

基于不锈钢衬底CIGS太阳电池中Mo(N,O)薄膜的阻挡特性

朱义国 韩胜男 王浩 常莹 陈静伟

Barrier performance of Mo(N,O) thin films in CIGS solar cells based on stainless steel substrates

ZHU Yiguo, HAN Shengnan, WANG Hao, CHANG Xuan, CHEN Jingwei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240312.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

(PEDOT-PSS)-碳纳米管复合膜硅基太阳能电池

(PEDOT-PSS)-carbon nanotubes composite films for Si solar cells

复合材料学报. 2017, 34(11): 2385-2391 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170228.001>

五层纳米SiO₂-Al₂O₃/聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能

Preparation and properties of five layer nano SiO₂-Al₂O₃/polyimide composite film

复合材料学报. 2018, 35(5): 1050-1058 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170630.001>

可磁分离Fe₃O₄/g-C₃N₄复合材料的制备及其性能

Preparation and properties of magnetic separation Fe₃O₄/g-C₃N₄ composites

复合材料学报. 2018, 35(11): 3189-3195 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180319.010>

Co₂Ni₁O₄/不锈钢复合材料的制备及其电催化析氧性能

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performances of Co₂Ni₁O₄/stainless steel composites

复合材料学报. 2021, 38(11): 3764-3774 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210223.005>

ZrO₂(Y₂O₃)含量对双峰晶粒度分布Mo-12Si-8.5B-ZrO₂(Y₂O₃)复合材料力学性能的影响

Effect of ZrO₂(Y₂O₃) content on mechanical properties of Mo-12Si-8.5B-ZrO₂(Y₂O₃) composites with bimodal grain-size distribution

复合材料学报. 2021, 38(11): 3747-3756 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210129.002>

SnO₂-Fe₂O₃复合材料应用于碳纳米管集流体对锂离子电池性能的影响

Effect of SnO₂-Fe₂O₃ composites on performance of carbon nanotubes current collectors for lithium-ion batteries

复合材料学报. 2019, 36(7): 1753-1760 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180927.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

基于不锈钢衬底 CIGS 太阳能电池中 Mo(N,O) 薄膜的阻挡特性



分享本文

朱义国, 韩胜男, 王浩, 常莹, 陈静伟*

(河北大学 物理科学与技术学院, 保定 071002)

摘要: 不锈钢衬底铜铟镓硒 (CIGS) 太阳能电池因其优异的光电转换效率和可弯曲特性而被广泛应用。但在制备 CIGS 薄膜过程中, 衬底中的 Fe 元素会向 CIGS 薄膜扩散, 导致电池性能下降。因此, 需要在不锈钢衬底与 Mo 薄膜之间插入阻挡层来抑制 Fe 元素的扩散。采用反应磁控溅射方法制备了不同 O₂ 流量条件下的 Mo(N,O) 薄膜, 通过 XRD、SEM 及 XPS 研究了 O₂ 流量对 Mo(N,O) 薄膜的晶体结构、微观形貌及元素组分的影响, 二次离子质谱 (SIMS) 测试表明插入 Mo(N,O) 薄膜后, CIGS 薄膜中 Fe 元素的相对强度由无阻挡层时的 30 counts 降至 2 counts。通过优化选用 O₂ 流量 0.25 mL/min 制备 Mo(N,O) 阻挡层, 并制备了 CIGS 太阳能电池, 电流密度-电压 (*J-V*) 特性测试表明插入 Mo(N,O) 阻挡层后, 电池效率由 11.07% 提高到 14.34%。

关键词: 太阳能电池; 阻挡层; Fe; Mo(N,O) 薄膜; O₂; CIGS; SIMS

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)10-5434-09

Barrier performance of Mo(N,O) thin films in CIGS solar cells based on stainless steel substrates

ZHU Yiguo, HAN Shengnan, WANG Hao, CHANG Xuan, CHEN Jingwei*

(College of Physical Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: Copper indium gallium selenium (CIGS) solar cells on stainless steel substrate are widely used in the photovoltaics community due to their excellent photoelectric conversion efficiency and flexibility. However, the Fe element will diffuse into the CIGS thin film from the stainless-steel substrate during the process of the preparation of the CIGS thin films, which resulting deteriorated the performance of the devices. Therefore, it is necessary to insert a barrier layer between the stainless steel substrate and the Mo thin film to inhibit the diffusion of the Fe element. Mo(N,O) thin films were produced using reactive magnetron sputtering with varying O₂ flow rates. The influence of the O₂ flow rate on the crystal structure, microscopic morphology, and elemental composition of the Mo(N,O) thin films was analyzed using an XRD, SEM, and XPS. Base on secondary ion mass spectroscopy (SIMS) testing results, the addition of Mo(N,O) thin film to the fabrication process of CIGS solar cells results in a reduction of Fe element's relative intensity in the CIGS thin film from 30 counts to 2 counts. Moreover, current density-voltage (*J-V*) characteristic test demonstrated an increase in the photovoltaic conversion efficiency for the flexible CIGS solar cell on a stainless steel substrate, from 11.07% to 14.34%, upon the addition of the Mo(N,O) thin film.

Keywords: solar cells; barrier layer; Fe; Mo(N,O) thin film; O₂; CIGS; SIMS

由于铜铟镓硒 (CIGS) 太阳能电池具有转换效率高、抗辐照能力强、衰减率低等优势, 故被认为是最有前途的光伏技术之一^[1-3], 日本 Solar Frontier

在玻璃衬底上制备的 CIGS 太阳能电池效率已高达 23.35%^[4]。目前硅料价格下降导致硅电池成本大幅降低, 使得 CIGS 太阳能电池的生存空间被压缩。

收稿日期: 2023-11-16; 修回日期: 2024-02-18; 录用日期: 2024-02-22; 网络首发时间: 2024-03-13 09:40:56

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240312.002>

基金项目: 河北省重点研发计划项目 (20314305D)

Key R&D Program of Hebei Province of China (20314305D)

通信作者: 陈静伟, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为硅基太阳能电池和铜铟镓硒太阳能电池 E-mail: chenjingwei@hbu.edu.cn

引用格式: 朱义国, 韩胜男, 王浩, 等. 基于不锈钢衬底 CIGS 太阳能电池中 Mo(N,O) 薄膜的阻挡特性 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(10): 5434-5442.

ZHU Yiguo, HAN Shengnan, WANG Hao, et al. Barrier performance of Mo(N,O) thin films in CIGS solar cells based on stainless steel substrates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(10): 5434-5442(in Chinese).

