

Discussion on Large Scale Production of CdS/CdTe Thin Film Solar Cells

J Zhang¹, D Zhu¹, H Wu²

¹Suzhou Academy of Xian Jiaotong University

²Dept. of EEE, Xian Jiaotong-Liverpool University

111 RenAi Road, Suzhou Industrial Park, Suzhou 215123

Abstract: The CdS/CdTe thin film solar cell is one of low cost solar cells. Exploiting CdS/CdTe thin film solar cell is a trend of developing low cost solar cells. There are some problems appeared in the large scale production of CdS/CdTe thin film solar cells. 1) Fabrication technology for production of high efficiency of solar cell, 2) Protection of environment in the production and the treatment of the used solar cells, 3) Increase the operation life of the cells. The large scale production can be carried on if the all problems list above have been solved.

Keywords: CdTe, Thin film solar cell, Production, Environmental protection

关于 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池产业化的几个问题

张金磊¹ 祝大伟¹ 吴洪才²

¹ 西安交通大学苏州研究院

² 西交利物浦大学电子电气工程系

苏州工业园区仁爱路 111 号 邮编: 215123

摘要: CdS/CdTe 太阳能电池是低成本、廉价太阳能电池的主要电池之一, 研究 CdS/CdTe 太阳能电池是开发廉价太阳能电池的主要方向之一。CdS/CdTe 薄膜太阳能电池的产业化存在有几个需要解决的问题: 1) 获得有生产价值转换效率电池的可靠制造工艺, 2) 解决生产过程中的可能的 Cd 的污染问题以及回收处理问题, 3) 电池钝化和提高电池使用寿命问题。这些问题如果能够得到解决, 低成本、廉价的薄膜太阳能电池的生产和产业化就可以顺利进行。

关键词: 碲化镉 薄膜太阳能电池 产业化 环境保护

一、 引言

人类进入 21 世纪更加注重环境和环境保护, 发展和使用清洁能源是人类共同愿望, 太阳能电池是一种通过光伏过程将太阳能转变成电能的装置, 发展太阳能发电是当前热门的发展方向之一。

太阳能电池发展大致可以分为三代^[1]:

第一代太阳能电池是以硅片为基础的, 包括单晶硅和多晶硅电池。这种电池的转换效率目前最高可到 25%, 其制造工艺成熟。但是成本高, 工艺比较复杂。第二代太阳能电池主要是薄膜电池。非晶硅(a-Si)、铜铟硒(CIS)或铜铟镓硒(CIGS)或碲化镉(CdTe)。开发薄膜太阳能电池的目标是低成本、廉价, 工艺简单, 环保, 高效。第二代太阳能电池还没有研究结束就提出了第三代太阳能电池的概念,

Martin Green 认为第三代太阳能电池必须具有如下几个条件: 薄膜化, 转换效率高, 原料丰富且无毒^[2]。有人已经提出的新型太阳能电池主要有叠层太阳能电池、多带隙太阳能电池和热载流子太阳能电池等。

CdS/CdTe 薄膜太阳能电池的开发和生产已经提到日程上来了, 我国 863 计划投入大量的研究和开发资金, 期望 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池的开发能够达到实用水准, 形成产业化。在我国 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池的产业化尚存在有几个需要解决的问题: 1) 获得稳定的超过 10% 的转换效率电池制造工艺, 2) 生产过程中的可能的 Cd 的污染问题, 3) 电池钝化和提高寿命问题。这些问题如果能够得到解决, 廉价, 低成本的薄膜太阳能电池的生产就有了可能。如果能够形成产业化, 那么, 与硅电池同样存在的 4)

与电网并网问题。

二、太阳能电池的发展状况和前景

中国太阳能资源非常丰富，理论储量达每年17000亿吨标准煤。太阳能资源开发利用的潜力巨大。中国地处北半球，南北距离和东西距离都在5000公里以上。大多数地区年平均日辐射量在每平方米4千瓦时以上，西藏日辐射量最高达每平方米7千瓦时。年日照时数大于2000小时^[3]。与同纬度的其他国家相比，与美国相近，比欧洲、日本优越得多，因而有巨大的开发潜能。近20年来，中国光伏产业长期维持在全球市场1%左右的份额。到了2003年和2004年中国太阳能电池组件的生产量才有了较大幅度增长，2003年达1.2万千瓦，约占世界份额的2.2%，2004年达3.5万千瓦，约占3%。近几年来，我国光伏太阳能电池生产已经跃居世界第一，年产达到和超过1000MW的水准^[4]，但是，种类不够丰富，主要还是以晶体硅为主，近年产品的销路以出口为主。在太阳能电池的生产中，有些大型生产公司从拉单晶，切片到生产电池，进行封闭式的自给自足的生产模式，一方面生产太阳能电池，一方面产生新的能耗和环境问题。本文不讨论硅电池问题，集中分析讨论CdS/CdTe电池产业化中的基本问题。

