

铜铟硒类 粉体光伏材料

——制备与性能研究

薛钰芝 武素梅/著

Copper Indium Selenium Class Powders
Photovoltaic Materials

——Preparation and Performance Study



科学出版社

铜铟硒类粉体光伏材料

——制备与性能研究

薛钰芝 武素梅 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

太阳能是取之不尽、用之不竭的清洁能源。铜铟硒类薄膜太阳能电池具有光电转化效率高、性能稳定和空间抗辐射性能强等优点,在光伏领域备受关注。本书主要介绍铜铟硒类太阳能电池吸收层材料的制备技术与性能研究。阐述机械合金化法制备 CuInSe_2 粉体材料,并以廉价易得的 Al、S 分别替代 In、Se,研制得到 Cu(In,Al)Se_2 、 CuIn(S,Se)_2 等铜铟硒类粉体光伏材料的技术及工艺过程。研究球磨机各项参数的影响,进而采用 X 射线衍射仪、透射电镜及扫描电镜等微观分析手段研究产物的结构、形貌、成分及光电性能,并探讨机械力诱导自蔓延反应的机理。

本书对实验过程和理论依据的说明深入浅出,图文并茂,可作为从事太阳能光伏电池及材料研究的科技人员、教师、研究生及本科生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

铜铟硒类粉体光伏材料:制备与性能研究/薛钰芝,武素梅著. —北京:科学出版社, 2016.8

ISBN 978-7-03-049505-1

I. ①铜… II. ①薛… ②武… III. ①太阳能电池—半导体材料—研究 IV. ①TN304.2 ②TM914.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 179325 号

责任编辑:张 震 姜 红 / 责任校对:王晓茜

责任印制:张 倩 / 封面设计:无极书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 8 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2016 年 8 月第一次印刷 印张:8 1/2

字数:160 000

定价:60.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

能源、材料和信息技术是国民经济的三大支柱产业。国家的可持续发展过程中，能源是现代化建设的动力，材料科学是建设现代工业的物质基础，信息技术则是国民经济现代化运行的基本保障。随着工业化速度的加快，由于采用煤炭、石油及天然气等石化能源，所以产生二氧化碳等多种温室气体对环境造成严重污染，致使地球气候变暖，对人类生存和生态平衡造成严重的威胁。因此，世界各国都在发展可再生能源。联合国最新报告指出，可再生能源在满足世界不断增加的能源需求、减少排放及改善全球人类生活方面的作用是不可替代的。到 2050 年，可再生能源替代石化能源可达 80%。太阳能取之不尽，用之不竭，是最清洁的可再生能源。自 2008 年，世界太阳能光伏产业发展迅速，而我国已是世界太阳能电池的最大生产国。目前晶体硅太阳能电池已成为商品化的主流。而各种化合物薄膜太阳能电池（如 CdTe ， CuInSe_2 等）也正在实现产品化。其中铜铟硒类太阳能电池具有低能耗、低成本、节省原材料和便于大面积连续生产等优势，其光电转化效率也接近 20%，与硅晶体光伏电池相近。

铜铟硒太阳能电池结构为：电极、减反射膜、窗口层（ ZnO ）、缓冲层（ CdS ）、吸收层铜铟硒类薄膜、 Mo 和玻璃衬底，而吸收层，即铜铟硒类材料是此种太阳能电池的关键材料。区别于真空制备铜铟硒类薄膜，铜铟硒类粉体光伏材料可用非真空工艺制备，在节省成本方面具有优势。而且符合化学配比的粉体材料亦可压制成靶材，在直接沉积成膜过程中作为靶材应用。然而贵金属 In 的藏量有限，价格昂贵，使此类光伏电池的大规模生产受到一定限制。因此研究性能相近的可替代材料刻不容缓。本课题组从 2004 年起，历经 10 余年，着力于对铜铟硒类太阳能电池关键材料的研究。从铜铟硒类粉体光伏材料的制备、工艺条件、性能检测与分析以及机理探讨等方面进行全面、细致的工作。本课题组历经多年的艰苦探索，克服了重重困难，取得了一系列重要的科学发现，获得了宝贵的相关工艺参数，并获批发明专利。

全书本着理论联系实际的原则，从内容上看，本书立足于基本原理和基本概念，着眼于实验的原理、实验装置、实验过程、粉体产物的分析及机理探讨。介绍了铜铟硒类粉体光伏材料的制备过程以及实验参数的影响、微观分析和光电性能检测等全过程。本书力求通俗易懂，由浅入深，系统实用。

