

低温生长  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$  薄膜吸收层的掺钠工艺研究\*何静婧 刘玮<sup>†</sup> 李志国 李博研 韩安军 李光旻 张超 张毅 孙云<sup>‡</sup>

(天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 南开大学信息技术科学学院, 天津 300071)

(2012年2月8日收到; 2012年3月20日收到修改稿)

在柔性聚酰亚胺衬底上低温制备  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  薄膜太阳能电池, Na 的掺入会改善电池特性, 但不同的掺 Na 工艺对  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  薄膜和器件特性的改善机理不同. 本实验通过对比前掺 NaF 和后掺 NaF 工艺发现, 在前掺 Na 工艺下, 由于 Na 始终存在于  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  薄膜生长过程中, Na 存在于多晶  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  薄膜晶界处, 起到了扩散势垒的作用, 导致晶粒细碎、加剧两相分离, 同时减小了施主缺陷的形成概率; 而在后掺 Na 工艺下, 掺入的 Na 对薄膜的结构及生长不产生影响, 仅仅起到了钝化施主缺陷、改善薄膜缺陷态的作用. 同时, 研究表明, 后掺 Na 工艺中, NaF 必须依靠外界能量辅助才能扩散进  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  内部, 实验结果证实, 只有衬底温度达到  $350^\circ\text{C}$  以上时, 掺入的 NaF 才能较好地改善薄膜特性. 最终经掺 Na 工艺的优化, 得到低温工艺制备的柔性聚酰亚胺衬底器件效率达 10.4%.

**关键词:** 黄铜矿铜铟镓硒薄膜太阳电池, 柔性衬底, 低温沉积, Na 掺杂机理

**PACS:** 88.40.jn, 81.10.Pq, 66.30.Ny, 68.55.Ln

## 1 引言

柔性聚酰亚胺 (polyimide, PI) 衬底上沉积  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) 薄膜, 因衬底 PI 可承受的最高温度不超过  $450^\circ\text{C}$ <sup>[1]</sup>, 必须采用低温沉积, 另外, PI 与常规的钠钙玻璃衬底相比, 缺少 Na 元素, 大量研究表明<sup>[2-4]</sup>, Na 对改善 CIGS 薄膜特性有重要的作用. 因此, 在柔性 PI 衬底上沉积 CIGS 薄膜, 不仅需要采用低温沉积, 并且需要通过 Na 掺杂改善薄膜特性, 这对于制备高效器件具有重要意义<sup>[5-7]</sup>.

目前, 在无 Na 衬底上, 主流的掺 Na 方法为前掺 Na 工艺 (precursor)<sup>[6]</sup> 和后掺 Na 工艺 (post deposition treatment, PDT)<sup>[7]</sup>, 然而, 对于 Na 影响 CIGS 生长机理研究并没有形成共识, 例如, 有观点认为 Na 的存在会促使薄膜结晶质量的提高<sup>[8]</sup>, 而另一种观点认为 Na 的存在会阻碍薄膜晶粒的长大<sup>[9]</sup>. 在本研究中, 以不改变 CIGS 吸收层工艺为

前提, 通过对比前掺 Na 和后掺 Na 工艺, 研究了不同 Na 掺杂工艺对 CIGS 多晶薄膜生长机理产生的不同影响, 并探讨了 Na 在 CIGS 中扩散所需的外界能量条件及后掺 Na 工艺的优化问题.

## 2 实验

实验中, 在 PI 衬底上溅射  $1\ \mu\text{m}$  厚的金属 Mo 电极, 然后采用低温三步法沉积多晶 CIGS 薄膜: 第一步, In, Ga, Se 共蒸发到温度为  $350^\circ\text{C}$  的衬底上, 第二步 Cu, Se 共蒸, 衬底温度提高到  $450^\circ\text{C}$ , 当薄膜达到富 Cu 时, 再蒸发 In, Ga, Se, 直至形成稍贫 Cu 的薄膜, 此期间衬底温度在  $450^\circ\text{C}$  左右.

Na 掺杂采用两种工艺: 1) 前掺 Na: 沉积 CIGS 薄膜之前, 在 PI/Mo 上先沉积一层约  $15\ \text{nm}$  的 NaF, 然后完成 CIGS 三步法沉积. 2) 后掺 Na: 在 PI/Mo 衬底上完成 CIGS 薄膜的制备, 待薄膜冷却后蒸发约  $15\ \text{nm}$  的 NaF, 再升温经过退火处理得到含 Na 的薄膜. 为了考察 Na 的作用, 还制备了无 Na 的样

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61076061 60906033)、天津市自然科学基金 (批准号: 11JCYBJC01200) 和国家高技术研究发展计划 (863 计划) (批准号: 2004AA513020) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: wwl@nankai.edu.cn

<sup>‡</sup> E-mail: suny@nankai.edu.cn

品, 作为对比分析.

