

文章编号: 0254-0096(2020)03-05-09

编者按: 本栏目对《2019年光伏技术发展报告》中的部分章节进行节选刊登。

2019 年中国光伏技术发展报告 (3)

中国可再生能源学会光伏专业委员会

(中国可再生能源学会, 北京 100190)

1.4.2 CZTS 基薄膜太阳能电池研究的国际进展

1.4.2.1 研究进展

2018 年 CZTS 基太阳能电池仍受到持续关注, 在基础研究和电池转换效率方面都有较大进展。新南威尔士大学通过对 CZTS/CdS 异质结进行退火处理, 获得转换效率为 11.01% 的纯硫化物 CZTS 太阳能电池, 同时在超过 1.113 cm^2 的面积上实现了 10.04% 的转换效率, 大幅提高了纯硫化物 CZTS 太阳能电池的世界纪录^[58]。另外, 南洋理工大学采用 Cd/Ag 共掺也制备了转换效率为 10.1% 的硫化物 CZTS 太阳能电池^[59]。在硒硫化物 CZTSSe 太阳能电池方面, 韩国仁川大学表示其基于溅射后两步硒硫化法制备出转换效率为 12.04% 的 CZTSSe 太阳能电池, 该效率已通过 KIER 机构的认证^[60]。IBM 采用联氨溶液后硒化法制备吸收层, 通过引入 10 nm 厚 Se 层做背表面钝化, 以 MoO_3/Au 作为背接触层制备出转换效率为 12.2% 的 CZTSSe 太阳能电池^[61]。

2018 年 CZTS 基薄膜太阳能电池在基础研究和技术创新方面主要取得的进展如下:

1) 吸收层的性能优化。Cd 与 Ag 共掺杂调节 CZTS 吸收层性能。2018 年南洋理工大学 (NTU) 与德国亥姆霍兹国家研究中心 (HZB) 合作, 研究 Cd 与 Ag 共掺杂对 CZTS 吸收层性能的影响^[60]。

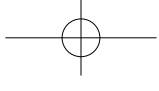
南洋理工大学之前的研究工作表明, 在 CZTS 中以 Cd 替代部分 Zn 可适当减小 CZTS 的

带隙, 同时显著改善吸收层的结晶质量和电学性能, 获得效率达 9% 以上的 CZCTS 电池。其最新研究表明, 在适当掺杂 Cd (25%) 的基础上, 进一步掺杂 5% 的 Ag 可以显著改善吸收层的电学性能, 延长少子寿命, 提高开路电压; 并最终在面积为 0.16 cm^2 的电池上获得 10.1% 的转换效率, 开路电压为 650 mV, 短路电流密度为 23.4 mA/cm^2 , 填充因子为 66.2%^[59]。

CMZTSSe 吸收层中掺杂 Mn。南洋理工大学采用 Mn 掺入 CZTSSe 吸收层中, 发现能提高并联电阻, 减少 CdS/CMZTSSe 界面的缺陷浓度, 制备出效率为 7.59% 的 CMZTSSe 太阳能电池^[62]。

以 Co 和 Mg 替代 Zn 的 $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{SnS}_4$ 和 $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{SnS}_4$ 多晶薄膜。考虑到 Cu 和 Zn 的阳离子尺寸相似导致 Cu-Zn 替位, 限制了太阳能电池的性能, 因此选用尺寸相差较多的 Co 和 Mg 代替 Zn 可以减少阳离子无序性。伊利诺伊大学采用溶液法后退火成功合成 $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{SnS}_4$ 多晶薄膜, 该学校后续还将继续研究其形貌和电学性能用来制备器件^[63]。另外, 韩国 KOPTI 采用脉冲沉积后退火技术成功制备出 CZMTS 薄膜, 实验表明, CZMTS 薄膜表面致密、均匀光滑且其有助于形成有益的 MoS_2 层; 此外, 该薄膜有较高的电导率和合适的光学带隙, 有制备出高效太阳能电池的潜力^[64]。

2) 异质结界面的优化。CZTS/CdS 异质结界



面复合是制约 CZTS 电池开路电压和器件性能的主要因素之一。由于 CZTS 表面具有较高的缺陷态密度,且 CZTS 与 CdS 缓冲层之间的导带位置关系为“cliff-like”,易引起严重的界面复合。新南威尔士大学深入研究了 CZTS/CdS 异质结在空气中退火对异质结界面及器件性能的影响^[59]。研究表明,CZTS/CdS 异质结在空气中退火可使 Na 离子在异质结界面附近聚集,从而钝化异质结附近的缺陷,改善此处的非辐射复合。同时,由于退火导致的 Cd、Zn 扩散会使异质结界面处形成掺杂相 $\text{Cu}_2\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ 、 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$,以及 $\text{Cu}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZnSnS}_4$ 等新物相。这些界面处的新物相改善了异质结界面处的导带匹配,从而进一步减少了界面复合。经过这些优化,新南威尔士获得了转换效率为 11.01% 的纯硫 CZTS 电池,开路电压为 730 mV,短路电流密度为 21.74 mA/cm²,填充因子为 69.27%^[58]。

3) 新型无镉缓冲层。CdS 是 CIGS、CZTSSe 薄膜太阳能电池的传统缓冲层材料,在 CIGS 太阳能电池中已经证明了其优异的性能。然而对于禁带宽度较大的 CZTS 太阳能电池而言,CdS 并不是一种理想的缓冲层材料,主要是由于:① Cd 元素有毒,与 CZTS 绿色低成本吸收层并不兼容;② CdS 在短波段 (350~500 nm) 的光吸收导致严重的短路电流密度的损失;③ CdS 与 CZTS 的导带位置不匹配,导致严重的界面复合。因此,寻找绿色无毒的宽带隙缓冲层材料一直是 CZTS 太阳能电池的重要研究方向之一。

