

铜铟镓硒薄膜太阳能电池研究进展和挑战

陶加华¹, 褚君浩^{1,2*}

1. 华东师范大学 纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心, 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 00241;
2. 中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要: 铜铟镓硒(Cu(In,Ga)Se₂, CIGS)太阳能电池产业化受到全世界广泛关注。作为高转换效率薄膜电池,其效率可与晶硅电池相比,目前最高效率达到 23.35%。对于小面积实验室电池而言,研究重点是精确控制吸收层的化学计量比和效率;对于工业化生产而言,除化学计量比和效率外,成本、重现性、产出和工艺兼容性在商业化生产中至关重要。重点介绍了不同制备工艺、吸收层组分梯度调控、碱金属后沉积处理、宽带隙无镉缓冲层、透明导电层和柔性衬底等研究进展。从 CIGS 电池的效率来看,将实验室创纪录的高效电池技术转移到平均工业生产水平带来显而易见的挑战。

关键词: 铜铟镓硒(Cu(In,Ga)Se₂, CIGS)太阳能电池; 组分梯度; 碱金属; 无镉缓冲层; 产业化; 叠层
中图分类号: TM914.4 文献标识码: A

Research progress and challenges of copper indium gallium selenide thin film solar cells

TAO Jia-Hua¹, CHU Jun-Hao^{1,2*}

1. Nanophotonics and Advanced Instrument Engineering Research Center, Ministry of Education, Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200241, China;
2. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200083, China)

Abstract: The industrialization of copper indium gallium selenide (Cu(In,Ga)Se₂, CIGS) solar cells has attracted worldwide attention. As a thin film solar cell with high conversion efficiency, its efficiency can be compared with that of crystalline silicon solar cell, and the highest efficiency reaches 23.35% at present. For small-area laboratory solar cells, the main research focus is to accurately control the stoichiometric ratio and efficiency of absorption layer. For industrial production, besides stoichiometric ratio and efficiency, cost, reproducibility, output and process compatibility are very important in commercial production. The research progress of different preparation processes, gradient control of absorption layer composition, post-deposition treatment of alkali metal, wide band gap cadmium-free buffer layer, transparent conductive layer and flexible substrate were reviewed. From the perspective of the efficiency of CIGS solar cells, the transfer of record-breaking high-efficiency solar cell technology in the laboratory to the average industrial production level brings obvious challenges.

Key words: copper indium gallium selenide (Cu(In,Ga)Se₂, CIGS) solar cell, component gradient, alkali metal, cd-free buffer layer, industrialization, tandem

PACS: 68. 55. -a, 81. 15. Cd, 84. 60. Jt

引言

由于硅无毒、稳定和原材料储量丰富,其是最

早用于制造太阳能电池的材料。在组件生产中,机械强度、厚和刚性单晶硅晶圆(180 μm)作为吸收层,约 50% 的电池生产成本由晶圆成本决定^[1]。目前 N

收稿日期: 2021-05-11, 修回日期: 2022-01-10

Received date: 2021-05-11, Revised date: 2022-01-10

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(61704057), 上海市自然科学基金项目(20ZR1417400)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (61704057), and Natural Science Foundation of Shanghai (20ZR1417400)

作者简介(Biography): 陶加华(1984-), 男, 安徽安庆人, 副教授, 博士生导师, 主要从事新型太阳能电池研究. E-mail: jhtao@phy.ecnu.edu.cn

* 通讯作者(Corresponding author): E-mail: jhchu@mail.sitp.ac.cn

型单晶硅太阳能电池的世界最高效率由日本 Kaneka 公司保持,为小面积(72 cm^2)26.7%,组件($13\ 177 \text{ cm}^2$)经 AIST 认证为 24.4%^[2];哈梅林太阳能研究所和汉诺威莱布尼茨大学在一块经过特殊处理的叉指 P 型单晶硅片背面使用了多晶硅脱氧-多晶硅氧化物-触点工艺,实验室电池转换效率达到 26.1%^[3]。而对于 CIGS 技术,组件效率达到 19.2%,由日本 Solar Frontier 创造并保持^[4],远远低于晶硅组件的效率。在商业应用中,硅组件约占 92%,薄膜组件占 8%,而其中 CIGS 组件仅占 2%~3%^[5]。目前,光伏市场主要由传统晶体硅太阳能电池组成,实验室最高效率已经非常接近其理论最高值,进一步提高效率从而降低成本变得越来越难;而且,目前硅电池组件存在易碎、易产生隐形裂纹、重量大、携带不便、抗震能力差等潜在缺点。

无机半导体薄膜太阳能电池^[4-10],使用极薄(约几个微米)的薄膜作为吸收层,不仅能有效克服上述缺点,而且大大节省了原料使用成本。比如,CIGS 薄膜可以直接沉积在各种基材上,衬底材料除可以使用廉价的苏打-石灰玻璃衬底外,也可以使用其他柔性金属衬底,如不锈钢箔、金属钛箔、铝箔、铜带、铝箔和聚酰亚胺等,这比生长和切片硅所需的能量更低。据美国能源总署研究,以 30 年寿命的太阳能装置为例,晶硅太阳能电池的回收期间为 2~4 年,而薄膜太阳能电池为 1~2 年。换言之,每一个太阳能发电系统,可享有 26~29 年真正无污染的时间段,而采用 CIGS 太阳能电池是最佳选择。接下来介绍

CIGS 太阳能电池研究进展。

铜铟硒(CIS)是一种三元化合物吸光半导体材料,属于 I-III-VI₂族,晶体结构为四方黄铜矿结构^[11]。1953 年,Hahn 等首次合成了带隙为 1.04 eV 的 CIS 材料^[12]。然后,单晶 CIS 基太阳能电池转换效率为 12%^[13]。1976 年,在过量硒蒸气气氛下蒸发 CIS 粉末,制作了第一个转换效率为 4%~5%的多晶 CIS 薄膜太阳能电池^[14]。几年后,波音公司采用共蒸发技术,制备出转换效率为 11.2%的 CIS 薄膜太阳能电池^[15]。大约在同一时间,Kazmerski 和 Sanborn 报道了转换效率为 3.6%的铜铟硫(CuInS_2)同质结太阳能电池^[16]。1981 年,Mickelsen 等采用各个元素的共蒸发制备出转换效率为 9.4%的 CIS 太阳能电池,开始受到广泛关注^[17]。从那时起,取得一些突破性的技术,即 S、Ga 和 Na 掺杂、以薄硫化镉薄膜取代厚硫化镉窗口层,然后生长本征和掺杂氧化锌等,实现电池性能的提升。2019 年,日本 Solar Frontier 公司采用无镉 CIS 太阳能电池,效率达到 23.35%(面积 1 cm^2),是目前全球转换率最高的 CIGS 太阳能电池^[18]。CIGS 太阳能电池的发展历史如图 1 所示^[19],主要可分为以下几个阶段:在 1988~1992 年,Boeing 公司采用共蒸发工艺研制的 CIGS 电池取得领先水平;NREL 采用三步蒸发工艺在此后十几年里保持着世界领先水平;在接下来的时间,由 ZSW 与 Solar Frontier 保持最高纪录。

图 2 是 Solar Frontier 采用无 Cd 缓冲层的 CIGS 太阳能电池及组件组件的典型结构^[20]。CIGS 太阳电

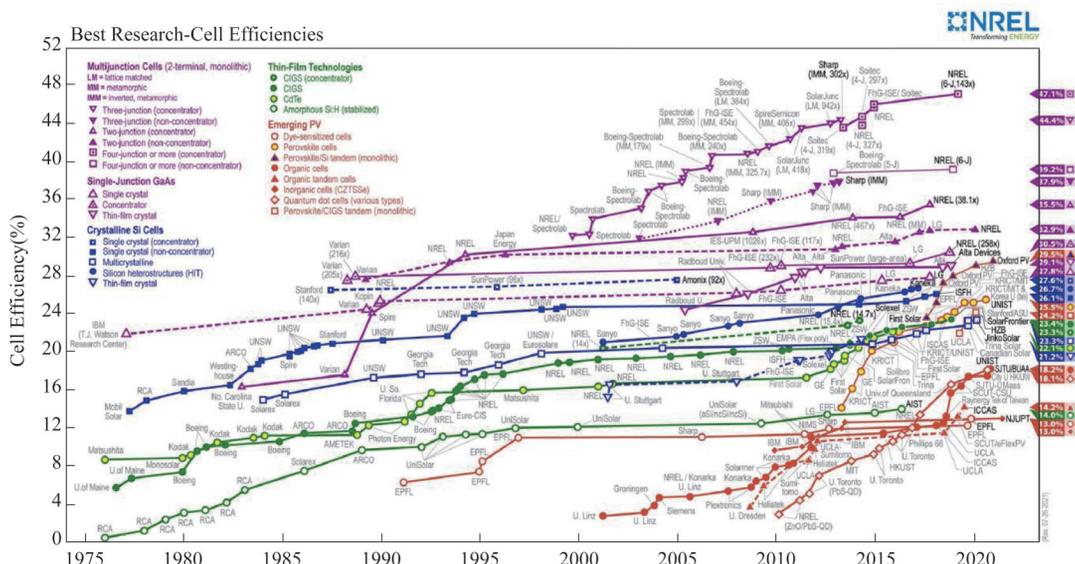


图 1 CIGS 太阳能电池实验室最高认证效率图^[19]

Fig. 1 Best laboratory certified efficiencies for CIGS solar cells^[19]

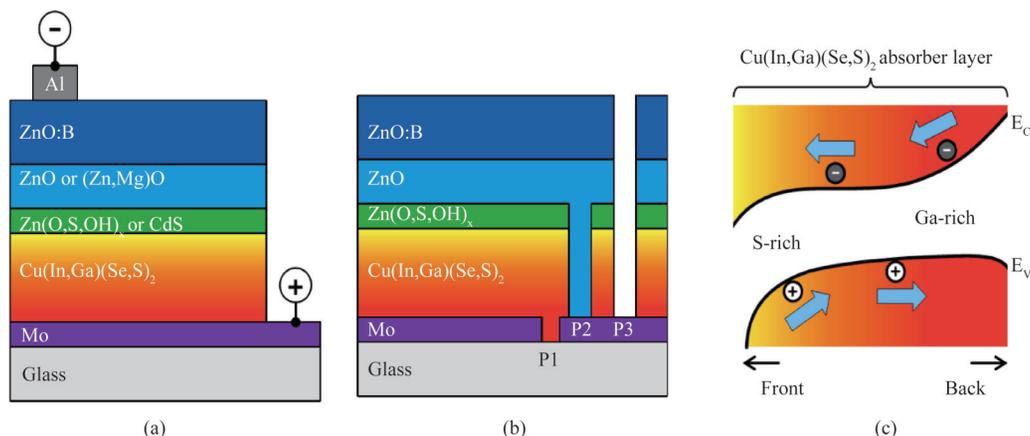


图2 (a-b) CIGS 太阳能电池结构和组件组件结构示意图, (c) CIGS 吸收层中典型剖面能带示意图。前部和后部分别对应于缓冲层/CIGS 和 CIGS/Mo 界面^[20]

Fig. 2 (a, b) Schematics of the device structure of the small-area cell and the monolithically-connected module structure, respectively. (c) Schematics of the typical band profile in the CIGS absorber layer. E_c and E_v represent the energetic positions of the conduction band minimum and the valence band maximum, respectively. Front and back correspond to the buffer/CIGS and the CIGS/Mo interfaces, respectively^[20]

池器件的第一层为底电极 Mo 层, 然后往上依次是 CIGS 吸收层、CdS 缓冲层 (或其他无镉材料)、i-ZnO 和 Al-ZnO 窗口层、MgF₂ 减反射层及顶电极 Ni-Al 等七层薄膜材料。CIGS 薄膜作为吸收层是 CIGS 太阳能电池的关键材料, 但是由于四种元素组成, 对元素配比敏感, 由于多元晶格结构、多层界面结构、缺陷及杂质等增加了制备技术的难度。薄膜太阳能电池生产对设备的精度和稳定性要求较高, 且设备复杂昂贵, 尤其是关键设备, 更是高达上千万美元, 长期以来一直被欧洲、美国和日本的企业垄断, 国内产业化瓶颈较为明显, 其大规模工业化生产制备技术仍有待突破。

