

# In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn 中间层改善 B 掺杂 ZnO 薄膜的性能及其应用研究\*

赵慧旭 陈新亮<sup>†</sup> 杨旭 杜建 白立沙 陈泽 赵颖 张晓丹

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 南开大学光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室与南开大学光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

(2013 年 7 月 6 日收到; 2013 年 11 月 12 日收到修改稿)

金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 法生长的掺硼氧化锌 (BZO) 薄膜, 具有天然的“类金字塔”绒面结构, 作为硅基薄膜太阳能电池的前电极具有良好的陷光效果. 但直接获得的 BZO 薄膜表面形貌过于尖锐, 影响后续硅基薄膜材料生长质量及太阳能电池的光电转换效率. 本文设计了以一层超薄 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Sn(ITO) 薄膜 (~4 nm 厚度) 作为中间层的多层膜, 并通过对顶层 BZO 薄膜的厚度调制, 改善 BZO 薄膜的表面特性, 薄膜结构为: glass/底层 BZO/ITO/顶层 BZO. 合适厚度的顶层 BZO 薄膜有助于获得类似“菜花状”形貌特征, 尖锐的表面趋于“柔和”, 而较厚的顶层 BZO 薄膜仍然保持“类金字塔状”结构. “柔和”的 BZO 薄膜表面结构有助于提高后续生长薄膜电池的结晶质量. 将获得的新型“三明治”结构多层膜应用于 p-i-n 型氢化微晶硅 ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) 薄膜太阳能电池, 相比传统的 BZO 薄膜, 电池的量子效率 QE 在 500—800 nm 波长范围提高了 ~10%, 并且电池的  $J_{\text{sc}}$  和  $V_{\text{oc}}$  均有所提高.

**关键词:** 掺硼氧化锌 (BZO) 薄膜, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sn(ITO) 中间层, 表面形貌, 太阳能电池

**PACS:** 68.55.jm, 81.15.Gh, 81.05.Dz, 88.40.jj

**DOI:** 10.7498/aps.63.056801

## 1 引言

具有良好光学、电学性能的透明导电氧化物 (transparent conductive oxides, TCO) 薄膜适合用作硅基薄膜太阳能电池的前电极<sup>[1]</sup>. 金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 技术生长的掺硼氧化锌 (ZnO:B, 即 BZO) 薄膜具有天然“类金字塔”绒面形貌, 作为硅基薄膜太阳能电池的前电极具有较强的光散射能力<sup>[2]</sup>. 此外, MOCVD 技术以其生长速率快、沉积温度低和便于大面积镀膜生产等特点成为极具应用前景的工业生产方法<sup>[3]</sup>. 相比于其他 TCO 薄膜 (如 SnO<sub>2</sub>:F 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn 即 ITO), BZO 薄膜在强 H 等离子体氛围中具有较强的化学稳定性, 被广泛的

用作硅基薄膜太阳能电池的前电极<sup>[4,5]</sup>.

绒面结构 BZO 薄膜作前电极的氢化微晶硅 ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) 电池能够提供高的短路电流密度 ( $J_{\text{sc}}$ ), 但其填充因子 (FF) 和开路电压 ( $V_{\text{oc}}$ ) 相对较低<sup>[6-8]</sup>, 主要是因为 BZO 薄膜的“金字塔”形貌比较尖锐, 其与电池材料的接触界面过于陡峭, 在沉积掺杂层 p-Si:H 和有源层 i-Si:H 材料时容易出现多孔洞或裂纹等缺陷结构, 严重影响载流子的迁移和收集<sup>[9]</sup>. 为了在绒面的 BZO 薄膜上得到高效率硅基薄膜太阳能电池, 就要对 BZO 薄膜表面特性进行优化, 使其既有较强的陷光能力, 又有良好的 BZO/p-Si 界面<sup>[6-11]</sup>. 为避免或减少以上问题, 研究者尝试了许多实验方法: Addonizio 等通过 Ar 等离子体处理传统 BZO 薄膜表面, 获得了相

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CBA00705, 2011CBA00706, 2011CBA00707)、天津市重大科技支撑计划项目 (批准号: 11TXXSYGX22100)、天津市应用基础及前沿技术研究计划 (批准号: 13JCZDJC26900)、科技部国际合作项目 (批准号: 2009DFA62580)、科技部 863 高技术发展计划 (批准号: 2013AA050302) 和中央高校基本科研业务费专项资金项目 (批准号: 65010341) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: cxlruzhou@163.com

