



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Clean Energy—Review

碱金属掺杂对 CIGS 薄膜及电池器件的影响

孙云^{a,*}, 林舒平^a, 李伟^b, 程世清^a, 张运祥^a, 刘一鸣^c, 刘玮^a

^a Tianjin Key Laboratory of Thin Film Devices and Technology, College of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China

^b Engineering Research Center of Nano-Structured Thin Film Solar Cell, Beijing 102211, China

^c Mads Clausen Institute, University of Southern Denmark, Sønderborg 6400, Denmark

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 May 2017

Received 2 July 2017

Accepted 9 July 2017

Available online 25 August 2017

关键词

碱金属

Cu(In, Ga)Se₂

薄膜太阳能电池

PDT

摘要

本文总结了 Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) 电池中掺杂碱金属的发展历史和一些重要成果, 综述了碱金属掺杂方式对 CIGS 吸收层及器件性能的影响。通过分析由 (NaF+KF)-PDT 导致的 CIGS 表面结构及电学性能的改变, 我们提出并解释了如下几个问题: ①在低温沉积 CIGS 薄膜过程中, Na 促进了 CuInSe₂ 的优先形成, 排挤 Ga 向 Mo 衬底扩散, 造成 CIGS 薄膜的分层现象; ② Na 原子钝化 CIGS 晶界及表面缺陷从而提高空穴载流子浓度的相关机制; ③过渡层减薄提高了短路电流 (J_{sc}) 而不产生开路电压 (V_{oc}) 损失, 这不仅归因于化学浴沉积初期过渡层较好的包覆性, 还在于受主缺陷 V_{Ga}^- 转型为施主缺陷 Cd_{Cu}^+ 时密度的增加, 强化了同质浅埋结; ④ (NaF+KF)-PDT 使 CIGS 吸收层表面价带降低, 进一步抑制了 CIGS 吸收层和过渡层界面的复合, 是提高电池开路电压与填充因子的重要原因。

© 2017 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of the Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

2013年, 瑞士联邦材料科学与技术实验室 (Empa) 的 Chirilă 等 [1] 采用低衬底温度蒸发沉积 Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) 薄膜, 通过碱金属氟化合物 (NaF 和 KF) 后沉积热处理 (PDT), 使聚酰亚胺 (PI) 衬底 CIGS 太阳能电池效率取得重大突破, 达到了 20.4%。采用低衬底温度蒸发沉积工艺形成的 CIGS 薄膜太阳能电池不仅创造了当时薄膜太阳能电池效率的世界纪录, 而且与多晶硅太阳能电池效率纪录持平。由于 PDT 工艺的不断成熟, 数家机构研发的 CIGS 电池效率大幅提升, 过去三年电池效率的增长量远高于过去的十五年, 呈现出里程碑式的重大进展。2016年6月, 德国巴登符腾堡州太阳能与氢能研究中心 (ZSW) 的 Jackson 等 [2] 通过采用重碱金属 RbF-

PDT 技术, 再次创造了 CIGS 薄膜太阳能电池效率的世界纪录, 使效率达到了 22.6%。

1993年, Hedström 等 [3] 发现, 以钠钙玻璃 (SLG) 为衬底的 CIGS 吸收层有着更好的多晶结构, 由其制备的电池效率明显高于由硼硅玻璃制成的电池效率, 原因在于 Na 的引入提高了电池的开路电压 (V_{oc})、填充因子 (FF) 及电池效率 [4]。1994年, Holz 等 [5] 通过研究 CIGS 的电学性能发现, 不论 Na 是来自于 SLG, 还是采用其他方式掺入, 只要钠原子密度达到 10^{15} cm^{-3} 就可以增加材料的导电性。1997年, Granata 等 [6] 提出了当 Na 含量达到 1 at% 以后, 电池性能就会降低, 而理想的 Na 含量为 0.05 at%~0.5 at%。同年, 美国国家可再生能源实验室 (NREL) 的 Contreras 等 [7] 通过制备 Na、K、Cs 的前驱体, 研究 CIGS 吸收层的结构特性和电学特性,

* Corresponding author.

E-mail address: suny@nankai.edu.cn

表明K、Cs对CIGS器件性能的提高也有促进作用，主要表现为 V_{OC} 的提高，但是对 V_{OC} 提高最明显的还是Na，这是世界上第一次研究Na以外的其他碱金属。2005年，来自Empa的Rudmann等[8]在低衬底温度下沉积CIGS薄膜进行NaF-PDT，将以PI为衬底的电池效率提升到了14.1%。2013年，来自Empa的Chirilă等[1]由于受到前面NaF-PDT工艺的启发，提出了KF-PDT工艺，使PI柔性衬底的太阳能电池效率达到20.4%。

目前普遍认为，碱金属掺杂可以钝化p型CIGS吸收层表面或晶界缺陷，在不改变受主浓度的条件下，降低施主浓度，提高空穴的浓度[9]，等效提高p型载流子浓度，从而降低费米能级(E_F)，进而增加 ΔE_F （即增强内建电场），使 V_{OC} 和FF升高。本文汇总了碱金属掺杂的一些成果，分析了碱金属PDT引起的表层化学成分及电学结构的改变，以及大幅度提升CIGS电池效率的几个重要因素。

2. 碱金属掺杂方式对 CIGS 吸收层及电池器件的影响

碱金属掺杂分为前掺、中掺及后掺三种方式。在CIGS沉积过程中碱金属从衬底扩散进入吸收层称为前掺方式；碱金属与各元素共蒸发沉积CIGS薄膜为中掺方式；CIGS薄膜沉积过后再沉积碱金属进行热处理称为后掺杂方式（如PDT）。

