体中掺入少量硼 (B) 或铟 (In)。图 3.13a 所示为 Si 中掺 B 形成 p 型半导体的示意图，图 3.13b 所示为 p 型半导体中空穴的激发示意图。



本征 Si 半导体经过掺杂，最外层只有 3 个价电子的 B 原子取代了晶格中部分 Si 原子的位置，在具有 4 个共价键的 Si 晶体中，会缺少一个电子。B 原子容易得到 1 个相邻共价键的价电子，成为负离子。失去电子的相邻共价键继续从别的共价键得到价电子，在价带中产生了 1 个运动的空穴。B 原子由于向本征半导体提供空穴，因此被称为受主杂质。掺杂浓度越高，则空穴数目越大，材料导电性能越好。因此，p 型半导体的电子为少子，空穴为多子。但是，在 p 型半导体中，受主离子与少量电子的负电荷严格平衡空穴电荷。因此，单独的 p 型半导体也是电中性的。

从能带的角度来看，受主杂质形成的能级称为受主能级 (E_a , eV)，受主能级 E_a 位于带隙内，接近价带顶 E_v 。 $T = 0\text{K}$ 时，所有的价电子仍然位于价带内，没有进入受主能级 E_a ，所以 p 型半导体的电子费米能级 (E_F^p , eV) 位于价带顶 E_v 和受主能级 E_a 之间。

受主能级和价带顶能级之差即为受主电离能 (E_h , eV)，受主电离能一般只有几 meV 到几十 meV。同 n 型半导体一样，室温下，受主杂质浓度 N_a (cm^{-3}) 一般

比本征载流子浓度 n_i 大很多, 即 $N_a \gg n_i$, p 型半导体的导电能力几乎都是依靠受主杂质掺杂浓度决定^[11,15]。

$$E_a = E_V + E_h \quad (3.51)$$

$$p_0 = n_i + N_a \approx N_a \quad (3.52)$$

$$n_0 = \frac{n_i^2}{N_a} \quad (3.53)$$

此外, 由式 (3.36) 和式 (3.43) 得到

$$p_0 = N_V e^{\frac{E_V - E_F}{k_B T}} = N_V e^{\frac{E_V - E_i + E_i - E_F}{k_B T}} = N_V e^{\frac{E_V - E_i}{k_B T}} e^{\frac{E_i - E_F}{k_B T}} = n_i e^{\frac{E_i - E_F}{k_B T}} \quad (3.54)$$

故 p 型半导体的空穴费米能级为

$$E_F = E_i - k_B T \ln\left(\frac{p_0}{n_i}\right) = E_i - k_B T \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right) \quad (3.55)$$

对于 p 型半导体, 费米能级位于禁带中线以下, N_a 越大, 费米能级位置越接近价带顶。

若半导体材料处于准热平衡状态, 则载流子浓度发生变化, 费米能级亦发生变化, 因此可进一步将式 (3.54) 修改为

$$p = n_i e^{\frac{E_i - E_F^p}{k_B T}} \quad (3.56)$$

式中 E_F^p 为空穴的准费米能级。因此, 不管半导体材料是否处于热平衡状态, 式 (3.50) 和式 (3.56) 为计算载流子浓度的通用公式。

由式 (3.50) 和式 (3.56) 可见, 如果半导体材料和温度 T 都确定了, 载流子浓度 n 、 p 只与费米能级 E_F 有关。

★3.5.4 补偿半导体

补偿半导体是掺杂半导体中的一种, 即在半导体中既掺有施主 (载流子浓度 N_d) 又掺有受主杂质 (载流子浓度 N_a) 的半导体。考虑室温下, 杂质全部电离和杂质的补偿作用, 若 $N_d > N_a$, 则为 n 型半导体材料, 电子浓度 n_0 为

$$n_0 = N_d - N_a \quad (3.57)$$

空穴浓度及费米能级的计算方法参见 3.5.2 小节。

若 $N_d < N_a$, 则为 p 型半导体材料, 空穴浓度 p_0 为

$$p_0 = N_a - N_d \quad (3.58)$$

电子浓度及费米能级的计算方法参见 3.5.3 小节。

★3.5.5 简并半导体与非简并半导体

如果对半导体施以重掺杂, 则其中 n 型半导体的 E_F^n 将与 E_c 重合或高于 E_c , 可



以认为电子费米能级 E_F^p 和导带底 E_c 发生简并；p 型半导体的 E_F^p 将与 E_v 重合或低于 E_v ，可以认为空穴费米能级 E_F^p 和价带顶 E_v 发生简并。重掺杂的半导体成为简并半导体。因此，根据掺杂浓度的高低，半导体材料还可以分为简并半导体和非简并半导体。

重掺杂的简并半导体与非简并半导体的性质有极大的不同^[41]。简并半导体表现出了相当的金属特性，其能带不符合抛物带近似理论，载流子分布函数不符合麦克斯韦—玻尔兹曼分布，但是可以用费米—狄拉克分布描述。由于太阳电池材料通常达不到如此高的掺杂浓度，故本书中并不着重介绍该部分内容。

★3.5.6 缺陷

上述讨论的材料均为理想晶体，即原子排列是理想的、完全有规则的情况。但实际情况并非如此，由于种种原因，在规则的背景中尚存在微量不规则性，即晶体中任何对完整周期性结构的偏离就是晶体的缺陷。晶体的缺陷分类方式有许多种，如可以分为结构缺陷和化学缺陷，前者是指没有杂质的、具有理想的化学配比的晶体中的缺陷，如空位、填隙原子、位错；后者则是指由于掺入杂质或同位素，或者化学配比偏离理想情况的化合物晶体中的缺陷，如杂质、色心等。从缺陷的几何特征来分类，缺陷可以分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷，详细介绍见固体物理的相关内容^[50]。

缺陷的存在对晶体性能影响极大，如钢铁易从缺陷处断裂，晶体管易从缺陷处击穿等，多晶硅太阳电池材料内存在大量晶界，形成载流子复合中心，非晶硅太阳电池材料内存在大量的点缺陷等。这些缺陷都会在带隙中形成陷阱能级 E_{trap} ，降低材料的性能，进而影响太阳电池器件的性能。如果陷阱浓度 N_{trap} 浓度太高，此时费米能级的位置不受到掺杂浓度或温度变化的影响，发生费米能级钉扎。

★3.5.7 半导体的电导率和迁移率

掺杂可以改变半导体的导电性能，掺杂越高，半导体的导电性能越好。半导体导电性能的高低通常由电导率 σ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 或 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) 表示。单位西门子 (S) 是欧姆 (Ω) 的倒数。半导体的电导率定义式为^[41]

$$\sigma = nq\mu_e + pq\mu_h \quad (3.59)$$

式中 μ_e, μ_h ——分别为电子和空穴的迁移率 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$)。

迁移率表示单位电场强度作用下载流子的平均漂移速度。由 3.5.2 和 3.5.3 小节分析可知，对于 n 型半导体，电子浓度远大于空穴浓度。因此，空穴对电导率的贡献可以忽略，即 n 型半导体电导率为

$$\sigma_n = nq\mu_e \quad (3.60)$$

同理，对于 p 型半导体，空穴浓度远大于电子浓度。因此，电子对电导率的贡献可以忽略，即 p 型半导体电导率为

$$\sigma_p = pq\mu_h \quad (3.61)$$

对于本征半导体, $n_0 = p_0 = n_i$, 电导率为

$$\sigma_i = n_i q (\mu_e + \mu_h) \quad (3.62)$$

☆☆☆3.6 准热平衡状态载流子的统计分布与电流☆☆☆

★3.6.1 准热平衡状态的载流子浓度

由3.5节内容可知, 当半导体材料处于热平衡状态时, 其载流子浓度为 n_0 和 p_0 , 费米能级为 E_F , $n_i^2 = n_0 p_0$ 。此时, 电子费米能级和空穴费米能级相同, 见式(3.49), E_F 为

$$E_F = E_i + k_B T \ln \left(\frac{n_0}{n_i} \right)$$

当半导体材料受到光照、电场、磁场或温度场的影响时, 半导体材料将处于准热平衡状态, 有大量非平衡载流子产生。此时半导体材料的载流子浓度 n 和 p 均会发生变化, 其费米能级也由热平衡状态的 E_F 分裂为准热平衡状态的能级, 其中 E_F^n 代表电子的准费米能级, E_F^p 代表空穴的准费米能级。以光照为例, 当有大量能量 $E \geq E_g$ 的入射光子被半导体吸收时, 产生浓度为 Δn 的光生电子和浓度为 Δp 的光生空穴, Δn 和 Δp 合称光生载流子。若仅考虑带间吸收, 则 $\Delta n = \Delta p$, 此时

$$n = n_0 + \Delta n \quad (3.63)$$

$$p = p_0 + \Delta n \quad (3.64)$$

费米-狄拉克分布和载流子浓度关系式 $n_i^2 = n_0 p_0$ 将不能准确地描述准热平衡状态的情况。因此, 必须对上述方程进行一定的修正使之与实际情况相符。

在热平衡条件下, 半导体的温度与环境温度相同; 但是在准热平衡条件下, T_n 和 T_p 不一定等于 T_a 。在较强的外界环境影响下, 载流子动能大幅度增加, $T_n > T_a$, 这样的载流子称为热载流子。但对太阳电池而言, 一般的准热平衡状态下, 不存在热载流子, 可以认为 $T_n = T_p = T$ 。如果满足 $E_c - E_F^n \gg k_B T$, $E_F^p - E_v \gg k_B T$, 那么式(3.50)和式(3.56)可以描述此时载流子的浓度。

由式(3.50)和式(3.56)可以求出费米能级 E_F^n 和 E_F^p 。

$$E_F^n = E_i + k_B T \ln \left(\frac{n}{n_i} \right) \quad (3.65)$$

$$E_F^p = E_i - k_B T \ln \left(\frac{p}{n_i} \right) \quad (3.66)$$

则 $\Delta\mu = E_F^n - E_F^p$ 代表电子准费米能级和空穴准费米能级的差值, 即化学势的变化。

由式(3.50)和式(3.56)可知

$$np = n_i^2 e^{\frac{E_F^n - E_F^p}{k_B T}} = n_i^2 e^{\frac{\Delta\mu}{k_B T}} \quad (3.67)$$

对比式 (3.67) 与 $n_i^2 = n_0 p_0$ 可知, $\Delta\mu$ 不仅反映了准费米能级的分裂程度, 而且也体现了半导体载流子浓度偏离平衡状态的程度, $\Delta\mu$ 越小则表明越接近热平衡状态; $\Delta\mu$ 越大, 说明偏离热平衡状态越明显; 若 $\Delta\mu = 0$, 则表明半导体材料处于热平衡状态。图 3.14 对比给出了热平衡状态费米能级统一与准热平衡状态下费米能级分裂^[11,15]。

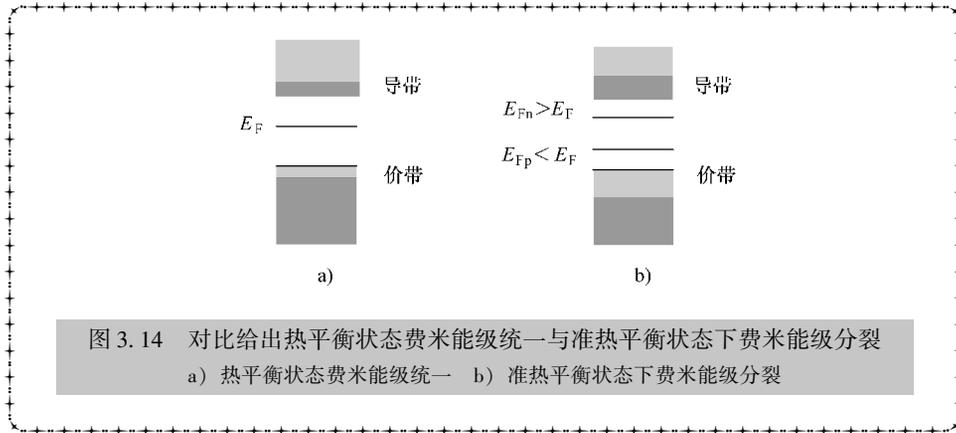


图 3.14 对比给出热平衡状态费米能级统一与准热平衡状态下费米能级分裂
a) 热平衡状态费米能级统一 b) 准热平衡状态下费米能级分裂

★3.6.2 准热平衡状态载流子的统计分布

由热平衡状态载流子电流推导可知, 在热平衡条件下, 由于 $g_c(\mathbf{k})$ 、 $g_v(\mathbf{k})$ 和 $f_c(\mathbf{k})$ 均是关于 \mathbf{k} 的偶函数, 积分符号内再乘以 \mathbf{k} 后为奇函数, 所以积分后 $J_n = J_p = 0$ 。而准热平衡条件下, 太阳能电池材料内有电流通过。所以此时分布函数不再严格遵从费米—狄拉克分布, 而是必须对其进行修正, 使之与实际情况相符。修正后分布函数主要由两部分构成, 一部分是热平衡状态下的分布函数 $f_0(E, E_F^p, T)$; 另一部分是非对称分布函数 $f_A(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, 它代表了分布函数偏离平衡状态的程度。 $f_A(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 是关于空间位置 \mathbf{r} 和波矢 \mathbf{k} 的函数。这主要是对于处于准热平衡状态的半导体材料, 其不同空间位置处的分布函数可能不同, 且载流子波矢 \mathbf{k} 受外场的影响也不尽相同。这与处于热平衡状态载流子分布和波矢及位置无关完全不同。非对称分布函数 $f_A(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 是关于 \mathbf{k} 的奇函数, 对 $f_A(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 的积分便可得到载流子电流 J_n 和 J_p 。因此, $f_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 和 $f_v(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 为^[1,2]

$$f_c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \approx f_0(E, E_F^n, T) + f_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{e^{(E - E_F^n)/k_B T} + 1} + f_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (3.68)$$

$$f_v(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \approx f_0(E, E_F^p, T) + f_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{e^{(E - E_F^p)/k_B T} + 1} + f_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (3.69)$$

至此, 在外场作用下, 准热平衡状态载流子的分布函数已经得到, 只需根据 3.4.5 节求热平衡状态电流的方法计算即可。

★3.6.3 准热平衡状态载流子的电流

若要知道准热平衡状态载流子的电流，必须得到修正后载流子分布函数的具体表达式。玻尔兹曼方程是非平衡分布函数所满足的一个方程，求解此方程可得到 $f_c(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 和 $f_v(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 的具体表达式。

准热平衡状态下， t 时刻，在 (\mathbf{r}, \mathbf{k}) 处的电子一定是从 $(t - dt)$ 时刻，从 $(\mathbf{r} - \dot{\mathbf{r}}dt, \mathbf{k} - \dot{\mathbf{k}}dt)$ 漂移而来的，即^[4]

$$f_{\text{漂}}(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f(\mathbf{r} - \dot{\mathbf{r}}dt, \mathbf{k} - \dot{\mathbf{k}}dt, t - dt) \quad (3.70)$$

同样，碰撞使分布函数 f 发生改变，散射项写成 $\left(\frac{df_c}{dt}\right)_s$ ，则

$$f_c(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f(\mathbf{r} - \dot{\mathbf{r}}dt, \mathbf{k} - \dot{\mathbf{k}}dt, t - dt) + \left(\frac{df_c}{dt}\right)_s \quad (3.71)$$

根据微分定义式可得

$$\frac{df_c}{dt} = \dot{\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{r}}f_c + \dot{\mathbf{k}}\nabla_{\mathbf{k}}f_c + \frac{\partial f_c}{\partial t} \quad (3.72)$$

在稳态外场的作用下，分布函数随时间变化较小，所以

$$\frac{\partial f_c}{\partial t} = 0 \quad (3.73)$$

式 (3.71) 进一步简化为

$$\frac{df_c}{dt} = \dot{\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{r}}f_c + \dot{\mathbf{k}}\nabla_{\mathbf{k}}f_c \quad (3.74)$$

式中等号左边代表散射项，右边代表由温度梯度和外场引起的漂移项。式 (3.74) 即为稳态外场作用下，电子气体系统的玻尔兹曼方程。

由式 (3.68) 可知

$$f_c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \approx f_0(E, E_F^n, T) + f_A(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

由于：

- 1) 电子速度 $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$ ， $\frac{\mathbf{F}}{\hbar} = \dot{\mathbf{k}}$ ；
- 2) 在准热平衡状态，电子分布函数偏离热平衡状态分布不大，即

$$f_c(\mathbf{k}, \mathbf{r}) - f_0 \ll f_0 \quad (3.75)$$

则

$$\nabla_{\mathbf{r}}f_c \approx \nabla_{\mathbf{r}}f_0 = -\frac{f_0}{k_B T}\nabla_{\mathbf{r}}(E - E_F^n) \quad (3.76)$$

$$\nabla_{\mathbf{k}}f_c \approx \nabla_{\mathbf{k}}f_0 = \frac{f_0}{k_B T}\nabla_{\mathbf{k}}(E_F^n - E) = -\frac{\hbar f_0}{k_B T}\mathbf{v} \quad (3.77)$$

式 (3.74) 进一步修正为



$$\frac{df_c}{dt} = -\mathbf{v} \cdot \frac{f_0}{k_B T} \nabla_r (E - E_F^n) - \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\hbar f_0}{k_B T} \mathbf{v} = -\frac{f_0}{k_B T} [\mathbf{v} \cdot \nabla_r (E - E_F^n) + \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}] \quad (3.78)$$

现采用弛豫时间近似理论, 假定撤掉外场, 经过时间 τ 后, 分布函数由准热平衡状态 f_c 弛豫回热平衡状态 f_0 。

$$\frac{df_c}{dt} = -\frac{f_c - f_0}{\tau} \quad (3.79)$$

式中负号表示该过程与散射过程互为逆过程, τ 是载流子的寿命。

此时式 (3.79) 进一步推导为

$$-\frac{f_c - f_0}{\tau} = -\frac{f_0}{k_B T} [\mathbf{v} \cdot \nabla_r (E - E_F^n) + \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}] \quad (3.80)$$

又因为导带电子受力 $\mathbf{F} = -\nabla_r E$, 所以式 (3.80) 简化为

$$-\frac{f_c - f_0}{\tau} = \frac{f_0}{k_B T} \mathbf{v} \cdot \nabla_r E_F^n \quad (3.81)$$

进一步求得

$$f_c = f_0 \left(1 - \frac{\tau v}{k_B T} \cdot \nabla_r E_F^n \right) \quad (3.82)$$

对比式 (3.82) 和 (3.68), 得到非对称函数 $f_A(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 为

$$f_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = -f_0 \frac{\tau v}{k_B T} \cdot \nabla_r E_F^n \quad (3.83)$$

将式 (3.83) 代入

$$J_e(\mathbf{r}) = -q \cdot \frac{\hbar}{m_e} \cdot \int_{E_C}^{\infty} \mathbf{k} g_C(\mathbf{k}) f_C(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d^3 \mathbf{k} \quad (3.84)$$

得到电子电流与准费米能级的关系式为

$$J_e(\mathbf{r}) = \mu_e n \nabla E_F^n \quad (3.85)$$

从此 $\nabla_r = \nabla$, 其中

$$\mu_e n = \frac{q \hbar}{k_B T m_e^*} \cdot \int_{E_C}^{\infty} \tau \left(\frac{\hbar \mathbf{k}}{m_e^*} \right) g_C(\mathbf{k}) f_0(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d^3 \mathbf{k} \quad (3.86)$$

同理, 空穴电流为

$$J_h(\mathbf{r}) = \mu_h p \nabla E_F^p \quad (3.87)$$

则通过半导体内任一点的电流 $J(\mathbf{r})$ 为^[1,2,41]

$$J(\mathbf{r}) = J_e(\mathbf{r}) + J_h(\mathbf{r}) = \mu_e n \nabla E_F^n + \mu_h p \nabla E_F^p \quad (3.88)$$

☆☆☆3.7 漂移电流与扩散电流☆☆☆

★3.7.1 电子亲和势

电子亲和势 $\chi(\text{eV})$ 是指半导体导带底部 E_c 到真空能级 E_{vac} 间的能量差值, 它

表征材料在发生光电效应时，电子逸出材料的难易程度。电子亲和势越小，就越容易逸出。在处于热平衡状态的半导体中，电子的真空能级 E_{vac} 、导带底 E_C 、价带顶 E_V 和费米能级 E_F 的关系如图 3.15 所示。

由图 3.15 可见，上述物理量存在如下关系式^[2,50]：

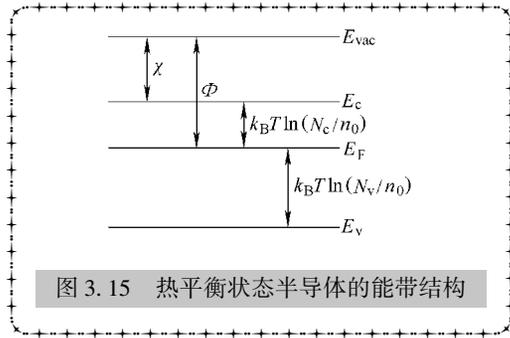


图 3.15 热平衡状态半导体的能带结构

$$E_C = E_{\text{vac}} - \chi \quad (3.89)$$

$$E_F = E_{\text{vac}} - \chi - k_B T \ln\left(\frac{N_c}{n_0}\right) \quad (3.90)$$

$$E_V = E_{\text{vac}} - \chi - E_g = E_{\text{vac}} - \chi - k_B T \ln\left(\frac{N_c N_v}{n_0 p_0}\right) \quad (3.91)$$

★3.7.2 功函数

功函数，又称功函或逸出功，是指把一个电子从固体内部刚刚移到此物体表面所需的最少的能量，是使电子脱离固体束缚的最小势能，其定义为^[50]

$$\Phi = E_{\text{vac}} - E_F \quad (3.92)$$

因为 E_F 与半导体材料的掺杂密切相关，所以可以通过掺杂调节功函数 E_F 在费米能级中的位置。根据式 (3.49) 和式 (3.55) 可知，n 型半导体的功函数 Φ_n 小于 p 型半导体的功函数 Φ_p 。若两种功函数不同的材料接触，会形成接触电势差，产生电场 F （均匀掺杂的材料在热平衡状态的费米能级通常是常数，功函数的差异常常会在接触面附近形成真空能级的梯度 E_{vac} ）。表 3.2 所示为一些常见金属的功函数，单位为电子伏特（eV）。

$$F = \frac{1}{q} \nabla E_{\text{vac}} = \frac{1}{q} \nabla \Phi \quad (3.93)$$

表 3.2 一些常见金属的功函数 单位：电子伏特（eV）

金属	功函数										
Ag	4.26	Al	4.28	As	3.75	Au	5.1	B	4.45	Ba	2.7
Be	4.98	Bi	4.22	C	5	Ca	2.87	Cd	4.22	Ce	2.9
Co	5	Cr	4.5	Cs	2.14	Cu	4.65	Eu	2.5	Fe	4.5
Ga	4.2	W	4.55	Ti	4.33	Hg	4.49	In	4.12	Zn	4.33
K	2.3	La	3.5	Li	2.9	Lu	3.3	Mg	3.66	Mn	4.1
Mo	4.6	Na	2.75	Nb	4.3	Nd	3.2	Ni	5.15	Te	4.95
Pb	4.25	Pt	5.65	Rb	2.16	Ta	4.25	Rh	4.98	Ru	4.71
Sb	4.55	Sc	3.5	Se	5.9	Si	4.85	Sm	2.7	Sn	4.42



★3.7.3 扩散和漂移

根据式 (3.88) 可知, 半导体中任一点的电流为

$$J = J_e + J_h = \mu_e n \nabla E_F^n + \mu_h p \nabla E_F^p \quad (3.94)$$

由式 (3.90) 和式 (3.91) 知

$$\nabla E_F^n = \frac{k_B T}{n} \nabla n + qF - \nabla \chi - k_B T \ln N_c \quad (3.95)$$

$$\nabla E_F^p = -\frac{k_B T}{p} \nabla p + qF - \nabla \chi - \nabla E_g + k_B T \ln N_v \quad (3.96)$$

所以, 半导体内任一点的电子电流和空穴电流分别为

$$J_e = qD_e \nabla n + \mu_e n (qE - \nabla \chi - k_B T \nabla \ln N_c) \quad (3.97)$$

$$J_h = -qD_h \nabla p + \mu_h p (qE - \nabla \chi - \nabla E_g + k_B T \nabla \ln N_v) \quad (3.98)$$

由式 (3.97) 和式 (3.98) 可知, 由载流子浓度差引起的电流称为扩散电流, 由电场引起的电流称为漂移电流。所以, 电子电流 J_e 和空穴电流 J_h 可以表述为扩散电流 J_{diff} 和漂移电流 J_{drift} 的形式。考虑到对于成分均匀的半导体, 由电子亲和势、带隙和有效状态密度产生的有效场均可忽略不计。因此有

$$J_{\text{diff}} = q(D_e \nabla n - D_h \nabla p) \quad (3.99)$$

$$J_{\text{drift}} = q(\mu_e n + \mu_h p) F \quad (3.100)$$

式中 D_e 、 D_h 、 μ_e 、 μ_h ——分别为电子和空穴的扩散系数、迁移率。

扩散系数和迁移率间存在爱因斯坦关系^[10,53], 即

$$\mu_e = \frac{qD_e}{k_B T} \quad (3.101)$$

$$\mu_h = \frac{qD_h}{k_B T} \quad (3.102)$$

对于各向同性的均匀掺杂的半导体, 扩散电流由电子浓度和空穴浓度的梯度引起, 但是电子和空穴携带电荷相反, 运动方向相同, 所以扩散电流相互抵消, $J_{\text{diff}} = 0$ 。而对于存在掺杂梯度的半导体材料, 扩散电流不能相互抵消。而由电场强度引起的漂移电流, 电子和空穴漂移方向相反、携带电荷相反, 所以电流相互增强^[36]。

☆☆☆3.8 小结☆☆☆

从能带的角度来看, 半导体的禁带宽度更适合制作太阳电池。半导体内的电子和空穴运动遵从薛定谔方程, 其状态可以用布洛赫波函数描述, 其能量遵从抛物带近似理论。在无外界作用时, 半导体处于热平衡状态, 电子的分布遵从费米-狄拉克分布。本征半导体中, 费米能级在带隙内, 接近或者位于带隙的中央, 此时电子

浓度与空穴浓度相等；n型半导体的电子为多子，空穴为少子，费米能级随着掺杂浓度的提高向导带移动；p型半导体的空穴为多子，电子为少子，费米能级随着掺杂浓度的提高向价带移动。如果发生费米能级与导带底部或价带顶部重合，此时为重掺杂的简并半导体。在热平衡状态，半导体内没有电流通过。

在外界光照、温度、电场等的影响下，半导体材料处于准热平衡状态。此时会产生超过热平衡状态的载流子，我们称之为非平衡载流子。处于准热平衡状态的载流子遵从修正后的费米-狄拉克分布。根据玻尔兹曼方程和弛豫时间近似理论可知，准热平衡状态条件下，半导体的电流为 $J(\mathbf{r}) = \mu_e n \nabla E_F^n + \mu_h p \nabla E_F^p$ ，即半导体在准热平衡状态下的电流与准费米能级的梯度 ∇E_F^n 、 ∇E_F^p 成正比，也与迁移率 μ_e 、 μ_h 成正比。为进一步理解准费米能级的梯度是半导体材料准热平衡条件下形成电流的机制，将 ∇E_F^n 、 ∇E_F^p 进一步分解为内建电场 F 形成的漂移电流和载流子浓度梯度所形成的扩散电流。对于成分均匀的半导体材料，由于浓度梯度引起的电子和空穴电流大小相等、方向相反，可以互相抵消，即准热平衡条件下半导体电流的形成主要是由于半导体内电场强度引起。

习 题

1. 半导体从掺杂的角度如何进行分类？试着从能带的角度绘出这几类半导体的区别。
2. Ge 中掺入 As，会形成 n 型半导体，试说明施主杂质电离的过程。
3. n 型硅晶掺入每立方厘米 10^{16} 个磷原子，求其在室温下的电阻率。
4. $E_F + 0.5\text{eV}$ 的能态被电子占据的概率为 10^{-6} ，试求此时的温度 T 。
5. 试求 Si、Ge、GaAs 在 $T=300\text{K}$ 和 600K 的本征载流子浓度。
6. Ge 的本征电阻率为 $45\Omega \cdot \text{cm}$ ($T=300\text{K}$)，如电子和空穴迁移率分别为 $4000\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 和 $2000\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。试求 Ge 的本征载流子浓度。
7. 判断半导体的导电类型并计算载流子浓度和费米能级的位置：
 - 1) 硅中掺入 P 原子，浓度为 10^{16}cm^{-3} ；
 - 2) 锗中掺入 B 原子，浓度为 10^{17}cm^{-3} ；
 - 3) 硅中先掺入 P 原子，浓度为 $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ，再掺入 B 原子，浓度为 $4 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ；
 - 4) 锗中先掺入 P 原子，浓度为 $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ，再掺入 As 原子，浓度为 $4 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。
8. 考虑室温下的两个硅样品，分别掺入浓度为 n_1 和 n_2 的硼杂质。已知室温下硅的本征载流子浓度为 n_i ，而且 $n_1 > n_2 \gg n_i$ 。问：
 - 1) 哪个样品的少子浓度低？
 - 2) 哪个样品的费米能级 E_f 离价带顶近？
 - 3) 如果再掺入少量的磷（设磷的浓度为 n_3 ，且 $n_3 < n_2$ ），两样品的费米能级又如何变化？
9. 室温下少数载流子（空穴）于某一点注入一个均匀的 n 型半导体中，施加一个 50V/cm 的电场于其样品上，且电场在 $100\mu\text{s}$ 内将这些少数载流子移动了 1cm 。求少数载流子的漂移速率及扩散系数。
10. 已知 Si 的费米能级在价带顶 0.22eV 处，试求 $T=300\text{K}$ 时，其多子和少子的浓度。

11. 假设 $T=300\text{K}$, 一个 n 型半导体中, 电子浓度在 0.1cm 的距离中从 $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 至 $7 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 做线性变化, 计算扩散电流密度。假设电子扩散系数 $D_e = 22.5\text{cm}^2/\text{s}$ 。
12. 指出图 3.16 各表示的是什么类型半导体?

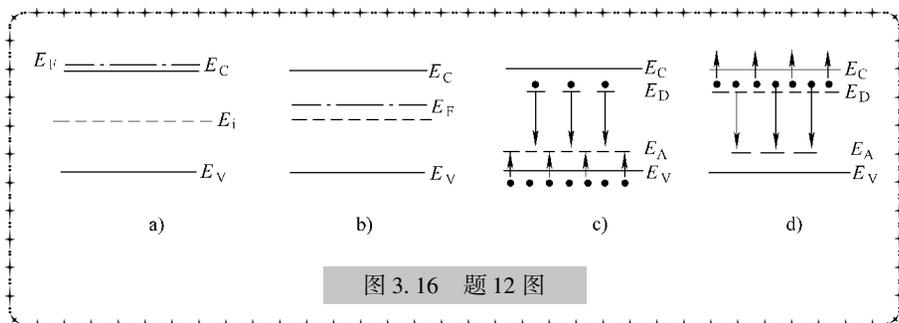


图 3.16 题 12 图

13. 漂移运动与扩散运动之间有什么联系? 又有什么区别?
14. 写出玻尔兹曼方程, 并解释方程中每一项的物理意义, 说明在什么条件下可以运用弛豫时间近似理论。
15. 依据弛豫时间近似推导准热平衡态电流公式, 并揭示重要的物理思想。

参考文献

- [1] 材料百科全书编委会. 材料百科全书 [M]. 北京: 中国大百科全书出版社, 1995.
- [2] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋升. 半导体物理学 [M]. 北京: 北京电子工业出版社, 2011.
- [3] 黄昆, 谢希德. 半导体物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 1958.
- [4] 黄昆. 固体物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.
- [5] 王长贵, 王斯成. 太阳能光伏发电实用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [6] 杨德仁. 太阳能电池材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [7] 施敏, 伍国玉. 半导体器件物理 [M]. 耿莉, 张瑞智, 译. 西安: 西安交通大学出版社, 2008.
- [8] 刘文明. 半导体物理 [M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1982.
- [9] 王矜奉. 固体物理教程. 济南: 山东大学出版社, 2003.
- [10] 阎守胜. 固体物理基础. 北京: 北京大学出版社, 2003.
- [11] Jenny Nelson. Physics of solar cells [M]. London: Imperial College Press, 2003.
- [12] 陈秀峰, 杨冬晓. 信息电子学物理基础 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2002.
- [13] 格罗夫. 半导体器件物理与工艺 [M]. 齐建, 译. 北京: 科学出版社, 1976.
- [14] T Markvart, L Castaner. 太阳能电池: 材料、制备工艺及检测 [M]. 梁骏吾等, 译. 北京: 机械工业出版社, 2009 年.
- [15] Jenny Nelson. 太阳能电池物理 [M]. 高扬, 译. 上海: 上海交通大学出版社, 2011.
- [16] 陆栋, 蒋平, 徐至中. 固体物理学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2013.
- [17] 熊绍珍, 朱美芳. 太阳能电池基础与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [18] 王季陶, 刘明登. 半导体材料 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [19] 史密斯. 半导体 [M]. 高鼎三等, 译. 北京: 科学出版社, 1976.
- [20] 刘恩科, 等. 光电池及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [21] 赵富鑫, 魏延章, 等. 太阳能电池及其应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1985.