电池制备的后续工艺包括, 化学水浴法制备缓冲层 CdS, 磁控溅射制备 i-ZnO 和 ZnO:Al, 顶电极采用蒸发法制备 Ni/Al 电极.

实验采用扫描电镜 (scanning electron microscopy, SEM) 观察薄膜的结晶, X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 分析薄膜物相, 霍尔效应测试仪 (Hall) 检测材料的电学性能, 电池特性在 AM1.5 的标准光强下测试  $I-V$  曲线, 得到器件性能.

在本文中涉及的三种工艺, 分别为无 Na、前掺 Na 和后掺 Na 工艺, 以下分别简称为 Na-FREE,

Na-PRE 和 Na-PDT 工艺.

## 3 结果

### 3.1 元素扩散与薄膜形貌

Na 掺杂会对 CIGS 薄膜中的 Ga 元素分布产生影响<sup>[9]</sup>, 由于 XRD 衍射的峰值位置与晶格常数相关, 可以反映出薄膜中 Ga/In 的浓度比值, Ga 含量越高, 峰值越往高角度偏移. 为了研究薄膜中的 Ga 元素分布, 我们对三种薄膜进行 XRD 测试, 得到如图 1 所示结果.

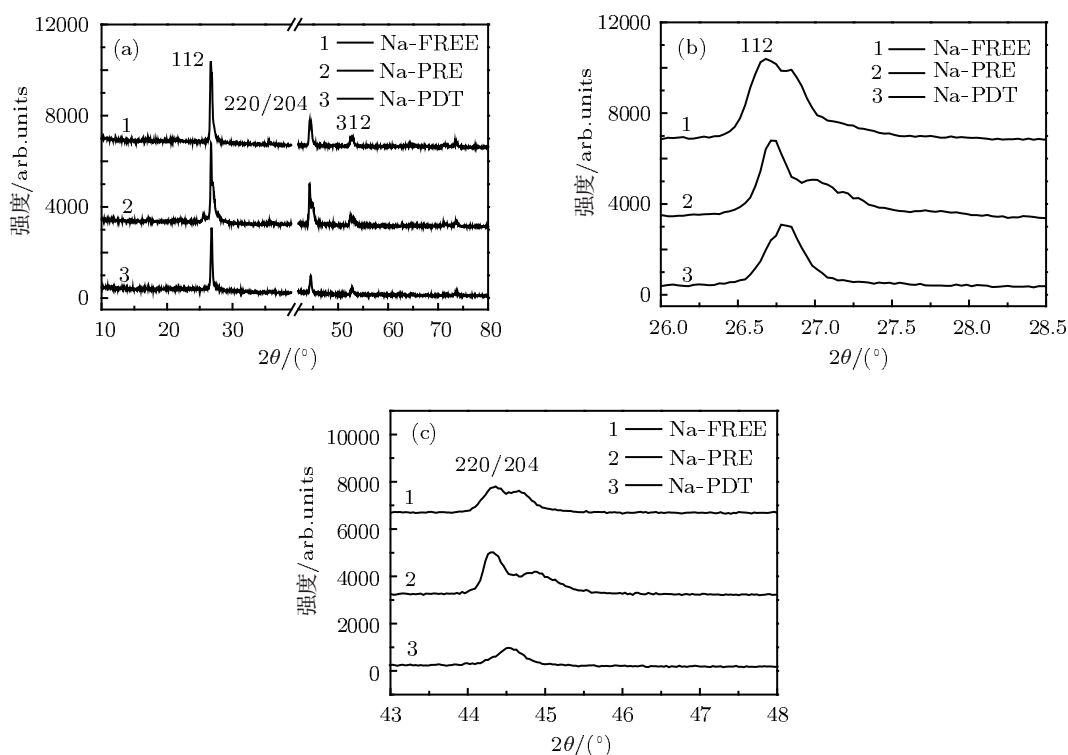


图 1 (a)Na-FREE, Na-PRE 和 Na-PDT 的 XRD 比较; (b) (112) 峰的放大; (c) (220/204) 峰的放大

由图 1(a) 可以看到, 三种薄膜均为明显的 (112) 取向, (b), (c) 两图显示, Na-FREE 薄膜的 (112) 峰和 (220/204) 峰有微弱的双峰劈裂, 而 Na-PRE 薄膜双峰劈裂较为明显. 由于 XRD 衍射峰峰位反映了薄膜中的 Ga 含量的高低, 双峰劈裂现象表明多晶薄膜中存在晶格常数不同的相, 即存在高 Ga 相和低 Ga 相的 CIGS<sup>[10]</sup>. 由结果可以看到, Na-PRE 薄膜存在较明显的两相分离, 而 Na-FREE 薄膜两相分离较弱, Ga 分布较为均匀, 两相分离不明显.

