

掺钠钼电极在硒化铜铟镓(CIGS)太阳能薄膜电池应用

陈文志¹ 叶智为² 张 然¹ 曾百亨² 陈 朝¹ 张风燕^{*,1}

(¹ 厦门大学能源学院光伏薄膜中心实验室, 厦门 361100)

(² 台湾国立中山大学材料与光电科学学系, 高雄 800042)

摘要: 适量钠元素对铜铟镓硒薄膜生长具有促进作用, 本文主要研究了掺钠钼电极特性及其对铜铟镓硒薄膜太阳能电池性能的影响。利用磁控溅射方法制备不同厚度的钼钠/钼(MoNa/Mo)薄膜作为背电极, 并在(MoNa/Mo)薄膜电极上蒸镀铜铟镓硒(CIGS)薄膜, 并利用单质硒源硒化处理后制备 CIGS 薄膜电池。SEM 和 XRD 结果表明采用三层叠层 Mo/Mo/MoNa 薄膜做电极的 MoNa 容易被氧化, 电阻率增加, 采用四层叠层 Mo/Mo/MoNa/Mo 薄膜电极方式有效降低电阻率, 阻止 MoNa 被氧化, CIGS 晶粒较大且致密。在同一条件下, 在不同 MoNa/Mo 厚度电极上制备 CIGS 薄膜电池, 80 nm MoNa 厚度上的 CIGS 薄膜电池效率达 6.54%。

关键词: 掺钠钼电极; 铜铟镓硒; 效率; 电阻率

中图分类号: TQ132.2; TQ133.5; TQ132.2; TQ136.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)12-2753-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.367

Application of Na-Doped Mo Electrodes on Copper Indium Gallium Diselenide (CIGS) Thin-Film Solar Cells

CHEN Wen-Zhi¹ YE Zhi-Wei² ZHANG Ran¹ ZENG Bai-Heng² CHEN Chao¹ ZHANG Feng-Yan^{*,1}

(¹Photovoltaic Thin Film Central Lab, School of Energy, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361100, China)

(²Material and Photoelectricity Science Department, National Sun-Yat Sen University, Gaoxiong, Taiwan 800042, China)

Abstract: An appropriate concentration of Na element is able to promote the growth of Copper Indium Gallium Diselenide (CIGS) thin films. This paper is mainly focused on the study of characteristics of Na-doped Mo electrodes and their effect on the performance of CIGS thin-film solar cells. In this work, the thin-film CIGS solar cells were fabricated as follows: (i) different thicknesses of MoNa/Mo thin films prepared by magnetron sputtering were used as back electrodes; (ii) CIGS thin films were evaporated on the top of MoNa/Mo electrodes; (iii) the CIGS thin films were post-processed by selenation process using an elemental Se source and later CIGS solar cells were finally made. The results of SEM and XRD reveal that, for the solar cells using three layers of Mo/Mo/MoNa thin films as an electrode, MoNa is easily oxidized and the resistivity of electrode increases, while, for the solar cells using four layers of Mo/Mo/MoNa/Mo thin films as an electrode, the resistivity of electrode can be effectively reduced, MoNa can be prevented from being oxidized and the CIGS grains are large and dense. Under the same experimental conditions, for the CIGS solar cells with different thicknesses of MoNa/Mo thin films as electrodes, the CIGS solar cell using MoNa with a thickness of 80 nm as an electrode has the highest conversion efficiency of 6.54%

