

doi: 10.3788/gzxb20184708.0831002

# Mg 掺杂量对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 缓冲层及其 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 太阳能电池性能的影响

吴文文<sup>1</sup>, 沈鸿烈<sup>1,2</sup>, 陈洁仪<sup>1</sup>, 商慧荣<sup>1</sup>, 孙李鸿<sup>1</sup>, 高凯<sup>1</sup>, 李玉芳<sup>1,2</sup>

(1 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 江苏省能量转化材料与技术重点实验室, 南京 211106)

(2 蚌埠工业设计院 浮法玻璃新技术国家重点实验室, 安徽 蚌埠 233018)

**摘 要:**采用低成本溶胶凝胶旋涂法制备了不同 Mg 含量的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜, 用其代替传统化学水浴法制备的 CdS 作为铜铟镓硒 (Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, CIGS) 薄膜太阳能电池的缓冲层材料. 用 X 射线衍射仪、原子力显微镜、紫外可见吸收光谱和 X 射线光电子能谱仪等研究了 Mg 掺杂量对  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的结构、形貌、光学性能及  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 异质结之间能带排列的影响. 结果表明: 所制备的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜均为非晶结构; 随着 Mg 掺入量的增加,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的表面形貌由条纹状变为六方形纳米颗粒, 表面粗糙度由 23.53 nm 减小到 1.14 nm; 光学带隙值由 3.55 eV 增大到 3.62 eV;  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 之间的导带偏移值由 +0.68 eV 减小到 -0.33 eV, 导带排列由“尖峰状”变为“悬崖状”; 当配制的溶液中 Mg 源和 Zn 源的摩尔比为 0.1 时, 所制备的  $Zn_{0.82}Mg_{0.18}O$ /CIGS 之间的导带偏移值为 +0.22 eV, 电池效率最高, 达 5.83%.

**关键词:**薄膜; 缓冲层; 溶胶凝胶法;  $Zn_{1-x}Mg_xO$ ; 表面粗糙度; 能带结构; 导带偏移值

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)08-0831002-9

## The Influence of Mg Doping Amount on the Property of $Zn_{1-x}Mg_xO$ Buffer Layer and Its Application in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells

WU Wen-wen<sup>1</sup>, SHEN Hong-lie<sup>1,2</sup>, CHEN Jie-yi<sup>1</sup>, SHANG Hui-rong<sup>1</sup>,  
SUN Luan-hong<sup>1</sup>, GAO Kai<sup>1</sup>, LI Yu-fang<sup>1,2</sup>

(1 Jiangsu Key Laboratory of Materials and Technology for Energy Conversion, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

(2 State Key Laboratory of Advanced Technology for Float Glass, Bengbu Design & Research Institute for Glass Industry, Bengbu, Anhui 233018, China)

**Abstract:**  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films have been prepared by sol-gel spin-coating technique instead of the CdS buffer layers synthesized by conventional chemical bath deposition for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) solar cells. The effects of Mg doping amount on the structural, morphological, optical properties of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films and band alignment of  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS are investigated by X-ray diffraction, Atomic force microscope, UV-vis-NIR spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that these properties changed with the increase of Mg. All the films are amorphous. The surface morphology changes from stripe to hexagon nanoparticles and the surface roughness decreases from 23.53 nm to 1.14 nm. The optical band gap increases from 3.55 eV to 3.62 eV and conduction band offsets changes from +0.68 eV to -0.33 eV. Accordingly, the band alignment of  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS changes from

基金项目: 国家自然科学基金(No.61774084), 江苏省前瞻性联合创新项目(No.BY2016003-09)和浮法玻璃新技术国家重点实验室开放课题(No.2017KF02)资助

第一作者: 吴文文(1993-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为光电薄膜材料. Email: iwwenwen@163.com

导师(通讯作者): 沈鸿烈(1958-), 男, 教授, 主要研究方向为光电薄膜材料及器件. Email: hlshen@nuaa.edu.cn

收稿日期: 2018-01-30; 录用日期: 2018-04-10

<http://www.photon.ac.cn>

“spike-like” to “cliff-like”. An efficiency of up to 5.83% is achieved for a CIGS solar cell with a  $Zn_{1-x}Mg_xO$  (using a molar ratio 0.1 of the Mg source and the Zn source in the precursor solution) buffer layer, which is attributed to the optimized conduction band offset of +0.22 eV at the  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS interface.

**Key words:** Thin films; Buffer layers; Sol-gel process;  $Zn_{1-x}Mg_xO$ ; Surface roughness; Band structure; Conduction band offsets

**OCIS Codes:** 310.6845; 310.6870; 310.6860; 160.6000; 120.7000

## 0 引言

$Cu(In,Ga)Se_2$  (CIGS) 薄膜太阳能电池具有吸收系数大、转换效率高、长期稳定性好等优点<sup>[1-3]</sup>,被认为是最有发展前景的一种太阳能电池.CIGS 太阳能电池的实验室最高转换效率已达 22.6%<sup>[4]</sup>,与单晶硅太阳能电池非常接近.传统 CIGS 太阳能电池采用化学水浴法沉积的 CdS 作为缓冲层材料,但是镉有毒且 CdS 的带隙仅有 2.4 eV,限制了其在短波段 (<520 nm) 的光吸收<sup>[5]</sup>.文献[6-8]研究了无镉且宽带隙的缓冲层材料,例如  $Zn(O_{1-x},S_x)$ 、 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 、 $In_2S_3$  等.

