

CuInS₂ 薄膜太阳能电池发展现状

方玲, 李德仁, 卢志超, 周少雄

中国钢研科技集团公司, 北京 100081

[摘要] CuInS₂ 是一种最具前景的太阳能电池光吸收材料。介绍了 CuInS₂(CIS) 太阳能电池的研究和发展现状, 以及一种低成本的 CIS 薄膜太阳能电池产业化技术。展望了 CIS 薄膜太阳能电池在我国的发展前景。

[关键词] CIS 薄膜; 太阳能电池; 光伏

[中图分类号] TM615

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2007)20-0077-03

Progress of CuInS₂-based Thin Film Solar Cells

FANG Ling, LI Deren, LU Zhichao, ZHOU Shaoxiong

China Iron and Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China

Abstract: CuInS₂ (CIS) has emerged as a promising absorber material for thin film solar cells. In this paper, the historical development and current status of CIS solar cells are reviewed. A low-cost industrial technique to manufacture CIS solar cell is presented. The future of CIS-based solar cells in China is discussed.

Key Words: CIS thin film; solar cell; photovoltaic

CLC Number: TM615

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2007)20-0077-03

0 引言

能源是人类社会生存与发展的基础之一。为了解决全球性自然资源过度开发与消耗、环境污染和破坏不断加剧等严重问题, 必须改变能源利用方式, 从煤和石油逐渐转向可再生能源。太阳能是人类取之不尽用之不竭的清洁能源, 它不会产生任何环境污染。在太阳能的有效利用中, 光伏发电是近些年来发展最快、最具活力的研究领域。制作太阳能电池主要以半导体材料为基础, 其工作原理是利用半导体的光生伏特效应将太阳能转化为电能。太阳能发电在航天、通信及低功耗电子产品领域中已占据不可替代的位置, 但在社会整体能源构成中占据的份额还非常小。造成这种状况的主要原因是太阳能电池的发电成本远高于常规能源。欲使太阳能发电真正成为能源体系的组成部分, 必须大幅度地降低电池的成本。薄膜太阳能电池在成本方面比晶体硅太阳能电池具有很大的成本优势, 因此薄膜太阳能电池成为新的主要研发方向。

非晶硅薄膜电池自 20 世纪 70 年代中期间世以来发展迅速, 被认为是廉价太阳能电池, 但它在使用过程

中有较大的衰退, 寿命短。CdTe 电池组件的效率远远低于单体电池效率。GaAs 是非常理想的半导体光伏材料, 小面积多结 GaAs 电池的效率已超过 40%, 但该电池采用液相外延工艺, 由于制造成本高, 尚不能进入民用市场。CuIn(S_x, S_{2-x}) (CIS) 电池是极具潜力的薄膜太阳能电池, 其能量转换效率、使用寿命和抗辐射能力均超过当今多晶及非晶薄膜太阳能电池研究的最高纪录。CIS 薄膜太阳能电池最初是由德国的 Hedstrom 和瑞典的 Schock 小组共同开发的。符合化学计量比的铜铟硒化合物半导体具有很高的光量子效率。通过掺入适量的 Ga 以替代部分 In, 成为 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (简称 CIGS) 混溶晶体, 薄膜的带隙可在 1.04~1.7 eV 范围内调整, 这就为太阳能电池最佳带隙的优化提供了新的途径。由于 CIGS 的组分较多、结构复杂, 因此成分稳定性难以保证。而采用三元 CuInS₂ 作为 CIS 薄膜太阳能电池的光吸收材料, 是非常有效的降低制备成本的方法。CuInS₂ 材料的禁带宽度为 1.55 eV, 接近太阳能电池材料所需的最佳禁带宽度值, 且对温度的变化不敏感, 因此不需要添加其他元素来调整其禁带宽度, 从而简化

收稿日期: 2007-08-30

基金项目: 中国高技术研究发展计划(863 计划) 高技术产业化研究项目(2006AA03Z237)

作者简介: 方玲, 北京市海淀区学院南路 76 号中国钢研科技集团公司, 高级工程师, 研究方向为 CIS 薄膜太阳能电池;