Key words: Na-doped Mo electrodes; CIGS; conversion efficiency; resistivity

收稿日期: 2014-06-12。收修改稿日期: 2014-09-05。

国家 985 资助项目(No.1270K51001)。

*通讯联系人。E-mail: fengyanzhang1@gmail.com

0 引言

目前光伏太阳能电池已经进入第三代发展时期即薄膜电池发展时期,包括铜铟镓硒(CIGS)、砷化镓(GaAs)及硅(Si)系等薄膜太阳能电池。由于晶硅系列电池生产成本相对较高且制备过程污染较大,人们开始寻找低成本、制备过程更环保的薄膜太阳能电池,以汉能为代表的中国薄膜太阳能企业迅速崛起,其铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池效率达到国际先进水平。CIGS 薄膜太阳能电池具有其独特优势包括:带隙范围宽为 1.04~1.68 eV,实验效率高达 20.8%;硫化镉作为缓冲层和 CIGS 形成良好的晶格匹配,失配率低于 2%;吸收系数高达 10^5 cm^{-1} ;可自身调节成 P 或 N 型,不会光致衰退,使用寿命长^[1];厚度很小(约 1~2 μm),耗材少;制备过程具有环境宽容性,衬底选择性强;抗辐射能力强。以上优点说明 CIGS 薄膜材料作为吸收层具有非常优越条件,CIGS 薄膜电池是最有前景的第三代太阳能电池,而根据研究表明高效 CIGS 薄膜电池通常采用钠元素作为提升效率因素之一^[2]。Na 元素对 CIGS 薄膜生长及电学性能的改进是公认的^[3-4],据报道 CIGS 薄膜太阳能电池中掺入 0.1% 的 Na 可以使得太阳能电池电性能提高 30~50%^[5],但 Na 元素对 CIGS 薄膜结构影响存在争议,不同掺杂具有不同的效果^[6-7]。钠钙玻璃中含有钠元素能促进 CIGS 薄膜生长,提高效率,因此许多研究者采用含钠元素源材料如 NaF 和 Na_2Se 的衬底去控制钠的扩散^[8],并且一些关于从钠钙玻璃和钠源材料的钠元素扩散规则已经被研究^[9-10],而美国 NREL 通过使用 5%(at)的掺钠钼靶材,制造了效率 16.6% 的太阳能电池(整体效率,含抗反射膜)^[11]。采用掺钠钼靶材溅射钠钼薄膜的一大优势在于,它是一种可以有效控制钠元素掺入量的方法^[12],钠元素对 CIGS 吸收层的影响一般来说呈抛物线式,随着钠元素含量的增多,对效率的提升作用先增强后减弱^[11],因此本工作采用叠层钼和钼钠薄膜方式,通过控制 MoNa 薄膜厚度实现对 Mo 电极 Na 元素的控制。

本工作主要采用直流磁控溅射掺钠钼和纯钼靶,通过调节掺钠钼膜的厚度来控制钠元素量的扩散,在无钠衬底上制备出不同厚度掺钠钼薄膜四层结构作为 CIGS 薄膜太阳能电池背电极。以制备的掺钠钼电极作为背电极,CIGS 薄膜太阳能电池采用台湾国立中山大学物理系蒸镀仪器,按铜铟镓硒元

素比例蒸镀后再硒化处理制备出 CIGS 电池,研究了掺钠钼电极特性及其对 CIGS 薄膜太阳能电池的性能影响。

1 实验部分

1.1 溅射掺钠钼薄膜电极

本实验主要采用美国进口设备丹顿磁控溅射仪,型号为 Destpro Vacuum,溅射室内含有两个溅射靶电极,可实现直流和射频溅射,磁控溅射设备结构如图 1 所示;溅射时的磁控溅射仪真空度达到 0.79 mPa 的高真空,保证溅射的稳定性。靶材主要有钼钠(MoNa)靶材和纯钼(Mo)靶材,其中钼钠靶材中钠元素含量为 10at%,钼元素 90at%,纯度为 99.9%,生产公司为美国 ACI Alloys 公司;纯钼靶材纯度 99.95%,为江西海特公司提供。纯钼采用直流溅射,而由于掺钠钼靶材钠元素含量不高,也采用直流磁控溅射实现薄膜沉积。本次实验先溅射钼钠靶材和纯钼靶材对比后,设计钼钠靶材与纯钼薄膜的交替沉积方式,采用三层结构方式 Mo/Mo/MoNa 中改变第二层 Mo 和第三层 MoNa 厚度进行测试分析,第一层纯 Mo 靶材溅射采用功率为 180 W,氩气氛为 1 066.96 mPa,溅射时间 6 min;第二层纯 Mo 靶材溅射采用功率为 180 W,氩气氛为 399.96 mPa,溅射时间 35、30、25、20 min;第三层 MoNa 靶材溅射采用功率为 100 W,氩气氛为 666.61 mPa,溅射时间分别为 15、30、45、60 min,制备出 4 种掺钠钼薄膜样品;最后采用四层结构方式为 Mo/Mo/MoNa/Mo,第一层纯 Mo 靶材溅射采用功率为 180 W,氩气氛为 1 066.96 mPa,溅射时间 6 min;第二层纯 Mo 靶材溅射采用功率为 180 W,氩气氛为 399.96 mPa,溅射时间 35、30、20 min;第三层 MoNa 靶材溅射采用功率为 100 W,氩气氛为 666.61 mPa,溅射时间分别为 15、45、60 min;第四层纯 Mo 靶材溅射采用功率为 100 W,氩气氛为 1 066.96 mPa,溅射时间 3 min,沉积 3 种含有不同的钼钠薄膜厚度的钼钠电极,制备出的 3 种掺钠钼电极保持总厚度大约在 1 000 nm 左右。

1.2 钼钠薄膜电极上制备 CIGS 薄膜电池

采用台湾国立中山大学 CIGS 太阳能研究实验室蒸镀仪,按照铜铟镓硒各个元素比例,利用后硒化法在制备好的掺钠钼薄膜电极上制备 CIGS 薄膜太阳能电池。利用 4 种不同掺钠厚度的钼薄膜作为背电极,分别在 4 种掺钠钼电极上蒸镀铜铟镓硒薄膜,之后在 550 $^{\circ}\text{C}$ 下硒化气氛中进行硒化处理作为吸收

