

薄膜太阳能电池的研究与应用进展

林 源

(中国石油化工集团公司科技部,北京 100728)

摘 要 薄膜太阳能电池是全球光伏领域争相研发的焦点之一。介绍并探讨了目前最受瞩目的四大类薄膜太阳能电池的研究现状和应用进展。进而从产业化发展的角度,对各种薄膜太阳能电池的优缺点进行了简单评述。

关键词 薄膜太阳能,直接带隙半导体,光电能量转换,电池材料

Research status and application progress of thin film solar cells

Lin Yuan

(China Petrochemical Corporation, SINOPEC, Beijing 100728)

Abstract Thin film solar cells have become one of the hottest topic in the global photovoltaic field. The current research status and the latest development of four kinds of thin film solar cells, including silicon thin film solar cell, inorganic thin film solar cell, dye sensitized solar cell and polymer thin film solar cell were introduced in detail. The advantages and disadvantages of industry development were also summarized.

Key words thin film solar energy, direct-gap semiconductor, photoelectric energy conversion, battery material

为了解决日益严重的能源危机和环境问题,提高能量密度、调整能源结构成为人类面临的最大挑战,高效清洁的新型能源将在未来 20 年迎来大爆发。太阳能是理想的清洁能源,太阳能发电是一种环保的发电方式,且储量巨大、源源不断。近年来,太阳能的光电利用已成为倍受关注的热门研究领域之一。其研制和开发得到科研工作者们越来越多的重视^[1]。太阳能电池就是利用光电材料将光能转换为电能的装置,又称为“太阳能芯片”或“光电池”。单晶硅太阳能电池的光电转换效率在众多种类的太阳能电池中是最高的。然而,由于其对制造工艺和硅纯度要求严苛,限制了大规模商业化应用的发展。而薄膜太阳能电池作为后起之秀,其光电转换材料只需几微米厚,制造工艺相对简化,部分类型的生产成本有所降低,具有更好的发展前景^[2-3]。笔者综述了当前几种主要的薄膜太阳能电池材料的研究发展情况,并对薄膜太阳能电池在未来的发展趋势进行了展望。

1 硅基薄膜太阳能电池

1.1 非晶硅薄膜太阳能电池

此类电池的最大优点是硅材料消耗非常少,制造成本较低,有利于大规模生产,属于薄膜太阳能电

池中发展最成熟的产品。最常用的制造非晶硅太阳能电池的方法当属辉光放电法,通过向硅烷中掺入适量乙硼烷和磷化氢等物质,经高温分解并沉积,可在基板上得到 n 型或 p 型的非晶硅薄膜。然而,非晶硅的光学带隙为 1.7 eV,对日光光谱的紫外波段不敏感,限制了此类电池的光电转换效率;同时,非晶硅材料能量转换效率的光致衰退(S-W 效应)问题也是制约其产业化发展的瓶颈^[4]。

近年来,对非晶硅薄膜太阳能电池的研究主要集中在提高光致稳定性和能量转换效率两方面,并已取得一定进展,如薄化层法、引入具有不同带隙的多结迭层结构及降低表面光反射等。Kim 等^[5]利用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD),以反应原料气氢气稀释硅烷,制备出具有异质结结构的非晶硅薄膜太阳能电池,其能量转换率为 12.5%。据报道,世界上面积最大(1.4 m × 1.1 m)的高效非晶硅薄膜太阳能电池已在日本制成^[6],其光电转换效率可达 8%。Villar 等^[7]利用热丝化学气相沉积法(HWCVD)在低温(≤150℃)下制备出非晶硅薄膜太阳能电池,其光电转换率为 4.6%。

1.2 多晶硅薄膜太阳能电池

在低成本的衬底材料上生长多晶硅薄膜作为太阳能电池的激活层,可大幅降低材料用量,节省电池

成本,且仍能保持晶体硅太阳能电池的高转换性能与稳定性。在光电转换效率方面,多晶硅薄膜太阳能电池已可与单晶硅太阳能电池媲美。如日本 Kaneka 公司应用 PECVD 技术制造的多晶硅薄膜太阳能电池,基于玻璃衬底,有 p-i-n 结构,总厚度约 $2\mu\text{m}$,能量转换率 12%。北京太阳能研究所重掺杂抛光工艺制备单晶硅衬底,其电池转换效率达 13.6%^[8]。