新南威尔士和南洋理工大学合作,利用原子层沉积 (ALD) 技术在高质量 CZTS 吸收层上制备 $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ 新型缓冲层^[65]。研究表明,在制备 $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ 缓冲层过程中,CZTS 表面外延生长形成一层超薄的 Zn(O,S) 隧穿层 (1~2 nm)。结合 Zn(O,S) 的界面钝化作用及高的 Na 掺杂浓度对吸收层的钝化,显著提高 CZTS/Zn(O,S)/ZnSnO 电池的开路电压,获得 9.3% 的转换效率,开路电压为 720 mV,短路电流密度为 20.4

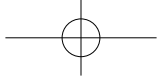
mA/cm²,填充因子为 63.5%^[65],刷新无镉缓冲层 CZTS 电池的最高效率。

4) 背接触工程。在 CIGS 中,Mo 与 CIGS 接触的界面能形成一层较薄的 MoSe_2 ,构成一个良好的欧姆接触。而在 CZTSSe 中,CZTSSe 与 Mo 接触的界面分解较为严重,且形成的 MoSe_2 层较厚,导致背界面复合和电流损失都较为严重,所以需要引入一层钝化层来减少光电流复合且增强载流子的输运,从而提高电池效率。一般选用高功函的金属氧化物如 Al_2O_3 、 MoO_3 、 TiO_2 和 V_2O_5 作为钝化层,其性能稳定且适宜形成电子势垒。美国 IBM 之前的研究表明,在剥离的锌黄锡矿电池背部沉积 MoO_3/Au 可以提高器件性能。其最新研究表明,采用原子层沉积 Al_2O_3 来钝化剥离薄膜的背表面,再沉积 MoO_3/Au ,器件效率可提高到 11.6%;再用 10 nm 厚的 Se 取代 Al_2O_3 做钝化层,器件效率可提高到 12.2%^[61]。

5) 碱金属元素掺杂。此前研究表明,在 CZTSSe 吸收层中掺入碱金属 (Li、Na、K、Rb 和 Cs) 可有效提高 CZTSSe 电池的效率。瑞士国家联邦实验室 EMPA 之前的研究表明,这些碱金属对器件的处理效果是 $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$,原因是由于从 Li 到 Cs 对器件进行处理时,吸收层中 Sn 的流失逐渐增加,故其认为掺 Li 的效果最好且制备出了效率为 11.5% 的 CZTSSe 电池^[66]。其最新的研究表明,Li 是通过部分取代 Cu 的方法提高了 CZTSSe 吸收层带隙,从而改善了吸收层的性能^[57]。Li 掺杂量从零增加到 7% 时,XRD 峰位有明显移动,证明 Li 离子替代 Cu 进入晶格;随着 Li 掺杂量从零增加到 12% 时,吸收层带隙从 1.05 eV 增加到 1.18 eV。研究表明,当 Li 掺杂量为 7% 时具有最优的器件性能,在 0.3 cm² 面积上获得转换效率为 11.6% 的电池,禁带宽度为 1.13 eV,开路电压为 531 mV,短路电流密度为 33.7 mA/cm²,填充因子为 64.8%^[56]。

1.4.2.2 国外公司的研发进程

在 CZTS 薄膜太阳能电池产业化研究方面,美



国 AQT Solar 宣布, 其 CZTS 薄膜太阳电池的转换效率接近 10%, 其指出, 这项原用于 CIGS 太阳电池的工艺同样适用于 CZTS 电池。与 CIGS 电池一样, AQT Solar 的 CZTS 电池设计是用来代替标准单晶硅光伏组件中的单晶硅太阳电池^[67]。

1.4.3 CZTS 基薄膜太阳电池研究的国内进展

国内一些高校和科研院所所在 CZTS 基薄膜电池方面开展了进一步研究, 取得了突飞猛进的进展, 很多电池的效率已突破世界纪录。

1) 南京邮电大学辛颢课题组于 2018 年, 在夏威夷举办的第 7 届世界光伏能源转换会议 (The 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion) 上报了前驱体溶液中 Sn 价态对 CZTS 器件性能的影响。他们通过使用四价锡前驱体化合物成功制备出有效面积效率高达 13.6% 的 CZTSSe 器件, 其电流密度为 36.45 mA/cm^2 , 开路电压为 0.522 V, 填充因子为 71.5%; 电压损失仅 0.558 V, 远低于当时前世界纪录的 0.617 V。会议报道的 $I-V$ 曲线和外量子效率 (EQE) 如图 18 所示。该电池效率为当时报道的 CZTS 基电池的最高值^[53]。

2) 中科院物理所孟庆波课题组针对溶液法制备的 CZTSSe 薄膜中残留大量有机碳, 导致器件效率变差这一问题进行研究, 指出可通过调控前驱体薄膜的退火温度, 实现对薄膜中碳残留的有效控制。结果表明, 在 $350 \sim 400^\circ\text{C}$ 的退火温度下, 有效控制前驱体中的碳含量, 才能制备出致密、平整的薄膜。进一步研究表明, 此退火温度范围内制备的吸收层具有较低的缺陷态密度, 能有效降低电荷损失, 实现较高的开路电压, 并在退火温度为 380°C 的条件下可获得 10.04% 的最高转换效率^[68]。