CIGS 太阳能电池的工作原理如下: n 型 CdS 缓冲层 ($E_g \sim 2.4$ eV) 透过小于 2.4 eV 的光子到吸收层, 从而在吸收层中产生电子-空穴对。然而, 高能光子 (≥ 2.4 eV) 被 CdS 薄膜吸收, 对光电流没有贡献。这就是异质结的“窗口效应”。如果 CdS 和 i-ZnO 很薄, 会有部分高能光子穿过这些薄膜进入到 CIGS 吸收层中, 在 CIGS 太阳能电池起到窗口作用。由于 p-n 结界面 (在 CIGS/CdS 之间) 贯穿内置电场中, 扩散长度区域内的电子从 p 型吸收层漂移到 n 型缓冲层, 并被 n 型电极收集。同样地, 空穴从 n 型层漂移到 p 型层, 并被 p 型电极收集。通过调节 Ga 梯度 (靠近 Mo 背电极) 在 CIGS 层中产生的背表电场是一种额外的机制, 它将电子漂移向 p-n 结处, 最终由 n 型电极收集。背表电场降低了电池器件背面的少数载流子复合。

对于高效率 CIGS 太阳能电池而言, 磁控溅射技术是用于制备 Mo、i-ZnO 和 TCO 等薄膜。真空和非真空 (化学浴沉积, CBD) 工艺方法分别用于沉积 CIGS 吸收层和 CdS 缓冲层。p 型 CIGS 吸收层是由浅缺陷铜空位 (V_{Cu}) 决定的^[21]。基于 CIGS 太阳能电池的制造始于 Mo 背电极包覆在玻璃或柔性衬底上沉积。最常见, 对于 Mo 背电极, 采用两步直流磁控溅射沉积^[22]。Mo 薄膜也起到反射层的作用, 并将未使用的光反射回吸收层。当使用 Mo-Cu 合金作为背电极时, 可以显著地改善反射效果。在 CIS 晶体结构中, Ga 取代 CIS 中部分 In 后使 CIGS 带隙从 1.04 eV 开始增加^[23]。CIGS 带隙可以通过 Ga 代替 In 来调整以匹配太阳光谱。如果所有 In 都被 Ga 取代后 CuInSe₂ 带隙增加到约 1.7 eV^[24]。与基于 CIS 太阳能电池相比, CIGS 太阳能电池的优点是: (i) 可以通过改变 Ga/In 比来调整光学带隙, 以匹配太阳光谱^[25]; (ii) 由于 Ga 的加入, 开路电压 (V_{oc}) 得以改善, 由于 $V_{oc} \sim E_g/2$; (iii) 单相 CIGS 薄膜比单相 CIS 薄膜更容易制造^[25]。1 μm 厚度的 CIGS 薄膜即可吸收大部分的太阳光, 2.0~2.5 μm 厚度的薄膜已经足够, 因此可以减少原材料的使用。

采用各种沉积技术, CIGS 薄膜可以沉积在刚性或柔性基底上。因此 CIGS 太阳能电池除了在陆地上应用外, 还可用于空间应用由于其具有很高的抗辐射能力。目前 CIGS 太阳能电池商业化应用还有一些限制。在连续化生产过程中, 成分均匀性是一个限制, 从而在线监测是至关重要。另一个限制是 CIGS

太阳能电池的大规模制造,多源共蒸发和后硒化设备的标准化。实验室小面积电池(23.35%)和商用组件(19.2%)之间存在很大的效率差异^[18]。在大批量生产中,铜供应可能会出现,成本可能会急剧上升。需要注意的是,生产1 GW 光伏组件需要31吨铜^[26]。本文分析梯度带隙和Na离子分布在CIGS吸收层中的有益作用。重点介绍了碱金属后沉积处理、CIGS组分梯度、无Cd缓冲层、透明导电层和柔性衬底等的主要研究进展。讨论了柔性太阳能电池的相关问题、影响电池效率的因素以及提高电池效率的建议。简要介绍了CIGS太阳能电池的研发现状、生产中存在的问题、克服这些问题的策略以及未来的发展前景。

1 CIGS薄膜制备方法

CIGS薄膜在450–600 °C之间生长,以获得高质量的吸收层。尽管沉积方法种类繁多,但在实验室小面积和大规模生产中占主导地位的方法很少。这些沉积方法可分为三大类,即(a)共蒸发,(b)磁控溅射金属预制层后硒化/硫化,(c)非真空沉积技术。表1列出制备CIGS薄膜的各种生长方法及其优缺点^[27]。对于实验室和大规模生产,不同沉积技术的选择标准可能不同。对于实验室小面积电池,重点是精确控制CIGS薄膜成分和电池效率。对于工业生产来说,除了效率之外,低成本、重现性、高产出和工艺兼容度都是非常重要。我们接下来重点介绍下共蒸发和磁控溅射金属预制层后硒化工艺。

多元共蒸发法是沉积CIGS薄膜使用最广泛也是最成功的方法,用这种方法成功地制备了高效率CIGS太阳能电池^[28–32]。Cu、In、Ga和Se蒸发源提供成膜时需要的四种元素。原子吸收谱和x射线荧光等技术分别用来实时在线监测蒸发源的蒸发速率及薄膜成分等,对薄膜生长进行精确控制。高效CIGS太阳能电池的吸收层沉积时生长温度高于530 °C,最终沉积的薄膜稍微贫Cu, Ga/(In+Ga)的比值接近0.3。沉积过程中In/Ga蒸发流量的比值对CIGS薄膜生长动力学影响不大,而Cu蒸发速率的变化强烈影响薄膜的生长机制。根据Cu的蒸发过程,共蒸发工艺可分为“一步法”^[28]、“两步法”^[31]和“三步法”^[32]。因为Cu在薄膜中的扩散速度足够快,所以无论采用哪种工艺,在薄膜的厚度中,Cu基本呈均匀分布。相反In、Ga的扩散较慢,In/Ga流量的变化会使薄膜中III族元素存在梯度分布。在三种方法中,Se的蒸发总是过量的,以避免薄膜缺Se。过量的Se并不化合到吸收层中,而是在薄膜表面再次挥发掉。

一步法就是在沉积过程中,保持Cu、In、Ga、Se四蒸发源的流量不变,沉积过程中衬底温度和蒸发源流量变化见图3(a)^[28]。这种工艺控制相对简单,适合大面积生产。不足之处是所制备的薄膜晶粒尺寸小且不形成梯度带隙。两步法工艺又叫双层工艺。两步法工艺的衬底温度和蒸发源流量变化曲线如图3(b)。首先在衬底温度400~450 °C时,沉积第一层富Cu(Cu/In+Ga > 1)的预制层薄膜,薄膜具有小的晶粒尺寸和低的电阻率。第二层预制层薄

表1 用于制备CIGS薄膜的各种沉积方法及其优缺点

Table 1 List of various growth methods used for the preparation of CIGS films, and their advantages and disadvantages

方法	优点	缺点
共蒸发	对于实验室小电池是一种良好的制备技术	同时控制不同蒸发源是困难和化学计量变化大,重现性低和面积均匀性差
磁控溅射	较好地控制沉积速度和获得较好结晶性,有利于工业化生产	运行成本较高,容易产生多相,带隙梯度调控困难
电沉积	低成本、室温沉积	工艺优化困难
丝网印刷术	材料损耗低,堆积密度大,高产能	在喷涂过程中原材料损耗大
旋涂法	实验室制备薄膜均匀性,设备成本低,操作方便	大面积不均匀,卷对卷工艺不兼容
刮涂法	材料浪费少,卷对卷工艺兼容,更好的化学计量控制	溶剂蒸发速度慢,容易堆积
分子束外延	超高真空沉积造成污染最小,该方法有利于基础研究,如缺陷和相分离研究	不适合工业化生产,大面积沉积尚未报道,高效率尚未报道
气相外延生长	对基础研究有用,生长速度比分子束外延快	不适合工业化生产,大面积器件未报道,工业化生产不兼容
电子束沉积	良好的化学计量比和高纯相薄膜	大面积沉积未见报道,工业生产不兼容
脉冲激光沉积	靶材组分可以直接转移到薄膜上,可产良率的化学计量,可以避免CuSe二元相	不适合大面积应用,大面积薄膜尚未见报道
喷墨印刷	简化了工艺生产步骤,卷对卷技术兼容	低转换效率

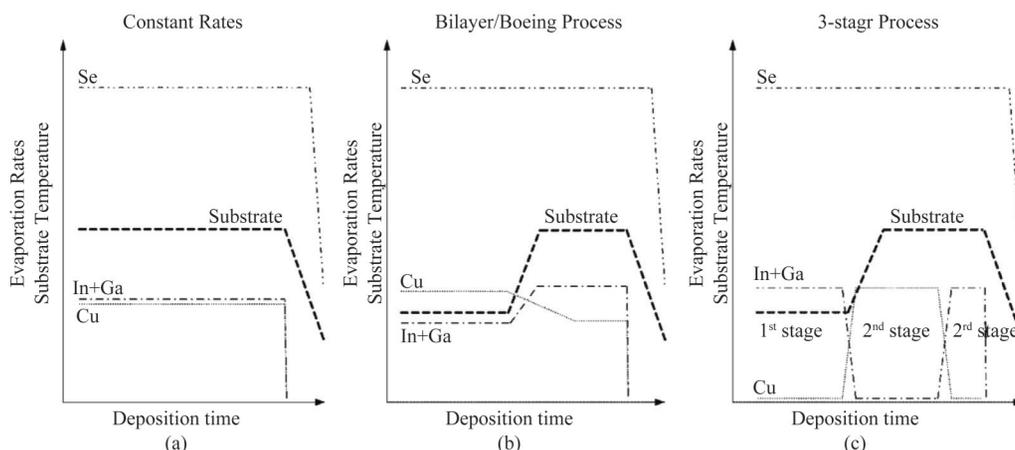


图3 不同共蒸发工艺制备CIGS薄膜的示意图 (a)一步法, (b)两步法, 其中第一层在较低衬底温度下沉积, 第二层在较高衬底温度下沉积, (c)三步共蒸发工艺, 其中铟和镓在第一和第三阶段沉积, 而铜在第二阶段沉积. 引自文献[33]

Fig. 3 Schematic illustration of different co-evaporation processes: (a) single stage process, (b) bilayer or Boeing process in which the first layer was deposited at lower substrate temperature, and the second layer was deposited at a higher substrate temperature, (c) three stage process in which In and Ga are deposited in the first and third stage, whereas Cu was deposited in the second stage (after Ref. [33])

膜是在高衬底温度 $500\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下沉积的贫 Cu 的 CIGS 薄膜, 这层薄膜具有大的晶粒尺寸和高的电阻率。两步法工艺最终制备的薄膜是贫 Cu 的。与一步法比较, 双层工艺能得到更大的晶粒尺寸。Klenk 等人^[29]认为液相辅助再结晶是得到大晶粒的原因: 只要薄膜的成分富 Cu, CIGS 薄膜表面就被 Cu_xSe 覆盖, 在温度高于 $523\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, Cu_xSe 以液相的形式存在, 这种液相存在下的晶粒生长将增大组成原子的迁移率, 最终获得大晶粒尺寸的薄膜。三步法工艺如图 3(c)^[32]: 第一步, 在衬底温度 $250\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时共蒸发 90% 的 In、Ga 和 Se 元素形成 $(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{Se}_3$ 预制层, $\text{Se}/(\text{In}+\text{Ga})$ 流量比大于 3; 第二步在衬底温度为 $550\sim 580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时蒸发 Cu、Se, 直到薄膜稍微富 Cu 时结束第二步; 第三步, 保持第二步的衬底温度, 在稍微富 Cu 的薄膜上共蒸发剩余 10% 的 In、Ga、Se, 在薄膜表面形成富 In 的薄层, 并最终得到接近化学计量的 $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ 薄膜。三步法工艺是目前制备高效率 CIGS 太阳能电池最有效的工艺, 所制备的薄膜表面光滑、晶粒致密、尺寸大且存在 Ga 的双梯度分布。

1.2 磁控溅射金属预制层后硒化法

图 4 展示了 Solar Frontier 标准 CIGS 吸收层的磁控溅射后硒化制造工艺。在覆有 Mo 电极的玻璃上磁控溅射沉积 Cu-In-Ga 金属预制层, 硒化处理得到 p 型 CIGS 吸收层。硒化工艺是金属预制层形成 CIGS 薄膜的晶体生长过程。由于薄膜的形貌、晶粒

