

碲化镉薄膜太阳能电池研究和产业化进展

马立云^{1,2}, 傅干华¹, 官 敏^{1,2}, 于 涛¹, 谢浏莎^{2,3}, 钱学君³, 成惠峰³, 储静远^{1,2}(1. 中国建材国际工程集团有限公司, 上海 200063; 2. 玻璃新材料创新中心(安徽)有限公司, 安徽 蚌埠 233000;
3. 中建材玻璃新材料研究院集团有限公司, 安徽 蚌埠 233000)

摘 要: 碲化镉(CdTe)薄膜太阳能电池凭借制备成本低、温度系数低和弱光性能优异等优势已成为目前最具潜力的薄膜太阳能电池之一, 且已进入产业化快速发展阶段。尤其在光伏建筑一体化领域, 显示出良好的发展趋势。就近年来 CdTe 薄膜太阳能电池基础研究和产业化技术所取得重大突破进展及产业化现状进行了概述, 系统介绍了 CdTe 薄膜太阳能电池的基本结构和工作原理, 总结了近几年来国内外科研机构对各功能层的研究内容及最新进展, 最后展望了 CdTe 电池的发展趋势和应用前景。

关键词: 碲化镉; 薄膜太阳能电池; 光电转换效率

中图分类号: TM914.42; TB383.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2305-08

网络出版时间: 2022-07-01



Progress on CdTe Thin Film Solar Cells

MA Liyun^{1,2}, FU Ganhua¹, GUAN Min^{1,2}, YU Tao¹, XIE Liusha^{2,3}, QIAN Xuejun³, CHENG Huifeng³, CHU Jingyuan^{1,2}

(1. China Triumph International Engineering Co., Ltd., Shanghai 200063, China;

2. Innovation Center of Advanced Glass Materials (Anhui) Co., Ltd., Bengbu 233000, Anhui, China;

3. CNBM Research Institute for Advanced Glass Materials Group Co., Ltd, Bengbu 233000, Anhui, China)

Abstract: Cadmium telluride (CdTe) thin-film solar cell is one of the most promising thin-film solar cells due to its low cost, small temperature coefficient and excellent weak light performance. It is rapidly developed for industrialization, especially in the field of photovoltaic building integration. This review represented recent studies on the major breakthrough and industrialization for CdTe thin film solar cells modules. The basic structure and work principles of CdTe solar cells were briefly introduced, the latest research achievement of each functional layer was highlighted, and the future development and prospects of CdTe solar cells were also pointed out.

Keywords: cadmium telluride; thin-film solar cells; energy conversion efficiency

太阳能作为国际公认的未来绿色能源主力军, 是一种无污染、清洁、分布广泛、取之不尽、用之不竭的能源。大力发展光伏能源, 加快对能源结构的调整步伐, 是确保实现碳达峰与碳中和目标的重要手段。目前, 中国的光伏累计装机量已连续 6 年居全球首位, 光伏产业保持快速增长势头。其光伏市场主要有 2 种不同类型产品, 一种是硅系太阳电

池, 发展历史较长, 占市场总额的 90%以上, 另外一种薄膜太阳能电池, 包括碲化镉(CdTe)薄膜太阳能电池和铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池, 发展历史较短, 目前市场份额不到 10%^[1], 但凭借外观美观、可柔性化等特点, 具有广泛应用前景。此外, 薄膜太阳能电池生产流程短, 在目前较低产能情况下已经展现出很强的竞争力, 且有很大的降本潜力, 引起

收稿日期: 2021-11-15。 修订日期: 2021-12-13。

基金项目: 上海市浦江人才计划(21PJJD097); 上海光电玻璃装备工程技术研究中心能力提升项目(21DZ2280300)。

第一作者: 马立云(1964—), 男, 教授。

通信作者: 储静远(1988—), 男, 博士, 高级工程师。

Received date: 2021-11-15. Revised date: 2021-12-13.

First author: MA Liyun (1964—), male, Professor.

E-mail: maliyun@ctiec.net

Correspondent author: CHU Jingyuan (1988—), male, Ph.D., Senior Engineer.

E-mail: chujingyuan@ctiec.net

了越来越多的关注。

CdTe 薄膜太阳能电池是目前产业化最为成功的薄膜电池,具有如下优势:1) 理论转换效率高,CdTe 作为一种 II-IV 族化合物半导体,具有直接带隙,其禁带宽度约为 1.45 eV^[2],非常接近理论计算的太阳能转换材料最优禁带宽度值;2) 吸收系数较高,在可见光波段范围内,CdTe 的吸收系数在 $104 \sim 105 \text{ cm}^{-1}$ 之间,1 μ 的 CdTe 可以吸收高达 99% 的太阳可见光;3) 拥有较低的温度系数,CdTe 电池的温度系数 $\sim 0.20\%/^{\circ}\text{C}$,低于晶硅($0.45\%/^{\circ}\text{C}$),因此其输出功率不易受气温影响,更适合于高温及潮湿地区等严苛应用环境;4) 生命周期内重金属排放量低,镉排放量仅 $0.3 \text{ g}/(\text{GW}\cdot\text{h})$,远低于煤炭发电的 $3.7 \text{ g}/(\text{GW}\cdot\text{h})$ 和晶硅电池的 $1 \text{ g}/(\text{GW}\cdot\text{h})$;5) 生产成本较低,由于 CdTe 电池制备工艺简单,原材料与设备成本较低,累计产量相同的条件下,其组件成本低于晶硅电池^[3–4]。

基于此,CdTe 薄膜太阳能电池技术在国内外发展迅速,无论是在基础研究还是产业上都取得了令人瞩目的进步。

基础研究方面,CdTe 太阳电池的光电转换效率已达到 22.1%。CdTe 薄膜太阳能电池短路电流密度已接近理论上限,提升空间有限,但电池的开路电压才达到理论值 75.8%,进一步提升潜力巨大。这主要是因为 CdTe 具有很强的自补偿效应,很难实现较为有效的 P 型重掺杂;其次 CdTe 薄膜缺陷较多,严重影响载流子的输运及少数载流子的寿命;此外,CdTe 具有较高的功函数,普通金属材料很难与其形成良好的欧姆接触^[5]。因此,实现 CdTe 薄膜有效的 P 型掺杂、提高 CdTe 薄膜载流子寿命、制备欧姆接触电极是改善 CdTe 薄膜太阳能电池性能的关键。