$Zn_{1-x}Mg_xO$  带隙较宽且随 Mg 含量的变化带隙在 3.2~3.9 eV 之间可调,与 CIGS 在晶格和能带结构上匹配良好且有利于环境保护<sup>[9]</sup>.制备  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的方法有射频磁控溅射法、原子层沉积法 (Atomic Layer Deposition, ALD) 和溶胶凝胶法等<sup>[10]</sup>.松下电器公司采用溅射法生长的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜应用于 CIGS 太阳能电池的实验室效率达到 16.2%<sup>[11]</sup>,但是在溅射过程中,等离子体中高能粒子会对吸收层表面造成损伤.HULTQVIST 等<sup>[12]</sup>采用 ALD 法制备的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜应用于 CIGS 太阳能电池效率已达 18.1%,但 ALD 设备昂贵,沉积速率较慢.溶胶凝胶法制备  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的研究很多,主要将其用于化学传感器及薄膜晶体管有源层等<sup>[13-14]</sup>,而将其用于 CIGS 太阳能电池缓冲层的研究较少.溶胶凝胶法具有工艺简单、无需复杂昂贵的真空设备,成膜均匀性好,可大面积成膜等优点,在工业中被广泛地用于各种薄膜材料的制备<sup>[15]</sup>.

本文采用溶胶凝胶旋涂法制备不同 Mg 含量的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜并将其用于 CIGS 太阳能电池中作为缓冲层材料,电池结构为 Glass/Mo/CIGS/ $Zn_{1-x}Mg_xO$ /i-ZnO/ITO/Ag.研究了 Mg 掺杂量对  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜及  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 界面性能的影响,通过优化 Mg 的含量,使电池性能得到了明显的提升.

## 1 实验

### 1.1 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜及 CIGS 电池的制备

**前驱体溶液配制:**称取一定摩尔比的二水合乙酸锌 ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ,分析纯) 和四水合乙酸镁 ( $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ,分析纯),在 60℃ 恒温水浴搅拌下使其溶于乙二醇甲醚 ( $CH_3OCH_2CH_2OH$ ,分析纯),然后逐滴加入乙醇胺 ( $NH_2CH_2CH_2OH$ ,分析纯) 作为稳定剂,乙醇胺和整个金属离子浓度的摩尔比为 1.0,配制  $Zn^{2+}$  浓度为 0.2 M 的前驱体溶液.Mg/Zn (溶液中金属离子摩尔比) 分别为 0.05,0.1,0.2.持续搅拌反应 1 h,所得溶胶陈化 24 h 待旋涂.

**背电极及吸收层的制备:**将切好的 2 cm×2 cm 的钙钠玻璃依次用洗洁精、丙酮、去离子水超声清洗 10 min,氮气吹干.采用直流磁控溅射法生长厚度约为 1 μm 的 Mo 层作为背电极.CIGS 吸收层采用两步法制备,首先采用电子束蒸发设备在 300℃ 条件下依次沉积 Cu/Ga/In/Cu 金属叠层于 Mo 衬底上,Cu/Ga/In/Cu 金属叠层的厚度分别为 100 nm,208 nm,340 nm 和 68 nm,再将金属前驱体转移至管式炉中 520℃ 硒化退火 20 min 制备 CIGS 薄膜,CIGS 吸收层厚度为 2.5 μm<sup>[16]</sup>.

$Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的制备采用旋涂工艺,用滴管吸取配制好的溶胶均匀地滴在衬底表面,先在 500 r/min 下低速旋涂 15 s,然后在 3000 r/min 下高速旋涂 30 s,每旋涂一次后将样品放在 250℃ 的恒温热盘上干燥 5 min 以蒸发溶剂和去除残留的有机物.分别在钙钠玻璃衬底和 CIGS 衬底上旋涂 4 层 (约 50 nm) 测试薄膜及电池的性能.对于在 CIGS 衬底上制备的样品,采用磁控溅射仪依次沉积 i-ZnO (50 nm) 和 ITO (200 nm) 薄膜作为窗口层,之后在其上制作 Ag 电极.

### 1.2 表征

通过 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku Ultima-IV with Cu-Kα radiation source) 和原子力显微镜 (AFM,

SPA 400, Seiko Instruments Inc) 对薄膜的晶体结构、表面微结构以及粗糙度进行测试.使用能谱仪 (EDS, Hitachi S-4800, 20 kV) 分析薄膜的化学元素组成.采用 UV-3600 岛津分光光度计测试薄膜的透过率.采用 XPS (Aluminium Ka line of 1 486.6 eV energy and 350 W) 测试薄膜的全谱及价带谱,在超高真空条件下 Ar 离子枪对样品进行溅射刻蚀 20 s 去除薄膜表面污染物.通过扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800) 测试沉积在玻璃衬底和 CIGS 衬底上薄膜的截面图.采用 Keithley 2400 数字源表在 AM 1.5 G 条件下 (Oriel Solar Simulator, 91192-1000 W) 测试电池的  $J-V$  曲线.

## 2 分析与讨论

### 2.1 结构分析

图 1 为溶胶凝胶法制备的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $Mg/Zn=0.1$ ) 薄膜的 XRD 图.图中位于  $31.77^\circ$  处的宽峰对应 ZnO 的 (100) 晶面取向,表明溶胶凝胶法制备的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜为非晶态结构.因为溶胶凝胶法制备薄膜是属于“先沉积后结晶”的过程<sup>[17]</sup>.薄膜首先以无定形态沉积在衬底上,再经过热处理进行结晶.实验中热处理的温度只有  $250^\circ C$ ,未达到薄膜的结晶温度,所以制备的薄膜为非晶结构.

为了确定所制备的薄膜的化学组分,对薄膜进行了 XPS 测试.图 2 为不同 Mg 掺杂量的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的 XPS 全谱图.从全谱图中可以明显看出,薄膜中存在 Zn2p, Mg1s 以及 O1s 三种特征峰.随着 Mg 掺杂量的增加,XPS 全谱中 Mg1s 峰的强度有所增加.