对平滑的“弹坑状”表面形貌<sup>[4,12]</sup>; Aswin等通过在粗糙玻璃衬底上生长双层BZO薄膜(底层为传统的BZO薄膜,顶层用重水(D<sub>2</sub>O)取代水(H<sub>2</sub>O)作为反应源)得到了类似“菜花状”的表面形貌<sup>[13]</sup>; Steinhauser等在刻蚀过的粗糙玻璃衬底上生长适当厚度的BZO薄膜,从而降低了薄膜表面的尖锐程度<sup>[14]</sup>; Soderstrom等通过引入非晶硅材料作为缓冲层,改善了TCO薄膜与电池的界面<sup>[15]</sup>; Bocc card等通过等离子刻蚀,并引入IOH(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:H)层得到了复合陷光并且表面平滑的多层膜<sup>[16]</sup>. 此外,通过在顶层BZO薄膜制备过程中引入乙醇, Messerschmidt等在保证电学和陷光能力情况下得到了表面相对平滑的BZO薄膜<sup>[17]</sup>; Yan等通过结合MOCVD和测控溅射的方法得到了表面相对平滑的BZO-GZO(ZnO:Ga,即Ga掺杂ZnO)双层膜结构<sup>[18]</sup>; Battaglia等通过纳米压印技术得到了表面呈现周期性陷光的BZO薄膜<sup>[19]</sup>.

ZnO晶体呈现纤锌矿结构,沿(002)晶面生长的薄膜表面较平整,而沿(110)晶面生长的薄膜为“类金字塔”的绒面结构<sup>[20,21]</sup>. MOCVD技术生长BZO薄膜过程中,初始阶段薄膜结晶方向比较混乱,呈现无序的非晶结构,之后沿(110)晶面方向生长多晶结构,表面呈现“类金字塔”结构,形貌相对尖锐<sup>[22,23]</sup>. 为了解决尖锐的表面形貌对微晶硅电池的影响,获得表面形貌相对柔和的绒面BZO薄膜是改善BZO/p-Si:H界面和i-Si:H层质量的关键. 本文尝试“三明治”结构设想:首先在玻璃衬底上生长一层具有“类金字塔状”大晶粒尺寸的BZO薄膜,然后在“类金字塔”形貌的BZO薄膜上用反应热蒸发镀膜技术生长一层超薄ITO(厚度~4 nm)作为中间层,最后生长一层合适厚度的具有小晶粒尺寸的BZO薄膜,其薄膜结构为glass/底层BZO/ITO/顶层BZO,期望此种“三明治”结构的BZO薄膜具有合适的表面形貌和良好的光电性能. 为验证新型结构的性能,将“三明治”结构BZO薄膜应用于微晶硅薄膜太阳能电池,并进行分析和讨论.

## 2 实验

图1给出了(a)传统BZO薄膜及(b)新型“三明治”型多层膜结构图. 传统BZO薄膜是利用MOCVD技术直接在1.1 mm厚的康宁玻璃(Corning Eagle-XG)衬底上生长绒面结构BZO薄膜,作为标准样品(编号: STD); 而新型“三明治”型多层膜结构,首先在玻璃衬底上生长绒面结构BZO薄膜,然后在“类金字塔”形貌的BZO薄膜上用反应热蒸发镀膜技术生长一层超薄的ITO(厚度~4 nm)作为中间层,最后生长一层合适厚度的小晶粒尺寸的BZO薄膜,薄膜结构为glass/底层BZO/ITO/顶层BZO. H<sub>2</sub>O(蒸汽)和二乙基锌(DEZn)分别作为O和Zn反应源, Ar气作为载气携带气体,流量分别设定为110.0 sccm和180.0 sccm进入反应室, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(99% 体积分含量的H<sub>2</sub>稀释)作为掺杂源,其流量为4.0 sccm. 衬底温度约为155 °C,反应压力为75 Pa,沉积时间为40 min,薄膜厚度约1700 nm. 采用热蒸发技术在BZO薄膜表面生长一层ITO薄膜(~4 nm)作为中间层,蒸发源为锡锡质量比例为9:1的合金,衬底温度为235 °C,沉积速率约0.1 Å/s, O<sub>2</sub>流量为170.0 sccm,反应压力为2.5×10<sup>-1</sup> Pa,此时样品为传统BZO薄膜表面覆盖ITO薄膜(编号: STD+ITO). 在覆盖过ITO层的BZO/ITO薄膜表面上沉积不同厚度的BZO薄膜(顶层BZO薄膜),控制沉积时间分别为3 min, 5 min, 8 min, 10 min, 15 min,“三明治”结构薄膜的样品编号分别为 STD+ITO+3 min, STD+ITO+5 min, STD+ITO+8 min, STD+ITO+10 min, STD+ITO+15 min. 作为对比,我们研究了不含ITO中间层的两步生长的BZO薄膜,即在传统BZO薄膜表面二次沉积BZO薄膜,分别制备了顶层BZO薄膜沉积时间为3 min, 10 min两个样品,编号分别为STD+3 min, STD+10 min.