低温生长 CIGS, 由于衬底温度不能为组成元素的原子提供足够的能量迁移, 元素扩散不均, 薄

膜会出现一定程度的两相分离现象, Na-FREE 薄膜出现的两相分离即因低温造成; 相比而言, 当采用前掺 Na 工艺时, 薄膜的两相分离现象更为明显, 由于它与 Na-FREE 薄膜相比的不同之处在于, Na 始终存在于 CIGS 的生长过程中, 因此我们可以推断, 当 Na 存在于 CIGS 生长过程中时, 会阻碍元素扩散, 导致两相分离严重.

另外, 从 XRD 衍射峰的半高宽 (FWHM) 可以推断薄膜晶粒的大小, 由于三步法工艺制备的 CIGS 薄膜结晶度较好, 晶粒尺寸一般都在微米量级<sup>[6,11]</sup>, 而利用谢乐公式从 XRD 峰的 FWHM

计算晶粒尺寸时,晶粒大小在 100 nm 以下比较精确<sup>[12]</sup>,因此,我们只用 FWHM 比较结晶度变化趋势.从图 1(b) 可以看到,由于 CIGS 的特征峰均有不同程度的双峰分离,我们通过高斯拟合三种薄膜的 (112) 峰后,比较各峰的半高宽,得到如图 2 所示结果,各峰值的半高宽列于表 1.

表 1 三种薄膜 (112) 峰的半高宽 (FWHM)

	Na-FREE	Na-PRE	Na-PDT
FWHM/(°)	0.15/0.37	0.15/0.72	0.11/0.25

三种薄膜低角度峰的 FWHM 值很接近,高角度峰的 FWHM 值相差较大,由表中数据可以看到,Na-FREE 和 Na-PDT 薄膜特征峰的 FWHM 值较小,Na-PRE 薄膜特征峰的 FWHM 值较大,可以推断,Na-FREE 和 Na-PDT 薄膜的晶粒尺寸相对较大,Na-PRE 薄膜的晶粒尺寸较小.

为了研究 Na-PDT 薄膜较好的结晶质量是否与退火相关,我们对无 Na 的薄膜进行了与 Na-PDT 工艺相同的退火处理 (Na-FREE with annealing),对比它们的 XRD,如图 3(a) 所示,同样将 (112) 峰用高斯拟合,得到图 3(b)(c) 所示结果,其中图 3(b) 为 Na-FREE 薄膜的 (112) 峰,图 3(c) 为 Na-FREE with annealing 薄膜的 (112) 峰,将峰值的半高宽列于表 2 中.

从表中的数据可以看到,退火前后薄膜的半高宽并没有太大变化,这说明,后掺 Na 工艺中 350 °C 的退火过程不会影响薄膜的晶粒大小、不能提高薄膜的结晶质量.

表 2 退火前后薄膜 XRD(112) 峰的半高宽 (FWHM)

	Na-FREE	Na-FREE with annealing
FWHM/(°)	0.15/0.37	0.15/0.39

SEM 截面图能够较直观的观察薄膜内部的结晶状态,从而可以推断薄膜生长过程中所受到的影响.对 Na-FREE, Na-PRE 和 Na-PDT 三种薄膜分别做了扫描电镜测试,其截面如图 4 所示.

从图 4 可以看出,Na-FREE 薄膜的底部晶粒细碎而顶部晶粒较大,Na-PRE 薄膜的晶粒整体上较为细碎,Na-PDT 薄膜的结晶质量与 Na-FREE 薄膜的接近,此结果与 XRD 分析一致.由 XRD 数据及 SEM 数据可以推断,薄膜的结晶质量与是否掺 Na 以及掺 Na 工艺有关,就前掺 Na 工艺而言,Na 始终存在于 CIGS 的生长过程中,导致薄膜晶粒尺寸减小,结晶质量变差,而采用后掺 Na 工艺时,多晶 CIGS 薄膜的生长并不受到 Na 的阻碍,晶粒尺寸相对较大.即,Na 的存在会影响 CIGS 薄膜的生长,导致晶粒细碎,结晶质量变差.

