



2018 年中国光伏技术发展报告 (9)

中国可再生能源学会光伏专业委员会

3) 无氟背板。背板不含氟是因为 4 个方面的原因：①降低成本；②氟膜供应不足；③组件全生命周期的环保要求，特别是对于背板中氟材料在使用中发生火灾等突发事件导致的有毒气体排放，以及在组件寿命终止后回收处理时的环境影响问题渐渐被提上议事日程；④新材料的发展。

无氟背板分为 3 种类型：第 1 种是 3 层 PET，即 PET/PET/PET 或 PET/PET/EVA。该产品使用年限较短，只能用于使用条件不是很恶劣的地方。第 2 种是全部使用尼龙 (PA) 的背板，如 3 层尼龙 12 共挤制备的 AAA 背板。在 2010 年前后有公司推出全尼龙 12 的 AAA 膜背板，但是后来在数年的实地使用过程中，发现背板出现了开裂现象。第 3 种是 APE 背板，其外层的 A 层是尼龙 12；中间的 P 层是改性的聚烯烃合金材料 (PO)，其自身的耐紫外性、耐水解比传统的 PET 显著改进，并有优异的电气绝缘性能和水汽阻隔性；内层的 E 采用改性的聚乙烯合金材料，与 EVA 可以形成良好的粘合效果，同时具备很高的耐紫外老化性能。这种背板采用共挤方法制备，不需要胶水粘结。无氟背板生产厂家主要有 Coveme(背板类型：PET/PET/PET) 和帝斯曼公司 (背板类型：APE)。

虽然，生产光伏组件背板的企业众多，但是氟树脂的供应商却很集中，只有杜邦公司才能生产 PVF 膜和 PVF 树脂，而 PVF 市场基本被其所垄断，产业化的氟树脂目前完全依赖进口。PVDF 薄膜的国外生产商主要有法国的阿科玛、韩国的 SKC 等。国内氟树脂工业起步于上世纪

60 年代，前期技术发展相对缓慢，近阶段国产氟膜在质量和数量方面取得了一定进步，逐步满足了光伏组件和市场需求。国内生产氟树脂的企业有杭州福膜、长兴化学、上海三爱富新材料、江苏梅花化工集团、浙江巨化股份和山东东岳集团等。

以 T 膜、K 膜为原料的复合型背板越来越少，多层 PET 共挤结构背板和双面氟涂层 CPC 结构背板的份额逐渐上升，其中，CPC 背板以其双面含氟在可靠性方面的优势，在美国、中东市场占据优势；PET 型背板的性价比高但耐候性稍逊，较受日本和部分欧洲市场欢迎。PET 结构背板生产商包括 Toray、Coveme、Toyol Aluminum K K 等，CPC 结构背板生产商包括美国的 Madico、杭州福斯特、苏州中来、日本 Fuji film 等。图 49 为 2016 年国内外各种类型背板的使用情况，可以看出，日本和欧洲不含氟背板的市场占有率高达 70% 以上，而国内含氟背板的占比达到 79%。如此巨大的反差并不能仅从使用条件和成本来考虑，或许更多的是从环境保护方面考虑的。

4) 背板阻水性要求。光伏市场对晶体硅光伏

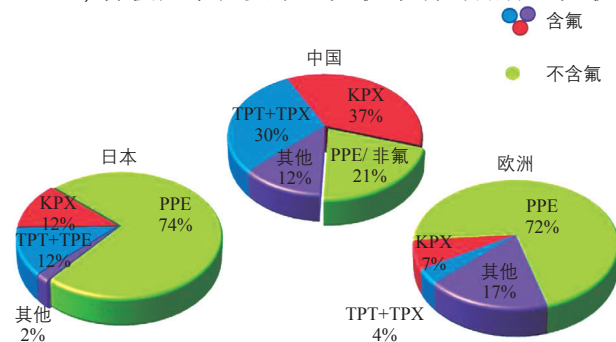


图 49 2016 年国内外各种类型背板的使用情况



组件提出了更高的要求,主要反映在对组件的抗PID、抗蜗牛纹、长期光衰退(LID)等特性要求更高。

PID现象产生的原因分为2种,一个原因是钠离子向晶硅电池表面的迁移,在表面局部积累,导致p-n结特性的损坏;另一个原因,是由外加电压引起的感应场导致表面钝化特性的衰退。对于PID的解决方案,一般从2个方面入手解决:

①电池结构。目前普遍采用了在硅片表面制备一层 SiO_x 膜的方案。对于多晶硅,在链式清洗机的出口端排布臭氧喷涂区,在清洁的硅片表面生长一层氧化膜,可以起到一定程度上阻止Na离子穿透的作用。②使用电阻更大、水阻更大的EVA背板。

蜗牛纹也是由于水汽透过背板和EVA到达电池表面,与电极附近的银离子反应生成AgO,再在EVA膜中Cl离子的协助下生成氯化银,进而生成活泼的非晶态银离子,与来自空气中的硫和磷生成黑色的AgS和 Ag_3PO_4 沉淀,这些沉淀往往沿着晶体硅中的微裂纹分布,形成状如蜗牛的纹理。从蜗牛纹的生成机理可以看出,应降低封装材料对于水汽和其他各种化学物质的浸入。

