

Research Progress in CIGS Thin Film Photovoltaic Cell

En Yue^{1,2}, Long Tang^{1,2}, Shun-an Luo^{1,2}, Ping Zhang^{1,2}

¹ Chongqing Instruments Materials Research Institute, Chongqing 400700, China

² National Instrument Functional Materials Engineering Technology Research Center, Chongqing 400700, China

Email:yueen218@163.com

Abstract: Principle and structure of CIGS thin film photovoltaic cell and all kinds of fabrication technology used for thin film CIGS are summarized in this paper. And it gives introduction on the CIGS thin film photovoltaic cell companies at home and abroad. Problems existing and research prospects are described.

Keywords: CIGS; thin film; solar cell

铜铟镓硒（CIGS）薄膜太阳能电池的研究进展

岳恩^{1,2}, 唐龙^{1,2}, 罗顺安^{1,2}, 张平^{1,2}

¹ 重庆仪表材料研究所, 重庆 400700

² 国家仪表功能材料工程技术研究中心, 重庆 400700

Email:yueen218@163.com

摘 要: 本文综述了 CIGS 薄膜太阳能电池的原理、结构以及 CIGS 薄膜的制备方法, 介绍了国内外的 CIGS 薄膜太阳能电池企业, 阐述了其存在的问题及研究展望。

关键词: 铜铟镓硒, 薄膜, 太阳能电池

1 引言

随着煤炭、石油、天然气等不可再生能源频频告急, 能源问题日益成为制约国际社会经济发展的瓶颈。近年来, 太阳能以其取之不尽用之不竭和无污染的优点, 成为世界各国争相开发利用的新能源之一。

太阳能发电方式太阳能发电有两种方式, 一种是光—热—电转换方式, 另一种是光—电直接转换方式。光—热—电转换方式通过利用太阳辐射产生的热能发电, 一般是由太阳能集热器将所吸收的热能转换成工质的蒸气, 再驱动汽轮机发电; 光—电直接转换方式该方式是利用光电效应, 将太阳辐射能直接转换成电能, 光—电转换的基本装置就是太阳能电池。

2 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) 薄膜太阳能电池原理结构

太阳能电池的原理是基于半导体的光生伏特效应将太阳辐射直接转换为电能。当 p 型材料和 n 型材料相接, 将在两种材料之间形成界面, 即 p-n 结。阳光照射 p-n 结时, 电子通过光的能量从化学键中释放, 产生电子-空穴对, 从而在结区内形成一个由 n 区指向 p 区的内在电场。结两边的光生少数载流子受到该

场作用, 分别向相反方向运动, p 区的电子穿过 p-n 结进入 n 区, n 区的空穴进入 p 区, 通过界面层的电荷分离, 将在 p 区和 n 区之间产生一个向外的可测试电压^[1]。CIGS 薄膜太阳能电池是由 p 型 CIGS 与 n 型的 CdS 层和 ZnO 层构成的异质结光伏电池^[2]。

铜铟镓硒($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, 简称为 CIGS)薄膜太阳能电池, 属于多晶化合物半导体异质结太阳电池, 其前身为铜铟硒(CuInSe_2 , 简称为 CIS)太阳电池。其基本结构如图 1 所示, 金属栅 Al/窗口层 ZnO/过渡层 CdS/光吸收层 CIGS/背电极 Mo/玻璃衬底。CIGS 作为光吸收层是 CIGS 太阳能薄膜电池的关键材料, CIGS 就是在 CIS 的基础上, 掺杂 Ga 元素, 使 Ga 部分取代同族的 In 原子。通过调节 Ga/(In+Ga) 可以改变 CIGS 的带隙, 调节范围为 1.04eV 到 1.72eV。

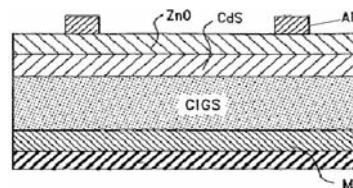


Figure 1. The basic structure of thin film solar battery CIGS
图 1. CIGS 太阳能薄膜电池基本结构