第4章 非平衡载流子的产生与复合

第3章主要介绍了半导体的分类、晶体结构、热平衡状态载流子的统计分布及其电流、准热平衡状态载流子的统计分布函数及其电流，使大家对半导体的基本特性有了深入的认识。但是作为一种将光能转化为电能的器件，太阳电池所产生的光电流的大小如何计算？又有哪些因素影响太阳电池实际工作电流？本章将从微观物理图像出发，研究光照条件下，太阳电池对入射光的吸收、载流子产生及载流子各种复合机制；在此基础上，对太阳电池光吸收和复合的宏观表现做深入的论述。最后，对半导体器件载流子输运方程进行了重点的讨论，只要给定边界条件，根据载流子的输运方程，均可以清晰地求得器件内不同区域载流子的浓度、电势和电场分布及电流—电压特性。

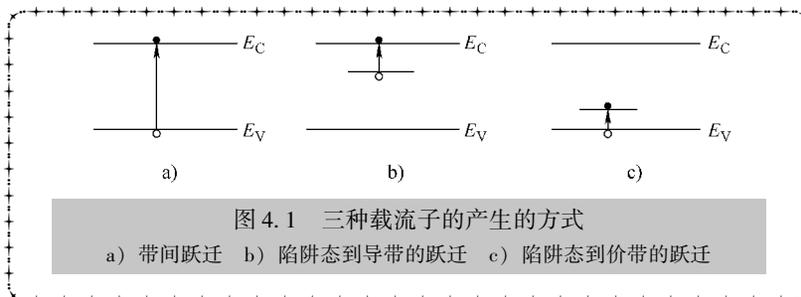
☆☆☆4.1 非平衡载流子产生与复合的分类☆☆☆

光照下的太阳电池，不断地吸收入射光子的能量，产生光生电子—空穴对，同时由于受到材料性能等因素的影响，也有一些光生载流子会发生复合，释放掉多余的能量，弛豫回基态，即太阳电池材料在光照条件下不断地发生着非平衡载流子产生与复合。下面我们首先了解一下非平衡载流子产生与复合的分类。

★4.1.1 非平衡载流子产生的分类

太阳电池中，载流子的产生是半导体材料吸收入射光子，激发光生载流子的过程^[1]。根据载流子产生的过程，载流子的产生有三种类型，如图4.1所示。

- 1) 带间跃迁：价带电子跃迁至导带，产生电子—空穴对。
- 2) 陷阱态到导带的跃迁：局域态电子从带隙内的陷阱态跃迁至导带，产生一个导带电子。
- 3) 陷阱态到价带的跃迁：带隙内的陷阱态捕获价带电子，在价带中产生一个空穴。



载流子的产生，即非平衡载流子的产生会使太阳电池产生光生电流，在其他因素相同的条件下，越多的载流子产生意味着越强的光电转换能力。因此，对于太阳电池而言，都希望提高其光吸收能力，促进更多的光生载流子产生。

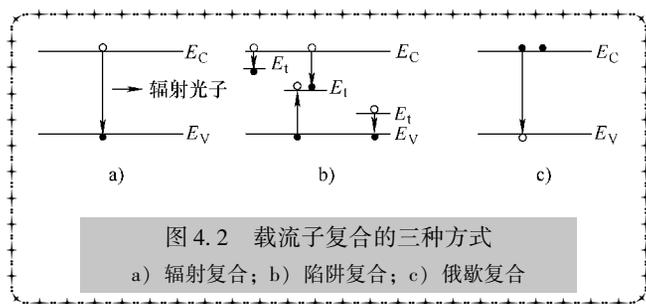
★4.1.2 非平衡载流子复合的分类

同样，光生载流子在晶体内传输，会受到一些因素的影响，弛豫掉自己多余的能量，成为被束缚的电子或空穴，这个过程即是载流子的复合^[2]。显然复合会降低非平衡载流子的数目，较强的复合会极大地降低太阳电池光电转换性能。载流子复合的过程比产生的过程更加复杂，复合的分类方法也有多种，下面列出几种常见的复合过程：

1) 按照复合过程是否辐射光子可以分为辐射复合与非辐射复合。①辐射复合——能量以辐射光子的形式释放出去的过程；②非辐射复合——能量通过对晶格产生热而消耗掉的复合过程。

2) 按照是否通过复合中心来进行复合，可以分为直接复合与间接复合。①直接复合——主要是带间复合，通常在直接带隙的半导体中较显著；②间接复合——通过复合中心的复合，通常在间接带隙半导体中较显著。

3) 按照辐射的具体方式可以分为辐射复合、陷阱复合、俄歇复合。图 4.2 所示为载流子复合的三种方式：①辐射复合主要包括自发辐射和受激辐射；②陷阱复合——为晶格振动提供声子的复合过程，包括体内复合、表面复合和晶界复合；③俄歇复合——电子与空穴复合时，将多余的能量传递给第三个载流子的过程，这种形式的复合是非辐射复合的一种。



需要说明的是，辐射复合和俄歇复合是能带结构引起的，在本征半导体和缺陷半导体中都存在，是不可避免的；陷阱复合在本征半导体中是不存在的，只存在于缺陷半导体中，是可以避免的，也是人们希望尽量降低的。俄歇复合、陷阱复合、表面复合和晶界复合都属于非辐射复合。在太阳电池中，上述复合过程均可能发生。

载流子复合可能产生的结果有：

- 1) 失去电子-空穴对：导带电子弛豫回价带，失去一对电子-空穴对。
- 2) 失去导带电子：导带电子被陷阱态或局域态捕获，导带失去一个电子。

3) 失去价带空穴：电子从陷阱态或局域态弛豫回价带，价带失去一个空穴。如何定量衡量载流子的产生与复合呢？下面介绍载流子的产生率与复合率。

★4.1.3 产生率与复合率

根据费米—狄拉克分布可知，在 $T=0\text{K}$ 时，无光照、电场、磁场等外界环境的影响的热平衡状态，费米能级以下的所有能级均被电子填满，费米能级以上则是全空的，此时材料无导电性、导热性，更无载流子的产生与复合。当温度 T 逐步升高 ($T>0$)，热场的影响会使晶格通过热振动的能量量子——声子，将动能传递给电子，使束缚电子被激发成为导带电子，即发生载流子的热产生。温度越高，载流子的热产生越剧烈。另外，这些导带的电子，也会以一定的概率，释放多余的能量弛豫到基态，成为束缚电子。同样，温度越高，载流子的复合也将更加频繁。现定义单位时间、单位体积内载流子的热产生率为 G^{th} ，单位时间、单位体积内载流子的热复合率为 U^{th} 。

当材料处于温度为 T 的热平衡状态，载流子的热产生率和热复合率相同，即 $G^{\text{th}} = U^{\text{th}}$ 。如仅考虑带间产生与复合，则

$$G_e^{\text{th}} = U_e^{\text{th}} \quad (4.1)$$

$$G_h^{\text{th}} = U_h^{\text{th}} \quad (4.2)$$

式中 G_e^{th} 、 U_e^{th} 、 G_h^{th} 、 U_h^{th} ——分别为电子热产生率、电子热复合率、空穴热产生率和空穴热复合率。

G_e^{th} 和 G_h^{th} 合称热产生率， U_e^{th} 和 U_h^{th} 合称热复合率^[3]。

光照条件下，太阳能电池总产生率 G^{total} 主要来源于两部分，一部分是来自于光照非平衡载流子的产生率 G^{net} ，另一部分则是热产生率 G^{th} 。同样，空穴的总复合率 U^{total} 也来自于光照非平衡载流子的复合率 U^{net} 和热复合率 U^{th} 。分别考虑电子和空穴各自的净产生率 G_e^{net} 、 G_h^{net} 和净复合率 U_e^{net} 、 U_h^{net} ，得到

$$G_e^{\text{net}} = G_e^{\text{total}} - G_e^{\text{th}} \quad (4.3)$$

$$G_h^{\text{net}} = G_h^{\text{total}} - G_h^{\text{th}} \quad (4.4)$$

$$U_e^{\text{net}} = U_e^{\text{total}} - U_e^{\text{th}} \quad (4.5)$$

$$U_h^{\text{net}} = U_h^{\text{total}} - U_h^{\text{th}} \quad (4.6)$$

根据第3章准热平衡条件下载流子的统计分布讨论可知，当太阳能电池在光照条件下产生大量非平衡载流子时，太阳能电池温度基本与环境平衡。所以此时，式(4.1)和式(4.2)同样成立。为简便起见，本书以后所指的产生率和复合率均为光照产生的非平衡载流子的产生率 G^{net} 和复合率 U^{net} 。若只考虑带间产生与复合，则电子净产生率和空穴净产生率相同，电子净复合率与空穴净复合率相同，即

$$G = G_e^{\text{net}} = G_h^{\text{net}} \quad (4.7)$$

$$U = U_e^{\text{net}} = U_h^{\text{net}} \quad (4.8)$$

★4.1.4 非平衡载流子的寿命

非平衡载流子从产生到被复合所经历的平均时间为载流子的寿命 τ 。注意，相对于非平衡多数载流子而言，由于非平衡少数载流子对材料的影响处于决定性的地位，因而非平衡载流子的寿命通常指非平衡少数载流子的寿命。本书以后的章节中，如无特殊说明，非平衡载流子寿命均指非平衡少数载流子的寿命。对于太阳能电池而言，非平衡载流子寿命是一个非常重要的参量，它决定了非平衡载流子的扩散长度，即决定了太阳能电池有源区的厚度。那么，非平衡载流子的寿命究竟有多长呢？

假定一束光照射在一块 p 型半导体上，则半导体内均匀地产生非平衡载流子 Δn 和 Δp ，其中 Δn 为非平衡少数子，是我们主要的研究对象。现假定从 $t=0$ 时刻光照突然停止，此时非平衡少数子将会发生复合，假设 t 时刻后，非平衡载流子浓度减小速率为 $-\frac{d\Delta n(t)}{dt}$ 。

根据非平衡少数子寿命的定义， $\frac{1}{\tau}$ 就表示单位时间内非平衡载流子的复合率。所以

$$-\frac{d\Delta n(t)}{dt} = \frac{\Delta n(t)}{\tau} \quad (4.9)$$

在小注入情况下， τ 是一恒量，与 $\Delta n(t)$ 无关。所以上式通解为^[41]

$$\Delta n(t) = Ce^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4.10)$$

代入初始条件， $t=0$ 时， $\Delta n(0) = (\Delta n)_0$ ，则 $C = (\Delta n)_0$ ^[2]。所以非平衡载流子浓度随时间呈指数衰减，如图 4.3 所示。

不同材料的非平衡载流子寿命是不同的。高纯度的晶体 Si、Ge 和 GaAs 材料的非平衡少子的寿命分别为 10^{-3} s、 10^{-2} s 和 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ s^[4]。即使同一种材料，不同的制备工艺、掺杂浓度条件下，非平衡载流子的寿命也有很大的差别。

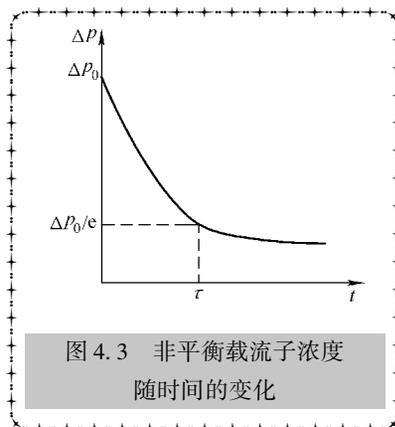


图 4.3 非平衡载流子浓度随时间的变化

☆☆☆4.2 非平衡载流子的产生☆☆☆

★4.2.1 非平衡载流子产生的微观物理图像

根据量子力学微扰理论，载流子的产生，即量子跃迁可以用费米黄金规则描

述。费米黄金规则指出在一次微扰能量 H' 的作用下，微观粒子在单位时间、单位体积内，从初始本征态 $|i\rangle$ 跃迁到末态本征态 $|f\rangle$ 的概率可以用净跃迁率 r_{net} 来描述^[4]。现分别讨论直接带隙半导体材料的跃迁率 r 和载流子产生率 G 的关系。

1. 初态 E_i 全满，末态 E_f 全空，两个量子态间的跃迁

若初态 $|i\rangle$ 完全填满，即 $f_i = 1$ ；末态 $|f\rangle$ 全空，即 $f_f = 0$ ，此时由初态到末态的跃迁率 r_{if} 为^[5]

$$r_{\text{if}} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle i | H' | f \rangle |^2 \delta(E_f - E_i - E) \quad (4.11)$$

式中 $E = E_f - E_i$ ——由初态跃迁至末态所需的能量；

δ 函数——当且仅当能量为 E 的光子激发，才能产生两个量子态的跃迁。

矩阵元 $\langle i | H' | f \rangle$ 描述了初态与末态的相互作用。

2. 初态未必全满，末态未必全空，两个量子态的跃迁

一般情况下初态并非全满，末态也并非全空。此时初态被占据的概率满足费米-狄拉克分布函数 f_i ，即

$$f_i = \frac{1}{e^{\frac{E_i - E_F}{k_B T}} + 1} \quad (4.12)$$

末态电子分布函数为 f_f ，则空穴分布函数为

$$1 - f_f = 1 - \frac{1}{e^{\frac{E_f - E_F}{k_B T}} + 1} \quad (4.13)$$

故跃迁率 r_{if} 修正为^[1]

$$r_{\text{if}} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{\text{if}}|^2 \delta(E_f - E_i - E) f_i (1 - f_f) \quad (4.14)$$

3. 初态未必全满，末态未必全空，两个量子态的复合

同样，载流子也有一定的概率从末态 $|f\rangle$ 弛豫到初态 $|i\rangle$ ，其弛豫率为

$$r_{\text{fi}} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{\text{fi}}|^2 \delta(E_f - E_i - E) f_f (1 - f_i) \quad (4.15)$$

因为微扰哈密顿是厄米算符，矩阵元 $H_{\text{fi}} = H_{\text{if}}$ ，所以式 (4.15) 可进一步修正为

$$r_{\text{fi}} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{\text{if}}|^2 \delta(E_f - E_i - E) f_f (1 - f_i) \quad (4.16)$$

4. 两个量子态间的净跃迁率

任意时刻，初态 $|i\rangle$ 和末态 $|f\rangle$ 之间，同时发生载流子的跃迁和复合。因此，净跃迁率为^[1]

$$r_{\text{fi-net}} = r_{\text{if}} - r_{\text{fi}} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{\text{if}}|^2 \delta(E_f - E_i - E) (f_i - f_f) \quad (4.17)$$

5. 总跃迁率

对于半导体太阳能电池材料，能级分裂成为能带。因此，跃迁可以发生在不同的初态和末态之间。因此，对于各向同性的材料，要求多个量子态的跃迁，需要考虑

量子态密度，并对能量 E 进行积分，才能得到总跃迁率。由于 $E_f = E_i + E$ ，所以总跃迁率的表达式为

$$r = \int \frac{2\pi}{\hbar} |H_{if}|^2 (f_i - f_f) g_{if}(E_i, E_i + E) dE_i \quad (4.18)$$

此外，由于能量 E 是波矢 \mathbf{k} 的函数，在波矢空间不同波矢方向的一般不同，即材料是各向异性的。此时式 (4.18) 不再适用，需要将能量、费米 - 狄拉克分布和状态密度表达为波矢 \mathbf{k} 的函数，而后在 \mathbf{k} 空间进行积分，得到总跃迁率为

$$r = \iint \frac{2\pi}{\hbar} |H_{if}|^2 [f_i(\mathbf{k}_i) - f_f(\mathbf{k}_f)] g_{if}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) d^3\mathbf{k}_i d^3\mathbf{k}_f \quad (4.19)$$

6. 载流子的产生率

光照条件下，载流子产生率 G 是跃迁率 r 对不同跃迁能量 E 的积分。考虑到光子状态密度 $g_{ph}(E)$ ，即得到载流子产生率 G ，即

$$G = \int_{E_g}^{\infty} r(E) g_{ph}(E) dE \quad (4.20)$$

★4.2.2 非平衡载流子产生的宏观表现

用“光子进、电流出”来形容太阳能电池发电机理再贴切不过，其微观机理是载流子的量子跃迁产生非平衡载流子，非平衡载流子的定向输运产生电流；宏观表现是具有一定吸收系数的半导体材料吸收入射光产生电流的过程。因此，了解半导体材料吸收系数和朗伯 - 比尔定律是太阳能电池物理重要的内容之一。

1. 吸收系数的定义

吸收系数 α 表示了入射光经过材料后的衰减程度，是单位体积内各种光吸收截面的叠加。

设一辐照度为 $P(E, 0)$ 的单色光照射到半导体材料表面，如图 4.4 所示。若不考虑材料的反射率，在材料内部 x 处，辐照度衰减为 $P(E, x)$ ，在经过 dx 的距离，辐照度进一步衰减为

$$dP(E, x) = -\alpha(E, x)P(E, x)dx \quad (4.21)$$

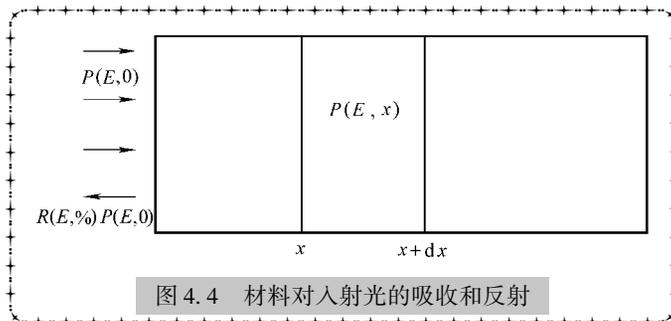


图 4.4 材料对入射光的吸收和反射

对上式进行积分，得到辐照度随位置的变化关系为

$$\frac{dP(E, x)}{P(E, x)} = -\alpha(E, x)dx \quad (4.22)$$

$$P(E, x) = P(E, 0) \exp\left(-\int_0^x \alpha(E, x') dx'\right) \quad (4.23)$$

如果半导体材料对入射光的吸收是均匀的, 即 α 不是位置 x 的函数, 则上式简化为^[6]

$$P(E, x) = P(E, 0) e^{-\alpha x} \quad (4.24)$$

若入射光是单色光, 且 α 不是波长的函数, 上式进一步简化为

$$P(x) = P(0) e^{-\alpha x} \quad (4.25)$$

此即著名的朗伯-比尔定律, 它表明了辐照度随吸收系数 α 发生指数衰减^[7]。

若考虑材料的反射率, 辐照度随位置的变化关系可进一步精确表达为

$$P(E, x) = [1 - R(E)] P(E, 0) \exp\left(-\int_0^x \alpha(E, x') dx'\right) \quad (4.26)$$

2. 吸收系数的表达式

由朗伯-比尔定律可知, 吸收系数 α 严格地反映了材料对光吸收性能的好坏, 如果能得到 α 的通用表达式, 以后的工作就会方便许多。下面将运用波印亭矢量来给出吸收系数 α 的表达式。

由电磁学可知, 光是一种电磁波, 光的传播可以用平面波表示, 它反映了光波电场强度 $E(\mathbf{r}, t)$ 随空间位置和时间 t 的变化, 即

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (4.27)$$

式中 \mathbf{E}_0 ——平面波振幅矢量, 表示平面波的偏振方向, $|\mathbf{E}_0|$ 表示了电场强度 E 的大小;

\mathbf{k} ——平面波的波矢;

\mathbf{r} ——空间位置坐标;

ω ——平面波的角频率 (s^{-1})。

如果平面波在 x 轴方向传播, 则平面波表达式为

$$\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(kx - \omega t)} \quad (4.28)$$

若电磁波在介质中传播, 则

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi \tilde{n}_s}{\lambda} \quad (4.29)$$

式中 \tilde{n}_s ——半导体的折射率。

半导体折射率通常具有复数形式^[8], 即

$$\tilde{n}_s = n_s + i\kappa_s \quad (4.30)$$

式中 κ_s ——消光系数, 半导体折射率 \tilde{n}_s 的虚部。

将 \tilde{n}_s 表达式带入式 (4.28) 中, 平面波表达式进一步写为

$$\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{E}_0 e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \kappa_s x} e^{i\left(\frac{2\pi}{\lambda} n_s x - \omega t\right)} \quad (4.31)$$

由波印亭矢量 (电磁场中的能流密度矢量) 的定义式与辐照度的关系^[58], 有

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H} \quad (4.32)$$



$$P(x) = \frac{1}{2} |S| = \frac{1}{2} |E \times H| \quad (4.33)$$

式中 H ——光波的磁场强度分量 (A/cm)。

利用下面的关系式:

$$|S| = \frac{1}{2} (\varepsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2) \quad (4.34)$$

$$\varepsilon_0 E^2 = \mu_0 H^2 \quad (4.35)$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \quad (4.36)$$

得到

$$P(x) = P_0 e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \kappa_s x} \quad (4.37)$$

对比朗伯—比尔定律与上式, 得到

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa_s \quad (4.38)$$

由上式可见, 吸收系数 α 是入射光波长 λ 和消光系数 κ_s 的函数, 也可以说吸收系数是入射光能量 E 、波长 λ 或频率 ν 的函数。

3. 非平衡载流子产生率与吸收系数的关系

对于半导体材料, 常设定其吸收系数 α 的倒数为吸收长度, 即理论上认为在吸收长度 $\frac{1}{\alpha}$ 范围内, 入射光得以全部衰减。实际上, 在一个吸收长度 $\frac{1}{\alpha}$ 范围内, 入射光衰减为 $1 - \frac{1}{e} = 73.2\%$ 。吸收系数是半导体材料一个非常重要的物理量, 特别是对太阳能电池厚度的设计来说至关重要。

假设能量为 E 、光子通量为 $b_s(E, T_s)$ 的一束光照射到面积为 S 的太阳能电池表面, 则太阳能电池吸收到入射光子数为 $b_s(E, T_s)S$ 。那么, 单位体积内吸收光子数为

$$\frac{b_s(E, T_s)S}{\frac{S}{\alpha}} = b_s(E, T_s)\alpha \quad (4.39)$$

假设, 材料每吸收一个光子均可以产生一对光生电子—空穴对, 则载流子的光谱产生率为^[3]

$$g(E, x) = [1 - R(E)] b_s(E, T_s) \exp(-\int_0^x \alpha(E, x') dx') \alpha(E, x) \quad (4.40)$$

式中 $b_s(E, T_s) \exp(-\int_0^x \alpha(E, x') dx')$ ——任意深度范围光子通量衰减的程度。

进一步对入射光能量进行积分, 得到产生率 G 为

$$G(x) = \int_{E_g}^{\infty} g(E, x) dE = \int_{E_g}^{\infty} [1 - R(E)] b_s(E, T_s) \exp(-\int_0^x \alpha(E, x') dx') \alpha(E, x) dE \quad (4.41)$$

至此，得到了非平衡载流子的产生率与吸收系数的关系。

4. 直接带隙半导体材料与间接带隙半导体材料吸收系数

根据偶极子近似理论可以得到直接带隙半导体材料吸收系数 α 与材料禁带宽度的关系，即

$$\alpha(E) \propto (E - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (4.42)$$

间接带隙半导体材料吸收入射光子时，必须伴随着声子的发射或者吸收才能实现跃迁。因此，量子跃迁在间接带隙材料中的要比直接带隙材料中的难许多，即间接带隙半导体材料吸收系数较直接带隙半导体材料小许多。对于间接带隙半导体，材料吸收系数 α 与材料禁带宽度的关系为

$$\alpha(E) \propto (E - E_g)^2 \quad (4.43)$$

如果入射光子的能量很高，间接带隙半导体也可以发生无声子参与的直接跃迁，吸收系数会相对比较大。图 4.5 所示为 Si、Ge 和 GaAs 半导体材料吸收系数与波长的关系。

吸收系数是半导体材料一个非常重要的参量，根据吸收系数的大小可以确定太阳能电池有源区的厚度，如 GaAs 材料的吸收长度 $\frac{1}{\alpha}$ 约为 $1\mu\text{m}$ ，这就意味着只需要 $1\mu\text{m}$ 左右的厚度，就可以吸收入射光的 70% 以上。通常 GaAs 太阳能电池

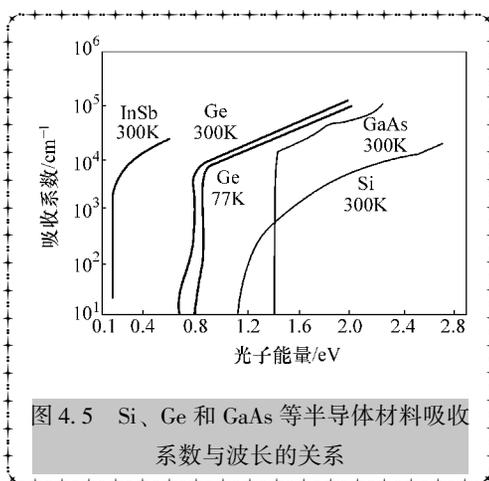


图 4.5 Si、Ge 和 GaAs 等半导体材料吸收系数与波长的关系

有源区的厚度为 $3\mu\text{m}$ ，几乎可以吸收 99% 以上的入射光。但是 Si 的吸收长度 $\frac{1}{\alpha}$ 大约是数十 μm ，所以为了更好地吸收入射光，单晶硅太阳能电池一般做到一百甚至数百 μm 的厚度^[10]。

☆☆☆4.3 非平衡载流子的复合☆☆☆

无论在热平衡还是准热平衡状态下，太阳能电池内的载流子都不断发生着产生与复合的微观物理过程。下面对太阳能电池中几种常见的复合：辐射复合、俄歇复合、陷阱复合、表面复合和晶界复合进行详细的讨论。

★4.3.1 辐射复合

能量以光子的形式辐射出去的复合过程称为辐射复合，它是直接半导体中最主



要的复合形式。辐射复合包括自发辐射和受激辐射。太阳电池中，载流子分布遵从费米—狄拉克分布，即使在准热平衡状态条件下，非平衡少子的数目也远小于多子的数目。所以，太阳电池体内受激辐射可以忽略，只是以自发辐射为主，这在第2章已经有了较为详细的介绍。辐射复合是抑制直接带隙半导体材料太阳电池效率的主要机制，所以掌握该类复合的微观物理图像及其对太阳电池性能宏观的影响非常重要。

1. 自发辐射复合的微观物理图像

在热平衡态，根据费米黄金规则，受激吸收跃迁率 r_{abs} 和自发辐射 r_{rad} 率分别为^[5]

$$r_{\text{abs}} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{\text{VC}}|^2 f_{\text{B-E}} (f_{\text{V}} - f_{\text{C}}) \quad (4.44)$$

$$r_{\text{rad}} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{\text{VC}}|^2 f_{\text{C}} (1 - f_{\text{V}}) \quad (4.45)$$

式中光子的分布函数 $f_{\text{B-E}}$ 满足玻色—爱因斯坦分布，描述了热平衡状态下光子占据量子态 E 的概率，为半导体吸收后的光子分布，其分布函数满足

$$f_{\text{B-E}} = \frac{1}{e^{E/k_{\text{B}}T} - 1} \quad (4.46)$$

由于热平衡状态 $r_{\text{abs}} = r_{\text{rad}}$ ，所以，分布函数满足方程

$$f_{\text{B-E}} (f_{\text{V}} - f_{\text{C}}) = f_{\text{C}} (1 - f_{\text{V}}) \quad (4.47)$$

对比第2章细致平衡原理的内容，可以说上式为分布函数的细致平衡原理。

准热平衡状态下，光子分布函数不再满足玻色—爱因斯坦分布，而为 f_{ph} ，即

$$f_{\text{ph}} = f_{\text{B-E}} = \frac{1}{e^{\frac{E-\Delta\mu}{k_{\text{B}}T}} - 1} \quad (4.48)$$

式中 $\Delta\mu$ ——吸收光子后，材料费米能级的分裂程度，即 $\Delta\mu = E_{\text{F}}^{\text{n}} - E_{\text{F}}^{\text{p}}$ 。

由于分布函数满足公式

$$f_{\text{ph}} = \frac{n_{\text{ph}}}{g_{\text{ph}}} \quad (4.49)$$

同时，根据电磁学中光子浓度 n_{ph} 与辐照度 P ，光子状态密度 g_{ph} 与光子能量 E 的关系式^[58]：

$$n_{\text{ph}} = \frac{n_{\text{s}} P}{cE} \quad (4.50)$$

$$g_{\text{ph}} = \frac{n_{\text{s}}^3 E^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3} = \frac{8\pi n_{\text{s}}^3 E^2}{h^3 c^3} \quad (4.51)$$

式中 n_{s} ——各向同性的半导体折射率；

c ——光速。

根据费米黄金规则，可以得到准热平衡状态的吸收跃迁率 r_{abs}' 为

$$r_{\text{abs}}' = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{\text{VC}}|^2 f_{\text{ph}} (f_{\text{V}} - f_{\text{C}}) \quad (4.52)$$

对比 r_{abs}' 和 r_{abs} 的表达式, 得到

$$r_{\text{abs}} = r_{\text{abs}}' \frac{f_{\text{B-E}}}{f_{\text{ph}}} \quad (4.53)$$

又因为 $r_{\text{abs}} = r_{\text{rad}}$, 即得到

$$r_{\text{rad}} = r_{\text{abs}}' \frac{f_{\text{B-E}}}{f_{\text{ph}}} \quad (4.54)$$

利用微观的跃迁率 r_{abs}' 和宏观的吸收系数 α 之间的关系

$$r_{\text{abs}}' = \frac{P}{E} \alpha(E) \quad (4.55)$$

得到自发辐射的跃迁率为

$$r_{\text{rad}} = \alpha(E) \frac{P}{E} \frac{f_{\text{B-E}}}{f_{\text{ph}}} \quad (4.56)$$

将 $f_{\text{B-E}}$ 和 f_{ph} 代入上式, 得到自发辐射跃迁率为

$$r_{\text{rad}} = \alpha(E) \frac{P}{E} \frac{1}{e^{\frac{E-\Delta\mu}{k_{\text{B}}T}} - 1} \frac{g_{\text{ph}}}{n_{\text{ph}}} \quad (4.57)$$

进一步代入 g_{ph} 和 n_{ph} 的表达式, 得到单位光谱能量、单位体积内自发辐射的跃迁率^[5], 即

$$r_{\text{rad}} = \frac{8\pi n_{\text{s}}^2}{h^3 c^2} \frac{\alpha(E) E^2}{e^{\frac{E-\Delta\mu}{k_{\text{B}}T}} - 1} \quad (4.58)$$

此时, 将 r_{rad} 的表达式与太阳光子角通量 $\beta_{\text{s}}(E, T_{\text{s}})$ 的表达式

$$\beta_{\text{s}}(E, T_{\text{s}}) = \frac{2}{h^3 c^2} \frac{E^2}{e^{\frac{E}{k_{\text{B}}T_{\text{s}}}} - 1} \quad (4.59)$$

对比发现两式十分相似。区别之处是 r_{rad} 的分子多了 $8\pi n_{\text{s}}^2 \alpha(E)$, 分母为 $(E - \Delta\mu)$ 而非 E , 温度 T 为太阳电池的自身温度而非太阳的温度 T_{s} 。下面对这些差别项进行解释。

1) 对于吸收系数 $\alpha(E)$ 和温度 T_{s} , 非常容易给出解释, 即跃迁率 r_{rad} 为吸收太阳光子后的跃迁, 自然需要乘以材料的吸收系数, 当然跃迁率也与电池自身温度有关; 光子角通量 $\beta_{\text{s}}(E, T_{\text{s}})$ 只与太阳自身温度有关, 而与其他因素无关。

2) 对于 $8\pi n_{\text{s}}^2$ 的区别主要来源于空间几何因子。此处, $8\pi n_{\text{s}}^2$ 中的 4π 主要是将太阳电池自发辐射看作点光源, 可以向各个方向发射辐射, 其空间几何因子为

$$F_{\text{p}} = \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi \quad (4.60)$$

所以

$$b_{\text{s}} = \beta_{\text{s}}(E, T_{\text{s}}) F_{\text{p}} = \frac{8\pi}{h^3 c^2} \frac{E^2}{e^{\frac{E}{k_{\text{B}}T_{\text{s}}}} - 1} \quad (4.61)$$



众所周知, 太阳能电池材料是光密介质, 电池内自发辐射被限制在全反射的临界角 θ_C 。因此, 太阳能电池自发辐射光子角通量 β_{SC} 在立体角 Ω 的范围为 $\theta \in (0, \theta_C)$, $\varphi \in (0, 2\pi)$ 内积分, 而非全空间的 4π 。太阳能电池在临界角 θ_C 内的几何因子为

$$F_e = \pi \sin^2 \theta_C = \pi \frac{1}{n_s^2} \quad (4.62)$$

所以, 考虑太阳能电池实际情况, 应将 4π 修正为 $F_e n_s^2$ 。综上, 所以自发辐射跃迁率修正为 $r_{\text{rad_revise}}$

$$r_{\text{rad_revise}} = \frac{2n_s^2 F_e}{h^3 c^2} \frac{\alpha(E) E^2}{e^{\frac{E-\Delta\mu}{k_B T}} - 1} \quad (4.63)$$

$r_{\text{rad_revise}}$ 可以表示为吸收系数 $\alpha(E)$ 和自发辐射光子通量的乘积, 即

$$r_{\text{rad_revise}} = \alpha(E) b_{\text{e_revise}}(E, \Delta\mu) \quad (4.64)$$

$$b_{\text{rad_revise}}(E, \Delta\mu) = \frac{2n_s^2 F_e}{h^3 c^2} \frac{E^2}{e^{\frac{E-\Delta\mu}{k_B T}} - 1} \quad (4.65)$$

因此, 总自发辐射复合率为

$$U_{\text{rad}}^{\text{total}} = \int_0^{\infty} \alpha(E) b_{\text{rad_revise}}(E, \Delta\mu) dE \quad (4.66)$$

由于准热平衡状态太阳能电池载流子的辐射复合率来源于两部分, 一部分是光子激发产生的辐射复合率, 另一部分来自于热平衡状态的辐射复合率, 即

$$U_{\text{rad}}^{\text{total}} = U_{\text{rad}} + U_{\text{rad}}^{\text{th}} \quad (4.67)$$

$$U_{\text{rad}} = \int_0^{\infty} \alpha(E) b_{\text{rad_revise}}(E, \Delta\mu) dE - \int_0^{\infty} \alpha(E) b_{\text{rad}}(E, 0) dE \quad (4.68)$$

$$U_{\text{rad}}^{\text{th}} = \int_0^{\infty} \alpha(E) b_{\text{rad}}(E, 0) dE \quad (4.69)$$

至此, 辐射复合的微观机理已经清楚。

在非简并半导体中, $E - \Delta\mu \gg k_B T$, 则玻色 - 爱因斯坦分布近似为麦克斯韦 - 玻尔兹曼分布, 即

$$\frac{1}{e^{\frac{E-\Delta\mu}{k_B T}} - 1} \approx e^{\frac{\Delta\mu-E}{k_B T}} \quad (4.70)$$

所以

$$U_{\text{rad}}^{\text{total}} = \int_0^{\infty} \alpha(E) b_{\text{rad_revise}}(E, \Delta\mu) dE = \int_0^{\infty} \alpha(E) \frac{2n_s^2 F_e E^2}{h^3 c^2} e^{\frac{\Delta\mu-E}{k_B T}} dE \quad (4.71)$$

$$U_{\text{rad}}^{\text{th}} = \int_0^{\infty} \alpha(E) b_{\text{rad}}(E, 0) dE = \int_0^{\infty} \alpha(E) \frac{2n_s^2 F_e E^2}{h^3 c^2} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (4.72)$$

令 $n_i^2 B_{\text{rad}} = U_{\text{rad}}^{\text{th}} = \frac{2n_s^2 F_e}{h^3 c^2} \int_0^{\infty} \alpha(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} E^2 dE$, 所以

$$U_{\text{rad}} = B_{\text{rad}} n_i^2 e^{\frac{\Delta\mu}{k_B T}} - B_{\text{rad}} n_i^2 = B_{\text{rad}} (np - n_i^2) \quad (4.73)$$

式中 B_{rad} ——辐射复合系数，由材料性质决定，与载流子浓度无关，吸收系数越大，辐射复合系数越大，辐射复合率就越大。至此得到净自发辐射复合率 U_{rad} 的宏观表达式^[53]。

2. 自发辐射复合的宏观描述

在实际半导体材料中，自发辐射复合率可以进一步进行简化。下面分别讨论 n 型、p 型及本征半导体中的自发辐射复合率。由第 3 章内容可知，处于热平衡状态的半导体材料，其电子浓度和空穴浓度分别为 n_0 和 p_0 ，若处于准热平衡状态，如果仅考虑带间吸收和复合，则非平衡载流子浓度为

$$\Delta n = n - n_0 = p - p_0 \quad (4.74)$$

(1) p 型半导体的自发辐射复合率

在 p 型半导体中，受主浓度 $N_a \gg n_i$ ，下式可以化简为

$$\begin{aligned} np - n_i^2 &= (n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta n) - n_0 p_0 \\ &= \Delta n(p_0 + n_0 + \Delta n) \\ &= \Delta n \left(N_a + \frac{n_i^2}{N_a} + \Delta n \right) \end{aligned} \quad (4.75)$$

相对于多子 p_0 而言，少子 n_0 和非平衡载流子 Δn 均远小于 p_0 ，所以

$$np - n_i^2 = \Delta n N_a \quad (4.76)$$

将结果代入式 U_{rad} 表达式中，得到 p 型半导体中的俄歇复合率 $U_{\text{p}}^{\text{rad}}$ 为

$$U_{\text{p}}^{\text{rad}} = \frac{n - n_0}{\tau_{\text{p}}^{\text{rad}}} \quad (4.77)$$

式中

$$\tau_{\text{p}}^{\text{rad}} = \frac{1}{B_{\text{rad}} N_a} \quad (4.78)$$

(2) n 型半导体的自发辐射复合率

同样，在 n 型半导体中，少子浓度 $n_0 \ll p_0$ ，非平衡少子浓度 $\Delta p = p - p_0 \ll p_0$ ，

$$np - n_i^2 = \Delta n \left(N_d + \frac{n_i^2}{N_d} + \Delta n \right) = \Delta p N_d \quad (4.79)$$

辐射复合率为

$$U_{\text{n}}^{\text{rad}} = \frac{p - p_0}{\tau_{\text{n}}^{\text{rad}}} \quad (4.80)$$

式中

$$\tau_{\text{n}}^{\text{rad}} = \frac{1}{B_{\text{rad}} N_d} \quad (4.81)$$

(3) 本征半导体的自发辐射复合率



本征半导体的自发辐射复合与掺杂无关, 仅与光照引起的准热平衡状态化学势差 $\Delta\mu$ 有关, 所以

$$U_i^{\text{rad}} = B_{\text{rad}} n_i^2 (e^{\Delta\mu/k_B T} - 1) \quad (4.82)$$

注意, 相对于准热平衡状态的辐射复合率 U_{rad} , 热平衡状态的辐射复合率 $U_{\text{rad}}^{\text{th}}$ 通常很小, 可以忽略。所以, 得到辐射复合更为通用的表达式, 即

$$U_{\text{rad}} = B_{\text{rad}} n_i^2 e^{\Delta\mu/k_B T} = B_{\text{rad}} np \quad (4.83)$$

★4.3.2 俄歇复合

辐射复合只发生在直接带隙半导体中, 而俄歇复合在直接带隙和间接带隙半导体中都会出现。俄歇复合是 Si 和 Ge 等间接带隙半导体产生复合损耗的主要机理, 是抑制其效率的主要机制。在间接带隙半导体中的俄歇复合比直接带隙半导体中重要得多。下面分别介绍 n 型和 p 型半导体材料中的俄歇复合率。

1. n 型半导体材料的俄歇复合率

以 n 型半导体为例, 由于多子是电子, 少子是空穴, 容易发生两个导电电子与一个价带空穴的俄歇复合。其具体过程为: 两个导带电子发生碰撞, 使一个电子与价带空穴复合, 另一个电子动能增加, 但其增加的动能会以声子的方式传递给晶格。

n 型半导体中, 俄歇复合率由两个电子一个空穴参与, 因此俄歇复合率应该分别与三个载流子的浓度有关。

由于 n 和 n_0 数值很大, 所以认为 $n \approx n - 1$, $n_0 \approx n_0 - 1$, 所以, 俄歇复合率为

$$U_n^{\text{aug}} = B_{\text{aug}} [n(n-1)p - n_0(n_0-1)p_0] = B_{\text{aug}} (n^2 p - n_0^2 p_0) \quad (4.84)$$

n 型半导体中多子浓度 n_0 很高, 满足 $n \approx n_0 \approx N_d$, 所以进一步导出为

$$U_n^{\text{aug}} = B_{\text{aug}} N_d^2 (p - p_0) = \frac{p - p_0}{\tau_n^{\text{aug}}} \quad (4.85)$$