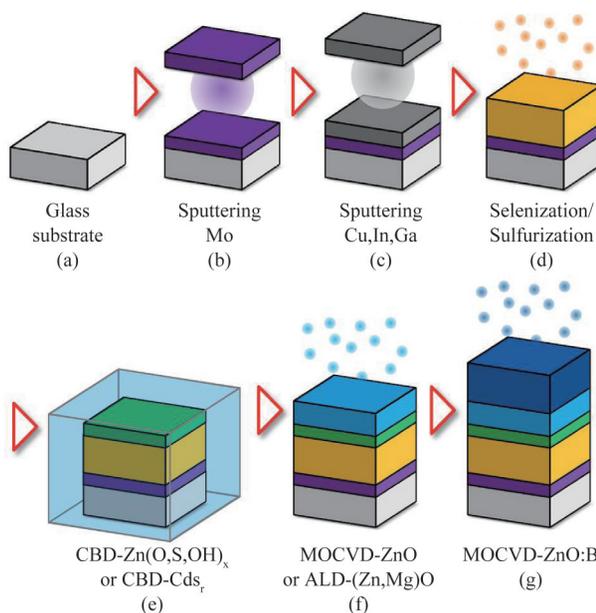


图 4 Solar Frontier CIGS 太阳能电池吸收层的标准制造工艺^[20]

Fig. 4 Fabrication process of Solar Frontier's baseline CIGS solar cell^[20]

大小、组分和结晶度几乎都是在这一步中决定的, 因此精确控制温度、气压、保温时间和气体浓度等工艺参数对于获得具有理想的薄膜至关重要。因此, 研究预制层到 CIGS 薄膜的晶体生长机理具有重要意义。例如, 采用在线 x 射线衍射进行研究硒化过程。由金属合金 In、Cu-In 和 Cu-Ga 组成的预制层首先在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右硒化, 形成 In-Se, 然后在~

300 °C形成 CIGS。CIGS 薄膜的峰位移动对应于其组分的变化,这是由于 Ga 进入到 CuInSe_2 而发生的变化。

通过考察薄膜的结构和不同温度下的组分,可以揭示薄膜的生长途径。其中最重要的两点是,晶体生长过程中存在着大量的参数和自由度,所采用的退火炉的独特性对晶体生长有很大的影响。因此,必须研究晶体生长途径,并开发一个独特的退火工艺,以获得高质量 CIGS 薄膜。后硒化工艺的优点是易于精确控制薄膜中各元素的化学计量比、膜的厚度和成分的均匀分布,已经成为目前产业化的首选工艺。与蒸发工艺相比,后硒化工艺中, Ga 的含量及分布不容易控制,很难形成双梯度结构。因此有时在后硒化工艺中加入一步硫化工艺,掺入部分 S 原子替代 Se 原子,在 CIGS 薄膜表面形成一层宽带隙的 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2$ 。这样可以降低电池器件的界面复合,提高电池器件的 V_{oc} 。

2 CIGS 吸收层组分梯度分布

在高效率 CIGS 太阳能电池中,吸收层需要低 Ga 含量 $[\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) \sim 0.26]$ 和 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 比在 0.88~0.92 之间变化^[34-35]。当 Ga 比约为 0.3 时, CIGS 吸收层中的体缺陷最小。当 Ga 含量高于 0.3 时,薄膜中的缺陷数量剧增^[36]。在 CIGS 薄膜中含不同硫的情况下,当 $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})$ 比 > 0.61 , 电池填充因子 (FF) 大大降低由于增加串联电阻^[37]。为了进一步提高 CIGS 太阳能电池效率,优化 CIGS 吸收层的组分分布以提高电池 V_{oc} , 优化器件结构和提高载流子的收集效率。常用的共蒸发三步法生长中各个环节的生长温度和元素配比,继续提高晶体质量和在空间上实现对能带的调控。图 5(a) 给出了 CIGS 中几种不同的能带梯度分布示意图,导带的空间分布可以通过调节 In/Ga 比在空间的分布来实现^[20]。利用图 5(a) 中, V 字形的双梯度能带结构一度被认为是一种更理想的方案,在这种结构中,电子的势能从背电极 (Mo 最右边) 起往左逐渐减低,然后在表面附近又再升高 (靠近缓冲层)^[20,44], 目前日本 Solar Frontier 公司采用该方案。这样的设计一方面可以提高电子的收集效率,另一方面可以提高 V_{oc} , 不过该方案的缺点是材料对长波光子的吸收不够充分。由于势能的空间调制是由 Ga/In 的比例来决定的,而且势能最低点的位路离表面的深度对于电荷收集效率非常关键,所以为了实现理想的能带分布,必须在纳米尺度上精确地控制 Ga/In 的空间分布。通过 Ga、In 源

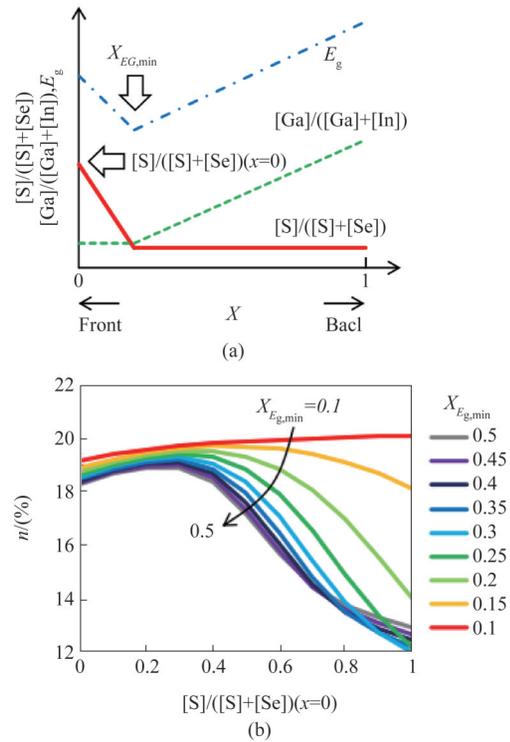


图 5 (a) CIGS 吸收层成分和带隙分布示意图,以解释器件模拟的条件,(b)不同表面 $[\text{S}]/([\text{S}]+\text{[Se]})$ 成分和带隙最小位置的器件模拟结果 ($x_{E_{g,\min}}$). 引自文献[20]

Fig. 5 (a) Schematics of the profiles of composition and bandgap in the CIGS absorber layer to explain the condition of the device simulation. (b) Device simulation results with varying surface $[\text{S}]/([\text{S}]+\text{[Se]})$ composition and position of the bandgap minimum ($x_{E_{g,\min}}$) (after Ref. [20])

束流的调控,衬底温度控制的扩散过程等对 Ga/In 比例控制的实验方案,来获得对电子的高效率收集。为了高效率地收集电荷,必须确保光生载流子具有长的寿命,而 CIGS 多晶薄膜的晶粒一般为 1~2 μm ,存在大量的晶界,因此必须考虑和深入研究包括晶界的表面势垒,晶界的化学构成等性质。

图 5(b) 显示了具有变化的表面 S 组成 $[\text{S}]/([\text{S}]+\text{[Se]})$ 和 $x_{E_{g,\min}}$ 的 CIGS 太阳能电池效率的仿真结果^[38]。GGI 配置组分保持不变。结果表明,当带隙最小位置非常浅时 ($x_{E_{g,\min}} = 0.1$),效率随着表面 S 成分的增加而提高。当 $x_{E_{g,\min}}$ 约为 0.2~0.3 时,效率在某个表面 S 组分下达到最大值。当 $x_{E_{g,\min}}$ 太深时,较高的表面 S 成分会导致性能显著下降。这可能是由于异质结能带不匹配,其中 $x_{E_{g,\min}}$ 到空间电荷区域 (SCR) 之外。在该情况下,通过调整整个 SAS 工艺以使 $x_{E_{g,\min}}$ 保持在 0.2 左右或更浅,从而获得具有实质性表面 S 成分的高效率。在此, CIGS 膜的组成成

廓通过辉光放电光发射光谱法测量。绘制的所有器件都具有几乎相同的GGI轮廓,但表面S组成不同。由于抑制了SCR中的 J_{02} 复合,较高的表面S成分明显提高了器件性能。如上所见,为了获得表面S的益处,需要对带轮廓的精确控制。因此,了解和优化整个SAS流程至关重要。进一步改进SAS工艺,以追求更高效率的更好CIGS薄膜。

3 碱金属的作用和掺入方式

二十多年前,人们发现以钠钙玻璃为衬底的CIGS太阳能电池的性能远优于其他衬底。研究表明,这是由于玻璃衬底中的Na进入CIGS薄膜中起到优化的作用^[39-48]。只要Na在CIGS薄膜中占0.01%~0.1%的原子比例,就能明显提高太阳能电池的效率。在CIGS吸收层中加入Na可以改善器件性能,Na掺入改善了吸收层的结构和电子性能。较低浓度Na掺入后有益效果如图7-8所示:(i)约0.1%的Na原子掺入到CIGS膜中(其空穴浓度高达 10^{20} cm^{-3}),与硒元素结合形成 NaSe_x ,因此硒被包含在薄膜中,防止 V_{sc} 施主缺陷的形成;(ii)Na掺入改善了电池的 V_{oc} 、FF、效率和薄膜结晶形态(如改善了(112)晶面取向),通过产生 Na_{in} 受主缺陷以提高空穴浓度和电导率,并且钝化了晶界。此外,Na掺入通过形成 Na_{cu} 缺陷钝化了浅反型施主缺陷 In_{cu} ,并降低了电荷补偿作用。补偿 V_{sc} 施主缺陷数量的减少也是含Na的CIGS薄膜导电性提高的原因;(iii)Na扩散到CIGS晶粒内钝化位于晶界处的非辐射中心;(iv)贫铜CIGS表面以减少界面复合。Na掺入将吸引硫化物材料表面的氧,并诱导形成氧化铜和氧化镓,因此铜被埋在表面氧化物层下面。也就是说,Na掺入

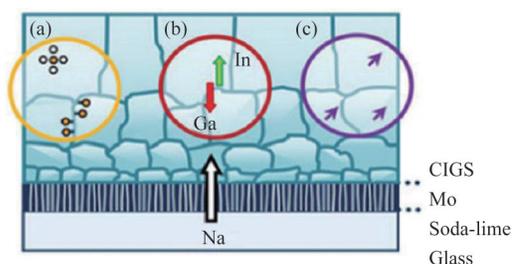


图7 将Na掺入CIGS薄膜后,观察到的变化(a)载流子密度增强、晶界钝化,(b)Ga偏析,(c)晶体取向发生变化。引自文献[45]

Fig. 7 After Na incorporation into the CIGS film, the following changes were observed: (a) enhanced carrier density and grain boundary passivation, (b) gallium segregation, and (c) changes in crystallographic orientation (after Ref. [45])

产生贫铜CIGS表面,减少界面复合;(v)Na掺入降低了 $\text{Ga}/([\text{Ga}+\text{In}])$ 向CIGS薄膜中心的比率,并有助于CIGS薄膜的带隙梯度调节。

表2 不同碱金属组合对CIGS太阳能电池的光伏参数的影响
Table 2 The influence of different alkali metal combinations on the photovoltaic parameters of CIGS solar cells

NaF PDT/ min	KF PDT/ min	GGI	CGI	Eff. / (%)	V_{oc} / mV	J_{sc} (mA/cm^2)	FF/ (%)
0	0	0.34	0.79	12.0	541	34.9	63.6
20	0	0.35	0.82	13.2	624	34.5	61.5
20	5	0.35	0.79	17.5	673	34.7	74.9
20	20	0.36	0.80	18.5	695	35.0	76.0

图9显示了K与Na离子的影响取决衬底温度对其在CIGS薄膜内部(GIs)、晶界边界(GBs)和界面的分布。表2显示了不同碱金属组合对CIGS太阳能电池的光伏参数的影响变化规律。采用了不同方法将Na掺入CIGS薄膜中。以元素Na或化合物形式,如 NaF ^[48-49]、 Na_2S ^[50]或 Na_2Se ^[51]层。然而,标准方法是使用钠钙玻璃基板作为钠源。其他方法:(i)CIGS沉积前蒸发10 nm NaF;(ii)CIGS沉积过程中共蒸发Na化合物;(iii)CIGS沉积后蒸发Na化合物,然后再进行真空退火,如图9。这些方法在沉积后处理中都取得了较好的效果。可以认为少量的Na是高效率CIGS薄膜太阳能电池必不可少的成分。加入Na的传统方法是采用普通廉价的钠钙玻璃作为太阳能电池的衬底,此种玻璃中含有的Na可以通过Mo薄膜向CIGS薄膜中扩散。可以想到,Mo薄膜的结晶状态、形貌等性质会对Na的扩散产生影响。如果采用不含Na的其他材料做衬底,例如各种柔性金属衬底材料和聚酰亚胺(PI)衬底,则必须采用人为Na掺入CIGS吸收层薄膜中^[52]。

4 缓冲层和透明导电层

到目前为止,高效率CIGS太阳能电池通常采用传统化学浴沉积CdS薄膜作为缓冲层来实现。CdS似乎满足缓冲层的大多数要求,具有与吸收层和本征杂氧化锌相匹配的适当导带,并且具有有益的界面缺陷化学特性。据报道,带正电荷的Cd可能在贫铜CIGS表面形成稳定的施主型缺陷,导致适当的电荷密度和良好的费米能级位置。然而,CdS是有害由于Cd是重金属有毒元素。因此,CIGS太阳能电池正