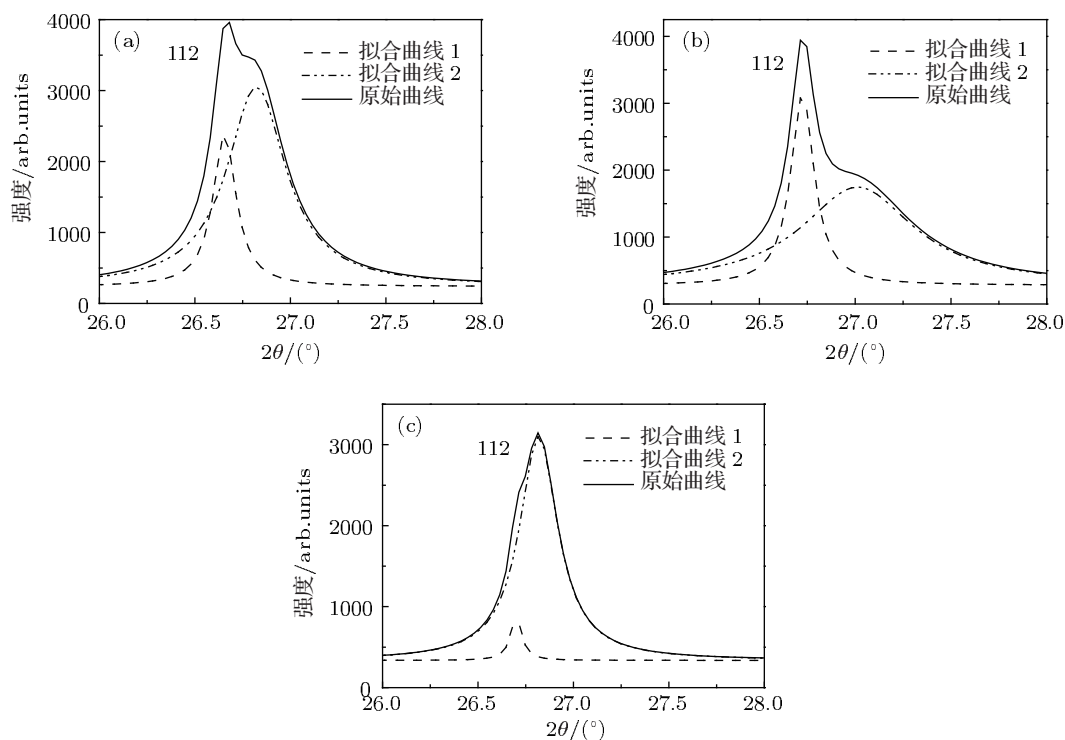


图 2 高斯拟合 (112) 峰 (a) Na-FREE; (b) Na-PRE; (c) Na-PDT

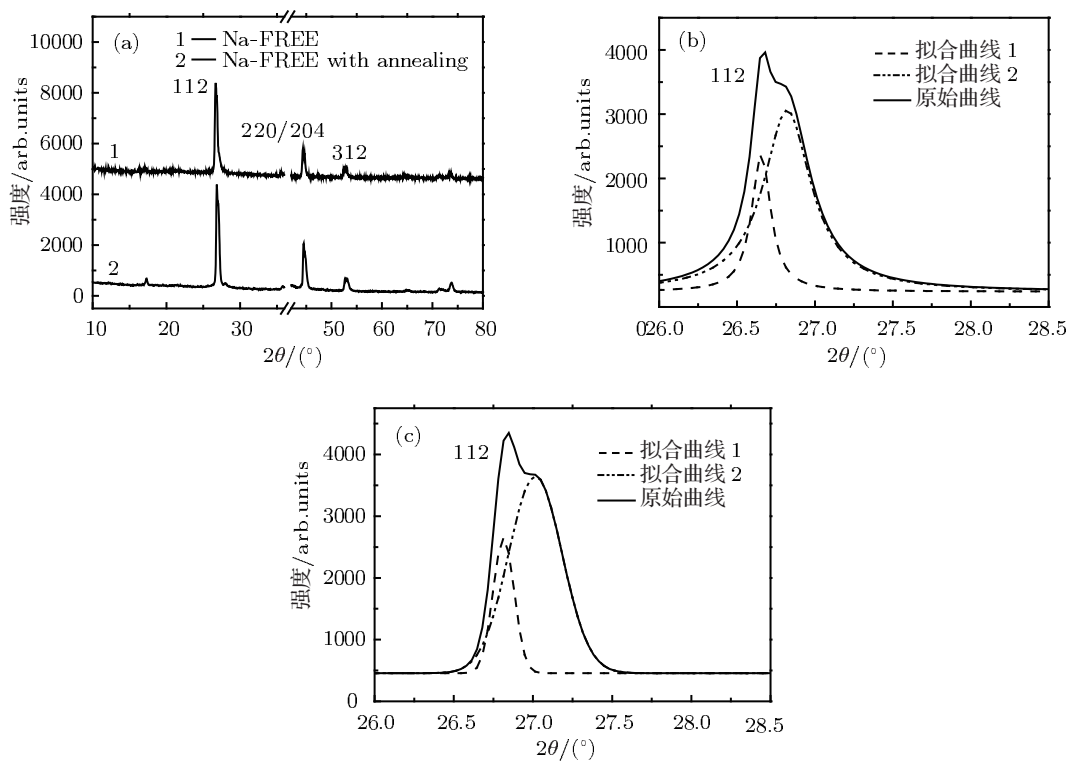


图3 无Na薄膜退火前后的XRD衍射峰 (a)对比; (b) Na-FREE薄膜的(112)峰; (c) Na-FREE with annealing薄膜的(112)峰