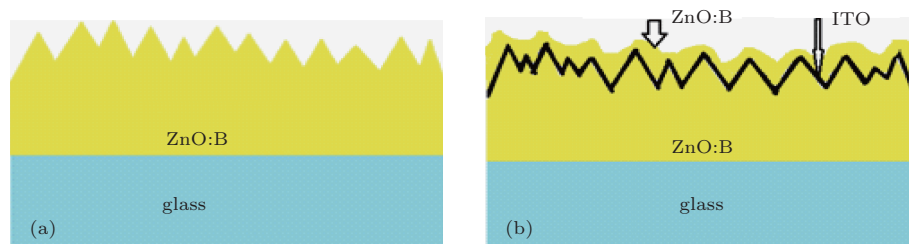


图1 (a) 传统BZO薄膜及(b)新型“三明治”型多层膜结构图

BZO薄膜厚度由高精度台阶仪(Kosaka ET200)测量; X射线衍射仪(XRD, Rigaku-Dmax/2500)分析BZO薄膜的结晶取向(Cu 靶,  $K\alpha$ 线( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), 选用 $\theta-2\theta$ 模式, 测试范围 $20^\circ-80^\circ$ ); 原子力显微镜(AFM, Seiko-SPA 400)分析BZO薄膜表面粗糙度RMS, 扫描范围为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ; 扫描电子显微镜(SEM, ZEISS-supra550p)观察BZO薄膜的表面形貌, 放大倍数为3万; 范德堡法(Accent-Hall 5500 PC)测量BZO薄膜载流子浓度 $n$ 、迁移率 $\mu$ 、电阻率 $\rho$ (四探针霍尔测试正方形边长1 cm); 紫外-可见光-近红外分光光度计(Varian-Cary 5000)测量BZO薄膜的光学透过率(测试选择入射光波长范围为 $300-1800 \text{ nm}$ ), 测试得到BZO薄膜的积分透过(即总透过TT)和直接透过(ST), 计算得到散射透过(DT)和绒度(Haze), 其中,  $\text{Haze} = (\text{TT} - \text{ST})/\text{TT} \times 100\% = \text{DT}/(\text{TT}) \times 100\%$ . 所有样品测试均在室温条件下进行.

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 薄膜微观结构与形貌

图2给出了单层ITO薄膜、标准的BZO薄膜(STD)和“三明治”型多层薄膜样品的XRD图谱. 多层薄膜样品和STD+ITO薄膜样品的晶体取向和峰位与MOCVD-BZO薄膜(STD)基本相同, 即主峰(110)下伴随着微弱的(100)和(002)峰<sup>[21-23]</sup>. 图中ITO薄膜厚度较薄( $\sim 4 \text{ nm}$ ), 未检测到特征峰, 呈现非晶结构, 加入ITO层和顶层BZO薄膜对ZnO多晶结构的生长取向无明显影响<sup>[24]</sup>. 此外, 其他晶体取向的各个峰强度都很弱, 不能对薄膜整体的(110)峰结晶取向造成太大影响, 并且顶层BZO薄膜在一定的厚度内沿(100)和(002)晶面的为主的无序生长后转向(110)晶面<sup>[22,23]</sup>, 因此, 多层膜中(110)峰较强, 存在较弱的(100)和(002)峰.