2.1 CdTe太阳能电池制备技术

CdTe是II-VI族化合物半导体，带隙1.46eV，与太阳光谱匹配好，最适合于光电能量转换，是一种良好的光伏材料，具有较高的理论效率（28%）^[5]，性能稳定，是技术上发展较快的一种薄膜电池。碲化镉容易沉积成大面积的薄膜，沉积速率也高。CdTe薄膜太阳能电池通常以CdS/CdTe异质结为基础。尽管CdS和CdTe晶格常数相差10%，但它们组成的异质结电学性能优良，制成的太阳能电池的填充因子可达 $FF = 0.75$ 。电池的实验室效率不断攀升，最近突16%^[6]。20世纪90年代初，日本和美国已有小规模CdTe电池生产，但市场发展缓慢，市场份额一直徘徊在1%左右。商业化电池效率平均为8%-10%^[7]。

CdS/CdTe电池的制备技术主要包括有：（1）近空间升华法（CSS），（2）电镀，（3）丝网印刷，（4）化学气相沉积（CVD），（5）物理气相沉积（PVD），（6）金属有机物化学气相沉积（MOCVD），（7）分子束外延（MBE），（8）喷涂，（9）溅射，（10）真空蒸发，（11）电沉

积等。其中真空蒸发法、溅射法等的生产成本高，不适于规模化生产。而近空间升华法、丝网印刷法研究的比较多。

近空间升华法（CSS）沉积采用高纯CdTe薄片或粉料作源，两石墨块的间距约1~30mm，衬底温度550~650℃，源温度比衬底高80~100℃，反应室充N₂，真空度为 $7.5 \times 10^2 \sim 7.5 \times 10^3$ Pa。沉积速率主要决定于源温度和反应室气压，一般沉积速率为1.6~160nm/s，最高可达750nm/s。微结构决定于衬底温度、源与衬底的温度梯度、衬底晶化状况。晶粒大小为 $(2 \sim 5) \times 10^3$ nm，一般随衬底温度、膜厚的增加而增加^[8, 9]。

丝网印刷法（PS）^[10]是透过丝网在衬底上涂敷CdS、CdCl₂助熔剂、丙二醇阻碍剂混合而成的烧结膏后，在700℃下氮气氛中烧结以形成CdS层。CdS膜再通过再晶化方式生长。膜厚为 $(2 \sim 3) \times 10^4$ nm，晶粒尺寸为 $(2 \sim 3) \times 10^4$ nm，电阻率为0.2~0.5Ω·cm。涂敷等摩尔比的Cd、Te混合物（或CdTe）、CdCl₂助熔剂、丙二醇阻碍剂组成的混合物^[11]，在590~620℃下烧结。Cd、Te反应（或CdTe的再晶化）形成CdTe薄膜。升高烧结温度，并使用CdCl₂助熔剂可促进S、Te的跨界面互扩散，在CdS/CdTe界面形成CdTe_{1-y}S_y、CdS_{1-y}Te_y。降低窗口层的短波辐射透过率，扩展光谱响应的长波截止波长至850nm以上。

2.2 CdTe薄膜太阳能电池发展状况与趋势

CdTe薄膜太阳能电池是薄膜太阳能电池中发展较快的一种光伏器件。美国南佛罗里达大学于1993年用升华法在1cm²面积上做出效率为15.8%的太阳能电池^[12]，1998年第二届世界光伏太阳能转换会议上日本Matsushita Battery报道了CdTe基电池以CdTe作吸收层，CdS作窗口层的n-CdS/P-CdTe半导体异质结电池，其典型结构为MgF₂/玻璃/SnO₂:F/n-CdS/P-dTe/背电极，小面积电池最高转换效率16%，成为当时CdTe薄膜太阳能电池的最高纪录。近年来，太阳能电池的研究方向是高转换效率、低成本和高稳定性。因此，以CdTe为代表的薄膜太阳能电池倍受关注，Siemens报道了面积为3600cm²电池转换效率达到11.1%的水平，美国国家可再生能源实验室提供了Solar Cells Inc.的面积为6879cm²的CdTe薄膜太阳能电池的测试结果，转换效率达到7.7%；Bp Solar的CdTe薄膜太阳能电池，面积为4540cm²，效率为8.4%，面积为706cm²的太阳电池，