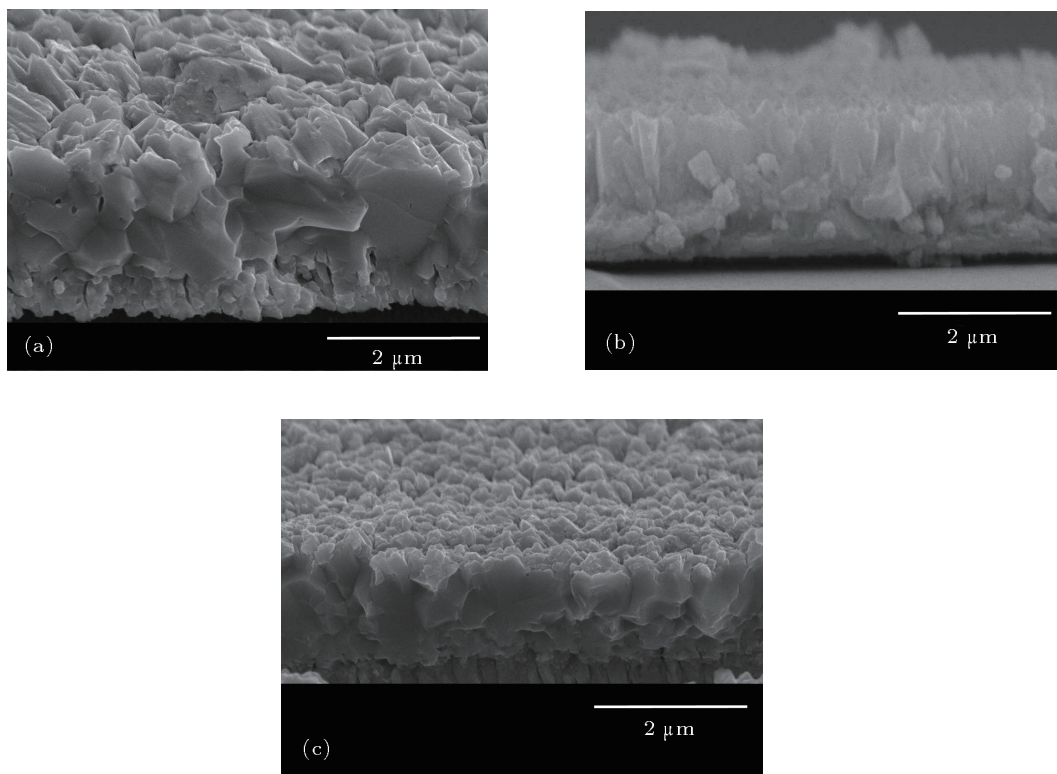


图4 三种薄膜的截面SEM (a) Na-FREE; (b) Na-PRE; (c) Na-PDT

### 3.2 电学特性

Na 对 CIGS 性能的改善主要体现在对薄膜电学特性的改善上<sup>[13-15]</sup>, 我们对 Na-FREE, Na-PRE 和 Na-PDT 三种薄膜进行了 Hall 测试, 得到如表 3 所示结果.

表 3 三种薄膜的电学性能参数

	电阻率 / $\Omega\cdot\text{cm}$	载流子 浓度/ $\text{cm}^{-3}$	迁移率 / $\text{cm}^2\cdot(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$
Na-FREE	768.3	$5.13 \times 10^{14}$	15.8
Na-PRE	40.3	$1.94 \times 10^{16}$	8.1
Na-PDT	36.1	$1.56 \times 10^{16}$	11.1

两种掺 Na 薄膜与无 Na 薄膜相比, 电阻率下降了一个数量级, 载流子浓度提高了近两个数量级, 说明 Na 的掺入可以明显提高 CIGS 薄膜的电学性能. 另外, Na-PRE 薄膜的载流子迁移率最低, 而 Na-PDT 和 Na-FREE 的迁移率相对较高, 这可能是由于较好的薄膜结晶质量会增加载流子的扩散长度, 从而导致载流子迁移率有所提高, 此结果与 SEM 测试相符合.

