

铜铟铝硒 (CIAS) 薄膜太阳能电池关键材料 ——制备和性能

周丽梅 高 宏 薛钰芝 著

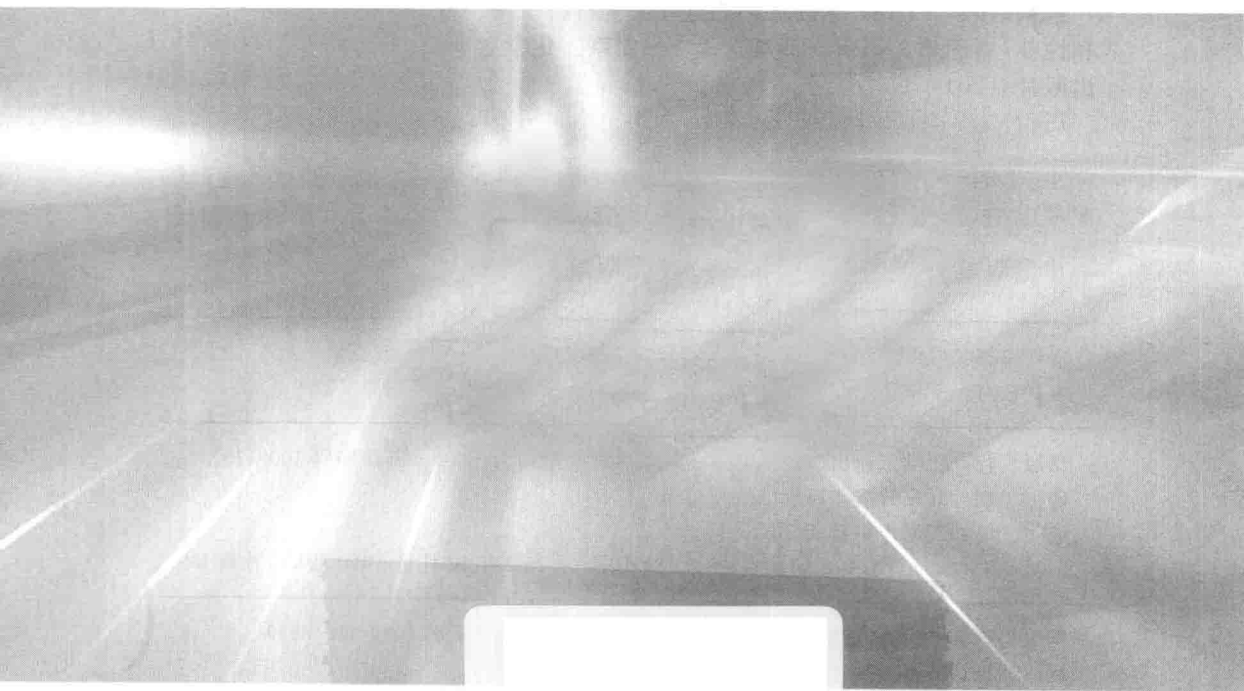


化学工业出版社

大连交通大学学术著作出版专项基金资助

铜铟铝硒 (CIAS) 薄膜太阳能电池关键材料 —— 制备和性能

周丽梅 高 宏 薛钰芝 著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书介绍了铜铟铝硒太阳能电池关键材料的制备和性能相关知识,具体内容包括 CIS 类太阳能电池、薄膜材料制备、薄膜材料表征、铜铟铝硒(CIAS)薄膜、CdS 和 ZnS 薄膜等,对相关太阳能电池关键材料的原理、制备、性能表征和测试等技术进行了较详细的论述。

本书可供从事太阳能电池材料研究、开发的人员使用,也可供相关专业管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

铜铟铝硒(CIAS)薄膜太阳能电池关键材料——制备和性能/周丽梅,高宏,薛钰芝著. —北京:化学工业出版社,2014.1

ISBN 978-7-122-18594-5

I. ①铜… II. ①周…②高…③薛… III. ①薄膜太阳能电池-半导体材料-研究 IV. ①TM914.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 237556 号

责任编辑:邢涛

责任校对:王素芹

文字编辑:颜克俭

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张8 字数133千字 2013年10月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:48.00元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

