

铜铟硒薄膜太阳能电池的几个基础问题研究

蒋方丹 冯嘉猷[†]

(清华大学材料科学与工程系 先进材料教育部重点实验室 北京 100084)

摘要 文章简述了铜铟硒(CIS)薄膜电池的性能特点和研究现状,重点提出了影响其规模化推广的几个基础问题,包括射频溅射法直接制备CIS薄膜、省略硒化工艺的问题;ZnO替代CdS作为CIS薄膜电池的缓冲层材料的问题;Na⁺离子对CIS薄膜及电池性能的作用及机制问题.这几个基础问题的研究成果,可以为CIS薄膜电池产业化探索新的道路.

关键词 铜铟硒,薄膜电池,ZnO缓冲层,Na⁺作用

Fundamental studies of CuInSe₂ thin films based solar cells

JIANG Fang-Dan FENG Jia-You[†]

(Key Lab of Advanced Materials, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

Abstract The performance characteristics and research status of CuInSe₂ film and solar cells are briefly introduced. The emphasis is laid on several fundamental issues of CIS film solar cells, which importantly affect their large-scale application, including preparation of CIS films directly by RF-sputtering to avoid the selenization process, the possibility of replacement of CdS by ZnO as buffer layers, and the effect and internal mechanism of Na⁺ ion on properties of CIS films and solar cells. Such research is looking forward to promote the industrialization of CIS film solar cells.

Keywords CuInSe₂, solar cell, buffer layer; Na⁺ effect

1 引言

目前全球年能源消耗量仅相当于太阳40分钟内投射到地球表面的能量.太阳能取之不尽、用之不竭,因此研究和开发太阳能成为我国“十一·五”规划和国家中长期科学发展规划的优选主题.太阳能电池在航天、通讯及微功耗电子产品领域中已占据了不可替代的位置,但作为社会整体能源结构的组成部分所占比例尚不足1%,其主要原因是广泛使用的晶体硅太阳能电池成本高,限制了进一步推广.因此,自20世纪80年代中后期以来,发展了薄膜型太阳电池.在各种薄膜型太阳电池中,铜铟硒(CuInSe₂, CIS)薄膜太阳电池由于材料有近似最佳的光学能隙(E_g),吸收率高($10^5/cm$),抗辐射能力强和长期的稳定性等特点,被国际上称为最有希

望获得大规模应用的太阳能电池之一,受到了广泛的关注.

CIS薄膜的一个重要特性是其能隙可通过用Ga和Al部分取代In,或用S部分取代Se来进行调节,因而也相应地发展出铜铟镓硒(Cu(In,Ga)Se₂, CIGS)、铜铟镓硒硫(Cu(In,Ga)(Se,S)₂, CIGSS)和铜铟铝硒硫(Cu(In,Al)(Se,S)₂, CIASS)等体系,其中CIGS体系光伏性能最优.美国可再生能源实验室制备的小面积CIGS薄膜电池的最高转换效率达到19.2%,大面积组件转换效率也达到了15%.值得一提的是,尽管理论预测太阳光最佳吸收能隙为1.45eV, CIGS薄膜电池在能隙为1.2—1.3eV时达到最佳性能,此时Ga/(In+Ga)的值为0.3. CIS薄膜电池的典型结构和组成如图1所示. CIS薄膜电

2006-03-22 收到初稿 2006-08-11 修回

[†] 通讯联系人. Email: fengjy@mail. tsinghua. edu. cn

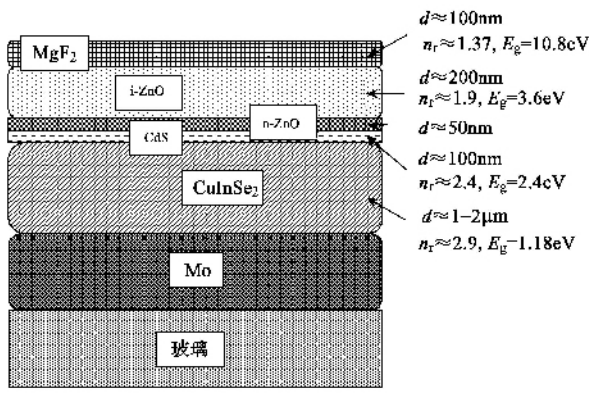


图1 CIS薄膜太阳能电池的结构和组成示意图(图中所示d为薄膜厚度, n_r 为折射率, E_g 为能隙)