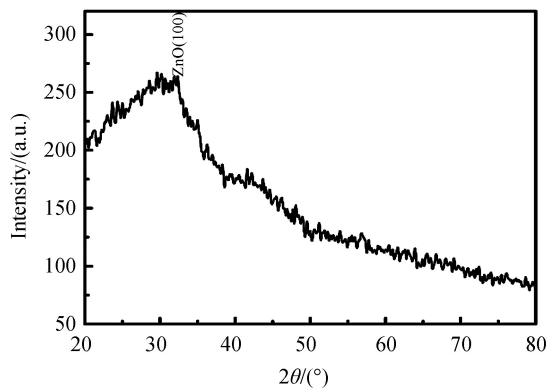


图 1 溶胶凝胶法制备的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $Mg/Zn=0.1$ ) 薄膜的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of sol-gel derived  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films ( $Mg/Zn=0.1$ )

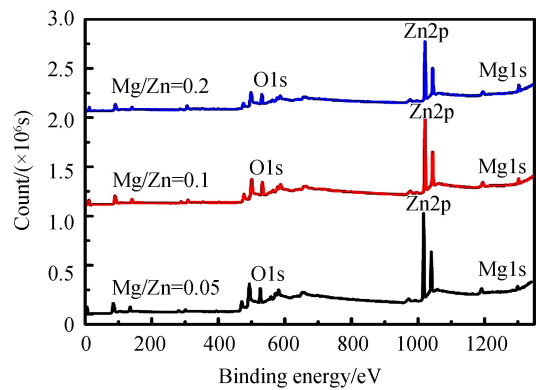
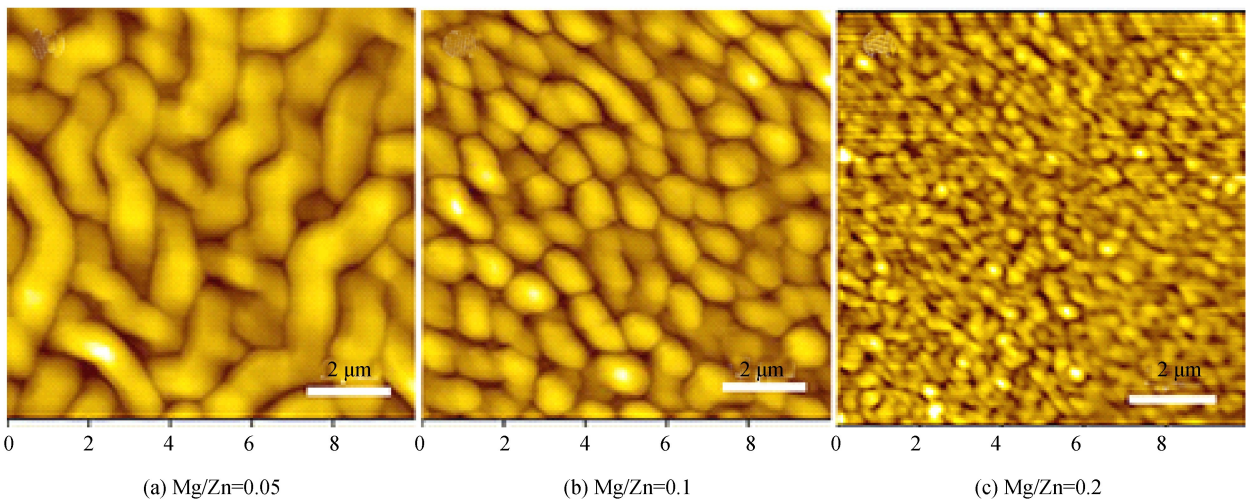


图 2 不同 Mg 掺杂量制备的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的 XPS 全谱图

Fig.2 XPS survey spectra of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films

### 2.2 形貌分析

为了研究  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜在微观尺度下的形貌和平整性,采用原子力显微镜对薄膜表面的微结构以及粗糙度进行测试.图 3 为不同 Mg 掺杂量制备的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的 2D-3D AFM 图.由图 3 中的三维



(a)  $Mg/Zn=0.05$

(b)  $Mg/Zn=0.1$

(c)  $Mg/Zn=0.2$



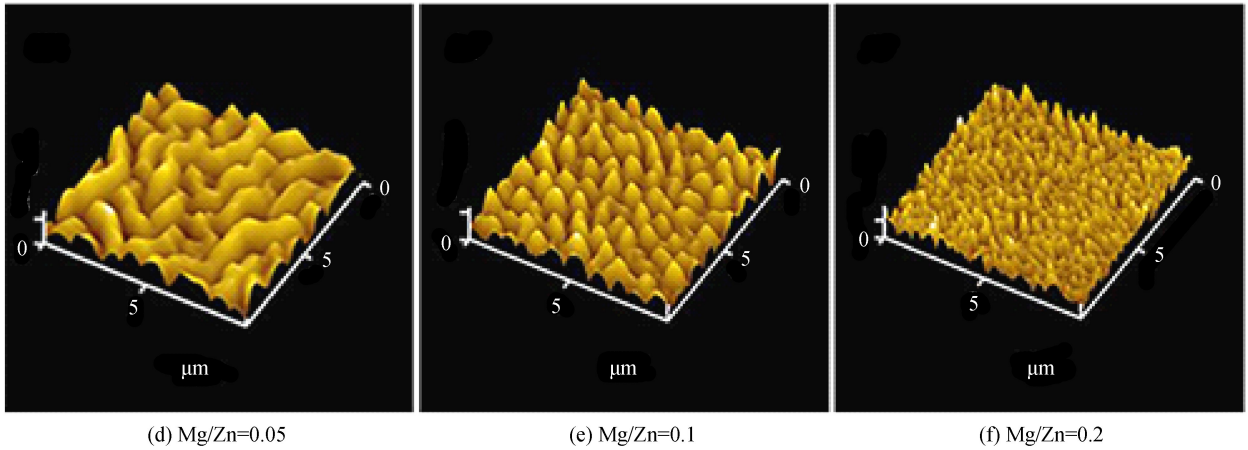


图3 不同 Mg 掺杂量制备的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的 2D-3D AFM 图  
Fig.3 2D-3D AFM images of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films

表 1 不同 Mg 掺杂量制备的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的均方根  
Table 1 Surface average roughness of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films

Mg/Zn	0.05	0.1	0.2
RMS/nm	23.53	10.39	1.14

AFM 图得出的薄膜表面方均根粗糙度的值列于表 1.