图3给出了实验样品的SEM图像. 从图中可以看出, 标准的BZO薄膜(STD)呈现“类金字塔”状表面形貌, 在覆盖了ITO薄膜(即STD+ITO)之后, 表面“类金字塔”状形貌基本没有变化. 这是因为, BZO薄膜的晶粒尺寸较大, 约 $300 \text{ nm}$ , 在其表面覆盖约 $4 \text{ nm}$ 厚的ITO薄膜, 对其表面形貌的影响很小. 之后沉积不同厚度的顶层BZO薄膜, 随着顶层BZO薄膜厚度的增加, 薄膜的表面形貌呈现明显的变化: 在沉积时间为 $3 \text{ min}$ 和 $5 \text{ min}$ 时, 得

到了相对平滑的类似“菜花状”的表面形貌. 两步生长的不加入ITO中间层的薄膜表面虽然也有变化, 但依然是“类金字塔”状形貌特征, 并且“类金字塔”状晶粒尺寸呈增大趋势. 这是因为, MOCVD技术沉积的BZO薄膜在衬底温度约为 $155 \text{ }^\circ\text{C}$ 时薄膜生长主要沿(110)晶面方向生长, 得到“类金字塔”状结构的表面形貌(如STD样品), 当BZO薄膜沿(002)晶面方向生长时, 呈现柱状生长, 得到的BZO薄膜表面相对平整<sup>[20,21]</sup>. 而ITO薄膜是区别于ZnO的不同介质, 其晶体结构和界面特性影响后续生长的BZO薄膜, 相当于在新的界面层上重新成核生长, 初期薄膜生长沿(002)晶面为主<sup>[21,22]</sup>, 后期生长的顶层BZO薄膜在相对比较薄的情况下, 尚未形成新的大“金字塔”形貌, 形成的小尺寸晶粒相当于对STD-BZO薄膜的“金字塔”状晶粒进行了“修饰”, 使尖峰变成了相对平滑的“菜花状”. 但继续增加顶层BZO薄膜厚度( $15 \text{ min}$ ), 表面重新出现了“类金字塔”状形貌, 此时顶层的BZO薄膜趋于(110)晶面取向生长<sup>[22]</sup>.

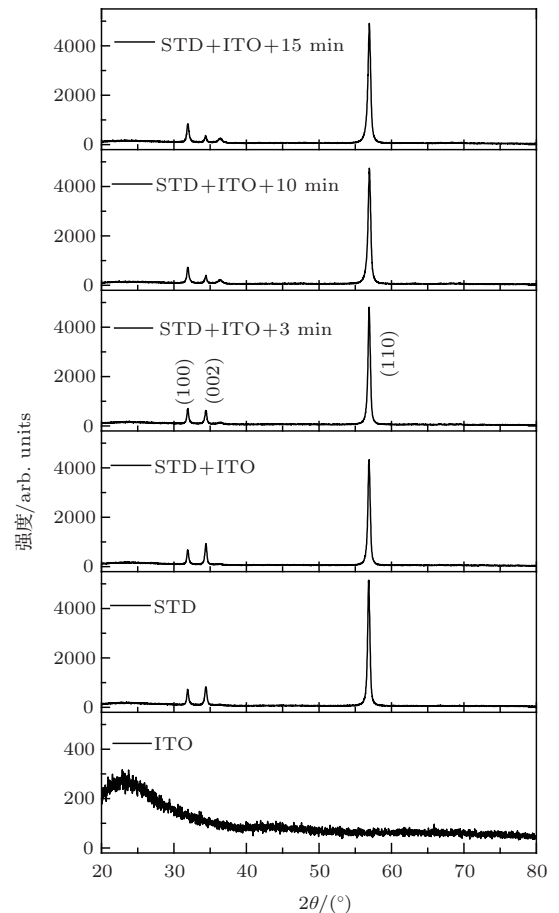


图2 实验样品的XRD图谱



表1 实验样品的表面粗糙度 RMS 值

实验样品	STD	STD+ITO	STD+ITO+ 3 min	STD+ITO+ 5 min	STD+ITO+ 10 min	STD+ITO+ 15 min	STD+ 3 min	STD+ 10 min
RMS/nm	41.8	37.4	29.1	29.8	31.4	38.1	40.6	44.6