E-mail: fangling@atm.cn.com

了生产过程,提高了生产的稳定性。目前的主要问题是如何促进 CuInS_2 太阳能电池产业化进程,并在此基础上提高电池的光电转换效率和降低电池的生产成本。从材料来源、制备成本和环保等方面综合分析,今后薄膜太阳能电池发展的一个重点是 CuInS_2 薄膜太阳能电池。由于 CuInS_2 薄膜电池具有较高的转换效率和相对较低的成本,并且目前产业化技术已经成熟,因此极有可能成为市场的主导产品之一。

1 CIS 电池的研究状况

CIS材料的吸收系数高达 10^5 cm^{-1} 数量级,以其作为太阳能电池的光吸收层,厚度仅需 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 。在室温下 CIS的晶体结构为黄铜矿结构,这种结构可以看作两个面心立方晶格套构而成。一个为阴离子 S组成的面心立方晶格,另一个为阳离子(Cu, In)对称分布的面心立方晶格。CIS的晶体结构属正方晶系,晶格常数 $a=0.5545 \text{ nm}$, $c=1.1084 \text{ nm}$,其 c/a 随着材料制备工艺的不同会有少许变化^[1]。当 CIS化合物成分偏离化学计量比时就会产生点缺陷,一三六族化合物的本征点缺陷如空位、间隙和位错的种类达 12 种,这些点缺陷会在禁带中产生新能级。因此, CIS具有本征缺陷自掺杂特性,不需要其他元素的掺杂,仅通过调整自身元素的成分就可以获得不同的导电类型。另外, CIS允许成分偏离化学计量比范围较宽,即使严重偏离化学计量比,依然具有黄铜矿结构及相似的物理、化学特性。由于 CIS半导体材料不必借助外加杂质,因此其抗干扰、抗辐射性能稳定,制成的光伏器件的使用寿命长,并且适于空间应用。

20 世纪 70 年代人们开始关注 CuInS_2 作为太阳能电池吸收材料的研究。1974 年,美国贝尔实验室最早采用 CuInS_2 作为太阳能电池吸收材料制备 CIS/CdS 电池。1977 年, Wagner 等^[2]也成功制备了 p- CuInS_2 /n- CdS 结构的电池。1992 年, Walter 等^[3]采用共蒸发方法制备 $\text{CuIn}(\text{Se}, \text{S})_2/\text{CdS}$ 电池,其光电转换效率达到 10%,目前的实验室水平已达到 12.5%。虽然与 CIGS 薄膜太阳能电池研制水平还有一些差距,但是由于其独特的低成本优势而倍受关注。

制备 CuInS_2 薄膜的方法有硫化法、真空多元共蒸发法、喷雾热解法、电沉积法、雾化化学气相沉积法、射频溅射法、有机金属化学气相沉积法、离子层气相反应等方法。其中,电沉积法制备 CuInS_2 薄膜时,由于三元共沉积容易析出杂质,很难形成单一 CuInS_2 黄铜矿相^[4]。目前,研究较多的主要是真空多元共蒸发法和硫化法。真空多元共蒸发法就是采用 Cu, In, S 3 种元素材料共同蒸发沉积到特定温度的衬底上形成 CIS 薄膜的过程,其优点是材料沉积和薄膜的形成可以一步完成。常用的方法是把材料放到灯丝或载体上,采用电阻加热或电子束加热。真空三元蒸发法技术简单,但反应速度慢,虽然能生成质量较高的薄膜,但共蒸发法是 Cu,

In, S 的混合蒸发,要分别加热比较困难,在较大的面积上控制蒸发流量也不容易,因此不适合大规模生产。目前,可以工业化生产的主要是硫化法,硫化法是先基底上生成 Cu- In 预制薄膜或者某种成分的 CIS 预制薄膜,然后在 S 气氛中进行硫化的方法。预制薄膜成膜的方法主要有溅射法和电镀法。常用的溅射法是用 Cu- In 双靶共溅射在基底上形成 Cu- In 合金薄膜,也可以分别溅射 Cu 靶和 In 靶,在基底上沉积 Cu 和 In 的交替多层薄膜。常用的电镀法是用含有 Cu^{2+} 和 In^{3+} 的电镀溶液在导电基底上沉积 Cu- In 合金薄膜,或者采用含有 Cu^{2+} , In^{3+} 和 SO_3^{2-} 的电镀溶液在导电基底上沉积 CIS 薄膜。硫化分为气态硫化和固态硫化法。气态硫化是将预制薄膜放在 H_2S 气氛中,约在 550 退火。固态 Se(S) 化方法是采用气体化学气相传输方法。电镀和溅射方法都可以大面积、均匀成膜。因此,硒(硫)化法是具有工业化生产前景的制备 CIS 薄膜方法。