3) 溅射后硒化的 CZTSSe 电池。清华大学材料学院的庄大明课题组在 2018 年围绕 CZTSSe 类电池开展了较为丰富的探索。采用磁控溅射 CZTS 靶材获得预制膜后硒化处理得到的 CZTSSe 电池效率突破 11%, 退火前预沉积

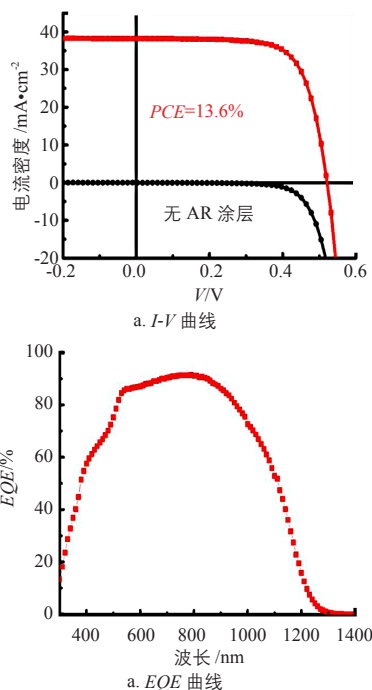


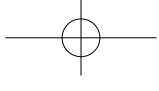
图 18 南京邮电大学辛颢课题组报道的 CZTSSe 电池的 $I-V$ 和 EQE 曲线

Fig. 18 $I-V$ and EQE curves of CZTSSe solar cell reported by Xin Hao's group at Nanjing University of Posts and Telecommunications

CdS 薄膜可有效提高 Sn 元素分布的均匀度, 减少该元素在 CZTSSe/Mo 界面处的富集, 在有效提高开路电压的同时也提高了短路电流, 因此电池效率大幅提升^[68-70]。此后的探索方向为碱金属掺杂对 CZTSSe 的影响。目前, 实验室自测的 CZTSSe 电池的效率最高可超过 13%, 但这一结果正在申请第三方检测, 有望突破世界纪录。

4) 纯硫化物薄膜太阳电池。深圳大学苏正华课题组针对 CZTS 电池开路电压偏低的问题, 提出基于双向热处理的电池后退火技术, 深入研究了电池的载流子掺杂、界面和缺陷等问题, 最终获得效率为 12.3% 的阳离子掺杂 CZTS 薄膜太阳电池 (不掺杂的 CZTS 电池的最高效率为 10.5%), 这是目前效率最高的纯硫化物薄膜太阳电池的世界纪录^[71]。

5) CZTSe 吸收层缺陷调控。暨南大学李建军和麦耀华课题组通过调控硒化反应过程中的元素氧化过程和元素扩散过程, 优化了 CZTSe 的



生长条件,从而显著降低了 CZTSe 中的阳离子替位缺陷浓度,降低了带尾态密度 ($E_g - E_{PL} = 0.01$ V),延长了少子寿命 (13.8 ns),显著减少了非辐射复合,从而获得具有良性晶界的 CZTSe 吸收层。同时,通过阳离子替位型缺陷密度的减少,激活了 CZTSe 中的铜空位缺陷,显著改善了 CZTSe 薄膜的导电性,减小了串联电阻,最终在 0.33 cm^2 的面积上获得了效率为 12.39% 的 CZTSe 电池。此外,通过背电极的进一步优化,获得了填充因子为 71.1%、转换效率为 12.47% 的 CZTSe 电池^[57]。

6) Mn 掺杂的 CMZTSSe 太阳电池。南开大学张毅课题组通过溶胶-凝胶法掺杂离子半径较大的 Mn^{2+} 来替代离子半径较小的 Zn^{2+} ,从而减少了 Cu/Zn 反位缺陷,使缺陷能级由深能级 Cu/Zn 缺陷变成浅能级缺陷,优化了电池性能,最终制备出最高效率为 8.93% 的 CMZTSSe 太阳电池^[72]。

7) 岭南师范学院邵乐喜教授团队在国家自然科学基金资助下开展了熔盐法制备 CZTS 单晶颗粒的相关研究,成功制备出形貌可控、带隙可调的高质量 CZTS 单晶颗粒,并探索了其在太阳电池、光催化和近红外发光领域的应用^[73]。

1.4.4 CZTS 薄膜太阳电池的发展趋势展望

1) CZTSSe 的制备方法可以分为真空法和非真空法 2 种,从取得的成果来看,2 种方法各有利弊,且各自上升空间都很大。

2) 考虑到 CZTSSe 太阳电池效率仍远低于 CIGS 太阳电池,而限制其的关键因素就是开路电压的损失,因此在未来几年,相信各研究组将会在总结各自研究的基础上,充分借鉴 CIGS 电池的研究成果来提高 CZTSSe 电池的开路电压。该类电池的一些关键性难题还包括抑制 Cu/Zn 阳离子无序性、抑制带尾态的产生、构建梯度带隙优化带阶等。相信通过这些努力,近几年内, CZTSSe 电池的转换效率有望突破 15%。

3) 产业化方面,已经有一些公司对 CZTSSe

电池的产业化开展了研究,但由于小面积电池的效率仍然很低,所以还不能进行产业化,但是其有很大的上升空间。

1.5 碲化镉 (CdTe) 薄膜太阳电池的研究进展

1.5.1 CdTe 薄膜太阳电池的发展概况

2018 年, CdTe 薄膜太阳电池的小面积器件的国际最高效率仍然保持在 22.1%, 组件效率为 18.6%; 国内小面积器件的最高效率提高到 18.44%, 大面积组件的平均效率提高到 13% 以上。基础研究领域的研究方向主要集中在窗口层薄膜的性质研究和器件应用, 提高 CdTe 薄膜的少数载流子浓度、少子寿命和背接触等研究方面。