从二维 AFM 图中可以看出,  $Mg/Zn=0.05$  时, 薄膜的表面呈纤维状的条纹, 主要是由于缺少-OH 基团引起的<sup>[18]</sup>, 此时薄膜表面粗糙度较大. 随着 Mg 含量的增加, 薄膜表面颗粒数量逐渐增多, 平均晶粒尺寸逐渐减小.  $Mg/Zn=0.2$  的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜表面由大量近六边形纳米尺寸颗粒构成, 从而使得薄膜表面粗糙度由 23.53 nm 减小到 1.14 nm. 四水合乙酸镁是镁离子源, 可以提供足够的-OH 基团, 所以  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $Mg/Zn = 0.2$ ) 薄膜表面比较光滑.

### 2.3 成分和光学性能分析

表 2 为采用 EDS 测得的不同 Mg 掺杂量的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜中各元素含量. 结果表明, 随着  $Mg/Zn$  从 0.05 增大到 0.2,  $x$  ( $x = Mg/(Mg+Zn)$ ) 由 0.08 增加到 0.24. 根据文献[19]报道,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  作为缓冲层最佳的 Mg 含量范围为 0.15~0.26 之间.

表 2 不同 Mg 掺杂量的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的组成

Table 2 Compositions of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films

Mg/Zn	Zn/%	Mg/%	O/%	$Zn_{1-x}Mg_xO$
0.05	21.96	1.91	76.13	$Zn_{0.92}Mg_{0.08}O$
0.1	19.03	4.20	76.77	$Zn_{0.82}Mg_{0.18}O$
0.2	17.08	5.25	77.67	$Zn_{0.76}Mg_{0.24}O$

图 4 (a) 为不同 Mg 掺杂量的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的透过光谱图. 从图 4 (a) 中可以看出, 薄膜在可见光区 (400~800 nm) 平均透过率均大于 90%, 说明制备的薄膜符合太阳能电池缓冲层对透光的要求.

利用透过谱吸收边可以估算出薄膜的禁带宽度, 对于直接带隙半导体材料, 计算公式为

$$\alpha = d^{-1} \ln T^{-1} \quad (1)$$

$$ah\nu = A (h\nu - E_g)^2 \quad (2)$$

式中,  $d$  和  $T$  分别为薄膜的厚度和透光率,  $A$  是常数,  $h\nu$  是入射光子能量,  $E_g$  是光学带隙. 以  $h\nu$  为横坐标,  $(ah\nu)^2$  为纵坐标作曲线图, 曲线的切线与  $x$  轴的交点就是薄膜光学带隙的值.  $Mg/Zn=0.05, 0.1, 0.2$  时, 薄膜的光学带隙分别为 3.55 eV, 3.57 eV, 3.62 eV. 由于 Mg 的金属性比 Zn 强, Mg 掺入到 ZnO 中  $Mg^{2+}$  外围电子密度增大, 削弱了 Zn 与 O 的结合能, 载流子浓度增加导致费米能级进入导带使带隙增大<sup>[20]</sup>. 由此可见, 通过改变溶胶凝胶前驱体溶液中 Mg 的掺杂量可制备出带隙可调的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜.

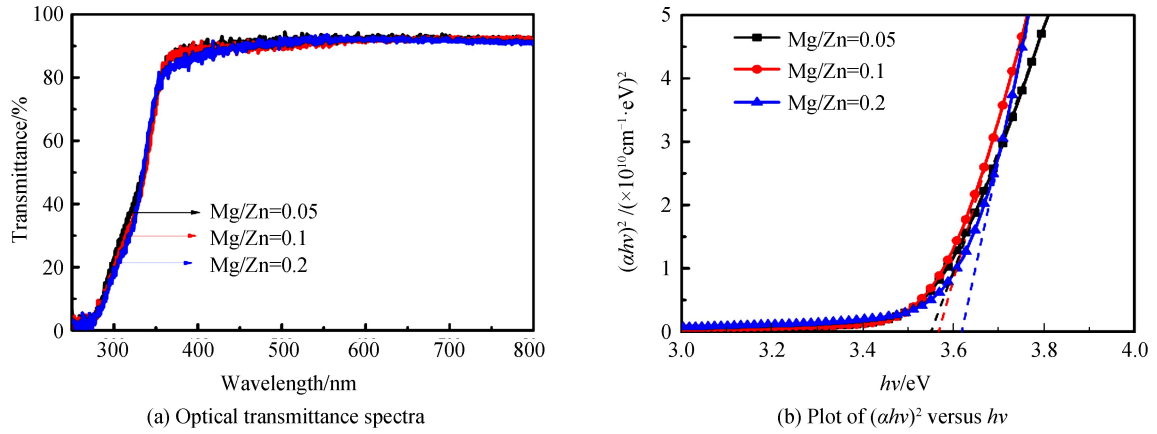


图4 不同 Mg 掺杂量制备的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的透过率图谱及  $(ah\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系曲线  
Fig.4 Optical transmittance spectra and plot of  $(ah\nu)^2$  versus  $h\nu$  of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films