产业化方面,美国 First Solar 公司在全球较早开展碲化镉组件的产业化,目前年产能达 8 GW,约占全球总产量的 95% 以上,量产碲化镉组件效率已达到 19%。First Solar 公司生产的碲化镉组件主要是面向大型地面电站市场,美国 40% 以上的地面电站都是采用的碲化镉组件^[6]。而国内市场仍处于起步阶段,尽管如此,其市场应用前景仍然被各国政府和产业资本看好。除应用于大型并网光伏电站外,CdTe 太阳电池也开始逐步进入民用供电,如企业、机关、学校等分布式用户侧小规模并网发电。此外,由于 CdTe 电池外观美观,可用于建筑立面,被看作是可替代砖头、幕墙等传统建材的绿色、可回收、可发电的多功能建筑材料,是实现光伏建筑一体化(BIPV)的不二之选。据中国建筑科学院统计,中国既有建筑面积 600 亿 m^2 ,可安装太阳能光伏电池面积近 30 亿 m^2 ,装机容量约 400 GW,每年新增建筑面积 20 亿 m^2 ,可安装太阳电池面积近 1.5 亿 m^2 ,装机容量约 20 GW,直接市场规模超过 10 万亿元,间接市场规模达 30 万亿元。可以预见,在“碳达峰、碳中和”目标的催化下,CdTe 太阳电池的市场前景十分广阔。

1 CdTe 太阳电池结构和工作原理

1.1 工作原理

CdTe 太阳电池的基本结构如图 1 所示,透明导电氧化物薄膜(TCO)作为前电极,和金属背电极一起,主要负责将光生电子引出到外电路中;CdS 作为窗口层,属于 N 型半导体,禁带宽度为 2.4 eV,允许大部分光子穿过;CdTe 作为光吸收层,属于 P 型半导体,禁带宽度为 1.45 eV。基于 PN 结的 CdTe 太阳电池基本工作原理为:当 N 型半导体 CdS 薄膜和 P 型半导体 CdTe 薄膜结合在一起形

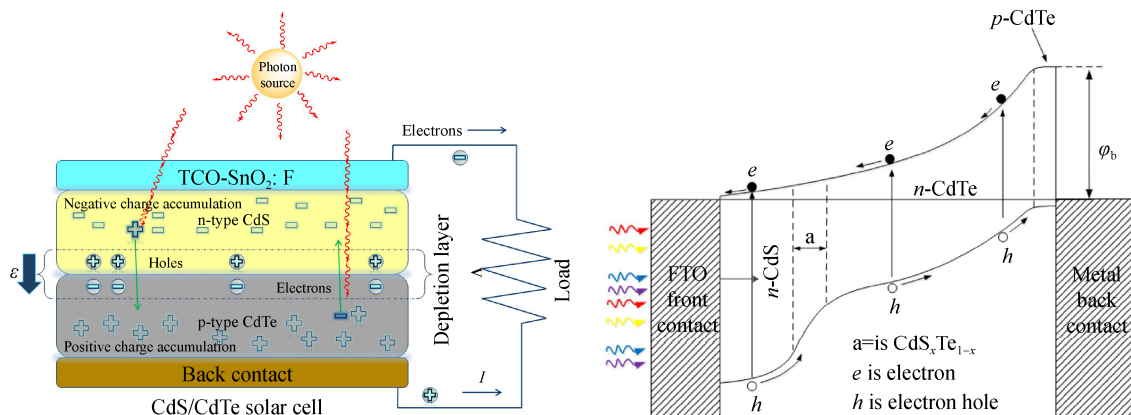


图 1 CdTe 薄膜太阳电池基本工作原理示意图^[7]

Fig. 1 Schematic diagram of the basic working principle of CdTe thin-film solar cells^[7]

成 PN 结时, 自由载流子会在浓度梯度的作用下相互扩散(CdS 内的电子向 CdTe 扩散, CdTe 内的空穴向 CdS 内扩散), 遗留下的固定带电离子则构成空间电荷区, 空间电荷区内产生的电场会限制自由载流子的进一步扩散, 最终扩散与漂移达到动态平衡, 此时耗尽区内的电场称为内建电场。当光照射到 PN 结上时, 能量大于材料禁带宽度的光子会被材料所吸收。吸收的光子会激发电子跃迁, 形成电子-空穴对, 并在内建电场的驱使下发生分离, 电子流向 N 区 CdS, 空穴则流向 P 区 CdTe^[7]。载流子在 PN 结两端的积累又会产生与内建电场相反的电场, 阻碍光生载流子的进一步漂移, 最终达到动态平衡。此时 PN 结两端由于载流子的积累则会产生光生电压, 当与外电路接通后, 就会有电流源源不断输出, 实现太阳能到电能的转换。

1.2 电池结构

基于 CdTe 太阳能电池的工作原理, 其主要由衬底、前电极、窗口层、光吸收层、金属背电极这 5 部分组成, 按照各功能层的沉积顺序不同可分为 2 种结构, 即上衬底结构(a)和下衬底结构(b)^[8-9]。下衬底结构的电池由于基底并不需要透光, 因此可选用的材料范围更广泛, 比如不锈钢或者高分子聚合物^[10-11], 这对于开发柔性太阳能电池十分有利。相较于下衬底结构, 上衬底结构的电池效率更高, 且已实现产业化, 是主流的研究方向。这主要是因为 CdTe 太阳能电池在背电极处通常需要加入特定的缓冲层, 其基本结构为在透明衬底(通常为高透光率的微铁玻璃)表面依次沉积 TCO/N 型窗口层/P 型 CdTe 吸收层/背接触缓冲层/金属背电极。下面分别对各功能层的研究进展详细介绍。