3 CIGS 薄膜的制备方法

制备 CIGS 薄膜太阳能电池的方法有很多, 主要方法包括: 溅射法、电沉积法、真空蒸镀法、丝网印刷法、硒化法、分子束外延法、喷涂热解法等。

3.1 溅射法

溅射法是通过高能粒子的撞击引起靶材粒子的喷射, 喷射出的粒子沉积在衬底上形成薄膜。由于溅射的粒子与撞击的高能粒子数量成正比, 这一方法可以简单而精确的控制薄膜的沉积速率。清华大学的郑麒麟等采用中频交流磁控溅射方法制备了 CuIn、CuGa 和 CIG 合金膜, 通过实验表明, 通过调节靶功率密度, 能精确控制薄膜中 Cu、In、Ga 比例^[3]。

溅射法在制备 CIGS 薄膜具有如下的优点: (1) 根据对溅射速率和时间的控制, 可以比较有效地调节各元素的化学配比, 有利于提高重复性。(2) 薄膜的致密性高, 附着力好。(3) 提高原材料的利用率, 不需要对沉积薄膜的地方加以屏蔽, 减少对真空室的污染。(4) 溅射沉积薄膜的均匀性好, 适合制造大面积电池。(5) 溅射靶生产效率高。

3.2 电沉积法

电沉积法制备 CIGS 薄膜是基于电化学反应原理的一种液相薄膜沉积技术, 阳离子和阴离子在电场作用下发生氧化—还原反应, 在衬底上沉积所需要的薄膜。电沉积 CIGS 方法有两种: 一步沉积; 二元化合物顺序沉积或各个元素沉积, 然后在惰性气氛或者反应气氛中热处理。

德国的 A.Kampmann 等人采用硫酸盐体系电沉积方法, 以不锈钢作为薄膜电池衬底, 最后得到的 CIGS 电池效率为 10.4% (面积为 1.0cm²), 面积为 13.3cm² 的效率为 6.6%^[4]。法国光伏能源开发研究所 (IRDEP) 采用硫酸盐体系进行电沉积的方法, 制备的电池效率为 11.5%, 沉积面积 30×30cm² 时, 电沉积的预置层的质量均匀, 电池效率可达 7% 以上^[5]。

3.3 真空蒸镀法

真空蒸镀法是指在真空腔体内, 把金属合金或是金属氧化物加热使其蒸发, 利用其在高温时的饱和蒸汽压在衬底表面沉积一层薄膜。按照蒸发源数目的不同, 可以分为单元蒸发和多元蒸发。

南开大学光电子薄膜器件与技术研究所本文利用三步法共蒸发制备 Cu(In,Ga)Se₂ 多晶薄膜吸收层, 通过

改变第三步 Ga 的蒸发温度控制薄膜表面 Ga 的含量及其分布。随着吸收层表面 Ga 含量的增大, 空间电荷区带隙变宽, 电池的开路电压 Voc 明显增大。同时, Ga 的梯度分布有效地拓宽了吸收层的光谱响应范围, 减小了由于禁带宽度增大所引起的短路电流 Jsc 的损失, 从而有效地提高了电池的转换效率^[6]。美国国家可再生能源实验室 (NREL) 利用真空蒸发沉积的方法制备的 CIGS 薄膜太阳能电池的转化率已经达到 19.9%^[7]。

3.4 丝网印刷法

丝网印刷法是先配置出混有液体粘结剂的前驱体溶液, 将溶液中各元素调配成期望的计量比, 再将沉积后的前驱物在控制气氛下烧结, 转变成 CIGS 薄膜。丝网印刷法的优点: 容易控制材料、活性剂的用量, 以及膜的厚度和均匀性, 充分利用材料, 堆积密度高, 减少了贵金属 Ga 和 In 的使用量, 这对于 CIGS 电池是非常有益的。

用丝网印刷法制备的 CIGS 薄膜前驱物颗粒太大 (5-50um), 不能形成紧密的单一相薄膜, 可以通过球磨气雾法解决, 由于气雾法得到的合金比较脆, 通过球磨就可得到较细的合金粉末作为前驱物中的原料。

美国 Nanosolar 公司采用丝网印刷的方法, 制备出柱状致密的大晶粒 CIS 薄膜太阳能电池吸收层, 玻璃衬底的单体 (0.470cm²) CIGS 薄膜太阳能电池的最高效率达到 14.5%^[8]。