科罗拉多大学使用 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (ZMO) 窗口层获得 19% 的 CdTe 电池器件效率后, 多家研究机构相继进行与 ZMO 相关的基础研究和器件制备, 发现 ZMO 薄膜的组份、禁带宽度、载流子浓度和 ZMO/CdTe 界面复合速率是影响器件性能的关键因素。CdSe 作为拓展 CdTe 电池长波光谱响应的理想材料也受到了广泛关注和研究, 包括研究 CdSe 薄膜、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Se}_x\text{Te}$ 薄膜的性质和它们在 CdTe 器件中的应用效果。

在提高 CdTe 吸收层少子寿命方面, 通过研究 Al_2O_3 薄膜对 CdTe 薄膜前后表面的钝化作用, 发现少子寿命提高了一个数量级, 达到了 26 ns; 若采用 Al_2O_3 对 CdSeTe 薄膜的前后表面进行钝化, 少子寿命可达到 43 ns。另外, 研究还发现, 提高 CdTe 薄膜的晶粒尺寸可以将少子寿命提高到 60 ns。在提高 CdTe 吸收层少数载流子浓度方面, 采用 P、As 和 Sb 掺杂均能够使 CdTe 多晶薄膜的空穴浓度达到 10^{16} cm^{-3} , 少子寿命约为 1 ns。

背接触方面的研究主要有: 掺 Bi 还原氧化石墨烯、掺 Cu 氧化钼和碳纳米管碲化铜浆料 3 种背接触对 CdTe 薄膜太阳电池性能的影响, 以及 $(\text{CuS})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ 透明导电纳米复合薄膜在 CdTe 背接触中的应用。

1.5.2 CdTe 薄膜太阳电池研究的国际进展

1.5.2.1 小面积 CdTe 薄膜太阳电池的研究进展

CdTe 薄膜太阳电池近年来发展迅速, 其小面积电池的效率可达 22.1%, 组件效率为 18.6%^[74]。这主要是因为其采用新型窗口层, 相对于传统 CdS/CdTe 结构电池器件, 在短波和长波光谱响应方面均取得了较大突破^[75]。最高效率的 CdTe 薄膜太阳电池的开路电压为 0.87 V, 而 CdTe 单晶太阳电池的研究已实现了开路电压大于 1 V 的电池器件^[76], CdTe 薄膜太阳电池的开路电压仍然具有很大进步空间。

研究者们认为, 进一步提高 CdTe 薄膜太阳电池效率的后续研究需要解决以下几个关键问题: 1) 提高吸收层的载流子浓度和寿命; 2) 吸收层的界面与表面钝化; 3) 光学工程优化。2018 年, 研究者们主要围绕上述前 2 个难题展开了基础研究。

1) 提高吸收层的载流子浓度和寿命的研究。CdTe 由于自补偿效应, 其空穴浓度一直是限制器件开路电压提高的重要因素之一^[75]。NREL 的 COLEGROVE 等^[77]采用热扩散的方法探究了 P、As、Sb 不同原子对 CdTe 的掺杂机理, 结果表明, 半径大的原子通过 Te 的子晶格的扩散速率较小, 3 种原子在晶界处的扩散速率都很大; 在热扩散之前对 CdTe 采用 CdCl₂ 退火处理, 可以降低晶粒内部缺陷, 提高掺杂效率; 最终采用 P 和 As 掺杂的 CdTe 空穴浓度均达到了 10¹⁶ cm⁻³, 如图 19 所示。

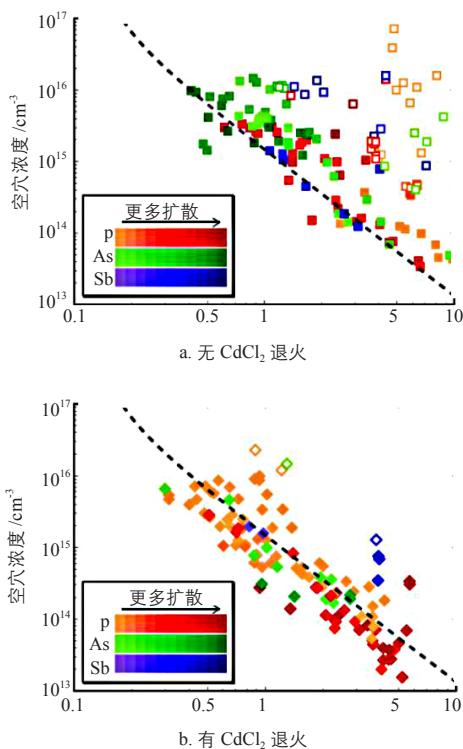


图 19 CdCl₂ 退火前、后不同掺杂原子的有效空穴浓度^[77]

Fig. 19 Effective hole concentration of different doping atoms before and after annealing of CdCl₂^[77]

美国特拉华大学的 MCCANDLESS 等^[78]采用改良的气相输运法, 沉积过程中采用淬冷工艺在原位进行 P、As、Sb 掺杂, 实验表明, As 和 Sb 掺杂的 CdTe 空穴浓度可以达到 10¹⁶ cm⁻³, 且与 CdS/CdTe 结构中少子寿命相当, 如表 2 所示。

伊利诺伊大学芝加哥分校等机构通过探究 CdCl₂ 高温退火后的处理工艺, 分别在 CdSe、ZMO 和 CdS 不同窗口层上获得了柱状生长、大

表 2 不同掺杂原子的有效空穴浓度及其少子寿命^[78]