2 各功能层研究进展

2.1 前电极: 透明导电氧化物

TCO 是光伏太阳能电池的重要组成部分之一, 尤其在 CdTe 太阳能电池中, 凭借优良的光电特性(宽带隙、低电阻率、可见光谱区域高透射率等)以及与 CdS 能形成质量稳定的界面, 被应用于前电极部分。在 CdTe 电池工作过程中, TCO 必须具备 2 个功能: 一方面使太阳光通过 TCO 层入射到电池内部; 另一方面将光生电子引出到外电路中。因此为了提高 CdTe 太阳能电池的性能, TCO 薄膜必须同时具有较高的透射率和较低的电阻率。此外, 为了有效利用整个太阳光谱, TCO 层还应具有较大的禁带宽度, 使得能量小于禁带宽度的入射光不被

TCO 层吸收, 而是直接到达光吸收层, 使得可见光谱区域的利用范围最大化。研究表明通过提高载流子迁移率和降低载流子浓度可实现 TCO 层电导率的提高。

目前常用的 TCO 材料主要包括氟掺杂的二氧化锡(FTO)和氧化铟锡(ITO)、铝掺杂的氧化锌(AZO)。ITO 由于具有更好的光电特性而被研究人员广泛使用, 而工业化生产中一般选用稳定性更好、性价比更高的 FTO 作为前电极材料。主要是因为铟作为稀有金属, 且 ITO 在平板显示器领域存在巨大需求而导致其成本更昂贵。

在对 TCO 材料的探索过程中, 科学家使用不同的工艺和结构进行研究, 并取得一定成果。Irvine 等通过使用金属有机化学气相沉积(MOCVD)工艺, 在 4 种不同的 TCO 材料(2 种 FTO, 1 种 ITO, 以及 CdO)表面分别沉积 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$ 和 CdTe, 并将这 4 种电池的性能进行对比^[12]。通过使用光谱仪对不同 TCO 材料的透射光谱进行比较, 发现 FTO 薄膜的透光率最小, 这主要是因为其薄膜表面的粗糙度最大, 由此得出结论, 若要增加 TCO 薄膜的透光率必须使其表面尽可能平整。Artegiani 等使用射频溅射工艺分别在 ITO/ZnO 复合层、ITO 层、FTO 层这 3 种 TCO 结构表面进行窗口层和吸收层的沉积^[13]。电池性能的对比结果表明, 当使用 ITO/ZnO 复合层作为前电极时, V_{oc} (开路电压)值最大, 这主要是因为 ZnO 层对分流的额外保护使得 ITO/ZnO 复合层的并联电阻远高于其余 2 种 TCO 结构。此外, 由于铜(背电极材料)元素的扩散, 导致 CdTe 电池性能的下降, 为了比较不同 TCO 结构对电池老化速率的影响, 研究人员分别对 V_{oc} , J_{sc} (短路电流), FF (Fill factor)进行对比。结果表面, 相较于 V_{oc} , J_{sc} 普遍随时间衰减的速率较低; 且电池使用 ITO/ZnO 作为前电极时, 所有参数均表现出更好的稳定性。这一发现促使研究人员寻找除铜扩散外的其他导致电池性能下降的原因。通过比较不同种类 TCO 电池的电荷密度, 发现 CdTe 电池性能衰退的速率与 TCO 材料种类有很大关系, 这主要是因为不同 TCO 结构对缺陷种类、数量及分布产生的不同影响所致^[13]。

2.2 N 型窗口层

由于 CdTe 太阳能电池中的 CdTe 吸收层为 P 型半导体, 因此需要加入合适的 N 型半导体与之形成优异的 PN 结。此外, N 型薄膜还必须具有足够大的禁带宽度, 使得足够多的光子被 CdTe 吸收层

所吸收, 因此也被称为 N 型窗口层。目前最常用的窗口层材料为 CdS ^[14–15], 这主要得益于 CdS 较大的禁带宽度, 使得大部分可见光可以透过 CdS 窗口层, 且通过后续热处理, 有助于 CdS/CdTe 界面处发生相互扩散, 使得该界面接近同质结构, 从而导致缺陷密度的降低, 实现载流子复合几率的减小^[3]。但随着研究的深入, 人们发现 CdS 的本征缺点一直很难克服, 主要体现在其禁带宽度约为 2.42 eV, 会吸收波长小于 515 nm 的太阳光, 从而限制 CdTe 吸收层对太阳光谱中短波段入射光的吸收, 造成蓝光损失, 导致短路电流的降低。图 2 为典型 CdTe 电池的外量子效率曲线, 由此可见 CdS 的吸收导致电流损失的占比最大^[16]。

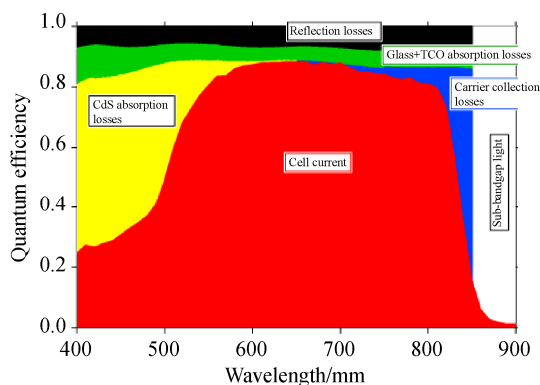


图 2 CdS/CdTe 电池的外量子效率损失^[16]

Fig. 2 External quantum efficiency loss of CdS/CdTe solar cells^[16]