气候变暖,世界人口增长,环境污染等问题对人类生存和发展提出了严峻的挑战。全球加速进入绿色低碳经济时代,发展、应用可再生能源已成为世界各国能源发展的方向。太阳能取之不尽,用之不竭,是最清洁的可再生能源。光伏发电已成为太阳能利用的主要技术,晶体硅光伏电池目前占市场主导地位,自2008年起我国便成为世界上最大的硅光伏电池及光伏发电系统的生产国。与此同时,薄膜光伏电池发展很快,与传统的晶体硅电池相比,具有节省原材料、低能耗、低成本、便于大面积连续生产等优势。碲化镉(CdTe),铜铟硒(CuInSe_2)类化合物薄膜太阳能电池已步入商品化,其实验室光电转化效率可以与硅晶体光伏电池相媲美。

通常将以铜、铟化合物为主体的铜铟硒(CuInSe_2),铜铟镓硒 $[\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2]$ 、铜铟铝硒 $[\text{Cu}(\text{InAl})\text{Se}_2]$ 等类似的材料统称为“铜铟硒类光伏材料”(CuInSe₂ like photovoltaic materials)。此类多元化合物的特点为:均是直接带隙半导体材料;常温下以黄铜矿结构形式存在;光吸收系数高(10^5 cm^{-1});带隙在 $1.0 \sim 2.7 \text{ eV}$ 范围可调,覆盖太阳光最佳带隙($1.4 \sim 1.5 \text{ eV}$),故以此作为光伏电池吸收层,可有效地吸收太阳光,提高光伏电池的光电转换效率。然而,由于贵重金属In的储量有限,价格昂贵;又因采用有毒的CdS作为缓冲层,使得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。

铜铟铝硒太阳能电池结构为:电极/减反射膜/窗口层(ZnO)/缓冲层(CdS 或 ZnS)/吸收层铜铟铝硒薄膜 $[\text{Cu}(\text{InAl})\text{Se}_2]$ /Mo/玻璃衬底,“关键材料”主要指 $\text{Cu}(\text{InAl})\text{Se}_2$ 薄膜以及 CdS 和 ZnS 薄膜。

笔者探索以易得、廉价的铝部分代替铟(或镓)作为吸收层;以无毒的 ZnS 替代有毒的 CdS 作为缓冲层,进行样品制备和性能研究;致力于降低材料成本,更符合节能环保的要求的实验研究。

在吸收层 $\text{Cu}(\text{InAl})\text{Se}_2$ 薄膜制备中,运用了两种物理气相沉积技术即:真空蒸发多层膜(VEMF)法和中频李生非平衡磁控溅射(IFTUMS)技术制备CIA预制层,以及真空硒化技术。在 ZnS 和 CdS 薄膜制备中,运用化学水浴法(CBD),介绍了原理、反应方程式及工艺过程。进而结合以上实

验，分析成膜机理。

本书以材料制备与性能研究为主线，陈述了样品的微观分析，光电特性的检测，直至成膜机理的分析方面进行探索研究的过程。运用了各种微观分析技术，如 X 射线衍射 (XRD)，扫描电镜 (SEM)，X 射线电子能谱 (XPS) 的分析等先进检测手段；特别是进行高分辨透射电镜 (场发射 TEM) 的制样与观察；从材料的微观形貌、结构，元素成分及光电性能，带隙计算等方面进行了细致的研究工作。这些方面如能给予读者借鉴与参考，即是我们所期望的。

编写本书的目的是将我们多年来的研究成果进行系统总结，为进一步开发铜铟铝硒 $[\text{Cu}(\text{InAl})\text{Se}_2]$ 太阳能电池的关键材料，研发太阳能电池提供借鉴；亦可以作为电子科学技术专业，光电、光伏材料专业，功能材料学专业的大学生、研究生和教师的研修参考资料。

由于作者水平有限，加之时间紧迫，书中不妥之处，恳请读者给予批评指正。

周丽梅
2013 年 8 月

目录

CONTENTS

第 1 章 绪论

1

- 1.1 太阳能电池概述 1
- 1.2 晶体硅太阳能电池 2
- 1.3 聚合物多层修饰电极型太阳能电池 3
- 1.4 有机太阳能电池 3
- 1.5 多元化合物薄膜太阳能电池 5
- 参考文献 6