Table 2 Effective hole concentration and minority carrier lifetime of different doping atoms^[78]

| V 族掺杂 | 退火处理 | 采用 SIMS 得到的 空穴浓度 /cm ⁻³ | N_A /cm ⁻³ | 掺杂效率 /% | TRPL 得到的 $T_1:T_2$ /% |
|-------|------------------------|---------------------------------------|-------------------------|---------|--------------------------|
| P | 无 | 2.0×10^{17} | 8.0×10^{13} | 0.06 | 0.17:1.4 |
| P | CdCl ₂ 退火处理 | — | 1.0×10^{15} | 1.50 | — |
| As | 无 | 3.0×10^{18} | 6.0×10^{15} | 0.2 | 0.10:1.5 |
| As | CdCl ₂ 退火处理 | — | 3.7×10^{16} | 1.20 | — |
| Sb | 无 | 1.0×10^{17} | 4.0×10^{13} | 0.20 | 0.45:1.6 |
| Sb | CdCl ₂ 退火处理 | — | 1.9×10^{16} | 19.00 | — |

晶粒、长寿命的 CdTe 多晶硅薄膜。高温退火使窗口层与吸收层界面处细小晶粒发生再结晶与生长, 少子寿命均可达到 60 ns^[79]。

2) 吸收层的界面与表面钝化的研究。科罗拉多州立大学采用 $Zn_{1-x}Mg_xO$ (ZMO) 窗口层钝化 CdSeTe/CdTe 吸收层, 加入金属氧化物减反层后, 获得短路电流密度为 28 mA/cm²、效率为 19% 的 CdTe 薄膜太阳能电池^[80]。探究采用不同金属氧化物钝化 CdTe 表面和界面后发现, 相对于 TiO₂、Ta₂O₃、SiO₂ 等其他氧化物, Al₂O₃ 表现出更加良好的钝化作用, 吸收层的少子寿命大幅提升^[81]。考虑到钝化层的绝缘性会对载流子输运形成阻碍, 将金属氧化物的图形化技术应用于 CdTe 太阳能电池中, 如图 20 所示^[82]。虽然金属氧化物钝化层大幅提升了吸收层的少子寿命, 也成功实现了多种氧化物的图形化, 但是基于这些氧化物的 CdTe 薄膜电池的开路电压和效率并不理想。

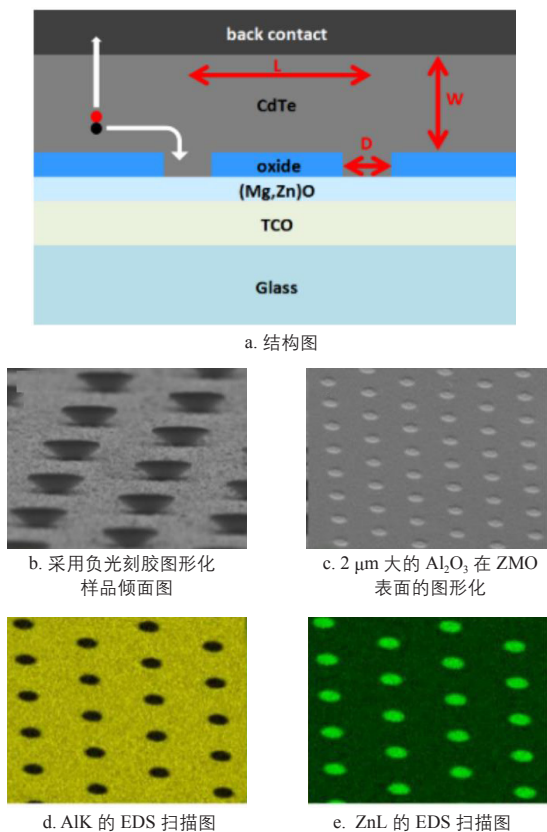


图 20 氧化物前电极图形化示意图^[82]

Fig. 20 Schematic diagram of rhenium oxide front electrode^[82]

NREL 的理论模拟说明, 界面性质是影响制备高效 ZMO/CdTe 结构电池的关键, 通过调控 ZMO 和 CdTe 薄膜载流子浓度、能带差和界面复合速率等, 得到了开路电压大于 1 V、效率为 25% 的 CdTe 薄膜太阳能电池^[83]。NREL 研究了 Al₂O₃ 钝化的机理, 对比电场和 PL 测试 Al₂O₃/CdSeTe/Al₂O₃ 结构的结果说明, 此界面钝化是场效应机制^[84]。通过 XPS 测试 Al₂O₃/CdTe 在后续有氧气氛进行 CdCl₂ 退火过程, 表明此界面钝化为化学机制, 如图 21 所示^[85]。

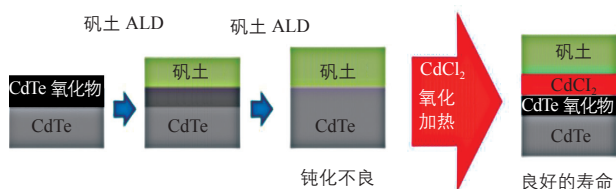
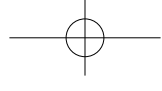


Fig. 21 Schematic diagram of CdTe surface oxide reconstruction^[85]