1.3 微晶硅薄膜太阳能电池

微晶硅薄膜由几十至几百纳米的微小晶硅颗粒分布在非晶硅薄膜中构成,是介于单晶硅和非晶硅之间的一种无序半导体材料。由于微晶硅材料中载流子扩散长度较短,通常需要将 i 层引入到 p 层和 n 层之间,通过电场作用下的漂移运动,提升载流子的收集效率。近年来, Sobajima 等^[9]将高压沉积技术引入到微晶硅薄膜的制备过程,使沉积速率增加到 8.1nm/s,光电转换效率达 6.3%。Smirnov 等^[10]通过优化运行条件,将串联微晶硅薄膜电池的光电转换效率提高到 11.3%。Chen 等^[11]采取 HWCVD 技术制备出厚 $1\mu\text{m}$ 、光电转换效率为 8.0% 的微晶硅薄膜太阳能电池。张晓丹等^[12]使用甚高频-等离子体增强化学气相沉积(VHF-PECVD)法,制得光电转换效率为 6.3% 的微晶硅薄膜太阳能电池。引入过渡层结构($\mu\text{c-Si:H}$)可显著提高微晶硅薄膜太阳能电池的稳定性和光电转换效率。Wang 等^[13]采用 HWCVD 技术制备过渡层,所得微晶硅太阳能电池的转换效率在光照 1000h 后的衰减低于 10%,具有较好的稳定性。Finger 等^[14]同样采用 HWCVD 技术制备过渡层结构,所得微晶硅单质结薄膜电池光电转换效率为 10.3%,稳定性良好。

微晶硅薄膜太阳能电池的制备工艺与非晶硅薄膜太阳能电池兼容,光谱响应更宽,且基本无光致衰减效应。所面临的问题在于沉积速率较低,提高微晶硅薄膜太阳能电池的沉积速率可能会是未来的发展方向。

2 无机薄膜太阳能电池

2.1 GaAs 薄膜太阳能电池

GaAs 材料的光学带隙为 1.4eV,恰好与高吸收率太阳光的值相符,因此具有较高的能量吸收效率,其光电转换效率在各类电池中也是最高的。Bauhuis 等^[15]使 GaAs 单结薄膜电池的光电转换效率达到 26.1%。王典等^[16]探索出一种利用有限元方法结合金-金热压复合技术增加电池复合率的新方法,其最高效率已超过 20%。

以 GaAs 为代表的 III-V 族化合物整体价格偏高,制备工艺复杂,一定程度上限制了其民用化生产。目前, GaAs 太阳能电池多用于空间科学和技术领域,可作为航天飞行器的主电源,为各类人造卫星和航天器提供能源。

2.2 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$ (CIGS) 薄膜太阳能电池

CIGS 主要组分有 Cu、In、Ga 和 Se。CIGS 是在 CuInSe_2 (CIS) 的基础上掺杂 Ga 元素,使 Ga 取代部分 In 原子得到的。CIGS 薄膜太阳能电池的 p-n 结基本结构中, p 型吸收区由高吸收系数材料 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 构成,配以宽禁带的 n 型材料,通过调节 Ga/(Ga+In) 比例在 1.0~41.72eV 范围内调节 CIGS 薄膜太阳能电池的带隙。2009 年,日本昭和石油公司^[17]开发出的 CIS 薄膜太阳能电池面积为 800cm^2 、光电转换效率达到 15%。CIS 薄膜太阳能电池已被列入“国家能源战略性高科技发展项目”,赵安中^[18]通过“蒸发硒化法”制备得到光电转换效率为 9.1% 的 CIS 薄膜太阳能电池。我国已自主建成 0.3MW 规模的中试生产线,通过优化调试,其光电转换效率可达 14%^[19-20]。