第 2 章 CIS 类太阳能电池

8

- 2.1 CIS 类太阳能电池的发展 8
- 2.2 CIS 类太阳能电池的构成 9
- 2.3 CIS 类薄膜材料 12
- 2.4 CdS 薄膜材料 16
- 2.5 ZnS 薄膜材料 17
- 参考文献 19

第 3 章 薄膜材料制备

22

- 3.1 VEMF 法制备 CIAS 吸收层薄膜 22
- 3.2 IFTUMS 技术制备 CIAS 吸收层薄膜 26

3.3	CBD 法制备 CdS 缓冲层薄膜	30
3.4	CBD 法制备 ZnS 缓冲层薄膜	33
3.5	场发射 TEM 薄膜样品的制备	36
	参考文献	37

第 4 章 薄膜材料表征

39

4.1	薄膜的厚度	39
4.2	薄膜的表面形貌及成分	40
4.3	薄膜的物相结构	40
4.4	TEM 选区成像、衍射、衍衬及成分	40
4.5	薄膜的 XPS 表征	41
4.6	薄膜的光电性能	42
	参考文献	43

第 5 章 铜铟铝硒 (CIAS) 薄膜

44

5.1	VEMF 法及后硒化技术制备 CIAS 薄膜的性能	44
5.1.1	CIAS 薄膜硒化前后性能分析	44
5.1.2	Al 的相对含量对 CIAS 薄膜性能的影响	48
5.2	IFTUMS 及后硒化技术制备 CIAS 薄膜性能	53
5.2.1	CIAS 薄膜硒化前后性能分析	53
5.2.2	Al 的相对含量对 CIAS 薄膜性能的影响	58
5.3	PVD 法薄膜的成膜机制	63
5.3.1	VEMF 法制备 CIAS 薄膜的成膜机制	63
5.3.2	IFTUMS 技术制备 CIAS 薄膜的成膜机制	68
	参考文献	70

6.1 CdS 薄膜性能	72
6.1.1 CdS 薄膜 TEM 与 XPS 分析	72
6.1.2 CdS 薄膜工艺对性能的影响	78
6.2 ZnS 薄膜性能	94
6.2.1 ZnS 薄膜 TEM 与 XPS 分析	94
6.2.2 ZnS 薄膜工艺对性能的影响	99
6.3 CBD 法薄膜的成膜机制	114
6.3.1 化学水浴反应原理	114
6.3.2 CdS 薄膜的成膜机制	115
6.3.3 ZnS 薄膜的成膜机制	117
参考文献	118

第 1 章

绪 论

1.1 太阳能电池概述

自从 1954 年单晶硅太阳能电池问世以来^[1]，太阳能电池技术发展迅速，转化效率不断提高，成本不断下降，太阳能光伏发电在能源消费中所占的比重越来越大。根据欧洲光伏工业协会（EPIA）的预测，在 21 世纪太阳能光伏发电将会占据世界能源消费的重要席位，将会替代部分常规能源，并且成为世界能源供应的主体。预计到 2030 年左右，在总能源结构中可再生能源将占到 30% 以上，而在世界总电力供应中太阳能光伏发电将占到 10% 以上；预计到 2040 年，可再生能源将占总的能源消耗的 50% 以上，太阳能光伏发电将占全球总电力的 20% 以上；到 21 世纪末，可再生能源将占到 80% 以上，太阳能发电将占到 60% 以上^[2]。这些数字充分说明太阳能光伏产业在能源领域占据重要的战略地位，具有广阔的发展前景。根据欧洲光伏产业协会的初步统计，2011 年世界太阳能光伏发电装机总容量达到 6735 万千瓦，同比增长 69.6%^[3]。

目前，中国已成为全球主要的太阳能电池生产国之一。2007 年，中国已成功超越欧洲、日本成为世界太阳能电池生产第一大国。“十一五”期间，太阳能电池产量以超过 100% 的年增长率快速发展。2007~2010 年连续四年太阳能电池产量世界第一，其中 2010 年太阳能电池产量约为 10GW，占全球太阳能电池总产量的 50%。除了在产量上突飞猛进，在电池转换效率上也有所突破，单晶硅太阳能电池转换效率已达到 17%~19%，多晶硅太阳