从结构上看，全书共分 8 章。第 1 章为绪论，概述太阳能电池的发展，太阳

能电池工作原理,铜铟硒类太阳能电池的研究发展现状;第2章介绍铜铟硒类光伏材料的性能及各种制备方法;第3章阐述机械合金化技术,反应机理及自蔓延现象;第4章介绍样品制备及表征技术;对X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM)、其联机的能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)、高分辨透射电镜(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM)、EDS分析等微观分析方法及光电性能检测等各种手段进行说明;第5章全面介绍各种铜铟硒类粉体光伏材料的制备及其过程研究,包括 CuInSe_2 、 Cu(In,Al)Se_2 (CIAS)、 CuIn(S,Se)_2 (CISS)和 Cu(In,Al)(S,Se)_2 (CIASS)等;第6章阐述机械合金化法制备铜铟硒类粉体材料的热力学诠释;第7章介绍铜铟硒吸收层的制备及性能研究;第8章为结论与展望。

本书所述实验以及写作过程中,得到了本课题组林纪宁高工、周丽梅副教授、李剑锋副教授,刘向博士、王颖副教授等成员,吕阳、刘元之、苏梦等硕士研究生及蒋岩、孟喆、徐丁勇,张震寰、连世海、唐齐和王雪松等本科生的大力协助;得到了作者所属大连交通大学任瑞铭教授创新团队的支持;得到了大连交通大学材料学院高宏教授课题组、陆兴教授课题组及王德庆教授的热心帮助;同时有关微观分析的实验在大连交通大学材料学院实验中心暨辽宁省轨道交通关键材料重点实验室进行,张志华教授、陈春焕教授、李志强工程师、滕颖丽高工等给予了热情帮助。另外,在本书所述实验以及写作的过程中,参阅了大量的论著文献,在此对这些论著文献的作者及以上提到的所有人表示衷心的感谢。

本研究得到科技部中澳科技合作特别资金项目(2001~2003年)和辽宁省科技计划项目(2007220240)的资助,在此表示由衷的感谢。

由于作者水平有限,而铜铟硒类薄膜太阳能光伏电池及其材料的研发、制备工艺技术正处在不断发展之中,书中难免存在许多疏漏和不足,在此恳请广大读者批评指正。

薛钰芝 武素梅

2016年4月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 太阳能电池的发展	2
1.2 太阳能电池工作原理及其主要性能参数	4
1.3 太阳能电池吸收层材料	6
1.4 铜铟硒太阳能电池的研究发展现状	6
参考文献	9
第 2 章 铜铟硒类光伏材料的性能及制备	11
2.1 铜铟硒类光伏材料的结构与性质	11
2.2 铜铟硒类太阳能电池吸收层的制备	15
2.3 铜铟硒类粉体材料的制备方法	20
参考文献	23
第 3 章 机械合金化技术	27
3.1 机械合金化法的影响因素	27
3.2 机械合金化法的反应机理	29
3.3 自蔓延合成热力学	31
参考文献	33
第 4 章 样品制备及表征	35
4.1 样品制备	35
4.1.1 实验原料和设备	35
4.1.2 机械合金化法制备铜铟硒类粉体	38
4.1.3 CuInSe_2 吸收层的制备	43
4.2 样品表征	45
参考文献	50
第 5 章 铜铟硒类粉体的制备及其过程研究	52
5.1 不同机械合金化方法制备 CuInSe_2 粉体及过程研究	52
5.1.1 三种不同机械合金化方法对产物结构、形貌及成分的影响	53
5.1.2 制备 CuInSe_2 粉体行星球磨与手工研磨方法的对比	54
5.1.3 手工研磨制备 CuInSe_2 粉体的过程研究	57
5.2 CuInSe_2 粉体制备及球磨过程研究	62
5.2.1 球磨机转速对 CuInSe_2 粉体材料形貌和成分的影响	62