因此,背板材料的水汽阻隔性受到了很大关注。水汽透过率的值从 $2.5 \sim 3.0 \text{ g/m}^2/\text{d}$ 的要求变为 $1.5 \sim 2.0 \text{ g/m}^2/\text{d}$,杭州福斯特、苏州赛伍、苏州度辰还推出了低于 $0.5 \text{ g/m}^2/\text{d}$ 的产品,以适应安装在炎热潮湿地区的组件要求。

对于新出现的HJT电池,由于在其中使用了非晶硅的镀层材料,因此对于封装材料的阻水性要求提高了一个数量级,即要求达到 $0.1 \sim 0.5 \text{ g/m}^2/\text{d}$ 。目前国内大部分背板不符合此要求,因此在背板中需加入高阻水的铝铂或 SiO_2 镀层,以提高阻水性。此外,也可以将HJT电池用于双玻组件,把水汽阻隔性降低到 $10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{d}$ 以下,这样既可以双面发电,又可以很好地解决其高阻水性的要求。

5)背板阻燃性要求。2014年5月,UL 1703标准进行了一次更新。在此次更新中,防火测试部分变化最大。该防火测试不仅考虑了组件本身的防火性能,同时还考虑了组件与屋顶一体化的

防火性能。另外,对组件中使用的辅材厚度也有了明确的限定。对背板材料而言,其阻燃性受到了极大的挑战。背板生产商积极应对,2015年第一季度便有公司推出阻燃型产品。如杭州福斯特的双面含氟BEC-301D和BEC-301F两种型号的产品,均达到了VTM-0的材料阻燃等级;台湾长兴研发的多层复合型背板也达到了VTM-1等级。

6)耐高压背板。电站系统端的系统扩大方案——1000 V系统升级到1500 V,是系统端降低度电成本的有效措施。光伏背板材料供应商也在积极配合这一举措,纷纷投入到耐1500 V高压系统背板材料的研发中。到2015年底,已有很多可供选择的背板产生,如杭州福斯特的BEF-402、苏州赛伍的KPf、苏州度辰的MPA、江西明冠的BE-D5等。

7)新型EVA胶膜。在EVA胶膜方面,光伏行业提出了提高发电效率和降低成本的需求。国内外主要封装材料生产厂商的变化不大,主要是杭州的福斯特、美国的3M、韩国的SKC和日本的Bridgestone与Mitsui等,其中,杭州福斯特的产销量位居全球第一。各家公司也是纷纷以抗PID或抗蜗牛纹作为其产品的卖点。同时,具有高反射效果的白色EVA胶膜逐渐成熟,不少公司推出各具特色的高反射胶膜方案,并获得了市场的初步认可。

韩国SKC公司推出了多款新型EVA封装材料,包括超快层压EVA、高透紫EVA、高阻紫EVA、高透光EVA、高反光EVA、白色EVA。此外,SKC公司还推出了新型的封装材料POE膜,与常规的EVA相比,它具有如下更优异的特性:①非常好的与玻璃和TPT的粘结特性($>100 \text{ N/cm}$);②低水汽穿透率($<4.0 \text{ g/m}^2/\text{d}$),常规EVA为 $30 \text{ g/m}^2/\text{d}$;③非常好的组件长期可靠性;④高抗PID特性($\rho > 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$),常规EVA为 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级;⑤不产生酸性物质。

目前,国内外众多厂家已经开始将电池的前后封装采用不同的组合来提高组件的CTM:



- ①高透光 EVA (电池前) / 低透光 EVA (电池后) ;
- ②高透紫 EVA (电池前) / 低透紫 EVA (电池后) 。

此外,为提高组件的 CTM,一些材料公司开发出了具有特种散射光的 EVA,如日本东洋铝公司开发出了前反射 EVA (FRS) 和背反射 EVA (HRS)。FRS 可以使电池前表面金属电极上的反射光在 EVA 与前玻璃界面被再次反射回来;而 HRS 会使透射到前后 EVA 界面上的光反射回前玻璃的表面,以便再反射回来。

2.5 电池辅材技术进展

2.5.1 导电银浆材料

从 2017 年太阳电池正面银浆的发展来看,已经出现 2 种类型的银浆:一种是高温银浆,主要是常规晶体硅电池所使用的银浆,包括 BSF 电池、PERC 电池、PERT 电池等,其烧结温度一般在 800℃以上;另一种是正银浆料,其是应用在 HJT 电池中的低温银浆,由于 HJT 电池的非晶硅镀膜工艺温度在 200℃以下,因此浆料电极的烧结温度也不能超过 200℃。

在高温浆料方面,2017 年中国市场 70% 的份额仍被杜邦、三星、贺利氏 3 大国际知名品牌占据,其余 30% 的份额主要由中国台湾的硕禾和其他国产厂家占据。其中,国产正银厂家包括上海匡宇、无锡帝科、苏州晶银、江苏欧耐尔、深圳首聘、江苏泓源光电、浙江光达、南通天盛、湖南德利、武汉优乐光电、北京合众、摩诺克里斯 /Monocrystal (俄罗斯独资) 等。