与硅电池相比，CIGS 太阳能电池因其在柔性衬底上的制备能力，可以应用在航空航天、曲面建筑及其他领域^[5]。

目前，聚酰亚胺 (PI)^[6] 和一些柔性金属箔如不锈钢 (SS)、铝箔、铝箔^[7-9] 等已被用作衬底来制备柔性 CIGS 太阳能电池。其中不锈钢相较于聚酰亚胺具有更高的耐温性，相比其他金属衬底具有成本低、柔韧性强等优点，被广泛使用。然而，研究表明在制备 CIGS 薄膜过程中，不锈钢衬底中的 Fe 元素会向 CIGS 薄膜中扩散，形成 Fe_{Cu}、Fe_{In/Ga} 深能级缺陷，降低电池的开路电压、短路电流^[10-12]。因此，需要在 Mo 薄膜与不锈钢衬底之间插入阻挡层来抑制 Fe 元素向 CIGS 薄膜扩散。Shi 等^[13] 通过直流磁控溅射制备了 ZnO 阻挡层，有效地阻止 Fe 元素从不锈钢衬底中扩散到 CIGS 薄膜，电池光电转换效率由 6.63% 提高至 10.04%，但 ZnO 在 530℃ 以上退火后电阻急剧下降，这表明 ZnO 不能作为绝缘层；Park 等^[14] 通过原子层沉积制备 100 nm Al₂O₃ 阻挡层，将 Fe 元素从不锈钢衬底中的扩散浓度降低到 1%(100-1 CPS (Counts per second))，然而原子层沉积速率慢不利于工业生产；Kim 等^[15] 采用 Cr 作为阻挡层，电池光电转换效率由 9.15% 提高至 9.88%，但因其金属性质不能更好地应用于光伏组件；Herz 等^[16] 通过溶胶-凝胶制备的 SiO_x 阻挡层经常出现裂纹和分层，这会影响 CIGS 薄膜的制备。

对于不同晶体结构的阻挡层，阻挡能力的优劣排序为 [非晶、单晶、纳米晶]>[“填充的”、“巨大晶粒的”]>[多晶]^[17]，研究表明 MoN_x 阻挡层可以抑制不锈钢衬底中 Fe 元素的扩散，然而其多晶结构使晶界成为 Fe 元素的扩散通道，限制了其对 Fe 元素的阻挡能力^[18]，非晶薄膜没有特定的晶体取向，因此会比多晶薄膜的阻挡能力更好。本文采用反应磁控溅射方法制备非晶 Mo(N,O) 薄膜作为不锈钢衬底 CIGS 太阳能电池的阻挡层。研究了 O₂ 流量对 Mo(N,O) 薄膜晶体结构、微观形貌等影响，并应用于 CIGS 太阳能电池。结果表明 Mo(N,O) 薄膜能有效阻挡 Fe 元素的扩散，二次离子质谱 (SIMS) 结果表明沉积阻挡层后 CIGS 吸薄膜中 Fe 元素相对信号强度由 30 counts 降至 2 counts。CIGS 太阳能电池的光电转换效率由 11.07% 提高到 14.34%。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

丙酮 (分析纯)，大茂化学试剂厂；无水乙醇

(分析纯)，汇杭化工科技有限公司；去离子水。实验室自制；Mo 靶材，华科金属材料科技有限公司；Cu、Se (纯度 6N)，中诺新材；In、Ga (纯度 7N)，中诺新材；氨水 (分析纯)，科密欧试剂有限公司；硫脲 (分析纯)、硫酸镉 (化学纯)，国药集团；本征氧化锌 (i-ZnO)、掺铝氧化锌 (Al: ZnO) 靶材，北京有色金属研究总院靶材中心；430 不锈钢 (规格 10 cm×10 cm×0.1 cm)，佰瑞金属。

1.2 衬底清洗工艺

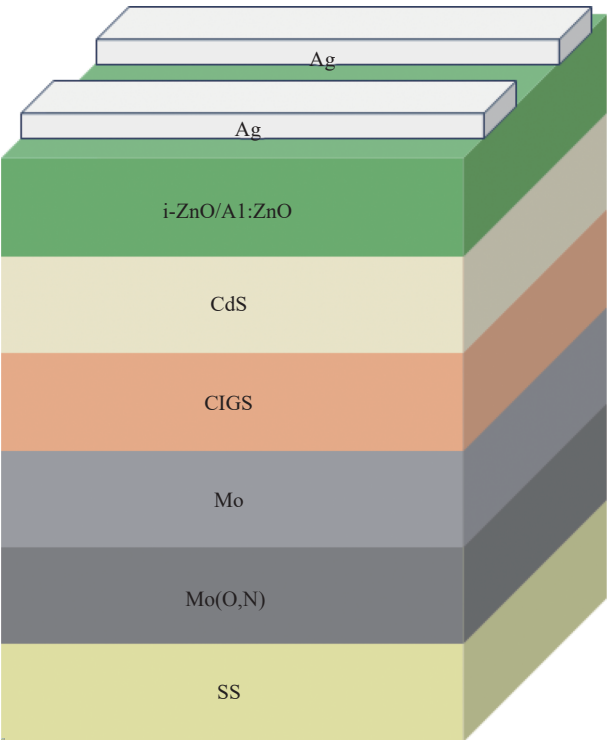
采用 430 不锈钢作为衬底，制备 Mo(N,O) 薄膜之前将不锈钢衬底依次放在丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗 20 min，超声后置于清洗剂中 30 min，然后用去离子水冲洗不锈钢表面，用 N₂ 吹干表面水渍后对不锈钢进行等离子体刻蚀处理。

1.3 CIGS 太阳能电池制备工艺

CIGS 太阳能电池结构如图 1 所示，从下到上依次为 SS/Mo(N,O)/Mo/CIGS/CdS/i-ZnO/Al:ZnO/Ag。制备流程如下：首先在不锈钢衬底上通过反应射频磁控溅射制备 Mo(N,O) 薄膜，使用金属 Mo 靶材，工作气压为 1 Pa，直流功率为 150 W，保持靶材间距 8.5 cm，基片温度为 100℃，通过控制沉积时间保持薄膜厚度在 300 nm 左右，同时调节 O₂ 流量为 0 mL/min、0.15 mL/min、0.20 mL/min 和 0.25 mL/min，研究 O₂ 流量对 Mo(N,O) 薄膜的特性影响，具体制备工艺参数如表 1 所示；之后采用直流磁控溅射制备 800 nm、0.4 Ω 的 Mo 电极；CIGS 薄膜制备采用三步共蒸发方法^[19]，厚度约为 1.5 μm，元素成分为 Cu/Ga+In(CGI)=0.85，Ga/Ga+In(GGI)=0.315；CdS 缓冲层由化学水浴法 (CBD) 制备，CdS 厚度约 50 nm；然后用射频磁控溅射法依次沉积约 50 nm 厚的 i-ZnO 和 300 nm 厚的 Al:ZnO 作为窗口层，最后采用电子束蒸发 500 nm 厚度的 Ag 电极。