### 2.4 能带排列

改变  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜中 Mg 的含量不仅可以调节薄膜的带隙,还可以优化  $Zn_{1-x}Mg_xO/CIGS$  之间的能带排列.图5为采用XPS测试所得的CIGS和不同Mg掺杂量制备的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的价带谱图.价带

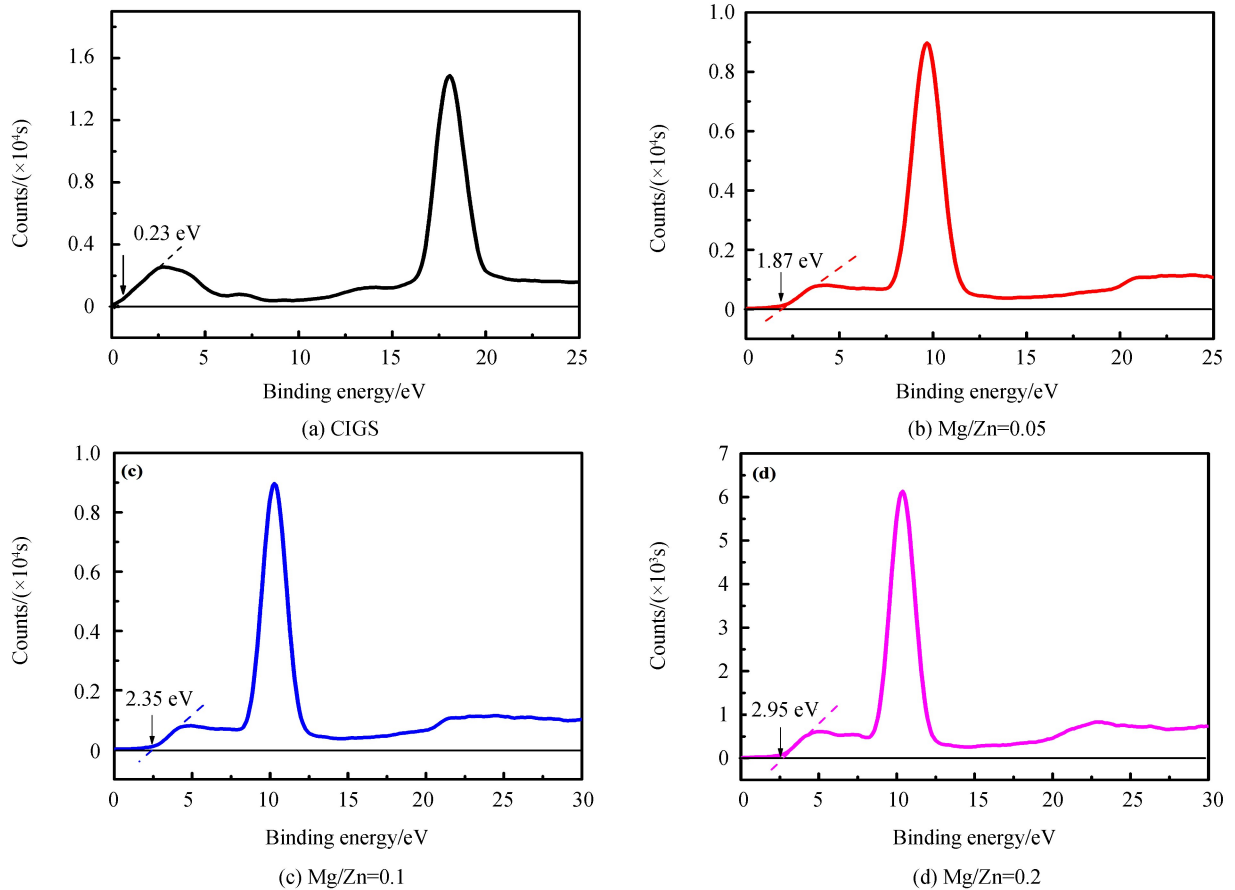


图5 CIGS 和不同 Mg 掺杂量的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的 XPS 价带谱  
Fig.5 Valence band maximum of CIGS and  $Zn_{1-x}Mg_xO$

谱切线与  $x$  轴的交点即为价带最大值 (VBM),这种方法所得的价带顶位置是相对于费米能级而言的.  $Zn_{1-x}Mg_xO$  与 CIGS 的价带最大值之差即为价带偏移值 (VBO),即

$$VBO = VBM(Zn_{1-x}Mg_xO) - VBM(CIGS) \quad (3)$$

由价带谱作切线所得的数据可知,CIGS 和  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $Mg/Zn = 0.05, 0.1, 0.2$ ) 薄膜的价带最大值

分别为 0.23 eV, 1.87 eV, 2.35 eV, 2.95 eV. 所以  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $Mg/Zn = 0.05, 0.1, 0.2$ ) 和 CIGS 之间的价带偏移值分别为 1.64 eV, 2.12 eV 和 2.72 eV. 结合价带偏移值和光学带隙  $E_g$  的数值可以计算出导带偏移值 (CBO), CIGS 的光学带隙为 1.23 eV<sup>[16]</sup>. 计算公式为

$$CBO = E_g(ZnMgO) - E_g(CIGS) - VBO \quad (4)$$

图 6 为  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 之间的能带排列示意图.  $Zn_{1-x}Mg_xO$  ( $Mg/Zn = 0.05, 0.1, 0.2$ ) 与 CIGS 之间的导带偏移值分别为 +0.68 eV, +0.22 eV, -0.33 eV. 随着 Mg 含量的增加,  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 之间的导带偏移值逐渐减小, 导带排列由“尖峰状”变为“悬崖状”. 已有研究表明, 当  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜中 Mg 的含量接近 20% 时,  $Zn_{1-x}Mg_xO/Cu(In_{0.7}, Ga_{0.3})Se_2$  之间的导带偏移值接近 0<sup>[21]</sup>. MINEMOTO 等<sup>[22-23]</sup> 的研究表明, 采用磁控溅射法制备的带隙为 3.6 eV 的  $Zn_{0.83}Mg_{0.17}O$  与 CIGS 之间能带排列呈现小的尖峰状. 本研究中, Mg 的含量为 18% 时 ( $Mg/Zn = 0.1$ ),  $Zn_{0.82}Mg_{0.18}O$ /CIGS 之间为小的正向导带偏移, 与文献报道的结果一致.