能电池转换效率为 15%~17%。薄膜等新型太阳能电池转换效率为 6%~8%。在节能减排和资源利用率方面成效也非常明显。生产单晶硅太阳能电池所需的多晶硅用量从 2006 年的 11g/W 下降到了 2010 年的 7~8g/W。截至 2010 年,我国光伏专用制造设备销售收入已超过 40 亿元人民币,出口交货值也已达 1 亿元人民币。累计光伏装机量达到 800MW,当年新增装机容量为 500MW,同比增长了 166%^[4]。在产业布局方面,我国太阳能电池产业已初步形成了一定的集聚态势。在长三角、环渤海、珠三角、中西部地区,形成了各具特色的太阳能产业集群。

太阳能电池按材料分为硅太阳能电池、聚合物多层修饰电极型太阳能电池、有机太阳能电池、纳米晶化学太阳能电池、多元化合物薄膜太阳能电池等。

1.2 晶体硅太阳能电池

单晶硅太阳能电池、多晶硅薄膜太阳能电池和非晶硅薄膜太阳能电池统称为晶体硅太阳能电池。单晶硅太阳能电池,以高纯的单晶硅棒为原料,高性能单晶硅电池是建立在高质量单晶硅材料和相关的热加工处理工艺基础上,其中单晶硅太阳能电池的转换效率最高,其技术也最成熟,目前实验室能做到的最大转换效率为 24.7%^[5]。单晶硅太阳能电池在大规模工业生产及应用方面仍占据着主导地位。据报道,日光能源科技有限公司(Neo Solar Power)目前推出的基于准单晶的新型太阳能电池的转换效率高达 18.5%,平均效率也超过了 18%^[6]。由于单晶硅制作成本较高,为了节约技术成本并降低硅材料的消耗,发展了多晶硅薄膜和非晶硅薄膜太阳能电池。

多晶硅薄膜太阳电池是将多晶硅薄膜生长在低成本的衬底材料上,用相对薄的晶体硅层作为太阳电池的激活层,不仅保持了晶体硅太阳电池的高性能和稳定性,而且材料的用量大幅度下降,明显地降低了电池成本。其工作原理与其他太阳能电池一样,是基于太阳光与半导体材料的作用而形成光伏效应。其转换效率较非晶硅薄膜太阳能电池高,实验室最高转换效率为 18.6%,工业规模生产的转换效率达到 6%~10%^[7]。

非晶硅薄膜太阳能电池一般采用等离子增强型化学气相沉积方法使高纯硅烷等气体分解沉积而成的。此种制作工艺,可以在生产中连续在多个真空沉积室完成,以实现大批量生产。由于沉积分解温度低,可在玻璃、不锈钢板、陶瓷板、柔性塑料片上沉积薄膜,易于大面积化生产,成本较低。非晶

硅薄膜太阳能电池的优点在于成本低、重量轻,便于大规模生产,有较大的发展潜力。但是其缺点也尤为明显,由于受到材料引发的光电效率衰退效应,非晶硅薄膜太阳能电池的稳定性不高,受环境影响很大,这直接影响到了它在实际中的应用。如果能解决非晶硅薄膜太阳能电池的稳定性及提高转换率等问题,那么,非晶硅薄膜太阳能电池无疑是太阳能电池的主要发展产品之一。

1.3 聚合物多层修饰电极型太阳能电池

采用聚合物来制备太阳能电池的研究是近几年才兴起的。这种电池是利用不同氧化还原型聚合物的电势,在电极材料上面通过多层复合,制成与无机PN结相似的单向导电装置。其中一个电极的内层还原电位较低,外层的电极还原电位较高,电子只能由电极的内层向外层转移;另一个电极的内层还原电位较高,外层的电极还原电位较低,并且第一个电极的还原电位高于第二个电极的。当把制备好的两个电极放入含有光敏化剂的电解液中时,吸光后光敏化剂将产生电子,并且电子将向还原电位较低的电极转移,这里在还原电位较低电极上积累的电子不能向电极外层转移,只能通过外电路从还原电位较高的电极回到电解液中,这样在外电路中就有光电流产生^[8]。