池的产业化始于20世纪90年代,以美国Shell Solar、德国Wurth Solar和日本Showa Solar为代表的许多大公司都致力于开展将CIS薄膜电池规模化推广的研究,并已相继完成中试线的建设.国内研究CIS薄膜电池的单位还较少,研究水平与国际相比存在着明显的差距.南开大学光电子薄膜器件与技术研究所高技术研究发展计划承担了国家重点课题“铜铟硒太阳能薄膜电池实验平台与中试线”, $10 \times 10\text{cm}^2$ 集成电池组件转换效率达到7.3%,填补了国内空白^[1].最近,安泰科技与德国Ordersun公司合作,引进通过连续电沉积工艺和非真空硫化方法制备铜铟硫(CuInS_2)薄膜电池的技术,在成本、技术和适用性方面具有较大的优势,并得到了国家科技部的支持.

本文提出了影响CIS薄膜电池规模化推广的几个基础问题,包括:射频溅射法直接制备CIS薄膜、省略硒化工艺的问题,ZnO替代CdS作为CIS薄膜电池的缓冲层材料的问题和 Na^+ 离子对CIS薄膜及电池性能的作用及机制问题.研究这几个基础问题,可以为规模化推广CIS薄膜电池探索新的道路,为推动和促进CIS薄膜电池产业化发展作贡献.这也是我们赶超国际先进水平,自主创新,发展CIS薄膜电池的重要途径之一.

2 射频溅射法直接制备CIS薄膜的问题

常规制备CIS薄膜的方法有真空蒸发法、电沉积法和溅射合金层硒化法等.

目前,国内外达到高转换效率的CIS薄膜电池一般是采用多元素共蒸发法制备CIS吸收层的.例

如,美国可再生能源实验室采用多元素共蒸发法制备的CIGS薄膜电池的转化效率已经达到19.2%,是薄膜太阳能电池中的最高纪录.但多元素共蒸发法的缺点是重复性不好,而且难以保证大面积上薄膜成分的均匀性.

Bhattacharya^[2]在1983年报道用一步电沉积法制备CIS薄膜,其原理是通过电镀的方法一次性将铜、铟、硒等组元沉积到阴极衬底上.电沉积法以能满足低成本和大面积均匀的要求而受到重视,Guillemeoles^[3]等人用电沉积法制备铜铟硒电池的转换效率最高超过10%.本课题组也曾采用电沉积法研究制备了CIS薄膜^[4,5].结果表明,电沉积法难以控制CIS薄膜的成分满足化学当量,电池的转换效率也难以有很大提高.

溅射合金层硒化法是在基底上溅射沉积铜铟合金层结构,然后在 H_2Se 或Se的气氛中硒化,从而制备出CIS薄膜.美国Siemens Solar(现Shell Solar)公司使用 H_2Se 气氛硒化合金层,制成了转化效率为14.1%的小面积太阳电池, 0.4m^2 的太阳电池组件的转换效率达到了10.4%.本课题组也曾采用溅射合金层硒化法研究制备了CIS薄膜^[6].

但是,如图1所示,CIS薄膜电池是多层膜结构.无论采用以上三种方法中的任何一种方法,在电池多层膜的制备过程中都需要多次进出真空室,而不能在不破坏真空的条件下一次完成CIS薄膜电池器件的制备.例如,铜铟合金层需要进行硒化处理,CdS缓冲层需采用化学水浴法制备等.因此,如何使CIS薄膜电池器件的制备工艺简单化,摸索大面积和低成本制备工艺,是CIS薄膜电池产业化的关键.

最近,Schmitt^[7]等人提出射频溅射法直接制备CIS薄膜,从而可以省略硒化工艺.这样既简化了制备过程,又能保证大面积薄膜的均匀性.通过研究射频溅射工艺参数(如功率、偏压、工作气压和生长温度等)与CIS薄膜的成分和结构的关系,使CIS薄膜的成分基本符合化学当量,结构为单一的黄铜矿相.图2^[7]给出了射频溅射法制备的CIS薄膜的成分与衬底温度的关系.由图可见,射频溅射法在适当的衬底温度下,可以制备出成分符合化学当量的CIS薄膜.