1.4 测试与表征

使用扫描电子显微镜 (SEM，Nova Nano SEM 450，美国 FEI) 对薄膜的表面和截面形貌进行表征。通过 X 射线衍射仪 (XRD，D8 Advance，德国 Bruker) 对 Mo(N,O) 薄膜的晶体结构进行表征 (Cu K_α 靶，波长为 1.54056 nm)。使用 X-射线光电子能谱仪 (XPS，ESCALAB 250Xi，美国 Thermo Fisher) 对 Mo(N,O) 薄膜的元素组分进行表征。Fe 元素信号强度由二次离子质谱仪 (TOF-SIMS 5，德国 IONTOF) 表征，电流-电压 (*J-V*) 特性在 AM1.5 标准光谱、25℃ 标准条件下测试 (SAN-EIXES-100S1)。



SS—Stainless steel; CIGS—Copper indium gallium selenium

图1 铜钢镓硒 (CIGS) 太阳能电池结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of structure of CIGS solar cell

2 结果与讨论

2.1 Mo(N,O) 薄膜材料特性

不同 O₂ 流量条件下制备的 Mo(N,O) 薄膜表面和截面形貌如图 2 所示，未通 O₂ 时，薄膜表面呈现形状为金字塔结构的晶粒，晶粒尺寸为 70 nm 左右，通入 0.15 mL/min O₂ 后，薄膜表面形貌发生改变，原来的金字塔结构的晶粒消失，转变为

表 1 Mo(N,O) 薄膜制备工艺参数

Table 1 Process parameters of Mo(N,O) thin film

Ar:N ₂ :O ₂ / (mL·min ⁻¹)	Sputtering pressure/Pa	Sputtering power/W	Substrate temperature/ ℃	Thickness/ nm
30:20:0	1	150	100	300
30:20:0.15	1	150	100	300
30:20:0.20	1	150	100	300
30:20:0.25	1	150	100	300

团簇的菜花状的薄膜，继续增加 O₂ 流量至 0.2 mL/min、0.25 mL/min，薄膜的晶粒尺寸变小，仍为团簇的菜花状晶粒，这是由于 O₂ 通入后增加了与 Mo 原子的碰撞几率，减小了 Mo 原子的平均自由程，这就导致到达基底的 Mo 原子能量减小，Mo 原子在基底上的位移能力变弱，因此，薄膜的成核数目增多，晶粒尺寸减少。此外，Mo(N,O) 还可能存在多种不同比例的氮和氧原子组合，使得薄膜表面形貌更加复杂和无序。截面形貌可以看出，未通入 O₂ 的薄膜晶界明显且与衬底表面相垂直，晶粒为纵向柱状生长且排列紧密，通入 O₂ 后，薄膜的截面形貌发生变化，随着 O₂ 流量的增加薄膜的晶界越来越不明显，说明 O₂ 改变了 Mo(N,O) 薄膜的生长方式。

为研究 O₂ 流量对 Mo(N,O) 薄膜的晶体结构的影响，对 Mo(N,O) 薄膜进行 XRD 测试，如图 3 所示，Ar:N₂ 流量比为 30:20，未通 O₂ 时，在 39° 出现明显的衍射峰，偏离位于 40.5° 的 Mo(110) 峰，是由于氮原子改变了 Mo 薄膜的晶体结构，在 Mo(N,O) 薄膜制备过程中，电离产生的氩离子在

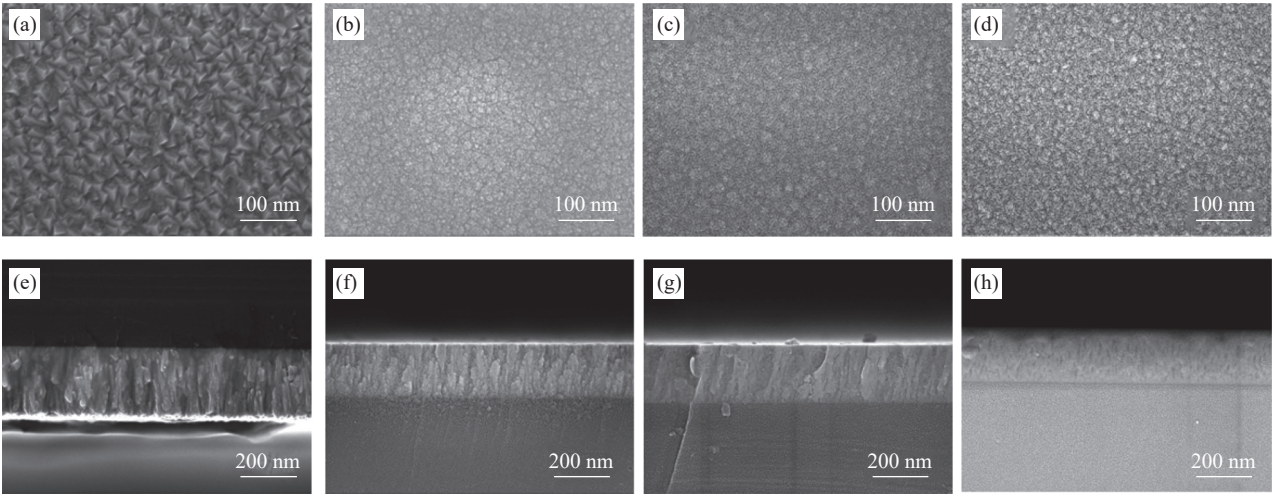


图2 不同 O₂ 流量条件下 Mo(N,O) 薄膜的 SEM 图像：表面形貌：(a) 0 mL/min；(b) 0.15 mL/min；(c) 0.20 mL/min；(d) 0.25 mL/min；
截面形貌：(e) 0 mL/min；(f) 0.15 mL/min；(g) 0.20 mL/min；(h) 0.25 mL/min

Fig. 2 SEM images of Mo(N,O) thin films at different O₂ flow rates: Surface: (a) 0 mL/min; (b) 0.15 mL/min; (c) 0.20 mL/min; (d) 0.25 mL/min;
Section: (e) 0 mL/min; (f) 0.15 mL/min; (g) 0.20 mL/min; (h) 0.25 mL/min

电场作用下轰击 Mo 靶材表面，溅射出 Mo 原子，真空腔室内的 Mo 原子与 N₂ 碰撞在衬底上形成 MoN。研究表明，在不同氩氮比的条件下，随着 N₂ 流量的增加，位于 40.5° 的 Mo 薄膜 (110) 晶面逐渐向左偏移^[20]。当通入 0.15 mL/min 的 O₂ 时，薄膜的衍射峰消失且没有发现其他衍射峰的出现，说明薄膜转变成了非晶态，继续增大 O₂ 流量至 0.20 mL/min 和 0.25 mL/min，仍未发现明显衍射峰，说明 O₂ 的通入改变了 MoN 薄膜的晶体结构，使多晶 MoN 向非晶 Mo(N,O) 转变。