随着太阳电池领域新技术的导入,对正银浆料提出了新要求,下文将进行详细介绍。

1) 高发射区方阻的浆料。自从杜邦 PV17 系列采用纳米胶体玻璃料后,各种浆料已摒弃了采用银 / 硅接触面的再生银颗粒形成的银离子扩散来降低接触电阻的概念。由于玻璃料配方的非公开性,人们并不清楚其中的详细机理,然而在玻璃料中引入 Te 以降低电极金属的功函数、减少接触势垒可能具有关键作用。目前各个公司的浆料已经适应了 80~90 $\Omega\cdot\text{cm}$ 的发射区方阻。未

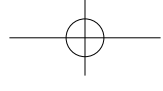
来随着技术的进一步升级,或许发射区方阻要提升到 100 $\Omega\cdot\text{cm}$ 以上。

杜邦公司新推出适应更高方阻的 PV19 系列正银浆料,日本 NAMICS 公司推出适用于 130 Ω/\square 的正银浆料。但是随着发射区方阻的提高,发射结越来越浅,正银浆料的银原子扩散深度变得越来越浅,需要在玻璃料中形成银纳米胶体颗粒以增强玻璃料的导电性,但是这样会降低金属栅线与硅衬底的黏附特性。目前已发现杜邦公司 PV17 系列浆料的主栅拉力降低到 2 N 以下,因此,杜邦公司开发了系列导电粘合剂 (ECA)。该种粘合剂有多种金属选项,如银颗粒、铜颗粒、银包铜颗粒,这样可大幅降低成本。该种粘合剂使用方法是将其包覆在焊带外,就像传统的助焊剂一样,在组件的层压过程中实现黏附。该种粘合剂具有温度低、稳定性好、应力低等优点,已经通过了组件“双 85”试验、温度试验等 IEC 标准试验。

2) PERC 电池专用银浆。由于 PERC 电池出现的新型的 LeTID 光学衰退现象及背面铝浆容易在开孔处出现空心现象,提出了降低浆料的烧结温度的要求,因此,PERC 电池的银电极烧结温度需降至 750~800℃之间。这就对正银浆料的设计提出了新要求,要求降低玻璃料的软化点,但该软化点又不至于产生较大的玻璃体堆积在银粉与硅片之间。

3) PERT 电池的正银。PERT 电池的正表面为 p 型发射区,对浆料提出了不同的要求。由于银金属与 p 型区之间没有重掺杂区以降低接触电阻,并且发射区方阻很高,接近 80 $\Omega\cdot\text{cm}$,因此需要在银浆中掺入一些金属铝,使其作为 p 型杂质进入到 p 型区中以降低接触电阻。但是这种掺有铝的银浆导电性会降低,因此在栅线细化等方面也遇到了困难。杜邦公司一直在努力降低或消除 PERT 电池正银浆料中的铝成分,但是仍无法完全去除。

4) HJT 电池的特种浆料。HJT 电池的整体制备工艺温度均在 200℃以下,因此要求电极烧结温度也低于 200℃,这对导电银浆提出了巨大的挑战。



正银浆料已不能用高温浆料“银粉+玻璃料+化学载体”这种三位一体的体系,而是使用“银粉+树脂(固化剂)+化学载体”的新型体系。其中,树脂的作用是粘合银粉,起到固化剂的作用;化学载体主要是为适应丝网印刷的各种流变特性的需求而设计的化学试剂。为了适应低温烧结特性的一系列要求,低温浆料面临着各种新型挑战:

①更细的银粉颗粒度。由于在 200℃ 烧结时银颗粒需要一定的互溶链接,此时的银颗粒表面活性需要比高温银浆中的银颗粒更高,因此银颗粒的粒径需要更低,达到百纳米量级,而常规高温浆料的银颗粒粒径在微米量级。

②高电导性。由于是在低温下烧结,因此在浆料中需要保留一定量的树脂作为粘结银颗粒之间及银颗粒与衬底之间的粘结剂。但是这些树脂是不导电的,因此降低了低温浆料的导电性。如何在电导性与粘附性之间找到平衡是一个难题。

③粘附性。由于在 200℃ 左右的低温下烧结,因此树脂的粘附性很难达到太阳电池的需求。目前几款浆料的粘附性都在 1 N 以下,很难达到光伏组件的要求。另外,在电烙铁焊接温度(>300℃)下往往会破坏树脂结构,使栅线脱附。作为替代的解决方案,目前日本松下公司使用一种导电胶膜将主栅与焊带之间粘附起来,增强粘附力,但是这会带来焊接与层压的难度,并且会增加材料成本。

④烧结特性。目前低温浆料的烘干时间约为 30 min,在大规模产业化方面增加了设备的成本,需要开发可被快速烘干的浆料。

⑤浆料的产业化适应性。目前开发的低温浆料需要低温储存(-20℃左右),在丝网印刷前需要升温,如果一段时间内不使用还需要将浆料放回至低温环境中储存,这就增加了这种浆料规模化利用的难度。目前已有一些公司开发出可以在室温下放置时间较长且可反复使用的浆料。

综上所述,适用于 HJT 电池的低温浆料存在诸多问题,该种电池在 2017 年刚有较大规模的量产,这会促使一些化学公司开发性能更优的

浆料产品。目前低温浆料比较有优势的供应商主要为日本的 Namics,德国的汉高、霍尼韦尔。杜邦与三星公司虽然还没有成熟的产品推出,但是凭借着这些公司在高温浆料中的实力,未来也很可能进入低温浆料领域。