5.2.2	Cu-In-Se 体系的机械合金化过程及球磨时间对产物相结构和微区成分的影响	64
5.2.3	球料比对 CuInSe_2 粉体材料形貌的影响	70
5.2.4	近化学计量比 CuInSe_2 粉体材料的制备	72
5.2.5	过程控制剂对粉体形貌的影响	73
5.3	Cu(In,Al)Se_2 及 CuIn(S,Se)_2 粉体制备及过程研究	75
5.3.1	Al 含量对 Cu(In,Al)Se_2 粉体微观结构的影响	75
5.3.2	Cu(In,Al)Se_2 粉体微区成分分析及自蔓延过程研究	79
5.3.3	S 含量对 CuIn(S,Se)_2 粉体微观结构的影响及机械合金化过程研究	84
5.3.4	Cu(In,Al)(S,Se)_2 粉体制备及物相分析	93
5.4	铜铟硒类粉体的机械合金化过程	94
5.5	铜铟硒类粉体材料的电学性能检测	95
	参考文献	97
第 6 章	机械合金化法制备铜铟硒类粉体材料的热力学诠释	99
6.1	Cu-In-Se 体系的机械力诱导自蔓延反应研究	99
6.1.1	Cu-In-Se 体系自蔓延反应的判据	99
6.1.2	机械合金化法制备 CuInSe_2 粉体的热力学研究	100
6.1.3	机械合金化法制备 CuInSe_2 粉体材料的反应机理	101
6.2	Cu-In-Al-Se 体系的机械力诱导自蔓延反应	107
6.3	Cu-In-S-Se 体系的机械力诱导自蔓延反应研究	107
6.3.1	机械合金化法制备的 CuInS_2 粉体的热力学研究	108
6.3.2	Cu-In-S 体系和 Cu-In-S-Se 体系的自蔓延反应判据	109
	参考文献	110
第 7 章	铜铟硒吸收层的制备及性能研究	112
7.1	真空蒸发法制备铜铟硒吸收层	112
7.1.1	蒸镀时间与蒸镀电流对薄膜成分的影响	112
7.1.2	退火对薄膜结构与形貌的影响	115
7.1.3	薄膜的光电性能	117
7.2	涂覆法制备铜铟硒膜层	120
7.2.1	CuInSe_2 粉体与酒精混合涂覆	120
7.2.2	CuInSe_2 与导电溶剂混合涂覆制备复合膜层	122
	参考文献	125
第 8 章	结论与展望	126
8.1	结论	126
8.2	展望	127

第 1 章 绪 论

随着全球气候变暖问题的日趋严重，以低排放、低消耗为基础的绿色低碳经济成为全球瞩目的焦点。发展循环经济、绿色经济，发展新能源，研发新材料，已成为当前的热点。谁能率先掌握绿色低碳经济的先进设备和技术，谁就能抢占未来科技、经济的制高点（周占华，2010）。国务院领导指出：要重点支持新能源、新材料等产业的技术研发和产业化，加快发展低碳经济、绿色经济，努力占领国际产业竞争的制高点（每经网，2009）。2013 年 6 月，国务院总理李克强主持召开国务院常务会议，部署大气污染防治十条措施，研究促进光伏产业健康发展。指出“光伏产业是新能源产业的重要发展方向，我国光伏产业已具有相当国际竞争力，但受全球光伏市场低迷、国内市场应用不足等影响，目前出现生产经营困难，必须支持光伏产业走出困境并健康发展”（人民网，2013）。

能源与材料是人类社会生存与发展的重要基础。随着能源危机和环境污染日益加剧，各国政府对新能源、新材料的重视提高到了前所未有的地步，新能源、新材料已成为未来世界经济发展的战略性产业。

太阳能是最重要的可再生能源，是人类取之不尽、用之不竭的清洁能源。目前太阳能发电主要有两种方式，一种是通过转换装置把太阳辐射能先转换成热能，再利用热能进行发电，属于太阳能热发电技术；另一种是通过光电转换装置把太阳辐射能直接转换成电能，属于太阳能光发电技术，又称太阳能光伏发电技术。光伏发电是近些年来太阳能应用中发展最快、最具活力的研究领域。光伏产业调查研究报告指出在不远的将来，太阳能不仅要替代部分常规能源，而且将成为世界能源供应的主体。根据欧洲联合委员会研究中心（JRC）的预测，到 21 世纪末，可再生能源在能源结构中 will 占到 80% 以上，其中太阳能发电占到 60% 以上，充分显示出其重要的战略地位。

中国太阳能电池的研究及产业在世界市场的带动下，大致经历了以下三个发展阶段（萧函等，2014）：第一阶段为 1984 年以后的研究开发时期，之后迎来了 2001 年以后的产业形成时期；第二阶段是太阳能电池厂商开始创业的时

期；第三阶段是 2005 年至今的中国太阳能电池产业的快速发展时期。2012 年工业和信息化部发布了《太阳能光伏产业“十二五”发展规划》，以促进太阳能产业可持续发展。该规划将晶硅电池、薄膜电池、高效聚光太阳能电池列为“十二五”期间的发展重点。这一规划进一步推进我国光伏产业的发展。据国家统计局统计数据，2013 年我国太阳能电池行业累计完成产量 2740.65 万千瓦，同比增长 19.95%，蝉联全球最大太阳能电池市场地位。截至 2015 年底，我国光伏发电累计装机容量 4318 万千瓦，成为全球光伏发电装机容量最大的国家（国家能源局，2016）。