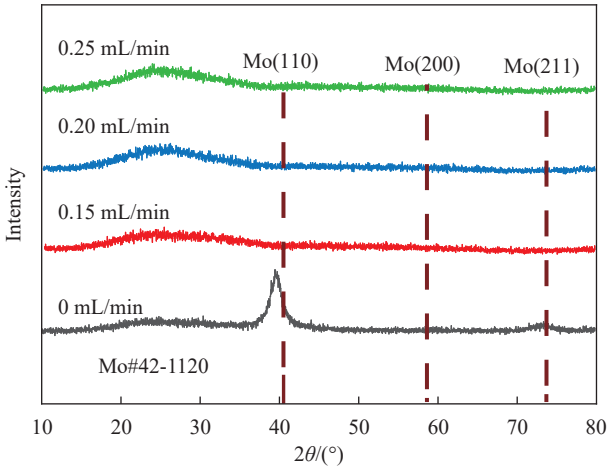


图3 不同 O₂ 流量条件下 Mo(N,O) 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Mo(N,O) films at different O₂ flow rates

通过 XPS 分析不同 O₂ 流量下制备的 Mo(N,O) 薄膜中元素种类和价态组成，如图 4 所示。在图 4(b) 的 Mo3d 谱中，通过对 Mo3d_{3/2} 和 Mo3d_{5/2} 电子对进行分峰拟合，发现 Mo(N,O) 薄膜有 3 种价态：分别是 Mo^{δ+}(228.3 eV、231.5 eV)、Mo⁴⁺(229.9 eV、233.1 eV) 和 Mo⁶⁺(231.9 eV、235.1 eV)，对应于 MoN、MoO₂、MoO₃^[21]。当通入 0.15 mL/min O₂ 时，Mo^{δ+} 对应的峰消失，说明薄膜中 MoN 向 MoO₂、MoO₃ 转变，随着 O₂ 流量的继续增加，未重新出现 Mo^{δ+} 所对应的特征峰，此外，从图 4(b) 中还可以看出，随着 O₂ 流量的增加，Mo⁴⁺/Mo⁶⁺ 的比值减小，说明 MoO₃ 的占比增加。在 N1s 谱(图 4(c)) 中，拟合为结合能为 397.3 eV、394.1 eV 的 N1s 和 Mo3p 特征峰，结果显示，N1s 特征峰的占比随 O₂ 流量的增加而增加，说明薄膜表面存在氮氧化物，形成 Mo(N,O)。

2.2 O₂ 流量对 Mo(N,O) 薄膜阻挡特性的影响

把不同 O₂ 流量条件下制备的 Mo(N,O) 薄膜作为阻挡层，制备了结构如图 1 所示的 CIGS 太阳电

池。利用太阳能模拟器测试分析器件性能，如图 5 和表 2 所示，O₂ 流量为 0.15 mL/min 时，电池的开路电压 (V_{oc}) 为 510 mV 左右，增加 O₂ 流量至 0.20 mL/min、0.25 mL/min，电池的 V_{oc} 增至 530 mV、550 mV 左右；同时短路电流密度 (J_{sc}) 也从 27.7 mA/cm² 升高到 30 mA/cm² 左右；填充因子 (FF) 从 68.6% 提升到 72.8%；光电转换效率 (PCE) 从 9.7% 提高到 12.1%。这是由于随着 O₂ 流量的增加，Mo(N,O) 薄膜的非晶特性增强，晶界减少，有利于阻挡不锈钢中的 Fe 元素扩散到 CIGS 薄膜中，降低了 CIGS 中的复合中心，从而对电池的性能有了一定提升^[10]。

2.3 Mo(N,O) 薄膜对 Mo、CIGS 薄膜特性影响

为了分析 Mo(N,O) 薄膜对 Mo、CIGS 薄膜特性影响，选用 0.25 mL/min O₂ 条件下制备的 Mo(N,O) 薄膜为阻挡层，制备了 SS/Mo(N,O)/Mo/CIGS 的叠层结构样品，通过 XRD、SEM 测试观察阻挡层对 Mo 薄膜以及 CIGS 薄膜特性影响，图 6 为 XRD 图谱，结果表明，有无阻挡层对 Mo 薄膜和 CIGS 薄膜的择优取向影响不大。Mo 薄膜都呈现 (110) 择优取向生长，CIGS 薄膜呈现 (112) 择优生长。但是从图中可以观察出添加阻挡层后 CIGS(220)/(112) 比值明显下降。有研究发现，Fe 会促进 CIGS(220) 的生长^[22]，说明 Mo(N,O) 阻挡层可以抑制 Fe 元素的扩散。图 7 为 SEM 图像，可以观察到，Mo 呈现出细小三角形状的晶粒结构，插入 Mo(N,O) 后 Mo 表面未发生明显变化，CIGS 表面与截面形貌可以观察出有无 Mo(N,O) 阻挡层时，CIGS 晶粒表面均生长密集，截面上观察 CIGS 生长为连续且致密的大晶粒。结果表明 Mo(N,O) 阻挡层对 Mo 薄膜影响不大，但有利于 CIGS 薄膜的生长。

图 8 为 SIMS 测试结果，展示了有无 Mo(N,O) 阻挡层的 CIGS 薄膜中的元素深度分布。如图 8(a) 所示，由于没有阻挡层，大量 Fe 元素扩散到 CIGS 薄膜中，Fe 元素的相对信号强度达 30 counts 左右。插入 Mo(N,O) 阻挡层后，Fe 元素向 CIGS 薄膜的扩散明显被抑制，如图 8(b) 所示，CIGS 薄膜中的 Fe 元素相对信号强度为 2 counts。Fe 元素的扩散通过晶界扩散或者晶粒中的体扩散^[23]，非晶 Mo(N,O) 阻挡层无明显的晶界，因此对 Fe 元素的扩散有明显的抑制作用。