式中 τ_n^{aug} ——n 型半导体材料中俄歇少子寿命, 其表达式为^[53]

$$\tau_n^{\text{aug}} = \frac{1}{B_{\text{aug}} N_d^2} \quad (4.86)$$

2. p 型半导体材料的俄歇复合率

同样, 对于 p 型半导体来说, 则容易发生两个价带空穴和一个导带电子的复合, 其抽象的物理过程为: 两个价带空穴发生碰撞, 其中一个空穴与一个导带电子复合, 而另一个空穴动能增加, 但其增加的动能会以声子的方式传递给晶格。

俄歇复合率为

$$U_p^{\text{aug}} = B_{\text{aug}} (np^2 - n_0 p_0^2) \quad (4.87)$$

p 型半导体中载流子浓度 p_0 很高, 满足 $p \approx p_0 \approx N_a$, 由式 (4.87) 得到

$$U_p^{\text{aug}} = B_{\text{aug}} N_a^2 (n - n_0) = \frac{n - n_0}{\tau_p^{\text{aug}}} \quad (4.88)$$

式中 τ_p^{aug} ——p 型半导体中俄歇少子寿命，即

$$\tau_p^{\text{aug}} = \frac{1}{B_{\text{aug}} N_a^2} \quad (4.89)$$

综上所述，掺杂对载流子的俄歇复合影响很大，越高的掺杂则意味着会发生越严重的俄歇复合^[13]。

3. 陷阱态的俄歇复合率

对于实际的半导体材料，通常存在陷阱态或局域态，这些陷阱态也会发生俄歇复合。其物理过程如下：陷阱能级 E_{t_e} 接近导带底 E_c 时，一个导带电子与一个陷阱态电子碰撞，陷阱态电子与一个价带空穴复合，被碰撞的导带电子获得一定的动能，再通过发射声子弛豫回到导带底 E_c （或价带顶 E_v ）。

在 n 型半导体中，陷阱态俄歇复合的复合率 U_{n-t}^{aug} 和少子寿命 τ_{n-t}^{aug} 分别为

$$U_{n-t}^{\text{aug}} = B_{\text{aug}} np N_t f_t \quad (4.90)$$

$$\tau_{n-t}^{\text{aug}} = \frac{1}{B_{\text{aug}} N_d N_t} \quad (4.91)$$

式中 N_t , f_t ——分别为陷阱态浓度与陷阱态中电子的分布函数。

同理，在 p 型半导体中，陷阱能级 $E_{t_{\text{hole}}}$ 接近价带顶 E_v 时，一个价带空穴与一个陷阱态空穴碰撞，陷阱态空穴与一个导带电子复合，被碰撞的价带空穴获得一定的动能，再通过发生声子弛豫回到价带顶 E_v 。其俄歇复合率和复合少子寿命分别为^[2]

$$U_{p-t}^{\text{aug}} = B_{\text{aug}} np N_t (1 - f_t) \quad (4.92)$$

$$\tau_{p-t}^{\text{aug}} = \frac{1}{B_{\text{aug}} N_a N_t} \quad (4.93)$$

★4.3.3 陷阱复合

半导体材料中总是存在一些不可避免的缺陷或杂质，它们会在带隙中产生陷阱能级，可以俘获导带电子或价带空穴，即非平衡载流子的陷阱复合。一般而言，将陷阱能级俘获非平衡载流子的作用称为陷阱效应。陷阱复合有三种，一种是电子陷阱，即俘获电子的陷阱态 E_{t_e} ；另一种是空穴陷阱，即俘获空穴的陷阱态 $E_{t_{\text{hole}}}$ ；最后一种则是既俘获电子又俘获空穴的陷阱态，即俘获电子（或空穴）被发射前，陷阱态又俘获一个空穴（或电子），两个载流子发生复合，陷阱态再一次空缺，然后进行下一次的复合过程。当然，也可存在上述复合过程的逆过程。这样的陷阱态称为复合中心 E_t 。图 4.6 所示为陷阱复合的三种形式。理论上，所有的杂质能级都能俘获非平衡载流子。实际上，只需考虑那些所俘获的非平衡载流子的数目可以

与非平衡载流子总数相比拟的陷阱即可。陷阱复合是太阳能电池材料中一种非常重要的复合性质，也是降低太阳能电池性能的一种重要的复合形式。因此，此处以复合中心为例来进行讨论。

1. 陷阱态的电子俘获率与发射率

复合中心 E_t 上空缺的陷阱态可以从导带俘获电子，被电子占据的陷阱态可以俘获价带的空穴，则陷阱态俘获电子的概率为

$$C_n = B_n n (N_t - n_t) \quad (4.94)$$

式中 B_n ——电子俘获系数；

n ——导带的电子浓度；

n_t ——陷阱态电子浓度，则 $N_t - n_t$ 为未被电子占据的，即空穴的浓度。

相应地，陷阱态对发射电子的概率为

$$R_n = S_n n_t \quad (4.95)$$

式中 S_n ——电子的发射系数。

因为导带中电子数目很少，空穴浓度很高，所以认为陷阱态电子可以完全发射。

在热平衡状态时，满足

$$C_n = R_n \quad (4.96)$$

因此

$$B_n n_0 (N_t - n_t^0) = S_n n_t^0 \quad (4.97)$$

式中

$$n_0 = N_C e^{\frac{E_F - E_C}{k_B T}} \quad (4.98)$$

$$n_t^0 = N_t f_t(E_t) = N_t \frac{1}{e^{\frac{E_t - E_C}{k_B T}} + 1} \quad (4.99)$$

式中 $f_t(E_t)$ ——陷阱态中电子的分布函数，反映了陷阱态被电子占据的概率。

将 n_0 与 n_t^0 代入 $B_n n_0 (N_t - n_t^0) = S_n n_t^0$ 中，得到

$$S_n = B_n N_C e^{\frac{E_t - E_C}{k_B T}} = B_n n_1 \quad (4.100)$$

$$n_1 = N_C e^{\frac{E_t - E_C}{k_B T}} \quad (4.101)$$

因此，电子发射率可进一步写为

$$R_n = B_n n_1 N_t f_t = \frac{N_t f_t}{\tau_{\text{trap}}^n} \quad (4.102)$$

式中 τ_{trap}^n ——陷阱态的电子陷阱寿命，其表达式为^[13]

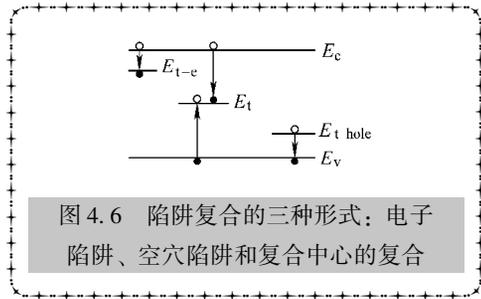


图 4.6 陷阱复合的三种形式：电子陷阱、空穴陷阱和复合中心的复合

$$\tau_{\text{trap}}^n = \frac{1}{B_n n_1} \quad (4.103)$$

2. 陷阱态的空穴俘获率与发射率

同样，复合中心 E_t 上被电子占据的陷阱态可以俘获价带的空穴，则陷阱态俘获空穴的概率为

$$C_p = B_p p n_t \quad (4.104)$$

式中 p ——价带空穴浓度；

B_p ——空穴俘获系数。

相应地，陷阱态对空穴的发射率为

$$R_p = S_p (N_t - n_t) \quad (4.105)$$

式中 S_p ——空穴的发射系数。

因为价带中电子的数目很多，所以认为陷阱态空穴可以完全发射。

在热平衡状态时，满足

$$C_p = R_p \quad (4.106)$$

因此

$$B_p p_0 n_t^0 = S_p (N_t - n_t^0) \quad (4.107)$$

又因为

$$p_0 = N_v e^{\frac{E_v - E_f}{k_B T}} \quad (4.108)$$

$$n_t^0 = N_t f_t(E_t) = N_t \frac{1}{e^{\frac{E_t - E_C}{k_B T}} + 1} \quad (4.109)$$

所以

$$S_p = B_p N_v e^{\frac{E_v - E_t}{k_B T}} = B_p p_1 \quad (4.110)$$

式中 p_1 ——空穴陷阱系数，表示陷阱能级 E_t 上的空穴浓度，即

$$p_1 = N_v \exp[(E_v - E_t)/k_B T] \quad (4.111)$$

式(4.105)可以写为

$$R_p = B_p p_1 (N_t - n_t) \quad (4.112)$$

3. 陷阱复合率

热平衡时，复合中心的陷阱态同时俘获电子和空穴，使它们复合，此时

$$C_n - R_n = C_p - R_p \quad (4.113)$$

所以，此时 $U_{\text{trap}} = C_n - R_n$ ，通过计算，得到陷阱态电子分布函数 f_t 为

$$f_t = \frac{B_n n + B_p p_t}{B_n (n + n_t) + B_p (p + p_t)} \quad (4.114)$$

电子陷阱态系数 n_t 满足

$$n_t = n_i \exp[(E_t - E_i)/k_B T] \quad (4.115)$$

空穴陷阱态系数 p_t 满足：

$$p_t = n_i \exp[(E_i - E_t)/k_B T] \quad (4.116)$$

由式 (4.94)、式 (4.95)、式 (4.103)、式 (4.104)、式 (4.105) 和式 (4.113) 得到复合中心的陷阱复合率为

$$U_{\text{trap}} = C_n - R_n = \frac{np - n_i^2}{\tau_{\text{trap}}^n (p + p_1) + \tau_{\text{trap}}^p (n + n_1)} \quad (4.117)$$

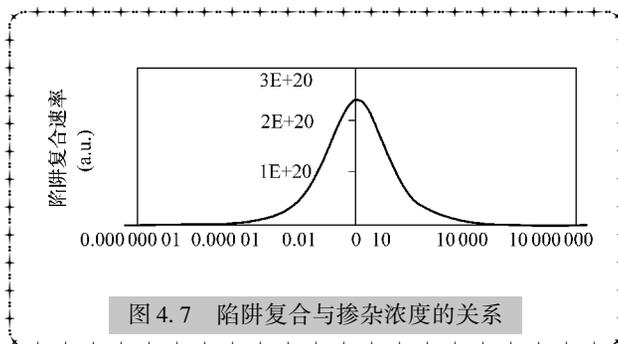
在掺杂半导体中, 上式可进一步简化。在 p 型半导体中, $p = N_a$, $N_a \gg p_1$, $\tau_{\text{trap}}^n N_a \gg \tau_{\text{trap}}^p n_1$, 由式 (4.77) 得到, 陷阱复合率和非平衡少数子浓度成正比, 即

$$U_{\text{trap}} = \frac{n - n_0}{\tau_{\text{trap}}^n} \quad (4.118)$$

同理, 在 n 型半导体中, 陷阱复合率为

$$U_{\text{trap}} = \frac{p - p_0}{\tau_{\text{trap}}^p} \quad (4.119)$$

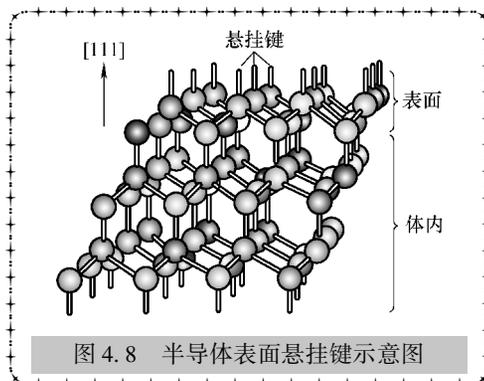
当电子浓度 n 和空穴浓度 p 接近时, 陷阱复合较明显。如果陷阱能级 E_t 在带隙中央, 则 $\tau_{\text{trap}}^n = \tau_{\text{trap}}^p$, 由式 (4.117), 当 $n = p$ 时, 陷阱复合率 U_{trap} 达到最大值, 如图 4.7 所示^[5]。



★4.3.4 表面复合和晶界复合

表面复合是指通过半导体表面态进行的复合现象^[2]。所谓表面态, 是指在晶体与真空之间的分界面, 由于晶体结构在表面突然中断, 因此在表面区域产生了许多局部的能态, 或是产生复合中心, 这些称为表面态 (surface states) 的能态。图 4.8 所示为半导体表面悬挂键示意图。表面态会大幅度增加在表面区域的复合率。表面或晶界的局域态缺陷包括:

- 1) 悬挂键引起的晶体缺陷。
- 2) 晶体生长过程中在界面或表面沉积的非本征杂质。



表面复合的快慢通常用表面复合率 U_s 来表示。所谓表面复合率，是指单位时间内通过单位表面积复合掉的电子-空穴对数目。实验发现，表面复合速率 U_s 与表面处非平衡少子的浓度成正比，则在 p 型和 n 型半导体的表面，表面复合率分别为

$$U_{p-s} = S_e(n - n_0)$$

$$U_{n-s} = S_h(p - p_0)$$

式中 S_e, S_h ——分别代表电子和空穴的表面复合速度。表面复合速度很大程度上受到晶体表面物理性质和外界环境的影响。对于任何半导体器件而言，较高的表面复合速度会使更多的载流子在表面复合消失，以致严重地降低器件的性能。因而，对大多数半导体器件而言，总是希望能获得良好的表面，以降低表面复合速度，提高器件的性能。

对于太阳能电池材料而言，非平衡少子的寿命受到材料表面态的影响非常大。例如，线切割后的 Si 晶圆，其表面粗糙度大，少子寿命很短；而进一步经过化学抛光处理后的 Si 晶圆，其少子寿命较未经过处理的样品长很多。实验还表明，对于同样的表面情况，实半导体材料的少子寿命同样也受到样品大小和形状的影响，即样品越小，寿命越短。可见，半导体表面确实有促进复合的作用。

☆☆☆4.4 载流子的输运方程☆☆☆

在准热平衡状态条件下，半导体内不断地发生非平衡载流子的产生、复合，以及载流子的扩散和漂移运动。那么任意时刻，半导体内载流子浓度的变化满足怎样的关系式？下面通过对准热平衡状态条件下，半导体体积元内载流子的变化来研究载流子的输运方程。

★4.4.1 连续性方程

图 4.9 所示为半导体内一个长为 dx ，横截面积为 dA 的一个微小体积元，该体积元体积 $dV = dx \times dA$ 。

以一维为例来考察半导体内任意体积元内载流子的变化。可想而知，任意时刻，体积元内的载流子浓度主要由两部分构成：一部分是来自于电流变化所引起的载流子浓度的变化，另一部分则来自于外场作用下载流子的产生和复合。

假设某一时间内通过该体积元的电流为 $J(x)$ ，流出该体积元内的电流为 $J(x+dx)$ ，电子的速度为 dx ，则电流变化量为

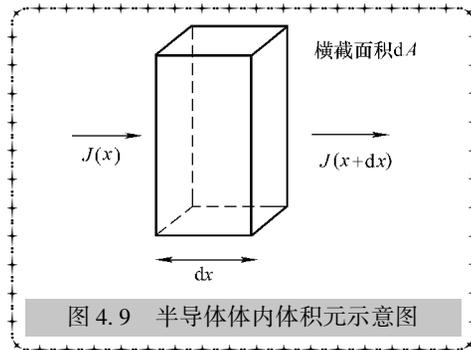


图 4.9 半导体体内体积元示意图

$$dV[J(x+dx) - J(x)] \tag{4.120}$$

根据电荷电流公式

$$J = qnv = qndx \quad (4.121)$$

得到由电流变化所引起的电子浓度的变化为

$$\frac{\partial n}{\partial t} dV = \frac{J(x+dx) - J(x)}{qdx} dV = \frac{dJ(x)}{qdx} dV = \frac{1}{q} \nabla J_n(x) dV \quad (4.122)$$

即

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \nabla J_n(x) \quad (4.123)$$

此外, 准热平衡条件下, 单位时间内该体积元内产生 $dV \times G_n$ 个电子, 同时又有 $dV \times U_n$ 个电子发生复合, 此时载流子的净产生率为

$$\frac{\partial n}{\partial t} dV = dV \times (G_n - U_n) \quad (4.124)$$

综上, 电子浓度的变化满足^[14]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \nabla J_n + G_n - U_n \quad (4.125)$$

同理, 对于空穴浓度的考察得到^[59]

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{q} \nabla J_p + G_p - U_p \quad (4.126)$$

式(4.125)和式(4.126)即为半导体的连续性方程。它描述了准热平衡状态下, 半导体载流子运输的方程。

★4.4.2 泊松方程

准热平衡状态下, 载流子浓度的变化会进一步影响半导体材料内电势的分布。对于各向同性的均匀半导体材料, 泊松方程描述了材料内部电荷分布对于其电势的影响^[15]。

$$\nabla^2 \phi = \frac{q}{\epsilon_s} (N_a^- - N_d^+ + n - p) \quad (4.127)$$

式中 N_d^+ , N_a^- ——分别为电离施主和电离受主的浓度。

在非简并半导体中, 有

$$N_d^+ = N_d; N_a^- = N_a \quad (4.128)$$

连续性方程和泊松方程合称半导体的运输方程^[16]。只要给定边界条件, 任何半导体器件的理想工作过程都可用这组方程来描述。太阳能电池的伏安特性也同样由这组方程确定, 本书第6章将主要根据半导体的运输方程组进行太阳能电池伏安特性的讨论。

★4.4.3 一维稳态半导体的连续性方程

为了更好地了解半导体内载流子的运输情况, 这里以一维半导体运输方程组描

述载流子的产生、复合、漂移和扩散问题。

一维空间中，连续性方程为^[17]

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} (G_e - U_e) \\ \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} (G_h - U_h) \\ \frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{q}{\epsilon_s} (N_a^- - N_d^+ + n - p) \end{cases} \quad (4.129)$$

对于晶体半导体材料，由第3章非平衡载流子统计分布与电流的讨论中可知

$$J_n = qD_e \nabla n + q\mu_e F n \quad (4.130)$$

$$J_p = -qD_h \nabla p + q\mu_h F p \quad (4.131)$$

对于一维模型而言

$$J_n = qD_e \frac{dn}{dx} + q\mu_e F n \quad (4.132)$$

$$J_p = qD_h \frac{dp}{dx} + q\mu_h F p \quad (4.133)$$

所以，得到

$$D_e \frac{d^2 n}{dx^2} + \mu_e F \frac{dn}{dx} + \mu_e n \frac{dF}{dx} + G_e - U_e = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (4.134)$$

$$D_h \frac{d^2 p}{dx^2} + \mu_h F \frac{dp}{dx} + \mu_h p \frac{dF}{dx} + G_h - U_h = \frac{\partial p}{\partial t} \quad (4.135)$$

此即半导体材料通用连续性方程。

对于太阳电池而言，需要做如下假设：

1) 若仅考虑带间产生，则

$$G_e = G_h \quad (4.136)$$

2) 在持续光照条件下，太阳电池一般工作在稳态，即电子浓度变化率和空穴浓度变化率均为0 ($\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial p}{\partial t}$)。

3) 若所用太阳电池材料是理想的、高纯度的、不存在界面态，则内建电压 V_{bi} 只存在于 pn 结内部，pn 结可以看做由三个区域组成，它们分别是 p 型电中性区、耗尽区和 n 型电中性区。因此，电中性区不存在电场 ($F=0$)。此时连续性方程进一步简化为

$$D_e \frac{d^2 n}{dx^2} + G - U_e = 0 \quad (4.137)$$

$$D_h \frac{d^2 p}{dx^2} + G - U_h = 0 \quad (4.138)$$

对于太阳电池而言，其复合包含了辐射复合 U_{rad} 、俄歇复合 U_{auger} 、陷阱复合



U_{trap} 和表面复合 U_{surf} 等物理过程。由于各种复合具有相同的表达式。所以, 定义 n 型半导体的总复合率 U_e 和 p 型半导体的总复合率 U_h 分别为^[18]

$$U_e = U_{\text{rad}} + U_{\text{aug}} + U_{\text{trap}} = \frac{p - p_0}{\tau_p} \quad (4.139)$$

$$U_h = U_{\text{rad}} + U_{\text{aug}} + U_{\text{trap}} = \frac{n - n_0}{\tau_n} \quad (4.140)$$

式中

$$\frac{1}{\tau_n} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{aug}}} + \frac{1}{\tau_{\text{trap}}} \quad (4.141)$$

进一步化简连续性方程为

$$D_e \frac{d^2 n}{dx^2} + G - \frac{n - n_0}{\tau_n} = 0 \quad (4.142)$$

$$D_h \frac{d^2 p}{dx^2} + G - \frac{p - p_0}{\tau_p} = 0 \quad (4.143)$$

又因为少子寿命和扩散长度的关系

$$\tau_n = \frac{L_e^2}{D_e} \quad (4.144)$$

该组方程即为分析半导体器件的基本方程。太阳能电池非平衡载流子浓度的求解即采用上式。

☆☆☆4.5 小结☆☆☆

光照条件下, 太阳能电池内存在载流子的吸收和复合, 这也正是太阳能电池存在光生电流和暗电流的原因。太阳能电池内存在载流子的吸收可以分为带间跃迁、陷阱态电子到导带的跃迁、陷阱态空穴到价带的跃迁。对吸收微观物理图像的描述基于量子力学费米黄金规则, 我们得到了跃迁率 r 和产生率 G 之间的函数关系式; 吸收宏观体现即为材料的吸收系数和朗伯-比尔定理; 利用波印亭矢量得到了吸收系数 α 的表达式: $\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa_s$ 。这是衡量太阳能电池性能与设计太阳能电池有源区厚度的一个极其重要的公式。然后分别给出了直接带隙半导体材料和间接带隙半导体材料吸收系数 α 与禁带宽度的关系。

同样地, 半导体材料的复合分为辐射复合、俄歇复合和陷阱态复合。

1) 在太阳能电池材料中, 辐射复合主要由自发辐射复合引起, 它是直接带隙半导体材料中主要的复合方式。同样根据费米黄金规则得到了辐射复合微观物理图像和宏观复合率的表达式 $U_{\text{rad}} = B_{\text{rad}}(np - n_i^2)$ 。根据这个公式详细讨论了 n 型、p 型和本征半导体内辐射复合率的表达式。

2) 俄歇复合率的推导则主要建立在统计理论基础之上。研究发现, 掺杂浓度越高, 俄歇复合越显著。

3) 陷阱态复合可以是体内陷阱态复合, 也可以是表面复合或晶界复合。陷阱态复合是影响太阳能电池性能的非常关键的复合。

本章以复合中心为例, 对陷阱态复合的电子发射率、电子俘获率、空穴发射率和空穴俘获率进行详细的讨论, 得到了陷阱复合的通用表达式。

连续性方程和泊松方程合称半导体的输运方程, 是多数半导体器件通用的、描述载流子输运的方程。此处根据太阳能电池的基本特性对其输运方程进行了简化, 得到了满足太阳能电池的连续性方程和输运方程。在本书第6章中将给出边界条件, 对太阳能电池内载流子的输运及其伏安特性进行详细讨论。

习 题

1. 名词解释: 产生率、复合率、俄歇复合、辐射复合、陷阱复合
2. 用能带图分别描述直接复合、间接复合过程。
3. 证明非平衡载流子的寿命满足 $\Delta p(t) = \Delta p_0 e^{-t/\tau}$, 并说明式中各项的物理意义。
4. 在一个 n 型半导体样品中, 非平衡空穴浓度为 10^{14} cm^{-3} , 空穴的寿命为 $100 \mu\text{s}$ 。计算空穴的复合率。
5. 某一半导体中, 非平衡少子的辐射复合寿命为 $100 \mu\text{s}$, 俄歇复合寿命为 $60 \mu\text{s}$, 陷阱复合为 $20 \mu\text{s}$ 。若不考虑其他复合, 那么该材料少子的寿命是多少?
6. 一块半导体材料的寿命 $\tau = 20 \mu\text{s}$, 光照在材料中会产生非平衡载流子, 试求光照突然停止 $40 \mu\text{s}$ 后, 其中非平衡载流子将衰减到原来的百分之几?
7. 光均匀照射在 $6 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型 Si 样品上, 电子—空穴对的产生率为 $4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, 样品寿命为 $8 \mu\text{s}$, $\mu_e = 400 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。试计算光照前后样品的电导率。
8. 掺施主浓度 $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 的 n 型硅, 由于光的照射产生了非平衡载流子 $\Delta n = \Delta p = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。试计算这种情况下的准费米能级位置, 并和原来的费米能级进行比较。
9. 一半导体中的总电流不变, 且为电子漂移电流和空穴扩散电流所组成。电子浓度不变, 且等于 10^{16} cm^{-3} 。空穴浓度为 $p(x) = 10^{15} e^{-x/L} \text{ cm}^{-3} (x \geq 0)$ 。其中, $L = 12 \mu\text{m}$ 。空穴扩散系数 $D_h = 12 \text{ cm}^2 / \text{s}$, 电子迁移率 $\mu_e = 1000 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。总电流密度 $J = 4.8 \text{ A/cm}^2$ 。计算:
 - 1) 空穴扩散电流密度对 x 的变化情形;
 - 2) 电子电流密度对 x 的变化情形;
 - 3) 电场对 x 的变化情形。
10. 一块电阻率为 $3 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型硅样品, 空穴寿命 $\tau_p = 5 \mu\text{s}$, $\mu_p = 400 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 。在其平面形的表面处有稳定的空穴注入, 非平衡载流子的浓度 $\Delta p = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。计算从这个表面扩散进入半导体内部空穴电流密度, 以及在离表面多远处非平衡空穴浓度等于 10^{12} cm^{-3} 。
11. 某半导体中硼的浓度为 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, 现将该半导体均匀地掺入浓度为 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的磷; 该半导体在稳定的光照条件下, 经历一段时间后, 半导体中空穴的浓度稳定在 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。已知室温下 $n_i = 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, 试计算:



- 1) 无光照时, 室温下该半导体的电子浓度、空穴浓度和费米能级的位置;
 - 2) 光照后, 电子费米能级和空穴费米能级分别与本征费米能级的能量差。
12. 在温度 $T=300\text{K}$, 半导体本征载流子浓度为 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-3}$, $t=2\text{ns}$ 的脉冲光照射半导体薄片, 光子能量 $E=2.1\text{eV}$, 辐照度 $P=100\text{mW/cm}^2$ 。如果半导体材料对 2.1eV 的光子吸收系数是 $\alpha=6 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$, 忽略载流子复合, 试着计算脉冲光照后:
- 1) 本征半导体的载流子浓度;
 - 2) 掺杂半导体, 施主浓度 $N_d=1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 的 n 型半导体的载流子浓度。

参 考 文 献

- [1] S J Fonash. Solar cell device physics [M]. New York: Academic Press, 1981.
- [2] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋升. 半导体物理学 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2011.
- [3] Jenny Nelson. 太阳能电池物理. 高扬, 译. 上海: 上海交通大学出版社, 2011.
- [4] 周世勋. 量子力学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1961.
- [5] Jenny Nelson. Physics of solar cells [M]. London: Imperial College Press, 2003.
- [6] 林永昌, 卢维强. 光学薄膜原理 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1990.
- [7] E D Palik. Handbook of Optical Constants of Solids [M]. New York: Academic Press, 1985.
- [8] 陈秀峰, 杨冬晓. 信息电子学物理基础 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2002.
- [9] 郭硕鸿. 电动力学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1997.
- [10] 刘恩科, 等. 光电池及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [11] 熊绍珍, 朱美芳. 太阳能电池基础与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [12] 王长贵, 王斯成. 太阳能光伏发电实用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [13] 杨德仁. 太阳能电池材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [14] 戴松元. 薄膜太阳能电池关键科学和技术 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2013.
- [15] 格罗夫. 半导体器件物理与工艺 [M]. 齐建, 译. 北京: 科学出版社, 1976.
- [16] 马丁·格林. 太阳能电池工作原理、工艺和系统的应用 [M]. 李秀文, 谢鸿礼, 赵海滨, 等, 译. 北京: 电子工业出版社, 1987.
- [17] M Antonio, L Antonio. Next Generation Photovoltaics High Efficiency through Full Spectrum Utilization. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2002.
- [18] J Piperk. Semiconductor optoelectronic devices [M]. USA, California: California Academic Press, 2003.

第5章 pn 结及其伏安特性

p 型半导体和 n 型半导体接触，会在其接触面形成一个具有特定功能的结构——pn 结。pn 结是许多半导体器件，如整流、开关、发光二极管和集成电路的心脏。对太阳电池而言，其暗特性就是一普通的 pn 结特性。因此，了解和掌握 pn 结的形成、伏安特性及其制备工艺是学习太阳电池物理的基础。本章分别从载流子运动和能带的角度分析了 pn 结形成的物理过程，而后对处于热平衡状态的 pn 结的空间电荷区内载流子、电场和电势分布进行了讨论。在此基础之上，详细地研究了 pn 结在准热平衡状态条件下，即在外加电压下单向导电性和伏安特性。最后简要介绍了 pn 结的制备方法。

☆☆☆5.1 pn 结的形成☆☆☆

在同一块 p 型（或 n 型）半导体晶片上，采用特殊制作工艺（如扩散法、合金法、离子注入法、薄膜外延法等），把 n 型（或 p 型）杂质掺入其中，经过载流子的扩散，在它们的交界面处就形成了 pn 结，而结的两边分别具有 n 型和 p 型的导电类型^[1]。图 5.1 所示为 pn 结基本结构示意图。

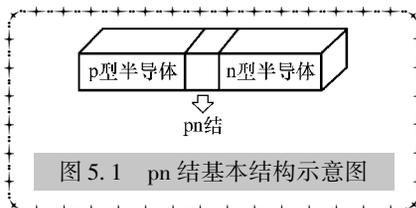


图 5.1 pn 结基本结构示意图

★5.1.1 pn 结形成的物理过程

pn 结形成的物理过程可以通过两种方式来解释，一种是从载流子运动的角度来分析，另一种则是基于能带的角度来分析。

1. 从载流子运动角度来分析

从载流子运动的角度来分析 pn 结的形成，需要首先掌握漂移运动和扩散运动。在没有电场作用时，半导体载流子是不规则的热运动，因而不形成电流；当有电场时，半导体中的载流子将产生定向运动，称为漂移运动。扩散运动则是由于材料内部载流子分布不均匀而引起的。

n 型半导体电子为多子而空穴为少子，p 型半导体中空穴为多子而电子为少子。n 型半导体电子与 p 型半导体中相互接触时，由于它们之间存在着载流子的浓度梯度。在该浓度梯度的驱使下，n 区中的电子向 p 区扩散，p 区中的空穴向 n 区扩散。电子离开 n 区后，在 n 区一侧出现了由施主离子形成的正电荷区，这些施主

离子由于受到周围原子和电子的相互作用力，处于稳定状态，不可移动；同理，空穴离开 p 区后，在 p 区一侧出现了由不可移动的受主离子形成的负电荷区。通常把这些由电离施主和电离受主形成的区域称为空间电荷区，又称为耗尽区或者势垒区。这些电荷形成了一个由 n 区指向 p 区的电场，我们称为内建电场。该内建电场会促使少数载流子做漂移运动，进而产生了漂移电流，其电流方向与扩散电流方向相反。所以，内建电场起到了阻碍多子扩散、促进少子漂移的作用^[2]。

p 型半导体和 n 型半导体形成之初，扩散运动强于漂移运动，使空间电荷区不断加宽，内建电场也随之增强；而这又使得漂移运动增强，阻碍空间电荷区继续变宽，最后当这两种运动达到动态平衡时，内建电场不再变化，空间电荷区的宽度稳定。当 pn 结达到动态平衡时，从 n 区向 p 区扩散过去多少数目的电子，同时也将从 p 区漂移回同样数目的电子；此情况同样适用于空穴。因此处于热平衡状态的 pn 结，没有电流通过，我们称此时为处于热平衡状态下的 pn 结^[3]。图 5.2 所示为 pn 结空间电荷区和内建电场示意图。

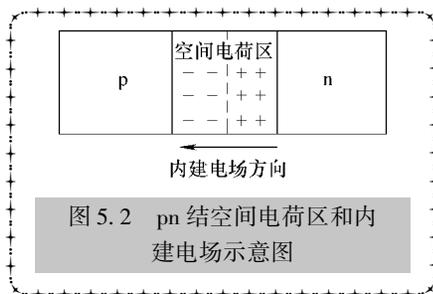


图 5.2 pn 结空间电荷区和内建电场示意图

2. 从能带的角度分析 pn 结的形成

从能带的角度来分析 pn 结的形成，需要进一步强调费米能级的物理意义，也就是载流子在 $T > 0K$ 时，占据概率为 1/2 的能级。可想而知，当两个费米能级高低不同的材料接触时，必将引起电子或者空穴的移动，最终使两材料具有统一的费米能级，此时系统处于平衡状态。

图 5.3a 所示为 n 型半导体和 p 型半导体接触前的能带示意图；图 5.3b 所示为 pn 结能带结构示意图。由图可见，n 型半导体的费米能级接近导带底部，p 型半导体的费米能级接近价带顶部。当 n 型半导体与 p 型半导体接触时，电子将从费米能级高的 n 区流向费米能级低的 p 区，空穴从费米能级低的 p 区流向 n 区。这样流动的结果使得 E_{Fn} 与 n 区能带一起下降， E_{Fp} 与 p 区能带一起上升，最终使得 $E_{Fn} = E_{Fp}$ 。此时，pn 结费米能级统一，pn 结处于热平衡状态^[4]。若所用半导体材料是理想的、高纯度的、不存在界面态，则内建电压 V_{bi} 只存在 pn 结内部，pn 结可以看做由三个区域组成：①p 型电中性区；②空间电荷区，又称耗尽区；③n 型电中性区^[5]。

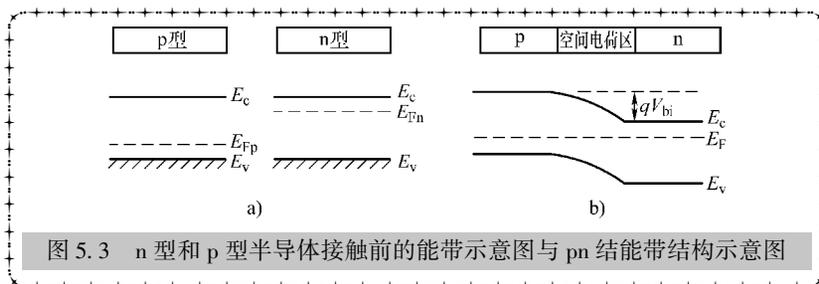


图 5.3 n 型和 p 型半导体接触前的能带示意图与 pn 结能带结构示意图

★5.1.2 pn 结接触电势差与势垒高度

由接触电势差的定义可知，当两种功函数不同的材料接触后会产生电势差，其大小由两种材料的费米能级决定。功函数，又称功函或逸出功，是指把一个电子从固体内部恰好移到此物体表面所需的最少的能量，是使电子脱离固体束缚的最小势能，其定义式为

$$\Phi = E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}$$

式中 E_{vac} ——真空能级，是指真空中静止电子的能量。

由于 p 型和 n 型半导体接触前的费米能级分别为

$$E_{\text{F}}^{\text{n}} = E_{\text{i}} + k_{\text{B}} T \ln \left(\frac{n_0}{n_{\text{i}}} \right) = E_{\text{i}} + k_{\text{B}} T \ln \left(\frac{N_{\text{d}}}{n_{\text{i}}} \right)$$

$$E_{\text{F}}^{\text{p}} = E_{\text{i}} - k_{\text{B}} T \ln \left(\frac{p_0}{n_{\text{i}}} \right) = E_{\text{i}} - k_{\text{B}} T \ln \left(\frac{N_{\text{a}}}{n_{\text{i}}} \right)$$

即接触前存在功函数差，即 pn 结的势垒高度 $\Delta\phi$ 为

$$\Delta\Phi = (E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}^{\text{p}}) - (E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}^{\text{n}}) = E_{\text{F}}^{\text{n}} - E_{\text{F}}^{\text{p}} \quad (5.1)$$

将式 (3.49) 和式 (3.55) 带入式 (5.1) 得到

$$\Delta\Phi = k_{\text{B}} T \ln \left(\frac{N_{\text{a}} N_{\text{d}}}{n_{\text{i}}^2} \right) \quad (5.2)$$

接触并形成 pn 结后，能带弯曲实现了费米能级的统一，内建电场 F 平衡了 E_{Fn} 和 E_{Fp} 的移动，空间电荷区两端的电势差 V_{bi} 为内建电势差。内建电势差 V_{bi} 和内建电场 F 的大小为^[6]

$$V_{\text{bi}} = \frac{1}{q} \Delta\Phi = \frac{k_{\text{B}} T}{q} \ln \left(\frac{N_{\text{a}} N_{\text{d}}}{n_{\text{i}}^2} \right) \quad (5.3)$$

$$F = \frac{1}{q} \nabla E_{\text{vac}} \quad (5.4)$$

★5.1.3 空间电荷区电场、电势的分布及耗尽宽度的计算

空间电荷区电场和电势的分布对 pn 结特性有重要的影响，也是进行太阳能电池设计的关键问题之一。计算空间电荷区电场和电势的分布是以耗尽近似理论为基础。所谓耗尽近似是指：内建电场只存在于空间电荷区，空间电荷区没有自由载流子，内建电场完全由掺杂离子引起；电中性区，没有内建电场，多子浓度仍处于热平衡状态，少子浓度的变化引起电流 J 。图 5.4 所示为根据耗尽近似对 pn 结建立坐标描述。由图可见，区域