实现射频溅射法直接制备CIS吸收层,省略硒化工艺,就可以在真空室内不破坏真空的条件下,在钠碱玻璃基底上,分别采用射频、直流溅射和蒸发法依次沉积Mo、CIS、ZnO、 MgF_2 和金属栅极等多种薄膜,一次完成CIS薄膜电池元器件的制备.这样就可以实现制备高质量、低成本和大面积集成太阳电池

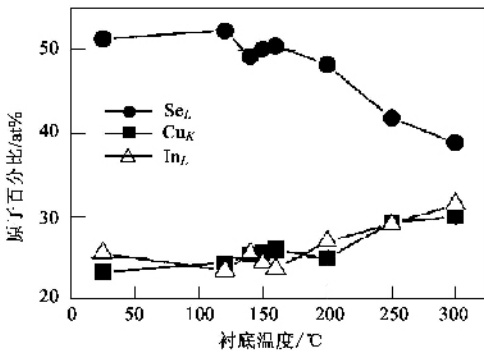


图2 射频溅射法直接制备 CIS 薄膜的成分与衬底温度的关系, 在衬底温度为 150℃ 左右时, 薄膜的成分接近化学计量比(图中 L、K 分别指成分测量中心的 L、K 吸收线)

组件的目标。

当然, 研究射频溅射法直接制备 CIS 薄膜的电子结构和光电性能及其与工艺参数的变化规律, 还需研究一些物理问题, 内容包括 CIS 膜的电导率、禁带宽度、光吸收系数、载流子浓度等等。另外, 用于制备溅射靶材的 CIS 粉末的纯度和结晶度等也可能影响溅射薄膜的质量, 也需要加以摸索。

3 ZnO 替代 CdS 作为缓冲层材料的问题

目前, CIS 薄膜电池大都采用 ZnO/CdS/CIS 结构(见图 1), 其中 CIS 是光吸收层, CdS 作为 CIS 的缓冲层, ZnO 是窗口层。

CdS 缓冲层的作用是双重的。首先, CdS 缓冲层能够优化电池的能带排列, 形成足够厚的耗尽层达到最小化隧穿效应, 并且形成高接触电势以达到较高的开路电压。此外, 沿着光子的入射方向, 各层膜的光学能隙 E_g 是递减的, 有利于吸收整个波长范围 ($E > E_g(\text{CIS})$) 的光子能量, 并且, 折射率是递增的, 可有效地减少光子反射, 提高吸收效率。所以, CdS 是非常适合作为 CIS 薄膜电池的缓冲层材料, 但由于以下因素的制约, 限制了其大规模的应用: (1) 从环境保护的角度, 需要避免使用有毒元素 Cd; (2) CdS 的能隙是 2.4eV, 因此太阳光谱中只有蓝光波长以下的光谱范围才能被电池所吸收, 这样限制了提高电池的电流密度, 影响转换效率; (3) CdS 薄膜的制备工艺一般采用化学水浴法。因此, 制备 CIS 薄膜电池器件需要进出真空室, 不利于一次成型。

目前, 已经广泛开展了用 ZnO、ZnS(O, OH)

ZnSe、ZnIn₂Se₄、In₂S₃、In_xSe_y 等薄膜材料取代 CdS 缓冲层的研究工作。Delahoy^[8]和 Platzer-bjorkman^[9] 等人分别于 2000 年和 2003 年提出直接用 ZnO 薄膜替代 CdS 作为缓冲层材料, 即省略 CdS。图 3 所示的实验结果说明了用 ZnO 替代 CdS 作为缓冲层材料能够取得比较理想的光电性能, 且 ZnO/CIS 异质结的短路电流还要优于 CdS/CIS 异质结^[9]。用 ZnO 替代 CdS 作为缓冲层材料, 即可实现在射频溅射法直接制备 CIS 缓冲层之后, 在不破坏真空条件下, 分别通过射频和直流溅射, 沉积 i-ZnO 和 n-ZnO 薄膜, 形成 n-ZnO/i-ZnO/CIS 异质结。这为一次性完成 CIS 薄膜电池元器件的制备创造了条件。