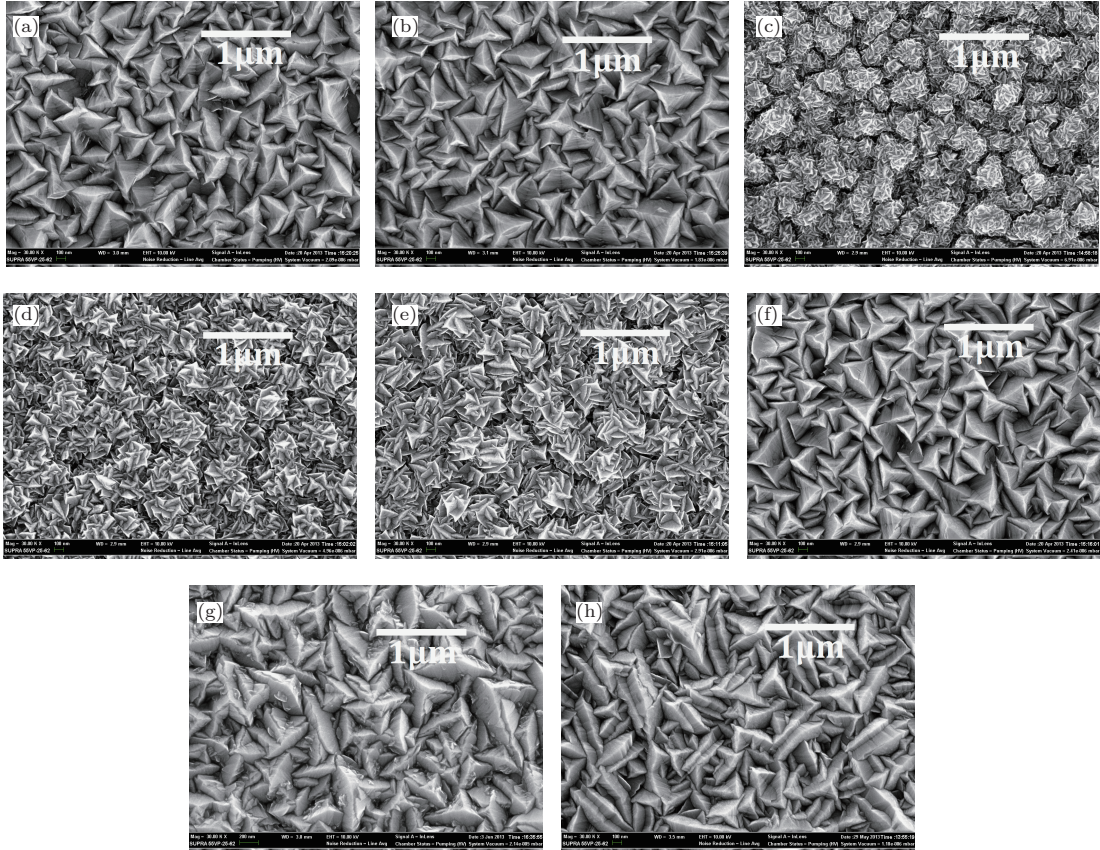


图3 实验样品的SEM图像(放大倍数为3万) (a) STD; (b) STD+ITO; (c) STD+ITO+3 min; (d) STD+ITO+5 min; (e) STD+ITO+10 min; (f) STD+ITO+15 min; (g)STD+3 min; (h)STD+10 min

表1列出了实验样品的表面粗糙度RMS值。由表可知, STD样品表面覆盖了超薄层的ITO薄膜(即STD+ITO)之后, 其RMS值明显降低; 当(STD+ITO)样品生长顶层BZO薄膜之后, RMS值呈现先减小再增大的趋势。STD薄膜表面的“起伏”较大, 表面粗糙度RMS值为41.8 nm, “金字塔”状晶粒的间距较大; 当覆盖了3 min顶层BZO薄膜时, 薄膜的RMS值为29.1 nm, 这是由于在BZO薄膜生长初期新形成的晶粒较小, 更多填充在原有“金字塔”状晶粒的塔底部分, 使其“起伏”变小; 继续增加顶层BZO薄膜的沉积时间, 分别为10 min和15 min时, 薄膜的RMS值分别为31.4 nm和38.1 nm, 小尺寸“金字塔”状晶粒逐渐变大。这是因为顶层BZO薄膜在绒面衬底(STD+ITO)上生长, 填充了“金字塔”状晶粒底部, 顶层BZO薄膜厚度增加时, 新的小尺寸“金字塔”状晶粒逐渐变大, 出现

了较大尺寸的“金字塔”状晶粒<sup>[22,23]</sup>。没有ITO薄膜中间层的两步生长的BZO薄膜的RMS值相对较大, 并随着薄膜厚度增加而变大, 这是由于没有ITO薄膜的改性, 在原有的BZO薄膜上继续生长, 基于基底性质没有变化, 大部分晶粒会继续沿着原来的(110)晶面方向生长, 进而呈现“金字塔”状晶粒继续增大的趋势。