德克萨斯大学埃尔帕索分校等研究机构通过分子动力学模拟研究了 (Cu)ZnTe/CdTe 界面中 Cu 团簇的生长机理及 Cu 团簇对 (Cu)ZnTe/CdTe 互扩散的影响, 结果表明, (Cu)ZnTe 的化学计量比对 Cu 团簇的形成有重要影响, 高浓度的 Cu、Zn 原子不占据 CdTe 晶格位置, 而是成为间隙原子或者占据缺陷位置^[86]。托莱多大学的 WATTHAGE 等^[87]采用甲胺碘异丙醇溶液腐蚀 CdTe 表面形成富 Te 层, 相比湿法腐蚀, 该方法更安全环保。科罗拉多州立大学的 SITES 团队采用 SCAPS-1D 软件模拟得出合适厚度的 Te 背接触, 可以将 CdTe 和背电极间的高势垒分成 2 个较低的势垒^[88]。托莱多大学的 SUBEDI 等^[89]将 p 型 (CuS)_x(ZnS)_{1-x} 空穴传输层添加到 CdTe 层和 Cu/Au 背接触之间, 使量子效率在 550 ~ 820 nm 之间有所提升, 器件短路电流密度增加了 2.3 mA/cm²。

1.5.2.2 CdTe 薄膜太阳能电池的产业化国际进展

1) 美国第一太阳能 (First Solar)。目前, First Solar 仍掌握着全球最先进的 CdTe 薄膜光伏组件的产业化技术, 产业化平均效率已从 S4 组件的



17%提升到S6组件的18%，标称功率达到445 W，其组件生产成本仅为0.05美元/W。2017年9月，First Solar发布其S6组件产品已于2018年在越南工厂投产。在其发布的S6组件产品的数据资料中披露：高性能的S6产品面积为2.47 m²，平均效率已达到18%，组件功率达到420 W以上。

2) 美国 Reel Solar Power(下文简称“RS”)公司。该公司采用溶液电镀法生产CdTe薄膜光伏组件的技术路线，2018年底，RS公司生产的CdTe组件效率可以达到15%，产品面积为1.54 m²(1.1 m×1.4 m)，组件功率可以达到230 W。

1.5.3 CdTe 薄膜太阳能电池研究的国内进展

1.5.3.1 小面积 CdTe 电池的研制

1) 2018年，四川大学太阳能材料与器件研究所主要开展了高效率CdTe薄膜太阳能电池的研究：

①窗口层方面主要是探索高透过率、低电阻率的Cd₂SnO₄透明导电薄膜制备工艺^[90]。设计出新型复合窗口层，采用CdS/CdSe钝化层改善ZMO/CdTe结构界面缺陷，降低界面复合速率和增强内建电场^[91-92]；CdS/CdSe/CdTe间相互扩散有利于提高器件短波和长波光谱响应^[92-93]。采用快速热处理方法降低了高Mg含量ZMO薄膜内部和表面缺陷态，提升了薄膜结晶度和电导率，深入分析了其费米能级位置对器件性能的影响^[94]。使用TO/ZMO复合氧化物缓冲层，优化了前电极能带结构，增强了光生电子收集效率^[95]。应用溶胶凝胶法制备叠层SiO₂减反膜，CdTe太阳能电池短路电路密度提高了1.1 mA/cm²^[96-97]。

②吸收层方面主要是通过扫描开尔文探针显微镜探究CdTe晶界电子学性质，CdCl₂退火处理使晶界势垒降低，促进载流子输运^[98]。采用CdSeTe/CdTe吸收层的器件的QE积分电流密度达到了28.3 mA/cm²，该工作仍在探索过程中。

③背接触方面主要是研究了掺Bi还原氧化石墨烯、掺Cu氧化钼和碳纳米管碲化铜浆料3种背接触对CdTe薄膜太阳能电池性能的影响^[99-101]。这3种材料均可实现CdTe与金属电极之间的欧

姆接触，提升器件性能，都是有潜力的背接触。基于以上研究，最终获得转换效率达18.44%的CdTe太阳电池器件。

2) 中国科学技术大学王德亮团队采用ZMO/CdSe作为CdTe薄膜太阳电池窗口层，制备出转换效率为14.4%的器件；另外，他们还研究了超薄CdTe薄膜太阳电池中吸收层厚度对器件性能的影响^[102]；通过对CuI/CdTe、MoO_x/CdTe界面的能带结构研究，他们发现CuI和MoO_x均能与CdTe薄膜能带匹配，并分析了载流子在背界面的输运机理，表明这2种材料是很具前景的缓冲层材料^[103]；他们还提出了空间电荷限制电流理论，解释了吸收层和TCO层直接接触导致器件性能降低的原因^[104]。

3) 暨南大学针对宽光谱响应CdTe薄膜太阳能电池的结构设计和器件制备，采用全溅射工艺制备复合前电极缓冲层，采用近空间升华法制备梯度能带结构吸收层，有效拓宽了电池的光谱响应，同时保持优异的p-n结特性，最终获得了认证转换效率为17%的CdTe薄膜太阳电池。

1.5.3.2 CdTe 组件的产业化开发

龙焱能源科技(杭州)有限公司(下文简称“龙焱公司”)高度重视环保，已建立起成套CdTe薄膜组件生产的环保技术和规范，做到了生产者安全、使用者放心。投产以来，“三废”处理全部达到了国家标准，2016年通过国家环保验收；7年连续监测员工体内镉含量远低于国家标准；2017年完成14001环境体系认证；公司已研发出废旧组件回收和再利用技术，并成功申请中国专利，用此专利已建成一条废旧组件回收中试线。

目前，龙焱公司已实现：1) 第一条生产线实现满产。2) 产品供不应求。公司盈利后，龙焱公司进行了理性而科学的产能扩张：2017年成立合资企业“山西阳泰龙焱科技公司”，建立了CdTe薄膜组件封装线，并已经正式投产(见图22)；2016年底成立了合资企业“深圳赛格龙