转换效率达到10.1%；Goldan Photon的CdTe太阳能电池，面积为3528cm²，转换效率为7.7%。详细情况如表1。

表 1 CdTe 薄膜太阳能电池参数表^[13]

小面积单体电池			
研究机构	面积/cm ²	开路电压/V	转换效率/%
Matsushita	1.0		16
USF	0.928	0.845	15.8
SCI	0.27	0.839	13.3
CSM	0.10	0.778	12.9
NREL	0.69	0.823	12.8

大面积单体电池			
研究机构	面积/cm ²	转换效率/%	功率/W
BP Solar	4540	8.4	38.2
SCI	6728	9.1	61
GP	3528	7.7	27.2
Matsushita	1200	8.7	10

2.3 CdTe 薄膜太阳能电池产业化

在广泛深入的应用研究基础上，日本和美国等国的CdTe薄膜太阳能电池已由实验室研究阶段开始走向规模工业化生产。1998年美国的CdTe电池产量就为0.2MW，目前，美国高尔登光学公司 (Golden Photo)在CdTe薄膜电池的生产能力为2MW^[14]，日本的CdTe电池产量为2.0MW。德国ANTEC公司将在Rudisleben建成一家年产10MW的CdTe薄膜太阳能电池组件生产厂，预计其生产成本将会低于\$ 1.4/w。该组件不但性能优良，而且生产工艺先进，使得该光伏组件具有完美的外型，能在建筑物上使用，既拓宽了应用面，又可取代某些建筑材料而使电池成本进一步降低。BP Solar公司计划在Fairfield生产CdTe薄膜太阳能电池。而Solar Cells公司也将进一步扩大CdTe薄膜太阳能电池生产。

三、分析与讨论

3.1 提高光电转换效率和简化工艺

人们认为，CdTe 薄膜太阳能电池是太阳能电池中最容易制造的，因而它向商品化进展最快。提高光电转换效率就是要对电池结构及工艺进行优化，适当减薄窗口层CdS 的厚度，可减少入射光的损失，从而增加电池短波响应提高短路电流密度。较高转换效率的CdTe 电池就采用了较薄的CdS 窗口层而创了最高纪录。进行产业化，要降低成本，就必须将CdTe 的沉积温度降到550 °C以下以适于廉价的玻璃作衬底，走向产业化。产业化必须经过组件以及生产模式的设计、研究和优化过程。近年来，有些研究小组不仅能够低衬底温度下制造出转换效率12%以上的CdTe 太阳能电池，而且在大面积组件方面也取得了可喜的进展，许多公司正在进行CdTe薄膜太阳能电池的中试和生产厂的建设，有的已经投产，总体情况相当乐观。总之，提高光电转换效率和简化制造工艺是规模产业化的关键问题之一。

3.2 降低电池制造成本问题

CdTe薄膜太阳能电池较其他的薄膜电池容易制造,因而它向商品化进展最快。已由实验室研究阶段走向规模化工业生产。下一步的研发重点,是进一步降低成本、提高效率并改进与完善生产工艺。尽管CdTe太阳能电池具备许多有利于竞争的因素,但在其全球市场的份额仍然很小,如2002年时仅占0.42%。目前CdTe电池商业化产品效率已超过10%,仍然还未能形成大市场,究其原因,可能存在有下面几个方面的因素:1,模块与基材成本高,据估算,整体CdTe太阳能电池材料占总成本的53%,其中半导体材料只占约5.5%。2,碲材料天然储藏量有限,估计其总量可能无法应付大量而全盘倚赖此种光电池发电之需。3,降低生产制造过程中对环境影响的程度,因此也要花费大量的资金进行环境保护,废水废气的处理,这也是增加生产成本的因素。

3.3 环境问题

CdTe太阳能电池作为大规模生产与应用的光伏器件,最值得关注的是环境问题。有毒元素Cd对环境的污染和对操作人员健康的危害是不能忽视的。人们不能在获取清洁能源的同时,又对人体和人类生存环境造成新的危害。此外,要有效地处理废弃和破损的CdTe组件。当然此类处理在技术上比较简单,容易解决。但是Cd是重金属,有剧毒,其主要影响,一是含有Cd的尘埃通过呼吸道对人类和其他动物造成的危害,人们对此有恐惧感;二是生产废水废物排放对环境所造成的污染。因此,对破损的玻璃片上的Cd和Te应去除并回收,对损坏和废弃的组件应进行妥善处理,对生产中排放的废水、废物应进行处理,使之符合环保标准。这是CdS/CdTe电池产业化必须解决的问题。