1.1 太阳能电池的发展

目前光伏领域中对于太阳能电池发展历程的描述中，普遍接受的划分方法是“三代太阳能电池”，即第一代晶体硅太阳能电池、第二代薄膜太阳能电池和第三代高效太阳能电池（Xue, 2005）。

（1）第一代太阳能电池——晶体硅（单晶硅、多晶硅）光伏电池。

单晶硅太阳能电池的基本单元是硅单晶制作的 P-N 结。制作晶体硅太阳能电池包括绒面制备、扩散制结、制作电极和制备减反射膜等工序（赵富鑫等，1992）。单晶硅太阳能电池开发得最早、最快，其结构和生产工艺已定型，产品已广泛应用于空间和地面。实验室里最高的转换效率为 25%，商品化的单晶硅太阳能电池效率为 16%~18%。与单晶硅比较，多晶硅原材料的价格较低，多晶硅太阳能电池性价比较高，其实验室转换效率最高为 18%，商品化的多晶硅太阳能电池转换效率为 14%~16%。目前晶体硅电池已在太阳能电池市场上占据主导地位。

（2）第二代太阳能电池——薄膜型太阳能光伏能电池。

第二代太阳能电池是基于薄膜、多层膜技术的太阳能电池，包括非晶硅薄膜电池，GaAs 类电池、碲化镉（CdTe）薄膜电池、铜铟硒类电池及染料敏化 TiO₂ 电池等。

非晶硅薄膜电池最具实用化，它具有沉积温度低，原材料、能源消耗少，漫散射光照的转换效率较高，易于进行大面积生产，适合应用于建筑一体化等优点。但受制于其材料引发的光电效率衰退效应，稳定性不高，直接影响了它的实际应用。而且非晶硅太阳能电池转换效率较低，一般只有 5%~8%。经过改进的微晶型非晶硅电池效率可达 15%，但大规模制作在技术和成本上仍存在

问题。若进一步解决稳定性问题,提高转换率,非晶硅太阳能电池将会有更广泛的应用前景。

多元化合物薄膜太阳能电池原料为无机材料,主要包括砷化镓(GaAs)等III-V族化合物、硫化镉、碲化镉及铜铟硒类薄膜电池等。

硫化镉、碲化镉多晶薄膜太阳能电池的效率较非晶硅薄膜太阳能电池效率高,成本较单晶硅电池低,并易于大规模生产,但由于镉有剧毒,会对环境造成严重的污染,因此,目前有关企业在工艺过程中,力求隔离有毒物质,已经初步实现了商品化。

砷化镓(GaAs)等III-V化合物光伏电池的转换效率可达28%,以它为基础的多结太阳能电池的效率可大于30%。GaAs化合物材料具有理想的光学带隙及较高的吸收效率,抗辐照能力强,对热不敏感,适用于制造高效多结电池。但是GaAs材料的价格不菲,因而在很大程度上限制了GaAs电池的应用普及。

铜铟硒类薄膜太阳能电池,不存在光致衰退问题,光电转换效率和多晶硅的相仿,具有价格低廉、性能良好和工艺简单等优点,将成为今后发展太阳能电池的一个重要方向。唯一的问题是材料的来源,即由于铟和硒都是比较稀有的元素,所以这类电池的发展受到限制。

(3) 第三代太阳能光伏电池。

为了进一步提高太阳能电池的光电转换效率,开发更加经济实用的材料,各国学者开始研究太阳能电池的效率极限和能量损失机理,并在此基础上提出了第三代太阳能电池的概念。美国Das等提出了应用半导体纳米结构材料制成薄膜多结电池。欧盟提出了“全光谱的太阳能电池”(薛钰芝,2007)。澳大利亚Martin Green教授为首的新南威尔士大学光伏研究中心首次在世界上提出了发展第三代太阳能电池的设想。据理论计算,太阳的热动力学转换效率限于93%,对于有限数量的光伏电池组,太阳能的直接转换效率可为86.8%。因此光伏电池具有很大的发展潜力。其次,不同于单结的器件,叠层太阳能电池(tandem stacks of solar cells)具有不同的能带间隙,可以运用低维纳米微结构材料,量子阱、量子线、量子点,及超晶格多层膜的特殊性能,以及半导体的杂质工程和能带工程,使得人工制造出高效、低价、实用的光伏材料及器件成为可能。第三代太阳能电池的研究和应用将对人类未来生活带来极大影响,对社会进步起到促进作用(Green, 2003)。

1.2 太阳能电池工作原理及其主要性能参数

以晶体硅太阳能电池为例,说明太阳能电池工作原理。如图 1-1 所示,它是由 N 型和 P 型半导体制备而成,其中 P 型半导体中多数载流子为带正电荷的空穴,少数载流子为带负电荷的电子;N 型半导体中电子为多数载流子,空穴为少数载流子。当两种半导体接触在一起时,由于浓度差, P^+ 区内的空穴和 N^- 区内的电子会在浓度梯度的驱使下向对方扩散,达到动态平衡,在接触区形成一层空间电荷区,称为 P-N 结。