焱科技”，已建成一条 CdTe 组件生产线，并实现一次联调成功，于 2018 年底前正式投产（见图 23）。2018 年，龙焱公司在继续提高产业化生产水平上又跨出一大步，全力将薄膜太阳能电池技术的产业化进行到底。

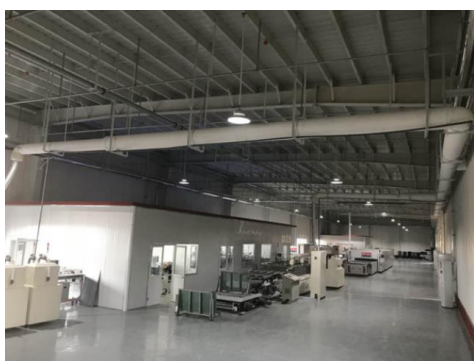


图 22 CdTe 组件封装线

Fig. 22 CdTe component packaging line

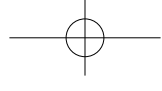


图 23 CdTe 组件生产线

Fig. 23 CdTe component production line

【参考文献】

- [58] YAN C, HUANG J, SUN K, et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment[J]. *Nature energy*, 2018, 3(9): 764.
- [59] HADKE S H, LEVCENKO S, LIE S, et al. Synergistic effects of double cation substitution in solution-processed CZTS solar cells with over 10% efficiency[J]. *Advanced energy materials*, 2018: 1802540.
- [60] KIM S Y, RANA T R, KIM J H, et al. Limiting effects of conduction band offset and defect states on high efficiency CZTSSe solar cell[J]. *Nano energy*, 2018, 45: 75 – 83.
- [61] ANTUNEZ P D, LI S, BISHOP D M, et al. Passivation and thickness control of highly efficient kesterite solar cells[J]. *Applied physics letters*, 2018, 113(3): 033903.
- [62] LIE S, TAN J M R, LI W, et al. Reducing the interfacial defect density of CZTSSe solar cells by Mn substitution[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2018, 6(4): 1540 – 1550.
- [63] PINTO A H, SHIN S W, SHARMA A, et al. Synthesis of $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{SnS}_4$ nanocrystals and formation of polycrystalline thin films from their aqueous dispersions[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2018, 6(3): 999 – 1008.
- [64] AGAWANE G L, VANALAKAR S A, KAMBLE A S, et al. Fabrication of $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{SnS}_4$ thin films by pulsed laser deposition technique for solar cell applications[J]. *Materials science in semiconductor processing*, 2018, 76: 50 – 54.
- [65] CUI X, SUN K, HUANG J, et al. Enhanced heterojunction interface quality to achieve 9.3% efficient Cd-free $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells using ALD ZnSnO buffer layer[J]. *Chemistry of materials*, 2018, 10(21): 8b03398.
- [66] HAASS S G, ANDRES C, FIGI R, et al. Complex interplay between absorber composition and alkali doping in high-efficiency kesterite solar cells[J]. *Advanced energy materials*, 2018, 8(4): 1701760.
- [67] AQT Solar 将商业化铜锌锡硫光伏电池 [J]. *中国有色冶金*, 2012(2):90.
- [68] ZHANG P, YU Q, MIN X, et al. Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ photovoltaic devices with 10% efficiency by optimizing the annealing temperature of precursor films[J]. *RSC advances*, 2018, 8(8): 4119 – 4124.
- [69] WEI Y, ZHUANG, ZHAO M, et al. Pre-deposition of CdS layers to improve the diode quality of CZTSSe solar cells[J]. *Materials letters*, 2018, 229: 372 – 374.
- [70] SUN R, ZHUANG D, ZHAO M, et al. Beyond 11% efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}, \text{S})_4$ thin film solar cells by cadmium alloying[J]. *Solar energy materials and solar cells*, 2018, 174: 42 – 49.
- [71] 苏正华, 梁广兴, 范平. 转换效率 12.3% 的纯硫化物 CZTS 薄膜太阳能电池 [C]// 中国可再生能源学会光化学专委会. 第五届新型太阳能电池学术研讨会摘要集. 北京, 2018: 360.
- [72] LI X, HOU Z, GAO S, et al. Efficient Optimization of the performance of Mn^{2+} -doped kesterite solar cell: Machine learning aided synthesis of high efficient $\text{Cu}_2(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Sn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells[J]. *Solar RRL*, 2018, 10(2): 1800198.
- [73] ZHANG J, LIAO J, SHAO L, et al. Effect of Fe content on $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ single crystals fabricated by flux growth method [J]. *Journal of physics D: applied physics*, 2018, 51: 295107.
- [74] GREEN M A, HISHIKAWA Y, DUNLOP E D, et al. Solar cell efficiency tables (version 51)[J]. *Progress in photovoltaics: Research and applications*, 2018 (26) 3 – 12.
- [75] GEISTHARDT R M, TOPIC M, SITES J R, Status and potential of cdte solar-cell efficiency[J]. *IEEE journal of photovoltaics*, 2015 (5) : 1217 – 1221.
- [76] BURST J M, DUENOW J N, ALBIN D S, et al. CdTe solar cells with open-circuit voltage breaking the 1V barrier[J]. *Nature energy*, 2016 (15): 7.