通过优化工艺，并前掺 NaF 作为碱金属源，制备了有无 Mo(N,O) 阻挡层的 CIGS 电池器件，

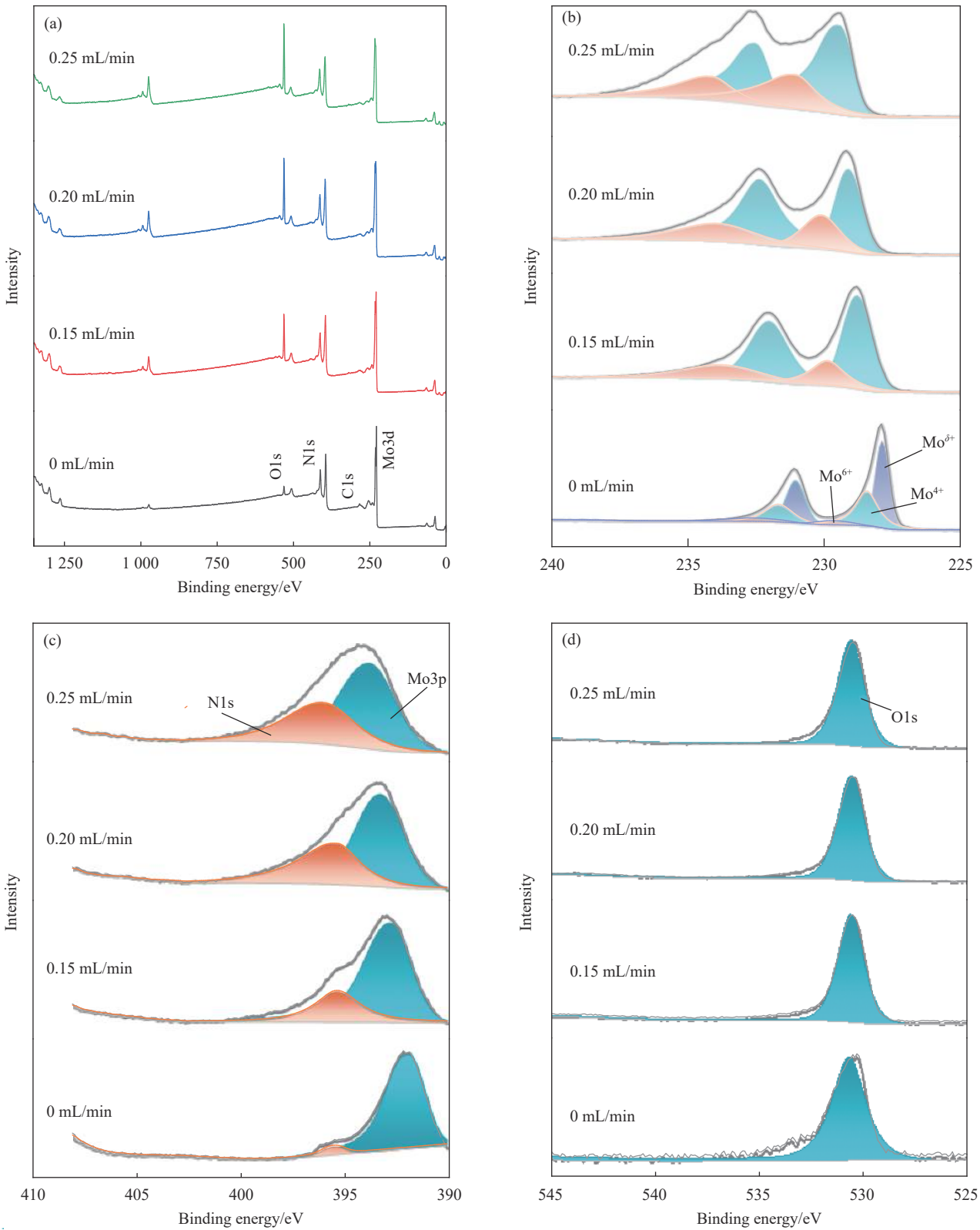


图4 不同 O₂ 流量条件下 Mo(N,O) 薄膜的 XPS 图谱: (a) 全谱; (b) Mo3d; (c) N1s; (d) O1s

Fig. 4 XPS spectra of Mo(N,O) films at different O₂ flow rates: (a) Full spectrum; (b) Mo3d; (c) N1s; (d) O1s

通过 *J*-*V* 测试, 如图 9(a) 所示, 插入 Mo(N,O) 阻挡层后电池光电性能均有所提升。V_{oc} 从 508 mV

提高到了 548 mV, *J*_{sc} 从 29.5 mA·cm⁻² 提高到 33.1 mA·cm⁻², FF 从 74% 提高到 78%, 最终光电

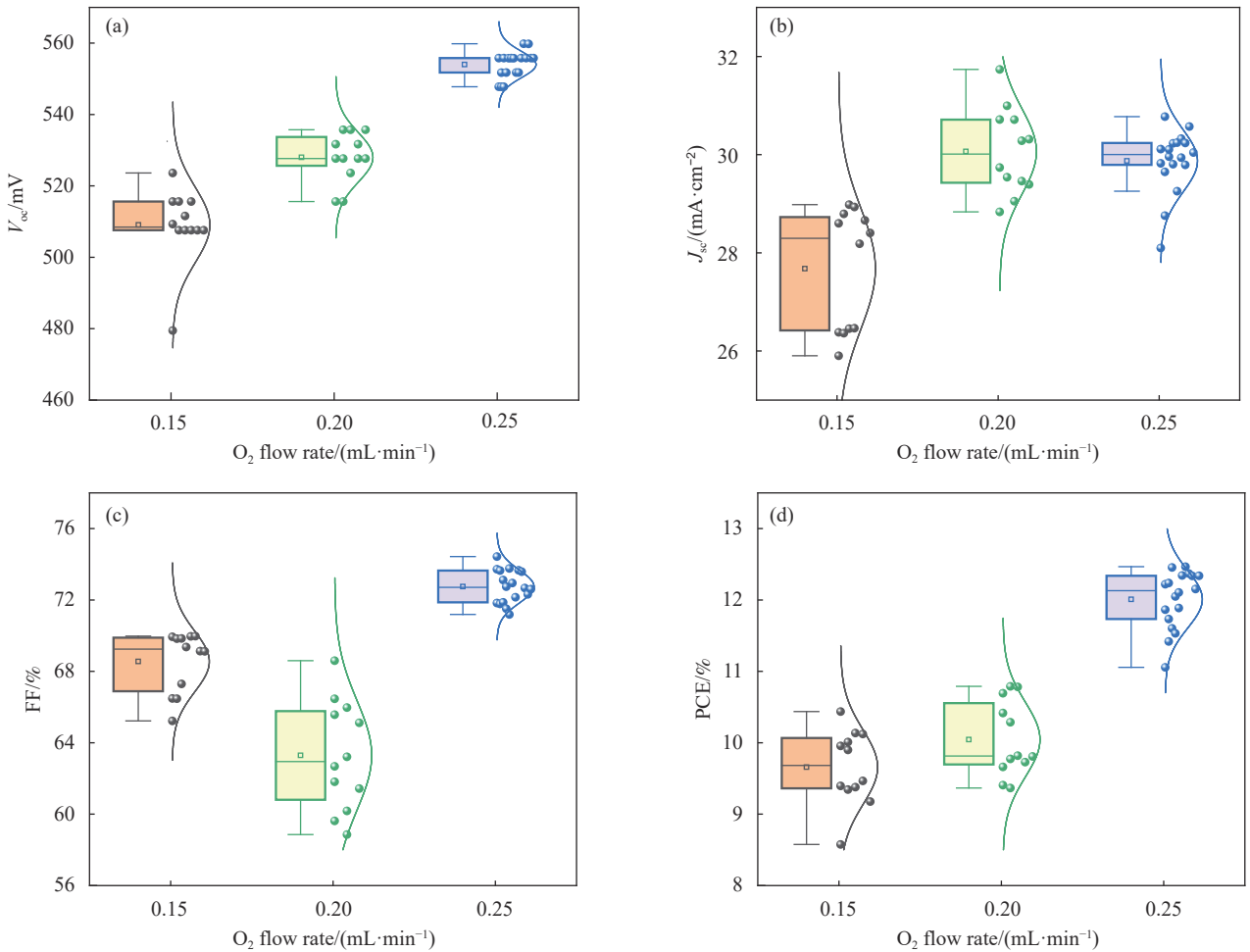


图 5 不同 O₂ 流量下制备的 Mo(N,O) 薄膜的 CIGS 太阳能电池特性参数: (a) 开路电压 V_{oc}; (b) 短路电流密度 J_{sc}; (c) 填充因子 (FF); (d) 光电转换效率 (PCE)