另外, 由于后掺 Na 工艺涉及到退火过程, 而退火的目的是使掺入的 NaF 扩散进 CIGS 内部. 为了研究 Na 扩散的温度阈值, 我们在 PI/Mo 上沉积完 CIGS 薄膜后, 使衬底维持在一定的温度 (100—450 °C), 直接在其表面沉积一层 NaF, 沉积完成后, 不进行任何退火处理就继续降温, 测试薄膜的电学特性, 得到如图 5 所示结果.

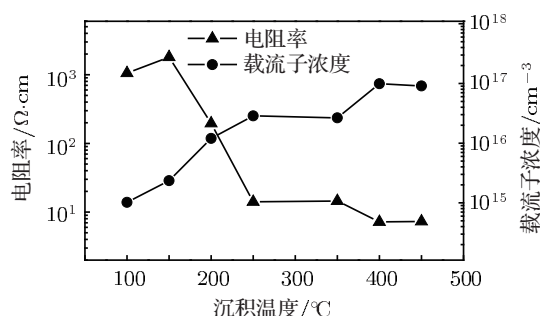


图 5 不同衬底温度下沉积 NaF 后薄膜的电学特性, 三角点所示为电阻率, 圆点所示为载流子浓度

可见, 衬底温度对 Na 的扩散起到了很明显的的作用, 当衬底温度过低 (如小于 250 °C), 薄膜的电阻率较高, 载流子浓度很低, 所掺 NaF 并没有起到改善薄膜特性的作用, 而随着衬底温度的提高, 薄膜的电阻率大幅度降低, 载流子浓度也有了 1—2 个数量级的上升, 说明此时所掺的 NaF 起到了改

善 CIGS 薄膜电学特性的作用. 实验证明: 只有当衬底温度高于 250 °C 时, 薄膜的电学特性才有所提高, 当衬底温度高于 350 °C 时, 后掺的 NaF 对薄膜的电学特性改善较好, 所以本文中的后掺 Na 工艺退火温度选在 350 °C.

### 3.3 器件特性

将三种工艺下的薄膜制备成电池, 在室温 25 °C, AM1.5 的标准光强下测试, 得到图 6 所示  $J-V$  曲线, 器件各参数值列于表 4.

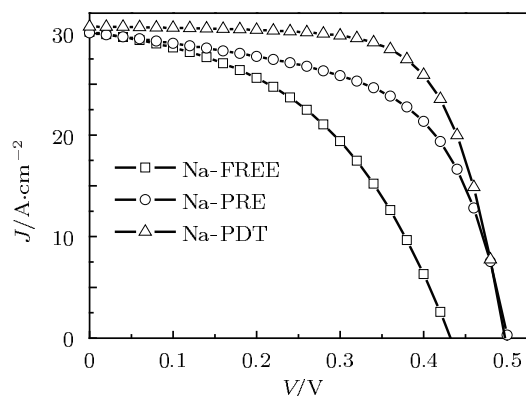


图 6 Na-FREE, Na-PRE 和 Na-PDT 的电池  $J-V$  特性

表 4 三种电池的器件参数

	$\eta/\%$	$V_{oc}/\text{mV}$	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF/%
Na-FREE	5.9	433.3	30.2	45.1
Na-PRE	8.7	500.1	30.1	57.5
Na-PDT	10.4	497.3	30.7	68.4

可以看到, Na 的掺入对器件特性的提高起到了很明显的的作用, Na-PRE 和 Na-PDT 的电池效率的提高主要来源于  $V_{oc}$ , FF 的改善, 而  $J_{sc}$  变化不大, 掺 Na 电池特性明显较好, Na-PDT 的电池效率达到了 10.4%.

## 4 讨论

两种掺 Na 工艺不同之处在于 Na 是否存在于 CIGS 薄膜生长过程中, 由对比实验可以判断不同掺 Na 工艺下, Na 对 CIGS 特性影响的不同机理.

就前掺 Na 工艺而言, Na 始终存在于 CIGS 的生长过程中, Na 在薄膜中扩散并存在于 CIGS 晶界处. 有研究指出<sup>[9]</sup>, Na 存在于薄膜晶界处, 增加了元素互扩散的势垒, 使得吸附原子进入格点的概率

变小, 因此, 当采用前掺 Na 工艺时, 晶界处这一势垒使得 CIGS 薄膜在生长过程中, 晶粒之间融合概率降低, 形成如图 4(b) 所示细碎小晶粒, 结晶质量较差; 同时, 势垒的出现使得 In-Ga 元素互扩散受阻, 两相分离严重 (见图 1); 另外, 由于原子进入不同格点的活性势垒不同 (例如, In 进入 Cu 格位比进入 In 格位的活性势垒更高<sup>[16,17]</sup>), Na 的存在减少了替位缺陷的形成 (例如减少了施主缺陷  $\text{In}_{\text{Cu}}$ ), 这样提高了有效 p 型掺杂, 载流子浓度提高, 电阻率降低。