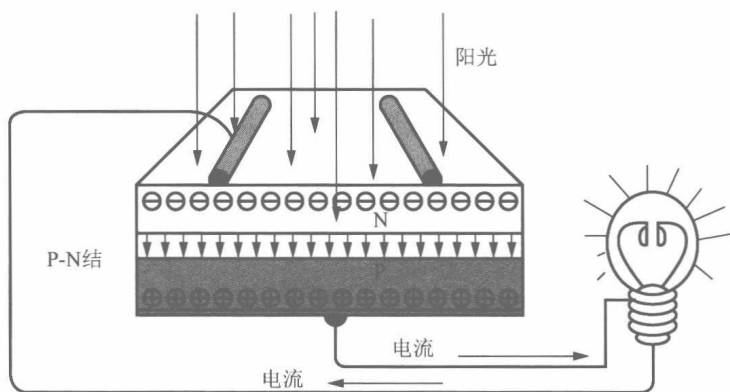


图 1-1 太阳能电池发电原理

当太阳光照射到太阳电池上并被吸收时,其中能量大于禁带宽度 E_g ($h\nu \geq E_g$) 的光子能把价带中电子激发到导带上去,形成自由电子,价带中留下带正电的自由空穴,形成电子-空穴对,通常称其为光生载流子。自由电子和空穴在不停的运动中扩散到 P-N 结的空间电荷区,被该区的内建电场分离,电子迁移到电池的 N 型一侧,空穴迁移到电池的 P 型一侧,从而在电池两极分别形成了正负电荷积累,产生“光生电压”,即“光伏效应”(photovoltaic effect)。若在电池两侧引出电极并接上负载,就有“光生电流”通过,得到可利用的电能,这就是太阳电池的工作原理,如图 1-1 所示(赵富鑫等,1992)。

光伏效应就在 P-N 结的两边产生内建电场,接通电路后形成电流。其中,光子的能量 $h\nu$ 必须满足:

$$h\nu \geq E_g = h\nu_0 \quad (1-1)$$

光子能量 $h\nu_0$ 是可能引起产生电子空穴对的最低能量,称为本征吸收限,其中 E_g 为禁带宽度。最大波长 λ_0 与禁带宽度的关系为

$$\lambda_0 = \frac{1240}{E_g (\text{eV})} \quad (1-2)$$

当光子的能量小于 $h\nu_0$ 或波长大于 λ_0 时, 吸收系数迅速下降。

描述太阳能电池的性能有三个很重要的参数 (Kemell, 2005): 开路电压 V_{oc} , 短路电流 I_{sc} 和填充因子 FF。其中, 开路电压由吸收层材料的带隙决定, 开路电压的最大值可由该材料的带隙值除以一个电子的电荷 (E_g/e) 计算得出。但由于电子-空穴对的复合, 太阳能电池的实际开路电压总小于这一值。短路电流也就是光生电流的最大值, 取决于光吸收量。前面提到, 只有入射光波长小于 λ_0 , 即 $\lambda < hc/E_g$ 时, 光子才能被吸收。太阳能电池的填充因子 FF 为

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (1-3)$$

式中, V_{mp} 和 I_{mp} 分别表示最大功率点的光电压值和光电流值, 太阳能电池的转换效率 η 是最大输出功率 ($P_{max} = V_{mp} I_{mp}$) 与输入功率 (P_{in}) 之比:

$$\eta = \frac{V_{mp} I_{mp}}{AP_{in}} \quad (1-4)$$

式中, A 为电池的有效面积。式 (1-1) ~ 式 (1-4) 表明, V_{oc} 和 FF 随着带隙 E_g 的增大而增大, 但 E_g 太大时, 材料吸收的光子减少, 这将导致转换效率 η 下降, 因此, 太阳能电池的转换效率与吸收层材料的带隙有很大关系, 材料的带隙并非越大越好, 最好控制在 $1.4\text{eV} \sim 1.5\text{eV}$ 。单结太阳能电池吸收层材料的最佳带隙约为 1.5eV , 这一带隙对应的单结太阳能电池的效率理论上最大可达到 30% (Kemell, 2005)。因此, 带隙是太阳能电池吸收层材料的一个极其重要的参数。选取太阳能电池吸收层材料时, 首先要考虑该半导体材料的带隙值。