2.1. 前掺方式

以SLG为衬底制备CIGS薄膜时，Na从玻璃中扩散，

不需要额外掺入Na，通常被认为是较好的掺杂方式。但对于大尺寸的SLG说，Na含量的分布往往不均，会影响电池组件整体效率。在SLG衬底上沉积一层 Al_2O_3 或 Si_3N_4 ，阻挡玻璃内碱金属及其他杂质原子向CIGS薄膜扩散，从而重新均匀布置碱金属元素，如溅射掺有Na的金属Mo(MoNa)电极作为向CIGS薄膜扩散的Na源；或者在Mo电极衬底上定量沉积一层NaF（称为NaF前驱体），以保证CIGS薄膜沉积过程中碱金属Na的供应。NaF稳定且无毒，F在一定温度下会与Se原子反应，生成气态 SeF_6 离开吸收层[10]。人们通过控制NaF前驱体厚度来控制Na的掺入量，厚度过薄，Na的掺入不足会导致 V_{OC} 和FF较低；厚度过大，在CIGS薄膜沉积过程中，吸收层容易脱落，而且过量的NaF会降低电池性能[11]。由于该方法可控，在制备CIGS薄膜吸收层过程中曾被普遍使用。

Salomé等[12]对比了SLG、NaF前驱体以及MoNa中Na掺杂对CIGS薄膜太阳能电池性能的影响。由表1[12]可见（电池参数为平均值），样品3为无Na掺杂的CIGS电池，其 V_{OC} 和FF最低，电池效率仅为8.8%。另外三种前掺Na的样品中，样品4的结果表明，在前驱体NaF上沉积CIGS，Na直接扩散进入吸收层，电池效率最高， V_{OC} 及FF明显高于其他前掺方式；其次是由SLG样品（样品1）提供的Na穿过Mo电极扩散进入吸收层的电池效率；仅由MoNa样品（样品5）提供的Na穿过Mo电极进入吸收层的电池效率最差，表明Na的掺杂量最低。此外，样品2是由SLG中的Na穿过MoNa，与MoNa扩散出的Na合在一起掺入形成的，其电池效率也不及样品1，表明MoNa对SLG中的Na扩散有一定的阻碍作用。

表1 碱金属Na不同扩散方式对CIGS电池性能的影响[12]

Sample	Substrate	Back contact	Temperature (°C)	V_{OC} (mV)	J_{sc} (mA·cm ⁻²)	FF (%)	Conversion efficiency (%)
1	SLG	Mo	540	678 (674–681)	32.48 (32.29–32.68)	76.0 (72.6–77.0)	16.8 (15.8–17.1)
2	SLG	MoNa/Mo	540	625 (605–634)	32.32 (31.93–32.81)	71.0 (63.8–72.2)	14.4 (12.9–15.1)
3	Al_2O_3	Mo	540	480 (393–492)	31.46 (29.15–32.17)	57.8 (38.6–58.7)	8.8 (4.7–9.1)
4	Al_2O_3	Mo/NaF	540	698 (684–703)	32.23 (32.02–32.64)	76.4 (74.9–77.5)	17.1 (16.8–17.5)
5	Al_2O_3	MoNa/Mo	540	590 (577–601)	32.42 (32.13–32.72)	70.0 (67.2–72.7)	13.4 (12.6–14.0)
6	Al_2O_3	MoNa/Mo	600	520 (507–529)	32.55 (32.32–32.78)	65.1 (61.5–67.3)	11.0 (10.1–11.3)
7	Al_2O_3	MoNa/Mo	640	556 (525–574)	32.53 (31.79–32.77)	65.2 (63.3–69.1)	11.8 (10.8–12.7)

J_{sc} : the short-circuit current density.

2.2. 中掺方式

2010年, Güttler等[13]使用三步共蒸法在PI衬底上低温沉积CIGS吸收层,通过分别在第一步、第二步和第三步掺入Na元素与无Na的CIGS薄膜结构进行了对比(图1)[13]。

由图1中的扫描电子显微镜横截面图可以看出,在第一步和第二步掺入Na使得靠近Mo电极区域及CIGS表面区域的晶粒尺寸变得比较细小;在第三步掺入Na对CIGS薄膜结构影响较小,表面仅有少量的小晶粒,制备的电池效率最高;无Na掺杂的样品,其晶粒尺寸较大,且不分层。通过分析二次离子质谱(SIMS)图(图2)并与图1比对可知,在第一步和第二步引入的Na促使Ga元素更多地集中于CIGS与Mo的交界面,Mo附近的细小晶粒即为高Ga含量的CIGS或CuGaSe₂(CGS)。NaF参与了第三步In、Ga、Se的共蒸沉积,形成了CIGS薄膜,其表层有很薄的细小晶粒,但Ga梯度与无Na掺杂的结构相差无几。