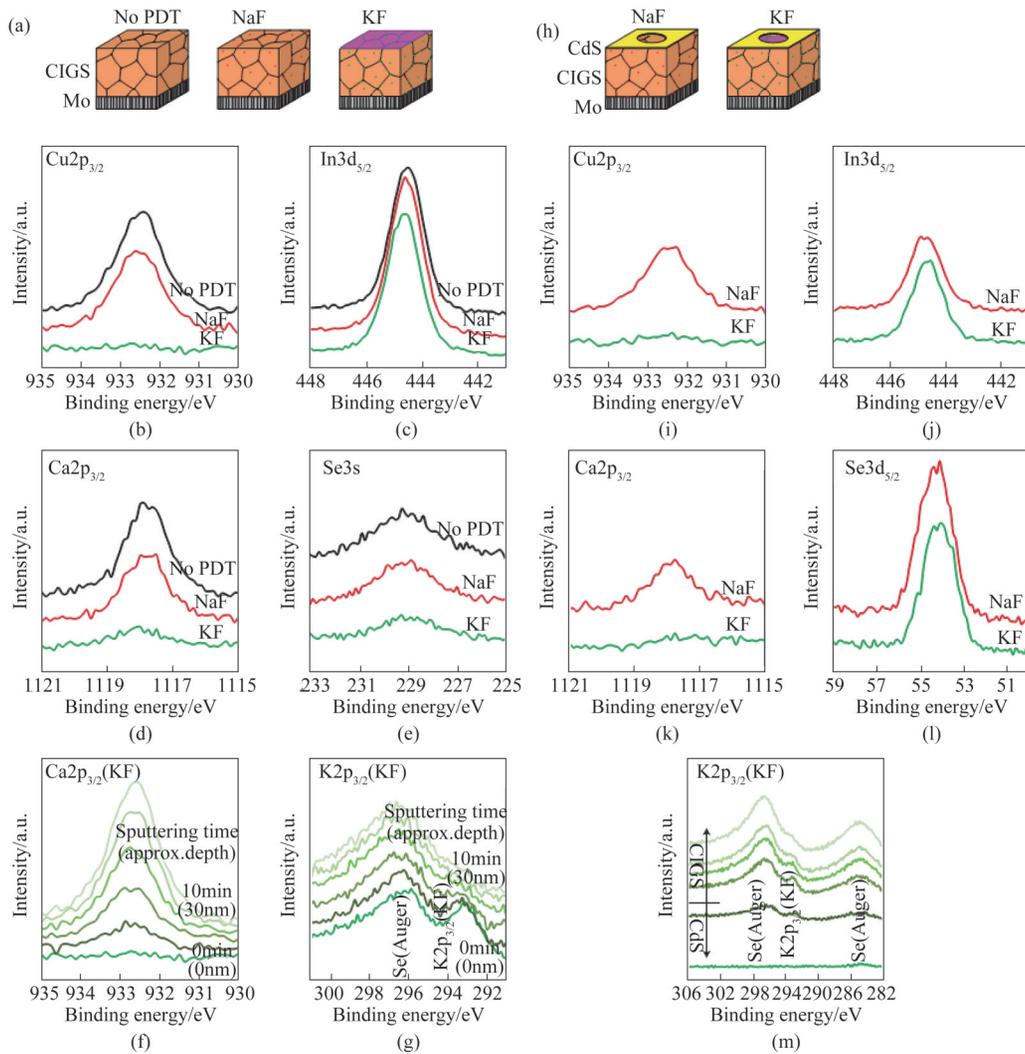


图8 表面化学分析 (a)三个被研究的吸收层的示意图,KF吸收剂上的紫色层表示表面改性,(b-e)分别从CIGS吸收剂表面获得的Cu $2p_{3/2}$ 、In $3d_{3/2}$ 、Ga $2p_{3/2}$ 和Se 3s的XPS峰,无碱蒸发(无PDT),仅添加NaF,仅添加KF,(f)进行了KF-PDT的CIGS吸收层的溅射显示出在大约20 nm处出现了Cu $2p_{3/2}$ 峰,其强度与无PDT的情况相似,(g)显然,在大约20 nm的深度处可测量K,(h)通过CdS层溅射后测量的两个吸收层的示意图,(i)在CdS/CIGS界面上,仅添加NaF和仅添加KF时,Cu $2p_{3/2}$ 、In $3d_{3/2}$ 、Ga $2p_{3/2}$ 和Se 3s的XPS峰,(m)不同溅射深度下K的XPS光谱. 引自文献[48]

Fig. 8 Surface chemical analysis (a) Schematic view of the three investigated absorbers. The purple layer on the KF absorber indicates the modified surface composition, (b-e) XPS peak of Cu $2p_{3/2}$, In $3d_{3/2}$, Ga $2p_{3/2}$ and Se 3s, respectively, obtained from the surface of CIGS absorbers with no alkali evaporation (no PDT), only NaF addition and only KF addition, (f) Sputtering of the CIGS absorber subjected to KF-PDT shows the appearance of the Cu $2p_{3/2}$ peak within the first approximately 20 nm with similar intensity as in the case of no PDT, (g) K is clearly measurable at the surface up to a depth of approximately 20 nm, (h) Schematic view of two absorbers measured after sputtering through the CdS layer, (i) XPS peak of Cu $2p_{3/2}$, In $3d_{3/2}$, Ga $2p_{3/2}$ and Se 3s, respectively, at the CdS/CIGS interface with only NaF addition and only KF addition, (m) XPS spectra of K at different sputtering depths (after Ref. [48])

在寻找无镉缓冲层材料,如ZnS和 In_2S_3 。一般无Cd缓冲层的带隙材料比Cd高;大带隙无镉缓冲层改善了CIGS太阳能电池的蓝色响应,从而改善了电池的 J_{sc} ,如图10和表3所示。因此,目前正在对无Cd缓冲层进行广泛的研究,Zn(O,S)^[56-58]、Zn(O,S,OH)^[54]、Zn(S,O,OH)^[62]、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ^[61,63]、 In_2S_3 ^[59]和

$\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ ^[60]是迄今为止最有希望替代CdS的材料。Solar Frontier公司采用化学水浴法生长Zn(S,O,OH)薄膜作为缓冲层^[54],效率达到22.8%,并将该工艺应用于商业生产。AGU和ZSW也报道了使用Zn(O,S)缓冲层的CIGS太阳能电池,获得了效率高于18%。表3总结了基于不同缓冲层的冠军器件及其

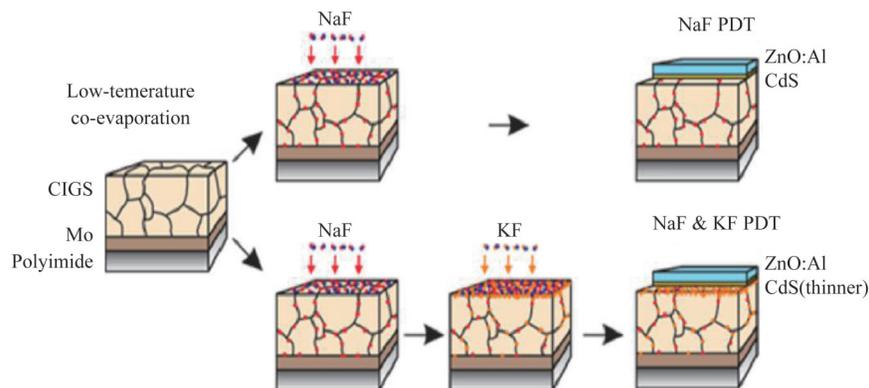
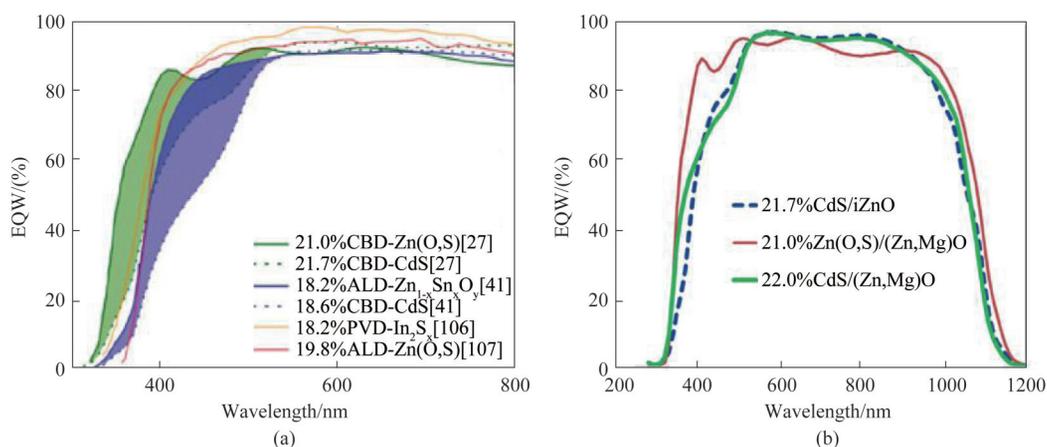
图9 在低温共蒸发CIGS薄膜上应用NaF和NaF与KF后退火的示意图^[49]Fig. 9 Schematic drawing of the NaF PDT and the NaF&KF PDT applied on low-temperature coevaporated CIGS thin films^[49]

图10 不同缓冲材料的CIGS太阳能电池的外部量子效率,所有电池都具有抗反射层.曲线下方的阴影区域表示相对于相应CdS参考的当前增益.引自文献[53]

Fig. 10 External quantum efficiency for CIGS cells with different buffer materials. All cells with anti-reflection coatings. The shaded areas below the curves represent the current gain relative to the corresponding CdS reference when available (after Ref. [53])

表3 具有不同缓冲层和各自沉积方法的高效率CIGS太阳能电池的光伏性能参数

Table 3 Summary of best performing small-area CIGS cells with different buffer layers and respective deposition methods

缓冲层	沉积方法	窗口层	Eff. / (%)	V_{oc} / V	$J_{sc} / (mA/cm^2)$	FF / (%)	Area / cm^2	研发机构	参考文献
$Zn(O,S,OH)_x/Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$	CBD/ALD	ZnO:B	23.35	0.734	39.6	80.4	1	SF	[18]
CdS	CBD	i-ZnO/ZnO:B	22.9	0.744	38.77	79.5	1.041	SF	[44]
$Zn(O,S,OH)$	CBD	(Zn,Mg)O/ZnO:B	22.8	0.711	41.4	77.5	900	SF	[54]
CdS	CBD	i-ZnO/ZnO:Al	22.6	0.741	37.8	80.6	0.25	ZSW	[47]
CdS	CBD	i-ZnO/ZnO:Al	21.7	0.746	36.6	9.3	0.5	ZSW	[55]
$Zn(O,S)$	CBD	$Zn_{0.75}Mg_{0.25}O/ZnO:Al$	21.0	0.717	37.2	78.6	0.5	Solibro	[56]
$Zn(O,S)$	ALD	i-ZnO/ZnO:B	19.8	0.715	36.5	75.8	0.522	SF	[57]
$Zn(O,S)$	Sputtering	ZnO:Al	18.3	0.654	38.4	72.8	0.49	ZSW	[58]
In_xS_y	Evaporation	i-ZnO/ZnO:Al	18.2	0.673	36.3	74.5	0.5	ZSW	[59]
$Zn_{1-x}Sn_xO_y$	ALD	i-ZnO/ZnO:Al	18.2	0.689	35.1	75.3	0.49	Uppsala	[60]
$Zn_{1-x}Mg_xO$	ALD	i-ZnO/ZnO:Al	18.1	0.668	35.7	75.7	0.5	Uppsala	[61]
$ZnS(O,OH)$	CBD	i-ZnO/ZnO:B	17.9	0.66	38.1	71.1	900	Sams	[62]
$Zn_{1-x}Mg_xO$	ALD	i-ZnO/ $In_2O_3:Sn$	15.5	0.92	23.4	72.2	0.433	SF	[63]

各自的沉积方法。

其他几个无镉缓冲层,如 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 和 $Zn_xSn_{1-x}O_y$ 等,作为 CIGS 太阳能电池中的异质结进行了研究。当 CIGS 太阳能电池器件采用无镉双缓冲层 $Zn(O, S, OH)_x/Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 时,最高效率为 23.35% ($V_{oc} = 734$ mV, $J_{sc} = 39.6$ mA cm^{-2} , FF = 80.4%)。在某些情况下,无镉缓冲层 CIGS 太阳能电池的 V_{oc} 低于 CIGS/CdS 太阳能电池,因为使用 CdS 时会产生更高的表面光电电压。在使用 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 缓冲层的情况下,可以通过改变 Mg 含量来调节导带偏移。对于无镉缓冲层而言,需要更好地理解缓冲层界面的能带匹配和低缺陷密度。