聚合物多层修饰电极型太阳能电池优势在于有机材料来源广泛、柔性好、制作起来容易且成本较低,这些都对其大规模生产、提供廉价电能具有重要意义。但是对聚合物多层修饰电极型太阳能电池的研究仅仅刚开始,与无机材料相比不论是使用寿命,还是电池效率都较低。因此能否发展成为具有实际应用意义的产品,还有待于进一步研究^[9]。

1.4 有机太阳能电池

有机太阳能电池采用固态有机/聚合物半导体材料来制备有机太阳能电池的活性层,具有一些独特优势:①有机材料的质量轻、柔韧性好,可进行化学设计、裁剪和合成,无资源存量的限制;②电池器件制备工艺简单、成本低,容易制备成大面积柔性器件。因此,自从有机太阳能电池发明以来,引起了科学家的极大兴趣。

与无机类薄膜太阳能电池相比,有机薄膜太阳能电池的转换效率仍然较低。但在近几年来,这一领域的研究取得了很大的进展。目前,德国太阳能电池厂商 Heliatek 开发出了转换效率为 10.7% 的有机薄膜太阳能电池,转

转换效率达到了当前全球最高水平^[10]。

有机太阳能电池按其结构分为肖特基型有机太阳能电池、异质结有机太阳能电池和染料敏太阳能电池^[11]。

肖特基型有机太阳能电池属于表面势垒光电池。其特点是只使用一块并且掺一种杂质的半导体 (p 型或 n 型), 光生伏打效应主要来源于半导体的表面势垒区。表面势垒光电池按形成表面势垒的材料分为全固体状态的电池和电解质/固体电池。肖特基型有机太阳能电池的结构为玻璃/金属电极/染料/金属电极, 电池的器件是制造成夹层式结构。肖特基型太阳能电池是早期太阳能电池研究的重点。受其结构的影响, 光谱吸收的面较窄; 其欧姆接触是 Al 和 In 等形成的, 稳定性差, 光通过金属结构的效率低 (通常低于 1%)。常见的各种有机光电材料均可被制成肖特基型太阳能电池。其电池的效率一般为 0.4% 左右。材料的光谱吸收范围不同, 转换效率也有所不同。由于此类电池结构最简单也可能是最廉价的, 表面势垒的形成又是在低温下进行的, 所以对此类电池的研究一直没有停止过^[11]。

异质结有机太阳能电池包括 PN 异质结、混合异质结、体异质结和级联结构有机太阳能电池。PN 异质结结构有机太阳能电池电池结构为: 玻璃/电极/给体材料/受体材料/电极。由于其具有给体-受体异质结结构的存在, PN 异质结结构有机太阳能电池因存在 D/A 界面使激子的分离效率提高, 同时电子和空穴分别在不同的材料中传输, 使得复合概率降低, 因而具有较高的光电转换效率。PN 异质结结构有机太阳能电池较单质结有机太阳能电池的光电转换效率高, 因此成为后来研究的重点。为了扩大给、受体接触面积, 获得更多的光生载流子, 学者们曾经以聚合物 MEH-PPV 为给体、C₆₀ 衍生物 PCBM 作为受体, 构造了混合异质结有机太阳能电池, 其结构为玻璃/阳极/给体+受体混合材料/金属电极。由于无处不在的纳米尺度的界面大大增加了给受体接触面积, 激子解离效率提高, 使转换效率进一步提高。给体和受体的比例影响有机太阳能电池光电转化效率^[12]。体异质结主要针对解决光电转化过程中激子分离和载流子传输这两方面的限制。体异质结把界面的概念扩展到了体相内, 并且连续的有机半导体有利于载流子的传输, 但是这种结构的缺点是固态相容性不好, 容易发生相分离从而破坏器件性能。这种结构中, 光电子的传输与空穴的传输之间的平衡是非常重要的, 必须建立一个真正的双向通道, 但是簇效应的存在会导致在给体和受体之间出现真空, 从而影响电荷的传输^[13]。实际上混合异质结太阳能电池材料的微观结构是无序的, 阻碍了电荷的分离和传输。研究发现将给体和受体通过共价键连接, 可以获得微相分离的互渗双连续网络结构, 并可以合成有序的体

异质结太阳能电池材料,通过空间和能级优化减少光子吸收、激子及载流子的损失,提高了电池的转化效率^[12]。级联结构的太阳能电池可以利用不同半导体材料对光的不同吸收范围,增加对太阳光谱的吸收,减少高能光子的热损失,最终提高电池器件的效率,其转换效率主要受光生电流的限制。