目前普遍认为,Na在CIGS薄膜生长过程中可以阻

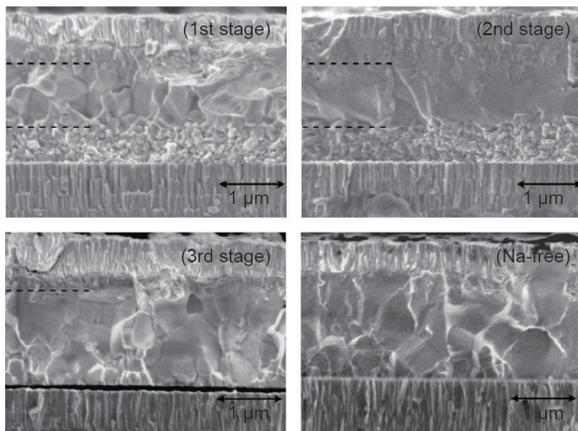


图1. Na掺杂在三步共蒸发过程中对CIGS薄膜结构的影响[13]。

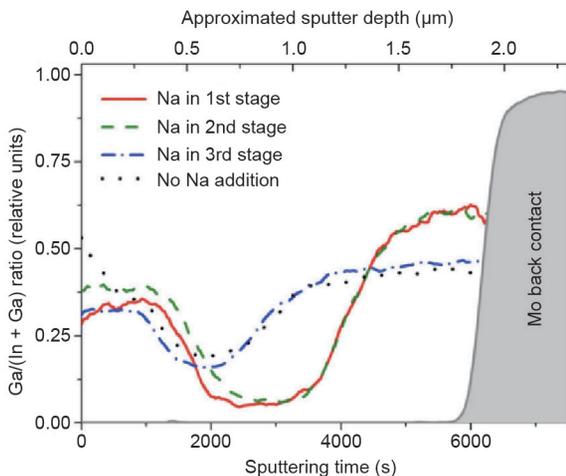


图2. Na掺杂在三步共蒸发过程中对CIGS薄膜Ga梯度的影响。

碍Ga与In之间的相互扩散,造成CIGS薄膜分层现象。Na究竟如何阻碍Ga与In之间的相互扩散呢? Brummer等[14]利用在线高温X射线衍射(HTXRD)的方法,研究了不掺Na的Cu/In/Se叠层预制层及掺Na的Cu/In/Se叠层预制层硒化制备CuInSe₂(CIS)及CIGS的相变过程。研究发现,无Na掺杂出现Cu_{2-x}Se的温度为275℃,有Na掺杂出现Cu_{2-x}Se的温度为225℃,这表明Na促进了低温下Cu_{2-x}Se的形成。根据这一现象分析,无论NaF是在第一步还是在第二步与Cu、Se共蒸形成IGS预制层,Na都促进了Cu_{2-x}Se的形成,而In₂Se₃又很容易与Cu_{2-x}Se发生反应,从而使CIS晶格优先于CuCaSe₂晶格生长;而剩余的Ga₂Se₃则在Mo/CIGS交界面上形成了高Ga含量的细小晶粒,这是造成CIGS薄膜分层的根本原因,而并不会阻止In与Ga的相互扩散。在三步共蒸发的第二步完成后,衬底上已经形成CIGS与Cu_{2-x}Se两相共存状态,NaF在参与第三步In、Ga、Se共蒸时,Na仍然促进了CIS的优先形成,Ga被排挤于薄膜边缘,因此高Ga含量的CIGS或CGS的碎小晶粒主要集中于薄膜表面。由于第三步沉积时间短,表面细小晶粒层很薄,对CIGS薄膜结构影响很小,基本接近于无Na掺杂的薄膜结构。

我们曾在含Mo的PI衬底上利用三步法共蒸制备了CIGS吸收层,分别在第一步、第二步和第三步掺入Na,由此获得的CIGS薄膜结构与图1十分相近,但NaF无论掺杂在CIGS薄膜生长的哪个阶段,薄膜的载流子浓度均提高了1~2个数量级,电阻率也下降了1~2个数量级(图3)。而对于在第三步掺入Na的样品,其电学性能改善最为突出,这是由于Na未对CIGS结晶有较大影响,而是起到了钝化晶界与表面缺陷的积极作用,因此进一步提高了薄膜的载流子浓度。

2.3. 后掺方式

制备完成的CIGS吸收层在Se环境下沉积碱金属(Na、K、Rb、Cs)进行热处理,该方法通过不改变吸收层结构来钝化晶格缺陷,对电学特性起到了积极作用,而且对掺杂量具有较高的容忍度。在碱金属PDT过程中衬底温度十分重要,我们以不同衬底温度通过NaF-PDT沉积了CIGS薄膜,薄膜表面的电学特性见图4。由图4可知,薄膜电阻率下降、载流子浓度提升,衬底温度在位于250~350℃和350~400℃两个区域时,载流子浓度达到饱和。在350~400℃时,载流子浓度增加,而电阻率下降。因此,在NaF-PDT过程中,CIGS衬底温度往往选在400℃左右。有文献报道,碱金属PDT衬底温度通常为350℃和400℃。

Chirilă等[1]在PI衬底上共蒸发制备CIGS薄膜, CIGS薄膜电池效率首次达到20.4%。通过X射线光电子能谱(XPS)分析发现, 经(NaF+KF)-PDT的CIGS吸收层表面区域的化学组成分布被改变, Ga含量明显降低, Cu基本消失。CIGS表面形成一个深度小于30 nm的Cu与Ga的耗尽区域。K的掺杂在很大程度上消除了CIGS层中的Na, 表明K离子优先于Na离子存在于薄膜中。

2.4. (NaF+KF)-PDT 对 CIGS 电池输出特性的影响

来自ZSW的研究人员通过KF-PDT使CIGS薄膜太阳能电池性能得到很大提高(表2)[2], 二极管品质因数下降了12%, 反向饱和电流 J_0 降低了约1个数量级, 电池效率提升了6.9%, V_{OC} 达到750 mV左右, FF在79%以上。

如表3 [15]所示, 与ZSW 2013年制备的电池性能相比, 其2014年新制备的电池性能的各项参数都有提高: J_{SC} 增长了4.9%, 外量子效率(EQE)在波长400~520 nm的光谱响应有显著增长[图5(a)][15]。这主要是因为(NaF+KF)-PDT改善了CIGS吸收层质量, CdS缓冲层薄膜不仅变得更薄, 而且更加致密完好, 使电池吸收了更多的短波光, 从而提高了 J_{SC} 。另外, 从SIMS图谱[图5(b)]中可见, 2014年电池的Ga梯度明显比2013年的陡峭, 带