在缓冲层上沉积一层高透明、合适的带隙(3.3 eV)和 n 型氧化物(比如,TCOs)薄膜,作为前电极,也称为窗口层,因为它将光透射到产生载流子的 CIGS 吸收层。光生电流横向传输到 TCO 前电极而不造成明显光电流损失的必要条件。典型的双层 ZnO 薄膜由非常薄的本征 ZnO 层(100 nm)和 n 型 Al 或 In 元素掺杂 ZnO 层(300 nm)组成。本征 ZnO 层在 CdS 和掺铝 ZnO(ZnO:Al)之间提供隔离层作用,以便本征 ZnO 层防止 Al 扩散到吸收层。通常采用高导电性 ZnO:Al、ZnO:B、ZnO:In 或 ZnO:Ga 作为 TCO 导电层^[64]。需要注意的是,在 ZnO:Al 薄膜中,掺杂 Al^{3+} 取代了 Zn^{2+} ,在薄膜中形成了额外的自由电荷载流子。因此,ZnO:Al 薄膜的电阻率远远低于本征 ZnO 薄膜。

TCOs 的选择是基于其导电性、透光率、水分子稳定性以及后续加工的兼容性^[65-69]。Al 在 ZnO:Al 膜中的存在提高了薄膜的吸湿性。水分暴露对 ZnO:Al 薄膜是有害的。在水分暴露时,ZnO:Al 薄膜的电阻率发生了严重的衰减,即电阻率的增加,其幅度约为一个数量级。因此当 ZnO:Al 用于 CIGS 太阳能电池时,长期稳定性是主要的挑战。从图 11 下图可以发现,AZO 和 BZO 热稳定性最差,而 ITO、IZO 和 FTO 相对较好。考虑到相对较低的迁移率(<30 $cm^2V^{-1}s^{-1}$),AZO 被重掺杂以获得必要的电导率,导致可见光和近红外光损耗严重由于被自由载流子吸收^[64]。当在组件级别上根据需要使用厚 TCOs 时,这尤其成难题。研究了不同种降低自由载流子吸收的 TCOs 方法。其中,Solar Frontier 采用化学气相沉积法硼掺杂氧化锌(BZO)。可获得高达 40 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ 的高迁移率,兼容了 CIGS 沉积工艺;同时载流子密度保持在 $\sim 1 \times 10^{20}$ cm^{-3} 以下,从而提高了 TCO

的透光率和电流输出,如图 11 所示。

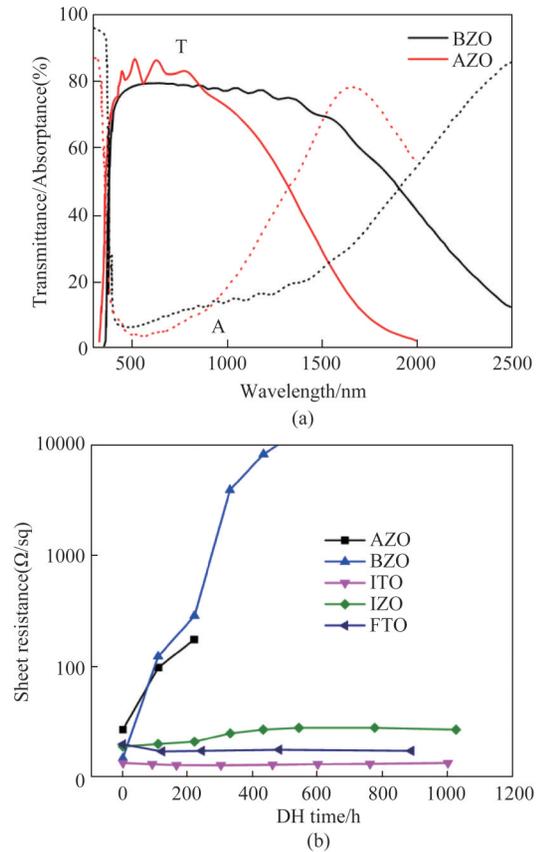


图 11 (a)对比了 AZO 和 BZO 导电薄膜的光学性能,非封装条件下不同 TCO 导电薄膜材料的湿热稳定性(85 °C,相对湿度 85%)。引自文献[53]。BZO 在近红外区域的高透射率源自降低的载流子密度(AZO $n=4.4 \times 10^{20}$ cm^{-3} , BZO $n=9.2 \times 10^{19}$ cm^{-3})。引自文献[64] (b)各种未封装的 TCO 材料的湿热稳定性(85 °C,85% r. h.)。引自文献[70-72]

Fig. 11 (a) Comparison of the optical properties of AZO and BZO with comparable sheet resistance. The high transmission in the near-infrared region for BZO stems from the reduced carrier density (AZO $n=4.4 \times 10^{20}$ cm^{-3} , BZO $n=9.2 \times 10^{19}$ cm^{-3}) (after Ref. [64]). (b) Damp heat stability (85 °C, 85% r. h.) of different, nonencapsulated TCO materials (after Ref. [70-72])

5 柔性 CIGS 太阳能电池

CIGS 薄膜技术主要是在玻璃基板上发展起来的,长期以来,沉积在塑料或金属箔等柔性基板上的 CIGS 太阳能电池无法达到类似的效率。由于杂质扩散或衬底的选择对生长温度的要求较低是造成这种效率差距的主要原因。柔性基板上太阳能电池为构建一体化开辟了新的市场,如图 12 所示。通过使用柔性基板和卷对卷制造,可以降低生产成

本^[73]。在柔性CIGS太阳能电池方面,特别是使用聚酰亚胺衬底方面,已经取得了显著进展。柔性太阳能电池是在弯曲/不平的表面上制造的,非常薄、重量轻,可以卷起来储存。

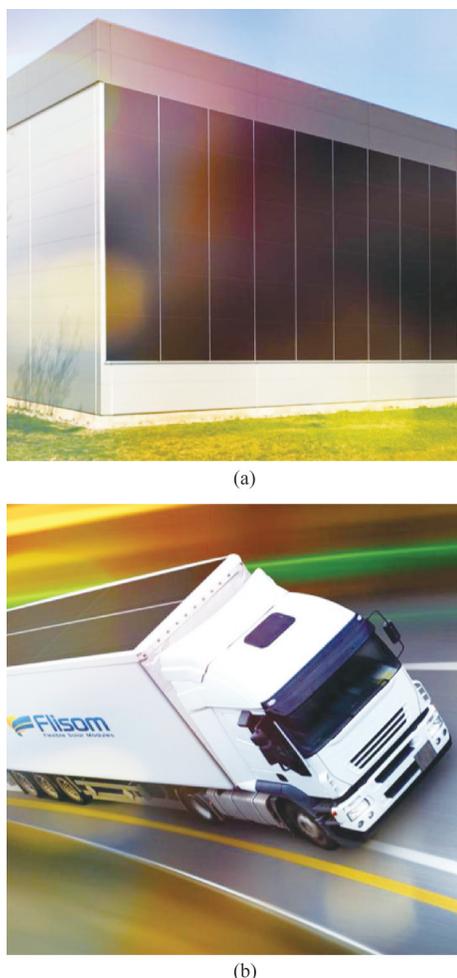


图12 柔性CIGS太阳能电池组件与建筑一体化等光伏应用产品^[73]

Fig. 12 Photovoltaic application products such as flexible CIGS thin film solar cell template and building integration^[73]

这些柔性基底可分为三种类型:(i)金属箔,如钛、钼、铝、铜和不锈钢^[74-77],(ii)聚合物(25 μm 厚聚酰亚胺)^[78],和(iii)陶瓷(氧化锆)^[79]。多个研究组已经报道了各种柔性衬底上的CIGS太阳能电池^[48, 80-83]。聚酰亚胺薄膜上CIGS太阳能电池的高效率为20.4%^[84],这表明柔性基板上的太阳能电池的效率可以达到刚性基板上的太阳能电池的效率。然而,对于小面积电池来说,这是可以实现的。刚性基板和柔性基板上分别进行高温($>550\text{ }^\circ\text{C}$)和低温(375~450 $^\circ\text{C}$)的小面积电池转换效率彼此接近。在聚酰亚胺/金属箔上生长CIGS吸收层,衬底温度约为

450/550 $^\circ\text{C}$,可以制备出高质量吸收层。此外,由于聚合物衬底是绝缘体,它允许直接集成太阳能电池。在金属衬底上,通过沉积额外的介质阻挡层,可以实现单片集成。阻挡层在Mo/衬底界面之间提供电绝缘,并用作阻挡衬底杂质的扩散屏障^[85]。

对于低成本生产而言,高效率 and 大规模生产且高产量是产业化关键因素。对于商业化,长期稳定性是重要因素之一。柔性太阳能电池存在一些问题:(i)缺乏满足最低要求的柔性基板,例如具有合适的物理、化学和机械性能;(ii)金属和特殊聚合物被用作柔性基材。铜和铝等金属能经受高温加工。然而,它们具有密度高、热膨胀系数大和粗糙度高等优点。热膨胀系数因制造商而异;(iii)大多数金属(例如钢)含有杂质。由于杂质元素从柔性(金属)箔扩散到吸收层而造成的污染对电池性能是有害^[86]。铜或铝与硒的反应是一个问题。(iv)虽然聚合物基板比金属具有更低的密度和粗糙度,但它们不能承受高温(550~600 $^\circ\text{C}$)。高效率CIGS太阳能电池通常需要高温。聚酰亚胺(聚合物)基板是一种塑料,可以在短时间内承受高达450 $^\circ\text{C}$ 的温度。使用聚合物基板(400 $^\circ\text{C}$)进行低温,导致吸收层质量和效率低下^[87];(v)在CIGS吸收层中掺杂Na需要额外增加一层(例如NaF);(vi)陶瓷基板也被用作柔性基板^[88]。然而,它们很脆,限制了工业生产。柔性基板(金属、聚合物或陶瓷)的典型厚度一般在25~400 μm 之间,比标准玻璃基板的厚度小1-2个数量级;(vii)利用高温过程,通过微调(Ga)/(Ga+In)比,实现了CIGS中双梯度能隙的调控。在这种情况下,还没有建立低温过程;(viii)由于CdS薄膜是用湿化学方法沉积,因此CdS薄膜的生长与卷对卷生产不相兼容;(ix)在多室真空系统中进行卷对卷制造会引起聚合物基板温度的变化,从而导致薄膜体积膨胀。

6 高效率CIGS/钙钛矿叠层太阳能电池

为了降低热损失,为了更好地利用太阳光谱,串联使用两个或多个不同带隙的太阳能电池,以达到更高的转换效率^[89-97]。在能量带隙匹配理想的情况下,AM1.5G下的理论转换效率极限从单结的33%左右提高到双结的约45%。CIGS材料禁带宽度可调,一般最低值可达~1.1 eV左右,非常适合用于叠层结构的底电池;钙钛矿薄膜电池制备简单、成本低、带隙可调(1.2~2.2 eV之间可以调控),非常适合用于叠层电池的顶电池。目前,澳大利亚国立大