2.5.2 低成本技术进展

随着太阳电池产业规模越来越大,用于电极的银量也越来越大,未来会导致银价提高。因此,降低太阳电池成本的重要考量是使用铜替代银。替代技术可以分成几类:

1) 使用银包覆的铜颗粒替代银颗粒。这种壳核结构的颗粒在前几年由日本东北大学开始研究,但是这几年并未在产业中应用。主要原因是由于在高温烧结时,铜离子仍旧会向硅中扩散,并且在高温下铜容易氧化。在高温烧结过程中,玻璃料中的铜如何参与反应也非常复杂。反倒是低温浆料由于烧结温度很低,更容易使用壳核结构的铜颗粒。

2) 使用电镀工艺镀铜。这种工艺虽然较为简单实用,但是环保问题及栅线粘附性问题等都是大规模量产的难点。

3) 以铜丝作为主栅。采用德国 Meyer Burger 公司开发的 Smart Wire 技术,使用铜丝替代银主栅,可以降低银材料的用量。

总体来看,以铜电极替代银电极的工艺还有很长的路要走。在常规电池的浆料方面也采取了一些降低银用量的技术,包括细栅技术、二次印刷、多主栅、不锈钢网版等技术。图 50 给出了

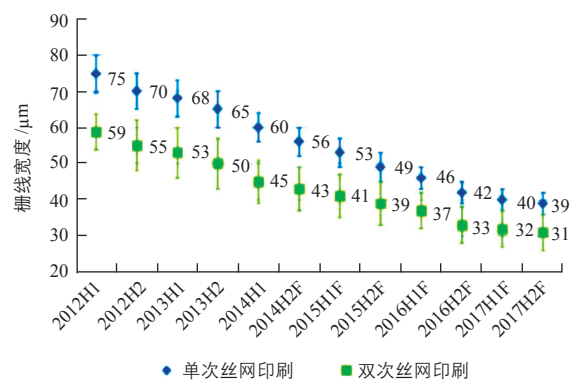


图 50 丝网印刷的栅线宽度变化

近年来栅线宽度的变化情况，由图可见，目前栅线的丝网印刷宽度已降低到 31 ~ 39 μm 量级。

各个浆料公司都制定了自己的浆料开发计划，典型的如杜邦公司制定的浆料开发计划，如图 51 所示。由图可见，随着晶体硅太阳能电池

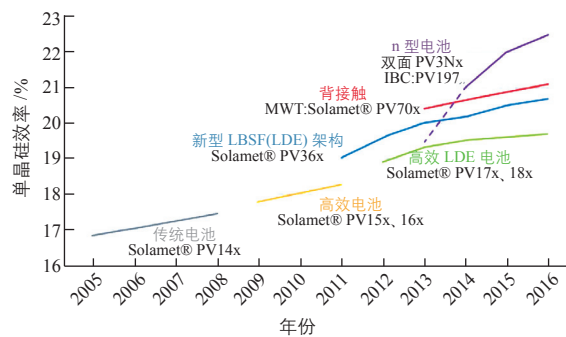


图 51 杜邦公司制定的有关太阳能电池浆料的技术发展路线图

术的进步，其对电极浆料具有不同的需求，开发这些浆料以适应不同技术的导入将成为国内外各个浆料公司的主要目的。

3 薄膜太阳能电池研究进展

3.1 薄膜太阳能电池的发展概况

自 2011 年以来，各种薄膜太阳能电池的转换效率不断提高，新的世界纪录频频出现。相应地，组件的转换效率也在不断提高。表 19 列举了 2011 ~ 2017 年国外几种主要薄膜太阳能电池及组件的年度最高效率。许多公司不仅拥有研制小面积电池的实验室，还拥有大面积组件研发线，所以表内的组件效率并非一定由产业化生产线制造。

表 19 2011~2017 年国外几种主要薄膜太阳能电池及组件的年度最高效率

年份	硅基薄膜 太阳能电池		铜铟镓硒 太阳能电池		铜锌锡硫 太阳能电池		碲化镉 太阳能电池		碲化镉太阳能电池			
	电池 效率 /%	组件 效率 /%	电池 效率 /%	组件 效率 /%	电池 效率 /%	组件 效率 /%	电池 效率 /%	组件 效率 /%	薄膜电 池效率 /%	薄膜组 件效率 /%	聚光电 池效率 /%	聚光组 件效率 /%
2011	16.30 ¹	—	—	—	—	—	17.3	—	27.6	—	—	—
2012	15.20 ²	—	—	—	—	—	18.7	—	28.8	24.1	—	—
2013	16.10 ³	—	20.4	—	12.6 ⁴	—	20.4	—	38.8	31.0	—	—
2014	12.63 ⁵	—	21.7	17.5	—	—	21.0	—	—	—	46.5	—
2015	14.80 ⁶	—	22.3	—	—	—	22.1	18.6	—	—	—	43.4 ⁷
2016	—	12.34	22.6	17.9	—	—	—	—	—	31.2	—	40.6 ⁸
2017	—	—	22.9 ⁹	19.8 ¹⁰	—	—	—	—	—	—	—	—