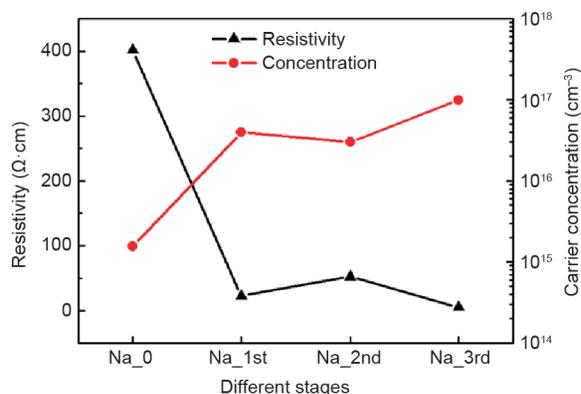


图3. Na掺杂在三步共蒸发不同过程中对CIGS薄膜电学性能的影响。

隙最小值更低。因此, 2014年电池的EQE在波长1000 nm以上的光谱响应增长明显, 这也是短路电流 J_{SC} 提高的另一个重要原因。碱金属PDT改变不了CIGS的Ga梯度, 但如此陡峭的Ga梯度并没有因晶格缺陷的增加而降低 V_{OC} 和FF, 反而因最小带隙值变小而实现 J_{SC} 增长, 由此推测PDT工艺能够钝化Ga梯度引起的结构缺陷。由表2[2]可知, 电池器件的并联电阻 R_{sh} 及反向饱和电流 J_0 明显得到改善, 表明碱金属PDT使异质结缺陷大幅度减少。

2.5. 重碱金属 Rb、Cs 对 CIGS 电池输出特性的影响

2016年7月ZSW宣布由重碱金属铷(Rb)和铯(Cs)代替K, 对CIGS电池吸收层进行PDT, 使电池效率达到22.6%, 再一次创造了新的世界纪录[2]。如图6[2]所示, 经重碱金属PDT的电池效率比未进行PDT的电池效率平均提升6.78%, 主要源于 V_{OC} 及FF的增加(无减反射膜)。经Rb-PDT的电池的平均效率比经KF-PDT的电池高2.42%, 主要原因在于电池器件的二极管品质因数的降低(图7)[2], 即电池的二极管特性得到了提高, 这表明重碱金属对电池效率的提升比K更为有效。

我们将同一批CIGS薄膜样品分成4份, 其中3份进行不同CsF掺杂量的PDT, 以CsF蒸发源的不同温度作为其掺杂量的参数, 即320°C、290°C、260°C。以最后

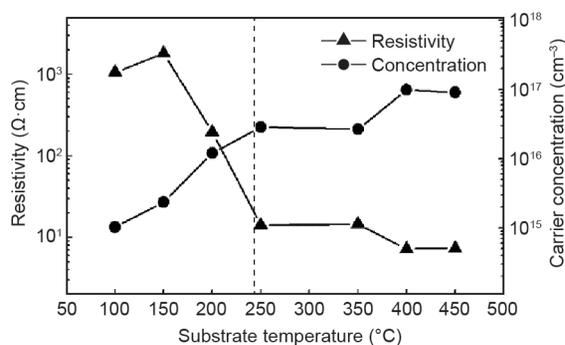


图4. 不同衬底温度下沉积NaF后薄膜的电学特性。

表2 ZSW 2014年经PDT与2011年未经PDT的CIGS电池比较[2]

Date made public	Conversion efficiency (%)	V_{OC} (mV)	J_{SC} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	CGI	GGI	R_s ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_{sh} ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	J_0 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	A	J_{PH} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
September 2014	21.7	748	36.5	79.4	0.90	0.32	0.30	1.54	2.2×10^{-11}	1.38	36.5
January 2011	20.3	740	35.4	77.5	0.88	0.34	0.07	0.76	3.8×10^{-10}	1.57	35.6

CGI: atom ratio of Cu/(Ga + In) in absorber; GGI: atom ratio of Ga/(Ga + In) in absorber; R_s : series resistance; R_{sh} : shunt resistance; J_0 : reverse saturation current density; A: diode quality factor; J_{PH} : photo-generated current density.

表3 ZSW 两个电池的比较

Date	Conversion efficiency (%)	J_{SC} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
2013	20.8	34.8
2014	21.7	36.5

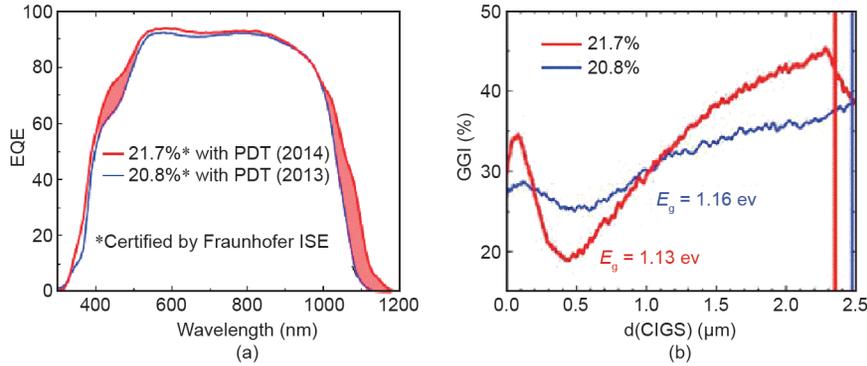


图5. (a) 两片CIGS电池的EQE的对比[15]; (b) 两片CIGS电池SIMS表征的GGI分布图。d(CIGS): CIGS溅射的近似深度; E_g : 吸收层的最小带隙。