层厚度为 800 nm; 采用水浴法在 80 ℃水浴中将样品放入水溶液中 3 min 制备 2 次得硫化镉(CdS)缓冲层厚度为 60 nm; 再采用磁控射频溅射功率为 75 W 溅射 10 min 沉积氧化锌(ZnO)与缓冲层共同形成 n 型半导体厚度为 75 nm; 再用磁控溅射仪射频溅射功率 75 W 溅射 2 h 氧化锌铝 (ZAO) 窗口层厚度为 600 nm; 最后采用蒸镀仪蒸镀 10 min 后铝(Al)电极作为负极, 形成 CIGS 薄膜太阳能电池, 并对其进行性能测量与表征。

1.3 性能测试与表征

衍射分析仪(XRD)主要采用荷兰 PANalytical 公司型号为 X'Pert PRO X 射线衍射仪器其主要表征条件为入射狭缝为固定狭缝, 设置接收狭缝和防反射狭缝使得测试精度为 $0.001^{\circ} \cdot \text{step}^{-1}$, 采用平行单色器(Hybrid), 采用 PIXcel 模块作为衍射光路, 测试高压为 20 kV, Xcelerator 超能阵列探测器, 采用平板样品台测试。场发射高分辨扫描电镜是德国 LEO 公司型号为 LEO-1530 仪器进行表面形貌和断面扫描, 四点探针电阻测试仪采用上海虹运检测仪器有限公司型号为 SZT-2000, I - V 测试仪采用 QuickSun 高精度模拟器对薄膜电池电性能进行测量。

2 结果与讨论

2.1 纯钼与钼钠薄膜溅射分析

为了分析掺钠钼靶材及纯钼靶材溅射的薄膜性质, 本实验在玻璃基底沉积了铬阻挡层, 先使用掺钠钼靶材溅射了 MoNa 膜和纯钼靶材溅射 Mo 膜, 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等材料分析手段探究其性质。由于钠元素的掺入, 掺钠钼靶材内部

本身相对于纯钼靶材的具有更多缺陷^[13], MoNa 薄膜中有钠元素的存在, 导致形成的缺陷也越大, 形成薄膜后钠元素更容易被空气氧化, 因此本实验采用 100 W 作为 MoNa 靶材溅射功率。如图 2 所示的 a1、a2 及 b1, a1 和 a2 表示纯 MoNa 靶材溅射 50 min 后薄膜的扫描电镜 SEM 和衍射 XRD 图, b1 表示纯 Mo 靶材 100 W 功率下溅射 50 min 后扫描电镜 SEM 图。从 a1 和 b1 平面与截面图中, Mo 薄膜晶粒呈柱状, 表现出较明显的(110)取向生长, 表面为米粒状, 生长较为紧密, 晶粒大小很平均; 而 MoNa 膜晶粒呈泡状生长, 截面图看不出明显的柱状结构, 晶粒分布相对 Mo 膜更为稀疏, 晶粒大小各异。

从图中研究发现 a2 纯 MoNa 薄膜的 XRD 衍射图中, 红色直线为金属钼的标准卡片, 卡片编号为: 00-042-1120, 晶系为体心结构, 属于 $Im\bar{3}m(229)$ 空间群, 图中 MoNa 薄膜中没有与金属钼的衍射峰匹配, 而 2 个主峰与 MoO_3 在(0,2,0)方向和 Mo_4O_{11} 在($\bar{2}$,0,3)方向的 2 个峰匹配, 分析其主要原因可能为 Na 元素比较活泼, 掺钠钼靶材溅射成薄膜后, 暴露在空气中易与氧气发生反应, 导致薄膜中的钼也被氧化, 形成了大量氧化物, 改变了钼钠膜的成膜机理。图谱中没有钼的特征峰, 说明单质金属钼在薄膜中存在量已经很少, 经四点探针电阻测试仪测试纯 Mo 薄膜电阻率平均值为 $6.80 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 而 MoNa 薄膜电阻率薄膜的电阻率平均值为 $1.14 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 电阻率相差两个数量级, 说明 MoNa 靶材溅射薄膜可能已经不是钼钠膜, 不再具有背电极的功效。