半导体材料的带隙类型也会影响太阳能电池的效率。直接带隙半导体材料的光吸收效率更高。这是因为直接带隙半导体的导带底和价带顶在同一波矢方向上, 而间接带隙半导体的能带结构中导带底和价带顶不在同一波矢方向上。这样, 间接带隙半导体中电子的跃迁会比直接带隙半导体要困难。而且间接带隙半导体吸收的光子能量并不能完全用于电子激发, 还要有一部分消耗为晶格振动能。

因此, 理想的单结太阳能电池材料必须具备有下列特性 (洪永杰, 2005):

- ①能充分利用太阳能辐射, 半导体的禁带不能太宽, 带隙最好在 $1.4\text{eV} \sim 1.5\text{eV}$;
- ②材料无毒性, 本身对环境不造成污染, 且容易获得;
- ③有较高的光电转换效

率；④具有长时期的稳定性；⑤制备工艺简单，重复性好，且能够大面积生产。

1.3 太阳能电池吸收层材料

太阳能电池是利用半导体材料的光伏效应将太阳能直接转换为电能的一种装置，亦称光伏电池（photovoltaic solar cells）。薄膜型太阳能电池是一个多层膜构成的光伏器件，吸收层在其中起着关键作用，太阳能电池的吸收层材料的选择需遵循一定的原则。

当前用作太阳能电池的材料主要有三大类：硅材料（包括单晶硅、多晶硅和非晶硅薄膜）、化合物半导体和有机物半导体。目前，以硅为吸收层材料的太阳能电池占据了太阳能电池市场份额的 80% 左右。但是，硅并非是最理想的太阳能电池材料。首先，硅的带隙为 1.12 eV，是间接带隙半导体，因此，晶体硅对光的吸收性并不是很好；此外，晶体硅太阳能电池要求使用高纯度的硅片，生产成本较高；因而出现了非晶硅薄膜太阳能电池，但却存在光致衰退效应。铜铟硒类材料是直接带隙半导体，它的光吸收系数非常大（是硅的 100 倍），同样吸收 90% 的太阳光，硅晶体的厚度需要达到 100 μm ，而 CuInSe_2 只需要 1 μm ，是比较理想的太阳能电池材料。铜铟硒类薄膜太阳电池与晶体硅太阳电池相比，具有原料消耗少、能量回收期短、稳定性高、热斑效应小等优点，是 21 世纪较有前途的太阳能电池之一（姚若河等，2003）。全球商业情报（GBI）在 2010 年的研究报告中指出，由于铜铟硒类薄膜太阳能电池近年来的迅猛发展，预计其在薄膜太阳能电池中的比重有望从 2010 年的 25% 提升到 2020 年的 40%（刘壮等，2013）。

1.4 铜铟硒太阳能电池的研究发展现状

铜铟硒类材料应用于太阳能电池最早始于 20 世纪 70 年代。图 1-2 总结了铜铟硒太阳能电池的发展历程。1974 年美国贝尔实验室（Bell Telephoto Lab）的 Wagner 等利用 CuInSe_2 单晶作吸收层制备出了转换效率为 12% 的太阳能电池（Wagner et al., 1974），但因制备困难、材料昂贵，单晶 CuInSe_2 太阳能电池的发展受到限制。1976 年缅因州立大学采用双源共蒸法（ CuInSe_2 和 Se）首次制得了 CuInSe_2 多晶薄膜太阳能电池，转化效率达到 6.6%（Kazmerski et al., 1977）。1982 年波音公司与美国联邦能源机构制采用 Cu、In、Se 三源共蒸法制备了 CuInSe_2

薄膜太阳能电池，使 CuInSe_2 多晶薄膜太阳能电池转化效率突破了 10%，自此 CuInSe_2 薄膜太阳能电池开始真正受到光伏界的重视。此后的 20 多年里，涌现出许多制备 CuInSe_2 吸收层的新方法，如溅射、分子束外延、化学水浴沉积、化学气相沉积、喷涂热解、气相转移、快速凝固技术和电沉积技术等。2008 年，美国国家可再生能源实验室（NREL）采用三步蒸发法制备的铜铟镓硒（ Cu(In,Ga)Se_2 ，CIGS）薄膜太阳能电池的最高转化效率达到了 19.9%（Repins et al., 2008）。2010 年 8 月德国氢能 and 可再生能源研究中心（ZSW）宣布其 CIGS 太阳能电池的光电转化效率达到 20.3%（Jackson et al., 2011），这标志着 CIGS 电池效率首次突破 20%，该 CIGS 太阳能电池面积为 0.5cm^2 ，厚度仅 $4\mu\text{m}$ 。2014 年 4 月，经美国国家可再生能源实验室（NREL）的证实，汉能太阳能（Hanergy Solar）旗下德国子公司 Solibro 制备的 CIGS 太阳能的转换效率达到 20.5%（Osborne, 2014）。2016 年 3 月，ZSW 再次刷新纪录，将 CIGS 薄膜太阳能电池的效率提升至 22%（Clover, 2016）。