为了减小蓝光损失, 研究人员提出 2 种思路。一方面对 CdS 的结构参数进行优化。如 Akhlaghi 等通过化学水浴沉积法研究了不同厚度(120~865 nm)以及不同形貌结构的 CdS (纳米线、纳米颗粒)对电池转化效率的影响, 并总结出最优的结构参数^[17]。发现虽然减小 CdS 薄膜厚度能够有效减弱窗口层对短波光子的吸收, 但由于在 CdS 热处理和后续高温生长 CdTe 过程中常常伴随着 CdS 薄膜的损耗, 过薄的 CdS 薄膜会导致出现不连续, 甚至界面针孔的现象, 严重影响电池性能。另一方面, 通过使用新的窗口层材料对 N 型薄膜的禁带宽度进行调节也可有效减小 CdS 的不利影响。如 Kartopu 等使用 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ 作为窗口层, 虽然提高了电池的 J_{sc} , 但是 V_{oc} 下降明显, 无法提高电池整体转换效率^[18]; Johannes 等在磁控溅射制备 CdS 工艺中通过改氩气和氧气比例得到不同掺氧浓度的硫化镉($\text{CdS}:\text{O}$), 得到高转换效率(>15%)的 CdTe 电池^[19]; 此外, Kephart 等通过使用热蒸发工艺制

备 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 作为窗口层材料, 得到的 CdSeTe 电池转换效率目前已超过 19%^[20–21]。最新碲化镉薄膜电池结构中利用 CdSe 来取代 CdS , CdSe 在活化过程中扩散到 CdTe 吸收层中形成梯度带隙结构。

2.3 CdTe 光吸收层

CdTe 特殊的物理化学性质使其非常适合用于薄膜太阳能电池光吸收层的制备, 按照沉积 CdTe 薄膜时基底温度的高低, 制备方法大体上可分为低温沉积方法和高温沉积方法 2 类。

(1) 低温沉积方法指 CdTe 薄膜沉积过程中, 基底加热温度不超过 450℃的镀膜方法, 主要包括真空蒸发、电化学沉积、磁控溅射、丝网印刷等工艺。由于加热温度较低, 因此具有能耗低、基板热应力小、基底材料选择范围广等优势, 且可使用聚合物替代玻璃基板用于柔性电池的开发。

真空蒸发技术是利用 $\text{Cd}+1/2\text{Te}\rightleftharpoons\text{CdTe}$ 的热平衡原理, 升华 CdTe 源, 在约 400℃的基底表面冷凝形成 CdTe 薄膜。随着该技术在不同研究小组的成功使用, 发现无论是使用低真空度的简单系统, 还是高真空度的复杂系统, 所形成的 CdTe 薄膜在晶体质量上并无较大差异^[22]。然而, 使基底保持较高的温度通常是提高结晶度的有效策略。目前使用该技术已得到转换效率达到 16%的太阳电池^[23]。

电化学沉积技术是在外电场作用下, 电流通过电解质溶液中正负离子的迁移并在电极上发生得失电子的氧化还原反应而形成镀层的技术。通常使用 CdSO_4 或 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 的水溶液作为 Cd 源, Te 的氧化物(如 Te_2O_3 、 TeO_2)作为 Te 源。同时, CdCl_2 作为前驱体被添加到溶液中。该技术可在 70℃的低温条件下制备出具有优异化学计量比的 CdTe 薄膜, 目前实验室使用该技术得到的电池转换效率已超过 15%^[7]。BP-Solar 公司使用该技术已实现大规模 CdTe 电池组件的效率超过 11%^[24]。

磁控溅射沉积技术作为一种制备各种功能性薄膜的通用手段, 具有设备简单、易于控制、镀膜面积大和附着力强等优点。2004 年, 美国托莱多大学的 A. Compaan 课题组率先使用该技术制备了光电转换效率达到 14%的 CdTe 电池^[25], 最近该课题组通过优化 CdS 沉积工艺, 并对 CdTe 进行活化处理, 将效率提升至 14.5%^[26]。

(2) 高温沉积方法的基底加热温度通常达到 600℃以上, 主要包括近空间升华(CSS)和气象输运沉积(VTD)工艺^[27]。这 2 种方法的本质都是将

CdTe 源加热使其蒸发,随后在低温基底表面凝结成膜。目前,使用这 2 种工艺均可得到转换效率超过 17% 的 CdTe 电池,且已实现产业化大规模生产。

使用 CSS 技术沉积 CdTe 薄膜时, CdTe 源和基底在同一真空腔体内,且基底在源的上方,由于扩散限制两者之间的距离需很近。图 3 为 CSS 工艺的过程示意图^[28]。反应过程中 CdTe 先升华分解成 Cd 和 Te₂,然后在温度较低的衬底上化合形成薄膜,化学反应式如下:

升华过程: $\text{CdTe(s)} = \text{Cd(g)} + 1/2\text{Te}_2(\text{g})$,

沉积过程: $\text{Cd(g)} + 1/2\text{Te}_2(\text{g}) = \text{CdTe(s)}$ 。

反应中需控制基底温度在 450 °C 以上,这是因为基底温度越高,得到的 CdTe 薄膜晶粒尺寸越大。加热源温度通常控制在 650~750 °C 之间,利于 CdTe 源能够充分升华。反应腔体中还需通入一定量的 Ar 和 O₂,可使 Cd 和 Te₂ 不直接蒸发到衬底上,而是先与惰性气体分子碰撞数次后才到达衬底表面,有助于调控 CdTe 薄膜的晶粒尺寸^[29]。CSS 技术的主要特点是:镀膜速度快(>1 μm/min),容易获得高效率产品,均匀性对热场设计依赖性强,原材料更换需要特别设计,主要技术公开。

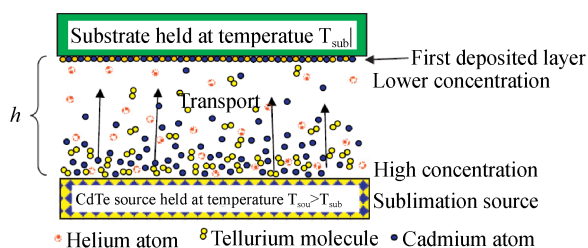


图 3 CSS 系统中 CdTe 的近空间升华过程示意图^[28]

Fig. 3 Schematic illustrating the transport of dissociated CdTe in a CSS system^[28]