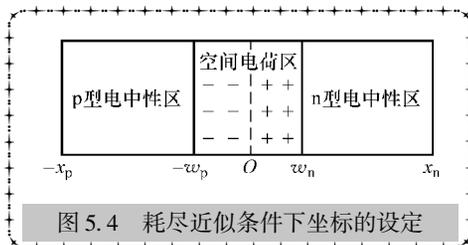


图 5.4 耗尽近似条件下坐标的设定

$w_n < x < x_n$ 为 n 型电中性区，区域 $-w_p < x < w_n$ 为空间电荷区，区域 $-x_p < x < -w_p$ 为 p 型电中性区， $x = 0$ 、 w_n 和 $-w_p$ 均为理想界面，可根据界面电势和电

场特点给出边界条件。图 5.5 所示为耗尽近似条件下，空间电荷区电荷分布示意图^[1]。

对于各向同性的均匀半导体材料，泊松方程描述了材料内部电荷分布对于其电势的影响。

$$\nabla^2 \Phi = \frac{q}{\epsilon_s} (-\rho_{\text{fixed}} + n - p) \quad (5.5)$$

式中 ρ_{fixed} ——固定电荷密度：

$$\rho_{\text{fixed}} = -N_a + N_d \quad (5.6)$$

因此，对于处于热平衡状态的 pn 结，电势 Φ 的微分方程可分区域表达为

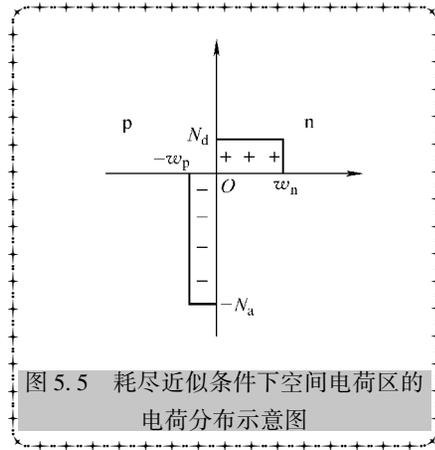


图 5.5 耗尽近似条件下空间电荷区的电荷分布示意图

$$\begin{cases} \frac{d^2 \Phi}{dx^2} = \frac{q}{\epsilon_s} N_a, & -w_p < x < 0 \\ \frac{d^2 \Phi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_s} N_d, & 0 < x < w_n \end{cases} \quad (5.7)$$

根据式 (5.4) 可知，内建电场大小为真空能级的梯度，是关于位置的函数，其定义式为

$$F = -\frac{d\Phi}{dx} \quad (5.8)$$

对式 (5.8) 进行积分，进一步写出空间电荷区电场分布方程为

$$\begin{cases} \frac{d\Phi}{dx} = \frac{qN_a}{\epsilon_s} (x + C_1), & -w_p < x < 0 \\ \frac{d\Phi}{dx} = -\frac{qN_d}{\epsilon_s} (x - C_2), & 0 < x < w_n \end{cases} \quad (5.9)$$

现只需根据耗尽近似，列出已知条件和边界条件即可。已知：

1) 空间电荷区的电场完全由掺杂离子引起，即

$$\begin{cases} \rho_d = -N_a, & -w_p < x < 0 \\ \rho_a = N_d, & 0 < x < w_n \end{cases} \quad (5.10)$$

2) 空间电荷区没有自由载流子，即

$$n = 0, p = 0 \quad (5.11)$$

边界条件为

1) pn 结界面是理想的，不存在界面态，所以内建电场 F 和电势 Φ 在界面处连续。

$$\begin{cases} \lim_{x \rightarrow +0} \Phi = \lim_{x \rightarrow -0} \Phi \\ \lim_{x \rightarrow +0} \frac{d\Phi}{dx} = \lim_{x \rightarrow -0} \frac{d\Phi}{dx} \end{cases} \quad (5.12)$$

2) 内建电势完全分布在空间电荷区上, 得到边界条件:

$$\begin{cases} \Phi = 0, x = -w_p \\ \Phi = V_{bi}, x = w_n \end{cases} \quad (5.13)$$

3) p 型和 n 型电中性区没有内建电场 F , 所以得到边界条件为

$$F = -\frac{d\Phi}{dx} = 0, x = -w_p, w_n \quad (5.14)$$

根据边界条件式 (5.14), 电势 Φ 和本征能级 E_i 的关系, 得到

$$C_1 = w_p, C_2 = -w_n \quad (5.15)$$

故空间电荷区电场分布方程为

$$\begin{cases} \frac{d\Phi}{dx} = \frac{qN_a}{\epsilon_s}(x + w_p), -w_p < x < 0 \\ \frac{d\Phi}{dx} = -\frac{qN_d}{\epsilon_s}(x - w_n), 0 < x < w_n \end{cases} \quad (5.16)$$

根据边界条件式 (5.12), 得到

$$\frac{qN_a w_p}{\epsilon_s} = \frac{qN_d w_n}{\epsilon_s} \quad (5.17)$$

进一步对式 (5.16) 进行积分, 得到

$$\begin{cases} \Phi = \frac{qN_a}{2\epsilon_s}(x + w_p)^2 + C_3, -w_p < x < 0 \\ \Phi = -\frac{qN_d}{2\epsilon_s}(x - w_n)^2 + C_4, 0 < x < w_n \end{cases} \quad (5.18)$$

根据边界条件式 (5.12) 和式 (5.13), 得到

$$\begin{cases} \Phi = \frac{qN_a}{2\epsilon_s}(x + w_p)^2, -w_p < x < 0 \\ \Phi = -\frac{qN_d}{2\epsilon_s}(x - w_n)^2 + V_{bi}, 0 < x < w_n \end{cases} \quad (5.19)$$

$$\frac{q}{2\epsilon_s}N_a w_p^2 = -\frac{q}{2\epsilon_s}N_d w_n^2 + V_{bi} \quad (5.20)$$

根据式 (5.17) 和式 (5.20) 得到

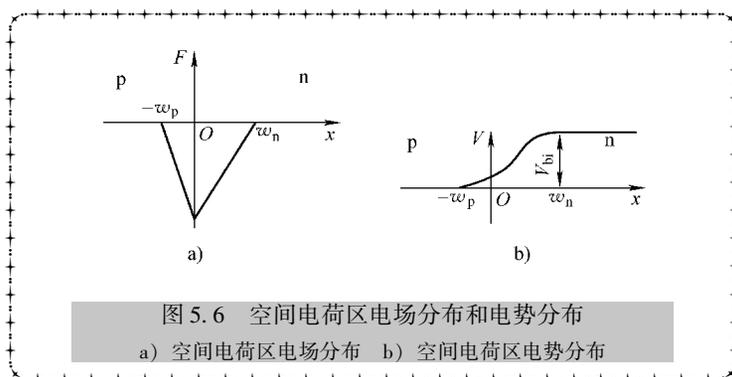
$$w_p = \frac{1}{N_a} \sqrt{\frac{2\epsilon_s V_{bi}}{q \left(\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_d} \right)}} \quad (5.21)$$

$$w_n = \frac{1}{N_d} \sqrt{\frac{2\epsilon_s V_{bi}}{q \left(\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_d} \right)}} \quad (5.22)$$

则空间电荷区耗尽宽度 w_{dr} 为

$$w_{dr} = w_p + w_n = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{q} \left(\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_d} \right) V_{bi}} \quad (5.23)$$

将式 (5.22) 和式 (5.23) 分别代入式 (5.16) 和式 (5.19) 得到内建电场 F 和电势 Φ 的空间分布。显然, 内建电场 F 是电荷分布的积分, 是位置 x 的一次函数; 电势 Φ 是内建电场 F 的积分, 是位置 x 的二次函数, 如图 5.6 所示^[1]。



★5.1.4 空间电荷区实际载流子的分布

根据耗尽近似, 处于热平衡状态的 pn 结, 其 n 和 p 电中性区多数载流子浓度的分布可由式 (3.48) 和式 (3.54) 描述。

那么热平衡状态 pn 结空间电荷区的载流子浓度真如耗尽近似所述为零吗? 实际上, 对空间电荷区而言, 只要各处电势分布确定了, 实际载流子的分布也就确定了。

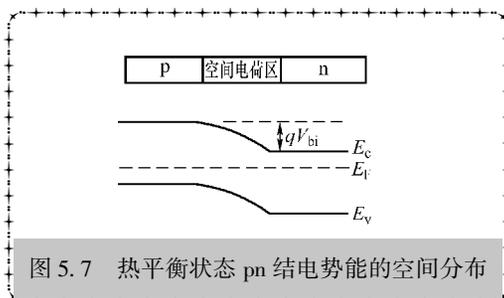
假设 p 区电势为 0, 那么空间电荷区的电势能随着位置的函数为

$$E(x) = -qV(x) \quad (5.24)$$

pn 结的内建电势为 qV_{bi} , 如图 5.7 所示。对于非简并材料, 按照玻尔兹曼统计分布, 空间电荷区内任意一点 x 处的电子浓度 $n(x)$ 为

$$n(x) = N_c e^{[E_F - E_c(x)]/k_B T} \quad (5.25)$$

由于 $n_0 = N_c e^{(E_F - E_c)/k_B T}$, 且 $E_c = -qV_{bi}$, 则有



$$n(x) = n_0 e^{[E_c - E(x)]/k_B T} = n_0 e^{[qV(x) - qV_{bi}]/k_B T} \quad (5.26)$$

式中 $n(x)$ ——空间电荷区电子的浓度。

在空间电荷区的两个边界，即

1) 当 $x = w_n$ 时, $V(x) = V_{bi}$, $n(w_n) = n_0$ 。这里, $n(w_n)$ 就是 n 型区多数载流子——电子的浓度 n_{n0} 。

2) 当 $x = -w_p$ 时, $V(x) = 0$, $n(-w_p) = n_0 e^{-qV_{bi}/k_B T}$ 。这里, $n(-w_p)$ 就是 p 区中少数载流子——电子的浓度 n_{p0} 。

同理, 对于非简并材料, 按照玻尔兹曼统计分布, 空间电荷区内任一点 x 处的空穴浓度 $p(x)$ 为

$$p(x) = p_0 e^{[qV_{bi} - qV(x)]/k_B T} \quad (5.27)$$

在空间电荷区的两个边界，即

1) 当 $x = w_n$ 时, $V(x) = V_{bi}$, $p(w_n) = p_0$ 。这里, $p(w_n)$ 就是 p 型区多数载流子——空穴的浓度 p_{p0} 。

2) 当 $x = -w_p$ 时, $V(x) = 0$, $p(-w_p) = p_0 e^{qV_{bi}/k_B T}$ 。这里, $p(-w_p)$ 就是 n 区中少数载流子——空穴的浓度 p_{n0} 。

综上所述, 对空间电荷区而言, 一旦各处电势分布 $V(x)$ 确定, 实际载流子的分布也就确定。空间电荷区电子和空穴的浓度表达式分别为式 (5.26) 和式 (5.27), 如图 5.8 所示。在室温情况下, 虽然空间电荷区中杂质基本都已经电离, 但其绝大部分位置处的载流子浓度比 n 型电中性区和 p 型电中性区的多数载流子浓度小得多, 也就是基本接近耗尽了^[4]。

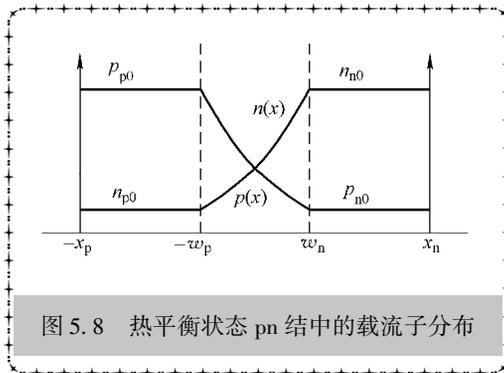


图 5.8 热平衡状态 pn 结中的载流子分布

☆☆☆5.2 pn 结电流电压特性☆☆☆

上一节重点讲述了 pn 结形成的物理过程及热平衡状态下 pn 结空间电荷区载流子浓度分布、电场和电势分布。如果给 pn 结施加电压, 使之处于非平衡状态, pn 结将会呈现怎样的性质? 下面做一定性的介绍 (注意, 此处所述均为小注入状态)。

★5.2.1 pn 结的单向导电性

1. 正向偏压下, pn 结势垒的变化和载流子的运动

处于热平衡状态的 pn 结, 空间电荷区内载流子浓度很低, 电阻很大; p 型和 n

型电中性区的载流子浓度很高，电阻很小。因此，当给 pn 结施加正向电压（即电源正极接 p 区，负极接 n 区）时，外加偏压基本施加在势垒区。正向偏压在势垒区产生了与内建电场的方向相反的电场，所以削弱了势垒区的内建电场。因而，势垒区空间电荷相应减少，势垒区的宽度相应减小，同时势垒高度也从 qV_{bi} 降低至 $q(V_{bi} - V)$ [9]。

处于热平衡状态的 pn 结，载流子的扩散电流 J_{diff} 与漂移电流 J_{drift} 完全相等，因而无净电流通过 pn 结。对 pn 结施加正向偏压后，势垒区电场强度减弱，漂移运动被削弱。此时，扩散运动强于漂移运动 ($J_{diff} > J_{drift}$)，即产生了由电子从 n 区指向 p 区，空穴从 p 区指向 n 区的净扩散电流。由于此时是多子的注入，当 pn 结被施加正向偏压时，可以产生很大的正向电流 J_F 。

2. 反向偏压下，pn 结势垒的变化和载流子的运动

当 pn 结被施加反向电压时，即电源正极接 n 区，负极接 p 区时，反偏电压施加在势垒区的电场方向与内建电场的方向相同，势垒区的电场被增强，空间电荷区宽度增大，势垒高度由 qV_{bi} 增高至 $q(V_{bi} + V)$ 。

当 pn 结被施加反向电压时，势垒区的电场被增强，载流子的漂移运动得到加强，使得漂移流大于扩散流 ($J_{diff} < J_{drift}$)，产生了空穴从 n 区向 p 区以及电子从 p 区向 n 区的净漂移流。这时，少数不断地被抽取出来，因而其浓度比平衡情况下的少数浓度还要低。由于此时为少子的扩散运动，势垒区少数浓度已经很低，所以通过 pn 结的反向电流 J_R 很小。

综上，当 pn 结被施加正向偏压时，形成很大的正向扩散电流，pn 结呈现低电阻状态，pn 结导通；当 pn 结被施加反向偏压时，形成很小的少数反向扩散电流，pn 结呈现高电阻状态，pn 结截止 [2]。因此，pn 结具有单向导电性。

3. 外加电压下，pn 结中的费米能级

在外加电压的情况下，pn 结的 n 区和 p 区都有非平衡载流子注入。由于耗尽层几乎耗尽，电阻很大，而耗尽层之外的区域载流子浓度较高，电阻很小。当对 pn 结外加正向电压时，正向偏压基本全部作用在耗尽层（空间电荷区）。这时空间电荷区本身的平衡条件被打破。由于正向偏压削弱了空间电荷区的内建电场，使扩散电流大于漂移电流，产生了从 n 区向 p 区的电子净电流和从 p 区向 n 区的空穴净电流。这些非平衡电子和空穴分别在空间电荷区两侧边界聚集，并以扩散的方式分别向 p 区和 n 区运动。在它们扩散运动的同时，逐渐复合，直至完全消失。这个扩散过程发生在几个扩散长度的区域内。当外加偏压持续作用时，这个扩散过程也将稳定地持续下去。由于非平衡电子和空穴的出现，在这些扩散区域必须分别采用电子准费米能级 E_F^n 和空穴准费米能级 E_F^p 来描述它们。

正向偏压情况下，在空穴扩散区（n 区），电子浓度高，且浓度的相对变化量很小。因此，该区域电子准费米能级 E_F^n 可以看成不变。同时虽然该区域的空穴浓度很低，但是其相对浓度变化很大（准热平衡状态，少数浓度变化很大），因而空

穴准费米能级 E_F^p 也变化很大。此时，对于空穴准费米能级 E_F^p 可以直观地描述为：从 p 区到耗尽层与 n 区边界， E_F^p 不变，为直线，从耗尽层与 n 区边界到 n 区的这段扩散区， E_F^p 逐渐向电子准费米能级 E_F^n 靠近，最终相交，为斜线。

在电子扩散区 (p 区)，空穴浓度高，且浓度的相对变化量很小。因此，该区域电子准费米能级 E_F^n 可以看成不变。同时，该区域电子浓度很低，但是其相对变化很大，因而电子准费米能级 E_F^n 也变化很大。此时，对于电子准费米能级 E_F^n 可以直观地描述为：从 n 区到耗尽层与 p 区边界， E_F^n 不变，为直线；从耗尽层与 p 区边界到 p 区的这段电子扩散区， E_F^n 逐渐向空穴准费米能级 E_F^p 靠近，最终相交，为斜线^[2]。当正向偏压为 V_f 时，n 区的 E_F^n 比 p 区的 E_F^p 高 qV_f ，完整 pn 结的 E_F^n 和 E_F^p 分布曲线如图 5.9 所示。

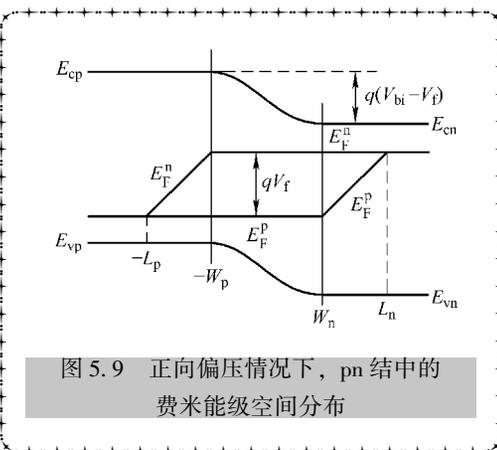
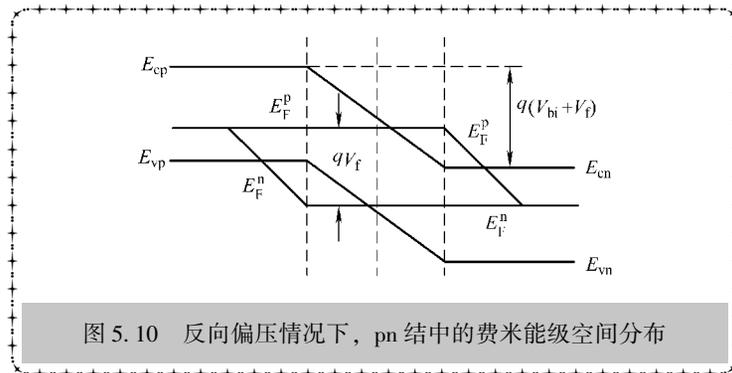


图 5.9 正向偏压情况下，pn 结中的费米能级空间分布

对于反向偏压情况，反向偏压也基本全部作用在耗尽层。这时耗尽层本身的平衡条件被打破。由于反向偏压增强了空间电荷区的内建电场，使漂移电流大于扩散电流。这时，耗尽区两边界处的少数载流子被强电场扫入两边。具体而言，耗尽区与 n 区边界的空穴被扫入 p 区，同时 n 区内部的空穴又扩散到耗尽层边界，接着这些空穴又被扫入 p 区，最终这个过程到达稳定。通过这个过程，从耗尽层边界到 n 区附近的一段区域也形成了扩散区。在 n 区附近，空穴为少子，浓度很低，因而扩散电流很小。同样，耗尽区与 p 区边界的电子被扫入 n 区，同时 p 区内部的电子又扩散到耗尽层边界，接着这些电子又被扫入 n 区，最终此过程到达稳定。在 p 区附近，电子为少子，浓度也很低，因而扩散电流很小。在反向偏压情况下，少子不断被抽出，当反偏电压较大时，耗尽层边界处的少子浓度接近零。这时，如果再增加反偏电压，扩散电流不再增加^[2]。因此，在反向偏压下，通过 pn 结的电流很小，并且很快趋向饱和。

在反偏情况下，对于空穴准费米能级 E_F^p 可以直观地描述为：从 p 区到耗尽层与 n 区边界， E_F^p 不变，为直线；从耗尽层与 n 区边界到 n 区的这段扩散区， E_F^p 逐渐向电子准费米能级 E_F^n 靠近，最终相交，为斜线。对于电子准费米能级 E_F^n 可以直观地描述为：从 n 区到耗尽层与 p 区边界， E_F^n 不变，为直线；从耗尽层与 p 区边界到 p 区的这段电子扩散区， E_F^n 逐渐向空穴准费米能级 E_F^p 靠近，最终相交，为斜线。当反向偏压为 V_f 时，n 区的 E_F^n 比 p 区的 E_F^p 低 qV_f ，完整 pn 结的 E_F^n 和 E_F^p 分布曲线如图 5.10 所示。



★5.2.2 理想 pn 结的电流电压特性

理想 pn 结的电流电压关系是定量分析太阳能电池输出特性的基础。一个理想 pn 结是指满足如下理想化假设条件的 pn 结^[2,5]：

1) pn 结耗尽层边界上的载流子分布是突变的，即耗尽近似。因此，可以认为外加电压全部作用在空间电荷区上，p 型和 n 型电中性区上没有电压降，从而不受到电场作用，载流子只是通过扩散的方式运动。

2) 小注入条件近似。该条件要求，在外加偏压的作用下，注入 pn 结耗尽区两侧附近电中性区的少数载流子浓度远小于平衡多数载流子浓度，即外加偏压较小。这时，耗尽区两侧边界上的多数载流子浓度可以近似等于该处平衡多数载流子浓度，即掺杂施主和受主浓度。

3) 在空间电荷区的两个边界上，载流子的浓度分布满足玻尔兹曼统计分布规律。也就是假设在外加偏压情况下，载流子的浓度仍然满足非简并化条件，可以采用玻尔兹曼统计分布函数进行计算。

4) 忽略耗尽层中电子和空穴的产生和复合过程。也就是说，在耗尽层中没有发生载流子的产生和复合情况，通过耗尽层的电子流和空穴流保持不变。

根据以上假设条件，结合非简并半导体材料的性质，下面开始计算在一定的电压 V 作用下，流过理想 pn 结的电流密度。根据上面的假设条件 4)，耗尽层中的电子电流和空穴电流不用计算，只需从两边的电子扩散区和空穴扩散区经过边界条件连续过来即可。因此，主要计算 n 区中的空穴电流和 p 区中的电子电流。在外加正向电压的作用下，非平衡少数载流子聚集到耗尽层的两侧边缘，然后通过扩散向 n 型和 p 型电中性区运动（根据假设条件 1，此时载流子只以扩散方式运动）。在经过几个扩散长度距离的过程中，这些非平衡少数载流子逐渐被复合掉。这个非平衡少数载流子经过扩散直至被完全复合的区域称为扩散区。同样，在外加反向偏压时，也会形成非平衡少数载流子的扩散区。

对于 n 型电中性区的非平衡少数空穴，在稳态时应满足连续性方程为

$$D_h \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} - \frac{\Delta p}{\tau_h} = 0 \quad (5.28)$$

这个二阶常微分方程的通解为

$$\Delta p(x) = A e^{-x/L_h} + B e^{x/L_h} \quad (5.29)$$

式中 L_h ——空穴扩散长度, $L_h = \sqrt{D_h \tau_h}$, 常数 A 和 B 由具体的边界条件来确定。对于边界 $x \rightarrow \infty$ 时, $\Delta p(\infty)$ 应该为有限值。对于 n 型扩散区与耗尽区的边界 $x = w_n$, 根据玻尔兹曼统计分布 (假设条件 3), 该处的少数载流子浓度为 $p(w_n) = p_0 e^{qV/k_B T}$ 。因此, 非平衡少子空穴浓度为

$$\Delta p(w_n) = p(w_n) - p_0 = p_0 (e^{qV/k_B T} - 1) \quad (5.30)$$

将上述边界 $x \rightarrow \infty$ 和边界 $x = w_n$ 的值代入通解表达式 (5.29), 得到常数 A 和 B 分别为

$$A = p_0 (e^{qV/k_B T} - 1) e^{w_n/L_h}, \quad B = 0 \quad (5.31)$$

因此, n 型电中性区中的非平衡少子浓度分布函数为

$$p(x) = p_0 (e^{qV/k_B T} - 1) e^{w_n/L_h} e^{(w_n - x)/L_h} \quad (5.32)$$

在小注入情况下, 电中性区没有电场, 在边界 $x = w_n$ 处只考虑扩散电流, 则空穴的扩散电流密度为

$$J_h(w_n) = -qD_h \left. \frac{d\Delta p(x)}{dx} \right|_{x=w_n} = \frac{qD_h p_0}{L_h} (e^{qV/k_B T} - 1) \quad (5.33)$$

对于 p 型扩散区中的非平衡少子电子, 在稳态时也应满足连续性方程

$$D_e \frac{d^2 \Delta n}{dx^2} - \frac{\Delta n}{\tau_e} = 0 \quad (5.34)$$

对于边界 $x \rightarrow -\infty$ 时, $\Delta n(\infty)$ 应该为有限值。对于 p 型扩散区与空间电荷区的边界 $x = -w_p$, 根据玻尔兹曼统计分布, 该处的少数载流子浓度为 $n(-w_p) = n_0 e^{qV/k_B T}$, 因此非平衡少子电子的浓度为

$$\Delta n(-w_p) = n(-w_p) - n_0 = n_0 (e^{qV/k_B T} - 1) \quad (5.35)$$

根据连续性方程 (5.34) 和上述两个边界条件, 得到非平衡少子电子的浓度为

$$\Delta n(x) = n_0 (e^{qV/k_B T} - 1) e^{(w_p + x)/L_e} \quad (5.36)$$

式中 L_e ——电子的扩散长度, $L_e = \sqrt{D_e \tau_e}$ 。

同理, 在小注入情况下, 在边界 $x = -w_p$ 处只考虑扩散电流, 则电子的扩散电流密度为

$$J_n(-w_p) = qD_e \left. \frac{d\Delta n(x)}{dx} \right|_{x=-w_p} = \frac{qD_e n_0}{L_e} (e^{qV/k_B T} - 1) \quad (5.37)$$

由于耗尽层中的电子和空穴的复合过程可以不考虑 (假设条件 4), 则通过边

界 $x = -w_p$ 的空穴电流密度 $J_p(-w_p)$ 和通过边界 $x = w_n$ 的 $J_p(w_n)$ 相等。因此, 根据电流连续性, 通过 pn 结的总电流密度 J 应该处处相同, 可以表示为

$$J = J_n(-w_p) + J_p(-w_p) = J_n(-w_p) + J_p(w_n) \quad (5.38)$$

将式 (5.33) 和式 (5.37) 代入式 (5.38), 得到总电流密度为

$$J = \left(\frac{qD_h p_0}{L_h} + \frac{qD_e n_0}{L_e} \right) \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) = J_0 \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (5.39)$$

式中

$$J_0 = \frac{qD_h p_0}{L_h} + \frac{qD_e n_0}{L_e}$$

根据假设条件 2, $n_0 \approx N_d$, $p_0 = N_a$, 则上式中的载流子浓度可表示为

$$p_0 = \frac{n_i^2}{N_d}, \quad n_0 = \frac{n_i^2}{N_a}$$

代入 J_0 的表达式, 得到

$$J_0 = \frac{qD_h n_i^2}{L_h N_d} + \frac{qD_e n_i^2}{L_e N_a} \quad (5.40)$$

因此, 式 (5.39) 即为理想 pn 结的电流电压方程, 也被称为肖克莱方程。

在室温情况下, $k_B T/q$ 的数值为 0.0258V。一般外加正向偏压约为 1.0V 量级, 则 $e^{qV/k_B T} \gg 1$ 。因此, 式 (5.39) 右边括号里的第二项可以忽略, 则该式表示为

$$J = J_0 e^{qV/k_B T} \quad (5.41)$$

从上式可以看出, 在正向偏压情况下, pn 结的电流密度随着正向偏压增大呈指数关系迅速增加。

在反向偏压情况下 ($V < 0$), 当 $q|V| \gg k_B T$ 时, $e^{qV/k_B T} \rightarrow 0$, 则式 (5.39) 简化为

$$J = -J_0 = - \left(\frac{qD_h n_i^2}{L_h N_D} + \frac{qD_e n_i^2}{L_e N_A} \right) \quad (5.42)$$

也就是说, 在反向偏压条件下, 反向电流密度为常数, 称为反向饱和电流密度。一般情况下, 反向饱和电流密度很小。由式 (5.39) 作 $J-V$ 关系曲线, 如图 5.11 所示。可以看出, 在正向和反向偏压两种情况下, $J-V$ 曲线是完全不对称的, 即 pn 结表现出单向导电性。

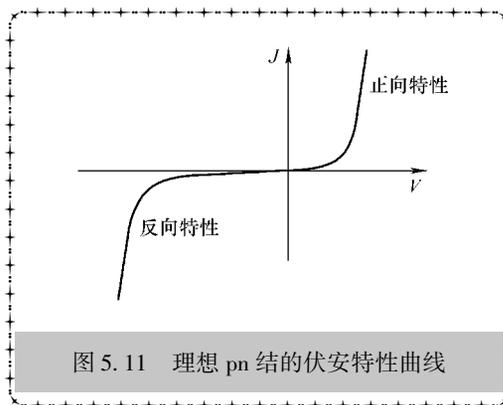


图 5.11 理想 pn 结的伏安特性曲线

☆☆☆5.3 pn 结的制备方法☆☆☆

目前, pn 结的制作工艺主要有扩散法、合金法、薄膜外延法、离子注入法等。下面对这几种工艺过程进行简要的介绍。

★5.3.1 扩散法

目前, 扩散作为一项基础核心技术在半导体元器件制造工艺中得到广泛的应用。所谓扩散, 是指在 p 型 (或 n 型) 半导体晶片上, 利用扩散工艺掺入相反类型的杂质, 在一部分区域形成与晶片相反类型的 n 型 (或 p 型) 半导体, 从而构成 pn 结。浅结扩散法制备的 pn 结, 杂质的浓度在其界面是陡变的。如衬底为 n 型半导体, 掺杂浓度 N_d 在衬底内均匀分布; 掺杂区域为 p 型, 掺杂浓度为 N_a , 杂质浓度在该区域也是均匀分布的。这种杂质分布陡变的 pn 结通常称为突变结^[2,10]。深扩散法制备的 pn 结, 杂质的浓度是渐变分布的, 通常称为缓变结。扩散法制作 pn 结过程示意图如图 5.12 所示。

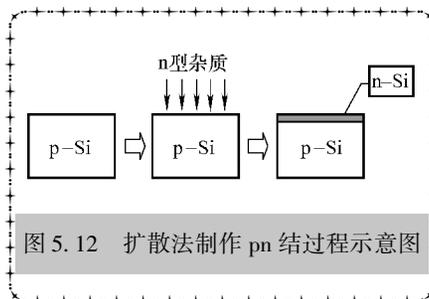


图 5.12 扩散法制作 pn 结过程示意图

★5.3.2 合金法

合金法是指在半导体衬底上放置金属或半导体材料, 通过升温工艺形成金属与半导体晶片材料的熔融体, 然后降低温度, 熔融体在晶片表面凝固, 形成一层含杂质浓度较高、与衬底材料导电类型相反的半导体薄层, 该薄层与衬底的交界处即构成 pn 结^[2,10]。合金法制备的 pn 结为突变结, 杂质的浓度在其界面是陡变的。合金法制作 pn 结过程示意图如图 5.13 所示。

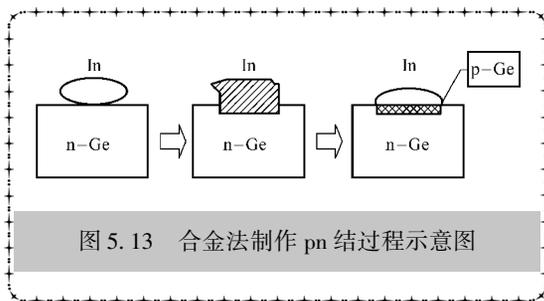


图 5.13 合金法制作 pn 结过程示意图

★5.3.3 薄膜外延法

在 n 型 (或 p 型) 半导体衬底表面, 通过气相、液相等外延技术, 生长一层与衬底材料相反导电类型的 p 型 (或 n 型) 半导体薄膜, 在两者界面处形成 pn 结。相对其他方法制备 pn 结而言, 薄膜外延法制备的 pn 结既可以制作为缓变结,

也可以制作为突变结，而且杂质浓度控制精确，这是其他方法所无法比拟的^[2,11]。图 5.14 为在 p 型 Si 衬底上通过薄膜外延法制作 pn 结过程示意图。

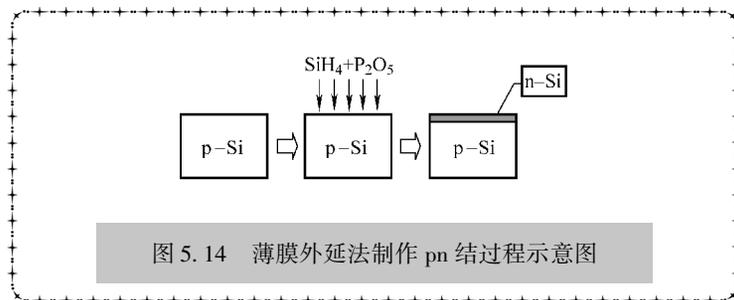


图 5.14 薄膜外延法制作 pn 结过程示意图

★5.3.4 离子注入法

离子注入法是指将掺杂剂的离子束在静电场中加速，使之具有较高的动能，而后注入 p 型（或 n 型）半导体衬底的表面区域，由于受到衬底原子或分子的阻挡而速度慢慢降下来，并最终停留在固体材料中，使得其在衬底表面一定厚度的区域内形成与衬底材料导电类型相反的薄层，进而形成 pn 结。离子注入法制备的 pn 结为突变结，杂质的浓度在其界面是陡变的。图 5.15 所示为在 n 型 Si 衬底上通过离子注入法制作 pn 结过程示意图^[32,41]。

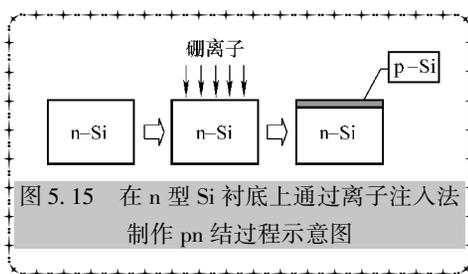


图 5.15 在 n 型 Si 衬底上通过离子注入法制作 pn 结过程示意图

综上所述，pn 结的性质与 p 型和 n 型材料的掺杂密切相关，而杂质浓度的分布与制备工艺密切相关，即存在突变结和缓变结。本书均是以突变结为例来展开讨论的。

☆☆☆5.4 小结☆☆☆

p 型和 n 型半导体接触后，由于载流子的扩散和漂移运动，会在其交界面形成 pn 结。pn 结是许多种半导体器件的心脏，也是太阳能电池中运用更为广泛的半导体结。本章首先从载流子运动和能带的角度两个层面详细介绍了 pn 结形成的物理过程，对 pn 结的接触电势、势垒高度进行了讨论。之后，基于耗尽近似计算了处于热平衡状态的 pn 结的空间电荷区电场和电势的分布函数。耗尽近似将 pn 结分为 p 型、n 型电中性区和空间电荷区；电中性区无电场分布，空间电荷区的电场完全由掺杂离子引起。在此基础上，讨论了 pn 结的整流特性。当 pn 结被施加正向偏压和反向偏压时，即 pn 结处于准热平衡状态时，对载流子的运动及其所产生的电流的变化、费米能级的变化进行了详细的讨论，并得出了理想 pn 结的肖克莱方程 $J_{pn} =$

$J_0 e^{qV/k_B T}$ 和伏安特性曲线。最后对 pn 结的制备方法——扩散法、合金法、薄膜外延法和离子注入法进行了介绍。需要特别强调的是，本书中涉及的太阳能电池 pn 结均为突变结，以后的讨论如无特殊说明均指突变结。

习 题

1. 分别从载流子输运和能带的角度讨论 pn 结形成的物理过程。
2. 绘图分析说明 pn 结在正向偏压和反向偏压下准费米能级的变化情况。
3. 什么叫耗尽近似？pn 结势垒区的宽度与哪些因素有关？
4. 硅突变结二极管的掺杂浓度为： $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ， $N_a = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，在室温下计算：自建电势、耗尽层宽度和零偏压下的最大内建电场。
5. pn 结的伏安特性有何特点？
6. 写出 pn 结反向饱和电流 J_0 的表达式，并对影响 J_0 的各种因素进行讨论。
7. 试用 pn 结电流方程式计算室温下，正向电压为 0.26V 和反向电压为 1V 时的二极管电流。（设 $J_0 = 10 \mu\text{A}$ ）
8. pn 结的制备方法有哪些？晶硅太阳能电池 pn 结的制备方式通常采用哪一种？

参 考 文 献

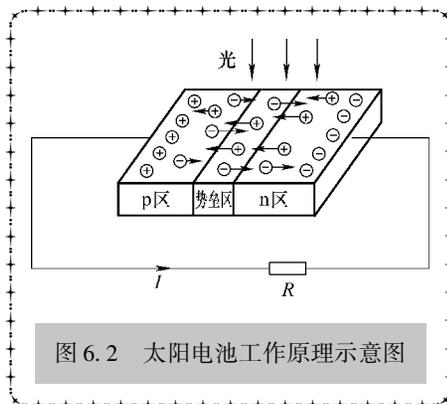
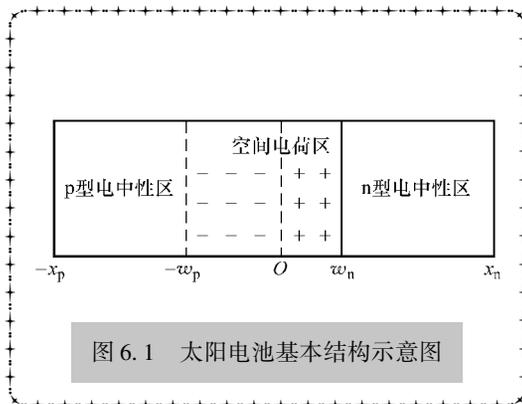
- [1] 杨德仁. 太阳能电池材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [2] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋升. 半导体物理学 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2011.
- [3] 黄昆. 固体物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.
- [4] 熊绍珍, 朱美芳. 太阳能电池基础与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [5] Jenny Nelson. 太阳能电池物理 [M]. 高扬, 译. 上海: 上海交通大学出版社, 2011.
- [6] 刘恩科, 等. 光电池及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [7] Jenny Nelson. Physics of solar cells [M]. London: Imperial College Press, 2003.
- [8] S J Fonash. Solar cell device physics [M]. New York: Academic Press, 1981.
- [9] 陈秀峰, 杨冬晓. 信息电子学物理基础 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2002.
- [10] 戴松元. 薄膜太阳能电池关键科学和技术 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2013.
- [11] 格罗夫. 半导体器件物理与工艺 [M]. 齐建, 译. 北京: 科学出版社, 1976.
- [12] 马丁·格林. 太阳能电池工作原理、工艺和系统的应用 [M]. 李秀文, 谢鸿礼, 赵海滨, 等译. 北京: 电子工业出版社, 1987.