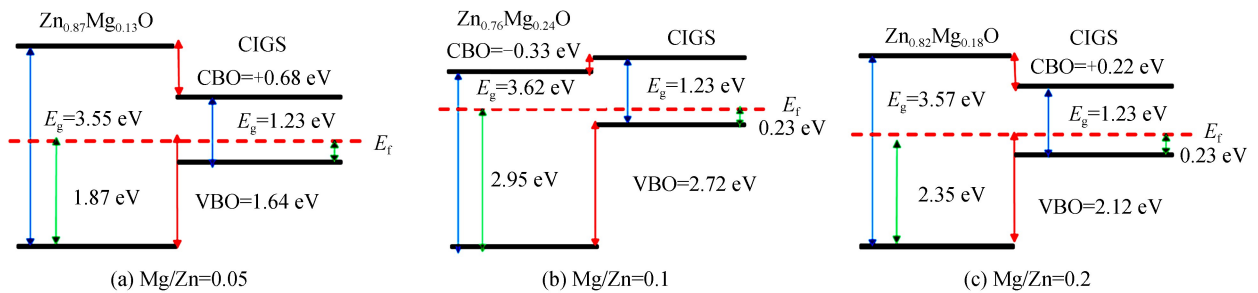


图 6 CIGS 和不同 Mg 掺杂量的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  之间的能带排列图

Fig.6 Diagrams of band alignments between CIGS and  $Zn_{1-x}Mg_xO$  buffer layers

### 2.5 电池性能

图 7(a)和(b)分别为  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜沉积在玻璃衬底和 CIGS 衬底上的 SEM 截面图. 由图(a)中可以看出, 薄膜均匀地沉积在玻璃衬底上, 旋涂 4 层后的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜厚度约为 55 nm. 从(b)图中可以观察到 CIGS 吸收层的表面粗糙度较大, 沉积在 CIGS 上的薄膜表现出较好的均匀性和台阶覆盖性.

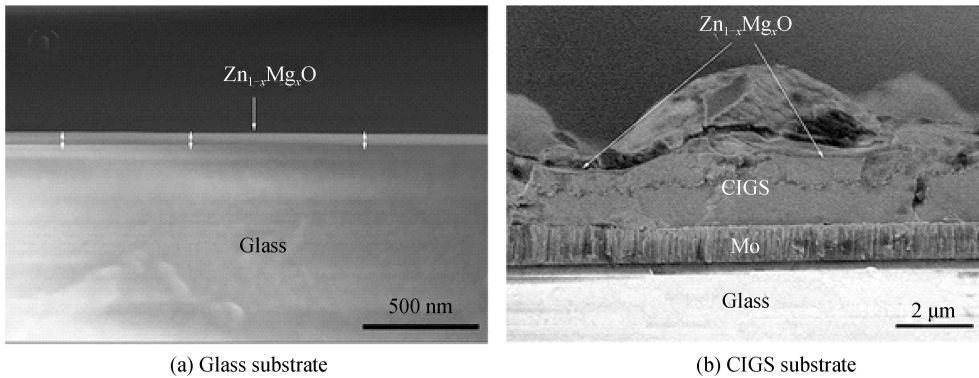


图 7 沉积在玻璃衬底和 CIGS 衬底上的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的截面图

Fig.7 SEM cross-sectional images of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  film deposited on different substrates

图 8 为采用溶胶凝胶法制备的  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 电池的  $J-V$  曲线图. 表 3 给出了电池的性能参数. 由表中数据可以看出, 当  $Mg/Zn = 0.1$  时, 所制备的  $Zn_{0.82}Mg_{0.18}O$ /CIGS 电池效率最高, 为 5.83%. 相比于其它 Mg 含量参数的电池而言, 该参数下电池效率的提升主要源于填充因子 (FF) 和开路电压 ( $V_{oc}$ ) 的大幅增加. 串联电阻和并联电阻是影响填充因子的主要因素. 当  $Mg/Zn = 0.1$  时, 所制备的电池的串阻最小且并阻最大, 分别为  $4.03 \Omega \cdot cm^2$  和  $128.51 \Omega \cdot cm^2$ , 所以电池的填充因子最高, 为 51.46%.

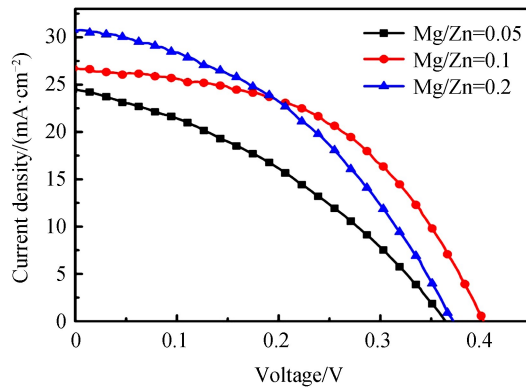


图 8 溶胶凝胶法制备的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜应用于 CIGS 太阳电池的  $J-V$  曲线图  
Fig.8  $J-V$  curves of  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS solar cells