使用 VTD 工艺沉积 CdTe 薄膜时,加热源在基底上方,利用对流将 Cd/Te 蒸汽从器件中传递到基底,过饱和的 Cd 和 Te 会凝缩而沉积在基底表面形成 CdTe 薄膜,利用该工艺可得到约与薄膜厚度相当的晶粒大小,VTD 技术的主要特点是:镀膜速度快,均匀性高,产量大,且材料利用率高,无需更换原材料,技术独有性强^[30]。目前,美国 First Solar 公司作为全球唯一一家采用 VTD 技术的企业,已实现了上 GW (1 GW=1 000 MW)的生产规模。

无论使用何种工艺沉积 CdTe 薄膜,在含 Cl 元素的条件下对 CdS/CdTe 结构进行高温热处理已

成为不可或缺的关键步骤,这是因为该步骤能够有效提高 CdTe 薄膜的结晶性、钝化晶界、消除缺陷、并促进窗口层与光吸收层的相互扩散实现减小晶格失配的目的^[3,15]。通常使用 NH₄Cl、MgCl₂、CdCl₂ 等盐酸盐作为 Cl 源,其中最常使用的是 CdCl₂,但由于 Cd 离子对环境及人体健康的危害,无毒的 MgCl₂ 近几年得到了广泛关注^[31]。

近些年,通过计算机模拟及实验验证,可实现对材料纳米结构的精细调控,部分成果已应用于 CdTe 太阳能电池中。由于 CdTe 的禁带宽度(1.45 eV)略高于在 AM1.5 辐照下光伏材料理想禁带宽度(1.35 eV),理论计算表明,若将 CdTe 吸收层材料的禁带宽度降低到 1.38 eV,电池短路电流密度的提升对电池性能的正面影响将大于开路电压及填充因子下降对电池性能的负面影响。因此,研究人员在 CdTe 吸收层与窗口层之间引入 CdSe 层,通过 CdCl₂ 的热处理过程,使其与 CdTe 相互扩散形成具有连续成分梯度的 CdSe_xTe_{1-x} 吸收层。如图 4 所示,在接近前电极处为低带隙的 CdSeTe,接近背电极处为高带隙的 CdTe,在弓形效应的作用下,禁带宽度得到降低,同时吸收层中少数载流子的寿命也被大幅提高^[32-33]。在此基础上,科罗拉多州立大学的 Munshi 等通过使用 MgZnO 代替 CdS 窗口层,得到转换效率高达 19.1% 的 CdTe 太阳能电池^[34]。此外,美国国家可再生能源实验室的 Metzger 团队通过在光吸收层中进行砷(As)掺杂,有效抑制了 Cu 的扩散,并在不损害载流子寿命的前提下大幅提高 CdTe 的空穴浓度至 10¹⁶ cm⁻³,将电池转换效率提高至 20.8%^[35]。

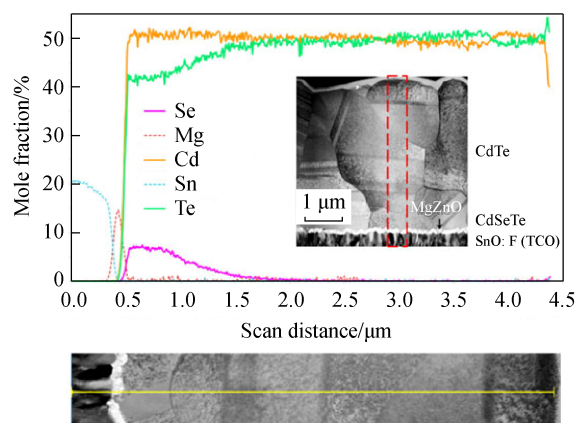


图 4 沿薄膜厚度方向的 Cd、Se、Te、Mg 和 Sn 元素分布图^[34]

Fig. 4 Cross-sectional EDS line-scan showing profile of Cd, Se, Te, Mg, and Sn along the depth of thin-film CdSeTe/CdTe device^[34]

2.4 背接触层

由于 P 型 CdTe 具有较高的电子亲和势和功函数(约为 5.7 eV), 和金属背电极直接接触会在界面处形成 Schottky 势垒, 阻碍空穴的输运, 进而降低电池性能。为了解决这个问题, 研究人员提出两种思路, 一种是对 CdTe 进行 P 型重掺杂, 以促进载流子通过隧道效应传输到金属电极, 如在刻蚀后的 CdTe 薄膜表面(一般使用溴甲醇、磷酸等溶液)沉积一层 Cu, 这虽然有效提高了电池的开路电压, 但由于 Cu 在 CdTe 内部具有很高的扩散系数, 它会沿着晶界扩散到 p-n 结处影响电池的长期稳定性(如图 5 所示), 并使电池效率提高受限^[36]。

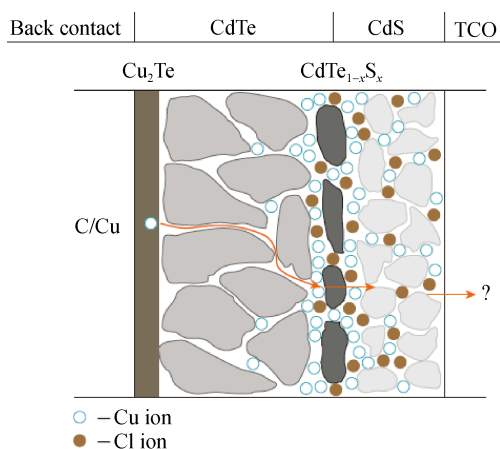


图 5 CdTe 器件背电极中铜元素的扩散行为^[36]

Fig. 5 Copper migration through a CdTe device model^[36]