- [77] COLEGROVE E, YANG J H, HARVEY S P, et al. Experimental and theoretical comparison of Sb, As, and P diffusion mechanisms and doping in CdTe[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2018 (51): 1361 – 6463.
- [78] MC CANDLESS B E, BUCHANAN W A, THOMPSON C P, et al. Overcoming carrier concentration limits in polycrystalline CdTe thin films with in situ doping[R], Scientific reports, 2018(8).
- [79] AMARASINGHE M, COLEGROVE E, MOSELEY J, et al. Obtaining large columnar CdTe grains and long lifetime on nanocrystalline CdSeMgZnO or CdS layers[J]. Advanced energy materials, 2018, 10: 1702666.
- [80] MUNSHI AH, KEPHART J M, ABBAS A, et al. Polycrystalline CdTe photovoltaics with efficiency over 18% through improved absorber passivation and current collection[J]. Solar energy materials and solar cells, 2018, 176: 9 – 18.
- [81] KEPHART J M, KINDVALL A, WILLIAMS D, et al. Sputter-deposited oxides for interface passivation of CdTe photovoltaics[J]. IEEE journal of photovoltaics, 2018(1): 587 – 593.
- [82] KEPHART, J M. Novel Approach to Front Contact Passivation for CdTe Photovoltaics[R]. USA, 2018.
- [83] ABLEKIM T, COLEGROVE E, METZGER W K. Interface engineering for 25% CdTe solar cells[J]. ACS applied energy materials, 2018, 9: 801173.
- [84] KUCIAUSKAS D, KEPHART J M, MOSELEY J, et al. Recombination velocity less than 100 cm/s at polycrystalline $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CdSeTe}$ interfaces[J]. Applied physics letters, 2018, 6: 112.
- [85] PERKINS C L, ABLEKIM T, BARNEST M, et al. Interfaces between CdTe and ALD Al_2O_3 [J]. IEEE journal of photovoltaics, 2018, 8: 1858 – 1861.
- [86] AGUIRRE R, CHAVEZ J J, LI J, et al. Crystal growth and atom diffusion in $(\text{Cu})\text{ZnTe}/\text{CdTe}$ via molecular dynamics[J]. IEEE journal of photovoltaics, 2018, 8: 594 – 599.
- [87] WATTHAGE S C, PHILLIPS A B, LIYANAGE G K, et al. Selective Cd removal from CdTe for high-efficiency te back-contact formation[J]. IEEE journal of photovoltaics, 2018, 8: 1125 – 1131.
- [88] SONG T, MOORE A, SITES J R. Te layer to reduce the CdTe back-contact barrier[J]. IEEE journal of photovoltaics, 2018, 8: 293 – 298.
- [89] SUBEDI K K, BASTOLA E, SUBEDI I, et al. Nanocomposite $(\text{CuS})_{(x)}(\text{ZnS})_{(1-x)}$ thin film back contact for CdTe solar cells: Toward a bifacial device[J]. Solar Energy materials and solar cells, 2018, 186: 227 – 235.
- [90] REN S, TANG T, LIU Y, et al. Annealing atmosphere effects on the surface properties of Cd_2SnO_4 thin films obtained by RF sputtering[J]. Materials science in semiconductor processing, 2018, 75: 269 – 275.
- [91] WANG T, REN S, LI C, et al. Exploring window buffer layer technology to enhance CdTe solar cell performance[J]. Solar energy, 2018, 164: 180 – 186.
- [92] FANG X, REN S, LI C, et al. Investigation of recombination mechanisms of CdTe solar cells with different buffer layers[J]. Solar energy materials and solar cells, 2018, 188: 93 – 98.
- [93] LI C, WANG F, CHEN Y, et al. Characterization of sputtered CdSe thin films as the window layer for CdTe solar cells[J]. Materials science in semiconductor processing, 2018, 83: 89 – 95.
- [94] REN S, WANG H, LI Y, et al. Rapid thermal annealing on ZnMgO window layer for improved performance of CdTe solar cells[J]. Solar energy materials and solar cells, 2018, 187: 97 – 103.
- [95] REN S, LI H, LEI C, et al. Interface modification to enhance electron extraction by deposition of a ZnMgO buffer on SnO_2 -coated FTO in CdTe solar cells[J]. Solar energy, 2019, 177: 545 – 552.
- [96] HU D, LIU D, ZHANG J, et al. Preparation and stability study of broadband anti-reflection coatings and application research for CdTe solar cell[J]. Optical materials, 2018, 77: 132 – 139.
- [97] CHEN G, HU D, LI C, et al. Process study about silica anti-reflection coatings prepared by sol-gel method for cadmium telluride solar cells[J]. Journal of materials science, 2018, 53: 15588 – 15599.
- [98] LI C, CHEN G, WANG W, et al. Grain boundary passivation by CdCl_2 treatment in CdTe solar cells revealed by Kelvin probe force microscopy[J]. Journal of materials science: materials in electronics, 2018, 29: 20718 – 20725.
- [99] BI X, LUO G, LI W, et al. Bi-containing reduced graphene oxide for CdTe solar cells[J]. Solar energy, 2018, 170: 820 – 827.
- [100] LI C, XU H, LI K, et al. CuTe nanoparticles/carbon nanotubes as back contact for CdTe solar cells[J]. Journal of electronic materials, 2018, 47: 1250 – 1258.
- [101] ZHANG M, QIU L, LI W, et al. Copper doping of MoO_x thin films for CdTe solar cells[J]. Materials science in semiconductor Processing, 2018, 86: 49 – 57.
- [102] WANG M, LI X, WANG D. Ultrathin CdTe solar cells with absorber layer thinner than 0.2 microns[J]. European physical journal-applied physics, 2018, 2: 83.
- [103] WANG D, YANG R, WU L, et al. Band alignment of CdTe with MoO_x oxide and fabrication of high efficiency CdTe solar cells[J]. Solar energy, 2018, 162: 637 – 645.
- [104] LI Q, SHEN K, LI X, et al. Space-charge limited current in CdTe thin film solar cell[J]. Applied physics letters, 2018, 112: 173901.