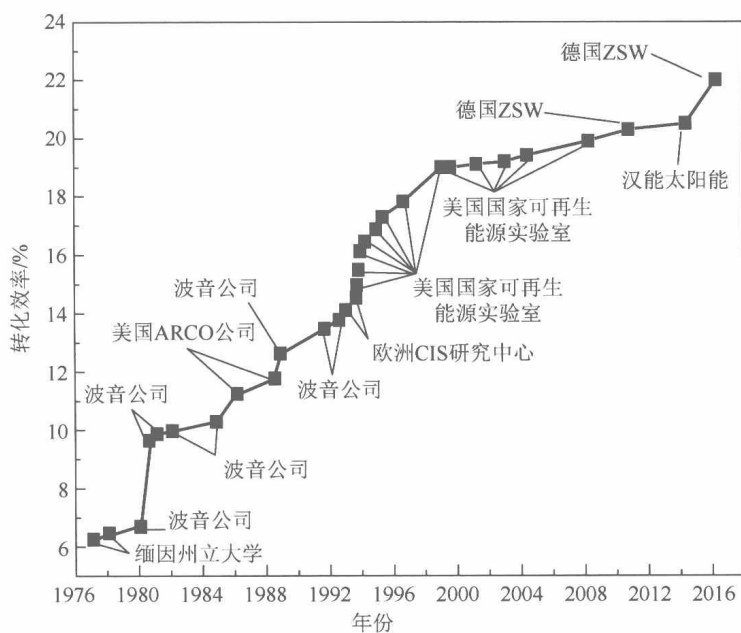


图 1-2 铜铟硒太阳能电池的发展历程

目前，德国、美国和日本已完成了铜铟硒薄膜太阳能电池的中试开发，开始进入大规模产业化技术攻关阶段。目前致力于 CIGS 薄膜太阳能电池的主要研发生产商有（姚娟娟等，2010）：德国伍尔特太阳能公司（Würth Solar）、美国环球太阳能公司（Global Solar Energy）、日本本田（Honda Soltec）、日本昭和壳牌石油公司（Showa Shell Sekiyu）、德国的 Sulfur Cells、美国的 Daystar Technologies、

美国的 Ascent、美国的 Miasolé、美国的 Energy Photovoltaics, 以及美国的 Nanosolar 等。据报道, 各公司制备工艺的不同而使产品有所不同。铜铟硒薄膜太阳能电池的转换效率一般在 10%~15%。2010 年 12 月, CIGS 薄膜太阳能光电池产业化组件的最高效率达到 15.7%, 该组件面积为 1m², 制造商为 MiaSolé。表 1-1 为一些世界上主要的 CIGS 薄膜太阳能电池生产企业及其采用的工艺和企业状况。

表 1-1 世界 CIGS 薄膜太阳能电池主要生产企业

国家	企业名称	工艺	生产能力
日本	Showa Shell Sekiyu	玻璃基板、溅射硒化法	成立 Solar Frontier 太阳能事业子公司, 2011 年开始商业化量产铜铟硒薄膜太阳能组件, 试验组件效率达到 17.2%, 生产线上的组件转换率达到 11.6%
	Honda Soltec	玻璃基板、溅射硒化法	成立于 2006 年底, Honda Motor 全资子公司, 2007 年开始商业化量产玻璃基板 CIGS 产品, 模组转换率达 11%, 2008 年产能为 27.5MW
德国	Würth Solar	玻璃基板、共蒸发法	成立于 1999 年, 2000 年试产, 产品为玻璃基铜铟硒太阳能光电模组, 2008 年产品光电转换效率达 12%, 产能为 30MW
美国	Global Solar Energy	金属柔性衬底、共蒸发法	成立于 1996 年, 2004 年开始少量商业化生产, 2008 年产能为 75MW, 产品光电转换效率达 10%
	Nanosolar	铝制箔基板柔性衬底、丝网印刷工艺	成立于 2002 年, 2008 年量产, 使用印刷技术生产 CIGS 太阳能模组, 滚筒式制作工艺, 电池效率最高可达 16.4%, 2010 年产能 120MW, 目标市场为发电厂
	Miasolé	玻璃基板、溅射硒化法	2011 年 3 月开发出转换效率达 15.7% 的 1m ² CIGS 型太阳能电池模块, 组件效率达到 13%