第6章 太阳能电池的伏安特性

第5章对pn结的形成、热平衡状态的pn结的空间电荷区内载流子、电场和电势分布及准热平衡状态条件下pn结伏安特性进行了细致的介绍。在对pn结伏安特性了解的基础上，本章首先简述太阳能电池的工作原理，然后分别从载流子输运和能带的角度定性分析了光电流 J_{ph} 和暗电流 J_{dark} ，明确了其物理图像。而后根据耗尽近似，定量地分析了太阳能电池不同区域光生载流子的浓度和电流，通过对不同区域电流的叠加得到了太阳能电池的伏安特性表达式，进一步深化了对太阳能电池光电流 J_{ph} 和暗电流 J_{dark} 的理解，并对理想太阳能电池和实际太阳能电池的等效电路进行了重点的论述。最后对太阳能电池伏安特性和外量子效率的测试进行了细致的讨论。

☆☆☆6.1 太阳能电池的工作原理☆☆☆

太阳能电池的种类很多，以单晶硅太阳能电池为例，其基本结构通常为 n^+p 结，如图6.1所示。根据5.1节内容可知， n^+p 被分为三部分：掺杂浓度为 N_a 、厚度为 x_p 的p型区；掺杂浓度为 N_d 、厚度为 x_n 的n型区；还有厚度为 $(w_n + w_p)$ 的空间电荷区。当太阳光照射到具有这样结构的太阳能电池上时，便会源源不断地产生电流，这就是太阳能电池的工作原理。图6.2所示为太阳能电池工作原理示意图。那么，作为电流的载体：电子和空穴，它们具有怎样微观输运过程呢？下面分别介绍太阳能电池光生电流和暗电流的由来。



★6.1.1 从载流子输运的角度分析光电流 J_{ph} 与暗电流 J_{dark}

当太阳光从太阳电池表面入射到电池内部时,其中能量 E 大于电池材料禁带宽度 E_g 的入射光子分别被电池的发射区、势垒区和基区的价带电子吸收。价带电子吸收光子后激发到导带,在电池的各区产生电子—空穴对。在势垒区产生的电子—空穴对,在势垒区内建电场的的作用下,将电子扫到 n 区,将空穴扫到 p 区,使势垒区的电子—空穴对分离。在 n 区的势垒边界处,产生的空穴几乎全部被扫入到 p 区,从而在此处与 n 区内部形成了指向势垒区的空穴浓度梯度。因而,即使在 n 区没有内建电场的情况下,空穴仍可以扩散方式向势垒区运动,到达势垒区边界后,即被势垒区的内建电场扫入 p 区。同理,由于 p 区势垒边界处的电子浓度近似为零, p 区内部也形成了指向势垒区的电子浓度梯度。因此,在不借助电场的情况下,电子仍可以扩散方式运动到势垒区,到达势垒区边界后,即被势垒区的内建电场扫入 n 区。总之,在内建电场作用和少子的扩散运动两种方式下,各区的光生载流子分别沿不同方向越过势垒区,形成光生电流 J_{ph} 。在太阳电池短路的情况下,此时短路电流 J_{sc} 和光生电流 J_{ph} 相等。这就是光电流 J_{ph} 的由来^[1]。回顾 2.2 节的内容,不难发现 J_{ph} 是与入射光子通量和太阳电池材料自身相关的物理量。

注意,在太阳电池接上负载、持续光照的情况下,光生载流子被内建电场分离,电子被扫到 n 区,空穴被扫到 p 区的同时,光生载流子便产生一个与内建电场 V_{bi} 方向相反的电场,我们称之为光生电场。该光生电场削弱内建电场,使势垒高度降低为 $q(V_{bi} - V)$ 。对比 pn 结的单向导电性可知,此时相当于给 pn 结施加正向电压 V ,产生了与光生电流方向相反的电流 J_F ^[2]。

众所周知,黑暗条件下,太阳电池就是一个处于热平衡状态的普通的 pn 结。所以 J_F 产生的物理过程,等同于在黑暗条件下对太阳电池 pn 结施加正向偏压。所以 J_F 满足肖克莱方程,更确切地说满足肖克莱方程中 $V > 0$ 时的情况。因此,定义暗电流 J_{dark} 为

$$J_{dark} = J_F = J_0 e^{\frac{qV}{k_B T_a}} \quad (\text{其中电压 } V > 0) \quad (6.1)$$

这就是暗电流的由来及表达式^[3]。图 6.3 所示为满足肖克莱方程的暗电流曲线。

若忽略太阳电池自身的电阻,太阳电池就源源不断地向负载供电,此时太阳电池起到了电源的作用。太阳电池对外电路输出的电流为^[4]

$$J = J_{sc} - J_{dark} = J_{sc} - J_0 e^{\frac{qV}{k_B T}} \quad (6.2)$$

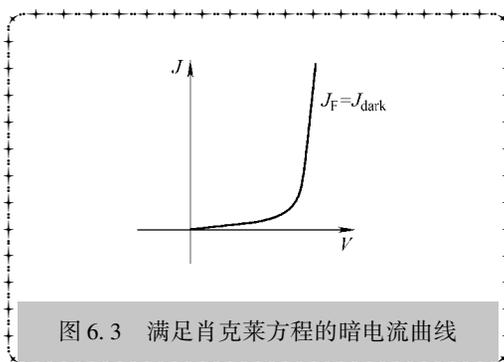


图 6.3 满足肖克莱方程的暗电流曲线

在太阳能电池断路的情况下，被分离的光生电子和空穴分别在 n 区和 p 区积累，形成了以 p 区为正极、n 区为负极的电势差 V_{oc} ，这就是太阳能电池的开路电压。

★6.1.2 光照条件下 pn 结能带的变化

在无光照条件下，太阳能电池 pn 结内费米能级统一。持续光照条件下，大量的光生载流子产生，光生电子和空穴被源源不断地分别扫到 n 型和 p 型两侧，从统计学角度来看，n 区光生电子数目增大，费米能级和导带底部一起上升；相似地，p 区费米能级和价带顶部一起下降，即光生载流子引起了费米能级的分裂， $qV = E_F^n - E_F^p$ ，若太阳能电池断路，光生电压 V 即为开路电压 V_{oc} [5]。图 6.4 所示为太阳能电池光照前和光照后的能带图示意图。

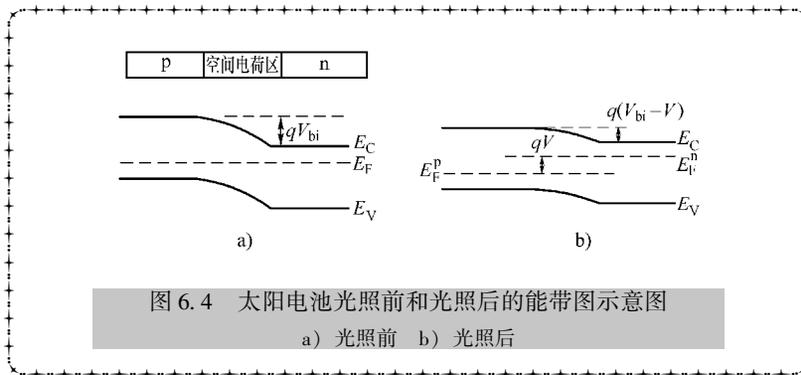


图 6.4 太阳能电池光照前和光照后的能带图示意图
a) 光照前 b) 光照后

至此，我们对太阳能电池材料在光照条件下的短路电流 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 和对外电路输出电流的物理图像有了清晰的认识，特别是对暗电流 J_{dark} 也有了具体的表达式。那么 J_{sc} 的具体表达式又是如何呢？这就需要根据半导体物理输运方程进行求解。

☆☆☆6.2 光生载流子的浓度和电流☆☆☆

无光照条件下，太阳能电池处于热平衡态时，由耗尽近似可知 [1]：

1) 耗尽区无自由载流子，此时

$$n = p = 0, \quad -w_p < x < w_n$$

2) 电中性 p 区： $-x_p < x < -w_p$ 范围内，载流子浓度分别为

$$p_0 = N_a \tag{6.3}$$

$$n_0 = \frac{n_i^2}{N_a} \tag{6.4}$$

3) 电中性 n 区： $w_n < x < x_n$ 范围内，载流子浓度分别为

$$n_0 = N_d \tag{6.5}$$

$$p_0 = \frac{n_i^2}{N_d} \quad (6.6)$$

★6.2.1 电中性区的载流子浓度和电流

当入射光强 $b_s(E)$ 照射到太阳电池上, 太阳电池会产生光生载流子。其中电中性 p 区的光生电子浓度为

$$\Delta n = n - n_0 \quad (6.7)$$

电中性 n 区的光生空穴浓度为

$$\Delta p = p - p_0 \quad (6.8)$$

此时, 可利用半导体输运方程组的连续性方程计算光生载流子浓度 Δn 和 Δp 。光生载流子在内建电场作用下会产生电子电流 $J_e(x)$ 和空穴电流 $J_h(x)$, $J_e(x)$ 和 $J_h(x)$ 分别是电子光谱电流 $j_e(E, x)$ 和空穴光谱电流 $j_h(E, x)$ 在太阳能光谱上的积分, 即

$$J_e(x) = \int_{E_g}^{\infty} j_e(E, x) dE \quad (6.9)$$

$$J_h(x) = \int_{E_g}^{\infty} j_h(E, x) dE \quad (6.10)$$

由此可见, 只要得到 Δn 和 Δp , 便可得出电子的光谱电流 $j_e(E, x)$ 和空穴的光谱电流 $j_h(E, x)$ 。

1. 电中性 p 区的载流子浓度和电流^[1]

由于空间电荷区相对于电中性区而言是高阻区, 所以光生电压 V 完全加在空间电荷区, 电中性区内建电场 $F=0$ 。此时, 电中性区的准热平衡状态少数浓度满足连续性方程, 以 p 区为例:

$$\frac{d^2 \Delta n}{dx^2} - \frac{\Delta n}{L_n^2} + \frac{g(E, x) \delta E}{D_e} = 0, \quad -x_p < x < -w_p \quad (6.11)$$

式中 L_n ——电子扩散长度;

$g(E, x)$ ——电子的光谱产生率, 它需要在 $E \geq E_g$ 的光谱范围 δE 成立。

需要特别提及的是, 此处以各向同性的均匀半导体材料为例, 即吸收系数 $\alpha(E)$ 是均匀的, 所以电子的光谱产生率 $g(E)$ 也是均匀的, 表达式为

$$g(E, x) = (1 - R) b_s(E) \alpha \exp\left(-\int_{-x_p}^x \alpha dx'\right) = (1 - R) b_s(E) \alpha e^{-\alpha(x+x_p)} \quad (6.12)$$

此时只需根据耗尽近似写出满足式 (6.11) 的边界条件, 即

$$\Delta n = n - n_0 = \frac{n_i^2 e^{qV/k_B T}}{N_a} - \frac{n_i^2}{N_a} = \frac{n_i^2}{N_a} \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right), \quad x = -w_p \quad (6.13)$$

式中用到了多子 $p \approx p_0 \approx N_a$ 和准热平衡状态下 $np = n_i^2 e^{qV/k_B T}$ 两个公式。

由耗尽近似可知, 电中性区 $F=0$, 所以该区的电子光谱电流主要是通过光生



电子的扩散而来,其扩散电流为

$$j_e(E, x) = qD_e \frac{d\Delta n}{dx} \quad (6.14)$$

现假想太阳能电池断路,那么该扩散电流 $J_n(x)$ 必然通过表面复合完全弛豫掉。

所以,在电中性 p 型区的表面上, $x = -x_p + \frac{1}{2}\delta x$ 处,电子电流为

$$j_e\left(-x_p + \frac{1}{2}\delta x\right) = qS_e\Delta n \quad (6.15)$$

所以

$$qD_e \frac{d\Delta n}{dx} = qS_e\Delta n, \quad x = -x_p \quad (6.16)$$

因此,利用边界条件式 (6.13) 和式 (6.16), 求解方程 (6.11) 可得到 p 区光生电子浓度的表达式。

2. 电中性 n 区的载流子浓度和电流^[1]

同样,电中性 n 区光生空穴的浓度遵从连续性方程,即

$$\frac{d^2\Delta p}{dx^2} - \frac{\Delta p}{L_h^2} + \frac{g(E, x)\delta E}{D_h} = 0, \quad w_n < x < x_n \quad (6.17)$$

同样利用多子 $n \approx n_0 \approx N_d$ 和 $np = n_i^2 e^{qV/k_B T}$, 得到边界条件, 即

$$\Delta p = p - p_0 = \frac{n_i^2 e^{\frac{qV}{k_B T}}}{N_d} - \frac{n_i^2}{N_d} = \frac{n_i^2}{N_d} (e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1), \quad x = w_n \quad (6.18)$$

相似地, n 区空穴光谱电流主要是通过光生电子的扩散而来,其扩散电流为

$$j_h(E, x) = -qD_h \frac{d\Delta p}{dx} \quad (6.19)$$

现假想太阳能电池断路,那么该扩散电流 $J_n(x)$ 必然通过表面复合完全弛豫掉。

所以,在电中性 n 型区的表面上, $x = x_n + \frac{1}{2}\delta x$ 处,电子电流为

$$j_h\left(x_n + \frac{1}{2}\delta x\right) = qS_h\Delta p \quad (6.20)$$

进而得到另一边界条件, 即

$$qD_h \frac{d\Delta p}{dx} = qS_h\Delta p, \quad x = x_n \quad (6.21)$$

★6.2.2 空间电荷区的载流子浓度和电流

对于空间电荷区,光生载流子产生后即被内建电场扫向 n 区和 p 区,所以此时,设该区产生率为 G , 复合率为 U , 则空间电荷区电流为

$$J_{dr} = J_{rec} + J_{gen} = -q \int_{-w_p}^{w_n} (G - U) dx \quad (6.22)$$

★6.2.3 净电流

持续光照下, 太阳电池稳定地输出一定大小的电流。太阳电池的净电流是与位置无关的常数, 净电流可以通过电池空间任意一截面给出, 其大小为通过该点的电子电流与该点的空穴电流之和。

假定 x 向右为正方向, 并考虑电子带电荷为负, 空穴带电荷为正, 结合图 6.1 可以非常简单地写出太阳电池内任意一点的净电流:

1) $x=0$ 点的净电流为

$$\begin{aligned} J_{\text{net}}(0) &= -J_e(0) - J_h(0) \\ &= -[J_e(-w_p) + J_{\text{dre}}(-w_p \rightarrow 0)] - [J_h(w_n) + J_{\text{drh}}(0 \rightarrow w_n)] \\ &= -J_e(-w_p) - J_h(w_n) - [J_{\text{dre}}(-w_p \rightarrow 0) + J_{\text{drh}}(0 \rightarrow w_n)] \\ &= -J_e(-w_p) - J_h(w_n) - J_{\text{dr}} \end{aligned} \quad (6.23)$$

2) $x = -w_p$ 点的净电流为

$$\begin{aligned} J_{\text{net}}(-w_p) &= -J_e(-w_p) - J_h(-w_p) \\ &= -J_e(-w_p) - [J_h(w_n) + J_{\text{dr}}] \\ &= -J_e(-w_p) - J_h(w_n) - J_{\text{dr}} \end{aligned} \quad (6.24)$$

3) $x = w_n$ 点的净电流为

$$\begin{aligned} J_{\text{net}}(w_n) &= -J_e(w_n) - J_h(w_n) \\ &= -[J_e(-w_p) + J_{\text{dr}}] - J_h(w_n) \\ &= -J_e(-w_p) - J_h(w_n) - J_{\text{dr}} \end{aligned} \quad (6.25)$$

对比式 (6.23)、式 (6.24) 和式 (6.25) 不难发现, 太阳电池内任一点的净电流均相等, 与位置无关^[7]。

☆☆☆6.3 太阳电池的伏安特性☆☆☆

在 6.2 节对太阳电池各区的电流给出了定性的分析, 那么这些电流的具体表达式如何呢? 根据式 (6.14)、式 (6.19) 可见, 要求得电流, 必须先要求出非平衡少子的浓度。因此, 需要求解式 (6.11)、式 (6.17) 和式 (6.22)。求解之前, 根据载流子的复合可知, 在电中性区载流子的复合率与少子浓度均成正比, 我们称此结论为线性复合近似。通过这个条件, 可以得到太阳电池伏安特性曲线 $J-V$ 总的解析解。

★6.3.1 电中性区的电流表达式

电中性 p 型区连续性方程, 是非平衡少子浓度 $n - n_0$ 关于位置 x 的二阶常系数非齐次线性方程^[2], 即式 (6.11)。

其特征根满足



$$\lambda_{\Delta n}^2 - \frac{1}{L_e^2} = 0 \quad (6.26)$$

$$\lambda_{\Delta n} = \pm \frac{1}{L_e} \quad (6.27)$$

方程的解为

$$\Delta n = C_1 e^{\frac{x}{L_e}} + C_2 e^{-\frac{x}{L_e}} + (n - n_0)^* \quad (6.28)$$

式中 $C_1 e^{\frac{x}{L_e}} + C_2 e^{-\frac{x}{L_e}}$ ——通解；

$(n - n_0)^*$ ——特解；

C_1 、 C_2 ——任意常数，需要通过边界条件来确定。

利用边界条件式 (6.13) 和式 (6.16)，得到

$$\Delta n = \xi_e \cosh\left(\frac{x + w_p}{L_e}\right) + v_e \sinh\left(\frac{x + w_p}{L_e}\right) - \gamma_e e^{-\alpha(x + x_p)}, \quad -x_p < x < -w_p \quad (6.29)$$

同理，求解式 (6.17)，并利用边界条件 (6.18) 和式 (6.21)，得到

$$\Delta p = \xi_h \cosh\left(\frac{x - w_n}{L_h}\right) + v_h \sinh\left(\frac{x - w_n}{L_h}\right) - \gamma_h e^{-\alpha(x + x_p)}, \quad w_n < x < x_n \quad (6.30)$$

将式 (6.29) 和式 (6.30) 分别代入式 (6.14) 和式 (6.19) (重列于下) 中

$$J_e(x) = qD_e \frac{d\Delta n}{dx} \quad (6.14)$$

$$J_h(E, x) = -qD_h \frac{d\Delta p}{dx} \quad (6.19)$$

得到 p 型区少子的扩散电流为

$$j_e(E, -w_p) = - [w_n e^{\alpha(x_p - w_p)} - (v_e + \alpha L_e \xi_e)] e^{-\alpha(x_p - w_p)} \frac{q(1 - R)\alpha L_e b_s(E)\delta E + \frac{qD_e v_e}{L_e \xi_e} n_0 (e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1)}{(\alpha^2 L_n^2 - 1)\xi_e}, \quad -x_p < x < -w_p \quad (6.31)$$

其中， $j_e(E, -w_p)$ 表达式的第一项与太阳入射光子通量 $b_s(E)$ 有关，为 p 区的光生电流 J_{p-ph} ，后一项则与肖克莱方程相似，对应 p 区的暗电流 J_{p-dark} 。

同理，得 n 型区空穴的扩散电流为

$$j_h(E, w_n) = - [w_p e^{-\alpha(x_n - w_n)} + \alpha L_h \xi_h - v_h] e^{-\alpha(x_n + w_p)} \frac{q(1 - R)\alpha L_h b_s(E)\delta E + \frac{qD_h v_h}{L_h \xi_h} p_0 (e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1)}{(\alpha^2 L_h^2 - 1)\xi_h}, \quad w_n < x < x_n \quad (6.32)$$

其中， $j_h(E, w_n)$ 表达式的第一项与太阳入射光子通量 $b_s(E)$ 有关，为 n 区的光生电流 J_{n-ph} ，后一项则与肖克莱方程相似^[38]，对应 n 区的暗电流 J_{n-dark} 。

★6.3.2 空间电荷区的电流表达式

空间电荷区的电流为

$$J_{\text{dr}} = J_{\text{dr-g}} + J_{\text{dr-r}} = -q \int_{-w_p}^{w_n} (G - U) dx \quad (6.33)$$

其中复合电流为

$$J_{\text{dr-r}} = -q \int_{-w_p}^{w_n} \frac{np - n_i^2}{\tau_e(p + p_t) + \tau_h(n + n_t)} dx \quad (6.34)$$

根据萨—诺伊斯—肖克莱近似, $J_{\text{dr-r}}(V)$ 积分并进一步简化为

$$J_{\text{dr-r}}(V) = \frac{qn_i(w_n + w_p)}{\sqrt{\tau_e \tau_h}} e^{qV/2k_B T} \quad (6.35)$$

对于理想太阳电池而言, pn 结吸收的每一个光子均能激发光生电子—空穴对, 而每一对光生电子空穴均能被内建电场有效分离, 所以光生电流为

$$j_{\text{dr-g}}(E) = qb_s(E)(1 - R)e^{-\alpha(x_p - w_p)}(1 - e^{-\alpha(w_p + w_n)}) \quad (6.36)$$

代入得到空间电荷区电流为

$$J_{\text{dr-g}}(V) = -q \int_{E_g}^{\infty} (1 - R)b_s e^{-\alpha(x_p - w_p)}(1 - e^{-\alpha(w_p + w_n)}) dE + \frac{qn_i(\omega_n + \omega_p)}{\sqrt{\tau_n \tau_p}} \frac{2 \sinh\left(\frac{qV}{2k_B T}\right)}{\frac{q(V_{\text{bi}} - V)}{k_B T}} \frac{\pi}{2} \quad (6.37)$$

式中, 第一项为光生电流 $J_{\text{dr-ph}}$, 第二项为暗电流 $J_{\text{dr-dark}}$ 。

★6.3.3 净电流表达式

综合式 (6.31)、式 (6.32) 和式 (6.37) 得到太阳电池的净电流为

$$J = - \int_{E_g}^{\infty} j_n(E, -w_p) dE - \int_{E_g}^{\infty} j_p(E, w_n) dE - \int_{E_g}^{\infty} j_{\text{dr}}(E) dE \quad (6.38)$$

将上面得到的 $j_n(E, -w_p)$ 、 $j_p(E, w_n)$ 和 $J_{\text{dr}}(V)$ 代入上式中, 得到太阳电池的净电流。

★6.3.4 暗电流表达式

综上, 太阳电池的暗电流表达式为

$$j_{\text{sc}}(E) = j_{\text{p-dark}} + j_{\text{n-dark}} + j_{\text{dr-r}} \quad (6.39)$$

若太阳电池 p 区的厚度大于电子的扩散长度, 即 $x_p - w_p > L_e$; n 区的厚度大于空穴的扩散长度, 即 $x_n - w_n > L_h$, 则

$$\frac{v_e}{\xi_e} \rightarrow 1, \frac{v_h}{\xi_h} \rightarrow 1 \quad (6.40)$$

表面复合可以忽略不计, 所以式 (6.31) 中的 $J_{\text{p-dark}}$ 和式 (6.32) 中的 $J_{\text{n-dark}}$ 可以简化为

$$J_{\text{p-dark}} = \frac{qD_e v_e}{L_e \xi_e} n_0 (e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) = \frac{qD_e}{L_e} \frac{n_i^2}{N_a} (e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) \quad (6.41)$$

$$J_{n\text{-dark}} = \frac{qD_h v_h}{L_h \xi_h} p_0 (e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) = \frac{qD_h}{L_h} \frac{n_i^2}{N_d} (e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) \quad (6.42)$$

式中利用到 $n_0 = \frac{n_i^2}{N_a}$ 和 $p_0 = \frac{n_i^2}{N_d}$ 。

对于晶体硅一类太阳能电池，由于空间电荷区厚度相对于 p 型和 n 型电中性区很小，所以常常忽略空间电荷区的复合电流 $J_{\text{dr-r}}$ ，得到

$$J_{\text{dark}} = J_{p\text{-dark}} + J_{n\text{-dark}} = \left(\frac{qD_e}{L_e} \frac{n_i^2}{N_a} + \frac{qD_h}{L_h} \frac{n_i^2}{N_d} \right) (e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) = J_0 (e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) \quad (6.43)$$

即得到与 5.2 节描述理想 pn 结的肖克莱方程和 2.2 节太阳能电池暗电流一致的方程。

对于 GaAs 等薄膜类太阳能电池，空间电荷区厚度可以与基区和发射区电流相比拟，所以空间电荷区厚度不可以忽略，此时空间电荷区为

$$J_{\text{dr-r}}(V) = \frac{qn_i(w_n + w_p)}{\sqrt{\tau_e \tau_h}} e^{\frac{qV}{2k_B T}} = J_{\text{dr-0}} (e^{\frac{qV}{2k_B T}} - 1) \quad (6.44)$$

同样，对于直接带隙半导体材料，辐射复合也很重要，此时

$$J_{\text{rad}}(V) = J_{\text{rad-0}} (e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) \quad (6.45)$$

所以太阳能电池的暗电流一般可表达为

$$J_{\text{dark}} = J_0 (e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) + J_{\text{dr-r}}(V) + J_{\text{rad}}(V) + J_{\text{aug}}(V) \quad (6.46)$$

如果引起暗电流的因素很多，式 (6.44) 可近似为

$$J_{\text{dark}}(V) = J_{m-0} (e^{\frac{qV}{m k_B T}} - 1) \quad (6.47)$$

该式为修正后的肖克莱公式，即非理想二极管的伏安特性。

综上，太阳能电池的暗电流是由二极管自身特性和各种复合电流决定的，为提高太阳能电池性能，应尽可能地降低各种可能的复合，提高非平衡载流子的扩散长度或寿命。

★6.3.5 短路电流与伏安特性方程

当太阳能电池短路时，短路电流是光在 n 区、空间电荷区、p 区光生电流的总和，即

$$j_{\text{sc}}(E) = j_{p\text{-ph}} + j_{n\text{-ph}} + j_{\text{dr-ph}} \quad (6.48)$$

式中

$$j_{p\text{-ph}}(E, -w_p) = - [w_n e^{\alpha(x_p - w_p)} - (v_e + \alpha L_e \xi_e)] e^{-\alpha(x_p - w_p)} \frac{q(1-R)\alpha L_e}{(\alpha^2 L_n^2 - 1)\xi_e} b_s(E) \delta E \quad (6.49)$$

$$j_{n\text{-ph}}(E, w_n) = - [w_p e^{-\alpha(x_n - w_n)} + \alpha L_h \xi_h - v_h] e^{-\alpha(x_n + w_p)} \frac{q(1-R)\alpha L_h}{(\alpha^2 L_n^2 - 1)\xi_h} b_s(E) \delta E \quad (6.50)$$

$$j_{\text{dr-ph}}(E) = qb_s(E)(1-R)e^{-\alpha(x_p-w_p)}(1-e^{-\alpha(w_p+w_n)}) \quad (6.51)$$

这三个区域对载流子的贡献是不同的，主要取决于电池的结构。

对于间接带隙半导体，如 Si，吸收系数较小，需要上百微米的厚度才能吸收太阳光。而发射区的厚度相对于基区而言很小。因此，吸收主要在基区。但对于直接带隙半导体，如 GaAs，吸收系数很大，太阳电池总厚度一般约 $3\mu\text{m}$ ，此时，发射区、空间电荷区和基区的吸收都非常重要。

综合式(6.46)~式(6.48)和式(6.36)将短路电流化简为

$$J_{\text{ph}} = J_{\text{sc}} = q \int_{E_g}^{\infty} j_{\text{sc}}(E) dE = q \int_{E_g}^{\infty} \text{EQE}(E) b_s(E, T_s) dE \quad (6.52)$$

式中 $\text{EQE}(E)$ ——太阳电池的外量子效率，是指太阳电池的载流子数目与入射到太阳电池表面的一定能量的光子数目之比，即

$$\text{EQE}(E) = \frac{-j_n(E, -\omega_p) - j_p(E, \omega_n) - j_{\text{gen}}(E)}{qb_s} \quad (6.53)$$

由式(6.52)可见，太阳电池的光生电流 J_{sc} 由入射光强 b_s 和太阳电池的性能共同决定。至此，得到理想太阳电池的伏安特性方程为^[59]

$$J = J_{\text{sc}} - J_{\text{dark}} = J_{\text{sc}} - J_0 (e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \quad (6.54)$$

☆☆☆6.4 太阳电池的伏安特性曲线☆☆☆

光照条件下，太阳电池是恒流源；黑暗条件下，太阳电池是一普通的二极管，具有整流特性。为进一步理解太阳电池的伏安特性方程，根据式(6.53)可以得到理想太阳电池的等效电路图，如图6.5所示。等效电路中恒流源与单向导通的二极管并联，光生电流 J_{ph} 分流到二极管上的电流即为 J_{dark} ，对外输出电流则为式(6.53)。

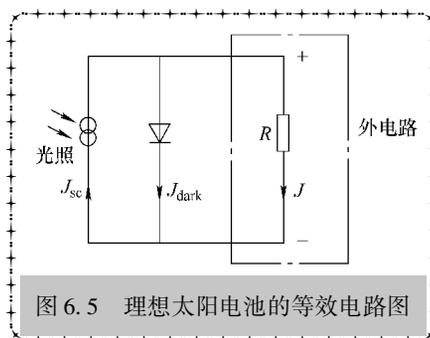


图 6.5 理想太阳电池的等效电路图

★6.4.1 理想太阳电池的等效电路图与伏安特性曲线

太阳电池与普通的电源一样，可能具有三种状态：①短路；②断路；③外接负载，正常工作状态。

1) 短路状态。当 $R \rightarrow 0$ 时，即太阳电池处于短路情况下，此时 $V=0$ ， $J=J_{\text{sc}}$ 。

2) 断路状态。当 $R \rightarrow \infty$ 时，即太阳电池断路情况下，此时 $J=0$ ，pn 结两端的电压即为开路电压 V_{oc} 。根据

$$J_{sc} = J_{\text{dark}} = J_0 \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (6.55)$$

得到

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(1 + \frac{J_{sc}}{J_0} \right) \quad (6.56)$$

开路电压所能达到的最大值受到结的自建电势 V_{bi} 的限制。在开路电压接近 V_{bi} 时，内建电场大大减弱，将失去抽取光生少子的能力^[6]。

此外，在一定温度下，pn 结反向饱和电流 J_0 正比于 $e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$ ^[10]。所以，太阳能电池的开路电压受到半导体材料的禁带宽度 (E_g) 的限制，即

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(1 + J_{sc} e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \right) \approx \frac{E_g}{q} \quad (6.57)$$

由上式可见，一定温度下，材料禁带宽度越大，其开路电压越大。

3) 外接负载，正常工作状态。根据式 (6.54) 可以进一步得到太阳能电池在无光照和有光照时的电流—电压输出特性，如图 6.6 所示（光电流与暗电流方向相反）。它反映了在一定光照和环境温度下 ($T_a = 300\text{K}$) 太阳能电池电流和电压的关系。由于电流与太阳能电池面积 S 密切相关，即 $I = J \cdot S$ ，所以通常用电流密度 J (mA/cm^2) 取代电流 I 。

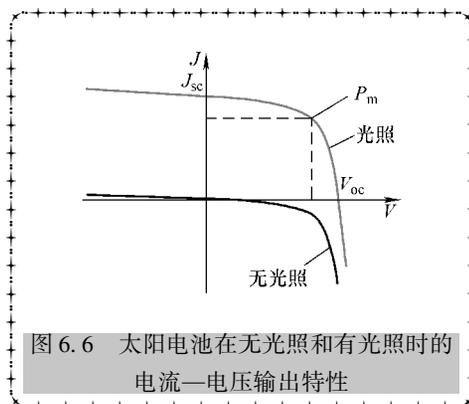


图 6.6 太阳能电池在无光照和有光照时的电流—电压输出特性

★6.4.2 描述太阳能电池的几个重要参数

除了 J_{sc} 和 V_{oc} 外，还有一些重要的物理参量可以表征太阳能电池的性能，它们分别是最大功率 P_m 、填充因子 FF 和光电转换效率 η （简称“效率”）。下面介绍这些特征参数。

1) 最大功率^[11]。伏安特性曲线任一工作点上的输出功率等于该点所对应的矩形面积，其中输出功率最大的一点，称为最佳工作点，该点的电压和电流分别称为最佳工作电压 V_m 和最佳工作电流 J_m ，最大功率 $P_m = J_m V_m$ 。

2) 填充因子。填充因子 FF 表示最大输出功率点所对应的矩形面积与 V_{oc} 和 J_{sc} 所对应的矩形面积中所占的百分比，即

$$\text{FF} = \frac{P_m}{J_{sc} V_{oc}} = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (6.58)$$

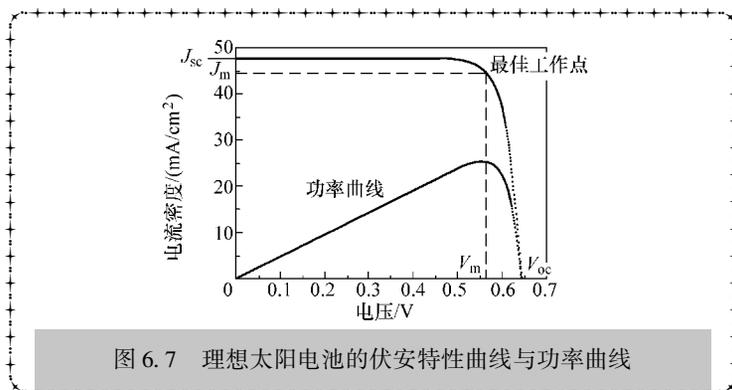
3) 光电转换效率。太阳能电池的有效功率输出与入射光功率之比，称为太阳能电池的光电转换效率 η (%)，它表示入射的太阳光能量有多少能够转化为有效的电能，是最大功率 P_m 和入射到太阳能电池上的辐照度 P_{in} 的比值，即

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{J_m V_m}{P_{in}} \quad (6.59)$$

太阳能电池的转换效率与入射光的辐照度 P_{in} 密切相关，所以目前采用业内通用标准测试条件。

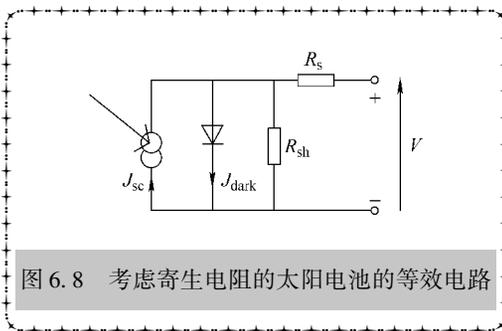
材料的禁带宽度直接影响到光能转换为电能的效率。如果太阳能电池用禁带宽度 E_g 小的材料制成，理论上可以吸收的光子通量 b_s 很大，但是，由于入射光子中相当一部分光子的能量远大于 E_g ，而该部分光子激发电子—空穴对后，多余的能量通过热能的形式释放掉，反而不利于太阳能电池效率的提高。相反地，若用 E_g 较大的材料制作太阳能电池，太阳能电池可吸收的入射光子通量 b_s 很小，也不利于提高太阳能电池的效率。理想的情况是用 E_g 值介于 1.2 ~ 1.6eV 的材料制作成太阳能电池，可望达到最高效率，GaAs 和 CdTe ($E_g = 1.45\text{eV}$) 都是带隙较为理想的材料^[12]。