染料敏化太阳能电池(简称DSSC)是20世纪90年代发展起来的一种新型太阳能电池。是以在光诱导下有机染料与半导体间发生电荷转移反应从而产生电流的机理设计的,是将窄禁带半导体材料(如金属Ru和Os)经过修饰后,组装到宽禁带半导体材料(纳米多晶TiO₂)上形成的。其原理类似于自然界的光合作用。典型的结构主要由纳米多孔半导体薄膜(主要为TiO₂)、染料敏化剂、电解质和对电极组成^[14]。

自1991年,瑞士Grätzel教授报道了一种以纳米多孔TiO₂为半导体电极,以Ru络合物作敏化染料的太阳能电池以来,这一新型太阳能电池引起了科学家的重视。1993年M. K. Nazeeruddin等用Ru(H₂-dcbpy)₂(NCS)₂染料敏化剂敏化纳米多孔TiO₂膜,选用I⁻/I₃⁻电解质,得到光电转换效率高达10%的太阳电池^[15]。目前,Grätzel教授带领的小组采用卟啉敏化二氧化钛制备出转化效率高达12.3%的染料敏化太阳能电池^[16]。

这种太阳能电池主要原料是纳米TiO₂。纳米TiO₂具有丰富的含量、廉价的成本、无毒、性能稳定且抗腐性能好等优势。电池制作过程中的主要工艺采用大面积丝网印刷技术和简单的浸泡方法,使其制作工艺大大简化、成本低,适用于大面积工业化生产^[10]。因此其主要优势在于成本廉价、工艺简单和性能稳定。缺点是使用液体电解质,使用不便,并会对环境造成影响。这种电池的制作成本仅为硅太阳电池的1/10~1/5,电池寿命能达到20年以上^[17],具有很大的发展潜力。

1.5 多元化合物薄膜太阳能电池

多元化合物薄膜太阳能电池材料为无机盐,主要包括砷化镓(GaAs)Ⅲ-V族化合物、碲化镉(CdTe)Ⅱ-VI族化合物及铜铟硒太阳能电池等。

GaAs是一种典型的Ⅲ-V化合物半导体材料,具有直接带隙能带结构,具有十分理想的光学带隙以及较高的吸收效率,抗辐照能力强,对热不敏感,适合于制造高效太阳能电池。无论是GaAs单结电池,还是GaInP/GaAs两结叠层电池,以及GaInP/GaAs/Ge三结叠层电池的效率都是所有种类太阳能电池中最高的。而且只有GaInP/GaAs两结叠层电池和GaInP/GaAs/Ge三结叠层电池的效率超过了30%,聚光GaInP/GaAs/Ge三结叠

层电池的效率达到了 40.7%。但是由于 GaAs 材料的密度较大 ($5.32\text{g}/\text{cm}^3$), 是 Si 材料密度 ($2.33\text{g}/\text{cm}^3$) 的 2 倍多, GaAs 材料的机械强度较弱, 易碎, 且价格非常昂贵, 约为 Si 材料价格的 10 倍。因而多年来在很大程度上限制了 GaAs 太阳能电池的普及, 在地面领域的应用几乎微乎其微^[18,19]。

CdTe 是一种典型的 II-VI 族化合物半导体材料。它的直接带隙为 1.45eV ^[20], 与太阳光谱非常匹配, 最适合于光电能量转换, 厚度约为 $2\mu\text{m}$ 的 CdTe 吸收层在其带隙以上的光学吸收率达到 90% 成为可能, 允许的最高理论转换效率在大气质量 AM1.5 条件下高达 27%^[21], 且性能很稳定, 是技术上发展较快的一种薄膜电池。碲化镉沉积面积大, 沉积速率高, 成本低。CdTe 薄膜太阳电池通常以 CdS/CdTe 异质结为基础, 尽管 CdS 和 CdTe 和晶格常数相差 10%, 但它们组成的异质结电学性能优良, 日本 Matsushita Battery 报道了结构为 $\text{MgF}_2/\text{玻璃}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{n-CdS}/\text{P-CdTe}/\text{背电极}$, 小面积电池最高转换效率 16.5%。20 世纪 90 年代初, CdTe 电池已实现了规模化生产, 商业化模块电池效率为 10% 左右^[22]。由于碲是地球上的稀有元素, 镉有毒, 使很多人担心碲化镉太阳能电池的生产和使用对环境的影响。美国布鲁克文国家实验室的科学家们研究结果表明硅太阳能电池的镉排放量大约是碲化镉太阳能电池的两倍。