CIGS 薄膜太阳能电池主要优点有:(1)可见光吸收系数高,具有较大范围的太阳光谱响应性,只需 $2\sim 3\mu\text{m}$ 厚既可达到硅薄膜 $200\mu\text{m}$ 以上厚度所具备的转换能力;(2)通过调节 Ga 含量,可在 1.04~1.72eV 内有效调节 CIGS 的带隙范围;(3)CIGS 化合物具有高量子效应,其理论光电转换效率超过 50%;(4)使用寿命长;(5)弱电效应好。然而,若要使 CIGS 薄膜太阳能电池步入大规模应用之路,必须面对以下问题:首先,制作过程中需要精密控制工艺参数,否则会导致 CIGS 电池的次品率较高;其次, In 和 Ga 都属于稀有金属,储量低、价格高;最后, p 型 CIGS 需要 n 型 CdS 层以形成 p-n 结,其中 Cd 的环保问题不容忽视。

2.3 CdTe 薄膜太阳能电池

CdTe 是 II-VI 族化合物半导体材料,其薄膜太阳能电池基于 p 型 CdTe 和 n 型 CdS 异质结^[21]。Alessio 等^[22]综述了制备高效 CdTe/CdS 太阳能电池的方法,指出大面积组件产品的关键在于 CdTe 薄膜技术。美国南佛罗里达大学^[23]报道了掺入金属 Cu 以加强 CdTe 薄膜太阳能电池稳定性的新思路。Hädrich 等^[24]很好利用了 CSS(英国彩色合成科技公司)技术,在降低 CdTe 薄膜太阳能电池吸收层厚度的同时,将光电转换效率提升了约 1%。

美国第一太阳能(First Solar)公司具有 CdTe

薄膜太阳能电池技术的垄断地位,2016年初其实实验室制备的CdTe太阳能电池光电转换效率已高达22.1%,据称还有进一步提高的空间^[25]。国内主要的研发机构有中建材光电材料有限公司、四川大学、中科院电工所和龙焱能源有限公司等单位^[26-27]。CdTe薄膜太阳能电池成本较低,结构简单,易于商品化生产。同时,其光电转换效率高、弱光效应好、功率温度系数低,具有较好的规模应用前景。如能进一步提高光电转换效率、降低生产成本,CdTe薄膜太阳能电池在未来的光伏市场上将具备更大的竞争优势。

3 染料敏化薄膜太阳能电池(DSSC)

DSSC是应用光合作用原理研制出的一种新型太阳电池,通常由导电基体、纳米多孔半导体薄膜、染料敏化剂、氧化-还原电解质和对电极5部分组成。染料敏化TiO₂薄膜太阳能电池具有材料成本低廉、制作工艺简单等优点,得到广泛关注。Grätzel课题组^[28]制得转换效率为7.1%的DSSC。Nam等^[29]利用化学气相沉积(CVD)法和丝网印刷技术将碳纳米管引入到DSSC的电极中,得到光电转换效率达12%的DSSC。中科院应化所^[30]报道了用染料C101制备的光电转换效率为9%、长期光热稳定的DSSC,达到世界领先水平。Guo等^[31]通过施加周期变化为等差数列形式的电流脉冲,制备出非周期TiO₂纳米管钛酸二维光子晶体,以其作为DSSC的光阳极,光电流密度提高了27%。染料敏化纳米多孔ZnO薄膜太阳能电池最早完成于1994年^[32],其电池效率仅为0.4%。此后,ZnO薄膜太阳能电池赢得了越来越多的关注^[33]。目前,日本科学家已成功制备出在全太阳光下转换效率超过4%的染料敏化ZnO薄膜太阳能电池^[34]。

DSSC的优点包括^[35]:(1)制造成本仅为硅太阳能电池的10%~20%;(2)使用寿命可长达20年;(3)结构和制造工艺简单,可大规模生产。而其缺点也非常明显:(1)TiO₂易使染料光解,导致接触不良;(2)密封工艺复杂;(3)挥发的溶剂易使染料降解;(4)载流子迁移速率慢,在高强度光照时不稳定;(5)存在其他氧化还原反应。

4 聚合物薄膜太阳能电池

聚合物薄膜太阳能电池由两层半导体聚合物薄膜复合而成。聚合物材料来源广泛、柔韧性好、成本低廉、大面积制作相对容易,是可大规模利用太阳能

光伏器件的重要发展方向。当前聚合物薄膜太阳能电池通常以共轭聚合物为电子给体,以C60的可溶性衍生物PCBM为电子受体,氧化铟锡(ITO)透光电极为正极,铝等金属电极为负极组成^[36]。随着有机共混体系中的光诱导电荷转移现象的发现及本体异质结结构在聚合物薄膜太阳能电池中的应用,电池性能得到大幅提升。据Park等^[37]研究报告,大面积异质结聚合物薄膜太阳能电池的光电转换效率约为5%~6%。Heeger课题组^[38]研制出光电转换效率为6.5%的聚合物薄膜太阳能电池。