Fig. 5 Parameters of CIGS thin-film solar cells with Mo(N,O) thin films deposited at different O₂ flow rates: (a) Open circuit voltage V_{oc}; (b) Short circuit current density J_{sc}; (c) Fill factor (FF); (d) Photoelectric conversion efficiency (PCE)

表 2 不同 O₂ 流量下制备 Mo(N,O) 薄膜的 CIGS 太阳
电池特性参数

Table 2 Parameters of CIGS solar cells with Mo(N,O) thin
films deposited at different O₂ flow rates

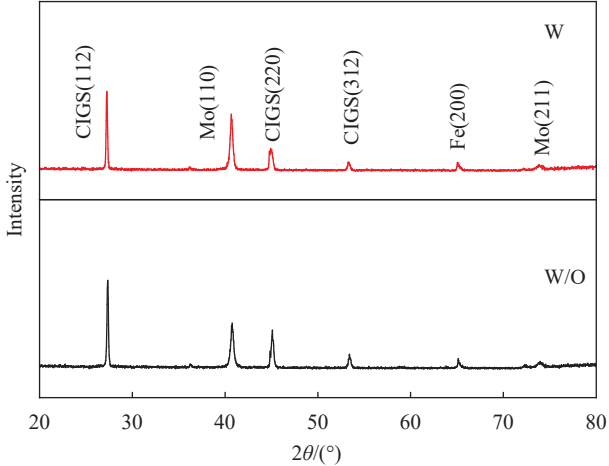
O ₂ flow rate/ (mL·min ⁻¹)	V _{oc} /mV	J _{sc} /(mA·cm ⁻²)	FF/%	PCE/%
0.15	509.1±10.6	27.7±1.2	68.6±1.7	9.7±0.5
0.20	528.0±6.9	30.1±0.9	63.3±3.1	10.1±0.5
0.25	554.0±3.7	29.9±0.6	72.8±0.9	12.1±0.4

转换效率从 11.07% 提高到 14.34%。太阳电池的电流 j 与电压 V 关系如下所示：

$$j = j_0 \exp \left[\frac{q}{AKT} (V - Rj) - 1 \right] - j_L + G(V - Rj) \tag{1}$$

其中： q 代表电荷量，通常是电子的基本电荷量； K 是玻尔兹曼常数； T 是绝对温度，以开尔文 (K) 为单位； j_L 代表光生电流密度； A 为二极管品质因子； j_0 为二极管反向饱和电流； R 为串联电阻； G 为并联电阻的倒数。通过对太阳电池特

性曲线分析，如表 3 所示，添加 Mo(N,O) 阻挡层后，CIGS 薄膜太阳电池电导 G 由 $3.07 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-2}$ 降



W—With barrier layer; W/O—Without barrier layer
图 6 有/无阻挡层时 CIGS 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of CIGS thin films with and without barrier layer

至 $1.29\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，串联电阻由 $1.70\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低至 $1.27\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，二极管品质因子由 1.74 降至 1.51，因此 CIGS 薄膜太阳电池填充得到提升。反向饱和电流 J_0 由 2.16×10^{-4} 降低至 $7.59\times10^{-5}\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。如图 9(b) 所示，外量子效率 (EQE) 曲线表明插入 Mo(N,O) 阻挡层明显提高了波长在 800 nm 至 1 100 nm 的光谱响应，说明在高温制备 CIGS 薄膜过程中，Mo(N,O) 阻挡层能够有效抑制衬底中 Fe 元素的扩散，减少 CIGS 薄膜中的深能级缺陷，降低光生载流子的复合机率，提高 CIGS 薄

膜电池的性能。无阻挡层的器件在 1 120 nm 以后，光谱响应小于 1%，原因是由于吸收层成分不均匀带来的误差以及没有阻挡层导致 Fe 元素扩散可能会占据 In 或 Ga 的位置，导致带隙差异。

对有无阻挡层的 CIGS 太阳电池进行变温 J - V 测试，通过温度和开路电压测量，得到其活化能 E_a ^[24]，研究其复合机制。电池 V_{oc} 与温度 T 的关系如下式所示：

$$V_{oc} = \frac{E_a}{q} - \frac{AKT}{q} \ln \left[\frac{J_0}{J_L} \right]$$

(2)

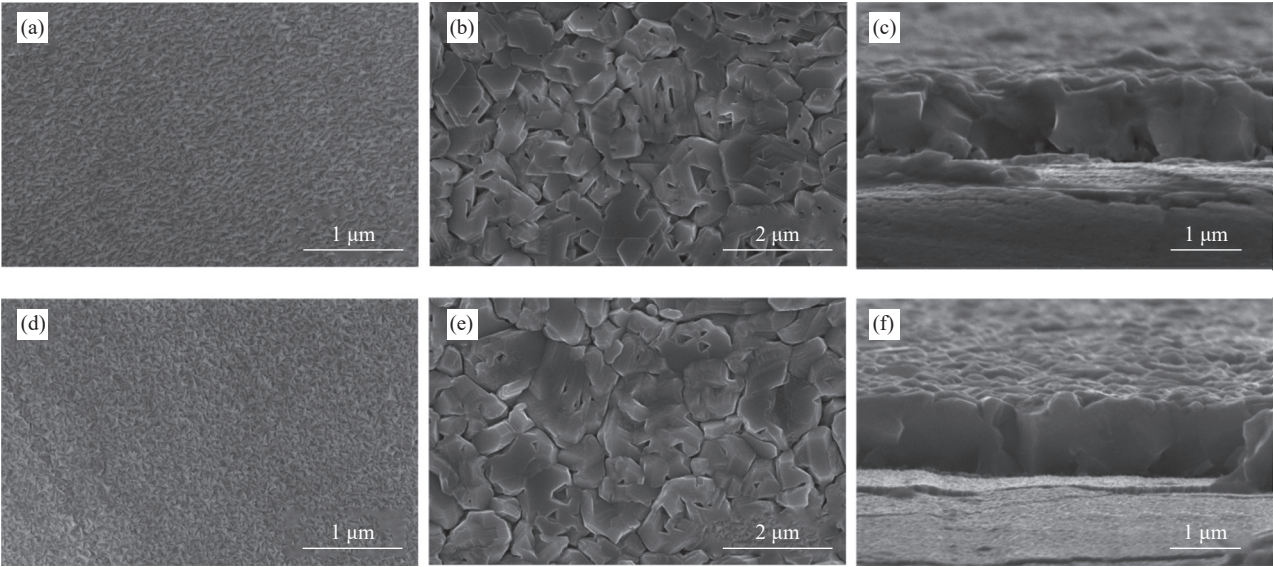


图 7 有无阻挡层所制备的 Mo 薄膜和 CIGS 薄膜的 SEM 图像：(a) SS/Mo 表面形貌；(b) SS/Mo/CIGS 表面形貌；(c) SS/Mo/CIGS 截面形貌；(d) SS/Mo(N,O)/Mo 表面形貌；(e) SS/Mo(N,O)Mo/CIGS 表面形貌；(f) SS/Mo(N,O)Mo/CIGS 截面形貌