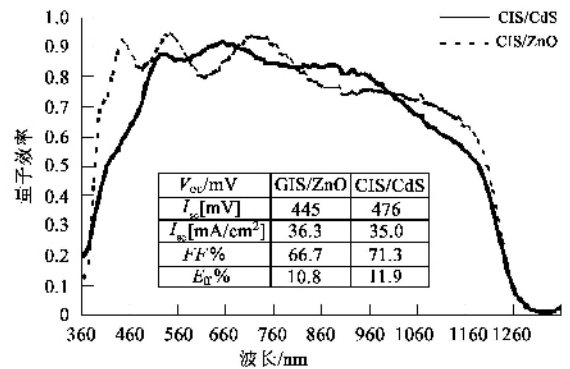


图3 ZnO/CIS 异质结和 CdS/CIS 异质结的量子效率及光电性能对比(图中 V_{oc} 为开路电压, I_{sc} 为短路电流, FF 为填充因子, E_{tr} 为转换效率)

直接用 ZnO 薄膜替代 CdS 作为缓冲层材料的实现, 还需进行以下诸方面深入的研究: (1) ZnO 薄膜的晶粒尺寸、禁带宽度和电学性能与直流反应溅射工艺的变化规律; (2) ZnO/CIS 异质结的 $I-V$ 参数和缺陷态等与薄膜退火温度的关系, 并与 CdS/CIS 异质结界面进行比较; (3) 薄膜退火过程中, Zn 原子在 ZnO/CIS 异质结界面的扩散规律及其对 CdS/CIS 异质结性能的影响; (4) ZnO/CIS 异质结结构的稳定性。

4 Na⁺ 离子在 CIS 薄膜中的作用问题

Hestrom 等人于 1993 年在实验中发现通过将钠碱玻璃衬底中的 Na⁺ 扩散到 CIS 吸收层, 使 CIS 薄膜电池的转换效率提高到了 15%^[10]。随后, 对 Na⁺ 浓度和分布的研究表明, CIS 吸收层中 Na⁺ 的浓度一般在 0.1 at% 左右, 并且聚集在表面和晶界处。一定浓度的 Na⁺ 对电池性能有改善作用, 而过量的 Na⁺ 则会损害电池性能。

为了更好地研究 Na^+ 在 CIS 薄膜中的作用问题,可以制备两种样品进行对照.一种样品是在钠碱玻璃基底上,直流磁控溅射 $1\text{--}2\mu\text{m}$ 厚的 Mo 膜,接着采用射频溅射法生长 $1\text{--}2\mu\text{m}$ 厚的 CIS 薄膜.这种样品被称为 SLG 样品.第二种样品是在非钠碱玻璃基底上,先直流溅射 $1\text{--}2\mu\text{m}$ 厚的 Mo 膜,接着采用射频溅射法生长 $1\text{--}2\mu\text{m}$ 厚的 CIS 薄膜,最后采用真空蒸发法沉积一层一定厚度的含 Na^+ 薄膜(如 NaF 、 Na_2S 、 Na_2Se 等)并进行退火.两种样品都是在真空室内不破坏真空的条件下制备完成.第二种样品 CIS 吸收层中的 Na^+ 离子是后续处理引入的,被称为 PDT 样品.对 PDT 样品的研究,可以摆脱必须使用 SLG 基底的限制,达到在非含钠基底(如不锈钢和聚合物材料)上制备 CIS 薄膜电池,扩大 CIS 薄膜电池的应用范围.

图 4 显示了生长温度对 SLG 和 PDT 样品光电性能参数的影响^[1].由图可见,随着生长温度从 400°C 提高到 580°C ,SLG 样品的平均转换效率(η)从 10.1% 增加到 14.2% ,开路电压(V_{oc})和填充因子(FF)也有显著改进,但短路电流(J_{sc})减小了.相反,PDT 样品的 η 在 $400^\circ\text{C}\text{--}500^\circ\text{C}$ 略有下降,但仍保持高效, 500°C 开始下降. FF 基本保持不变, V_{oc} 是先升后降, J_{sc} 随生长温度升高而连续下降.图 4 充分说明了 Na^+ 离子对 CIS 薄膜的光电性能起着重要的作用. Na^+ 离子对电池 V_{oc} 和 FF 的改善作用一般认为是通过钝化 CIS 薄膜的晶界和表面缺陷,从而增加净载流子浓度和降低薄膜电阻来实现的.