另一种方法是在 CdTe 表面增加一层高功函数的缓冲层以形成低阻背接触, 如 Sb_2Te_3 , NiFeS_2 , MoO_x , V_2O_5 , CuSCN 、碳纳米材料等, 并已取得一定进展^[37–39]。此外, 考虑到加入的缓冲层还需要和 CdTe 具有较匹配的能带结构, 近年来, 具有较高禁带宽度的 P 型半导体 $\text{ZnTe}:\text{Cu}$ 、 CuI 被广泛研究。这主要得益于其不仅能促进空穴的传输, 还可以在背电极处充当电子反射层, 阻止光生电子向背电极传输, 减少载流子复合, 进而提升转换效率^[40–41]。如 Wolden 等使用反应共蒸发工艺在 CdTe 和金电极层之间沉积了 165 nm 厚的 $\text{ZnTe}:\text{Cu}$ 作为背电极缓冲层, 通过高分辨透射电子显微镜观察到 CdTe 和 ZnTe 的相互扩散现象, 以及具有核壳纳米结构的 $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$, 这对于限制 Cu 元素的扩散、钝化缺陷、以及形成良好的欧姆接触均有积极作用^[42]。First Solar 公司通过使用 Cu 掺杂的 ZnTe 作为缓冲层大大提高了冠军组件的稳定性, 并成功将该技术应用于工业化生产^[43]。

3 柔性 CdTe 太阳电池

随着 BIPV 技术的广泛应用, 人们对太阳电池的柔性化提出越来越高的要求。柔性 CdTe 太阳电池因为具有形状可塑、质量轻、易于集成, 适合卷对卷大规模生产等优势, 成为科学家的研究热点^[44–45]。其基底材料通常使用高分子聚合物、金属、超薄玻璃, 如聚酰亚胺薄膜、不锈钢片、铝片、UTG 玻璃(ultra-thin-glass)等^[46–47]。

由于高分子聚合物和金属基底的透光性较差, 通常使用下衬底的电池结构。Romeo 等于 2006 年成功在聚酰亚胺柔性基底上制备了光电转换效率达 11.4% 的 CdTe 柔性太阳电池^[48]。随着聚酰亚胺制备工艺的不断改进, 瑞士联邦材料科学与技术实验室在一种无色聚酰亚胺薄膜上制备了一种比常规的玻璃基底薄 100 倍、轻 200 倍的 CdTe 柔性太阳电池, 光电转换效率达到 13.8%^[49]。但由于聚酰亚胺材料不耐高温, 需要在低温环境下进行 CdTe 薄膜的制备与处理, 这往往导致获得的薄膜结晶性较差, 晶界较多, 进而影响了电池性能的提高。金属基底的使用恰好弥补了这一缺点, 如 Kranz 等采用高真空蒸发的方法与 CBD 结合的方法在金属钼基底上制备了 CdS/CdTe 柔性薄膜太阳电池, 电池效率达到了 13.6%^[9]。

近年来, 随着 UTG 玻璃制备技术的发展, 科学家已能获得厚度小于 100 μm , 连续弯折 50 万次不破损, 同时保持高温及化学稳定性的超薄柔性玻璃, 且因为其透光性较好, 可使用上衬底的电池结构, 因而逐渐成为柔性 CdTe 太阳电池基底的首选材料。2014 年, Rance 等使用美国康宁公司生产的 UTG 玻璃制备柔性 CdTe 电池, 得到 14% 的光电转换效率^[50]。随后, Mahabaduge 等通过使用 CdS: O 代替传统的 CdS 窗口层, 同样在 UTG 玻璃基底上进行柔性 CdTe 电池的制备, 光电转换效率达到 16.4%^[44]。Salavei 等通过使用皮尔金顿公司提供的 UTG 玻璃, 采用低温沉积技术得到电池效率为 12.2% 的 CdTe 柔性太阳电池^[51]。这些研究成果不仅验证了柔性 CdTe 太阳电池的可行性, 更拓展了 CdTe 电池在光伏建筑一体化中的应用前景。

4 产业现状与展望

目前, 全球范围内具备能够大规模量产 CdTe 薄膜电池组件技术的企业主要有美国的 First Solar 公司, 中国的凯盛集团、杭州龙焱、中山瑞科。

美国 First Solar 公司作为薄膜太阳能电池的龙头企业, 自 2011 年以来, 多次突破 CdTe 电池转换效率的世界记录, 达到 22.1%。近年来, First Solar 公司和国家可再生能源实验室合作在碲化镉的 V 族元素掺杂方面取得突破性进展, 在不含铜的情况下将碲化镉载流子浓度增加到 10^{16} cm^{-3} , 而且电池稳定性大大增强。产业化方面, First Solar 公司的碲化镉组件产线已实现 19% 的转换效率, 制造成本在 0.25 \$/W 以下, 在美国、越南和马来西亚 3 个生产基地的总年产能已达到 8 GW, 预计 2024 年将增加到 16 GW。

中国 CdTe 薄膜组件产业化起步较晚, 3 家企业规模和 First Solar 公司相比还很小。凯盛集团依托于旗下 CTF Solar 公司, 已实现实验室转换效率 20.24%, 达到国际先进水平。在成都成功建设世界首条 1.92 m^2 的 CdTe 薄膜组件生产线的基础上, 凯盛集团相继在邯郸、佳木斯、株洲和瑞昌等地启动了 CdTe 薄膜组件生产线的建设工作, 预计在 2 a 内达到 GW 以上规模。杭州龙焱近期也发布规划, 要新建更多碲化镉薄膜组件产能。

在光伏建筑一体化应用方面, 凯盛集团积极推动 CdTe 薄膜组件的市场推广。在云南丽江, 利用彩色 CdTe 薄膜组件作为西南水泥有限公司的外立面, 在美化景观的同时, 为工厂运转提供电能, 实现节能减排; 在上海松江, 首次将 CdTe 薄膜组件用于凯盛机器人智能装备研发中心的建筑幕墙, 成为上海市迄今安装容量最大的薄膜光伏建筑一体化单体公共建筑, 总面积超过 $3\,000 \text{ m}^2$, 装机容量约 400 kWp, 每年可以节约 80 t 标准煤使用, 减少二氧化碳排放量约 227 t; 在安徽蚌埠, 利用自主研发的 CdTe 和 CIGS 薄膜组件用于 TFT-LCD 超薄浮法玻璃基板生产线厂房屋顶和墙面建设, 厂房建筑面积达 $12 \times 10^4 \text{ m}^2$, 总装机容量 10 MW, 成为迄今为止世界单体规模最大的薄膜 BIPV 应用示范项目。目前已运营一年, 累计发电超过约 $1\,100 \times 10^4 \text{ kW}$ 时, 收益约 900 万元, 在新型绿色建筑和绿色能源领域起到示范带动作用。