3.4 技术上有进一步发展和完善的空间

在技术上,提高CdS/CdTe太阳能电池的转换效率的一个困难是如何有效地得到低阻的CdTe膜,以及如何制作与CdTe膜稳定的电极欧姆接触。不能得到低阻的CdTe膜,究其原因在于较难于得到高掺杂的多晶CdTe膜。从目前的研究情况来看,各种方法制备的掺杂CdTe膜均未能有效地提高CdS/CdTe太阳能电池的效率。但是在沉积CdTe膜时若引入少量的氧,则能得到较高效率的太阳电池。现在已经发现在氧气氛中进行高温热处理是得到高效率电池的关键步骤。但是氧在CdTe膜中的形式和表现仍然还

不清楚。此外,在CdTe膜上制作欧姆接触的低电阻接触的电极是制作CdS/CdTe太阳电池的另一个难题。因为p-CdTe的功函数很大,很难找到比p-CdTe功函数大的金属来形成欧姆接触。目前的一些技术考虑是,腐蚀CdTe,在其表面形成富Te区,然后在上面沉积像Au或者Ni这样的高功函数的金属材料。另一种方法是在CdTe层和金属之间先形成一P+中间层,如可以制作Cu, Te或ZnTe中间层。据分析,这种技术的优点在于形成了一个背面电场,可以加速载流子的输运过程,减少复合,从而提高电池的效率

四、结论

根据上述分析,可以认为:

- 1) CdTe薄膜太阳能电池在未来光伏电池技术发展中将会占有重要的位置,因为它为低成本电池制造提供了可能。
- 2) CdTe薄膜太阳能电池要规模产业化,需要进一步提高电池的光电转换效率,简化其制造工艺,较大幅度降低生产成本。
- 3) 需要进一步考虑在生产过程中废水、废气的处理,解决环境保护问题。
- 4) 在进行产业化的时候,需要考虑CdTe电池废件未来回收和处理问题,防止镉元素对环境、水源和人的污染。
- 5) CdTe薄膜太阳能电池的技术开发上存在有较大的发展空间,

References (参考文献)

- [1] L Fu, JQ Zhang, Study on characteristics of CdTe solar cell and relevant thin film under electronic radiation 2007 (Thesis of MSc degree of Sichuan University) (in Chinese)
- [2] Are K, Tagaya H, Ogata T, et al. Electro chemical intercalation organic molecules into layered oxides, MoO₃. Mater Res Bull, 1996, 31(3):283
- [3] The report on investment analysis in photovoltaic production of China in 2008 (in Chinese)
- [4] Dinghuan Shi; Shengwu Xie, "the present status and development of solar photovoltaic generation in china" in 15th international photovoltaic science & engineering conference, Shanghai, China 2005, 1
- [5] Bonnet D. CdTe-Mater for thin film solar cells. J Mater Res, 1998, 13(10):2740~2753
- [6] Caputo D. Degradation and annealing of amorphous silicon solar cells by current injection and experiment and modeling. Solar Energy Materials & Solar cells, 1999, 59:289-298
- [7] Solar cells development in Japan Tech. Japan, 1999, 32 (2) 26~33
- [8] JQ Zhang, Study on CdTe and relevant compound poly-crystal thin films and CdTe solar cell (PhD Thesis of Sichuan University). Page 27-28, 2007
- [9] W Cai, LH Feng, JQ Zhang, LL Wu, Study on fabrication of

- CdTe thin films and the post-treatment, Journal of Sichuan University, 2002
- [10] S. Ikegami, "CdS/CdTe solar cells by the screen-printing – sintering technique: fabrication, photovoltaic properties and applications", *Solar Cells*, **23**, 89-105, 1988
- [11] R. Kinderman, J. Hultman, J. Hoonstra, etc, First xSi cell results using selective emitters formed with diffusion barriers in one step [J]. Technical digest of the international PvSEC — 12, Jeju, Korea, 2001. PP: 229—230.
- [12] C. Ferekides et al., Conf. Record 23th Photovoltaic Specialists Conference, (1993), 389
- [13] R. W. Birkmire, 26th Photovoltaic Specialists Conference, (1997), 295 A.D. Compaan, X. Deng, and R.G. Bohn High Efficiency Thin Film CdTe and a-Si Based Solar Cells 1999
- [14] D. Bonnet. Thin Solid Films 1999, 361:547-552.