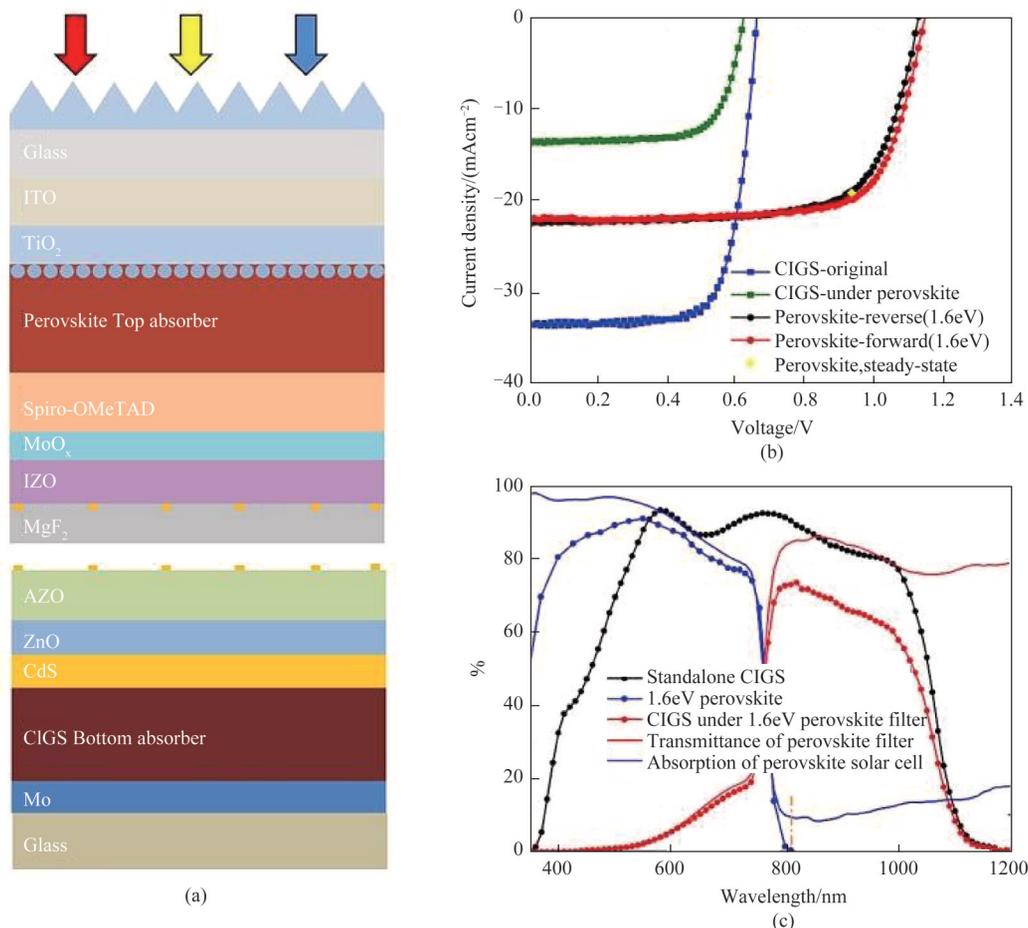


图 13 (a) 四端钙钛矿/CIGS 叠层太阳电池结构的示意图, (b) 带有和不带有滤波的叠层太阳电池的 $J-V$ 曲线, 反向和正向扫描曲线 (扫描速度为 50 mV s^{-1}) 和半透明钙钛矿的稳态效率, (c) 透明钙钛矿电池的透射和吸收光谱以及 EQE, 以及独立 CIGS 和置于滤镜下的 CIGS 的 EQE. 引自文献 [89]

Fig. 13 (a) Schematic of the 4-T perovskite/CIGS tandem solar cell. (b) $J-V$ curves of the CIGS cell with and without filtering, and reverse and forward scanning curves (scanning rate of 50 mV s^{-1}) and steady-state efficiency of the semi-transparent perovskite. (c) Transmittance and absorption spectra and EQE of the transparent perovskite cells, and EQE of the standalone CIGS and that placed under a filter (after Ref. [89])

学光伏中心近日发表的工作,便是将这两种叠加在一起,构建了高效率的钙钛矿/CIGS 全薄膜叠层电池结构。在该工作中,他们集中优化了钙钛矿顶电池的性能,包括对电荷传输层修饰、界面调控、钙钛矿材料的组分调节和制备过程控制以及电极材料和结构的优化^[89]。使用禁带宽度为 $\sim 1.62 \text{ eV}$ 的钙钛矿材料,获得了最高的透明电池效率为 18.1%,这也使得他们进一步获得了最高的叠层电池效率,达到 23.9%。该效率相比于单个的 CIGS 电池的世界纪录效率 23.35% 有了一定程度的提升;值得一提的是,这是关于钙钛矿叠层电池(钙钛矿/CIGS、钙钛矿/硅、钙钛矿/钙钛矿等),第一次叠层电池效率同时高于两个单电池的效率的报道。紧接着,他们也进行了光学模拟,发现若提高钙钛矿的禁带宽度

(例如使用 1.75 eV 的钙钛矿),可以获得更高的光电转换效率,从而实现效率可突破 30%。

美国加州大学洛杉矶分校工学院杨阳教授团队与日本 Solar Frontier 公司的 ARC 研究中心合作,运用双层叠层技术,研发出转换效率高达 22.43% 的钙钛矿/CIGS 叠层太阳电池^[90]。该团队在器件在顶层涂上一层薄的钙钛矿作为顶电池,而底层以 CIGS 电池作为底电池。透过改善叠层电池中的运输上电极、互连层及电子传输层,在无需调整 CIGS 器件结构情况下,也就是说,保留其 TCO 透明导电氧化层: $i\text{-ZnO}$ 和硼掺杂氧化锌层,成功制备出高转换效率的钙钛矿/CIGS 叠层太阳电池。加了 $1 \mu\text{m}$ 钙钛矿叠层,效率再提升 3.73%。此器件结构是以半透明且带隙宽度为 1.59 eV 的钙钛矿电池作为第一

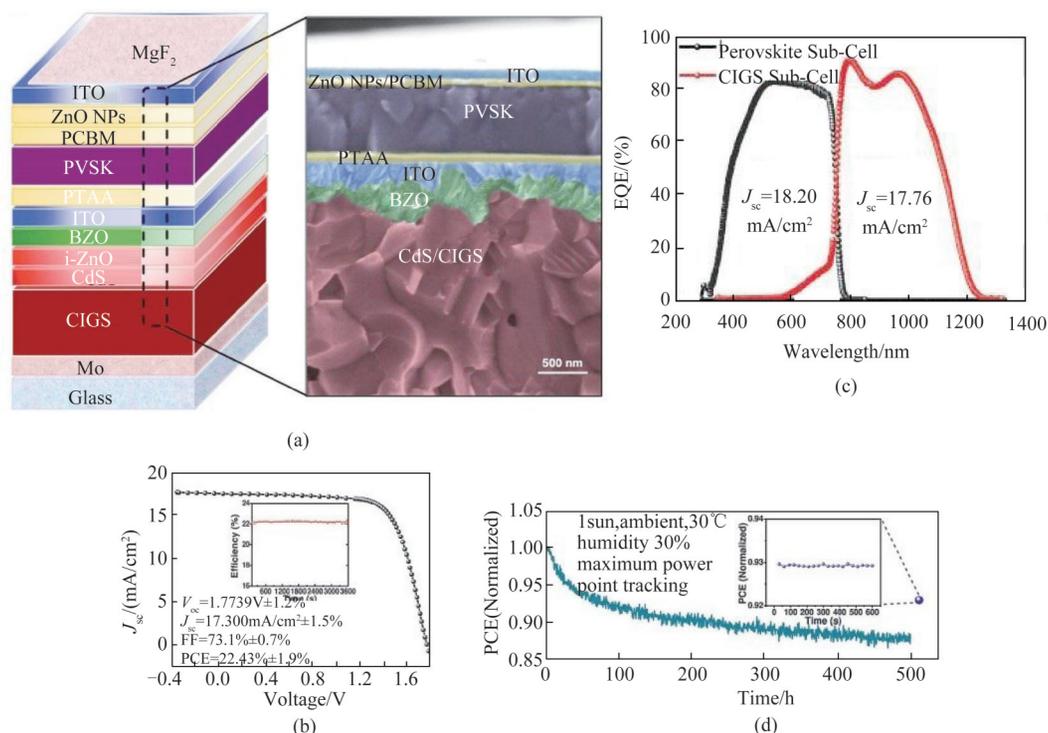


图 14 钙钛矿/CIGS 叠层太阳能电池的性能。(a) 钙钛矿/CIGS 叠层太阳能电池的原理图和截面 SEM 图, (b) J - V 曲线和最高转换效率, (c) 钙钛矿/CIGS 叠层太阳能电池的 EQE 光谱, (d) 钙钛矿/CIGS 叠层太阳能电池稳定性试验. 在持续的 1 个太阳光照射和在 30°C 的环境下跟踪最大功率点的情况下, 经过 500 小时的老化后, 未封装的器件保持其初始 PCE 的 88%。插图显示, 该器件在 12 h 的静止时间后无需负载和照明, 即可恢复其初始性能的 93%。引自文献 [90]

Fig. 14 Performance of the perovskite/CIGS tandem cells. (a) Schematic and cross-sectional SEM image of the monolithic perovskite/CIGS tandem solar cell. (b) J - V curve and efficiency at the maximum power point (inset) of the champion tandem device. (c) EQE spectra for the subcells of the monolithic perovskite/CIGS tandem solar cell. (d) Stability test of the monolithic perovskite/CIGS tandem solar cell. The unencapsulation device maintained 88% of their initial PCE after 500 hours of aging under continuous 1-sun illumination and maximum power point tracking at 30 °C ambient environment. The inset shows that the device can recover 93% of its initial performance after a 12-hour resting period without load and illumination (after Ref. [90])

层子电池;以带隙宽度为 1.00 eV 的 CIGS 电池作为第二层子电池。CIGS 基层厚度大约 2 μm (转换效率约 18.7%);然而再增加 1 μm 厚的钙钛矿层可再提高效率,就像是汽车添加涡轮增压器可改善驱动性能一样,大幅提升转换效率,而整体的器件设置在厚度 2 μm 的玻璃基板上。研究人员在 CIGS 表面进行纳米尺度的界面结构设计,并利用高度掺杂的 PTAA 作为子电池间的电子传输层,以此来保留 V_{oc} 和增强 FF 和 J_{sc} ,以提升输出功率。此器件已由 NREL 认证,整体的能量转换效率高达 22.43%,且在未封装、1-sun 辐照条件下,经由 500 h 老化测试后,效率还能保持在初始效率的 88%。

7 影响 CIGS 太阳能电池效率的一些因素

影响 CIGS 太阳能电池效率的因素包括化学计量比、晶粒尺寸、表面形貌、吸收层中的缺陷及其界

面。CIGS 薄膜的粗糙度小于 50 nm 降低 CIGS/CdS 界面的表面积,从而降低了界面复合和反向饱和电流。然而,光滑薄膜的一个缺点是增加了薄膜的反射。通过带隙工程可以提高载流子收集效率^[98]。CIGS 薄膜中使用双带隙结构,即 Ga 梯度作为深度函数,提高了 V_{oc} 、 J_{sc} 和效率。 J_{sc} 的改善是由于双带隙结构提供的准电场(即向背面接触的传导带能量逐渐增加),它将自由电子从 CIGS 中性区扫到 p-n 结,从而增加了 J_{sc} 。通过使用能带梯度,可以减少 p-n 结处复合过程中的能量损失。然而,高含量 Ga 的 CIGS 比低含量 Ga 的 CIGS 质量更差由于缺陷密度随着 Ga 增加而增加^[99]。

为了改善 J_{sc} ,需要宽带隙缓冲层来增强光透射到吸收层,以产生更多的光生载流子。因此,由于 Zn(O,S) 的带隙比 CdS 大,所以用 Zn(O,S) 缓冲层代替 CdS。同时,空间电荷区 Ga 浓度的增加也改善了

V_{oc} 。在硒化过程中,由于Ga向CIGS薄膜背面偏析,导致 V_{oc} 较低。为了提高 V_{oc} ,采用了后硫化以加宽表面CIGS的带隙。除两步硒化/硫化工艺外,还进行了氟化钾沉积后处理,以达到改善 V_{oc} ^[100]。一般来说, J_{sc} 可以通过降低CdS厚度、提高TCO的电导率、透明度和环境稳定性等性能来改善。随着CdS缓冲层厚度的增加,电池性能下降(如 V_{oc} 下降)。为了提高FF,需要改善接触电阻和串联电阻。通过提高CIGS吸收层的结晶度和密度,可以降低寄生漏电流。

8 现状、挑战和未来展望

对于带隙为1.14 eV的CIGS吸收层,理论效率极限为33.5%^[101]。在不久的将来,电池效率可以达到25%。采用以下方法可比目前最高23.35%效率有所改善:(i)改善CIGS吸收层的性能实现高 J_{sc} ,通过采用创新地掺杂以提高光子的吸收;(ii)通过在CIGS薄膜的正反面使用表面钝化降低界面缺陷密度,以减少界面处的复合从而提高 V_{oc} ;(iii)使用大带隙无镉缓冲层实现高 J_{sc} ;(iv)在CIGS太阳电池中,利用电池背面侧的反射层将未使用的光重反射回吸收层,以产生更多的电子-空穴对等。大多数稳定性研究都是在未封装的CIGS太阳电池上进行的^[102]。Mo电极的后接触由于氧化和降解而引起不稳定。为了提高CIGS太阳电池的长期稳定性,需要另一种旋转性背面接触方式。为了防止氧气和水进入组件,需要一种坚固的封装技术。