5 结语

总结了近年来国内外研究小组围绕如何提高 CdTe 太阳能电池光电转换效率, 降低生产成本方面所取得的突破, 并详细分析了对每一功能层的优化策略, 如开发新的窗口层材料、优化吸收层渐变组分、开发新的背电极缓冲层材料等。同时重点介绍

了柔性 CdTe 太阳能电池的研究进展及应用前景, 并对目前 CdTe 太阳能电池的产业化现状进行了分析。未来, 随着先进制造装备、新材料、新技术的不断涌现, 结合太阳能电池制备工艺的不断优化, 以及对界面缺陷、晶界等形成机理的深入研究, CdTe 太阳能电池转换效率将逐步提升, 其发电成本也将逐步接近传统发电系统, 在国内双碳目标以及光伏建筑一体化市场的推动下, CdTe 太阳能电池产业必将迎来新的发展。

参考文献:

- [1] WEN D, GAO W, QIAN F, et al. Development of solar photovoltaic industry and market in China, Germany, Japan and the United States of America using incentive policies[J]. *Energy Explor Exploit*, 2021, 39(5): 1429–1456.
- [2] KAZMERSKI L L. Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview[J]. *Electron Spectrosc Related Phenom*, 2006, 150(2/3): 105–35.
- [3] BOSIO A, ROSA G, ROMEO N. Past, present and future of the thin film CdTe/CdS solar cells[J]. *Solar Energy*, 2018, 175(15): 31–43.
- [4] WILSON G M, AL-JASSIM M, METZGER W K, et al. The 2020 photovoltaic technologies roadmap[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2020, 53(49): 493001.
- [5] ROMEO A, ARTEGIANI E. CdTe-Based Thin Film Solar Cells: Past, Present and Future[J]. *Energies*, 2021, 14(6): 1684.
- [6] MUNSHI A H, SASIDHARAN N, PINKAYAN S, et al. Thin-film CdTe photovoltaics—The technology for utility scale sustainable energy generation[J]. *Solar Energy*, 2018, 173: 511–516.
- [7] OJO A A, DHARMADASA I M. 15.3% efficient graded bandgap solar cells fabricated using electroplated CdS and CdTe thin films[J]. *Solar Energy*, 2016, 136: 10–14.
- [8] ROMEO A, ARTEGIANI E, MENOSSE D. Low substrate temperature CdTe solar cells: A review[J]. *Solar Energy*, 2018, 175: 9–15.
- [9] KRANZ L, GRETENER C, PERRENOUD J, et al. Doping of polycrystalline CdTe for high-efficiency solar cells on flexible metal foil[J]. *Nat commun*, 2013, 4(1): 1–7.
- [10] MATHEW X, ENRIQUEZ J P, ROMEO A, et al. CdTe/CdS solar cells on flexible substrates[J]. *Solar Energy*, 2004, 77(6): 831–838.
- [11] KRANZ L, GRETENER C, PERRENOUD J, et al. Doping of polycrystalline CdTe for high-efficiency solar cells on flexible metal foil[J]. *Nat Commun*, 2013, 4(1): 1–7.
- [12] IRVINE S J C, LAMB D A, BARRIOZ V, et al. The role of transparent conducting oxides in metal organic chemical vapour deposition of CdTe/CdS Photovoltaic solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520(4): 1167–1173.
- [13] ARTEGIANI E, MENOSSE D, SALAVEI A, et al. Analysis of the influence on the performance degradation of CdTe solar cells by the front contact[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 633(1): 101–105.
- [14] BAŞOL B M, MCCANDLESS B. Brief review of cadmium telluride-based photovoltaic technologies[J]. *J Photon Energy*, 2014, 4(1): 040996.
- [15] KUMAR S G, RAO K S R K. Physics and chemistry of CdTe/CdS thin film heterojunction photovoltaic devices: Fundamental and critical aspects[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(1): 45–102.