为了提高 CuInS_2 薄膜电池的性能,一般在 CuInS_2 薄膜制备后采用相应的后处理工艺来改善薄膜的结晶完整性和电池的性能。 CuInS_2 薄膜的后处理工艺主要是退火和清洗工艺。一般认为,采用退火处理或在 H_2S 气氛下的热处理可以改善 CuInS_2 薄膜的性能,适当地增加薄膜的导电性。另外,在 Cu- In 合金薄膜硫化过程中,薄膜体内可快速生成 CuInS_2 相,但在薄膜表面会有 Cu_{2-x}S 二元相生成,一般采用氰化钾溶液对薄膜进行清洗,除去 Cu_{2-x}S 多余相。近年来,也曾见采用电化学刻蚀方法代替 KCN 清洗方法的报道^[5]。

窗口层是太阳能电池的重要组成部分,它与 CuInS_2 吸收层的晶格匹配程度是影响电池效率的重要因素之一。CdS 是应用最广泛的窗口层材料,但对人体有害,而且本身带隙又偏窄,因此逐步被其他材料替代。20 世纪 90 年代,人们采用 CdZnS/In 作为窗口材料,成功地制备了 p- $\text{CuIn}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2/\text{n- CdZnS}/\text{In}$ 结构的电池。随后发展到 In_2S_3 材料, John 等^[6]成功地制备了结构为 $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ 的电池,电池的转换效率达到 9.5%。由于 ZnO 的禁带宽度为 3.2 eV,短波的透过率高,以 ZnO 作为窗口材料可使更多的光入射到吸收层,增加光生载流子数目。但是用 ZnO 作为窗口材料直接与 CIS 层构成异质结晶格匹配不理想,这是因为它们的禁带宽度相差太大,导致异质结界面失配,由此带来的缺陷态较多,制约光电转化率。因此,出现了 $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$, $\text{Zn}(\text{S},\text{O})/\text{ZnS}/\text{CuInS}_2$, $\text{ZnO}/\text{p- CuInS}_2$ 等结构的异质结电池,目的是在 CuInS_2 与 ZnO 之间增加缓冲层,改善界面失配问题。

2 CIS 薄膜太阳能电池产业化现状

由于 CIS 太阳能电池有良好的发展潜力,其生产规模逐渐扩大。在产业界,日本昭和壳牌石油公司已经完成技术开发,开始小批量 CIGS 电池生产,组件转换效率为 13.4%。日本本田公司也宣布完成了 CIGS 的产业

化开发研究。美国 Global Solar Energy Inc. 公司和 Heliovolt Corporation 公司也开始了 CIS 电池生产。美国 Shell Solar 公司 CIS 太阳能电池组件达到转换效率 12.1%。德国的 Wurth Solar 公司也已经开始生产 CIS 电池, 平均转换效率 8.0%。德国 Hahn- Meitner 学院和 Sulfurcell 公司采用溅射硫化方法, 生产出面积为 17.1 cm² 的 CuInS₂ 太阳能电池, 光电转换效率达到 9.3%, 并且已经在德国建成组件面积 120 cm × 60 cm 的 1 MW 的生产示范线^[7]。由于很多工艺环节采用了真空方法, 因此采用该技术制备 CIS 薄膜太阳能电池的总成本很难降低, 这是目前已产业化的 CIS 薄膜太阳能电池成本高于晶体硅太阳能电池成本的原因。