注：表中上标 1 指该值为 n-i-p 型 a-Si/a-SiGe/μc-Si 三结电池的效率；上标 2 与上标 3 均是指该值为 p-i-n 型 a-Si/a-SiGe/μc-Si 三结电池的效率；上标 4 指该效率对应的电池面积为 0.42 cm²；上标 5 指该值为 p-i-n 型 a-Si/μc-Si 双结电池的效率；上标 6 指该值为 p-i-n 型 a-Si/μc-Si 双结电池的效率；上标 7 指该效率对应的电池面积为 1 cm²；上标 8 指该效率对应的组件面积为 35 cm²；上标 9 指该值对应的单结电池面积为 1 cm²；上标 10 指该效率对应的单结电池光伏组件面积为 858.5 cm²

国内关于薄膜太阳能电池研究的课题较多，研究工作不仅涉及所有主要的薄膜太阳能电池，相关产业化技术的研发也得到了高度重视。近 5 年来，各种薄膜太阳能电池和组件的转换效率不断提高，表 20 列举了 2011 ~ 2017 年国内几种主要薄膜太阳能电池及组件的年度最高效率。

表 19 与表 20 中列出的效率均为认证效率，

表中的最高效率有 2 个含义：1) 不涉及时间顺序，为一年中的最高值；2) 不涉及同一类电池间的细分区别，如不区分是否为刚性或柔性、不区分是否为单结或多结、不区分关键技术的差别、不区分器件 (电池、组件) 面积的大小、不区分聚光电池测试光强的高低。



表 20 2011~2017 年国内几种主要薄膜太阳电池及组件的年度最高效率

年份	硅基薄膜太阳电池		铜钢镓硒太阳电池		铜锌锡硫太阳电池		碲化镉太阳电池		碲化镉太阳电池			
	电池效率/%	组件效率/%	电池效率/%	组件效率/%	电池效率/%	组件效率/%	电池效率/%	组件效率/%	薄膜电池效率/%	薄膜组件效率/%	聚光电池效率/%	聚光组件效率/%
2011	11.80 ¹	—	17.00	8.94	—	—	—	—	—	—	—	—
2012	12.60 ²	—	—	—	—	—	—	8.94	—	—	—	—
2013	15.06 ³	9.59	—	—	—	—	—	—	—	31.00	—	—
2014	16.07 ⁴	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2015	—	—	20.00	—	—	—	16.28	13.10	34.5	30.15	—	—
2016	13.65 ⁵	—	20.33	12.60	—	—	17.33	—	—	32.00	—	—
2017	14.58 ⁶	—	21.30 ⁷	17.90 ⁸	—	—	—	—	32.6	25.10	—	—

注：1) 表中上标 1 指该值为 p-i-n 型 a-Si/ μ c-Si 双结电池的效率；上标 2 指该值为 p-i-n 型 a-Si/ μ c-Si 双结电池的效率；上标 3 和上标 4 指该值为 p-i-n 型 a-Si/a-SiGe/ μ c-Si 三结电池的效率；上标 5 指该值为 p-i-n 型 a-Si/ μ c-Si 双结电池的效率；上标 6 指该值为 a-SiC:H/a-Si:H/a-SiGe:H/ μ c-Si:H 四结电池的效率；上标 7 指该效率对应的电池面积为 0.5 cm²；上标 8 指该效率对应的电池面积为 622 cm²。2) 此处收集的国内薄膜太阳电池和组件的最高效率均由国内公司提供。但由于多家国外企业被国内企业收购成为中方子公司且尚未在国内建成生产线，因此某些最高效率可能是在国外公司时获得的成果，不属于国内成果。商务上的判断请读者自行把握

3.2 硅基薄膜太阳电池的研究进展

目前，硅基薄膜太阳电池面临着巨大挑战，主要是由于其在转换效率低及光致衰减效应等劣势，使其市场份额显著萎缩。然而此类太阳电池也有晶体硅电池无法替代的优点，比如将其沉积在柔性衬底上可制备成便携智能型柔性太阳电池，以及可制备出具有半透明特性的太阳电池，可应用在光伏建筑一体化 (BIPV) 方面。

3.2.1 硅基薄膜太阳电池研究的国际进展

1) 光照强度对硅基薄膜单结和多结太阳电池的影响研究。德国 Jülich 研究小组通过对比诸如 LED、卤素灯、荧光灯及标准 AM1.5 的光谱，研究不同光照强度对硅基薄膜太阳电池的影响，最终可对便携式设备的输出功率进行一定的评价。研究发现，对于不同的光源，随着光照强度的增强， V_{oc} 呈对数式增长。对于 μ c-Si:H 电池，在低光照条件下并联电阻对输出特性的限制要远高于 1 个太阳光照条件时。在标准 AM1.5 光照下， μ c-Si:H 电池的 FF 与基于 V_{oc} 和实际并联电阻所计算出的理论值很接近，因此 V_{oc} 越高， FF

将会得到提升。但当光照强度高于 1 个太阳光照条件时，由于载流子收集问题， FF 会急剧下降。在非晶硅电池中发现，在低光照强度时，其 FF 可保持在 60%~70% 左右，最高值出现在低于 1 个太阳光照条件时。