我国对 CIGS 薄膜材料的研究始于 20 世纪 80 年代中期, 南开大学于 2002 年获得国家 863 计划先进能源技术领域技术项目支持, 其研制的 1cm² CIGS 薄膜太阳电池最高光电转换效率可达到 12.1%, 转换效率在 8%~11% 的成品率达到 85% 以上 (孙云等, 2007); 其研制的 804cm² 的铜铟镓硒太阳能电池组件光电转换率达到 7% (唐逾, 2009), 处于国内领先水平。目前, 薄膜太阳电池的项目已经列入了国家能源战略性高科技发展项目, 在“十五”期间的 863 计划可再生能源众多项目中投资强度排在首位 (刘玉萍等, 2006)。另外, 清华大学、北京大学、北京科技大学、中国电子科技集团公司第十八研究所等高校和科研机构也开始从事铜铟硒类薄膜材料及太阳能电池方面的研究工作。2011 年 6 月, 香港中文大学的萧旭东等研发出光电转换效率达 17% 的 CIGS 薄膜太阳能电池。

参 考 文 献

- 国家能源局. 2016. 2015 年光伏发电相关统计数据. http://www.nea.gov.cn/2016-02/05/c_135076636.htm [2016-02-05].
- 洪永杰. 2005. III-V 族半导体太阳能电池专利检索与分析报告. 中圻: 元智大学: 1-25.
- 刘玉萍, 陈枫, 郭爱波, 等. 2006. 薄膜太阳能电池的发展动态. 节能环保, 11: 21-23.
- 刘壮, 罗海林, 杨春雷, 等. 2013. 铜铟镓硒太阳能电池的机遇与挑战. 中国科学: 化学, 43 (6): 716-724.
- 每经网. 2009. 温家宝: 支持新能源新材料等发展绿色经济. <http://www.nbd.com.cn/articles/2009-09/10/242070.html> [2016-4-15].
- 人民网. 2013. 李克强: 主持召开国务院常务会议. <http://politics.people.com.cn/n/2013/0614/c1001-21845523.html> [2016-4-15].
- 孙云, 李长健, 李风岩, 等. 2007. 铜铟镓硒薄膜太阳电池研究进展. 新材料产业, 7: 24-27.
- 唐逾. 2009. 我国成功研制出铜铟镓硒薄膜太阳能电池组件. 功能材料信息, 6 (1).
- 萧函, 李胜茂, 宋智晨, 等. 2014. 2014~2016 年中国太阳能电池行业投资分析及前景预测报告. <http://www.ocn.com.cn/reports/2006159taiyangnengdianc.shtml> [2014-8-30].
- 薛钰芝. 2007. 量子点材料光伏电池的研究. 太阳能, (1): 15-16.
- 姚娘娟, 王善力. 2010. 铜铟镓硒薄膜太阳电池发展现状. 上海有色金属, 31 (11): 14-18.
- 姚若河, 邹心遥, 张红. 2003. 铜铟硒多晶薄膜太阳电池的制备技术. 可再生能源, (4): 22-24.
- 赵富鑫, 魏彦章. 1992. 太阳能电池及应用. 北京: 国防工业出版社.
- 周占华. 2010. 推动绿色经济健康发展. http://www.qstheory.cn/st/xhjj/201005/t20100517_30003.htm. [2016-4-15].
- Clover I. 2016. ZSW sets European CIGS efficiency record of 22%. http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/zsw-sets-european-cigs-efficiency-record-of-22_100023961/#axzz460VR9jde [2016-4-15]
- Green M A. 2003. Third Generation Photovoltaics Advanced Solar Energy. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Jackson P, Hariskos D, Lotter E, et al. 2011. New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. Progress in Photovoltaics Research and Applications, 19(7):894-897.
- Kazmerski L L, White F R, Ayyagari M S, et al. 1977. Growth and characterisation of thin film compound semiconductor photovoltaic heterojunctions. Journal of Vacuum Science and Technology, 14(1): 65-68.
- Kemell M, Ritala M, Leskelä, et al. 2005. Thin film deposition methods for CuInSe₂ solar cells. Critical Reviews in Solid State & Materials Sciences, 30(1):1-31.
- Osborne M. 2014. Hanergy's Solibro has 20.5% CIGS solar cell verified by NREL. http://www.pv-tech.org/news/hanergys_solibro_has_20.5_cigs_solar_cell_verified_by_nrel [2014-5-8]
- Repins I, Contreras MA, Egaas B, et al. 2008. 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill

factor. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 16(3):235-239.

Wagner S, Shay J L, Migliorato P, et al. 1974. CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors. Applied Physics Letter, 25(8):434-435.

Xue Yuzhi. 2005. Development for full spectrum solar cells. PVSEC-15 SHANGHAI, 01-3