聚合物薄膜太阳能电池的能量转换效率较低、使用寿命较短。提高聚合物薄膜太阳能电池的转换效率,使其发展成为具有实用意义的产品,应从光敏层组分、聚合物形貌、光敏层对太阳光谱的响应特征、以及聚合物材料中载流子的迁移率等方面着手^[39]。

5 结语与展望

薄膜太阳能电池制造能耗低、质量轻、光电转换效率较高,可根据用途使用软性基底制造,近年来发展迅速。晶硅薄膜太阳能电池材料成本低廉、转换效率较高,但非晶硅太阳能电池有光致衰退现象,微晶硅薄膜太阳能电池的沉积速率较低。相比之下,多晶硅薄膜太阳能电池具有更好的应用前景。无机薄膜电池种类繁多、性能优异、材料用量较少。但常用的In、Ga、Se等元素属于稀有元素,储量低,而As和Cd元素又有环保问题。因此,寻找储量丰富的环保材料成为无机薄膜太阳能电池首先需要解决的问题。染料敏化类和聚合物薄膜太阳能电池均具有良好的发展前景,但其研究处于起步阶段,在部分技术上仍存在问题。

薄膜太阳能电池的未来发展方向总结为以下5点:(1)制备工艺简单,对生产设施要求不高;(2)电池稳定性好,寿命长;(3)光电转换效率高;(4)安全环保;(5)原料成本低、来源丰富。通过各国研究人员的共同努力,薄膜太阳能电池的光电转换效率及稳定性将会得到进一步提高,未来定能走进千家万户,在生产和生活中给予人们更大的帮助。

参考文献

- [1] 张敬爽,胡湛晗,王美丽.太阳能电池研究进展[J].化工新型材料,2016,44(11):1-4.
- [2] Bonnet D.Cadmium-telluride-material for thin film solar cells[J].Mater Rec,1998,13(10):2740-2753.
- [3] 章诗,王小平,王丽军,等.薄膜太阳能电池的研究进展[J].材料导报,2010,24(5):126-131.