图 3 中为 EDS 能谱测试图, 发现溅射后纯 MoNa 薄膜中含有 O 元素, 进一步表明溅射后纯

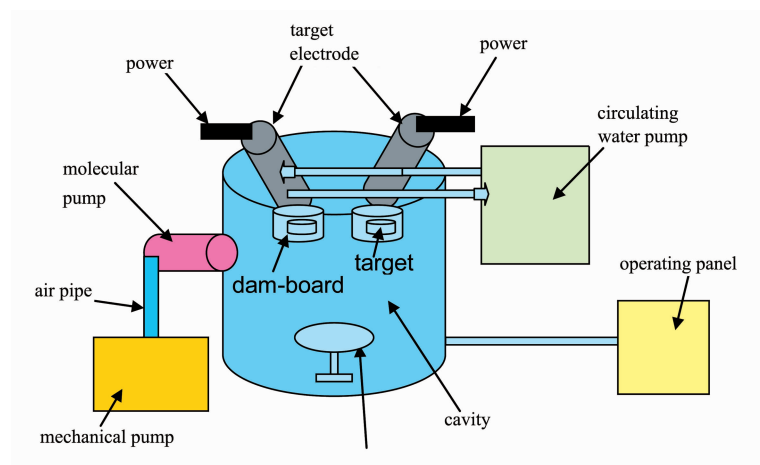
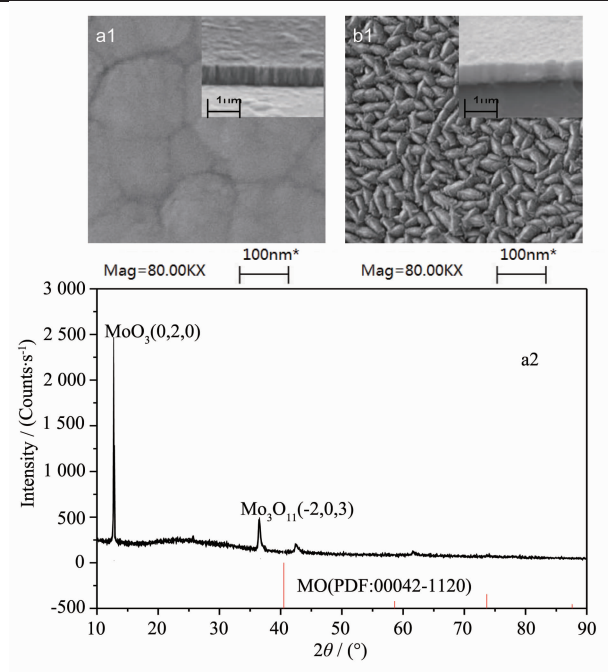


图 1 溅射镀膜设备的示意图

Fig.1 Sputter coating equipment schematic diagram



(a1)MoNa/100 W/50 min/666.61 mPa (b1)Mo/100 W/50 min/666.61 mPa

图 2 纯 MoNa 与纯 Mo 溅射薄膜 SEM 及 XRD 图

Fig.2 SEM images and XRD patterns for pure MoNa and pure Mo sputtering thin films

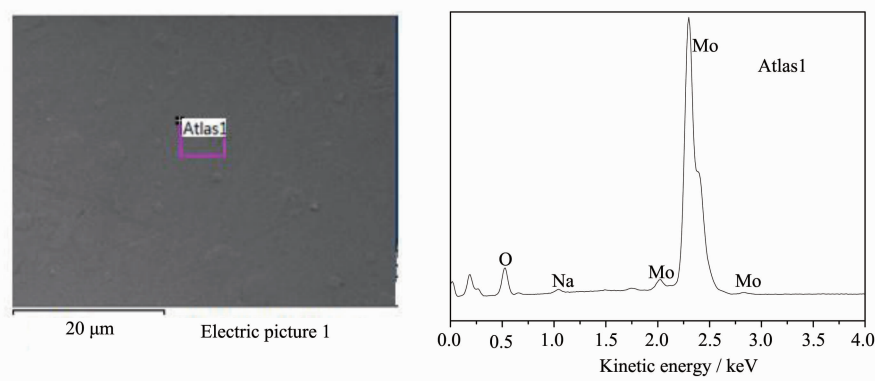


图 3 纯 MoNa 溅射薄膜 EDS

Fig.3 EDS spectrum for pure MoNa sputtering thin films

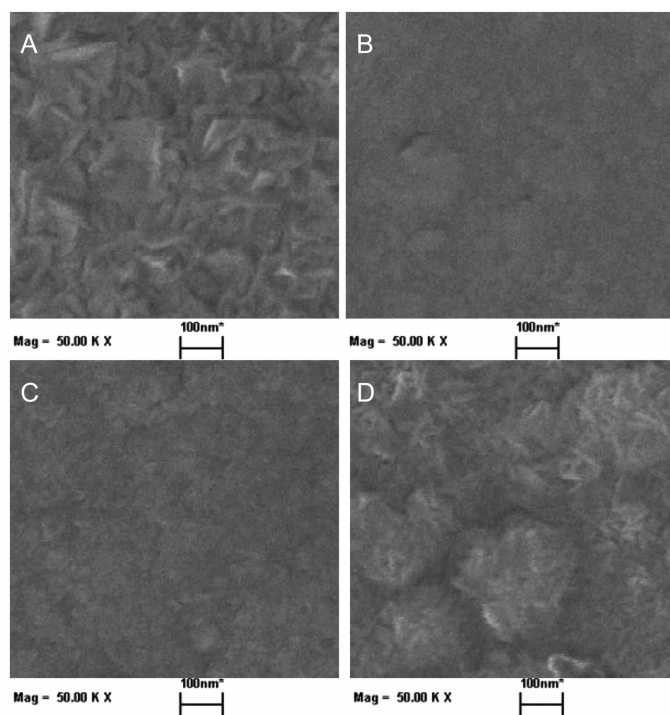
MoNa 薄膜容易被氧化,形成含钠氧化钼,而且氧含量相对较多,说明 MoNa 薄膜确实活性较高。