### 3.2 薄膜的电学性能

用作太阳能电池前电极的TCO薄膜要有良好的电学性能<sup>[25]</sup>。薄膜材料的方块电阻 $R_s$ , 载流子浓度 $n$ , 迁移率 $\mu$ 和电阻率 $\rho$ 是表征薄膜电学性能的重要指标。其中, 方块电阻 $R_s$ , 载流子浓度 $n$ 和迁移率 $\mu$ 通过霍尔测试得到。薄膜材料的电阻率 $\rho$ 为 $\rho = (nq\mu)^{-1}$ , 其中,  $q$ 是一个电子所带的电量<sup>[26]</sup>。

表2 实验样品的 Hall 测试电学参数

实验编号	厚度 $d/$ $\mu\text{m}$	方块电阻 $R_s/$ $\Omega(\text{sq})^{-1}$	载流子浓度 $n/$ $\text{cm}^{-3}$	迁移率 $\mu/$ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	电阻率 $\rho/$ $\Omega \cdot \text{cm}$
ITO	—	5613	$7.13 \times 10^{17}$	15.6	$5.61 \times 10^{-1}$
STD	1.76	9.98	$1.46 \times 10^{20}$	42.9	$9.97 \times 10^{-4}$
STD+ITO	1.82	7.70	$1.88 \times 10^{20}$	43.2	$7.69 \times 10^{-4}$
STD+ITO+3 min	1.73	7.20	$1.96 \times 10^{20}$	44.1	$7.22 \times 10^{-4}$
STD+ITO+5 min	1.86	7.57	$1.93 \times 10^{20}$	42.8	$7.56 \times 10^{-4}$
STD+ITO+10 min	2.10	6.32	$2.86 \times 10^{20}$	34.5	$6.33 \times 10^{-4}$
STD+ITO+15 min	2.25	7.15	$3.12 \times 10^{20}$	27.9	$7.17 \times 10^{-4}$
STD+3 min	1.83	7.11	$2.01 \times 10^{20}$	43.6	$7.12 \times 10^{-4}$
STD+10 min	2.19	5.54	$2.54 \times 10^{20}$	44.4	$5.54 \times 10^{-4}$

表2列出了实验样品的电学参数并进行比较。值得说明的是, B在ZnO薄膜中主要以替位掺杂杂质形式存在, 本实验中的 $\text{B}_2\text{H}_6$ 掺杂量 $\sim 1\%$ 。可以看出, 约4 nm厚(在线石英晶体膜厚控制仪监测)的单层ITO薄膜载流子浓度 $n$ 和迁移率 $\mu$ 均比较低, 这是因为ITO薄膜太薄, 基本上为非晶结构。在从STD-BZO到多层膜的变化中, 随着顶层BZO薄膜的厚度增加, 薄膜的载流子浓度 $n$ 逐渐变大, 这是由薄膜厚度增加, 薄膜中的B含量不断上升引起的<sup>[27]</sup>, 不含ITO中间层的样品也得到了类似结果。电子迁移率 $\mu$ 在顶层BZO薄膜较薄时(沉积时间 $t < 10$  min)基本保持不变, 但继续增加顶层BZO薄膜厚度时( $t \geq 10$  min), 迁移率 $\mu$ 呈现下降趋势。STD+ITO+3 min样品获得了最高的电子迁移率 $\sim 44.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , 主要是因为顶层较薄的BZO薄膜中形成的小的晶粒填充并连接了大“金字塔”底部的导电通道, 降低了“金字塔”底部的晶界缺陷。然而, 较厚的顶层BZO又重新形成了较大的金字塔晶粒, 增加了晶界缺陷, 并且高的电离杂质散射会抑制其电子迁移<sup>[27,28]</sup>。相比于常规BZO薄膜, “三明治”BZO薄膜方块电阻和电阻率均较小; 随着顶层BZO薄膜厚度的增加多层膜 $R_s$ 呈现逐渐变小的趋势, 其原因主要是相应载流子浓度明显增加。

应用于薄膜太阳能电池的高电导TCO薄膜主要是期望提高电子迁移率而非获得高载流子浓度(其将导致近红外区域的光学透过下降)。本实验中, 3 min顶层BZO薄膜的“三明治”结构多层膜电阻率为 $7.22 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 电子迁移率达 $44.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , 方块电阻 $\sim 7.20 \Omega(\text{sq})^{-1}$ , 载流子浓度