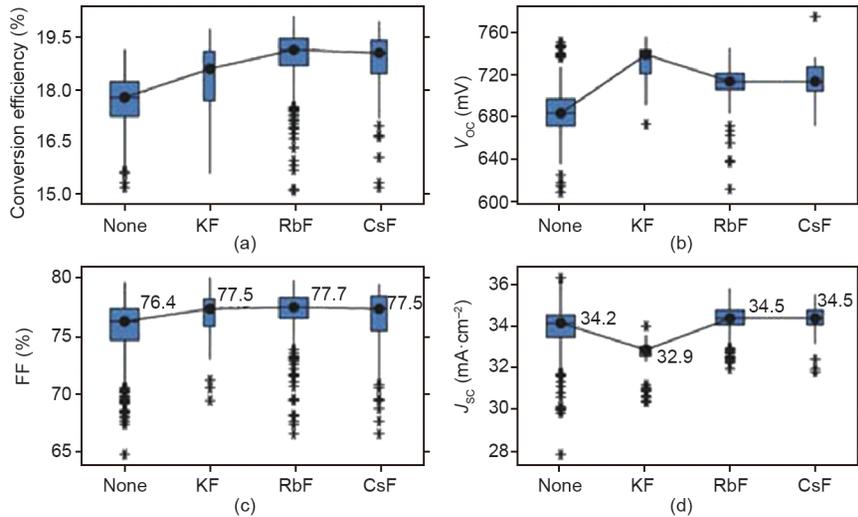


图6. 碱金属PDT前与后的CIGS电池参数统计对比[2]。(a)转换效率; (b)开路电压; (c)填充因子; (d)短路电流密度。

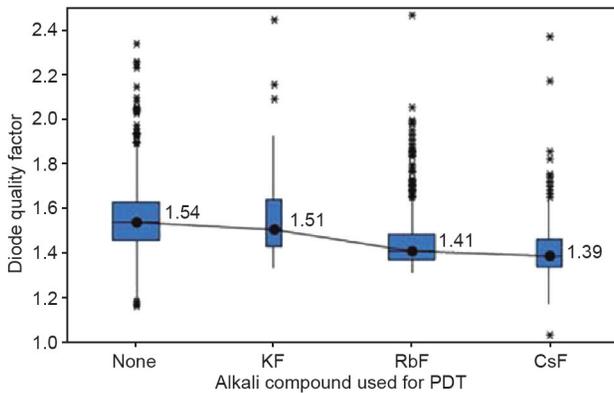


图7. 未经PDT与几种重碱金属PDT后的CIGS电池二极管品质因数对比[2]。

一份未进行PDT的样品作对照。电池其他工艺制备均为同批。表4中样品号的数字代表了蒸发源的温度, CsF0代表未进行PDT。表4显示, 经CsF-PDF的样品, 其 V_{oc} 及FF有很大的提升, 由于未对CdS厚度进行优化, J_{sc} 没有明显变化。图8表明, Cs的掺杂量对 V_{oc} 、FF及电池转换效率的提升有很大影响。

Jackson等[2]用SIMS对CsF-PDT样品(含有K、Na)进行了剖面成分分析(图9)。由图9可知, 重碱金属已经

表4 未经CsF-PDT与不同CsF掺杂量的CIGS太阳能电池光伏参数对比

Sample	Conversion efficiency (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)
CsF 320	15.78	670	30.9	76.33
CsF 290	15.44	646	32.0	74.63
CsF 260	15.19	634	32.1	74.63
CsF 0	11.43	550	32.6	63.71

The numbers in the sample names are CsF evaporation temperatures, where CsF 0 stands for “no PDT.”

取代了样品中掺杂的轻碱金属(Na和K), Cs离子优先于Na、K离子存在于薄膜中。这种由金属原子的电负性产生的离子交换机制, 以及被替换的金属原子(包括已耗尽的Cu、Ga)的去向问题, 目前还没有确切的说法。

3. 碱金属 PDT 对 CIGS 表面及器件的作用分析

3.1. 减薄缓冲层 CdS 厚度, 提升电池 J_{sc}

Adrian Chirilă等[1]使用XPS分析了经NaF-PDT和KF-PDT的CIGS样品表面的化学成分。结果显示, Na被K置换, 以及Cu和Ga缺失且形成一个深度小于30 nm的Cu、Ga耗尽区, 在CIGS原本有序的缺陷层(OVC)表

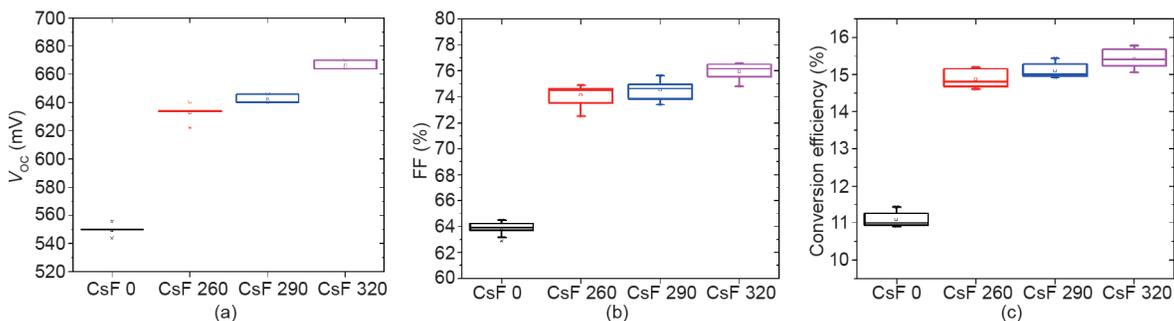


图8. CsF掺杂量对 CIGS 太阳能电池输出参数的影响。(a) 开路电压；(b) 填充因子；(c) 转换效率。

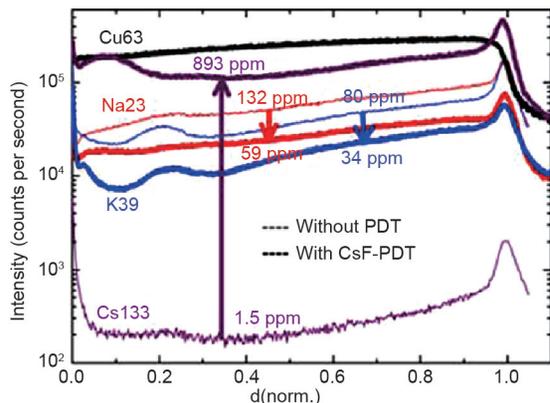


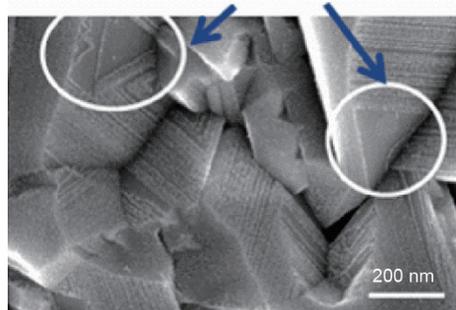
图9. SIMS分析CsF-PDT前与后吸收层内K、Na的变化。d(norm.): 归一化后的溅射深度(除以薄膜厚度)。