2.2 纯钼与钼钠三层叠层薄膜溅射

本实验通过采用叠层钼和钼钠薄膜结构方式,控制 MoNa 薄膜厚度以实现 Mo 电极中 Na 元素含量大小的控制,改变 MoNa 靶材和 Mo 靶材的溅射时间,实现 MoNa 与 Mo 厚度的改变,从而保证整体 MoNa 电极的厚度在一定水平,有利于研究进行。

采用三层钼与钼钠叠层薄膜的方式其结构主要为 Mo/Mo/MoNa,第一层纯 Mo 靶材溅射采用功率为 180W,氩气氛为 1 066.58 mPa,溅射时间 6 min,厚

度为 80 nm; 第二层纯 Mo 靶材溅射采用功率为 180 W,氩气氛为 399.96 mPa,溅射时间 35、30、25、20 min,溅射厚度为 830、740、660、550 nm;第三层 MoNa 靶材溅射采用功率为 100 W,氩气氛为 666.61 mPa,溅射时间分别为 15、30、45、60,厚度为 80、160、240、330 nm;通过 MoNa 层不同厚度而调节底层纯 Mo 层的厚度,保持总厚度约为 1 000 nm,利用 SZT-2000 四点探针电阻测试仪,分别测试这 4 种钼钠薄膜样品 10 个不同位置点方块电阻,由公式 $\rho = R_s \cdot h$ 计算出相应电阻率取值, ρ 为钼薄膜的电阻率, R_s 为方块电阻, h 为薄膜厚度, A 样品电阻率均



A: (Mo180 W/1 066.58 mPa/6 min; Mo180 W/399.96 mPa/35 min; MoNa100 W/666.61 mPa/15 min); B: (Mo180 W/1 066.58 mPa/6 min; Mo180 W/399.96 mPa/30 min; MoNa100 W/666.61 mPa/30 min); C: (Mo180 W/1 066.58 mPa/6 min; Mo180 W/399.96 mPa/25 min; MoNa100 W/666.61 mPa/45 min); D: (Mo180 W/1 066.58 mPa/6 min; Mo180 W/399.96 mPa/20 min; MoNa100 W/666.61 mPa/65 min)

图 4 不同钼与钼钠薄膜厚度表面形貌

Fig.4 Surface morphology of different thickness of Mo and MoNa thin films

值为 $5.86 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, B 样品电阻率均值为 $4.62 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, C 样品电阻率均值为 $6.86 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, D 样品电阻率均值为 $7.13 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 说明 MoNa 薄膜厚度直接影响整个 Mo 电极电阻, 由于 MoNa 薄膜在外表层容易被氧化, 而导致电阻率极大升高, 特别是在 MoNa 较厚的 C、D 样品情况下, 被氧化程度更严重, 电阻率受到影响更大。为分析三层叠层钼钠电极的其它性能, 如图 4 中所示扫描电镜 SEM 表面形貌可以发现, 4 组样品的表面与图 2 的 a1 纯 MoNa 样品和 b1 纯 Mo 样品 SEM 照片的表面形貌均有不同, A 的纯钼厚度较厚晶向比较一致, MoNa 厚度较薄沿着纯钼晶向生长, 晶粒表现比较突出, 形貌与纯钼较为一致; 随着 B、C、D 纯钼厚度变薄, MoNa 厚度增加, MoNa 沿着晶向方向生长减弱, 表面形貌变得越趋向纯 MoNa 形貌。

从图 5 中的 XRD 图研究发现, 四组样品都出现在了 41° 左右 Mo 的 (110) 衍射峰和在 74° 左右 Mo 的 (220) 衍射峰, 说明 4 组样品中都出现了柱状生长的结构。而 C 样品 (MoNa 含量约 30%) 和 D 样品 (MoNa 含量约 50%) 的 XRD 图, 在 13° 左右出现了钼的氧化

物 MoO_3 的 (020) 衍射峰, 其中 D 样品 (MoNa 含量 50%) 比 C 样品 (MoNa 含量 30%) 衍射峰强度增强, 并且比对于 41° 和 74° 的 Mo 衍射峰的相对强度更强, A 样品 (MoNa 含量 10%) 和 B (MoNa 含量 20%) 样品没有出现明显的 MoO_3 的衍射峰, 说明在 Na 含量较少情况下, 被氧化较少, 或者 MoO_3 的含量或 Mo 受