3.5 硒化法

硒化法又称双步法, 它是先将铜铟镓在基板上形成 CIG 预置层薄膜, 然后在常压下与硒化氢 (H₂Se) 或是直接添加元素 Se 发生反应, 而产生 CIGS 薄膜。一般与硒化氢的反应温度大约在 400-500℃ 之间, 反应时间为 30-60min。

利用硒化法制备 CIGS 薄膜的主要优点, 它可以结合一些标准而成熟的技术去制备 CIG 预置层薄膜, 在利用高温反应来缩短反应时间, 因此是一种具有较低生产成本的制备 CIGS 薄膜的方法。硒化过程既可以使用固态硒源, 也可以用 H₂Se 气体。用 H₂Se 气体得到的 CIGS 薄膜质量较好, 效率也较高, 但是 H₂Se 气体是剧毒气体, 在制备操作中格外小心。

北京大学重离子物理研究所利用四元叠层硒化法制备了 CIGS 薄膜, 重点分析了叠层发制备 CIGS 薄膜过程中, 基层温度对 CIGS 薄膜的晶体结构, 表面

形貌以及各种元素沿深度分布的影响^[9]。南开大学的敖建平采用电沉积法获得了接近化学计量比的贫铜和富铜的 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS)预置层,研究比较了两种预置层及其硒化处理后的成分和结构特性,得到了明确的实验证据证明,硒化后富铜薄膜中的 Cu_xSe 相会聚集凝结成结晶颗粒分散在表面,富铜预置层硒化时蒸发沉积少量 In、Ga 和 Se 后,电池效率已达到 6.8%^[10]。

4.国内外 CIGS 薄膜太阳能电池主要生产商

4.1 国内主要生产 CIGS 薄膜太阳能电池厂家

国内生产 CIGS 薄膜太阳能电池的厂家不多,近两年新上的 CIGS 生产线很多,大多数都是在建设中。已投产的有山东孚日光伏引进 CIGS_{Se}(铜铟镓硒硫化

合物)薄膜太阳能电池研发及生产工艺,采用溅射金属预制层再硒化、硫化技术,规模为 60MW。在建的公司有:北京的恩索能源、苏州的 GroupSat 高赛太阳能、四川攀枝花的汇通担保、安徽的苏皖太阳能、力铄光电科技(扬州)、重庆江津^[11]等等。

4.2 国外主要生产 CIGS 薄膜太阳能电池厂家

表 1 是国外主要生产 CIGS 薄膜太阳能电池厂家技术现状^[12]。可以看出,蒸发和溅射后硒化是广泛采用,也是最有实际应用前景的方法。尤其是预制膜硒化技术,更有优势,可以满足大面积生产,同时又能保证产品效率的最有效方法。

Table 1 . The major production of CIGS film solar cells

表 1. 世界主要生产 CIGS 薄膜太阳能电池厂家

公司名称	采用技术	产品种类	转化率 (%)	面最大成膜积 (m ²)
Wurth Solar	多源共蒸发	$\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$	11	0.72
Global Solar	多源共蒸发	$\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$	10.4	
Shell Solar	预制膜硒/硫化	$\text{Cu}(\text{InGa})(\text{SeS})_2$	9.4	0.86
Showa Shell	预制膜硒/硫化	$\text{Cu}(\text{InGa})(\text{SeS})_2$	14.2 (最高)	0.36
FSEC	预制膜硒/硫化	$\text{Cu}(\text{InGa})\text{SeS}_2$	10	
EPV	蒸发溅射混合	$\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$	7.5	
Honda	溅射硒化	$\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$	11.2 (最高)	1.12

5.存在的问题及研究展望

CIGS 太阳能电池因为具有高的转换效率及低材料制造成本,因此被视为未来最有发展潜力的薄膜太阳能电池种类之一。此外,CIGS 太阳能电池也具有抗辐射抗干扰的优点,而且可以在可挠式基板上生产,所有在应用上有很大的潜力。然而经过数年的发展,CIGS 太阳能电池的普及性仍不高,小规模量产阶段并没有表明它的成本优势,如何是 CIGS 太阳能电池量产技术的成熟化来大幅度减低制造成本,是未来努力的一个方向。