- [16] GEISTHARDT R M. Device characterization of cadmium telluride photovoltaics[D]. Colorado State University, 2014.
- [17] AKHLAGHI M H, MOHAMMADI M R. Dependence of photovoltaic performance of solvothermally prepared CdS/CdTe solar cells on morphology and thickness of window and absorber layers[J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2013, 24(9): 3564–3574.
- [18] KARTOPU G, CLAYTON A J, BROOKS W S M, et al. Effect of window layer composition in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{CdTe}$ solar cells[J]. *Prog Photovolt: Res Applications*, 2014, 22(1): 18–23.
- [19] TÜRCK J, NONNENMACHER H J, CONNOR P M L, et al. Copper (I) oxide (Cu_2O) based back contact for p-i-n CdTe solar cells[J]. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2016, 24(9): 1229–1236.
- [20] KEPHART J M, MCCAMY J W, MA Z, et al. Band alignment of front contact layers for high-efficiency CdTe solar cells[J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2016, 157: 266–275.
- [21] ABLEKIM T, DUENOW J N, ZHENG X, et al. Thin-film solar cells with 19% efficiency by thermal evaporation of CdSe and CdTe[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(3): 892–896.
- [22] SALAVEI A, RIMMAUDO I, PICCINELLI F, et al. Influence of CdTe thickness on structural and electrical properties of CdTe/CdS solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 535: 257–260.
- [23] XUE C, LI J, WANG Y, et al. Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ solar cells by ethanol-ammonium solution process[J]. *Appl Surface Sci*, 2016, 383: 90–97.
- [24] CUNNINGHAM D, RUBCICH M, SKINNER D. Cadmium telluride PV module manufacturing at BP Solar[J]. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2002, 10(2): 159–168.
- [25] GUPTA A, COMPAAN A D. All-sputtered 14% CdS/CdTe thin-film solar cell with ZnO: Al transparent conducting oxide[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(4): 684–686.
- [26] PAUDEL N R, YOUNG M, ROLAND P J, et al. Post-deposition processing options for high-efficiency sputtered CdS/CdTe solar cells[J]. *J Appl Phys*, 2014, 115(6): 064502.
- [27] POWALLA M, PAETEL S, AHLSEWEDE E, et al. Thin-film solar cells exceeding 22% solar cell efficiency: An overview on CdTe-, Cu (In, Ga) Se^{2-} , and perovskite-based materials[J]. *Appl Phys Rev*, 2018, 5(4): 041602.
- [28] CRUZ-CAMPA J L, ZUBIA D. CdTe thin film growth model under CSS conditions[J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2009, 93(1): 15–18.
- [29] MAJOR J D, PROSKURYAKOV Y Y, DUROSE K, et al. Control of grain size in sublimation-grown CdTe, and the improvement in performance of devices with systematically increased grain size[J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2010, 94(6): 1107–1112.
- [30] MCCANDLESS B E, BUCHANAN W A, THOMPSON C P, et al. Overcoming carrier concentration limits in polycrystalline CdTe thin films with in situ doping[J]. *Scient Rep*, 2018, 8(1): 1–13.
- [31] MAJOR J D, TREHARNE R E, PHILLIPS L J, et al. A low-cost non-toxic post-growth activation step for CdTe solar cells[J]. *Nature*, 2014, 511(7509): 334–337.
- [32] PAUDEL N R, YAN Y. Enhancing the photo-currents of CdTe thin-film solar cells in both short and long wavelength regions[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 105(18): 183510.
- [33] MIA M D, SWARTZ C H, PAUL S, et al. Electrical and optical characterization of CdTe solar cells with CdS and CdSe buffers—A comparative study[J]. *J Vacuum Sci Technol B, Nanotechnol Microelectron: Mater, Process, Measure, Phenomena*, 2018, 36(5): 052904.
- [34] MUNSHI A H, KEPHART J, ABBAS A, et al. Polycrystalline CdSeTe/CdTe absorber cells with 28 mA/cm² short-circuit current[J]. *IEEE J Photovolt*, 2017, 8(1): 310–314.
- [35] METZGER W K, GROVER S, LU D, et al. Exceeding 20% efficiency with *in situ* group V doping in polycrystalline CdTe solar cells[J]. *Nat Energy*, 2019, 4(10): 837–845.
- [36] STREVEL N, TRIPPEL L, GLOECKLER M. Performance characterization and superior energy yield of First Solar PV power plants in high-temperature conditions[J]. *Photovolt Int*, 2012, 17(3): 148–154.
- [37] PAUDEL N R, XIAO C, YAN Y. CdS/CdTe thin-film solar cells with Cu-free transition metal oxide/Au back contacts[J]. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2015, 23(4): 437–442.
- [38] PHILLIPS A B, KHANAL R R, SONG Z, et al. Simultaneous shunt protection and back contact formation for CdTe solar cells with single wall carbon nanotube layers[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 107(25): 253901.
- [39] BASTOLA E, BHANDARI K P, ELLINGSON R J. Application of composition controlled nickel-alloyed iron sulfide pyrite nanocrystal thin films as the hole transport layer in cadmium telluride solar cells[J]. *J Mater Chem C*, 2017, 5(20): 4996–5004.
- [40] HSIAO K J, SITES J R. Electron reflector to enhance photovoltaic efficiency: application to thin-film CdTe solar cells[J]. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2012, 20(4): 486–489.
- [41] ULIČNÁ S, ISHERWOOD P J M, KAMINSKI P M, et al. Development of ZnTe as a back contact material for thin film cadmium telluride solar cells[J]. *Vacuum*, 2017, 139: 159–163.
- [42] WOLDEN C A, ABBAS A, LI J, et al. The roles of ZnTe buffer layers on CdTe solar cell performance[J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2016, 147: 203–210.
- [43] STREVEL N, TRIPPEL L, KOTARBA C, et al. Improvements in CdTe module reliability and long-term degradation through advances in construction and device innovation[J]. *Photovolt Int*, 2013, 22: 66–74.
- [44] MAHABADUGE H P, RANCE W L, BURST J M, et al. High-efficiency, flexible CdTe solar cells on ultra-thin glass substrates[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 106(13): 133501.
- [45] TIWARI A N, ROMEO A, BAETZNER D, et al. Flexible CdTe solar cells on polymer films[J]. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2001, 9(3): 211–215.
- [46] AKBARNEJAD E, GHORANNEVISS M, ELAHI A S. Cadmium telluride nanostructure deposition by RF magnetron sputtering on flexible Cu foils[J]. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2016, 26(1): 270–275.
- [47] RAMANUJAM J, BISHOP D M, TODOROV T K, et al. Flexible CIGS, CdTe and a-Si: H based thin film solar cells: A review[J]. *Prog Mater Sci*, 2020, 110: 100619.
- [48] ROMEO A, KHRYPUNOV G, KURDESAU F, et al. High-efficiency flexible CdTe solar cells on polymer substrates[J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2006, 90(18/19): 3407–3415.
- [49] PERRENOUD J, SCHAFFNER B, BUECHELER S, et al. Fabrication of flexible CdTe solar modules with monolithic cell interconnection[J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2011, 95: S8–S12.
- [50] RANCE W L, BURST J M, MEYSING D M, et al. 14%-efficient flexible CdTe solar cells on ultra-thin glass substrates[J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(14): 143903.
- [51] SALAVEI A, MENOSSI D, PICCINELLI F, et al. Comparison of high efficiency flexible CdTe solar cells on different substrates at low temperature deposition[J]. *Solar Energy*, 2016, 139: 13–18.