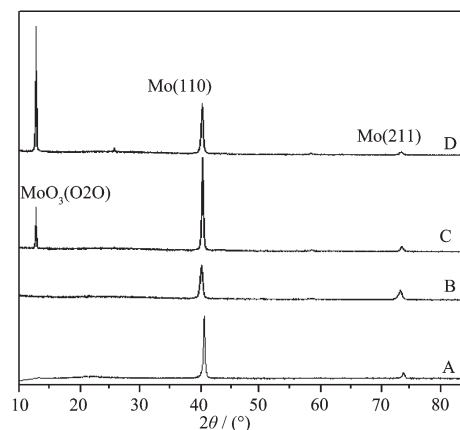


图 5 不同钼与钼钠薄膜厚度 XRD 衍射图

Fig.5 XRD patterns of different thicknesses of Mo and MoNa thin films

到氧化的程度减少。为了进一步研究不同厚度 MoNa 薄膜即不同含量 MoNa 对 CIGS 薄膜影响,在不同厚度的 MoNa 薄膜上镀制的一层纯 Mo 薄膜。

2.3 纯钼与钼钠薄膜四层叠层溅射与 CIGS 薄膜电池制备

为了进一步研究不同厚度 MoNa 薄膜即不同 MoNa 含量对 CIGS 薄膜影响,在 3 种不同厚度的 MoNa 薄膜上镀制的一层纯 Mo 薄膜,即采用 4 层结构方式为 Mo/Mo/MoNa/Mo,第一层纯 Mo 靶材溅射采用功率为 180 W,氩气氛为 1 066.58 mPa,溅射时间 6 min,厚度为 80 nm;第二层纯 Mo 靶材溅射采用功率为 180 W,氩气氛为 399.96 mPa,溅射时间 35、30、20 min,溅射厚度约为 830、740、550 nm,第三层 MoNa 靶材溅射采用功率为 100 W,氩气氛为 666.61 mPa,溅射时间分别为 15、45、65 min,厚度约为 80、240、340 nm,分别用(a),(b),(c)表示其对应钼钠薄膜;第四层纯 Mo 靶材溅射采用功率为 100 W,氩气氛为 1 066.58 mPa,溅射时间 3 min,厚度约为 20 nm,并溅射两层纯钼膜,第一层纯 Mo 靶材溅射采用功率为 180 W,氩气氛为 1 066.58 mPa,溅射时间 6 min,厚度为 80 nm;第二层纯 Mo 靶材溅射采用功率为 180 W,氩气氛为 399.96 mPa,溅射时间 40 min,厚度约为 920 nm,(d)表示其对应钼薄膜;保持掺钠钼薄膜厚度大约为 1 000 nm 左右,同样利用 SZT-2000 四点探针电阻测试仪,分别测试这 3 种钼钠薄膜样品方块电阻和纯钼样品 10 个不同位置点方块电阻,并计算出相应电阻率,(a)样品电阻率均值为 $2.05 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, (b) 样品电阻率均值为 $4.38 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, (c) 样品电阻率均值为 $5.60 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, (d) 样品电阻率均值为 $6.53 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$,说明随着 MoNa 薄膜厚度的增加掺钠 Mo 电极的电阻由于 MoNa 薄

膜电阻的增加而变大,表面 MoNa 厚度对整个 Mo 电极电阻率具有正比例影响作用,同时也说明 MoNa 薄膜在经过薄纯 Mo 薄膜覆盖之后被氧化程度大大降低,薄纯 Mo 层具有保护作用。

在 3 种四层叠层钼钠薄膜电极和纯钼薄膜电极上蒸镀铜铟镓硒预制层^[14-18],利用台湾国立中山大学 CIGS 太阳能研究实验室蒸镀仪,设定参数分别进行铜、铟、镓、硒元素蒸镀,一般情况下利用硒化氢气体作为硒化源^[19-20],但硒化氢有毒,因此本实验采用硒单质源,蒸镀后在硒化退火炉中 500 °C 下快速退火 5 min^[21-22],自然冷却,制备出 MoNa/CIGS 薄膜,如图 6 所示,CIGS 晶粒呈现大晶粒致密粘结结构,(a)样品晶粒生长较大,且缺陷较少,(b)样品晶粒生长相对较小,且有不同颜色颗粒存在,研究发现主要是铜的结构存在,(c)样品晶粒更小而且缺陷较多,致密度不够,估计是受 MoNa 薄膜厚度太大的影响,Na 过多严重影响 CIGS 成膜质量。

如图 7 所示,A、B、C 分别对应(a)、(b)、(c)样品,从衍射图中研究发现,A 的(112)峰值相对最高,而 C (112)峰值相对最低,A 对应(a)样品晶粒较大且致密,说明一定厚度的 MoNa 薄膜中含有适量的钠元素可以促进 CIGS 薄膜生长^[23],Na 元素含量太高时反而不利 CIGS 薄膜生长。