由于单一接面的太阳能电池只能吸收和转换特定光谱范围的太阳光,因此能量转化率不高,可利用不同能隙宽度的材料做成太阳能电池,按能隙宽度大小从上至下叠合起来,选择性地吸收和转换太阳光谱的不同能量,就能大幅度提高电池的转化效率,来开发双接面和多接面太阳能电池的。目前过渡层主要用 CdS,含高污染金属—镉,对环境产生一定的不利影响,CdS 的应用将越来越制约 CIGS 的批量生产,积极研制不含镉的绿色材料替代 CdS,是 CIGS 太阳能电池的

发展的方向。

由于铟和镓的地球储量有限,必将会影响到 CIGS 太阳能电池的发展,寻找可以代替铟和镓稀有金属的材料也是 CIGS 太阳能电池的发展的一个方向。

References (参考文献)

- [1] Hui Shen,Zu Qin Zeng. Solar Photovoltaic Technology[M]. Chemical Industry Press,2005:30-31
沈辉,曾祖勤. 太阳能光伏发电技术[M]. 化学工业出版社,2005: 30-31
- [2] Yu Ming, Xue,Yun Sun, etc. Research on the Structure of the Heterojunction of the CIGS Thin Film Solar Cells[J]. Journal of Synthetic Crystals,2004,33(5):841-844
薛玉明,孙云等. CIGS 薄膜太阳能电池异质结的结构分析[J]. 人工晶体学报,2004, 33 (5): 841-844
- [3] Qi Lin Zheng, Da Ming Zhuang ,etc. Effect of sputtering power on compositions and microstructures of precursor films for CIGS absorber[J]. Acta Energaie Solaris Sinica, 2006, 27 (11): 1108-1102
郑麒麟,庄大明等. 溅射功率对 CIGS 吸收层前驱膜成分和结构的影响[J]. 太阳能学报, 2006, 27 (11): 1108-1102
- [4] A.Kampmann,J.Rechid,etc.Low cost processing of CIGS solar cells on flexible metal substrates.19th European Photovoltaic Solar Energy Conference,2007,7:1806-1808
- [5] O.Ramdani, E.Chassaing, etc. Electrochemical Cementation

- Phenomena on Polycrystalline Molybdenum Thin Film from Cu(II)-In(III)-Se(IV) Acidic Solutions[J]. The Electrochemical Society, 2007, 8(154):383-393
- [6] He Wang, Fang Fang Liu, etc. Gallium Grading on the Surface of Cu(In,Ga)Se₂ Absorber and Its Effects on the Performance of Solar Cells [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2010, 39 (1): 52-59
王赫,刘芳芳等. Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜表面镓(Ga)含量分布对太阳能电池性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2010, 39 (1): 52-59
- [7] Ingrid R, Miguel A C. 19.9% Efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ Thin-film Solar Cell with 81.2% Fill Factor [J].Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2008,16:235-239.
- [8] J.K.J.van Duren, C.Leidholm, etc. High-Performance Thin-Film Photovoltaics Using Low-Cost Process Technology. Tsnchnical Digest of the International PVSEC-17,Fukuoka, Japan,2007, 5 (3) : 48-51
- [9] Hua Mu Xie,Cheng Liao, etc. Effect of substrate temperature on CIGS thin films prepared by quarternary laminating selenization process[J].Vacuum, 2009, 46(4):9-11
谢华木, 廖成等. 基层温度对四元叠层硒化法制备了铜铟镓硒(CIGS)薄膜的影响[J]. 真空, 2009, 46(4):9-11
- [10] Jian Ping Ao, Liang Yang, etc. Comparison of the compositions and structures of electrodeposited Cu-poor and Cu-rich Cu(In_(1-x)Ga_x)Se₂ films before and after selenization[J]. Acta Physica Sinica, 2009, 58 (3): 1870-1878
敖建平, 杨亮等. 硒化前后电沉积贫铜和富铜的 Cu(In_(1-x)Ga_x)Se₂ 薄膜成分及结构的比较[J]. 物理学报, 2009, 58 (3): 1870-1878
- [11] By 2010, China and global CIGS film solar cell industry depth research report
2010 年全球及中国铜铟镓硒 CIGS 薄膜太阳能电池产业深度研究报告
- [12] Jiao Bao Zhe.Study on Fabrication of Cu(InGa)Se₂(CIGS) Thin-Film Solar Cells[D]. East China Normal University, 2009:12
褚家宝. 铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池研究[D]. 华东师范大学, 2009:12