Fig. 7 SEM images of Mo thin film and CIGS thin film prepared with and without barrier layer: (a) SS/Mo surface image; (b) SS/Mo/CIGS surface image; (c) SS/Mo/CIGS section image; (d) SS/Mo(N,O)/Mo surface image; (e) SS/Mo(N,O)Mo/CIGS surface image; (f) SS/Mo(N,O)Mo/CIGS section image

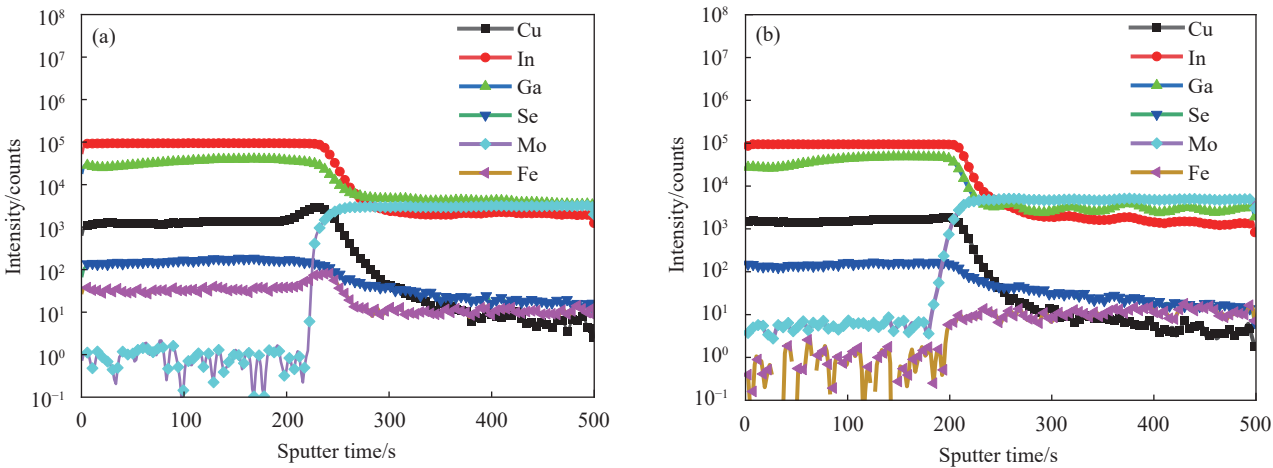


图 8 有无阻挡层下 CIGS 薄膜的二次离子质谱 (SIMS) 深度剖析曲线：(a) 无阻挡层；(b) 有阻挡层

Fig. 8 Secondary ion mass spectroscopy (SIMS) depth profiles in the CIGS thin film with and without barrier layer: (a) Without barrier layer; (b) With barrier layer

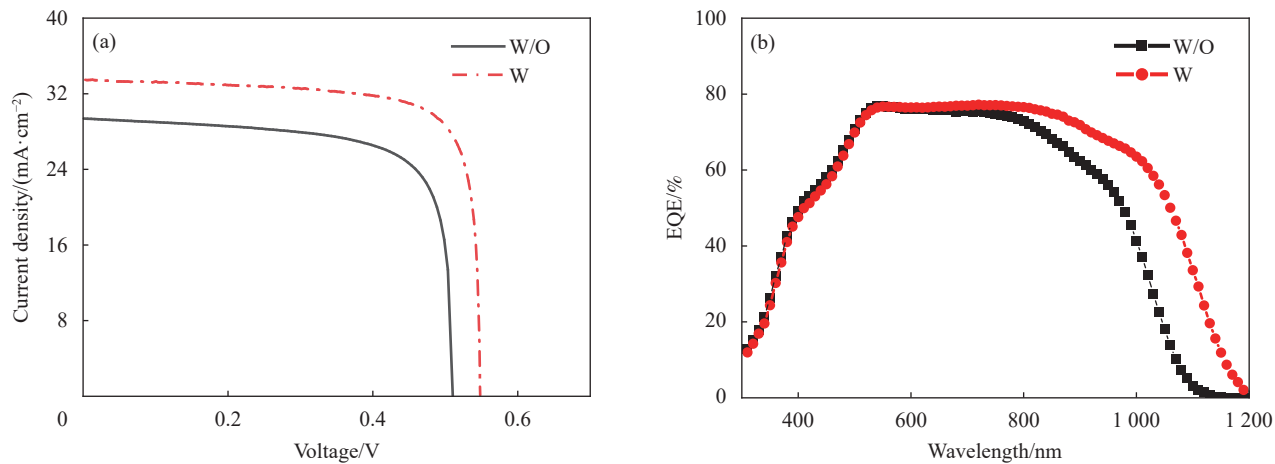


图9 Mo(N,O)阻挡层对 CIGS 太阳能电池的影响: (a) 电流密度-电压 (J - V) 曲线; (b) 外量子效率 (EQE) 曲线

Fig. 9 Influence of the Mo(N,O) barrier layer on the CIGS solar cells: (a) J - V curves; (b) External quantum efficiency (EQE) curves

表 3 有无阻挡层 CIGS 太阳能电池特性参数

Table 3 Characteristic parameters of CIGS solar cells with or without barrier layer

	$R/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$G/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-2})$	A	$J_0/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
W/O	1.70	3.07	1.74	2.16×10^{-4}
W	1.27	1.29	1.51	7.59×10^{-5}

Notes: R —Series resistance; G —Reciprocal of the shunt resistance; A —Diode ideality factor; J_0 —Reverse saturation current.

其中: J_L 是光电流。如图 10 所示, 无阻挡层的器件活化能为 1.00 eV, 插入 Mo(N,O) 阻挡层后活化能增加至 1.07 eV, 由 X 射线荧光光谱 (XRF) 测试 CIGS 薄膜 $\text{GGI}=0.315$, 得知 CIGS 带隙约为 1.127 eV, 高于拟合后的器件活化能, 说明电池主要的复合机制为界面复合^[25-26], 且有 Mo(N,O) 阻挡层的器件活化能更接近 CIGS 的带隙, 说明阻

挡层的插入减少了 Fe 元素的扩散, 进而减少了器件的界面复合。

3 结论

- (1) 通入 O_2 使晶粒形状为金字塔结构的多晶 MoN 转变为团簇菜花状的非晶 Mo(N,O) 薄膜, O_2 流量为 0.25 mL/min 时, 器件性能最佳。
 - (2) 将 Mo(N,O) 薄膜应用到不锈钢衬底铜铟镓硒 (CIGS) 薄膜太阳能电池, 结果表明 Mo(N,O) 薄膜不会影响 Mo 薄膜及 CIGS 薄膜的晶体结构和微观形貌。
 - (3) Mo(N,O) 薄膜能有效阻挡 Fe 元素的扩散, 使 CIGS 薄膜中的 Fe 元素相对信号强度由 30 counts 降至 2 counts。
- 最终, 引入 Mo(N,O) 阻挡层后, CIGS 太阳能电池光电转换效率由 11.07% 提高到 14.34%。

参考文献:

[1] BARMAN B, KALITA P. Influence of back surface field layer on enhancing the efficiency of CIGS solar cell[J]. *Solar Energy*, 2021, 216: 329-337.