将退火后 CIGS 薄膜,按照 glass/Mo/CIGS/CdS/i: ZnO/ Al:ZnO/Al 步骤制备成 CIGS 薄膜太阳能电池。利用芬兰 QuicksunIV 测试设备进行电性能测试分析,其主要参数:开路电压 open-circuit voltage (Voc),填充因子 fill factor (FF),转换效率 cell efficiency(Eff);如图 8 所示,从图中发现在(a)80nm 钼钠薄膜厚度的钼电极上制备 CIGS 电池电性能最好,效率为 6.54%、填充因子最高为 57.8%,开路电

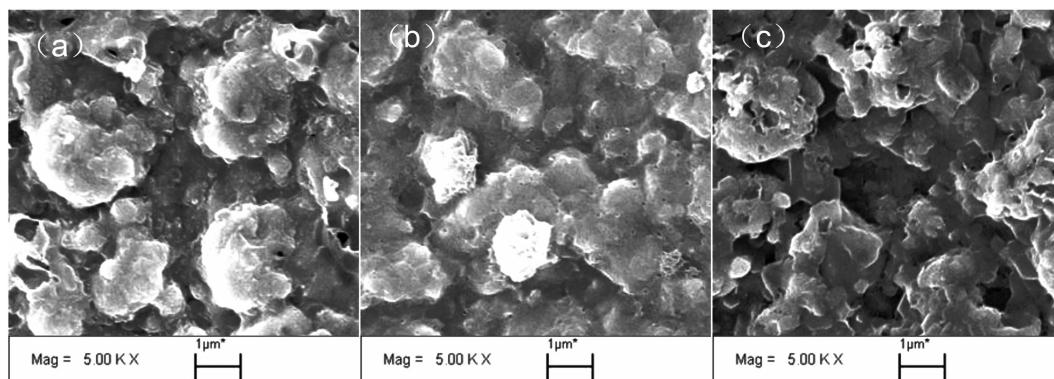


图 6 生长在不同钼与钼钠薄膜厚度上的 CIGS 薄膜形貌

Fig.6 CIGS surface morphology growth on different thicknesses of Mo and MoNa thin films

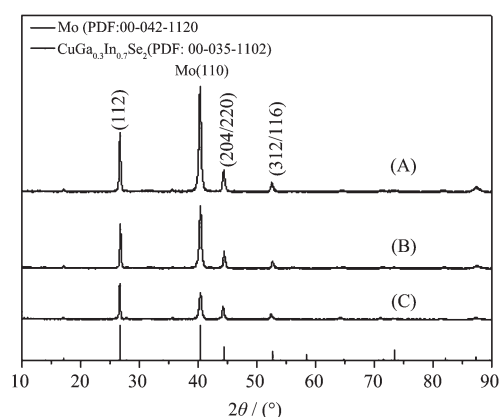
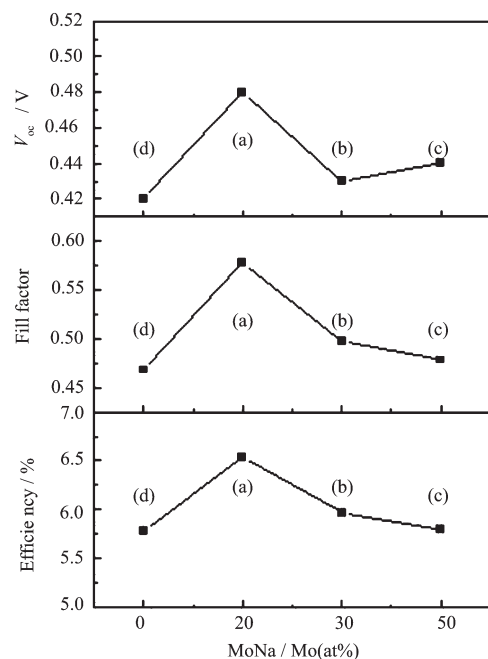


图 7 生长在不同钼与钼钠薄膜厚度的 CIGS 薄膜 XRD 衍射图

Fig.7 XRD patterns of CIGS growth on different thicknesses of Mo and MoNa thin films



(a) 80 nm/930 nm; (b) 240 nm/840 nm; (c) 340 nm/650 nm; (d) 0 nm/1 000 nm

图 8 不同 MoNa/Mo 厚度的 CIGS 太阳能电池特性

Fig.8 Photovoltaic properties of CIGS solar cells with different MoNa/Mo thicknesses

压也最高为 0.48 V,而随着掺杂钼钠厚度的增加((b) 240 nm, (c) 340 nm) 电池性能下降,在纯钼上制备 CIGS 薄膜电池效率也相对较低仅为 5.78%,说明适量的钠元素对 CIGS 电池具有性能提升作用^[23],主要是因为适量钠元素有利于 CIGS 薄膜的更好生长,减少 CIGS 缺陷,减少电子空穴对复合,提高了 CIGS 薄膜性能。掺钠 Mo 薄膜电极中 Na 元素对 CIGS 生