同时发现，对于单结非晶硅太阳电池，采用 LED 照明其可获得接近 20% 的转换效率；而对于多结硅基薄膜太阳电池，其对不同的光源并不敏感，表现得更为稳定^[76]。

2) 硅基薄膜太阳电池中氢化非晶硅材料的电子的带尾态和中间态的研究。日本国家先进科学和技术研究所 (AIST) 研究了 p-i-n 和 n-i-p 型电池在不同温度下沉积和退火时 n 层和 p 层对电池的影响。研究结果表明，相对于 n-i-p 型电池，p-i-n 型电池更不耐高温 (>200 °C)；对于 p-i-n 型电池，相较于 n 型掺杂层，p 型掺杂层对本征吸收层抗高温特性影响更大。当本征吸收层的费米能级靠近价带时，随着本征层沉积或退火温度的升高，其带宽变窄、带尾态展宽、缺陷态密度显著增加。这主要是因为当本征吸收层直接沉积于



p 层之上时,吸收层的氢含量要明显低于直接沉积在玻璃或 n 型掺杂层上。因此,由于本征吸收层直接沉积在 p 层之上,当温度较高时,会使本征吸收层的费米能级更加靠近价带,进而恶化电池的输出特性^[77]。

3.2.2 硅基薄膜太阳能电池研究的国内进展

1) 具有超薄吸收层的非晶硅太阳电池的研究。为了进一步提高非晶硅电池的稳定性,南开大学研究了当非晶硅太阳电池的吸收层为 70 nm 时,不同形貌的透明导电膜(TCO)对电池的光学和电学特性影响。研究发现,用 HCl 腐蚀后的 AZO 具有弹坑形貌,其横向尺寸为 1~2 μm ;采用 MOCVD 法制备的 BZO 具有横向尺寸较小的山形形貌。虽然腐蚀后的 AZO 具有更好的透过和散射能力,但最终得到的超薄电池的电流要比 BZO 的小的多。这主要是由于相对于非晶硅电池的厚度,AZO 形貌的横向尺寸要大很多,因此会形成 TCO/Si 界面到 Si/背反射层界面的类平面反射,从而导致更多的光逸出电池,不利于电池对入射光的吸收。而 BZO 形貌的尺寸相对较小,虽然对光的散射能力较弱,但其尺寸与电池厚度相当,因而入射光在吸收层内可以更有效地进行散射,使电池具有更高的光电流密度。

同时还发现,基于 AZO 衬底的超薄非晶硅电池具有很高的短波损失,这说明 p/i 界面较差,有较高的载流子复合,从而导致其 FF 较差。当采用 FTO 作为 TCO 时,由于在沉积 p-nc-SiO_x:H 材料的过程中,高密度的氢原子对 FTO 的破坏作用会导致电池的输出特性较差,尤其是 V_{oc} 和 FF。

通过研究对比发现,只有基于 BZO 衬底的超薄非晶硅太阳电池具有良好的输出特性,吸收层为 70 nm 时制备出的电池效率为 8.15%,这是当前国际上光电转换效率最高的硅基薄膜超薄电池。该研究结果对此类超薄电池在 TCO 形貌的选择上具有重要的指导意义^[78]。

2) 非晶硅太阳电池空穴双通道辅助输运研

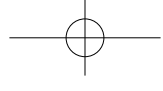
究。在非晶硅电池的 AZO/p 界面处较高功函数差所引起的肖特基势垒及 p 层较厚的高阻耗尽区会阻碍空穴输运,导致 V_{oc} 和 FF 降低。而目前关于 AZO/p 界面的研究中,只是针对单通道空穴辅助输运,这对非晶硅电池的 V_{oc} 和 FF 提升有限。针对这一问题,南开大学采用 Ag-NPs 作为 AZO/p 界面的高功函数缓冲层、高电导率的 p-nc-SiC:H 作为 AZO/p 界面接触层,在降低 AZO/p 界面接触势垒的同时,又提高了空穴的隧穿概率,进而实现了空穴双通道辅助输运。最终在不影响短波响应的同时,将单结非晶硅电池的 V_{oc} 与 FF 分别由 0.97 V 和 62.4% 提高至 1.01 V 与 66.2%,显著提高了电池的电学特性^[79]。

3) 高效和高开压四结硅基薄膜太阳能电池的制备与研究。四结硅基薄膜电池是近几年研究热点之一,它具有更高的 V_{oc} 及更高的光电转换效率,应用前景更广泛。但四结电池在制备过程中面临着材料选择和器件设计等方面的难题。南开大学通过优化子电池的吸收光谱范围及能带匹配,降低叠层电池之间的电学损失等手段,最终制备出 V_{oc} 为 3.11 V、光电转换效率为 15.03%(NREL 测定为 14.58%)的 a-SiC:H/a-Si:H/a-SiGe:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ 四结硅基薄膜太阳电池^[80]。