4) 理想太阳能电池的伏安特性曲线与功率曲线。特性良好的太阳能电池就是能获得较大功率输出的太阳能电池，即 V_{oc} 、 J_{sc} 与 FF 的乘积较大的电池。图 6.7 所示为一理想太阳能电池的伏安特性曲线与功率曲线。



★6.4.3 实际太阳能电池的等效电路图与伏安特性曲线

对于真实的太阳能电池器件而言，太阳能电池各层材料、前表面和背表面电极接触及引线接触均不可避免地引入了附加电阻。在等效电路中，可将其总效果用串联电阻 R_s 来表示。此外，由于电池边沿的漏电和制作金属化电极时，在电池的微裂纹、划痕等处形成的金属桥漏电等，使一部分本应通过负载的电流短路，这种影响可用并联电阻 R_{sh} 来等效。考虑寄生电阻后的太阳能电池的等效电路



如图 6.8 所示。

根据基尔霍夫电流方程和图 6.8 可知

$$J_{\text{sh}} = \frac{V_{\text{sh}}}{SR_{\text{sh}}} \quad (6.60)$$

$$J(V) = J_{\text{sc}} - J_{\text{dark}} - J_{\text{sh}} \quad (6.61)$$

$$V_{\text{sh}} = V + SJR_{\text{s}} \quad (6.62)$$

式中 J_{sh} , V_{sh} ——由 R_{sh} 引起的分流电流和分流电压^[6]。

由式(6.60)~式(6.62)可见,这两种寄生电阻都会降低太阳电池的性能,其中 R_{s} 主要是分压的作用, R_{sh} 则主要是分流的作用。因此很高的 R_{s} 和很低的 R_{sh} 会分别导致太阳电池性能的下降。将上述三个式子带入式(6.54),得到

$$J(V) = J_{\text{sc}} - J_0 \left\{ e^{\frac{q[V + SJ(V)R_{\text{s}}]}{k_{\text{B}}T_{\text{a}}}} - 1 \right\} - \frac{V + SJ(V)R_{\text{s}}}{SR_{\text{sh}}} \quad (6.63)$$

上式即为考虑了寄生电阻后太阳电池的伏安特性方程。式(6.63)为未考虑各种复合过程的伏安特性曲线,若进一步利用修正后的肖克莱方程式(6.45),则 $J-V$ 曲线进一步精确为^[7]

$$J(V) = J_{\text{sc}} - J_0 \left\{ e^{\frac{q[V + SJ(V)R_{\text{s}}]}{mk_{\text{B}}T_{\text{a}}}} - 1 \right\} - \frac{V + SJ(V)R_{\text{s}}}{SR_{\text{sh}}} \quad (6.64)$$

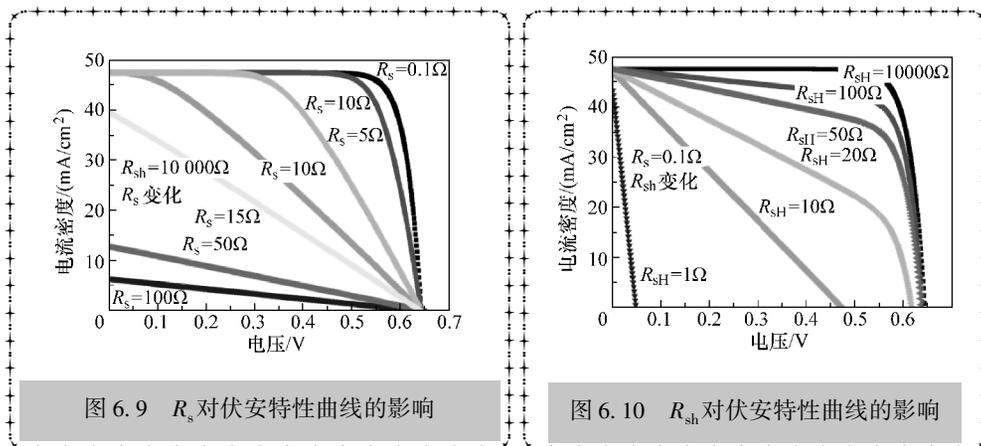
根据式(6.64)设定电压 V 为自变量, J 为因变量。在 Matlab 中编写 solarcell_j_v 程序,可以绘出太阳电池 $J-V$ 特性。自编 Matlab 程序如下所示:

```
function [j,p,vv] = solarcell_j_v(vm,r_s,r_sh)
% 20131201
vv = 0:.001:vm;
siz = size(vv);
j(1) = jvquation(20e-3,r_s,r_sh,vv(1));
for i = 2:siz(2)
j(i) = jvquation(j(i-1),r_s,r_sh,vv(i));
end
p = 1000 * vv. * j;
plot(vv,j * 1000,'r',vv,p,'k');
% subfunctions
function jv = jvquation(jv0,r_s,r_sh,v)
jv = fzero(@jv_equation,jv0,[],v,r_s,r_sh);

function f = jv_equation(jj,v,r_s,r_sh)
na = 1.7e16;nd = 5e19;tn = 10e-6;tp = 2e-3;dn = 9.3;dp = 2.5;ni = 9.65e9;
ln = (dn * tn)^0.5;lp = (dp * tp)^0.5;
j0 = 1.6e-19 * ni^2 * (dn/(na * ln) + dp/(nd * lp));
jsc = 95e-3/2;
```

```
f = jsc - j0 * (exp((v + jj * r_s)/.026) - 1) - (v + jj * r_s)/r_sh - jj;
% end
```

图 6.9 和图 6.10 所示为在其他参数不变情况下, 单纯 R_s 或 R_{sh} 变化对太阳能电池伏安特性曲线的影响。



由图 6.9 可见, 太阳能电池等效电路中的串联、并联电阻对太阳能电池的性能影响很大。随着 R_s 的增加, FF 减小; 当 R_s 增加到非常大的数值时, J_{sc} 开始减小; 而 V_{oc} 几乎不受 R_s 的影响^[13]。太阳能电池要获得高的效率, 就要使 R_s 减至最小, 一般要求 R_s 在 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下^[14]。

由图 6.10 可见, 随着 R_{sh} 的减小, FF 同样减小; 当 R_{sh} 减小到非常小的数值时, V_{oc} 开始减小; 而 J_{sc} 几乎不受并联电阻的影响^[15]。在太阳能电池的制备过程中, 总是希望 R_{sh} 越大越好, 最好在 $10000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上^[14]。并且, S. Ashok 等^[16] 研究发现串联电阻和并联电阻与电池 $J-V$ 特性曲线的斜率有一定的关系: 串联电阻 R_s 近似等于 $J-V$ 曲线在 V_{oc} 点处斜率的负倒数; 并联电阻 R_{sh} 近似等于 $J-V$ 曲线在 J_{sc} 处斜率的负倒数。

☆☆☆6.5 太阳能电池的伏安特性测试与外量子效率测试☆☆☆

伏安特性 ($J-V$) 曲线测试和外量子效率 EQE (E) 测试是定量分析太阳能电池性能的重要手段, 是光伏研究必不可少的测试手段。前者可以直接得出太阳能电池的 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 和 η 的值; 后者则可以得到太阳能电池对太阳光的不同波长光的吸收情况。根据这两种测试手段可以进一步优化太阳能电池结构。

★6.5.1 太阳能电池伏安特性测试

在第 1 章中我们知道, 世界各地太阳辐照度各不相同, 为了实现全球太阳能电池辐照度的统一, 国际电工委员会 (IEC) 首先对标准测试条件和标准太阳光谱辐照

度进行了规定：大气质量 AM1.5、太阳辐照度 $P_s = 1000\text{W}/\text{m}^2$ 、环境温度 $T_a = 25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ [7]。而且 IEC 每 5 年会定期为标准太阳光谱辐照度数据进行更新，并且采用标准参考电池校订的方式。这些标准起到了统一量值，促进产品质量提高的作用。

1. 太阳电池的伏安特性测试原理

目前，业内通用测量方式采用模拟光源和参考电池的方式进行测试，即业内认可的计量单位在标准光照条件下标定参考电池，然后待测电池的性能可与参考电池测定相比较得出。参考电池和待测电池必须满足以下两个条件 [18]：

1) 在特定范围内，参考电池和待测电池对不同波长光的响应必须一致。要求参考电池和待测电池由同种半导体材料组成，相似的结构和生产工艺。

2) 在特定范围内，模拟光源的光谱成分接近标准光源的光谱成分。模拟光源可以是自然阳光（对云、大气质量和光强变化率有一定限制）或者带有适当滤光片的氙灯，光源必须能在测试平面上射出强度均匀的平行光束，在测试过程中稳定。

太阳电池伏安特性测试的原理如下：首先，选取合适的太阳模拟器作为测试电池的光源。光源的选择很重要，一般要与标准条件下太阳光谱（AM0 或 AM1.5）一致。其次，选取阻值可变的负载电阻，通过改变负载 R 的阻值（从 $\infty \rightarrow 0$ 的范围），同时用两个独立的测试线路分别测量光照条件下太阳电池的输出电压 V 和输出电流 I （通过取样电阻测得），就可以得到太阳电池的 $I-V$ 特性曲线。最后通过 $I-V$ 曲线就可以得到太阳电池的开路电压、短路电流、填充因子和转换效率等特征参数。

2. 影响太阳电池伏安特性曲线的因素

(1) 辐照度的影响

根据式 (6.48) 可知太阳电池短路电流 J_{sc} 与入射光子通量为线性关系。因此， J_{sc} 与辐照度的强弱呈线性关系。现设定聚光比为 x ，聚光太阳电池的电流-电压关系为

$$J_{con} = xJ_{sc} - J_{dark} \quad (6.65)$$

因为有式 (6.56)，所以聚光太阳电池的开路电压为

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(1 + \frac{xJ_{sc}}{J_0} \right) \quad (6.66)$$

它随着聚光比增加而呈对数形式增加。

将聚光太阳电池的效率表示为 [19,20]

$$\eta(x, V) = \frac{J_{con} V}{x P_{in}} \quad (6.67)$$

根据式 (6.67) 可知，理想聚光太阳电池的光电转换效率 η 随着聚光比 x 的增加呈现近似对数形式的上升。但是对于真实的太阳电池而言，由于聚光比 x 的增加，

更多的光生载流子产生，同时也伴随着复合的显著上升。因此聚光太阳电池的光电转换效率 η 不可能一直增大。

为了得到最大的转换效率，则

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{V_{\max} J_{\text{dark}} - R_s \{ (x_{\max} J_{\text{sc}})^2 - (J_{\text{dark}} V_{\max})^2 \}}{x_{\max}^2 P_{\text{in}}} = 0 \quad (6.68)$$

可以求得最大聚光比 x_{\max} 和最大 η_{\max} 。也就是说，当聚光比小于 x_{\max} 时，效率 η 随着聚光比 x 的增加而增大；当聚光比 x 大于 x_{\max} ，效率 η 随着聚光比 x 的增加而减小；当聚光比为 x_{\max} ，转换效率取最大值 η_{\max} 。图 6.11 所示为 2001 年美国 Spectrolab 公司报道的 GaInP/GaAs/Ge 三结叠层太阳电池光电转换效率随聚光倍数的变化关系（AM0 光辐照，47 倍聚光条件下，效率达到 32.3%）^[21]。

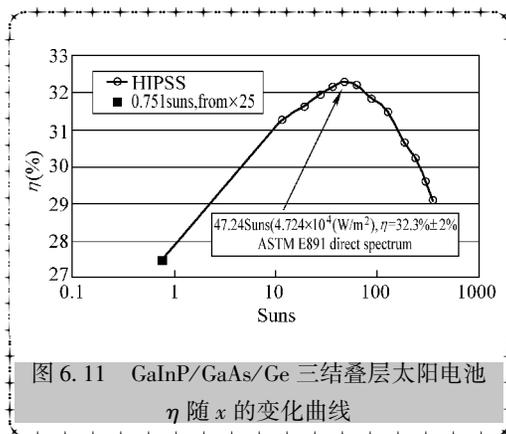


图 6.11 GaInP/GaAs/Ge 三结叠层太阳电池 η 随 x 的变化曲线

(2) 温度的影响

温度也会对太阳电池的伏安特性曲线产生显著的影响。由式 (3.40) 可知，温度 T 升高，本征载流子浓度 n_i 呈指数形式升高。又因为

$$J_0 = \frac{qD_e}{L_e} \frac{n_i^2}{N_a} + \frac{qD_h}{L_h} \frac{n_i^2}{N_d}$$

所以 J_0 增加更为显著。由式 (6.56) 可知，温度升高，开路电压下降显著。

同时，温度升高，带隙 E_g 将会略微减小，这就意味着吸收边略微增加，即入射到太阳电池上的光子通量略微增加， J_{sc} 会略有上升。但是相对而言， J_{sc} 增加的程度比没有 V_{oc} 减小的程度大。

综上，太阳电池的效率随温度的升高而下降，主要原因是电池的开路电压随温度的升高而下降；电池的短路电流则对温度不敏感，且随温度升高还略有上升^[7]。图 6.12 所示为 GaAs 太阳电池和 Si 太阳电池相对于 20°C 时的归一化效率随温度的变化关系曲线^[22]。在较宽的温度范围内，电池效率随温度的变化近似为线性关系，GaAs 太阳电池效率的温度系数约

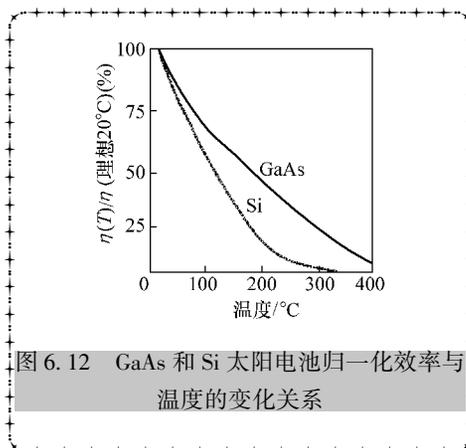


图 6.12 GaAs 和 Si 太阳电池归一化效率与温度的变化关系

为 $-0.23\%/^{\circ}\text{C}$ ，而 Si 太阳电池的温度系数约为 $-0.48\%/^{\circ}\text{C}$ 。因此，GaAs 太阳电池效率随温度的升高降低比较缓慢，可以在更高的温度范围内工作。

★6.5.2 太阳电池外量子效率测试

外量子效率是一个非常重要的太阳电池参数，它可以是光子能量的函数。所谓外量子效率，就是指入射光照射到光电器件上时，器件内产生的光生载流子的数目与入射的光子数目的比值。它是一个小于 1 的无量纲数。EQE(E) 的大小取决于三个因素：太阳电池材料的吸收系数、光生载流子被分离的效率和载流子的输运效率^[69]。

1. EQE (E) 的测量原理

EQE (E) 的测量原理如下：模拟光源发出的白光经单色仪分解成不同波长的单色光，单色光再经斩波器转变为脉冲光。这些不同波长的脉冲单色光照射到太阳电池样品上，样品便会产生脉冲光电流。之后，这些微弱的脉冲光电流信号被锁相放大器接收、放大。同时测量出标准太阳电池的脉冲光电流信号（标准电池 EQE 已知），然后将两个信号进行比较，便可计算出待测样品的 EQE 值。其计算公式为

$$\text{EQE}(E) = \frac{I_{\text{cell}} S_{\text{det}}}{I_{\text{det}} S_{\text{cell}}} \times \text{EQE}_{\text{det}}(E) \quad (6.69)$$

式中 S_{cell} 、 S_{det} ——分别为待测电池和标准电池的面积；

I_{cell} 、 I_{det} ——分别为待测电池和标准电池的电流。

当测得 I_{cell} 、 I_{det} 两组数据以后，结合标准探测器的外量子效率 $\text{EQE}_{\text{det}}(E)$ ，就可由上式计算得到待测电池的 EQE(E) 值^[23]。图 6.13 给出了 EQE 测量系统的结构示意图^[18, 24]。

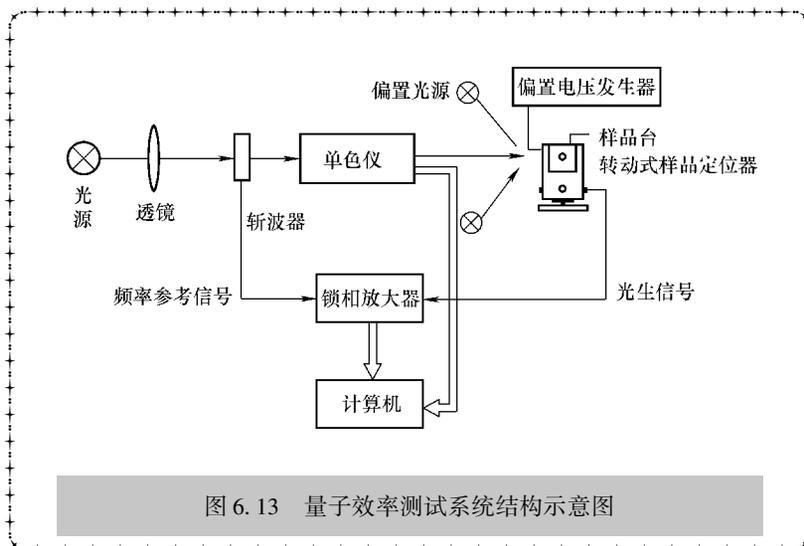
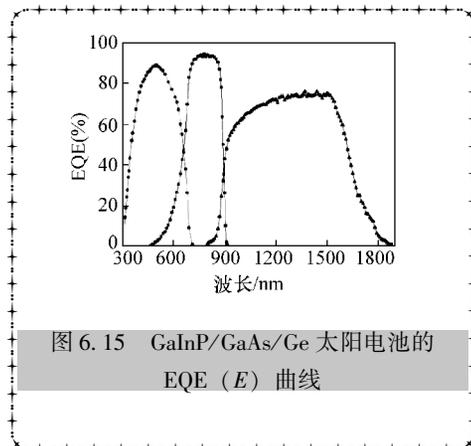
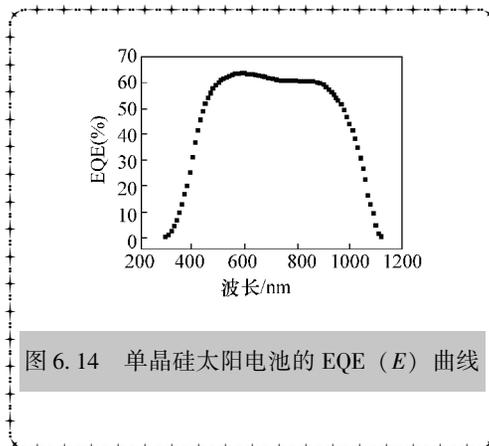


图 6.13 量子效率测试系统结构示意图

量子效率的测量结果不仅可以清楚地知道太阳电池的光谱响应分布,而且可以从 $EQE(E)$ 计算出电池真实的光生电流值,即真实的短路电流。把 $EQE(E)$ 测量所得的 J_{sc} 与光照下 $J-V$ 测量的 J_{sc} 相比较,可以验证 $J-V$ 测量的精确性。因而,国际上发表的太阳电池的高效率值都必须有 $EQE(E)$ 测量数据为证。

根据 $EQE(E)$ 测量结果计算太阳电池 J_{sc} 的方法如下:从参考文献中查出 AM1.5 或 AM0 光谱的光子数分布,与实验得到的各个波长的 $EQE(E)$ 值相乘,再对波长进行积分,便得到了被测量太阳电池的真实短路电流值^[25],如式(6.52)所示。

图 6.14 和图 6.15 所示为单晶硅和 GaInP/GaAs/Ge 三结太阳电池的外量子效率曲线。



2. 影响 $EQE(E)$ 的因素

太阳电池器件的参数对外量子效率有着非常重要的影响。图 6.16 所示为太阳电池中 p 型发射区、空间电荷区和 n 型基区各层对量子效率谱的贡献^[6-7]。由图可见,短波长的光子主要在发射区被吸收,长波长的光子主要被基区吸收,如果基区足够厚,则有利于光子的吸收;但是也不能太厚,否则会影响载流子的收集。图 6.17 所示为太阳电池不同发射区厚度对应量子效率谱的影响^[6-7]。由图可见,发射区越厚,太阳电池的 EQE 在 400~900nm 波长范围内均显著降低,这主要是因为发射区掺杂浓度相对较高,因而少子的扩散长度较短,一旦发射区厚度大于少子的扩散长度,反而不利于载流子的收集。

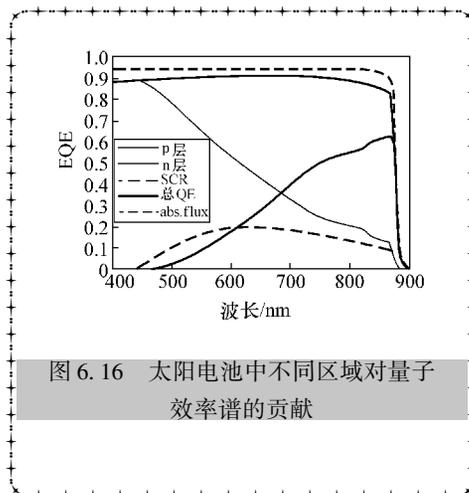


图 6.16 太阳能电池中不同区域对量子效率谱的贡献

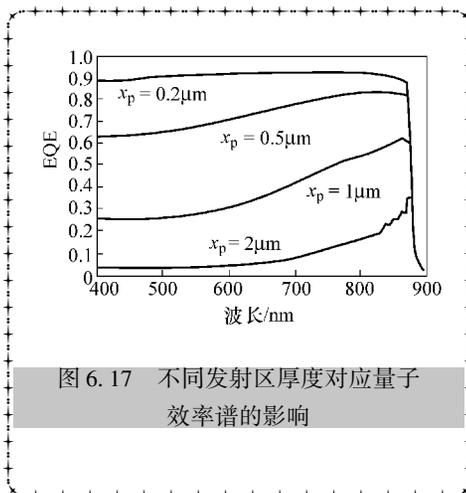


图 6.17 不同发射区厚度对应量子效率谱的影响

☆☆☆6.6 小结☆☆☆

当太阳光照射到具有 pn 结结构的太阳能电池上时，便会源源不断地产生电流，这就是太阳能电池的工作原理。那么，作为电流的载体：电子和空穴，它们具有怎样微观输运过程呢？本章分别从载流子输运和能带的角度定性分析了光电流 J_{ph} 和暗电流 J_{dark} ，明确了其物理图像。而后根据耗尽近似，对太阳能电池电中性区、空间电荷区的载流子浓度和电流进行了定量的讨论，进一步深化了对光电流 J_{ph} 和暗电流 J_{dark} 的理解，得到了太阳能电池净电流的表达式 $J = J_{sc} - J_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right)$ 。然后根据太阳能电池的实际特性分析了太阳能电池的等效电路图和寄生电阻对太阳能电池伏安特性曲线的影响，该部分内容对太阳能电池材料参数设计和器件工艺优化有着重要的指导意义。本章最后对太阳能电池伏安特性和外量子效率的测试原理和影响因素进行了细致的讨论。

习 题

1. 已知三个晶硅太阳能电池的并联电阻 $R_{SH1} = R_{SH2} = R_{SH3}$ ，串联电阻 $R_{S1} > R_{S2} > R_{S3}$ ，请定性画出这三个太阳能电池 $J-V$ 曲线的差别，并说明制作太阳能电池时，如何降低串联电阻进而优化太阳能电池的效率。
2. 已知三个晶硅太阳能电池的串联电阻 $R_{S1} = R_{S2} = R_{S3}$ ，并联电阻 $R_{SH1} > R_{SH2} > R_{SH3}$ ，请定性画出这三个太阳能电池 $J-V$ 曲线的差别，并说明并联电阻差别主要可能是由哪些因素引起的。
3. 根据太阳能电池电中性区和空间电荷区暗电流公式指出在晶硅、GaAs、非晶硅太阳能电池构成的 pn 结的暗电流主要是以哪个区域为主？为什么？

4. 结合材料的扩散长度和内建电势说说为什么晶硅体太阳电池发射区一般做成高掺杂结。
5. 试根据理想太阳电池的 $J-V$ 表达式, 推出太阳电池的最大输出功率表达式。
6. 试考虑一面积 2.5cm^2 的晶硅 pn 结太阳电池 (忽略耗尽区的暗电流)。若此太阳电池的掺杂浓度、扩散系数、少子寿命分别为 $N_A = 1 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、 $N_D = 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 、 $D_n = 9.3\text{cm}^2/\text{s}$ 、 $D_p = 2.5\text{cm}^2/\text{s}$ 、 $\tau_n = 10\mu\text{s}$ 、 $\tau_p = 2\text{ms}$ 、 $\epsilon_p = 11.8$, 已知 $I_{sc} = 120\text{mA}$, $k_B T = 0.0258\text{eV}$, 试计算
 - 1) 其内建电势的大小;
 - 2) 其短路电流密度和反向饱和电流大小;
 - 3) 其开路电压。

参考文献

- [1] 王长贵, 王斯成. 太阳能光伏发电实用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [2] 施敏, 伍国玉. 半导体器件物理 [M]. 耿莉, 张瑞智, 译. 西安: 西安交通大学出版社, 2008.
- [3] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋升. 半导体物理学 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2011.
- [4] 刘恩科, 等. 光电池及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [5] 熊绍珍, 朱美芳. 太阳能电池基础与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [6] Jenny Nelson. Physics of solar cells [M]. London, Imperial College Press, 2003.
- [7] Jenny Nelson. 太阳能电池物理 [M]. 高扬, 译. 上海: 上海交通大学出版社, 2011.
- [8] 格罗夫. 半导体器件物理与工艺 [M]. 齐建, 译. 北京: 科学出版社, 1976.
- [9] 戴松元. 薄膜太阳电池关键科学和技术 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2013.
- [10] 马丁·格林. 太阳电池工作原理、工艺和系统的应用 [M]. 李秀文, 谢鸿礼, 赵海滨, 等译. 北京: 电子工业出版社, 1987.
- [11] 杨德仁. 太阳电池材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [12] M Antonio, L Antonio. Next Generation Photovoltaics High Efficiency through Full Spectrum Utilization. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2002.
- [13] 于民. RTCVD 制备多晶硅薄膜太阳电池研究 [D]. 北京: 北京师范大学研究生院, 1999.
- [14] A Goetzberger, J Knobloch, et. al. Crystalline silicon solar cells [M]. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1998.
- [15] Y M Bai, J Wang, N F. chen, et al. Dipolar and Quadrupolar Modes of SiO_2/Au Nanoshells Enhanced Light Trapping for Thin Film Solar Cells. Chinese physics letter, 2011, 28 (8), 087306.
- [16] S Ashok, K P Pande. Photovoltaic measurements. Solar Cells, 985 (14): 61.
- [17] L Antonio, H Steven Handbook of Photovoltaic Science and Engineering [M]. New York: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [18] 刘磊. GaSb 基热光伏电池的制备及多结光电池热稳定性研究 [D]. 北京: 中国科学院半导体研究所, 2008.
- [19] 白一鸣. GaAs 基太阳电池及聚光器关键问题研究 [D]. 北京: 中国科学院半导体研究所, 2007.
- [20] Antonio Luque. Solar cell and optics for photovoltaic concentration [M]. IOP Publishing Ltd, England, 1989.



- [21] N H Karam, et . al. Recent developments in high - efficiency $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ dual - and triple - junction solar cell: steps to next - generation PV cell, *Solar Energy Material & Solar Cell*, 2001, 66: 453 - 466.
- [22] J J Wysocki, P Rappaport. Effect of temperature on photoltaic solar energy conversion, *J Appl Phys*, 1960, 31: 571 - 578.
- [23] 张辉, 刘建伟, 杨良, 等. 紫外可见光探测器光谱响应测试系统的研制 [J] . *激光与红外*, 2003, 33 (5): 371 - 373.
- [24] M Meusely, C Baur, G Letay, et. al. SpectralResponseMeasurements of Monolithic GaInP/Ga (In)As/Ge Triple - Junction Solar Cells: Measurement Artifacts and theirExplanation, *Prog. Photovolt; Res. Appl*, 2003, 11: 499 - 514.
- [25] 崔敏. 高倍聚光光伏单元的设计和其关键问题的研究 [D] . 北京: 中国科学院半导体研究所, 2009.

第7章 半导体结

根据前几章的介绍我们知道，太阳电池“光子进、电流出”的微观物理过程可以分为光子吸收、光生载流子的产生和分离、输运与收集四个微观物理过程。显然，对于无机半导体太阳电池，pn结内建电场是载流子分离的内部驱动力；而太阳电池与金属电极的接触电阻，对载流子进入外电路形成外部的驱动力。为了提高载流子被外电路收集的效率，必须对电极材料与太阳电池材料的接触形式进行特殊的设计。因此，与p型半导体接触的正电极必须对空穴的电阻要低，而对电子的电阻要高；反之，与n型半导体接触的负电极对电子的电阻要低，而对空穴的电阻要高，以达到对光生载流子的最高收集率。本章主要对金属—半导体接触形成的欧姆接触、肖特基势垒及其整流特性进行重点介绍，并对半导体—半导体结、体异质结等进行简要的介绍。

☆☆☆7.1 载流子分离的内部驱动力☆☆☆

光照条件下，大量电子从基态 E_v 跃迁至激发态 E_c ，并形成稳定的分布，最终达到准热平衡状态。此时，导带化学势 μ_c （相当于电子费米能级 E_F^n ）上升，价带化学势 μ_v （相当于空穴费米能级 E_F^p ）下降，形成化学势差 $\Delta\mu$ ，有

$$\Delta\mu = E_F^n - E_F^p \quad (7.1)$$

由 3.7 节可知，半导体中准费米能级的梯度 ∇E_F^n 、 ∇E_F^p 会产生电流 J ，即

$$J = J_e + J_h = \mu_e n \nabla E_F^n + \mu_h p \nabla E_F^p \quad (7.2)$$

电子电流 J_e 和空穴电流 J_h 可以表述为扩散电流 J_{diff} 和漂移电流 J_{drift} 的形式，即

$$J_{\text{diff}} = q(D_e \nabla n - D_h \nabla p) \quad (7.3)$$

$$J_{\text{drift}} = q(\mu_e n + \mu_h p) F \quad (7.4)$$

由 3.7 节讨论可知，对于均匀掺杂的各向同性半导体而言，扩散电流 J_{diff} 可以忽略不计^[1]，所以载流子分离的驱动力主要是由内建电场引起的漂移电流 J_{drift} 。

☆☆☆7.2 金属—半导体接触☆☆☆

为了提高载流子被外电路收集的效率，需要对与p型和n型半导体接触的正、负电极材料进行设计。金属—半导体接触可以分为欧姆接触和肖特基接触^[2]。

★7.2.1 欧姆接触

欧姆接触定义为相对于半导体器件总电阻而言，其接触电阻可以忽略的金属半导体接触^[3]。欧姆接触不会在金属和半导体接触点产生明显的附加阻抗，也不会

使半导体材料内部的平衡载流子浓度发生显著的变化。也就是说，这种接触使得接触点的电压降远小于样品或器件本身的压降。所以，欧姆接触所形成的电流是电压的线性函数。一般而言，金属电极与半导体器件只有形成欧姆接触，才能使金属电极更好地输入或输出电流。对太阳电池亦不例外，当半导体太阳电池材料确定时，只需选择具有合适功函数的金属材料即可形成欧姆接触。图 7.1 所示为欧姆接触的 $I-V$ 曲线。

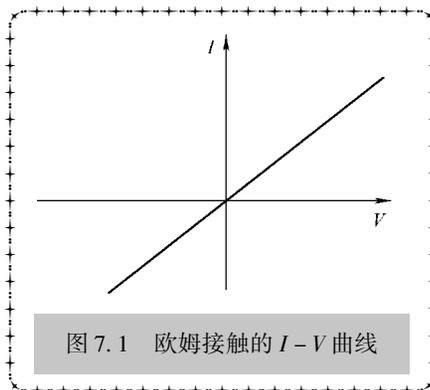


图 7.1 欧姆接触的 $I-V$ 曲线

对于理想的半导体材料，假设 Φ_m 是金属的功函数， Φ_n 是 n 型半导体的功函数， Φ_p 是 p 型半导体的功函数。不考虑表面态的影响，n 型半导体与具有更小功函数的金属（即功函数满足 $\Phi_m < \Phi_n$ ），或 p 型半导体与具有更大功函数的金属（即功函数满足 $\Phi_m > \Phi_p$ ），可以形成欧姆接触。其物理图像为：当功函数不同的两种材料相互接触时，电子会从低功函（高费米能级）一边流向高功函（低费米能级）另一边，直到费米能级相统一^[4]。从而，低功函的材料将带有少量正电荷，而高功函材料则会带有少量负电荷，在其界面形成由低功函的材料指向高功函材料的内建电场。

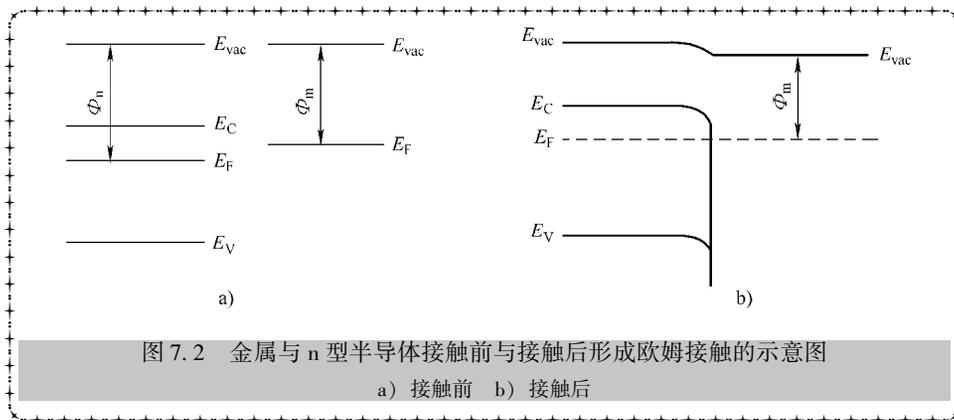


图 7.2 金属与 n 型半导体接触前与接触后形成欧姆接触的示意图

a) 接触前 b) 接触后

以 n 型半导体材料与金属接触为例，当 $\Phi_m < \Phi_n$ 时，电子会从金属流向半导体，从而使半导体表面带有少量负电荷，导带底能级向下弯曲；而金属表面带有少量正电荷，形成由金属指向半导体的内建电场，该电场有利于 n 型半导体内电子的输出。直到费米能级统一，才达到热平衡状态^[5]。因此，n 型半导体与具有更小功函数 $\Phi_m < \Phi_n$ 的金属易形成欧姆接触，有利于导出半导体的电流。图 7.2 绘出了金属与 n 型半导体接触形成欧姆接触前后的示意图。

同样地，当 p 型半导体与具有更大功函数 $\Phi_m > \Phi_p$ 的金属接触时，电子从半

导体流向金属，从而使半导体表面带有少量正电荷，导带底部向上弯曲；而金属表面带有少量负电荷，形成由半导体指向金属的内建电场，该电场有利于半导体内多子空穴的输出。直到费米能级统一，才达到热平衡状态。因此，p 型半导体与具有更大功函数 $\Phi_m > \Phi_p$ 的金属，可以形成欧姆接触，有利于导出半导体的电流。图 7.3 绘出了金属与 p 型半导体接触前与接触后形成欧姆接触前后的示意图。

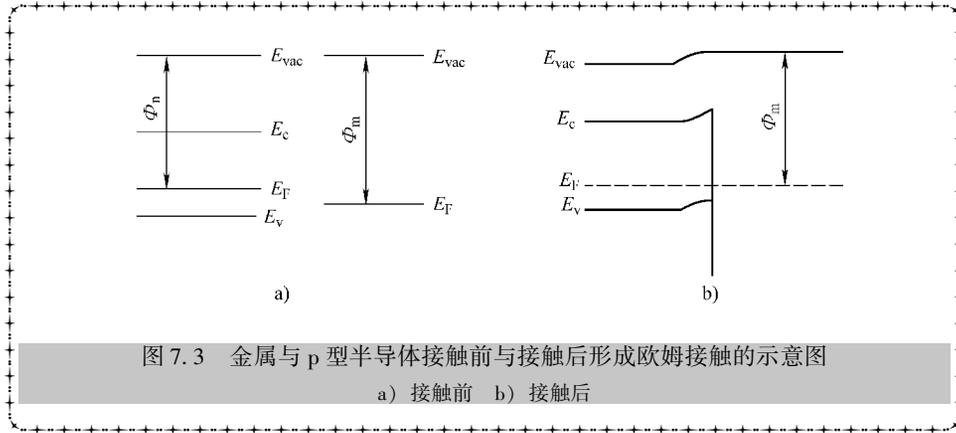


图 7.3 金属与 p 型半导体接触前与接触后形成欧姆接触的示意图
a) 接触前 b) 接触后

在外加正向电压 $V > 0$ 或者外加反向电压的情况下，欧姆接触的伏安特性是线性的，不具备整流特性，也不具备光伏效应。

然而对于实际材料而言，如 Si、Ge 和 GaAs 这些重要的太阳能电池材料，一般都具有很高的表面态，无论 n 型还是 p 型材料与金属都很难形成理想的欧姆基础，都存在接触电势。在实际生产中，常常利用高掺杂在半导体上制备欧姆接触。也就是说，当金属与半导体接触时，接触层半导体掺杂浓度很高，则接触势垒区变得很薄，电子可以通过隧道效应产生很大的隧道电流，从而形成接近理想的欧姆接触。这就是 GaAs 材料常常存在高掺杂的帽子层来与金属电极形成欧姆接触的原因。