长促进目前为止并没有给出较为合理的解释,但是其中比较合理的解释主要为 Na 对 CIGS 太阳能电池影响主要表现在 V_{oc} 和 FF 增加,对短路电路影响不大,Na 在 CIGS 形成过程中,通过 Mo 扩散到 CIGS 中帮助 CIGS 薄膜的生长,大大减少 CIGS 中缺陷形成,从而增加载流子密度使得开路电压 V_{oc} 提高。本文制备的电池效率与国际制备 16.6%相比,相对较低的主要原因是由于 CIGS 电池制备工艺程序较为复杂,受到各种制备工艺的限制导致整体电池效率受影响。

3 结 论

以上结果表明通过改变钼钠薄膜在钼电极上厚度可以有效实现对钠元素含量的控制,从而研究 MoNa 薄膜特性及其对 CIGS 薄膜电池的性能影响。主要结论有:第一、通过纯钼钠薄膜和纯钼薄膜的特性表明纯钼钠薄膜电阻率太大,平均值达到 $1.14 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,是纯钼薄膜电阻率的 3 个量子级倍数,且钼钠容易被氧化导致薄膜形成 MoO_3 ,表面致密度降低,颗粒大小不均;第二、溅射三层叠层不同 MoNa/Mo 厚度的 Mo/Mo/MoNa 薄膜,MoNa 薄膜在薄膜表面容易被氧化,MoNa 薄膜较薄时,MoNa 沿着纯钼晶向生长,晶粒表现比较突出,形貌与纯钼较为一致。随着纯钼厚度变薄,MoNa 厚度增加,MoNa 沿着晶向方向生长减弱,表面形貌变得越趋向纯 MoNa 形貌, MoO_3 增多,电阻率增大;第三、溅射四层叠层不同 MoNa/Mo 厚度的 Mo/Mo/MoNa/Mo 薄膜,有效降低 Mo 薄膜电阻率,同时有效阻止 MoNa 被氧化程度,不同 MoNa/Mo 厚度电极上制备 CIGS 薄膜电池,80 nm MoNa 厚度上的 CIGS 薄膜晶粒生长较大,且缺陷较少,电池效率最高,达到 6.54%,主要原因是 Na 元素通过 Mo 扩散到 CIGS 中,促进 CIGS 生长同时减少缺陷生成,而随着 MoNa 厚度增加晶粒生长减小且缺陷增多,电池电性能下降。

参考文献:

- [1] Powalla M, Dimmler B. *Thin Solid Films*, **2000**,**361-362**: 540-546
- [2] Rockett A. *Thin Solid Films*, **2005**,**480-481**:2-7
- [3] Lammer M, Klemm U, Powalla M. *Thin Solid Films*, **2001**, **387**(1/2):33-36
- [4] Granath K, Bodegård M, Stolt L. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**,**60**(3):279-293

- [5] Kessler F, Rudmann D. *Sol. Energy*, **2004**,**77**(6):685-695
- [6] Vasekar P S, Dhere N G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009**, **93**:69-73
- [7] Pudmam D, Bilger G, Kaelin M, et al. *Thin Solid Films*, **2003**,**431**:37-40
- [8] Rudmann D, Bilger G, Kaelin M, et al. *Thin Solid Films*, **2003**,**32**:34-38
- [9] Kronik L, Cahen D, Shock H W. *Adv. Mater.*, **1998**,**10**:29-33
- [10] Ingrid R, Miguel A C, Brian E, et al. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2008**,**16**:235-239
- [11] Lorelle M M, Ingrid L R, Stephen G, et al. 37th *IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. **2011**.
- [12] JIANG Wei long(姜伟龙), ZHANG Li(张力), HE Qing(何青), et al. *J. Optoelectron Laser*(光电子·激光), **2010**,**21**(5):222-226
- [13] Jae H Y, Ki Hwan K, Min Sik K et al. *Thin Solid Films*, **2007**,**515**:5876-5879
- [14] Ramanathan K, Contreras M A, Perkins C L, et al. *Prog. Photovoltaics*, **2003**,**11**:221-226
- [15] Rockett A, Britt J S, Gillespie T, et al. *Thin Solid Films*, **2000**,**372**:210-214
- [16] Kimura R, Nakada T, Fons P, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2001**,**67**:285-290
- [17] Shafarman W N, Zhu J. *Thin Solid Films*, **2000**,**361-362**: 473-477
- [18] Adrian C, Stephan B, Fabian P, et al. *Nature Mater. Lett.*, **2011**,**18**:857-861
- [19] Singh U P, Shafarman W N, Birkmire R W. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**,**90**:623-630
- [20] LIAO Cheng(廖成), HAN Jun-Feng(韩峻峰), JIANG Tao(江涛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, **27**(1):1-5
- [21] Kaelin M, Rudmann D, Kurdesau F, et al. *Thin Solid Films*, **2006**,**431-432**:58-62
- [22] Caballero R, Guillen C. *Thin Solid Films*, **2002**,**403-404**: 107-111
- [23] Bodegard M, Granath K, Stolt L. *Thin Solid Films*, **2000**,**9**: 361-362