面增加了受主缺陷 V_{Cu}^- 的密度。在化学浴(CBD)制备缓冲层CdS薄膜过程中, II族元素镉(Cd)离子替代受主缺陷 V_{Cu}^- 转为施主缺陷 Cd_{Cu}^+ , 其密度高于未经PDT的薄膜表面, 导致表面电子反型更加强烈, 强化了CIGS表层的同质浅埋结, 因而不需要更厚的缓冲层即可实现高质量的CIGS/CdS异质结特性。另外, 经KF-PDT的样品在CdS沉积的CBD早期阶段就有很好的包覆性, 而且表面更加均匀(图10)[15], 从而使CdS薄膜变得更薄, 增加了短波光吸收, 提升了电池的 J_{sc} 。

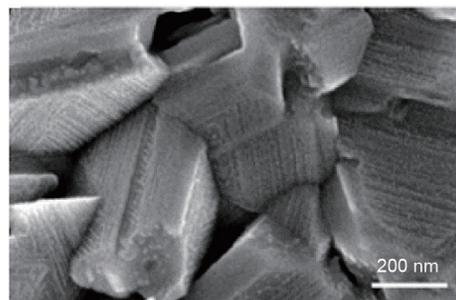
3.2. CIGS 空穴浓度得到提高

2014年, Pianezzi等[9]采用三步共蒸法在PI衬底上以低衬底温度沉积CIGS吸收层, 通过NaF-PDT、KF-PDT、(NaF+KF)-PDT三种方式掺杂碱金属, 经电容-电压(C-V)测试分析, 与未经PDT的CIGS吸收层的空穴载流子浓度进行对比(图11)。结果表明, 碱金属PDT的样品的空穴载流子浓度显著提高; NaF-PDT样品比(NaF+KF)-PDT样品的空穴载流子浓度高出半个数量级; (NaF+KF)-PDT样品比KF-PDT样品的空穴载流子浓度略高。

高效CIGS电池吸收层表面由OVC构成, 大量的浅能级受主缺陷 V_{Cu}^- 与施主缺陷 In_{Cu}^{2+} 构成中性复合缺陷对



(a)



(b)

图10. PDT样品在CdS沉积的早期阶段显示很好的包覆性[15]。(a)PDT前; (b)PDT后。

($2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+}$), 对CIGS材料的电性能几乎没有影响。NaF-PDT样品可分解大量的($2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{2+}$)。Na替代In将施主缺陷 In_{Cu}^{2+} 转为中性缺陷 Na_{Cu} , 降低了施主缺陷 In_{Cu}^{2+} 的密度, 从而等效提高受主空穴密度; Na取代In的空位(V_{In})形成受主缺陷 Na_{In}^{2-} , 形成比 Cu_{In}^{2-} 更浅的受主能级, 提高吸收层的空穴密度。Na⁺在CIGS表面催化分解 O_2 成为原子氧来替代Se空位(V_{Se}) (浅施主) 转化成 O_{Se} , 增加了CIGS表层的受主浓度。总之, Na可从多方面提高空穴载流子浓度。

3.3. 扩展 CIGS 吸收层表面带隙和降低价带

Handick等[16]采用同步加速器硬X射线光电子能谱(HAXPES)、紫外光电子能谱(UPS)、反光电子能谱(IPES), 测试了在PI衬底上沉积的CIGS薄膜吸收层

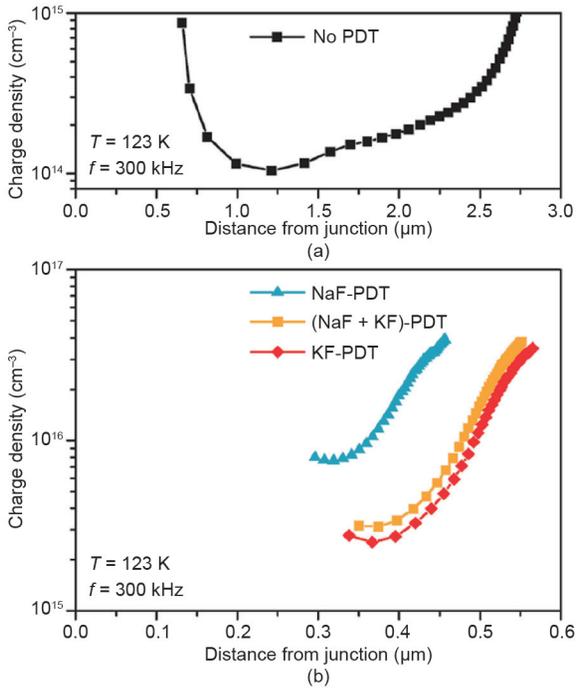


图11. C-V测得的CIGS空穴浓度分布图。(a)未经PDT的样品；(b)经NaF-PDT、(NaF+KF)-PDT、KF-PDT的样品。

表面的原子价态及带隙结构。UPS光谱 (HeI激发, 光子能量为21.22 eV) 是最具表面敏感性的, 其非弹性平均自由程 (IMFP) 大约为0.6 nm。通过使用2 keV和8 keV的激发能量, 由HAXPES测量的IMFP值分别增加了4 nm和12 nm。由此得出样品表面三个深度的价带顶 (VBM) 数值, 然后利用IPES测试和分析样品的导带底 (CBM) 数值, 最后得出NaF-PDT样品近表面带隙为1.61 eV(+0.14/-0.51 eV), 其结构如图12[16]所示; (NaF+KF)-PDT样品近表面带隙为2.52 eV(+0.14/-0.51 eV), 价带明显由里向外弯曲远离费米能级 E_F , 带隙结构如图13所示。