对于一些常见的太阳能电池材料而言，已经研究出制作欧姆接触的各种工艺。表 7.1 所示为常见太阳能电池材料接触材料的汇总。

表 7.1 常见太阳能电池材料接触材料的汇总

半导体	金属
n - Ge	Ag - Al - Sb, Al, Au, Pb - Sn, Al - Au - P, Bi, Sn
p - Ge	Ag, Al, Au, Cu, Ga, Ga - In, In, Au - In, Al - Pb, Ni, Pt, Sn
n - Si	Ag, Al, Sb, Al - Au, Ni, Sn, In, Ge - Sn, Al - Sb, Ti, TiN
p - Si	Ag, Al, Al - Au, Cu, Ni, Pt, Sn, In, Pb, Ga, Ge, Ti, TiN
n - GaAs	Au _{0.88} Ge _{0.12} Ni, Ag - Sn, Au - Sn, In - Sn
p - GaAs	Au _{0.84} Zn _{0.16} , Ag - In - Zn, Ag - Zn
n - AlGaAs	Au - Ge - Ni

(续)

半导体	金属
p - AlGaAs	Au - Zn
n - InGaAs	Au - Ge, Ni
p - InGaAs	Au - Zn, Ni
n - InP	Au - Ge, In, Ni, Sn
n - CdTe	In
p - CdTe	Au, In - Ni, Pt, Rh
n - CdS	Ag, Al, Au, Au - In, Ga, In, Ga - In

★7.2.2 肖特基接触

肖特基接触是指金属和中、低掺杂的半导体材料相接触的时候，在界面处半导体的表面形成多子的势垒，即形成肖特基势垒，势垒的存在会导致大的界面电阻^[1]。肖特基势垒就如同pn结二极管一样具有整流特性。当n型半导体与具有更大功函数 $\Phi_m > \Phi_n$ 的金属，或p型半导体与具有更小功函数 $\Phi_m < \Phi_p$ 的金属接触，可以形成肖特基接触。

1. n型半导体与金属接触形成肖特基势垒

当n型半导体与具有更大功函数 $\Phi_m > \Phi_n$ 的金属接触时，一部分电子从n型半导体流向金属流动，在n型半导体界面一侧带有少量正电荷，导带底部向上弯曲；而在界面的金属一侧带有少量负电荷，形成由半导体指向金属的内建电场，该电场不利于半导体内电子的输出。直到费米能级统一，才达到热平衡状态。因此，n型半导体与具有更大功函数 $\Phi_m > \Phi_n$ 的金属时，会形成肖特基势垒^[3]。

当n型半导体与具有更大功函数 $\Phi_m > \Phi_n$ 的金属接触形成肖特基接触时，肖特基势垒为

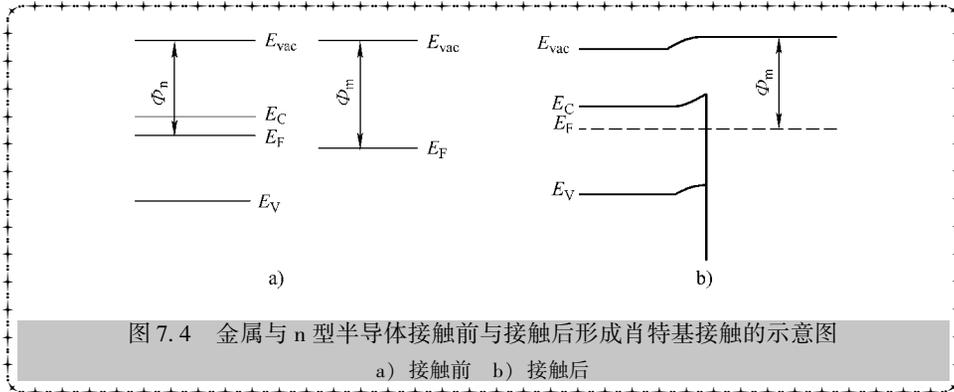
$$\Delta\Phi = \Phi_m - \Phi_n \quad (7.5)$$

由于金属储存电荷的能力也比半导体差得多，几乎所有的电势能差都被分配在界面的n型半导体一侧，即空间电荷区主要分配在了n型半导体一侧，而金属一侧的空间电荷区很小。在远离肖特基接触界面的区域，同样可由耗尽近似得到电中性区。在电中性区，n型半导体的载流子浓度 n_0 、 p_0 仍然处在热平衡状态。图7.4所示为金属与n型半导体接触形成肖特基势垒前后能带示意图。

2. p型半导体与金属接触形成肖特基势垒

当p型半导体与具有更小功函数 $\Phi_m < \Phi_p$ 的金属接触时，一部分电子从金属流向p型半导体流动，在p型半导体界面一侧带有少量负电荷，导带底部向下弯曲；而在金属一侧的界面带有少量正电荷，形成由金属指向半导体的内建电场，该电场不利于半导体内空穴的输出。直到费米能级统一，才达到热平衡状态。因此，

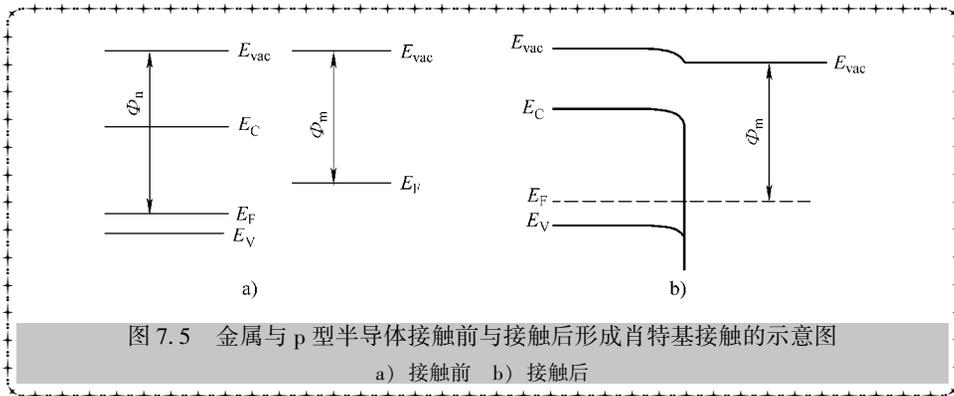
p 型半导体与具有更小功函数 $\Phi_m < \Phi_p$ 的金属接触时，会形成肖特基势垒。



当 p 型半导体与具有更小功函数 $\Phi_m < \Phi_p$ 的金属接触形成肖特基接触时，肖特基势垒为

$$\Delta\Phi = \Phi_p - \Phi_m \quad (7.6)$$

由于金属储存电荷的能力也比半导体差得多，几乎所有的电势能差都被分配在界面的 p 型半导体一侧，即空间电荷区主要分配在了 p 型半导体一侧，而金属一侧的空间电荷区很小。在远离肖特基接触界面的区域，同样可由耗尽近似得到电中性区。在电中性区，p 型半导体的载流子浓度 n_0 、 p_0 仍然处在热平衡状态。图 7.5 绘出了金属与 p 型半导体接触形成肖特基势垒前后的示意图。



3. 肖特基接触的整流特性

在黑暗中，通过外加电压的变化，可以得到肖特基接触的伏安特性。伏安特性类似于 pn 结，具有整流作用。

对肖特基接触施加正向偏压 $V > 0$ （将电源的正极和金属连接，将电源的负极和 n 型半导体连接）。同样，由于电中性载流子浓度很高，而空间电荷区载流子浓度很小，所以外加电压主要施加在空间电荷区。正向偏压所形成的电场与内建电场



方向相反, 此时 $J_{\text{diff}} > J_{\text{drift}}$ 。由于是多子的扩散, 所以形成较大的正向电流 $J_F > 0$, 并且随着外加电压的增大, 正向电流呈指数形式变化。

反之, 如果给肖特基接触施加反向偏压 $V < 0$, 反向偏压所形成的电场与内建电场方向相同, 此时 $J_{\text{drift}} > J_{\text{diff}}$ 。由于是少子的漂移, 所以形成较小的反向电流 J_R 。综上, 肖特基接触同 pn 结二极管一样具有整流特性^[2]。

4. 肖特基接触的光伏效应

在光照下, n 型半导体与金属接触所形成的肖特基结会产生光生载流子, 内建电场 F 将驱动电子流向 n 型一侧, 驱动空穴流向金属一侧, 实现载流子的分离。因此, n 型半导体与金属形成的肖特基接触同太阳电池 pn 结一样, 具有光伏效应。肖特基接触中, 电子从金属到 n 型半导体运动具有更低的电阻, 而空穴从 n 型半导体到金属具有更低的电阻。利用 pn 结的整流特性的分析理论同样可分析肖特基势垒的整流特性。

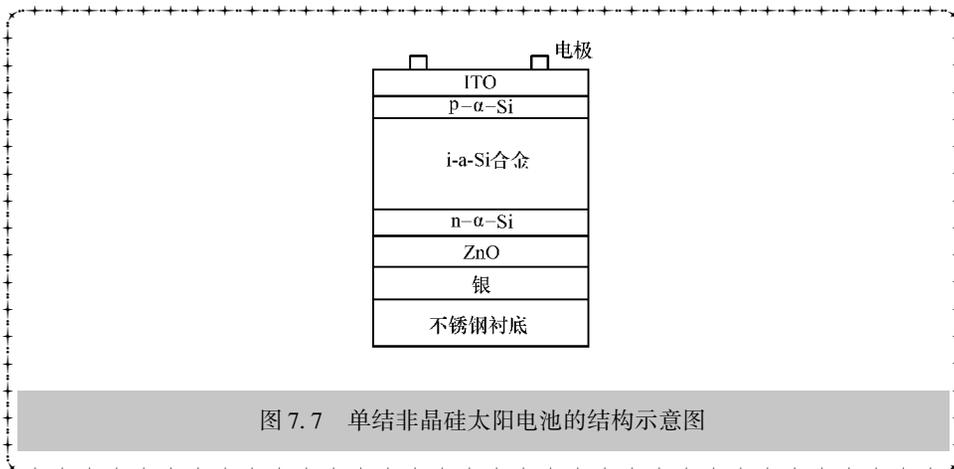
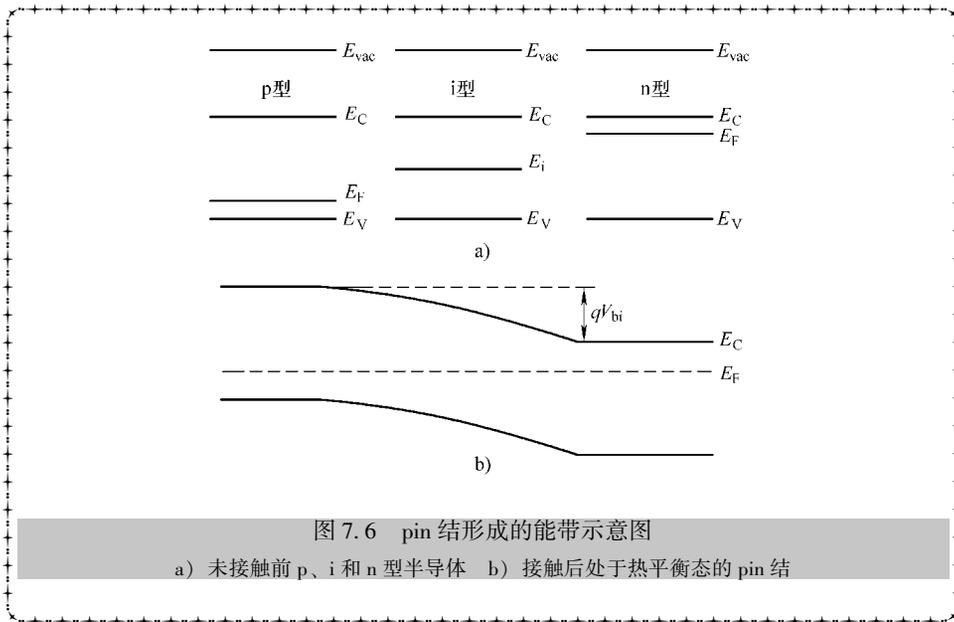
同样, 在光照条件下, p 型半导体与金属接触所形成的肖特基结也会产生光生载流子, 内建电场 F 将驱动空穴流向 p 型一侧, 驱动电子流向金属一侧, 实现载流子的分离。因此, p 型半导体与肖特基接触同太阳电池 pn 结一样, 具有光伏效应。肖特基接触中, 空穴从金属到 p 型半导体运动具有更低的电阻, 而电子从 p 型半导体到金属具有更低的电阻。利用 pn 结的整流特性的分析理论同样可分析肖特基势垒的整流特性^[1]。

☆☆☆7.3 pin 结☆☆☆

除 pn 结和肖特基结之外, 半导体接触还有另外一种重要的结——pin 结, 它是在 p 型半导体与 n 型半导体之间, 加上一层的本征层 (i 型层) 而构成的一种特殊形式的 pn 结^[6-7]。pin 结在微波两端器件、功率器件和太阳电池领域都有着重要的应用。

非晶硅薄膜太阳电池通常采用的是 pin 结构^[8-11], 而不是 pn 结。为什么非晶硅采用 pin 结而非常用的 pn 结呢? 众所周知, 非晶硅的原子排布属于短程有序、长程无序的结构, 且由于非晶硅中的悬挂键、弱键和光致亚稳态的缺陷影响了非晶硅中材料的输运特性, 致使非晶硅材料中的少子寿命和少子扩散长度都很短, 载流子复合严重, 极大地降低了光生电流 J_{ph} , 特别是掺杂, 更加剧了载流子的复合。相比而言, 未掺杂的 i 型层的少子寿命和少子扩散长度比掺杂的 p 型或 n 型层更长。因此, 一般采用 pin 结构, 使内建电场横跨整个本征层 i 层, 利用 i 层材料作为主要的吸收层, 产生光生载流子, 并使光生载流子在内建电场作用下分离, 从而形成较大的光生电流和电压。因此, pin 结构很好地解决了光生载流子由于扩散长度的限制而很快复合的缺点, 使非晶硅太阳电池具有较高的光电转换效率。

在 pin 结构太阳能电池的设计中，i 层的厚度至关重要。为了增加光电转换效率，一般尽量增加光敏区 i 层的厚度；但是，非晶硅中载流子的迁移率很低，需要有足够电场强度的内建电场将光生载流子输送到电极，又要尽可能薄化本征 i 层的厚度。此外，很薄的厚度又会增加太阳能电池的串联电阻 R_S ，同时未掺杂的 i 型层的导电性比 p 型和 n 型层低。所以，通过综合优化，目前 pin 结构的非晶硅薄膜太阳能电池的 i 层厚度设计在 500nm 左右，而 p、n 层的厚度需要尽量薄，一般限制在数十 nm 的量级^[12-14]。图 7.6 所示为 pin 结形成的能带示意图。图 7.7 所示为单结非晶硅太阳能电池的结构示意图。



☆☆☆7.4 同质结与异质结☆☆☆

★7.4.1 同质结

pn 结的两边是用同一种材料做成的，称为同质结。pp⁺ 结和 nn⁺ 结都是同型同质结。

在晶体硅太阳能电池的制备中，若在常规 n⁺p 型电池的背面增加一 p⁺，构造一个背面高低结 pp⁺，即形成背表面场，它对提高电池的开路电压、n⁺p 结的收集效率，降低电池暗电流和背表面复合速度以及制作良好的欧姆接触均有很好的作用。

具有背表面场结构的太阳电池一般是在 pn 同质结电池的背面用扩散法或合金法制备一层与基区导电类型相同的重掺杂区，然后再在重掺杂区上面制作金属电极^[15]。由于重掺杂的 p⁺ 区和轻掺杂的 p 区之间载流子的浓度差，就形成了由 p 区指向 p⁺ 区的内建电场，这是一个阻止 p 区的电子向 p⁺ 区运动的势垒。平衡时 n⁺pp⁺ 结构的电池能带图如图 7.8 所示。

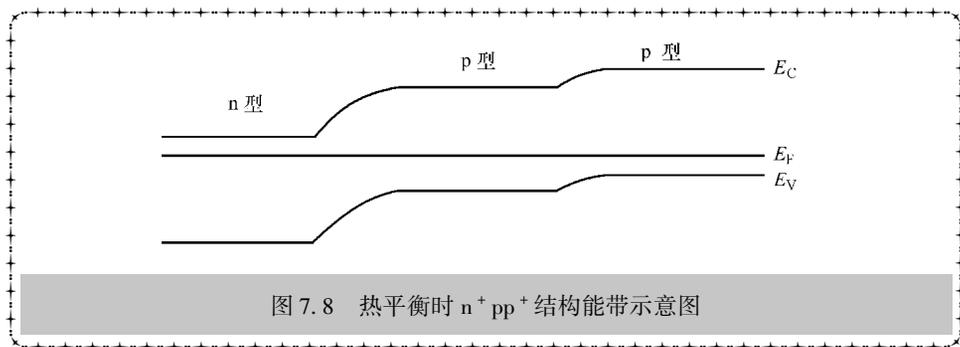


图 7.8 热平衡时 n⁺pp⁺ 结构能带示意图

★7.4.2 异质结

所谓异质结，是指结的两边用不同种材料制成。根据结两边材料的导电类型进行分类，异质结又分为①反型异质结，如 nP 结、pN 结，是指由导电类型相反的不同半导体材料所形成的异质结；②同型异质结，如 nN 结、pP 结，是指由导电类型相同的两种不同半导体材料所形成的异质结。注意，此时大写字母表示材料具有较宽的带隙，且一般都将禁带宽度较小的半导体材料写在前面。但是不管哪种类型的异质结，形成异质结的两种材料的晶格常数必须匹配才能达到很好的效果。图 7.9 所示为半导体常用材料带隙与晶格常数图。由图可见，Ge 与 GaAs 晶格匹配良好，由 n 型 Ge 与 n 型 GaAs 所形成的结即为同型异质结，记为 (n)Ge - (n)GaAs；由 n 型 Ge 与 p 型 GaAs 接触所形成的结即为反型异质结，记为 (n)Ge - (p)GaAs。

AlGaAs 与 GaAs 晶格匹配良好, 如果由 p 型 AlGaAs 与 p 型 GaAs 形成异质结, 则记为 (p)AlGaAs - (p)GaAs; 由 n 型 AlGaAs 与 p 型 GaAs 形成异质结, 则记为 (n)AlGaAs - (p)GaAs^[2]。

在众多半导体微电子、光电子器件中, 异质结有着许多独特的作用, 如具有更高的注入效率、增强载流子的收集等。在研究异质结的特性时, 异质结的能带图起到了非常重要的作用。

由于异质结中材料带隙不同, 会出现能带的不连续。如果 pN 型异质结中 p 型半导体材料的带隙比 N 型半导体材料的带隙窄, 会在异质结界面价带顶部形成空穴的低阻抗路径, 增强空穴的运输; 相应地, 在异质结界面导带底部形成电子的势垒, 削弱电子的运输。这样必然导致载流子在异质结界面复合加剧。

同样, 如果 nP 型异质结中 n 型半导体材料的带隙比 P 型半导体材料的带隙窄, 会在异质结界面导带底部形成电子的低阻抗路径, 增强电子的运输; 相应地, 在异质结界面价带顶部形成空穴的势垒, 削弱空穴的运输。这样必然导致载流子在异质结界面复合加剧。图 7.10 所示为 pN 和 nP 型异质结能带结构示意图。

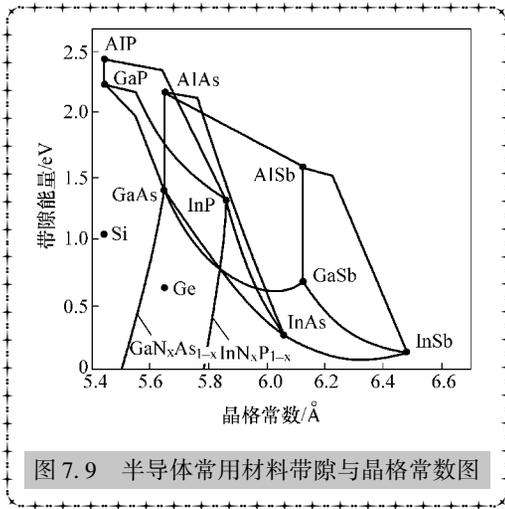


图 7.9 半导体常用材料带隙与晶格常数图

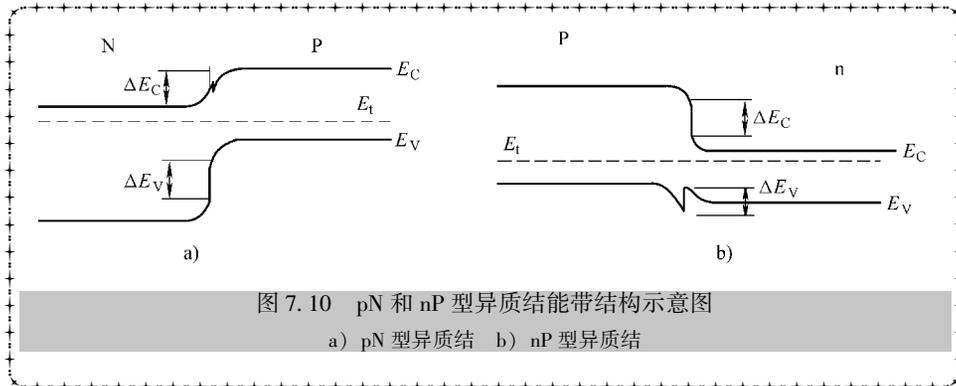


图 7.10 pN 和 nP 型异质结能带结构示意图

a) pN 型异质结 b) nP 型异质结

在砷化镓太阳电池的制备中, 若在常规 np 型电池的前表面制备一层宽带隙重掺杂 (n^+) 的窗口层, 构成一个前表面高低结 n^+n , 它对降低表面复合速度以及改善电池对短波长光子的吸收均有很好的作用^[17]。图 7.11 所示为具有 AlGaAs 窗口层结构的 GaAs 太阳电池能带结构示意图。

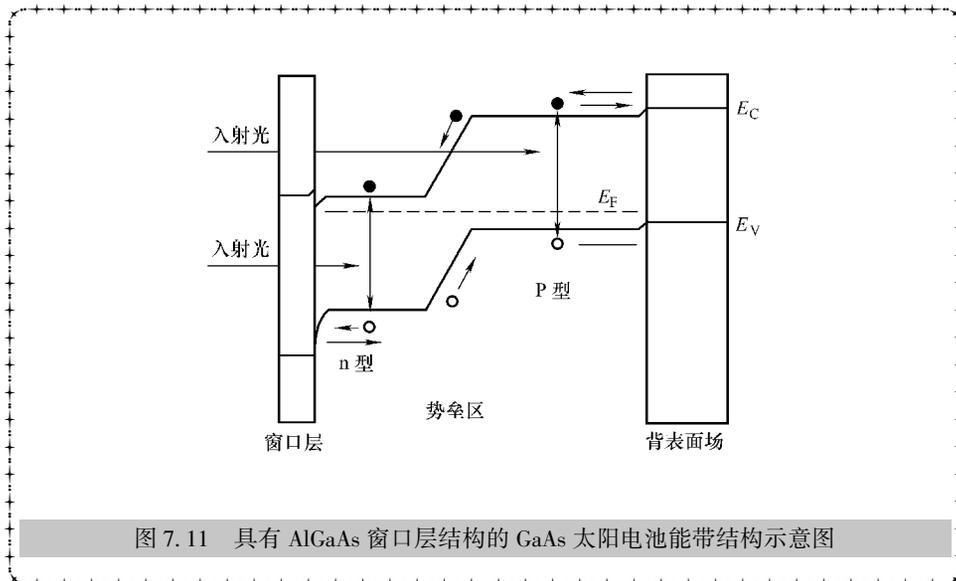


图 7.11 具有 AlGaAs 窗口层结构的 GaAs 太阳电池能带结构示意图

☆☆☆7.5 体异质结☆☆☆

体异质结是指两种不同的半导体混合形成的存在于整个结构体内的一种异质结构，常用于有机太阳电池和染料敏化太阳电池中。对于有机太阳电池，体异质结由施主材料和受主材料混合而成，施主材料倾向于给出电子，共轭聚合物是典型的施主材料；受主材料倾向于接受电子，富勒烯是典型的受主材料^[17]。

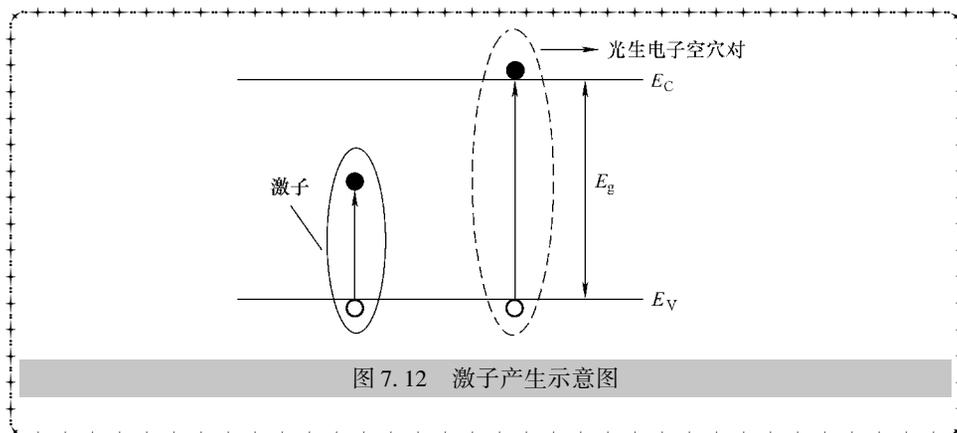
★7.5.1 有机太阳电池

有机太阳电池的研究始于 1959 年，但当时效率仅为 0.1%^[17]。1986 年，由邓青云报道的以酞菁衍生物作为 p 型半导体，四羧基芘衍生物作为 n 型半导体的双层结构的有机太阳电池取得重大突破，效率达到 1%^[18]。经过数十年的发展，有机太阳电池的研究取得了长足的进展，目前实验室转换效率已突破 10%^[6]。该类太阳电池的优点是：成本低、质量轻、材料来源广泛、制备工艺简单、可制备在柔性衬底上、始于大面积生产、材料的光及电学特性可调整；缺点是效率较低、寿命较短^[19]。有机太阳电池受光照产生的不是电子—空穴对，而是激子。因此，在讲述有机太阳电池工作原理前，必须介绍一下激子的概念。

1. 激子

在前几章中一直强调，在光照条件下，一个电子从价带被激发到导带上去，则在价带内产生一个空穴，从而形成一个光生电子—空穴对。如果光子的能量 $E < E_g$ ，也可以帮助一些价带电子离开价带，但是不足以到达导带，此时电子和空穴

之间存在库仑束缚力，即电子和空穴一起运动。因此，将这种电子和空穴之间通过库仑力的束缚态称为激子。激子在晶体中产生后，并不停留在该处，而是在整个晶体中运动。但是由于激子是电中性的，不会形成电流^[1]。图 7.12 所示为激子产生示意图。



激子的结合能是激子中电子能级和导带底 E_C 的能量差。当激子得到相当于其结合能的能量，就可以实现分离，电子进入导带形成导带电子。激子可以分为瓦尼尔—莫特激子和弗仑克尔激子。晶体硅中，存在瓦尼尔—莫特激子，激子之间的库仑束缚较弱，只有数十 meV。瓦尼尔—莫特激子很容易通过热激发分离成电子和空穴对。有机太阳能电池中，存在弗仑克尔激子，库仑作用较强，能达到 0.4eV ^[4]。激子常常通过两种形式复合，其一是通过热激发分离成导带电子和空穴，其二是激子的电子和空穴自身的复合，发射光子，有时也会伴随着发射声子。

2. 有机太阳能电池工作原理

当光透过 ITO 电极照射到活性层上，活性层中的共轭聚合物给体吸收光子产生激子，激子迁移转移到聚合物给体/受体界面，在那里，激子中的电子转移给电子受体的 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 能级，空穴保留在聚合物给体的 HOMO (highest occupied molecular orbital) 能级上，从而实现光生电荷分离。然后在电池内部势场（其大小正比于正负电极的功函数之差，反比于器件活性层的厚度）的作用下，被分离的空穴沿着共轭聚合物给体形成的通道传输到正极上，而电子则沿着受体形成的通道传输到负极。空穴和电子分别被相应的正极和负极收集后形成光电流和光电压。综上，有机太阳能电池工作原理可以分为：①激子的产生；②激子扩散；③激子分离；④载流子输运；⑤载流子收集。图 7.13 所示为有机太阳能电池工作原理示意图^[6]。

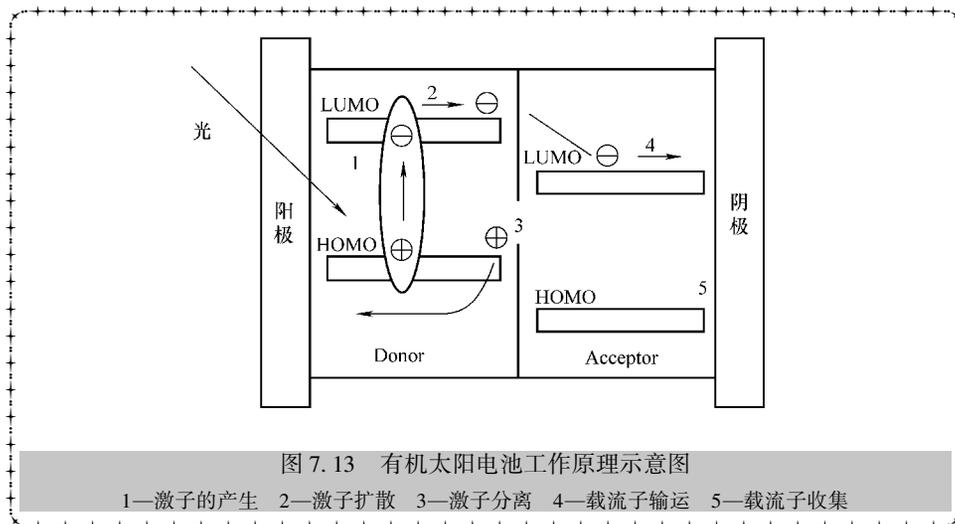


图 7.13 有机太阳电池工作原理示意图

1—激子的产生 2—激子扩散 3—激子分离 4—载流子运输 5—载流子收集

★7.5.2 染料敏化太阳电池

染料敏化太阳电池 (dye-sensitized solar cell, DSSC) 全称染料敏化纳米薄膜太阳电池, 是基于自然界中的光合作用原理而发明的。染料敏化太阳电池由瑞士的 Gratzel 教授领导的研究小组首次提出^[20], 近年得以快速发展的一种新型太阳电池。其主要优势是: 原材料丰富、成本低、工艺技术相对简单, 同时所有原材料和生产工艺都是无毒、无污染的, 部分材料可以得到充分的回收^[21]。在介绍染料敏化太阳电池工作原理前, 先简单介绍一下半导体和电解质的接触。

1. 半导体—电解质接触

与肖特基接触类似, 半导体—电解质接触也是一种重要的异质结, 光化学电池器件的基本结构便是半导体—电解质结^[22]。在这种异质结构中, 电解质一般含有可以在氧化态 (oxidation state) 和还原态 (reduction state) 之间变换的离子, 形成氧化还原对。例如, I^3^- 和 I^- 可以形成氧化还原对, 作为氧化态的 I^3^- 和作为还原态的 I^- 之间也可以像半导体材料中的价带电子受激跃迁至导带一样产生电子。电介质中氧化还原电势 (E_{ro} , eV) 也具有相当于费米能级的物理意义, 它在热平衡状态时是常数。类似地, 电解质的功函数 (Φ_e , eV) 被定义为

$$\Phi_e = E_{vac} - E_{ro} \quad (7.7)$$

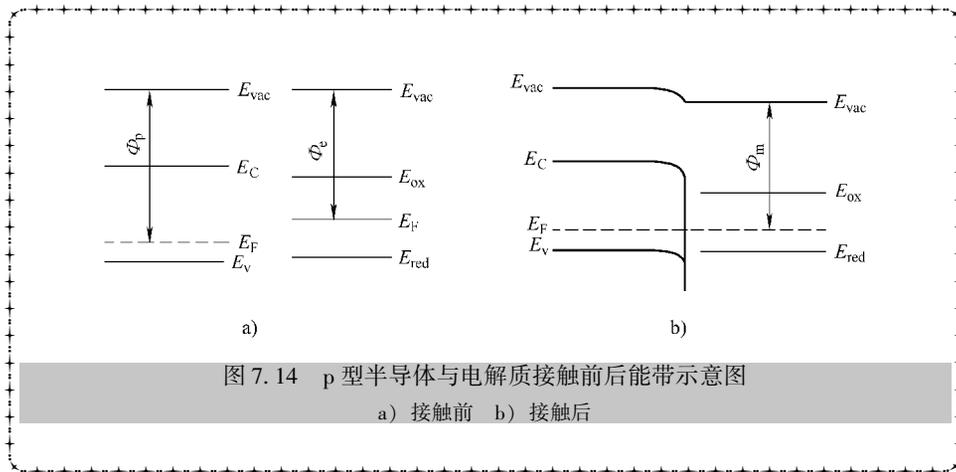
若氧化态相对浓度为 RC_{-ox} (%), 还原态相对浓度为 RC_{-red} (%), 电解质的净电荷量由 RC_{-ox} 和 RC_{-red} 共同决定, 则式 (7.7) 可以表示为

$$\Phi_e = E_{ro}^0 + \Phi_{ref} - k_B T \ln \left(\frac{RC_{-red}}{RC_{-ox}} \right) \quad (7.8)$$

式中 Φ_{ref} ——参考功函数, 一般是氢原子的氧化还原电势;

E_{ro}^0 ——电解质相对于 Φ_{ref} 的标准氧化还原电势。

半导体—电解质接触的特性与金属—半导体接触一样，有赖于半导体功函数 (Φ_p 或 Φ_n) 和电解质功函数 Φ_e 的大小。如果 $\Phi_e < \Phi_p$ ，电子从费米能级高的电解质向 p 型半导体扩散，直到 p 型半导体的费米能级 E_F 和电解质的氧化还原电势 E_{redox} 相等。在其界面，形成了空间电荷区，其中半导体一侧积累了负电荷，电解质一侧积累了正电荷，从而形成由电解质指向半导体的内建电场；该内建电场又将空穴由 p 型半导体一侧输出。同样，若 $\Phi_e > \Phi_n$ ，电子从费米能级 E_F 更高的 n 型半导体向电解质扩散，直到费米能级 E_F 和氧化还原电势 E_{redox} 相等。在空间电荷区的电解质一侧，累积了负电荷，在 n 型半导体一侧，累积了正电荷；由 n 型半导体指向电解质的内建电场 F 有利于将电子从 n 型半导体一侧输出^[4]。因此，半导体—电解质接触的特性同肖特基接触一样也具有光伏特性。图 7.14 所示为 p 型半导体与电解质接触前后的能带示意图。



2. 染料敏化太阳能电池的工作原理

染料敏化太阳能电池器件的基本结构属于半导体—电解质接触。这种电池以廉价的 TiO_2 纳米多孔膜作为半导体电极，以 Ru 及 Os 等有机金属化合物作为光敏化染料，选用适当的氧化—还原电解质作为介质，组装成染料敏化 TiO_2 纳米晶太阳能电池（简称 DSSC 电池）。它主要由以下几部分组成：透明导电玻璃、纳米多孔 TiO_2 膜、染料光敏化剂、电解质和对电极^[6]。

DSSC 的工作原理：染料吸收光子后发生电子跃迁，光生电子快速注入半导体的导带并经过集流体进入外电路而流向对电极。失去电子的染料分子成为正离子，被还原态的电解质还原再生。还原态的电解质本身被氧化，扩散到对电极，与外电路流入的电子复合并被还原，这样就完成了一个循环。光能被直接转换成了电能，而电池内部并没有发生净的化学变化。图 7.15 给出了染料敏化太阳能电池工作原理示意图。