3.3 铜铟镓硒薄膜太阳能电池的研究进展

3.3.1 铜铟镓硒薄膜太阳能电池的研究概况

自 2014 年以来,铜铟镓硒薄膜太阳能电池的世界效率纪录连续 7 次被打破,从 20.8% 提高至目前的 22.9%,纪录分别为 ZSW 的 20.8%、Solar Frontier 的 20.9%、汉能 Solibro 的 21.0%、ZSW 的 21.7%、Solar Frontier 的 22.3%、ZSW 的 22.6%、Solar Frontier 的 22.9%^[81]。在其世界纪录电池效率已经较高的基础上,能在 3 年时间内获得如此进步,这在铜铟镓硒的发展历史上是较为少见的。其电池效率纪录能够不断被刷新的重要原因之一在于人们对碱金属元素的重新认识;此外,基于黄铜矿类化合物 (Cu(In, Ga)Se_2) 的薄膜太阳能电池的性能得到显著改进。



2015 年, 德国的汉能 Solibro 在面积为 $30 \times 30 \text{ cm}^2$ 组件上的电池开口效率达到 18.4%, 换算为全面积组件, 效率为 17.1%; 小组件效率达到 18.7%。2015 年, 深圳先进技术研究院研发的小面积电池效率也已达到 20%。

2016 年, 德国 ZSW 实验室通过在制得 CIGS 薄膜后沉积一层 RbF 的方法, 获得了 22.6% 的电池效率, 进一步发展了通过向薄膜中掺入碱金属元素以提高电池效率的制备方法。众多研究机构也开展了掺杂 K、Rb 等元素的工作, 在电池效率提升方面获得了一定成效。ZSW 实验室采用更环保的 $\text{Zn}(\text{O}, \text{S})$ 缓冲层替代 CdS, 并将窗口层材料 i-ZnO 替换为 ZnMgO , 获得了 21.0% 的电池效率。

2017 年, 小面积电池效率再次被刷新, 由日本 Solar Frontier 公司采用溅射加硒化工艺制备的 CIGS 电池 (面积为 1 cm^2) 的效率达 22.9%^[81], 此电池效率获得弗劳恩霍夫太阳能系统研究所的认证。同年 11 月, 在日本举行的亚洲光伏会议 (PVSEC) 上, Solar Frontier 报道了面积为 0.5 cm^2 的电池 23.3% 的自测效率^[82]。Solar Frontier 的面积为 $30 \times 30 \text{ cm}^2$ 的组件上的电池效率达到 19.2%, 超过了之前由汉能 Solibro 保持的 18.8% 的纪录; 小组件 ($7 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$) 效率达到 19.8%^[83]。

2017 年, 深圳先进技术研究院研发的小面积电池效率也已达到 21.3%。

3.3.2 铜铟镓硒薄膜太阳能电池研究的国际进展

3.3.2.1 小面积铜铟镓硒薄膜太阳能电池的研究进展

2017 年, 铜铟镓硒薄膜太阳能电池在基础研究和产业化方面取得了较大突破。在实验室研究方面, 日本 Solar Frontier 公司的小面积电池效率刷新纪录, 达 22.9%^[81]。此款新型电池的面积为 1 cm^2 , 使用溅射硒化法制备, 获得弗劳恩霍夫太阳能系统研究所认证。

CIGS 薄膜太阳能电池转换效率的不断提高得益于技术创新取得了良好进展。

1) 电池效率纪录能够不断被刷新的很大原因在于人们对碱金属元素的重新认识与审视。碱金属元素包括 Na、K、Rb、Cs 等。在 CIGS 发展历史上, Na 元素对 CIGS 性能的有利影响和作用机理被认为是具有里程碑意义的发现。虽然针对 Na 元素的作用机理仍存在争议, 但是适当含量 Na 元素掺杂的有利影响已被广泛认可。在过去很长一段时间内, 关于碱金属对 CIGS 性能影响的研究主要集中在 Na 元素上, 对于其他碱金属元素的研究较少。最新的研究成果表明, K、Rb、Cs 等重碱金属元素在 CIGS 电池中也能起到提高电池性能的作用, 现在最高效率电池 (22.9%) 中就有 Cs 元素的掺杂^[81-82]。

碱金属后处理工艺一般是在高温加热衬底的同时, 在 CIGS 吸收层表面蒸镀一层碱金属化合物。在最新 CIGS 太阳电池制备的世界纪录中, 日本 Solar Frontier 公司改进了之前的碱金属后处理工艺: ①相对于 2016 年采用 RbF 处理方式取得的 22.6% 的世界效率纪录, 此次他们使用了更重的碱金属元素 Cs; ②碱金属处理工艺的步骤为: 第一步是在室温下在 CIGS 表面蒸镀 CsF, 第二步在含硫的气氛中 (H_2S) 将衬底温度加热到 $250 \sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$ 对 CIGS 吸收层进行退火处理。研究表明, 若掺杂多种碱金属, 其浓度在膜内深度方向的分布将出现变化, 原子质量较大的碱金属元素将会部分替代原子质量较小的碱金属原子, 例如在原本含有 Na 和 K 的吸收层中掺杂 Cs 后, Na 和 K 的浓度会普遍降低, Cs 浓度会升高。这种离子互换机制对于电池内复合、缺陷的作用可能有较大影响。