Handick等[16]认为能带展宽是由表面区域化学成分改变引起电学结构变化引起的。测试分析表明, (NaF+KF)-PDT的样品表面主要由K、In和Se构成, 其化合物 In_2Se_3 的带隙与厚度有关。当厚度降到2.6 μm时, 其带隙超过2.5 eV; $KInSe_2$ 的带隙为2.7 eV。目前仅从这些数据无法分辨是其中哪一种化合物, 但是它们两者都与观测到的(NaF+KF)-PDT样品表面的带隙十分相近, 可能是两种化合物都有, 但各自所占比例还无法得知。

根据图12[16]中的数据绘制NaF-PDT的CIGS/CdS异质结能带图及(NaF+KF)-PDT的CIGS/CdS异质结能带图(图13)。由于CIGS/CdS异质结的p/n转型已进入CIGS近表面区, 界面处空穴成为少数载流子, 空穴浓度决定界面复合的大小。图13表明, (NaF+KF)-PDT比NaF-

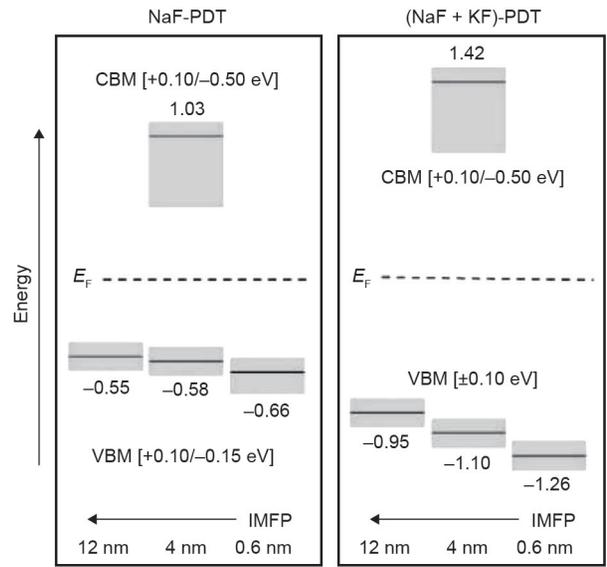


图12. NaF-PDT及(NaF+KF)-PDT的CIGS薄膜近表面能带结构示意图[16]。

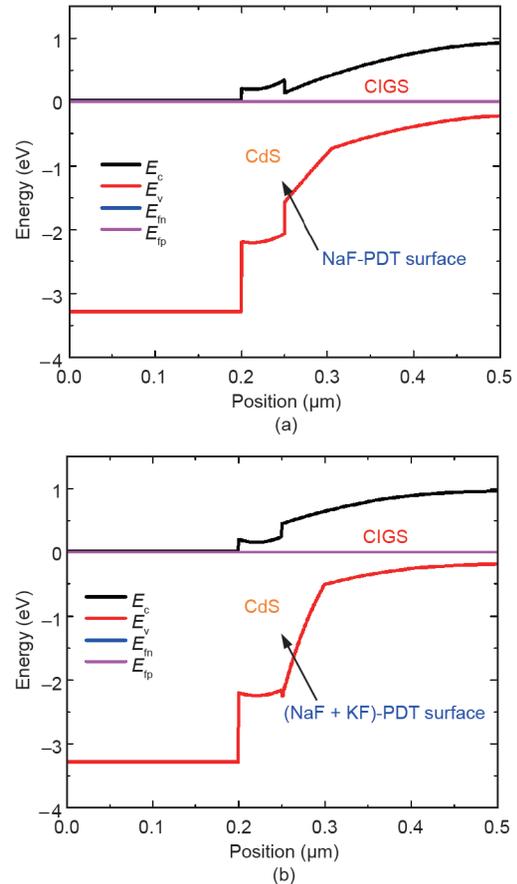


图13. 碱金属PDT的CIGS/CdS异质结能带图。(a)NaF-PDT CIGS/CdS; (b)(NaF+KF)-PDT CIGS/CdS。 E_c : 导带底; E_v : 价带顶; E_m : 电子准费米能级; E_p : 空穴准费米能级。

PDT更大幅度降低了界面处CIGS的价带顶和减少了空穴浓度, 从而进一步抑制了界面复合, 明显提升 V_{oc} 与转换效率。

4. 总结

对于半导体行业来说, 碱金属Na是影响器件稳定性和造成器件失效的重要因素, 而且它对硅片的污染也是需要严格控制的。20世纪90年代, 研究人员发现碱金属Na在不影响器件稳定性的情况下能够提高CIGS薄膜太阳能电池的效率, 这使人们重新开始认识Na对多元化合物半导体器件的作用机制。由于CIGS薄膜是四元多晶结构, 其导电机理完全不同于单质半导体(如Si和Ge)。受主与施主导电类型取决于元素失配产生的结构缺陷。碱金属元素通过离子交换机制改变其缺陷结构, 从而引起导电类型的转变。总之, 碱金属无论以哪种方式掺杂, 都能够使吸收层载流子的浓度普遍提升, 但不同的掺杂方式, 吸收层的多晶结构也不同, 同样会影响电池效率。