$\sim 1.96 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 。

### 3.3 薄膜的光学性能

前电极TCO薄膜是光进入薄膜太阳能电池的“窗口”, 对能量较高的可见光区的光学透过率是衡量前电极TCO薄膜的重要标准<sup>[25,29]</sup>。图4(a)是实验样品的光学总透过率(TT)曲线。可以看出, 在波长大于1000 nm的光谱范围内, 随着顶层BZO薄膜厚度增加, 薄膜的透过率呈下降趋势。这是由于复合薄膜厚度增加,

对光的吸收增加, 透过率降低<sup>[30]</sup>。在400—600 nm波长范围内, 光学透过率在一定厚度范围内随顶层BZO厚度增加而有所提高,  $\text{TT}_{8\text{min}} > \text{TT}_{5\text{min}} > \text{TT}_{3\text{min}} > \text{TT}_{\text{STD}}$ , 随着顶层BZO薄膜厚度增加, 截至波长向短波方向移动, 可归因于Burnstein-Moss效应, 载流子浓度的增加展宽了薄膜的带隙<sup>[31]</sup>。继续增加顶层BZO薄膜的厚度, 透过率开始降低,  $\text{TT}_{15\text{min}} < \text{TT}_{10\text{min}} < \text{TT}_{8\text{min}}$ , 原因是随着顶层BZO薄膜厚度增加, 多层膜越来越厚, 载流子浓度提高, 近红外区域透过率呈现降低趋势, 主要是自由载流子吸收作用<sup>[30]</sup>。图4(b)是实验样品的散射透过率曲线(DT)。STD样品的散射透过最高, 多层膜随着顶层BZO薄膜厚度的增加, 散射透过先减小后增大, 这与薄膜的RMS粗糙度变化规律基本一致, 因为薄膜的RMS较大时, 薄膜的光散射能力越强<sup>[27]</sup>。虽然“三明治”结构多层膜的散射透过有所降低, 但是这种薄膜具有复合结构(大晶粒和小晶粒尺寸)的晶粒特征, 能够更充分的利用太阳<sup>[16]</sup>, 并且薄膜表面相对柔和, 适宜后续硅

基薄膜生长, 因此, TCO 的表面结构以及光电性能需综合考虑.