而对于后掺 Na 工艺, Na 不存在于 CIGS 的生长过程中, 因此其薄膜结晶质量和元素扩散与未掺 Na 的薄膜相近, 不受 Na 的影响 (见图 4(c) 和图 1); 但其电学和器件特性却得到明显的提高 (见表 3 和表 4), 原因在于: 后掺的 Na 在一定的衬底温度下扩散进薄膜内部, 形成点缺陷<sup>[14]</sup> (例如,  $\text{Na}_{\text{In}}$  是比  $\text{Cu}_{\text{In}}$  更浅的受主能级, 而当 Na 取代  $\text{In}_{\text{Cu}}$  的 In 时, 可以减少施主缺陷  $\text{In}_{\text{Cu}}$ ), 提高了有效 p 型掺杂。另外, 后掺的 NaF 需要一定的外界能量辅助, 才能扩散进 CIGS 内部, 起到有效改善薄膜电学特性的作用。实验证明, 只有当衬底温度高于 250 °C 才能促进 NaF 的扩散, 当衬底温度高于 350 °C 时, 掺入的 NaF 对薄膜电学特性的改善较好 (见图 5)。通过实验我们证实, 在后掺 Na 过程中, 退火起到了关键的作用, 它提供了 Na 扩散进 CIGS 体内的能量, 使得 Na 进入 CIGS 内部, 改变点缺陷状态, 提高薄膜及器件特性。

两种掺 Na 工艺虽然对薄膜改善的途径不同, 但是在器件上的影响效果是趋于一致的, 掺入的 Na 改变了薄膜中的缺陷态 (抑制施主缺陷的形成或者补偿施主缺陷、形成浅受主缺陷等), 改变晶界处的势垒高度, 增加有效载流子浓度<sup>[18]</sup>, 提高了 CIGS

薄膜的 p 型掺杂, 提高了电池的  $V_{\text{oc}}$  和 FF。

虽然有研究表明, Na 的掺入会对 CIGS 产生一些不利的影响<sup>[10,19-21]</sup>, 比如降低结晶质量、加剧两相分离等, 但通过本研究证实, 只有当 Na 存在于 CIGS 的生长过程中时, 才会产生这些影响; 同时, 证实了后掺 Na 工艺必须通过正确的退火处理才能达到改善薄膜特性的目的, 最终提升器件性能。

## 5 结论

本研究通过对比 PI 衬底低温生长的 CIGS 薄膜上前掺和后掺 Na 工艺的实验结果, 研究了 Na 对于 CIGS 多晶薄膜生长机理的影响, 证实了 Na 对 CIGS 薄膜及器件特性的影响与掺 Na 工艺相关, 不同掺 Na 工艺对 CIGS 薄膜生长机理产生的影响作用也不同。

前掺的 Na 始终存在于 CIGS 的生长过程中, 并在晶界处形成一道势垒, 使得晶粒之间的融合概率变小, 结晶尺寸降低, 同时, 使吸附原子进入格点的概率变小, 元素扩散不均, 导致两相分离严重, 但降低了施主缺陷的形成概率, 增加了有效 p 型掺杂; 而后掺的 Na 仅仅依靠热扩散进入 CIGS 薄膜内, 形成点缺陷, 改变薄膜的缺陷状态, 不影响薄膜的结晶状态。

另外, 在后掺 Na 工艺下, 掺入的 Na 需要一定的能量辅助才能扩散进 CIGS 薄膜内起到改善薄膜特性的作用。本研究证实, 当衬底温度高于 250 °C 才能起到促进 NaF 扩散的作用, 当衬底温度高于 350 °C 时, 掺入的 NaF 对薄膜电学特性的改善较好。通过对掺 Na 工艺的研究及工艺优化, 最终采用低温沉积工艺制备出柔性 PI 衬底 CIGS 薄膜太阳能电池效率达 10.4%。