表 3 溶胶凝胶法制备的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜应用于 CIGS 太阳电池电学性能的参数

**Table 3 Parameters of of  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS solar cells**

Mg/Zn	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	$V_{oc}/(mV)$	FF/(%)	Eff/(%)	$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	$R_{sh}/(\Omega \cdot cm^2)$
0.05	23.97	338	44.45	3.60	7.32	65.44
0.1	26.90	401	51.46	5.83	4.03	128.51
0.2	30.07	372	44.90	5.02	4.90	79.19

图 9 为  $Mg/Zn = 0.1$  时所制备的  $Zn_{0.82}Mg_{0.18}O$ /CIGS 太阳电池能带示意图,导带偏移值对 p 型 CIGS 区中的电子向 n 型  $Zn_{1-x}Mg_xO$  和 i-ZnO 区的运动起势垒作用,对电子运输的影响较大.导带偏移值为小的正向 (+0~0.5 eV) 时,不仅能通过减少吸收层/缓冲层的界面复合从而防止开路电压的损失,而且电子传输不受到小的尖峰势垒的影响.结合图 6 中的  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 能带排列结果可以看出,当  $Mg/Zn = 0.1$  时, $Zn_{0.82}Mg_{0.18}O$ /CIGS 之间的导带偏移值为 +0.22 eV,小的势垒对电子运输阻碍作用较小,同时又可以抑制界面处的复合,有利于电池效率的提升.i-ZnO 与  $Zn_{0.82}Mg_{0.18}O$  之间的导带偏移值为负值,因此光生电子能被很好地运输.价带偏移值对 n 区的空穴向 p 区运动没有明显的影响.

导带偏移值为较大的正值时,缓冲层和吸收层之间的导带排列呈“尖峰状”,这会阻碍光生载流子的传输,因此短路电流将大大减小.所以当  $Mg/Zn = 0.05$  时,所制备的  $Zn_{0.92}Mg_{0.08}O$ /CIGS 太阳电池( $CBO = +0.68$  eV)的短路电流最小.导带偏移值为负值时,缓冲层和吸收层之间的导带排列呈“悬崖状”,此时载流子的复合比较严重,使得电池的开压和填充因子大大减小.所以当  $Mg/Zn = 0.2$  时,所制备的  $Zn_{0.76}Mg_{0.24}O$ /CIGS ( $CBO = -0.33$  eV) 电池的开压和填充因子较最佳效率的电池均有明显降低.

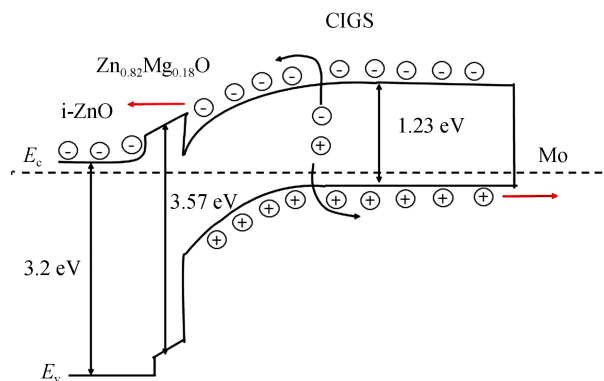


图 9  $Zn_{0.82}Mg_{0.18}O$ /CIGS 太阳电池能带示意图  
Fig.9 Schematic diagram of the electronic band structure for  $Zn_{0.82}Mg_{0.18}O$ /CIGS solar cell

### 3 结论

通过低成本的溶胶凝胶旋涂法成功制备出了带隙可调且与 CIGS 能带匹配良好的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  缓冲层

薄膜,研究了 Mg 掺杂量对  $Zn_{1-x}Mg_xO$  及其 CIGS 太阳能电池性能的影响.发现随着 Mg/Zn 由 0.05 增大到 0.2,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜表面形貌由条纹状变为六方形纳米颗粒,表面粗糙度由 23.53 nm 减小到 1.14 nm.改变 Mg 掺杂量可调控  $Zn_{1-x}Mg_xO$  的带隙及  $Zn_{1-x}Mg_xO$ /CIGS 之间的导带偏移值.当 Mg/Zn = 0.1 时,  $Zn_{0.82}Mg_{0.18}O$  的带隙为 3.57 eV,此时  $Zn_{0.82}Mg_{0.18}O$ /CIGS 之间的导带偏移值为 +0.22 eV,不影响光生电子的传输又可抑制界面复合,制备的电池效率最高为 5.83%,比  $Zn_{0.92}Mg_{0.08}O$ /CIGS (Mg/Zn = 0.05) 电池的效率提升了 62%.通过进一步优化减少界面缺陷,溶胶凝胶法制备的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  有望替代水浴法制备的 CdS 成为 CIGS 薄膜电池的新一代缓冲层材料.