碱金属PDT在不改变CIGS结构的情况下可以钝化其晶格缺陷, 降低二极管品质因数及反向饱和电流, 从而改善器件性能。另外, 碱金属PDT对碱金属元素掺杂量具有较高的容忍度, 特别是在用重碱金属改善CIGS表面结构时不会引起晶格结构的改变。重碱金属较低的电负性可以改变CIGS表层的化学组成分布, 增大受主缺陷 V_{Cu}^- 密度, 促使过渡层更多的Cd离子填充受主缺陷 V_{Cu}^- , 增加施主缺陷 Cd_{Cu}^+ 密度。表面电子反型更加强烈, 强化了CIGS表层的同质浅埋结。另外, 重碱金属PDT提高了CdS的包覆性, 使得CdS薄膜变得更薄, 用于增加短波光吸收, 这是提升电池效率的重要原因之一。重碱金属PDT加宽了CIGS表面带隙, 降低了CIGS表面的价带位置, 通过减少转型一侧的空穴浓度, 进一步抑制了载流子在界面的复合, 这是提升电池 V_{OC} 与转换效率的又一重要原因。

重碱金属PDT的使用带来了CIGS薄膜太阳能电池的突破性进展, 大大缩短了薄膜太阳能电池与单晶硅太阳能电池的效能差距, 欧盟“超高效Cu(In,Ga)Se₂薄膜太阳能电池效率接近25%”的Sharc25计划表明, CIGS表面和界面特性对提高电池效率达25%有重要影响, 因此, 在不久的将来将会有更多的创新和发展。

致谢

本工作得到了“扬帆计划”引进创新创业团队项目(2014YT02N037)的资助。

Compliance with ethics guidelines

Yun Sun, Shuping Lin, Wei Li, Shiqing Cheng, Yunxiang Zhang, Yiming Liu, and Wei Liu declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Chirilă A, Reinhard P, Pianezzi F, Bloesch P, Uhl AR, Fella C, et al. Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells. *Nat Mater* 2013;12(12):1107–11.
- [2] Jackson P, Wuerz R, Hariskos D, Lotter E, Witte W, Powalla M. Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%. *Phys Status Solidi-R* 2016;10(8):583–6.
- [3] Hedström J, Ohlsen H, Bodegård M, Kylner A, Stolt L, Hariskos D, et al. ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with improved performance. In: *Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*; 1993 May 10–14; Louisville, KY, USA. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc.; 1993. p. 364–71.
- [4] Bodegård M, Stolt L, Hedström J. The influence of sodium on the grain structure of CuInSe₂ films for photovoltaic applications. In: Hill R, Palz W, Helm P, editors *Twelfth European Photovoltaic Solar Energy Conference: Proceedings of the international conference*; 1994 Apr 11–15; Amsterdam, the Netherlands. London: James & James (Science Publishers) Ltd.; 1994. p. 1743–6.
- [5] Holz J, Karg F, von Philipsborn H. The effect of substrate impurities on the electronic conductivity in CIS thin films. In: Hill R, Palz W, Helm P, editors *Twelfth European Photovoltaic Solar Energy Conference: Proceedings of the international conference*; 1994 Apr 11–15; Amsterdam, the Netherlands. London: James & James (Science Publishers) Ltd.; 1994. p. 1592–5.
- [6] Granata JE, Sites JR, Asher S, Matson RJ. Quantitative incorporation of sodium in CuInSe₂ and Cu(In,Ga)Se₂ photovoltaic devices. In: *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*; 1997 Sep 29–Oct 3; Anaheim, CA, USA. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc.; 1997. p. 387–90.
- [7] Contreras MA, Egaas B, Dippo P, Webb J, Granata J, Ramanathan K, et al. On the role of Na and modifications to Cu(In,Ga)Se₂ absorber materials using thin-MF (M = Na, K, Cs) precursor layers. In: *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*; 1997 Sep 29–Oct 3; Anaheim, CA, USA. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc.; 1997. p. 359–62.
- [8] Rudmann D, Brémaud D, Zogg H, Tiwari AN. Na incorporation into Cu(In,Ga)Se₂ for high-efficiency flexible solar cells on polymer foils. *J Appl Phys* 2005;97(8):084903.
- [9] Pianezzi F, Reinhard P, Chirilă A, Bissig B, Nishiwaki S, Buecheler S, et al. Unveiling the effects of post-deposition treatment with different alkaline elements on the electronic properties of CIGS thin film solar cells. *Phys Chem Chem Phys* 2014;16(19):8843–51.
- [10] Laemmle A, Wuerz R, Schwarz T, Cocjocar-Mirédin O, Choi PP, Powalla M. Investigation of the diffusion behavior of sodium in Cu(In,Ga)Se₂ layers. *J Appl Phys* 2014;115(15):154501.
- [11] Caballero R, Kaufmann CA, Eisenbarth T, Unold T, Klenk R, Schock HW. High efficiency low temperature grown Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells on flexible substrates using NaF precursor layers. *Prog Photovoltaics* 2011;19(5):547–51.
- [12] Salomé P, Fjällström V, Hultqvist A, Edoff M. Na doping of CIGS solar cells using low sodium-doped Mo layer. *IEEE J Photovolt* 2013;3(1):509–13.
- [13] Güttler D, Chirila A, Seyrling S, Blösch P, Buecheler S, Fontané X, et al. Influence of NaF incorporation during Cu(In,Ga)Se₂ growth on microstructure and photovoltaic performance. In: *Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*; 2010 Jun 20–25; Honolulu, HI, USA. Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc.; 2010. p. 3420–4.
- [14] Brummer A, Honkimäki V, Berwian P, Probst V, Palm J, Hock R. Formation of CuInSe₂ by the annealing of stacked elemental layers—Analysis by *in situ* high-energy powder diffraction. *Thin Solid Films* 2003;437(1–2):297–307.
- [15] Paetel S. Roadmap CIGS towards 25% efficiency [presentation]. In: *7th International Workshop on CIGS Solar Cell Technology*; 2016 Jun 23; Munich, Germany; 2016.
- [16] Handick E, Reinhard P, Alsmeyer JH, Köhler L, Pianezzi F, Krause S, et al. Potassium postdeposition treatment-induced band gap widening at Cu(In,Ga)Se₂ surfaces—Reason for performance leap? *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7(49):27414–20.