为了更深入了解 Na^+ 离子对 CIS 薄膜电池光电性能的影响机制,还需研究(1) Na^+ 离子在 CIS 薄膜生长温度下的扩散过程(2) Na^+ 离子在 CIS 薄膜晶胞中的位置(3) Na^+ 离子含量与 CIS 薄膜载流子浓度的关系及随生长温度的变化规律(4) Na^+ 离子填补晶界缺陷和促进合金相形成的作用,以及随 Na^+ 离子含量的变化规律.

5 总结

本文介绍了 CIS 薄膜型太阳能电池,提出了与 CIS 薄膜电池产业化有关的三个基础问题,即:射频溅射法直接制备 CIS 薄膜的问题,ZnO 替代 CdS 作为缓冲层材料的问题和 Na^+ 离子在 CIS 薄膜中的作用问题.本文分析了研究这三个基础问题的内容和方法,研究成果可为规模化推广 CIS 薄膜电池探索

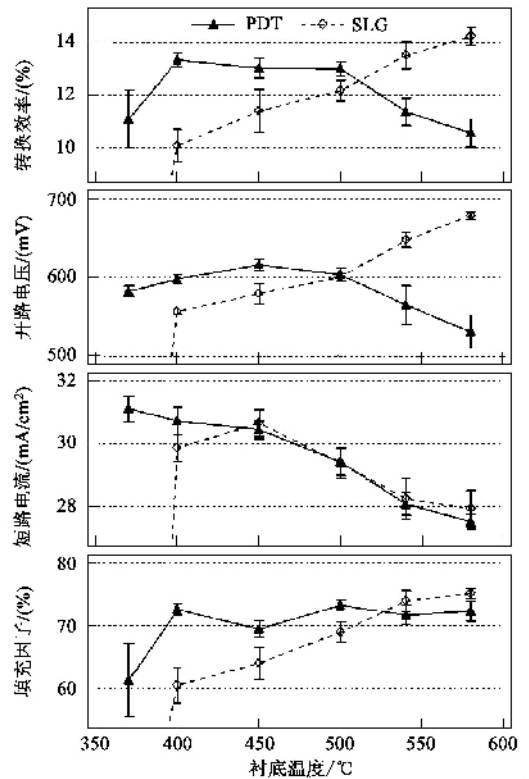


图 4 衬底温度对 SLG 和 PDT 样品光电性能参数的影响

新的道路,为推动和促进 CIS 薄膜电池产业化发展作贡献.

参考文献

- [1] 孙云,孙国忠,敖建平.天津科技.2005,2:11[Sun Y, Sun G Z, Ao J P. Tianjing Sci. Tech., 2005, 2: 11 (in Chinese)]
- [2] Bhattacharya R N. J. Electrochem. Soc., 1983, 130: 2040
- [3] Lincot D, Guillemoles J F, Taunier S *et al.* Sol. Energy, 2004, 77: 725
- [4] Xu J L, Yao X F, Feng J Y. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2002, 73: 203
- [5] Zhang L, Jiang F D, Feng J Y. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2003, 80: 483
- [6] Jiang F D, Zhang L, Feng J Y. Appl. Surf. Sci., 2006, 252: 3051
- [7] Muller J, Nowoczin J, Schmitt H. Thin Solid Films, 2006, 496: 364
- [8] Delahoy A E, Ruppert A, Contreras M. Thin Solid Films, 2000, 361-362: 140
- [9] Platzer-Bjorkman C, Lu J, Kessler J *et al.* Thin Solid Films, 2003, 431-432: 321
- [10] Hedstrom J, Ohlsen H, Bodegard M *et al.* Conf. Rec. 23rd IEEE Photovolt. Spec. Conf. Piscataway, N.J., 1993, 364
- [11] Rudmann D, Bremaud D, Da Cunha A F *et al.* Thin Solid Films, 2005, 480-481: 55