[2] 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.

[3] HU D, MA B, LI X, et al. Innovative and sustainable separation and recovery of valuable metals in spent CIGS materials[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 350: 131426.

[4] NAKAMURA M, YAMAGUCHI K, KIMOTO Y, et al. Cd-free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2019, 9(6): 1863-1867.

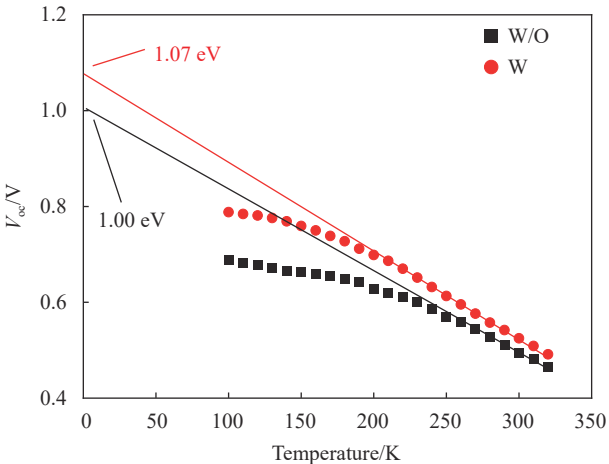


图 10 有无阻挡层的 CIGS 薄膜太阳能电池变温 J - V 曲线

Fig. 10 Variable temperature J - V curves of CIGS thin film solar cells with and without barrier layer

- [5] 赵彦民, 李威, 闫礼, 等. 卷对卷技术制备大面积柔性 CIGS 薄膜太阳能电池吸收层 [J]. 人工晶体学报, 2011, 40(2): 379-382.
ZHAO Yanmin, LI Wei, YAN Li, et al. Deposition for scale-up absorption layer of CIGS thin-film solar cell on flexible substrate using roll-to-roll technology[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2011, 40(2): 379-382(in Chinese).
- [6] CHIRILA A, BUCHELER S, PLANEZZI F, et al. Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(11): 857-861.
- [7] PLANEZZI F, CHIRILA A, BLOSCH P, et al. Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on stainless steel foils without diffusion barrier[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2012, 20(3): 253-259.
- [8] OTTE K, MAKHOVA L, BRAUN A, et al. Flexible Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells for space application[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 511: 613-622.
- [9] 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(15): 5857-5861.
- [10] JACKSON P, GRABITA P, STROHM A, et al. Contamination of Cu(In,Ga)Se₂ by metallic substrates[C]//Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Munich: WIP Renewable Energies, 2004: 1936-1938.
- [11] HERZ K, EICKE A, KESSLER F, et al. Diffusion barriers for CIGS solar cells on metallic substrates[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 431-432: 392-397.
- [12] WUERZ R, EICKE A, FRANKENFELD M, et al. CIGS thin-film solar cells on steel substrates[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 571(7): 2415-2418.
- [13] SHI C Y, SUN Y, HE Q, et al. Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on stainless-steel substrates covered with ZnO diffusion barriers[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(5): 654-656.
- [14] PARK H, KIM S C, BAE H C, et al. ALD-grown Al₂O₃ as a diffusion barrier for stainless steel substrates for flexible Cu(In,Ga)Se₂ solar cells[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2011, 551(1): 147-153.
- [15] KIM K B, KIM M, BAEK J, et al. Influence of Cr thin films on the properties of flexible CIGS solar cells on steel substrates[J]. *Electronic Materials Letters*, 2014, 10: 247-251.
- [16] HERZ K, KESSLER F, WACHTER R, et al. Dielectric barriers for flexible CIGS solar modules[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 403: 384-389.
- [17] 陈海波, 周继承, 李幼真. Ta 基纳米薄膜扩散阻挡特性的比较研究 [J]. *功能材料*, 2007, 4(38): 655-658.
CHEN Haibo, ZHOU Jicheng, LI Youzhen. Comparison of diffusion barrier properties of nanoscale Ta-based thin-films[J]. *Journal of Functional Materials*, 2007, 4(38): 655-658(in Chinese).
- [18] 韩胜男, 常宣, 陈静伟, 等. MoN_x 薄膜制备及其在柔性不锈钢 CIGS 太阳能电池中的应用 [J]. 太阳能学报, 2023, 44(7): 122-128.
HAN Shengnan, CHANG Xuan, CHEN Jingwei, et al. Fabrication of MoN_x thin films and its applications in flexible stainless steel CIGS solar cells[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2023, 44(7): 122-128(in Chinese).
- [19] XU C K, ZHANG H W, PARRY J, et al. A single source three-stage evaporation approach to CIGS absorber layer for thin film solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, 117: 357-362.
- [20] ULICNA S, ARNOU P, ABBAS A, et al. Deposition and application of a Mo-N back contact diffusion barrier yielding a 12.0% efficiency solution-processed CIGS solar cell using an amine-thiol solvent system[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(12): 7042-7052.
- [21] KIM G T, PARK T K, CHUNG H, et al. Growth and characterization of chloronitroaniline crystals for optical parametric oscillators: I. XPS study of Mo-based compounds[J]. *Applied Surface Science*, 1999, 152(1-2): 35-43.
- [22] LI B Y, ZHANG Y, WANG H, et al. Preferred orientation of Cu(In,Ga)Se₂ thin film deposited on stainless steel substrate[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2013, 21(5): 838-848.
- [23] 陈永翀, 黎振华, 其鲁, 等. 固体中的扩散应力研究 [J]. 金属学报, 2006, 42(3): 225-233.
CHEN Yongchong, LI Zhenhua, QI Lu, et al. Diffusion-induced stresses in solids[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2006, 42(3): 225-233(in Chinese).
- [24] OKADA K. Activation energy of mullitization from various starting materials[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(2): 377-382.
- [25] WANG C, ZHUANG D M, ZHAO M, et al. The effects of pre-heating temperature on CuInGaSe₂/CdS interface and the device performance[J]. *Solar Energy*, 2019, 194: 11-17.
- [26] WEI Y W, ZHUANG D M, ZHAO M, et al. Pre-deposition of CdS layer to improve the diode quality of CZTSSe solar cells[J]. *Materials Letters*, 2018, 229: 372-374.