我国安泰科技股份有限公司与德国 Odersun 公司合作, 在条带衬底上制备轻质柔性 CuInS₂ 薄膜太阳能电池带卷。其条带衬底为金属带, 可以选用铜带或不锈钢等材料。以非真空环境下的电化学和化学技术为主, 在金属基带上先后沉积 Cu 和 In 薄膜, 并通过硫化处理等工序形成 CuInS₂ 化合物半导体吸收层^[8], 采用喷涂方法制备 CuI 薄膜作为缓冲层, 最后通过磁控溅射沉积 ZnO 窗口层和透明电极。以此工艺制备的薄膜太阳能电池如图 1 所示, 电池的光电转换效率达到 9.2%。此技术的突出优点是工艺简单、成本低于采用真空制备方法的 30%, 并且采用卷对卷连续化生产技术, 生产效率高、工艺稳定性好、适合规模生产。在太阳能电池带卷上连续定尺寸截取所需长度条带, 采用并联压接、高分子材料封装方式构成特定功率的组件^[9], 如图 2 所示。突出优点在于, 组件的面积几乎不受限制, 组件的质量轻、柔软、适用性强, 适合高度自动化生产。2007 年 4 月已在德国建成 5 MW 的组件生产线。



图 1 CuInS₂ 柔性薄膜太阳能电池
Fig. 1 A flexible CuInS₂ solar cell



图 2 CuInS₂ 柔性薄膜太阳能电池组件
Fig. 2 A flexible CuInS₂ solar module

3 CIS 薄膜太阳能电池在我国的发展展望

目前, 我国的太阳能电池和组件 95% 以上销往国外, 主要是德国、西班牙、意大利等; 国内市场份额很小, 太阳能电池成了典型的两端在外的行业: 技术、原材料在外, 销售和组件在外, 而加工制造在内。这导致高额利润由国外厂商赚得, 国内花费大量劳力、能源、资源, 仅获得低额利润。值得注意的是, 现在我国能源紧缺, 而消耗紧缺的能源制取可再生的能源产品, 源源不断地输送到国外获得微薄收益, 不符合国家的根本利益。经过 30 多年的研究, CIS 化合物半导体太阳能电池已经走向产业化阶段。CuInS₂ 材料的成分和光电特性对工艺过程敏感, 这是影响 CIS 薄膜太阳能电池成品率问题的主要因素。而采用连续化成本低的非真空硫化 CIS 薄膜太阳能电池技术, 解决了制约其产业化发展的主要问题, 并实现了原材料和生产设备等多方面的国产化, 减少了对国外技术的依赖。因此, 在我国发展低成本 CIS 薄膜太阳能电池, 不但可以产生巨大的经济和社会效益, 还有利于改变我国在太阳能利用领域相对落后的局面, 推动我国新能源产业的发展。

参考文献 (References)

- [1] HERGERT F, HOCK R, SCHORR S. Pentanary chalcopyrite compounds without tetragonal deformation in the heptanary system Cu(Al, Ga, In)(S, Se, Te)₂[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007, 91(1): 44- 46.
- [2] WAGNER S, BRIDENBAUGH P. Multicomponent tetrahedral compounds for solar cells [J]. Journal of Crystal Growth, 1977, 39(1): 151- 159.
- [3] WALTER T, CONTENT A, VELTHAUS K, et al. Solar cells based on CuIn(Se, S)₂[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1992, 26(4): 357.
- [4] ASENJO B, CHAPARRO A M, GUTIÉRREZ M T, et al. Electrochemical growth and properties of CuInS₂ thin films for solar energy conversion [J]. Thin Solid Films, 2006, 511- 512: 117- 120.
- [5] WILHELM T, BERENGUIER B, AGGOUR M, et al. Efficient CuInS₂(CIS) solar cells by photoelectrochemical conditioning[J]. Comptes Rendus Chimie, 2006, 9(2): 294- 300.
- [6] JOHN T, MATHEW M, KARTHA C, et al. CuInS₂/In₂S₃ thin film solar cell using spray pyrolysis technique having 9.5% efficiency[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, 89(1): 27- 36.
- [7] KLENK R, KLAER J, SCHEER R, et al. Solar cells based on CuInS₂: An overview [J]. Thin Solid Films, 2005, 480- 481(1): 509- 514.
- [8] WINKLER M, GRIESCHE J, TOBER O, et al. CISCuT absorber layers: The present model of thin film growth[J]. Thin Solid Films, 2001, 387(1- 2): 86- 88.
- [9] WINKLER M, GRIESCHE J, KONOVALOV I, et al. CIS-CuT- solar cells and modules on the basis of CuInS₂ on Cu- tape[J]. Solar Energy, 2004, 77(6): 705- 716.

(责任编辑 朱宇)