对于1000 MW/年的产能(组件效率15%),CIGS组件生产成本预计为0.34美元/每瓦^[27]。2015年累计CIGS组件生产已超过1.6 GW,目前在所有技术中市场份额约为2%。由于工艺复杂,CIGS组件生产落后于CdTe组件。采用真空技术,效率为22.6%^[47]。与之前22.3%的记录相比,约0.3%的效率提高是由于使用碱性金属化合物和其他改进工艺对CIGS薄膜表面进行沉积后处理。通过调整单个结 $Cu(In_{1-x},Ga_x)(S_{1-x},Se_x)_2$ 材料特性,并与钙钛矿等其他材料结合成多个结,可以进一步提高电池效率。CIGS太阳电池生产面临几个挑战/问题:

(a) CIGS是一种四元化合物;大面积衬底上均匀性(如厚度和成分)是一个问题。均匀性是高效太阳电池电学和光学性能的主要要求。大面积的再现性和均匀性直接影响产量。对于大面积衬底而言,磁控溅射沉积是合适的。

(b) 在大规模生产中,电池效率较低。需要一

种无损在线技术来评估CIGS薄膜的厚度和组成。

(c) 商业化的主要挑战是将实验室技术扩大到工业生产,同时保持高效率。实验室效率(23.35%)与商业组件效率(19.2%)存在较大差距^[5]。由于CIGS薄膜的不均匀性,组件性能往往受到限制。为了减小效率差,需要大面积均匀的CIGS薄膜。

(d) 如果非真空和真空工艺(例如CBD沉积CdS,真空技术沉积CIGS)都涉及到CIGS太阳电池的制造,那么不同工艺之间的基板处理成为一个问题。此外,流程之间的输出差异是另一个问题。这可以通过对所有薄膜沉积采用真空工艺来避免,即磁控溅射技术。

(e) 由于镉是有毒的,生产镉废液会对环境造成不利影响,并对人体产生毒害作用。需要开发无镉缓冲层CIGS太阳电池。

(f) 钢主要是作为锌的副产品获得的,其产量受到锌生产的限制。钢需求可能会随着CIGS大规模生产而增加,价格可能会因供需缺口而上涨。为了解决这个问题,器件中应该使用小于1 μm 厚CIGS薄膜,而不损害 J_{sc} 。

(g) 减少CIGS和TCO层的生长时间。这可以通过使用更薄的CIGS层和TCO来实现高速生长。

(h) 含EVA/玻璃的CIGS组件性能表现出退化,因为组件性能对水蒸气敏感;主要原因是增加了氧化锌的电阻和钼的腐蚀。为了避免湿气进入,需要合适的边缘密封,如粘合性、耐久性、低湿气透过率和热稳定性^[103]。

(i) 激光划片后出现清洗问题,用于单片集成的串联互连。这个问题可以采用短脉冲宽度激光来解决。

(j) 梯度带隙CIGS改善了光学和电学性能。一个高产能可以降低生产成本。

(k) 对于高效实验室小面积电池,使用静态沉积工艺(固定了基板位置)。另一方面,在商业化制造中,动态沉积工艺(在线工艺中衬底在运动)用于生产大面积太阳电池。静态和动态过程的生长动力学不同。因此,小面积高效率不能在大面积上再现。在这两种情况下,沉积过程应该相同。

进一步展望CIGS太阳电池的未来,需要对材料和界面性能的优化进行研究,以提高效率。对于大面积、商业化生产,需要标准化多源蒸发设备和两阶段硒化/硫化工艺。目前,高效CIGS太阳电池中使用的吸收层厚度约为3 μm ,沉积时间约为60

min。工业生产中,需要 10 min 左右的沉积时间,才能保证高产出,同时又不降低器件性能。此外,对于两阶硒化/硫化技术,需要更快的硒化过程。为了降低生产成本,CIGS 薄膜厚度应该降低到 1 μm 左右,同时不降低器件性能,特别是长波区域的 J_{sc} 损耗。高 J_{sc} 要求更高带隙无镉缓冲层(比 CdS 高)。为使 CIGS 吸收层获得理想的带隙(1.4 eV),应该在不影响器件性能的前提下增加 CIGS 中 Ga 的量。

9 总结

总结了 CIGS 太阳能电池的吸收层材料性能、最新进展以及各种生长技术。为了获得高效率 CIGS 太阳能电池, Ga/(Ga+In) 和 Cu/(Ga+In) 的比值应该分别在 0.26 和 0.88~0.92 之间变化。当 Ga/(Ga+In) 比值超过 0.3, 薄膜中的缺陷数量将会增加。为了获得高 FF, S/(S+Se) 比值应小于 0.61。高效率 CIGS 太阳能电池由贫 Cu 吸收层制成由于 CIGS/CdS 界面复合减少。为了提高效率,通过加入 Ga, 吸收层的能带可以从 1.04 eV 增加到 1.14 eV。然而,如果能带大于 1.14 eV, 则电池器件的中间隙缺陷/复合增加, 导带的不连续从一个小尖峰增加到一个悬崖。吸收层中的带隙梯度改善了电池性能。正面梯度(靠近 CdS)提高 V_{oc} , 背面梯度(靠近背面触)提高载流子收集效率和 J_{sc} 。此外,钠从玻璃衬底扩散到吸收层提高了实验室电池的效率。在工业生产中,采用三步共蒸发工艺。实验室电池效率(23.35%)与商业组件效率(19.2%)存在较大差异。由于实验室电池器件采用静态沉积工艺(固定基片的位置),而在工业生产中采用动态沉积工艺,因此实验室规模的高效率不能大面积复制;效率的差异是由于生长动力学的差异造成的。在实验室电池中使用大约 3 μm 厚度 CIGS 吸收层;生长需要大约 60 min。对于高产出,1 μm 厚度 CIGS 薄膜大约需要 10 min 的沉积时间,而不会降低器件性能。

References

[1] Zhang Y B, Tao J H, Chen Y F, *et al.* A large-volume manufacturing of multi-crystalline silicon solar cells with 18.8% efficiency incorporating practical advanced technologies [J]. *RSC Advances*, 2016, **6**:58046–58054.

[2] Yoshikawa K, Kawasaki H, Yoshida W, *et al.* Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26% [J]. *Nature Energy*, 2017, **2**(5):17032.

[3] Haase F, Klamt C, Schäfer S, *et al.* Laser contact openings for local poly-Si-metal contacts enabling 26.1%-efficient POLO-IBC solar cells [J]. *Solar Energy Materials and So-*

lar Cells, 2018, **186**:184–193.

[4] Sugimoto H. High efficiency and large volume production of CIS-based modules [C]. 40, Denver IEEE Photovoltaic Specialists Conference, June 2014.

[5] Green M A, Dunlop E D, Hohl-Ebinger J, *et al.* Solar cell efficiency tables (version 56) [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2020, **28**:629–638.

[6] First Solar Press Release. First Solar achieves yet another cell conversion efficiency world record, 24 February 2016.

[7] Tao J H, Liu J F, Chen L L, *et al.* 7.1% efficient co-electroplated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells with sputtered CdS buffer layers [J]. *Green Chemistry*, 2016, **18** (2): 550–557.

[8] Tao J H, Chen L L, Cao H Y, *et al.* Co-electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cells with over 7% efficiency fabricated via fine-tuning of the Zn content in absorber layers [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4** (10): 3798–3805.

[9] Tao J H, Hu X B, Guo Y X, *et al.* Solution-processed SnO_2 interfacial layer for highly efficient Sb_2Se_3 thin film solar cells [J]. *Nano Energy*, 2019, **60**:802–809.

[10] Tao J H, Hu X B, Xue J J, *et al.* Investigation of electronic transport mechanisms in Sb_2Se_3 thin-film solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, **197**: 1–6.

[11] Jeyakumar R, Ramamurthy S, Jayachandran M, *et al.* Electrochemical preparation and characterization of copper indium diselenide thin films [J]. *Materials Research Bulletin*, 1994, **29**:195–202.

[12] Hahn H, Frank G, Klingler W, *et al.* Z. Stöerger Ternare Chalkogenide Zeitschrift fur [J]. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 1953, **271**:153–170.

[13] Wagner S, Shay J L, Migliorato P, *et al.* $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ heterojunction photovoltaic detectors [J]. *Applied Physics Letters*, 1974, **25**:434–436.

[14] Kazmerski L L, White F R, Morgan G K. Thin-film $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ heterojunction solar cells [J]. *Applied Physics Letters*, 1976, **29**:268–269.

[15] Devaney W E, Michelsen R A, Chen W S. Recent improvement in $\text{CuInSe}_2/\text{ZnCdS}$ thin film a solar cell efficiency [C]. Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1985:1733–1734.

[16] Kazmerski L L, Sanborn G A. CuInS_2 thin-film homojunction solar cells [J]. *Journal of Applied Physics*, 1977, **48**: 3178–3180.

[17] Mickelsen R A, Chen W S. Development of a 9.4% efficient thin-film $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ solar cell [C]. Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1981, **15**: 800–804.

[18] Nakamura M, Yamaguchi K, Kimoto Y, *et al.* Cd-Free $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35% [J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2019, **9**(6):1863–1867.

[19] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>

[20] Takuya K. $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ solar cell research in Solar Frontier: Progress and current status [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, **56**:04CA02–1–04CA02–8.

[21] Zhang S B, Wei S H, Zunger A, *et al.* Defect physics of the CuInSe_2 chalcopyrite semiconductor [J]. *Physical Re-*

- view B, 1998, **57**:9642–9656.
- [22] Scofield J H, Duda A, Albin D, *et al.* Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 1995, **260**:26–31.
- [23] Wang Y C, Shieh H D. Improvement of bandgap homogeneity in Cu(In, Ga)Se₂ thin films using a modified two-step selenization process [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **103**:153502.
- [24] Cui X, Yun D, Zhong C, *et al.* A facile route for synthesis of CuInGa_{1-x}Se₂ nanocrystals with tunable composition for photovoltaic application [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, **76**:469–475.
- [25] Stanbery B J. Copper indium selenides and related materials for photovoltaic devices [J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2002, **27**:73–117.
- [26] Katagiri H. Survey of development of CZTS-based Thin film solar cells [C]. 3, Penangrd International Conference on Photonics, 1–3 October 2012, 345–349.
- [27] Ramanujam J, Singh U P. Copper indium gallium selenide based solar cells—a review [J]. *Energy Environmental Science*, 2017, **10**:1306–1319.
- [28] Romeo A, Terheggen M, Abou-Ras D, *et al.* Development of thin-film Cu(In, Ga)Se₂ and CdTe solar cells [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2004, **12**:93–111.
- [29] Klenk R, Walter T, Schock H W, *et al.* A model for the successful growth of polycrystalline films of CuInSe₂ by multisource physical vacuum evaporation [J]. *Advanced Materials*, 1993, **5**:114–119.
- [30] Bosio A, Romeo N, Podesta A, *et al.* Why CuInGaSe₂ and CdTe polycrystalline thin film solar cells are more efficient than the corresponding single crystal [J]. *Crystal Research and Technology*, 2005, **40**:1040–1053.
- [31] Mickelsen R A, Chen W S. High photocurrent polycrystalline thin-film CdS/CuInSe₂ solar cell [J]. *Applied Physics Letters*, 1980, **36**:371–373.
- [32] Binetti S, Garattini P, Mereu R, *et al.* Fabricating Cu(In, Ga)Se₂ solar cells on flexible substrates by a new roll-to-roll deposition system suitable for industrial applications [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2015, **30**:105006.
- [33] Singh U P, Patra S P. Progress in polycrystalline thin-film Cu(InGa)Se₂ solar cells [J]. *International Journal of Photoenergy*, 2010, **2010**:468147.
- [34] Dhere N G. Present status and future prospects of CIGSS thin film solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, **90**:2181–2190.
- [35] Rau U, Schock H W. Electronic properties of Cu(In, Ga)Se₂ heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges [J]. *Applied Physics A Materials Science and Processing*, 1999, **69**:131–147.
- [36] Hanna G, Jasenek A, Rau U, *et al.* Influence of the Ga-content on the bulk defect densities of Cu(In, Ga)Se₂ [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **387**:71–73.
- [37] Mueller B J, Zimmermann C, Haug V, *et al.* Influence of different sulfur to selenium ratios on the structural and electronic properties of Cu(In, Ga)(S, Se)₂ thin films and solar cells formed by the stacked elemental layer process [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, **116**:174503.
- [38] Bär M, Bohne W, Röhrich J, *et al.* Determination of the band gap depth profile of the pentenary Cu(In_(1-x)Ga_x)(S_ySe_(1-y))₂ chalcopyrite from its composition gradient [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, **96**:3857–3860.
- [39] Shin D, Kim J, Gershon T, *et al.* Effects of the incorporation of alkali elements on Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, **157**:695–702.
- [40] Oikkonen L E, Ganchenkova M G, Seitsonen A P, *et al.* Effect of sodium incorporation into CuInSe₂ from first principles [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, **114**:083503.
- [41] Niles D W, Ramanathan K, Hasoon F, *et al.* Na impurity chemistry in photovoltaic CIGS thin films: Investigation with x-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1997, **15**:3044–3049.
- [42] Niles D W, Ramanathan K, Granata J, *et al.* Na impurity chemistry in photovoltaic CIGS thin films: Investigation with x-ray photoelectron spectroscopy [J]. *MRS Proceedings*, 1997, **485**:179.
- [43] Braunger D, Zweigart S, Schock H. Photovoltaic Solar Energy Conversion [C]. Proc. 2nd World Conf., 1998, **2**:1113–1116.
- [44] Kato T, Wu J L, Hirai Y, *et al.* Record efficiency for thin-film polycrystalline solar cells up to 22.9% achieved by Cs-treated Cu(In, Ga)(Se, S)₂ [J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2019, **9**(1):325–330.
- [45] Mungan E S. Modeling the effects of Na incorporation on CIGS solar cells [J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2013, **3**(1):451–456.
- [46] Muzzillo C P. Review of grain interior, grain boundary, and interface effects of K in CIGS solar cells: Mechanisms for performance enhancement [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, **172**:18–24.
- [47] Jackson P, Wuerz R, Hariskos D, *et al.* Effects of heavy alkali elements in Cu(In, Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6% [J]. *Physica Status Solidi—Rapid Research Letters*, 2016, **10**(8):583–586.
- [48] Chirilă A, Reinhard P, Pianezzi F, *et al.* Potassium-induced surface modification of Cu(In, Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells [J]. *Nature Materials*, 2013, **12**:1107–1111.
- [49] Reinhard P, Bissig B, Pianezzi F, *et al.* Features of KF and NaF postdeposition treatments of Cu(In, Ga)Se₂ absorbers for high efficiency thin film solar cells [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, **27**:5755–5764.
- [50] Shin Y M, Shin D H, Kim J H, *et al.* Effect of Na doping using Na₂S on the structure and photovoltaic properties of CIGS solar cells [J]. *Current Applied Physics*, 2011, **11**:S59–S64.
- [51] Nakada T, Iga D, Ohbo H O H. Effects of sodium on Cu(In, Ga)Se₂-based thin films and solar cells [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, **36**:732–737.
- [52] Caballero R, Kaufmann C A, Eisenbarth T, *et al.* The influence of Na on low temperature growth of CIGS thin film solar cells on polyimide substrates [J]. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(7):2187–2190.