2) 宽禁带铜铟镓硒系材料的开发及电池的制备。目前高效率的 CIGS 电池的禁带宽度约为 $1.15 \sim 1.20 \text{ eV}$, 相比于理想禁带宽度 $1.40 \sim 1.50 \text{ eV}$ 仍有不足。随着能带的增加, 吸收层材料的深能级缺陷 ($\text{In}_{\text{Cu}}/\text{Ga}_{\text{Cu}}, \text{V}_{\text{Se}}$) 增加, 同时 CIGS/CdS 之间的价带能量不匹配性增加, 导致空间电荷区和 CIGS/CdS 界面间的复合增加, 开路电压的损



失增大,因此,宽禁带材料的研发长期停滞。2017年,瑞典的乌普萨拉大学^[84]利用原子层沉积 $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ 作为缓冲层,制备出纯 Ga 元素的 CuGaSe_2 (禁带宽度为 1.7 eV) 太阳电池,其电池效率为 11.9%,开路电压达到了世界纪录的 1017 mV,是世界上首次报道的开路电压超过 1 V 的 CGS 太阳电池。实验中,为了生长出晶体质量高的吸收层,使用了可耐 650 °C 高温的高应变、高钾含量的玻璃衬底。

3) 超薄吸收层电池的制备。从理论上来说,0.5 μm 的铜铟镓硒吸收层便能吸收利用太阳光谱的大部分光子,但是高效率铜铟镓硒电池所使用的吸收层厚度约为 1.5 ~ 2.5 μm ,这主要是因为降低吸收层厚度将会增加吸收层与背电极 Mo 的界面复合。降低超薄吸收层 (0.5 μm) CIGS 太阳电池界面复合的途径主要是在吸收层和 Mo 背电极间增加 Al_2O_3 钝化层 (<50 nm) 及在背电极增加陷光结构。德国马丁路德大学在 Mo 背电极上以 SiO_2 作为陷光结构,采用的吸收层厚度为 0.19 μm ,制备出的电池效率为 9%^[85]。法国国家科学研究院 (CNRS) 在玻璃基底上沉积 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 作为背电极,同时在玻璃的另一面镀上 Cu 作为背反射层,在吸收层厚度为 450 nm 时,得到的电池效率为 11.4%^[86]。如果电池效率能够进一步突破,有望在未来电池制备中降低吸收层材料的使用,减少吸收层材料成本,缩短吸收层工艺制备时间。

4) 窗口层、缓冲层的优化。为了获得更高效率的太阳电池,国际上不少研究人员对窗口层做出了改进性研究。窗口层需要较高的透过率、较低的电阻率且能够与吸收层、缓冲层有良好的带隙匹配,这样的窗口层可有效提高电池的工作电流。多数铜铟镓硒电池制备中都采用了掺铝氧化锌 (AZO) 作为其窗口层材料。其他窗口层材料也有着良好的电学光学性能,例如 IZO ($\text{ZnO}:\text{In}$)、IOH ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$)、IGZO 等,都作为候选材料被广泛研究,其中 IZO 具有比 AZO 更低的电阻率与

更高的透过率,但是其带隙相对较小。一些研究者对电池表面吸收层形貌进行了设计,设计成金字塔形、六角形等,提高了吸收层表面的表面积,从而降低了吸收层对于太阳光的反射。

传统工艺中,多采用 CdS 作为缓冲层,而在 CIGS 电池的制备工艺发展中,由于 Cd 存在污染,许多无 Cd 的新型缓冲层材料也逐渐被开发。另外,现阶段的工艺都会采用增大吸收层表面带隙的方式,缓冲层也需要与之更加匹配的材料,其中 $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ 、 $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$ 是相对被研究较多的无 Cd 缓冲层。Solar Frontier 在之前的世界效率电池 (22.8%) 中采用了无镉的缓冲层,采用 $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})/\text{ZnMgO}$ 的结构取代了传统的 CdS/ZnO 结构。在制备无 Cd 缓冲层时,多数仍采用化学水浴方法,还有一些研究组采用溅射等物理方法制备 $\text{Zn}(\text{S},\text{O})$,进一步简化了制备工艺,降低了制备成本^[87]。

5) 无硒气氛退火方法制备 CIGS 薄膜及电池。合金预制膜硒化法与四元靶材溅射后硒化法制备 CIGS 薄膜均需要在含有 H_2Se 的气氛下硒化处理。 H_2Se 的使用会出现以下问题:1) H_2Se 气体在 CIGS 薄膜表面浓度 (或压力) 分布不一致,影响薄膜性能的均匀性;2) H_2Se 是剧毒、有腐蚀性气体,暴露极限仅 0.05 ppm,对设备的密封性及耐腐蚀性提出了很高的要求,从而也会提高生产成本。为了避免 H_2Se 气体的使用,结合溅射法在产业化方面的优势,开发了溅射四元富硒靶材沉积薄膜,并于无硒源气氛下退火制备 CIGS 的工艺方法。制约这一工艺制备高效率电池的关键因素之一是细小的晶粒尺寸,通过将少量 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 引入 CIGS 薄膜,于无硒源气氛下退火,薄膜的晶粒尺寸获得大幅度提高。清华大学 2017 年初期采用这一方法获得的电池效率为 12.5%^[88],清华大学与北京四方创能光电技术有限公司合作获得了采用此工艺方法的世界最高转化效率为 17.3% (自测) 的电池。