铜铟硒类薄膜太阳能电池具有光电转换效率高、抗辐射性能好, 且不存在光致衰退问题的优点, 是当今太阳能电池发展的一个重要方向。但大量稀有贵金属 In、Ga 的使用, 使这类电池的发展在某种程度上受到限制。

参考文献

- [1] Hans, Joachim moller. Semiconductors for Solar Cells. Artech House Press. 1993; 27-31.
- [2] 2011 年全球太阳能光伏产业发展报告. <http://www.elexcon.com/news/128538.html>.
- [3] 2011 年世界新能源发电发展简述. <http://www.chinaero.com.cn/zxd1/djxx/ycwz/2012/04/119354.shtml>.
- [4] 太阳能光伏产业“十二五”发展规划, 2012 年 2 月 24 日由工信部发布.
- [5] 宁鲁光. 薄膜电池的发展前景要优于晶硅电池. 2012.
- [6] 新日光源 Neomono 电池单晶硅片转换效率达到 18.5%. <http://www.solarzoom.com/article-8925-1.html>.
- [7] Narasimha S, Rohatgi A. IEEE Transaction on Electron Devices. 1998, 45; 1776.
- [8] 梁宗存, 沈辉, 李骥洪. 太阳能电池及材料研究, 材料导报, 2008, 14 (8): 38-40.

- [9] 许伟民, 何湘鄂, 赵红兵等. 太阳能电池的原理及种类. 发电设备, 2011, 25 (2): 137-140.
- [10] 胡智学, 钱鸣毅. 染料敏化纳米薄膜太阳能电池的研究进展. 化学工程师, 2007 (12): 29-30.
- [11] 张正华, 李陵岚, 叶楚平等. 有机太阳能电池与塑料太阳能电池. 北京: 化学工业出版社, 2006: 98-102.
- [12] 张天慧, 朴玲钰, 赵谡玲等. 有机太阳能电池材料研究新进展. 有机化学, 2011 (2): 260-272.
- [13] 肖红斌. 本体异质结有机太阳能电池性能影响因素. 大众科技, 2010 (7): 106-107.
- [14] 熊绍珍, 朱美芳. 太阳能电池基础与应用. 北京: 科学出版社, 2009: 408-453.
- [15] Nazeeruddin M K, Kay A, et al. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 6382.
- [16] Aswani Yella, Hsuan-Wei Lee, Hoi Nok Tsao, et al. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II / III) -Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency, Science 4 November 2011; Vol. 334 no. 6056: 629-634.
- [17] 林红, 李建保. 日本染料敏化太阳能电池最新研究动向. 世界科技研究与发展, 2004, (5): 5-9.
- [18] 邹永刚, 李林, 刘国军等. GaAs 太阳能电池的研究进展. 长春理工大学学报, 2010, 33 (1) .
- [19] 熊绍珍, 朱美芳. 太阳能电池基础与应用. 北京: 科学出版社, 2009: 196-210.
- [20] Ferekides C S, Balasubramanian U, Mamazza R, et al. CdTe thin film solar cells : device and technology issues. Sol Energy , 2004 , 77 : 823.
- [21] Gilmore A S. Studies of the basic elect ronic properties of CdTe thin films and completed CdTe/ CdS solar cells. Ph. D. Dissertation Colorado School of Mines ; Golden , Colorado , 2002, 3 Dhere N G, Dhere R G. Thin-film.
- [22] Wu X. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. Solar Energy, 2004 77: 803-814.