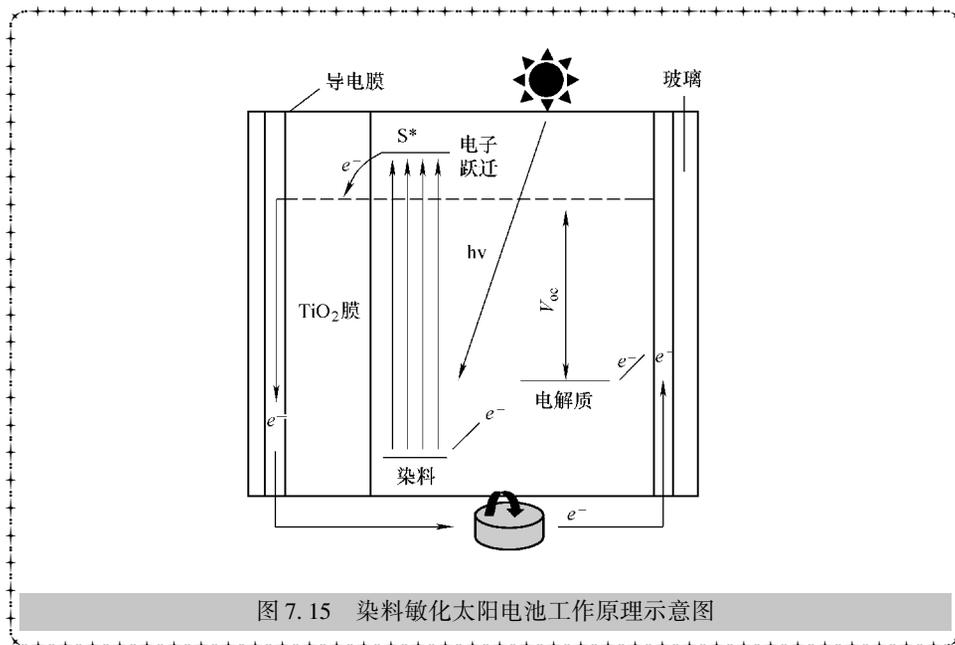


图 7.15 染料敏化太阳电池工作原理示意图

☆☆☆7.6 表面态与界面态☆☆☆

在前几章及本章所涉及的各种半导体结，如 pn 结、欧姆接触、肖特基结、pin 结、同质结、异质结、体异质结、半导体—电解质接触中，一直强调所需半导体的界面是理想的，没有缺陷态。实际上，晶体的表面或半导体结的界面，都会发生原子周期排布的中断，使得表面或界面存在缺陷态或杂质，这些缺陷态也影响了晶体的周期势场，从而在禁带中产生附加能级，这些发生在晶体表面的能级称为表面能级。若这样的能级发生在半导体结的界面，则称为界面能级。这些能级对器件的技术参数和稳定性会产生很大的影响。所以，了解晶体的表面和界面，对于改善器件性能，提高器件稳定性有着重要的意义。

★7.6.1 表面态

表面能级，又称为达姆能级，是指由于固体与真空之间的分界面不具有体内周期性的原子层，使得势场的周期性受到破坏时，在禁带中产生的附加能级^[41]。这些附加能级上的电子将定域在表面层中，并沿着与表面垂直的方向向体内指数衰减。这些附加的电子能态就是表面态。表面态可以作为复合中心，缩短载流子的寿命，同时表面电荷可以引起器件的表面漏电。在实际晶体表面上往往存在着微氧化膜或附着其他分子和原子，这使表面情况变得更加复杂而难以弄清。因此这里先就理想情形，即晶体表面不附着任何其他分子或氧化膜的情形进行讨论。

达姆曾计算了一维半无限克龙尼克—潘纳模型情形，证明在一定条件下，每个表面原子在禁带中对应一个表面能级。上述结论可推广到三维情形，可以证明，在三维晶体中，仍是每个表面原子对应禁带中一个表面能级，这些表面能级组成表面能带。因单位面积上的原子数约为 10^{15} cm^{-2} ，故单位表面积上的表面态数也具有相同的数量级。表面态的概念还可以从化学键方面来说明。以硅晶体为例，因晶格的表面处突然终止，在表面的最外层的每个硅原子将有一个未配对的电子，即有一个未饱和的键，如图 7.16 所示。这个键称为悬挂键，与之对应的电子能态就是表面态。因每平方厘米表面有约 10^{15} 个原子，故相应的悬挂键数亦应为约 10^{15} 个。

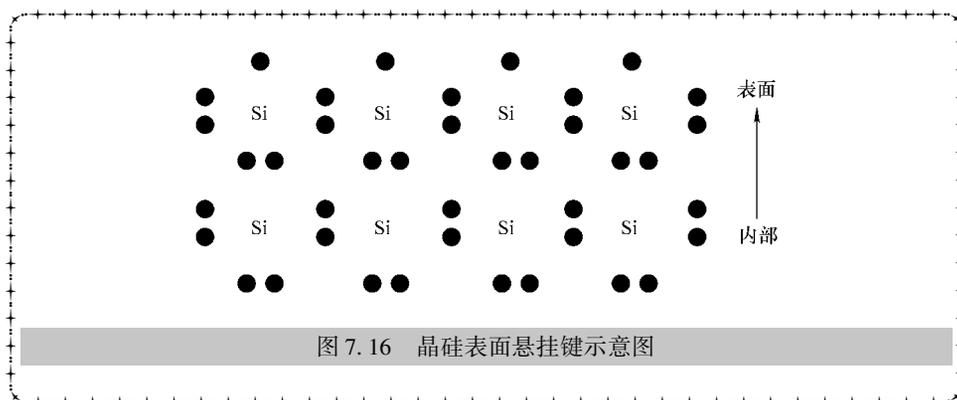


图 7.16 晶硅表面悬挂键示意图

以上讨论的是“理想表面”情形。“理想表面”就是指表面层中原子排列的对称性与体内原子完全相同，且表面上不附着任何原子或分子的半无限晶体表面。这种理想表面实际上是不存在的。近表面几个原子厚度的表面层中，离子所受的势场作用显然不同于晶体内部，这使得晶体所固有的三维平移对称性在表面层中受到破坏，因此实际的晶体表面是一个结构比体内要复杂得多的系统。除了上述表面态外，在表面处还存在由于晶体缺陷或吸附原子等原因引起的表面态。

★7.6.2 界面态

界面是指不同物质之间或不同相之间的分界面^[23]。界面态产生的原因是晶格失配^[24]。对于晶格常数为 a_1 和 a_2 的两种材料，晶格失配定义为

$$2 \frac{a_2 - a_1}{a_2 + a_1} \quad (7.9)$$

由于晶格失配，使得界面处存在没有配对的键，这些未配对的键称为悬挂键。与悬挂键对应的能级称为表面态或界面态^[25]。若界面态密度大于 10^{13} cm^{-2} ，则表面处的费米能级位于禁带的 $1/3$ 处（相对价带顶），达到巴丁极限。如果界面态密度超过巴丁极限会引起费米能级的钉扎效应^[26]。

☆☆☆7.7 小结☆☆☆

金属-半导体接触作为半导体器件的重要组成部分，特别是金属与半导体形成的欧姆接触，成为半导体器件电流流入和流出外部的驱动力，而得到了广泛的研究和应用。本章从提高太阳电池光生载流子收集率出发，详述了理想 n、p 型半导体材料与金属接触所形成的欧姆接触、肖特基接触的物理图像，并对其他半导体-半导体结，如 pin 结进行了介绍；在此基础上，简要给出了同质结、异质结的概念，重点对太阳电池中存在的高级半导体结，如背表面场和窗口层等进行了细致的介绍。此外，鉴于当前新概念太阳电池的不断涌现，本章也对体异质结，如有机太阳电池和染料敏化太阳电池进行了简要的介绍。

习 题

1. 名词解释：欧姆接触、肖特基接触、载流子迁移率、电子亲和势
2. 什么是功函数？哪些因数影响了半导体的功函数？
3. 什么是肖特基接触？什么是欧姆接触？试根据能带图分别加以分析。
4. 推导出 pp^+ 结内建电势表达式。
5. 受主浓度为 10^{16} cm^{-3} 的 p 型硅，室温下功函数是多少？若不考虑表面效应，当其与 Al、Au、Ag 等半导体材料接触时，是形成欧姆接触还是肖特基势垒？
6. 从同质结和功函数的角度出发，试分析晶体硅太阳电池 Al 背场的作用。
7. 一 P 型半导体与金属 Au（功函数为 5.1eV）形成 Schottky 接触，请问该 P 型半导体功函数需满足什么样的条件？请作出该接触的能带示意图，并说明其整流特性。
8. p^+ 型 AlInP 材料常用作 GaInP/GaAs/Ge 太阳电池的窗口层材料（已知 $T = 300\text{K}$ 时， $E_{g_AlInP} = 2.5\text{eV}$ ， $E_{g_GaInP} = 1.9\text{eV}$ ， $E_{g_GaAs} = 1.42\text{eV}$ ， $E_{g_Ge} = 0.7\text{eV}$ ），忽略掉界面态影响，请做出其能带结构示意图，并解释 AlInP 的作用。

参 考 文 献

- [1] Jenny Nelson. Physics of solar cells [M]. London: Imperial College Press, 2003.
- [2] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋升. 半导体物理学 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2011.
- [3] 施敏, 伍国玉. 半导体器件物理 [M]. 耿莉, 张瑞智, 译. 西安: 西安交通大学出版社, 2008.
- [4] Jenny Nelson. 太阳能电池物理 [M]. 高扬, 译. 上海: 上海交通大学出版社, 2011.
- [5] 刘恩科, 等. 光电池及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [6] 戴松元. 薄膜太阳电池关键科学和技术 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2013.
- [7] 材料百科全书编委会. 材料百科全书 [M]. 北京: 中国大百科全书出版社, 1995.
- [8] 张晓丹. 器件质量级微晶硅薄膜级高效微晶硅太阳电池制备研究 [D]. 天津: 南开大学, 2005.
- [9] J Meier, S Dubail, R Fluckiger, et al. Intrinsic microcrystalline silicon: a promising new thin

- film solar cell material, Proceedings of the 1st world conference on photovoltaic energy conversion, 1994, 409 – 412.
- [10] 王季陶, 刘明登. 半导体材料 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [11] 小长井. 薄膜太阳能电池的基础与应用 [M]. 李安定, 等译. 北京: 机械工业出版社, 2011.
- [12] A Shah. Thin film silicon solar cell [M]. EPFL Press, 2010.
- [13] A Luque, S Hegedus. Handbook of photovoltaic science and engineering [M]. England: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [14] S J Fonash. Solar cell device physics [M]. New York: Academic Press, 1981.
- [15] 雷永泉, 等. 新能源材料 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.
- [16] 何炜瑜. GaAs 系列太阳能电池技术与发展 [J]. 中国民航学院学报, 2004, 22 卷 (2 期), 59 – 64.
- [17] H Kallmann, M Pope. Photovoltaic effect in organic crystals, J. Chem. Phys., 1959, 30: 585 – 586.
- [18] C W Tang, Two layer organic photovoltaic cell, Appl. Phys. Lett., 1986, 48: 183 – 185.
- [19] M Jorgensen, K Norrman, S A Gevorgyan, et al. Stability of polymer solar cells, Adv. Mater., 2012, 24: 580 – 612.
- [20] 熊绍珍, 朱美芳. 太阳能电池基础与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [21] P Wang, S M Moser, J E Nazeeruddin, et al. A stable quasi – solid – state dye – sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte, Nat. Mater., 2003, 2: 402 – 407.
- [22] 李文欣. 染料敏化太阳能电池纳米多孔薄膜电极表面修饰研究 [D]. 合肥: 中国科学院合肥物质科学研究院, 2012.
- [23] 格罗夫. 半导体器件物理与工艺 [M]. 齐建, 译. 北京: 科学出版社, 1976.
- [24] 黄昆, 谢希德. 半导体物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 1958.
- [25] 刘文明. 半导体物理 [M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1982.
- [26] 陈秀峰, 杨冬晓. 信息电子学物理基础 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2002.

附录

☆☆☆附录 A 常用物理常数表☆☆☆

物理常数	数值	物理常数	数值
玻尔兹曼常数 k_B	$1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$	热力学温度 0K	-273.16°C
地球—太阳距离 $l_{\text{earth-sun}}$	$1.5 \times 10^8 \text{ km}$	斯忒藩—玻尔兹曼常数 σ_s	$5.67 \times 10^{-12} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ K}^{-4}$
电子电量 q	$1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$	室温 (300K) $k_B T$ 的值	0.0258 eV
电子伏特 eV	$1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$	太阳直径 d_{sun}	$1.39 \times 10^6 \text{ km}$
电子静止质量 m_0	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$	太阳半角 θ_s	0.02655°
里德伯常数 R_y	13.6 eV	真空光速 c	$3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$
普朗克常数 h	$6.625 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	真空介电常数 ϵ_0	$8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$

☆☆☆附录 B 常见太阳能电池材料物理参数表☆☆☆

性质	材 料				
	Si	GaAs	Ge	CdTe	
晶体结构	金刚石	闪锌矿	金刚石	闪锌矿	
禁带宽度 (eV), 300K	1.242	1.424	0.6643	1.49	
晶格常数/ \AA	5.431 02	5.653 25	5.657 91	6.482	
密度/(g/cm^3)	2.329	5.3176	5.3243	5.87	
熔点/K	1685	1513	1210.4	1365	
热导率/($\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1.56	0.455	0.65	0.63	
热膨胀系数/($10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)	2.59	5.75	5.5	5.0	
折射率	3.4223 (5.0 μm)	4.025 (0.546 μm)	4.017 (4.87 μm)	2.75	
介电常数	11.9	12.9	16.2	10.2	
本征载流子浓度/ cm^{-3}	1.02×10^{10}	2.1×10^6	2.33×10^{13}		
本征电导率/($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	3.16×10^{-6}	2.38×10^{-9}	2.1×10^{-2}	$< 10^{-9}$	
迁移率 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	电子	1450	8000	3800	1100
	空穴	500	400	1800	60

(续)

性质		材 料			
		Si	GaAs	Ge	CdTe
态密度有效质量 (m_0)	电子	1.062		0.55	0.07
	空穴	0.591	0.53	0.29	$(m_p)_h 0.72 \sim 0.84$
少数载流子寿命/ μs		≈ 130	$\approx 10^{-3}$	$\approx 10^4$	1 ~ 7
电子亲和势/eV		4.05	4.07	4.13	4.3

☆☆☆附录 C 标准 AM1.5 太阳光谱辐照度☆☆☆

波长/nm	光谱辐照度 / ($W \cdot m^{-2} \cdot \mu m^{-1}$)	光谱光子流辐照度 / ($cm^{-2} \cdot s^{-1} \cdot \mu m^{-1}$)	累积积分辐照度 / (W/m^2)
305	9.5	1.459×10^{15}	0.06
310	42.3	6.604×10^{15}	0.19
315	107.8	1.709×10^{16}	0.57
320	180.9	2.914×10^{16}	1.29
325	246.8	4.037×10^{16}	2.36
330	395.2	6.565×10^{16}	3.97
335	390	6.577×10^{16}	5.93
340	435.1	7.447×10^{16}	7.99
345	438.8	7.620×10^{16}	10.18
355	483.6	8.520×10^{16}	12.4
360	520.1	9.425×10^{16}	17.51
370	666	1.241×10^{17}	23.44
380	712.3	1.363×10^{17}	30.33
390	720.5	1.414×10^{17}	37.5
400	1012.8	2.039×10^{17}	46.17
410	1157.8	2.390×10^{17}	57.02
420	1183.6	2.502×10^{17}	68.74
430	1071.5	2.319×10^{17}	80.01
440	1301.5	2.883×10^{17}	91.88
450	1525.5	3.456×10^{17}	106.02
460	1599	3.703×10^{17}	121.65
470	1580.4	3.739×10^{17}	137.55



(续)

波长/nm	光谱辐照度 / ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$)	光谱光子流辐照度 / ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$)	累积积分辐照度 / (W/m^2)
480	1627.7	3.933×10^{17}	153.6
490	1538.6	3.795×10^{17}	169.44
500	1548.2	3.897×10^{17}	184.88
510	1585.9	4.072×10^{17}	200.55
520	1484.4	3.886×10^{17}	215.91
530	1571.8	4.194×10^{17}	231.2
540	1550.2	4.214×10^{17}	246.81
550	1560.9	4.322×10^{17}	262.38
570	1501	4.307×10^{17}	293.01
590	1395	4.143×10^{17}	321.98
610	1484.8	4.559×10^{17}	350.78
630	1433.6	4.546×10^{17}	379.98
650	1419.4	4.644×10^{17}	408.52
670	1391.8	4.694×10^{17}	436.64
690	1129.6	3.925×10^{17}	461.86
710	1316.3	4.705×10^{17}	486.33
718	1010	3.650×10^{17}	495.64
724.4	1042.8	3.803×10^{17}	502.21
740	1210.8	4.510×10^{17}	519.79
752.5	1193.4	4.521×10^{17}	543.82
757.5	1175.1	4.481×10^{17}	540.75
762.5	642.9	2.468×10^{17}	545.29
767.5	1030.3	3.981×10^{17}	549.48
780	1130.7	4.440×10^{17}	562.99
800	1081.2	4.354×10^{17}	585.12
816	848.9	3.487×10^{17}	600.56
823.7	784.7	3.254×10^{17}	606.85
831.5	916.1	3.835×10^{17}	613.49
840	959.5	4.058×10^{17}	621.46
860	978.5	4.236×10^{17}	640.85
880	932.9	4.133×10^{17}	659.97
905	748.3	3.409×10^{17}	680.99

(续)

波长/nm	光谱辐照度 / ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$)	光谱光子流辐照度 / ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$)	累积积分辐照度 / (W/m^2)
915	667.3	3.073×10^{17}	688.07
925	690.1	3.213×10^{17}	694.86
930	403.5	1.889×10^{17}	697.6
937	258.2	1.218×10^{17}	699.91
948	313.5	1.496×10^{17}	703.06
965	526.6	2.558×10^{17}	710.2
980	646.2	3.188×10^{17}	719
993.5	746.5	3.733×10^{17}	728.41
1040	690.3	3.614×10^{17}	761.82
1070	637.3	3.433×10^{17}	781.74
1100	412.4	2.284×10^{17}	797.49
1120	108.9	6.140×10^{17}	802.71
1130	189	1.075×10^{17}	804.2
1137	132.1	7.564×10^{17}	805.32
1161	338.9	1.981×10^{17}	810.98
1180	459.8	2.731×10^{17}	818.57
1200	423.4	2.558×10^{17}	827.4
1235	480.3	2.986×10^{17}	843.22
1290	412.9	2.681×10^{17}	867.8
1320	250.1	1.662×10^{17}	877.75
1350	32.5	2.206×10^{17}	881.99
1395	1.6	1.123×10^{17}	882.75
1442.5	55.7	4.045×10^{17}	884.11
1462.5	105.1	7.736×10^{17}	885.72
1477	105.5	7.843×10^{17}	887.25
1497	182	1.372×10^{17}	890.12
1520	262.5	2.009×10^{17}	895.24
1539	274.1	2.214×10^{17}	900.34
1558	274.9	2.156×10^{17}	905.56
1578	244.5	1.942×10^{17}	910.75
1592	247.3	1.982×10^{17}	914.19
1610	228.6	1.853×10^{17}	918.48

(续)

波长/nm	光谱辐照度 / ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$)	光谱光子流辐照度 / ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$)	累积积分辐照度 / (W/m^2)
1630	244.4	2.005×10^{17}	923.21
1646	234.7	1.945×10^{17}	927.05
1678	220.4	1.862×10^{17}	934.33
1740	171.5	1.502×10^{17}	946.4
1800	30.7	2.782×10^{16}	952.55
1860	2	1.873×10^{15}	953.53
1920	1.2	1.160×10^{15}	953.63
1960	21.2	2.092×10^{16}	954.07
1985	91.1	9.100×10^{16}	955.48
2005	26.8	2.701×10^{16}	956.66
2035	99.5	1.019×10^{17}	958.55
2065	60.4	6.275×10^{16}	960.95
2100	89.1	9.419×10^{16}	963.57
2148	82.1	8.883×10^{16}	967.68
2198	71.5	7.908×10^{16}	971.52
2270	70.2	8.024×10^{16}	976.62
2360	62	7.369×10^{16}	982.57
2450	21.2	2.610×10^{16}	986.32
2494	18.5	2.323×10^{16}	987.19
2537	3.2	4.087×10^{15}	987.66
2941	4.4	6.515×10^{15}	989.19
2973	7.6	1.138×10^{16}	989.38
3005	6.5	9.834×10^{15}	989.6
3056	3.2	4.923×10^{15}	989.85
3132	5.4	8.515×10^{15}	990.18
3156	19.4	3.082×10^{16}	990.48
3204	1.3	2.097×10^{15}	990.98
3245	3.2	5.228×10^{15}	991.07
3317	13.1	2.188×10^{16}	991.66
3344	3.2	5.387×10^{15}	991.88
3450	13.3	2.310×10^{16}	92.75
3573	11.9	2.141×10^{16}	994.3

(续)

波长/nm	光谱辐照度 / ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$)	光谱光子流辐照度 / ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$)	累积分辐照度 / (W/m^2)
3765	9.8	1.858×10^{16}	996.38
4045	7.5	1.527×10^{16}	998.79
			1000

☆☆☆附录 D 参考符号表☆☆☆

符号	中文名称	单位
AM	大气质量	
b	光子通量	$\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1} \text{s}^{-1}$
b_{dark}	黑暗条件下环境光子通量	$\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1} \text{s}^{-1}$
$B_{\text{ex_at}}$	地球大气层外任一点接收的太阳光子通量	
b_{illu}	光照条件下的环境光子通量	$\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1} \text{s}^{-1}$
b_{sc}	太阳电池自发辐射光子通量	$\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1} \text{s}^{-1}$
b_{sun}	太阳光子通量	$\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1} \text{s}^{-1}$
B_{aug}	俄歇复合系数	cm^6/s
B_{e}	电子俘获系数	cm^3/s
B_{h}	空穴俘获系数	cm^3/s
B_{rad}	辐射复合系数	cm^3/s
c	真空光速	cm/s
C_{e}	电子俘获率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
C_{h}	空穴俘获率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
d_{sun}	太阳直径	km
D_{e}	电子扩散系数	cm^2/s
D_{h}	空穴扩散系数	cm^2/s
E	光子能量	eV
E_{a}	受主能级	eV
E_{B}	势垒高度	eV
E_{C}	导带底	eV
E_{d}	施主能级	eV
E_{e}	施主电离能	eV
E_{ex}	激子结合能	eV
E_{f}	末态能级	eV

(续)

符号	中文名称	单位
E_F	费米能级	eV
E_F^n	电子费米能级	eV
E_F^p	空穴费米能级	eV
E_g	禁带宽度	eV
E_i	初态能级/本征能级	eV
E_k	动能	eV
E_{\max}	最大能级	eV
E_{\min}	最小能级	eV
E_p	受主电离能	eV
E_p	声子能量	eV
E_{ox}	氧化态平均能级	eV
E_{redox}	氧化还原势	eV
E_{ro}^0	电解质标准氧化还原势	eV
E_{red}	还原态平均能级	eV
E_t	陷阱能级	eV
E_v	价带顶	eV
E_{vac}	真空能级	eV
EQE	外量子效率	%
δE	光谱范围	eV 或 nm
f	分布函数	
$ f\rangle$	末态	
f_0	费米—狄拉克分布函数	
f_{abs}	系数比例	%
f_c	电子分布函数	
f_f	末态分布函数	
f_i	初态分布函数	
f_{ph}	光子分布函数	
f_t	陷阱分布函数	
f_{trans}	透射比例	
f_v	空穴分布函数	
f_A	非对称分布函数	
$f_{\text{B-E}}$	玻色—爱因斯坦分布	
F	电场强度	V/m

(续)

符号	中文名称	单位
F	作用力	N
F_0	振幅矢量	N/cm
F_e	自发辐射几何因子	
F_{er}	环境几何因子	
FF	填充因子	
F_{point}	点几何因子	
F_{sun}	太阳几何因子	
g	状态密度	$\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$
g	光谱产生率	$\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1} \text{s}^{-1}$
g_{1D}	一维状态密度	$\text{cm}^{-1} \text{eV}^{-1}$
G_{2D}	二维状态密度	$\text{cm}^{-1} \text{eV}^{-1}$
g_e	电子状态密度	$\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$
g_{if}	联合状态密度	$\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$
g_{ph}	光子状态密度	$\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$
g_h	空穴状态密度	$\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$
G	产生率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
G_e	电子产生率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
G_e^{th}	电子热产生率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
G_e^{total}	电子总产生率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
G_h^{th}	空穴热产生率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
G_h	空穴产生率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
G_h^{total}	空穴总产生率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
h	普朗克常数	$\text{J} \cdot \text{s}$
\hbar	约化普朗克常数	$\text{J} \cdot \text{s}$
H	磁场强度	A/cm
\hat{H}	哈密顿算符	eV
\hat{H}'	微扰能量	eV
$ i\rangle$	初态	
I	光谱辐照度	$\text{W m}^{-2} \text{eV}^{-1}$
I	电流	A
j_{dark_abs}	黑暗条件下受激吸收光谱电流	$\text{A cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$
j_{dark_e}	黑暗条件下自发辐射光谱电流	$\text{A cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$
j_{abs_net}	受激吸收净光谱电流	$\text{A cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$



(续)

符号	中文名称	单位
$j_{\text{illu_abs}}$	光照条件下受激吸收光谱电流	$\text{A cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$
$j_{\text{illu_e}}$	光照条件下自发辐射光谱电流	$\text{A cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$
$j_{\text{e_net}}$	自发辐射净光谱电流	$\text{A cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$
j_{net}	净光谱电流	$\text{A cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$
j_{scr}	光谱空间电荷区电流	$\text{A cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$
j_{gen}	光谱产生电流	$\text{A cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$
J	电流密度	A/cm^2
J_0	反向饱和电流	A/cm^2
J_{dark}	暗电流	A/cm^2
J_{diff}	扩散电流密度	A/cm^2
J_{diff}^0	反向饱和和扩散电流	A/cm^2
J_{drift}	漂移电流密度	A/cm^2
J_{sc}	短路电流	A/cm^2
J_{scr}	空间电荷区电流	A/cm^2
J_{scr}^0	反向饱和和空间电荷区电流	A/cm^2
J_{m}	最佳工作电流	A/cm^2
J_{e}	电子电流	A/cm^2
J_{h}	空穴电流	A/cm^2
J_{ph}	光生电流	A/cm^2
J_{rad}	辐射电流	A/cm^2
J_{rad}^0	反向饱和和辐射电流	A/cm^2
J_{rec}	复合电流	A/cm^2
J_{sh}	分流电流	A/cm^2
k	波矢	cm^{-1}
k_{B}	玻尔兹曼常数	eV/K
k_{c}	导带底波矢	cm^{-1}
k_{f}	末态波矢	cm^{-1}
k_{i}	初态波矢	cm^{-1}
k_{p}	声子波矢	cm^{-1}
k_{v}	价带顶波矢	cm^{-1}
k	倒格子	cm^{-1}
l	长度坐标	m
$l_{\text{earth-sun}}$	地球—太阳距离	km

(续)

符号	中文名称	单位
L_e	电子扩散长度	cm
L_h	空穴扩散长度	cm
m	理想因子	
m	电子质量	kg
m_0	电子静止质量	kg
m^*	有效质量	kg
m_e^*	电子有效质量	kg
m_h^*	空穴有效质量	kg
n	电子浓度	cm^{-3}
n_0	热平衡状态电子浓度	cm^{-3}
n_0	空气折射率	
n_i	本征载流子浓度	cm^{-3}
n_{ph}	光子浓度	cm^{-3}
n_t	陷阱态电子浓度	cm^{-3}
n_s	半导体折射率	
\tilde{n}_s	半导体复折射率	
N	粒子数	cm^{-3}
N_a	受主浓度	cm^{-3}
N_c	电子有效状态密度	cm^{-3}
N_d	施主浓度	cm^{-3}
N_t	陷阱浓度	cm^{-3}
N_v	空穴有效状态密度	cm^{-3}
p	空穴浓度	cm^{-3}
p	动量	$\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{s}$
p	功率密度	W/cm^2
\hat{p}	动量算符	$\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{s}$
p_0	热平衡状态空穴浓度	cm^{-3}
p_t	陷阱态空穴浓度	cm^{-3}
P	辐照度	W/cm^2
$P_{\text{ex_at}}$	地球大气层外的辐照度	W/cm^2
P_m	最大功率	W/cm^2
P_{max}	最大输出功率	W/cm^2
P_s	太阳辐照度	W/cm^2



(续)

符号	中文名称	单位
$P_{\text{sun_sf}}$	太阳表面辐照度	W/cm^2
q	电子电量	C
Q_s	表面电荷密度	c/cm^2
QE	量子效率	%
r	空间位置	cm
r	跃迁率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
r_{abs}	吸收跃迁率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
r_e	自发辐射跃迁率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
R	反射率	%
R	负载电阻	Ω
R_m	最佳负载电阻	Ω
R_e	电子发射率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
R_h	空穴发射率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
R_s	串联电阻	Ω
R_{sh}	并联电阻	Ω
R_{\square}	方块电阻	Ω/\square
S_e	电子表面复合速度	cm/s
S_h	空穴表面复合速度	cm/s
t	时间	s
T	温度	K
T_a	环境温度	K
U	复合率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
U_{Aug}	俄歇复合率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
U_e	电子复合率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
U_e^{net}	电子净复合率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
U_e^{th}	电子热复合率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
U_e^{total}	电子总复合率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
U_h	空穴复合率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
U_h^{net}	空穴净复合率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
U_h^{th}	空穴热复合率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
U_h^{total}	空穴总复合率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
U_{rad}	辐射复合率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
$U_{\text{rad}}^{\text{total}}$	总辐射复合率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$

(续)

符号	中文名称	单位
U_s	表面复合率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
U_{trap}	陷阱复合率	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
v	速度	cm/s
V	电压	V
V_{bi}	内建电压	V
V_{m}	最佳工作电压	V
V_{max}	最大输出电压	V
V_{sh}	分流电压	V
V_{oc}	开路电压	V
V_{ph}	光生电压	V
w	太阳能电池厚度	cm
w_n	n 型耗尽层宽度	cm
w_p	p 型耗尽层宽度	cm
w_{scr}	耗尽宽度	cm
x	组分	
x	聚光倍数	
α	吸收系数	cm^{-1}
α'	吸收率	%
β	光子角通量	
β_{er}	黑暗条件下环境光子角通量	$\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$
β_{illu}	光照条件下环境光子角通量	$\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$
β_{sun}	太阳光子角通量	$\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$
γ	地球—太阳仰角	($^{\circ}$)
ε	光子发射效率	cm^{-1}
ε_0	真空介电常数	F/cm
ε_e	电解质介电常数	F/cm
ε_m	金属介电常数	F/cm
ε_0	半导体介电常数	F/cm
η	转换效率	%
η_c	收集率	%
θ	纬度	($^{\circ}$)
θ_s	太阳半角	($^{\circ}$)
k_s	半导体消光系数	

(续)

符号	中文名称	单位
λ	波长	nm
λ_0	最佳波长	nm
μ_c	导带化学势	eV
μ_e	电子迁移率	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$
μ_h	空穴迁移率	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$
μ_v	价带化学势	eV
$\Delta\mu$	化学势差	eV
ρ	电阻率	$\Omega \cdot \text{cm}$
ρ	电荷密度	C/cm^3
ρ_{fixed}	固定电荷密度	C/cm^3
σ_s	斯忒藩—玻尔兹曼常数	$\text{Wcm}^{-2} \text{K}^{-4}$
τ	寿命	s
τ_{Aug}	俄歇少子寿命	s
τ_e	电子寿命	s
τ_h	空穴寿命	s
τ_{rad}	辐射少子寿命	s
τ_{trap}^e	电子陷阱寿命	s
τ_{trap}^h	空穴陷阱寿命	s
ϕ	电势	V
ϕ_0	中性能级	eV
χ	电子亲和势	eV
φ	波函数	
φ	经度	($^\circ$)
Φ	功函数	eV
Φ_e	电解质功函数	eV
Φ_m	金属功函数	eV
Φ_n	n型半导体功函数	eV
Φ_p	p型半导体功函数	eV
Φ_{ref}	参考功函数	eV

编著书籍推荐表

姓 名		出生年月		职称/职务	
单 位					
专 业		E-mail			
通讯地址				邮政编码	
联系电话	O	H	研究方向 及教学科目		
	BP	手机			

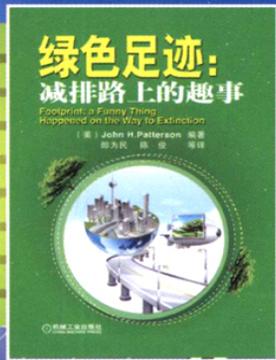
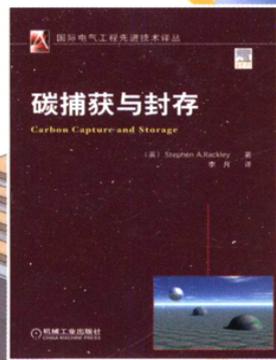
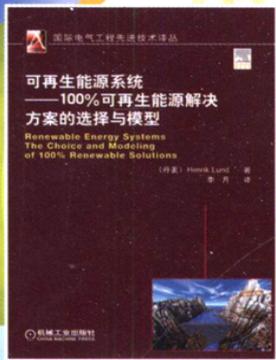
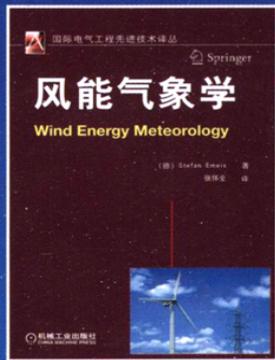
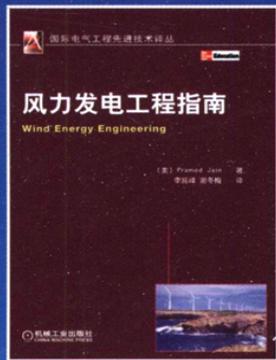
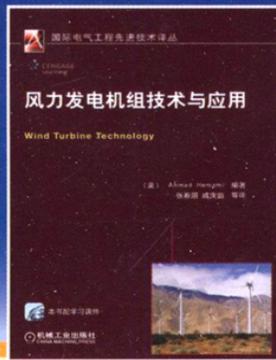
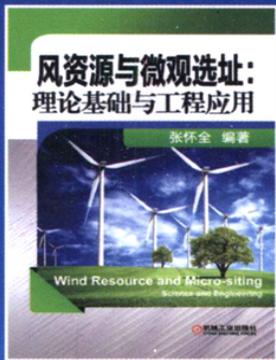
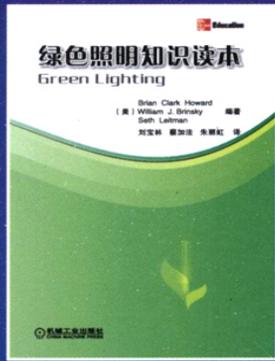
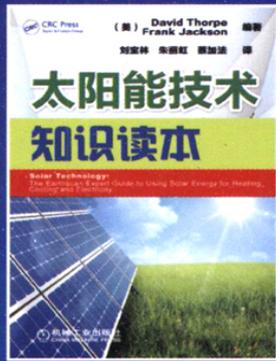
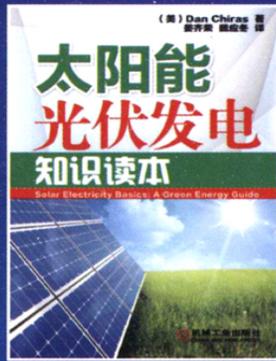
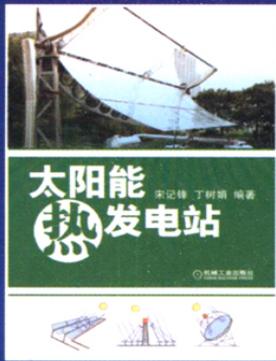
个人简历（毕业院校、专业、从事过的以及正在从事的项目、发表过的论文）：

您近期的写作计划有：

您推荐的国外原版图书有：

您认为目前市场上最缺乏的图书及类型有：

地 址：北京市西城区百万庄大街22号 机械工业出版社 电工电子分社 邮编：100037
 联系电话：13520543780(常用) 010-88379768 传真：010-68326336 联系人：张俊红
 电子邮箱：buptzjh@163.com zhangjh.09@sem.tsinghua.edu.cn
 购书热线：010-88379639 010-68993821 传真订购：010-68990188
 网上订购：中国金书网（www.golden-book.com）



地址:北京市百万庄大街22号
 邮政编码:100037
 电话服务
 社服务中心:010-88361066
 销售一部:010-68326294
 销售二部:010-88379649
 读者购书热线:010-88379203
 网络服务
 教材网: <http://www.cmpedu.com>
 机工官网: <http://www.cmpbook.com>
 机工官博: <http://weibo.com/cmp1952>
 封面防伪标均为盗版

上架指导-工业技术 / 新能源 / 太阳能
 ISBN 978-7-111-47369-5
 策划编辑◎张俊红 / 封面设计◎马精明

ISBN 978-7-111-47369-5



9 787111 473695 >

定价: 29.80元