- [53] Feurer T, Reinhard P, Avancini E, *et al.* Progress in thin film CIGS photovoltaics—Research and development, manufacturing, and applications [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2017, **25**(7):645–667.
- [54] Kamada R, Yagioka T, Adachi S, *et al.* New world record Cu(In, Ga)(Se, S)₂ thin film solar cell efficiency beyond 22% [C]. 2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference, 2016, **978-1-5090-2724-8**:1287–1291.
- [55] Jackson P, Hariskos D, Wuerz R, *et al.* Properties of Cu(In, Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7% [J]. *Physica Status Solidi—Rapid Research Letters*, 2015, **9**(1):28–31.
- [56] Friedlmeier T M, Jackson P, Bauer A, *et al.* Improved photocurrent in Cu(In, Ga)Se₂ solar cells: from 20.8% to 21.7% efficiency with CdS buffer and 21.0% Cd-free [J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2015, **5**(5):1487–1491.
- [57] Kobayashi T, Jehl L K Z, Kato T, *et al.* A comparative study of Cd- and Zn compound buffer layers on Cu(In_{1-x}, Ga_x)(S_y, Se_{1-y})₂ thin film solar cells [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2016, **24**(3):389–396.
- [58] Klenk R, Steigert A, Rissom T, *et al.* Junction formation by Zn(O, S) sputtering yields CIGSe-based cells with efficiencies exceeding 18% [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2014, **22**(2):161–165.
- [59] Spiering S, Nowitzki A, Kessler F, *et al.* Optimization of buffer-window layer system for CIGS thin film devices with indium sulphide buffer by in-line evaporation [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, **144**:544–550.
- [60] Lindahl J, Zimmermann U, Szaniawski P, *et al.* Inline Cu(In, Ga)Se co-evaporation for high-efficiency solar cells and modules [J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2013, **3**(3):1100–1105.
- [61] Törndahl T, Hultqvist A, Platzer-Björkman C, *et al.* Growth and characterization of ZnO-based buffer layers for CIGS solar cells [J]. *Proc. SPIE 7603, Oxide-based Materials and Devices*, 2010, 76030D.
- [62] Nam J, Kang Y, Lee D, *et al.* Achievement of 17.9% efficiency in 30×30 cm² Cu(In, Ga)(Se, S)₂ solar cell submodule by sulfurization after selenization with Cd-free buffer [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2016, **24**(2):175–182.
- [63] Hiroi H, Iwata Y, Adachi S, *et al.* New world-record efficiency for pure-sulfide Cu(In, Ga)S₂ thin-film solar cell with Cd-free buffer layer via KCN-free process [J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2016, **6**(3):760–763.
- [64] Koida T, Nishinaga J, Higuchi H, *et al.* Comparison of ZnO:B and ZnO:Al layers for Cu(In, Ga)Se₂ submodules [J]. *Thin Solid Films*, 2016, **614**:79–83.
- [65] Feist R, Rozeveld S, Mushrush M, *et al.* Examination of lifetime-limiting failure mechanisms in CIGSS-based PV minimodules under environmental stress [C]. In 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2008, PVSC 08:1–5.
- [66] Kempe M D, Terwilliger K M, Tarrant D. Stress induced degradation modes in CIGS mini-modules [C]. In 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2008, PVSC 08:1–6.
- [67] Igalson M, Wimbor M, Wennerberg J. The change of the electronic properties of CIGS devices induced by the ‘damp heat’ treatment [J]. *Thin Solid Films*, 2002, **403-404**:320–324.
- [68] Kijima S, Nakada T. High-temperature degradation mechanism of Cu(In, Ga)Se₂-based thin film solar cells [J]. *Applied Physics Express*, 2008, **1**:75002.
- [69] Lee D W, Cho W J, Song J K, *et al.* Failure analysis of Cu(In, Ga)Se₂ photovoltaic modules: degradation mechanism of Cu(In, Ga)Se₂ solar cells under harsh environmental conditions [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2015, **23**(7):829–837.
- [70] Sundaramoorthy R, Pern F J, DeHart C, *et al.* Stability of TCO window layers for thin-film CIGS solar cells upon damp heat exposures: part II [J]. *SPIE*, 2009, **7412**:74120J–74120J–12.
- [71] Pern F J, Noufi R, Li X, *et al.* Damp-heat induced degradation of transparent conducting oxides for thin-film solar cells [C]. In 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2008, PVSC’08, 1–6.
- [72] Guillén C, Herrero J. Stability of sputtered ITO thin films to the damp-heat test [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006; **201**(1–2):309–312.
- [73] <https://flisom.com/industries-buildings-infrastructure/>.
- [74] Wiedeman S, Beck M E, Butcher R, *et al.* CIGS module development on flexible substrates [C]. Proc. 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002, **29**:575–578.
- [75] Hashimoto Y, Satoh T, Shimakawa S, *et al.* High efficiency CIGS solar cell on flexible stainless steel [J]. *Proc. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 2003, **3**:574–577.
- [76] Kaufmann C A, Neisser A, Klenk R, *et al.* Transfer of Cu(In, Ga)Se₂ thin film solar cells to flexible substrates using an in situ process control [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **480/481**:515–519.
- [77] Bremaud D, Rudmann D, Kaelin M, *et al.* Flexible Cu(In, Ga)Se₂ on Al foils and the effects of Al during chemical bath deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**:5857–5861.
- [78] Kapur V K, Bansal A, Le P, *et al.* Non-vacuum processing of CIGS solar cells on flexible polymeric substrates [J]. *Proc. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, 2003, **3**:465–468.
- [79] Ishizuka S, Yamada A, Matsubara K, *et al.* Development of high-efficiency flexible Cu(In, Ga)Se₂ solar cells: A study of alkali doping effects on CIS, CIGS, and CGS using alkali-silicate glass thin layers [J]. *Current Applied Physics*, 2010, **10**:S154–S156.
- [80] Kapur V K, Bansal A, Le P, *et al.* Non-vacuum processing of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **431/432**:53–57.
- [81] Kessler F, Rudmann D. Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules [J]. *Solar Energy*, 2004, **77**:685–695.
- [82] Wuerz R, Eicke A, Frankenfeld M, *et al.* CIGS thin-film solar cells on steel substrates [J]. *Thin Solid Films 2009*, 517:2415–2418.
- [83] Caballero R, Kaufmann C A, Eisenbarth T, *et al.* The ef-

- fect of NaF precursors on low temperature growth of CIGS thin film solar cells on polyimide substrates [J]. *Physica Status Solidi A—Applications and Materials Science*, 2009, **206**:1049–1053.
- [84] Salomé P M P, Fjällström V, Szaniawski P, *et al.* A comparison between thin film solar cells made from co-evaporated $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ using a one-stage process versus a three-stage process [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2015, **23**:470–478.
- [85] Herz K, Kessler F, Wachter R, *et al.* Dielectric barriers for flexible CIGS solar modules [J]. *Thin Solid Films*, 2002, **403/404**:384–389.
- [86] Penndorf J, Winkler M, Tober O, *et al.* CuInS_2 thin film formation on a Cu tape substrate for photovoltaic applications [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, **53**:285–298.
- [87] Caballero R, Kaufmann C A, Eisenbarth T, *et al.* High efficiency low temperature grown $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin film solar cells on flexible substrates using NaF precursor layers [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011, **19**:547–551.
- [88] Ishizuka S, Yoshiyama T, Mizukoshi K, *et al.* Monolithically integrated flexible $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cell submodules [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, **94**:2052–2056.
- [89] Shen H P, Duong T, Peng J, *et al.* Mechanically-stacked perovskite/CIGS tandem solar cells with efficiency of 23.9% and reduced oxygen sensitivity [J]. *Energy Environmental Science*, 2018, **11**:394–406.
- [90] Han Q F, Hsieh Y T, Meng L, *et al.* High-performance perovskite/ $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ monolithic tandem solar cells [J]. *Science*, 2018, **361**:904–908.
- [91] Bailie C D, Christoforo M G, Mailoa J P, *et al.* Semi-transparent perovskite solar cells for tandems with silicon and CIGS [J]. *Energy Environmental Science*, 2015, **8**:956–963.
- [92] Kim D H, Muzzillo C P, Tong J H. Bimolecular additives improve wide-band-gap perovskites for efficient tandem solar cells with CIGS [J]. *Joule*, 2019, **3**(7):1734–1745.
- [93] Guchhait A, Dewi H A, Leow S. W., *et al.* Over 20% efficient CIGS-perovskite tandem solar cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, **2**:807–812.
- [94] Todorov T, Gershon T, Gunawan O. Monolithic perovskite-CIGS tandem solar cells via In situ band gap engineering [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**:1500799.
- [95] Lin R X, Xiao K, Qin Z Y, *et al.* Monolithic all-perovskite tandem solar cells with 24.8% efficiency exploiting comproportionation to suppress Sn (ii) oxidation in precursor ink [J]. *Nature Energy*, 2019, **4**:864–873.
- [96] Xiao K, Lin R X, Han Q L, *et al.* All-perovskite tandem solar cells with 24.2% certified efficiency and area over 1 cm^2 using surface-anchoring zwitterionic antioxidant [J]. *Nature Energy*, 2020, **5**:870–880.
- [97] Meng L X, Zhang Y M, Wan X J, *et al.* Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency [J], *Science*, 2018, **361**(6407):1094–1098.
- [98] Rau U, Schock H W. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells, solar cells materials manufacture and operation [M]. Elsevier Science, 2005, 303–349.
- [99] Pettersson J, Torndahl T, Platzer-Bjorkman C, *et al.* The influence of absorber thickness on $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells with different buffer layers [J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2013, **3**:1376–1382.
- [100] Hsu H R, Hsu S C, Liu Y S, Improvement of V_{oc} and J_{sc} in CuInGaSe_2 solar cells using a novel sandwiched CuGa/CuInGa/In precursor structure [J]. *Applied Physics Letters*, **2012**, 100:233903.
- [101] Yin W J, Yang J H, Kang J, *et al.* Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**:8926–8942.
- [102] Theelena M, Daume F. Stability of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells: A literature review [J]. *Solar Energy*, 2016, **133**:586–627.
- [103] Powalla M, Dimmler B. Scaling up issues of CIGS solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **361/362**:540–546.