第 2 章

CIS 类太阳能电池

2.1 CIS 类太阳能电池的发展

地球上的绝大部分能源，追溯其根源均来自太阳。而目前能源中用途最广泛的就是电能，光伏发电技术实现了太阳能到电能的直接转换，给人类打开了一扇新的窗户。目前以晶体硅太阳能电池为主的太阳能电池产业虽然占有太阳能发电的主体地位，但存在成本高、技术要求高、材料短缺的问题。20 世纪 60~70 年代，人们开始研究 I-III-VI 族三元黄铜矿半导体材料 (Cu, Ag) (In, Ga, Al) (Se, S, Te)₂ 的结构、光学和电学等基本物理特性。1974 年，美国贝尔实验室的 Wagner 等最早采用 CuInSe₂ 单晶作为太阳电池吸收材料制备 CIS/CdS 结构电池，其光电转化效率达到 5%^[1]。1975 年，Wagner 等通过器件优化，进一步提高了单晶 CuInSe₂/CdS 太阳电池的光电转化效率，使其达到 12.5%（有效面积 0.79mm²，入射光强 92mW/cm²）。直到 1985 年，R.R.Potter 等才研究出了目前以铜铟硒 (CIS) 为吸收层，CdS 为缓冲层，ZnO 为窗口层的 CIS 电池的基本结构，这种结构改善了电池的短波响应^[2]。

多晶 CIGS 薄膜电池的发展历史主要可以分以下几个阶段：Maine 大学首先研制了 CIS 薄膜电池；Boeing 公司采用共蒸发工艺在此后的十几年中保持着世界领先水平；ARCO 公司的溅射后硒化工艺在 1988 年取得世界纪录效率；在 1992~1993 年，欧洲的 CIS 研究取得短暂的领先水平；自 20 世纪 80 年代末期开始，人们开始在 CuInSe₂ 材料中掺入 Ga 和 S 元素，以提

高禁带宽度并更好地与太阳光谱相匹配,最终提高光电转换效率。1994年,美国NREL发明了三步共蒸发法,制备的CIGS薄膜电池光电转换效率达到16.4%。到2008年,NREL又将电池的光电转换效率提高到19.9% (0.419cm^2)^[3]。2010德国氢能和可再生能源研究中心制备出了转化效率高达20.3%的铜铟镓硒(CIGS)太阳能电池^[1]。

我国关于CIGS薄膜太阳能电池的研究相对较晚,最早开展研究的是南开大学,其研究水平在国内也是最高的^[5]。2003年,南开大学光电子薄膜与技术研究所采用共蒸发法制备的CIS薄膜电池的效率达到12.1%。近些年来,国内的一些其他高校和单位也开展了CIS、CIGS薄膜太阳能电池材料及制备工艺方面的研究工作,但是整体的研究水平与国外相比仍有很大差距^[6,7]。在产业化方面,南开大学以国家“十五”863计划为依托,建设0.3MW中试线,已制备出 $30\text{cm}\times 30\text{cm}$ 效率为7%的集成组件样品;2008年,山东孚日光伏科技有限公司与德国的Johanna合作,独家引进了中国首条CIGSSe(铜铟镓硫硒化合物)商业化生产线,并在2010年顺利进入联动运行测试阶段;青岛昌盛日电建设的大规模量产CIGS薄膜太阳能电池示范线也在2010年上半年建成投产^[8]。

2.2 CIS类太阳能电池的构成

(1) 太阳能电池的工作原理 太阳能电池是吸收太阳辐射能并将太阳能直接转换成电能的装置。当P型半导体和N型半导体材料紧密接触时,在界面处将会出现电子和空穴的浓度差。界面处N区的电子浓度比较高,而P区的空穴浓度比较高,这样电子和空穴就从高浓度区向低浓度区扩散,即电子从N区向P区扩散,同时空穴将从P区向N区扩散。形成一个由N指向P的“内建电场”,如图2.1所示。

内建电场的出现,一方面会阻碍扩散运动的进行,一方面引起漂移运动的进行。进入内建电场的电子和空穴在电场力的作用下发生漂移运动,电子被拉回到N区,而空穴则被拉回到P区。扩散与漂移达到动态平衡后,就形成了PN结。PN结在光的照射下,N型半导体的空穴往P区移动,而P区中的电子往N区移动,从而形成从N区到P区的电流。然后在PN结中形成电势差,如果外电路连接负载,就形成由P至N极的电流。这就是太阳能电池的基本工作原理。

(2) CIS类太阳能电池结构 铜铟硒(CuInSe_2 简称CIS)类太阳能电池是在玻璃或其他廉价衬底上分别沉积多层薄膜而构成的光伏器件,此类