- [4] 滨川圭弘. 太阳能光伏电池及其应用[M]. 张红梅, 崔晓华, 译. 北京: 科学出版社, 2009, 76.
- [5] Kim S, Lee J, Park S, et al. Effect of hydrogen dilution on intrinsic a-Si:H layer between emitter and Si wafer in silicon heterojunction solar cell[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92(3): 298-301.
- [6] Takatsuka H, Yamauchi Y, Kawamura K, et al. World's largest amorphous silicon photovoltaic module[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 506-507: 13.
- [7] Villar F, Antony A, Escarré J, et al. Amorphous silicon thin film solar cells deposited entirely by hot-wire chemical vapor deposition at low temperature ($< 150^{\circ}\text{C}$) [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(12): 3575.
- [8] 苏孙庆. 多晶硅薄膜太阳能电池的研究进展[J]. *技术物理教学*, 2007, 15(2): 45-47.
- [9] Sobajima Y, Nishino M, Fukumori T, et al. Solar cell of 6.3% efficiency employing high deposition rate (8nm/s) microcrystalline silicon photovoltaic layer[J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2009, 93: 980.
- [10] Smirnov V, Das C, Thomas M, et al. Improved homogeneity of microcrystalline absorber layer in thin-film silicon tandem solar cells[J]. *Mater Sci Eng B*, 2009, 159-160: 44.
- [11] Chen T, Huang Y, Wang H, et al. Microcrystalline silicon carbide thin films grown by HWCVD at different filament temperatures and their application in n-i-p microcrystalline silicon solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 3515.
- [12] 张晓丹, 张荣发, 赵颖, 等. 1.2nm/s 高效率微晶硅薄膜的制备及其在太阳能电池中的应用[J]. *半导体学报*, 2007, 28(22): 209.
- [13] Wang Y, Geng X, Stiebig H, et al. Stability of microcrystalline silicon solar cells with HWCVD buffer layer[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(5): 733-735.
- [14] Finger F, Mai Y, Klein S, et al. High efficiency microcrystalline silicon solar cells with hot-wire CVD buffer layer[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(5): 728-732.
- [15] Bauhuys G J, Mulder P, et al. 26.1% thin-film GaAs solar cell using epitaxial lift-off[J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2009, 93(3): 332.
- [16] 王典, 仇寻, 仇原鹰, 等. 薄膜砷化镓太阳能电池晶圆片金-金键合热应力影响因素分析[J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(11): 2608-2613.
- [17] Kushiya K, Tanaka Y, Hakuma H, et al. Interface control to enhance the fill factor over 0.70 in a large-area CIS-based thin-film PV technology[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(7): 2108.
- [18] 赵安中. 我国铜铟硒薄膜太阳能电池项目中试正式启动[J]. *功能材料信息*, 2008(2): 37.
- [19] Contreras M A. Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Ca_x) solar cells[J]. *Progress in Photovoltaics: Res Appl*, 2005, 13(3): 209.
- [20] Spiering S, Bürkert L, Hariskos D, et al. MOCVD indium sulphide for application as a buffer layer in CIGS solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(7): 2328.
- [21] 王玉乾, 叶勤燕. 影响硫化铜/碲化铜性能的关键制备技术探讨[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(6): 54-56.
- [22] Alessio B, Nicola R, Samantha M. Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications[J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2006, 52(4): 247-279.
- [23] Erra S, Shivakumar C, Zhao H, et al. An effective method of Cu incorporation in CdTe solar cells for improved stability[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(15): 5833.
- [24] Hädrich M, Kraft C, Löffler C, et al. Pathways to thin absorbers in CdTe solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 2282.
- [25] Feng L, Wu L, Lei Z, et al. Studies of key technologies for large area CdTe thin film solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(15): 5792-5797.
- [26] 吴选之. 碲化铜薄膜太阳能电池的产业化[J]. *太阳能*, 2012(19): 9-14.
- [27] 冯良恒, 蔡伟, 郑家贵, 等. 碲化锌复合背接触层对碲化铜太阳能电池性能的影响[J]. *太阳能学报*, 2001, 22(4): 401-408.
- [28] Grätzel M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells[J]. *Inorg Chem*, 2005, 44(20): 6841-6851.
- [29] Nam J G, Park Y J, Kim B S, et al. Enhancement of the efficiency of dye-sensitized solar cell by utilizing carbon nanotube counter electrode[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62(3): 148-150.
- [30] 谭智实. 我国高性能染料敏化太阳能电池研究取得重要进展[J]. *科技信息*, 2008, 5(4): 3.
- [31] Guo M, Xie K, Wang Y, et al. Aperiodic TiO₂ nanotube photonic crystal: full-visible-spectrum solar light harvesting in photovoltaic devices[J]. *Sci Rep*, 2014, 4(4): 6442-6448.
- [32] Meulenkamp E A. Electron transport in nanoparticulate ZnO films[J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(37): 7831.
- [33] 许利刚, 邱伟, 陈润锋, 等. ZnO 电极修饰层在钙钛矿太阳能电池中的应用[J]. *物理化学学报*, 2018, 34(1): 36-48.
- [34] Kakiuchi K, Hosono E, Fujihara S. Enhanced photoelectrochemical performance of ZnO electrodes sensitized with N-719[J]. *J Photochem Photobiology A: Chem*, 2006, 179(1): 81-86.
- [35] 王明坤, 程坤, 崔米豆, 等. ZnO 基复合材料在染料敏化太阳能电池中的研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(1): 20-24.
- [36] 姜玉娇, 陈飞, 钟国伦. 聚噻吩/无机纳米异质结薄膜太阳能电池材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(9): 1-3.
- [37] Park S H, Roy A, Beaupre S, et al. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%[J]. *Nature Photonics*, 2009(3): 297-302.
- [38] Tayebbeh A, Gilles D, Christoph L, et al. Organic tandem solar cells: a review[J]. *Energy Environmental Sci*, 2009(2): 347-363.
- [39] 黎立柱, 鲁广昊, 杨小牛, 等. 聚合物太阳能电池研究进展[J]. *科学通报*, 2006, 51(21): 2457-2468.

收稿日期: 2018-03-26

修稿日期: 2018-05-27