### 参考文献

- [1] JACKSON P, HARISKOS D, LOTTER E, *et al.* New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells beyond 20%[J]. *Progress in Photovoltaics Research & Applications*, 2011, **19** (7): 894-897.
- [2] CHANTANA J. Recent progress of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-based solar cells[J]. *International Relations of the Asia-Pacific*, 2017, **27** (2): 7.
- [3] GARRIS R L, JOHNSTON S, LI J V, *et al.* Electrical characterization and comparison of CIGS solar cells made with different structures and fabrication techniques[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2018, **174**: 77-83.
- [4] JACKSON P, WUERZ R, HARISKOS D, *et al.* Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 22.6%[J]. *Rapid Research Letters*, 2016, **10** (8): 583-586.
- [5] JIAO Jing, SHEN Hong-lie, ZHANG San-yang, *et al.* Influence of PH value on photo-current response property of CdS film prepared by chemical bath deposition[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, **44** (8): 10-14.  
焦静, 沈鸿烈, 张三洋, 等. 溶液的 pH 值对化学浴法制备 CdS 薄膜光电流响应性能的影响[J]. 光子学报, 2015, **44** (8): 10-14.
- [6] GARRIS R L, LI J V, CONTRERAS M A, *et al.* Efficient and stable CIGS solar cells with ZnOS buffer layer[C]. Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, 2014: 0353-0356.
- [7] LEE C S, KIM S, SHIN Y M, *et al.* Performance improvement in cd-free Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells by modifying the electronic structure of the ZnMgO buffer layer[J]. *RSC Advances*, 2014, **4** (69): 36784-36790.
- [8] NAGHAVI N, SPIERING S, POWALLA M, *et al.* High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD) [J]. *Progress in Photovoltaics Research & Applications* 2003, **11** (7): 437-443.
- [9] TORNDAHL T, CORONEL E, HULTQVIST A, *et al.* The effect of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O buffer layer deposition temperature on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells: A study of the buffer/absorber interface[J]. *Progress in Photovoltaics Research & Applications*, 2009, **17** (2): 115-125.
- [10] SUN D X, LI J H, FANG X, *et al.* Effects of annealing temperature on the structure and optical properties of ZnMgO films prepared by atom layer deposition[J]. *Spectroscopy & Spectral Analysis*, 2014, **34** (7): 1789-1792.
- [11] NEGAMI T, AOYAGI T, SATOH T, *et al.* Cd-free CIGS solar cells fabricated by dry process[C]. Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002: 3-4.
- [12] HULTQVIST A, PLATZER BJORKMAN C, TORNDAHL T, *et al.* Optimization of i-ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with ALD buffers[C]. Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2007: 518-523.
- [13] CHEBIL W, BOUKADHABA M A, MADHI I, *et al.* Structural, optical and NO<sub>2</sub>, gas sensing properties of ZnMgO thin films prepared by the sol gel method[J]. *Physica B Condensed Matter*, 2017, **505**: 9-16.
- [14] TSAY C Y, CHENG H C, WANG M C, *et al.* Performance of sol-gel deposited Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O films used as active channel layer for thin-film transistors[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, **202** (4-7): 1323-1328.
- [15] XU L, SU J, CHEN Y, *et al.* Optical and structural properties of ZnO/ZnMgO composite thin films prepared by sol-gel technique[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, **548** (4): 7-12.
- [16] QUAN Z, LIU X, QI Y, *et al.* Robust room temperature ferromagnetism and band gap tuning in nonmagnetic Mg doped ZnO films[J]. *Applied Surface Science*, 2017, **399**: 751-757.
- [17] CHEN J, SHEN H, ZHAI Z, *et al.* Effect of substrate temperature and post-annealing on the properties of CIGS thin films deposited using e-beam evaporation[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, **49** (49): 495-601.
- [18] ZHOU Zong-hui, LIU Jing, *et al.* Effect of substrates on thin films prepared by sol-gel method[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, **2** (s1): 85-88.  
周宗辉, 刘敬. 基底材料对溶胶-凝胶法制备 BST 薄膜的影响[J]. 人工晶体学报, 2009, **2** (s1): 85-88.
- [19] SCHERER G W. Sintering of sol-gel films[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997, **8** (1-3): 353-363.
- [20] HARISKOS D, FUCHS B, MENNER R, *et al.* The Zn(S,O,OH)/ZnMgO buffer in thin film Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>-based solar cells part II: Magnetron sputtering of the ZnMgO buffer layer for in-line co-evaporated Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells[J]. *Progress in Photovoltaics Research & Applications*, 2010, **17** (7): 479-488.



- [21] LI Jian-chang, CAO Qing, HOU Xue-yan, *et al.* Latest progress in property improvement of sol-gel ZnO films by doping[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2013, **33** (10): 955-963.  
李建昌, 曹青, 侯雪艳, 等. 掺杂对 ZnO 溶胶凝胶薄膜光电特性影响的研究进展[J]. 真空科学与技术学报, 2013, **33** (10): 955-963.
- [22] LEE C S, KIM S, SHIN Y M, *et al.* Performance improvement in Cd-free  $Cu(In,Ga)Se_2$  solar cells by modifying the electronic structure of the ZnMgO buffer layer[J]. *RSC Advances*, 2014, **4** (69): 36784-36790.
- [23] LI Xue-liu, LIU Dan-dan, LIANG Qi, *et al.* Structural and optical properties of  $SnS_2$  films prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, **37**(12): 1521-1531.  
李学留, 刘丹丹, 梁齐, 等. 射频磁控溅射法制备  $SnS_2$  薄膜结构和光学特性的研究[J]. 发光学报, 2016, **37**(12): 1521-1531.
- [24] LAUERMANN I, LORECK C, GRIMM A, *et al.* Cu-accumulation at the interface between sputter-(Zn,Mg)O and  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -A key to understanding the need for buffer layers[J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515** (15): 6015-6019.

---

**Foundation item:** The National Natural Science Foundation of China (No.61774084), the Joint Frontier Research Project of Jiangsu Province (No.BY2016003-09), Opening Project of State Key Laboratory of Advanced Technology for Float Glass (No.2017KF02)

引用格式: WU Wen-wen, SHEN Hong-lie, CHEN Jie-yi, *et al.* The Influence of Mg Doping Amount on the Property of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  Buffer Layer and Its Application in  $Cu(In,Ga)Se_2$  Solar Cells[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(8): 0831002

吴文文, 沈鸿烈, 陈洁仪, 等. Mg 掺杂量对  $Zn_{1-x}Mg_xO$  缓冲层及其  $Cu(In,Ga)Se_2$  太阳能电池性能的影响[J]. 光子学报, 2018, **47**(8): 0831002