- [1] Brémaud D, Rudmann D, Bilger G, Zogg H, Tiwari A N 2005 *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference Lake Buena Vista*, 2005, p223
- [2] Kronik L, Cahen D, Schock H W 1998 *Advanced Materials* **10** 31
- [3] Rockett A 2005 *Thin Solid Films* **480** 2
- [4] Hedström J, Ohlsén H, Bodegård M, Kylner A, Stolt L, Hariskos D, Ruckh M, Schock H W 1993 *Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference Louisville, KY*, 1993, p364
- [5] Kessler F, Rudmann D 2004 *Solar Energy* **77** 685
- [6] Caballero R, Kaufmann C A, Eisenbarth T, Unold T, Klenk R, Schock H W 2011 *Progress in Photovoltaics* **19** 547
- [7] Chirila A, Buecheler S, Pianezzi F, Bloesch P, Gretener C, Uhl A R, Fella C, Kranz L, Perrenoud J, Seyrling S, Verma R, Nishiwaki S, Romanyuk Y E, Bilger G, Tiwari A N 2011 *Nature Materials* **10** 857
- [8] Probst V, Rimmasch J, Riedl W, Stetter W, Holz J, Harms H, Karg F, Schock H W 1994 *1994 IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. Conference Record of the Twenty Fourth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1994 (Cat.No. 94CH3365-4) Waikoloa, HI*, 1994, p144
- [9] Rudmann D 2004 *PhD Thesis* (Basel: University of Basel)
- [10] Rudmann D, Kaelin M, Haug F J, Kurdesau F, Zogg H, Tiwari A N 2003 *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic*

- Energy Conversion* Osaka, Japan 2003, p376
- [11] Chirila A, Bloesch P, Seyrling S, Uhl A, Buecheler S, Pianezzi F, Fella C, Perrenoud J, Kranz L, Verma R, Guettler D, Nishiwaki S, Romanyuk Y E, Bilger G, Bremaud D, Tiwari A N 2011 *Progress in Photovoltaics* **19** 560
- [12] Qiu L, Hu Y H 1998 *X-Ray Diffraction Technology and Equipment* (Metallurgical Industry Press) p129 (in Chinese) [丘利, 胡玉和 1998 X 射线衍射技术及设备 (冶金工业出版社) 第 129 页]
- [13] Sun X, Jiang F, Feng J 2009 *Computational Materials Science* **47** 31
- [14] Wei S H, Zhang S B, Zunger A 1999 *J. APPL. Phys.* **85** 7214
- [15] Erslev P T, Shafarman W N, Cohen J D 2011 *APPL. Phys. Lett.* **98**
- [16] Domain C, Laribi S, Taunier S, Guillemoles J F 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 1657
- [17] Zhang S B, Wei S H, Zunger A, Katayama-Yoshida H 1998 *Phys. Rev. B* **57** 9642
- [18] Rudmann D, Bremaud D, Zogg H, Tiwari A N 2005 *J. APPL. Phys.* **97** 084903
- [19] Rudmann D, Bilger G, Kaelin M, Haug F J, Zogg H, Tiwari A N 2003 *Thin Solid Films* **431** 37
- [20] Caballero R, Kaufmann C A, Eisenbarth T, Cancela M, Hesse R, Unold T, Eicke A, Klenk R, Schock H W 2009 *Thin Solid Films* **517** 2187
- [21] Ishizuka S, Yamada A, Islam M M, Shibata H, Fons P, Sakurai T, Akimoto K, Niki S 2009 *J. APPL. Phys.* **106** 034908

# Research on sodium incorporation methods of growing Cu(In-Ga)Se<sub>2</sub> thin film by low-temperature deposition\*

He Jing-Jing Liu Wei<sup>†</sup> Li Zhi-Guo Li Bo-Yan Han An-Jun  
Li Guang-Min Zhang Chao Zhang Yi Sun Yun<sup>‡</sup>

(Institute of Photo-Electronics Thin Film Devices and Technique, College of Information Technical Science, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(Received 8 February 2012; revised manuscript received 20 March 2012)

## Abstract

Sodium is proved to be able to improve the performance of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell grown on flexible polyimide substrate by a low-temperature deposition. Different sodium incorporation methods affect the film in different ways. Comparing the deposition of a NaF precursor with post deposition NaF treatment, different mechanisms can be found. In NaF precursor approach, Na is available during the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> growth and acts as a surfactant at the grain boundary which adds up an energy barrier for adatom to across. Thus, a small grain size as well as double-peak reflection pattern can be observed and the formation probability of donor defects is reduced. In post deposition NaF treatment, incorporation of NaF does not affect the growth and microstructure but passivates donor defects in the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> film. Moreover, according to the experimental results, external energy assistance is necessary during NaF incorporation through post deposition treatment. It is verified that Na incorporation is able to improve the properties of the film effectively when substrate temperature reaches above 350 °C. Finally, the conversion efficiency of flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cell on polyimide substrate is achieved to be 10.4% by optimizing the sodium incorporation.

**Keywords:** chalcopyrite Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cell, flexible substrate, low-temperature deposition, Na incorporation mechanism

**PACS:** 88.40.jn, 81.10.Pq, 66.30.Ny, 68.55.Ln

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61076061, 60906033), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 11JCYBJC01200), and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2004AA513020).

<sup>†</sup> E-mail: ww1@nankai.edu.cn

<sup>‡</sup> E-mail: suny@nankai.edu.cn