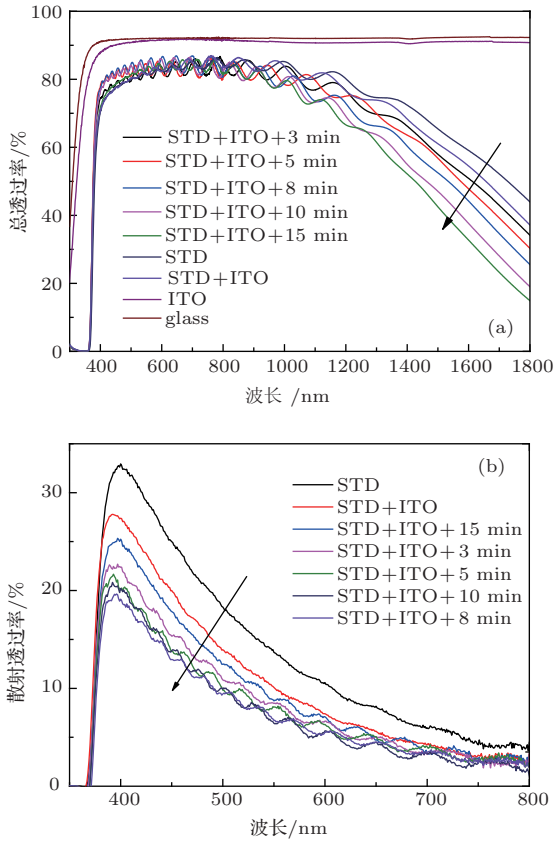


图4 (网刊彩色) 实验样品的透射率曲线(所有薄膜样品测试含玻璃) (a) 总透射率; (b) 散射透射率

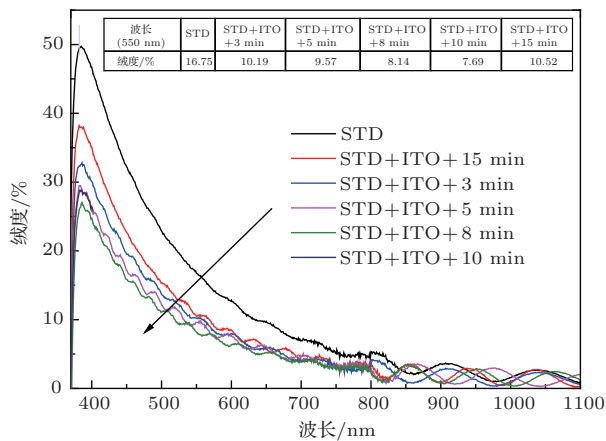


图5 (网刊彩色) 实验样品的绒度 Haze 曲线

绒度 (Haze) 值是衡量 p-i-n 型硅基薄膜太阳能电池前电极陷光能力的重要参数<sup>[32-35]</sup>, 图5是实验样品的绒度 Haze 曲线. 由图5可知, 标准 BZO 薄膜的 Haze 相对较大. 随着顶层 BZO 薄膜厚度的增加, 薄膜的 Haze 呈现先减小后增大的趋势, 如图

中表格所示 550 nm 波长处的 Haze 大小比较. 在对 BZO 薄膜表面尖峰进行“修饰”的过程中, 在顶层 BZO 薄膜较薄时, 薄膜的表面趋向平滑, 薄膜 RMS 有所降低, 其光散射能力也有所降低, 所以薄膜的 Haze 也会随之减小. 随着顶层 BZO 薄膜的厚度增加, 薄膜的 RMS 会由减小开始变为增大, 此时薄膜的光散射能力也开始增强, Haze 也会开始增大.

### 3.4 微晶硅薄膜太阳能电池应用

为了研究这种新型三明治结构 BZO 薄膜对微晶硅薄膜太阳能电池的影响, 实验选取了 STD-BZO 薄膜和 STD+ITO+3 min 三明治结构 BZO 薄膜样品, 进行了初步的微晶硅薄膜电池应用研究. 图6为两组微晶硅电池的量子效率 (QE) 曲线和电流-电压 (*I-V*) 曲线. 从两组电池结果可以看出, 将获得的新型“三明治”结构多层膜应用于 p-i-n 型氢化微晶硅 ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) 薄膜太阳能电池, 相比于传统的 BZO 薄膜, 电池的量子效率 QE 在 500—800 nm 波长范围明显提高了~10%, 并且电池的短路电流密度  $J_{sc}$  和开路电压  $V_{oc}$  均有所提高, 而填充因子 FF 基本相当, 太阳能电池光电转化效率明显从 5.69% 提

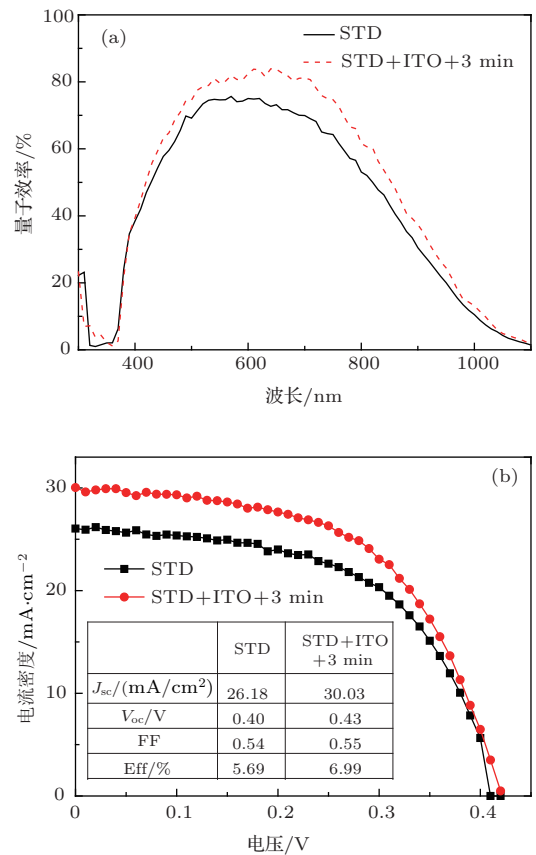


图6 微晶硅电池的量子效率 (QE) 曲线和电流-电压 (*I-V*) 曲线



高至 6.99%。我们认为主要原因是新型三明治结构 BZO 薄膜较适宜后续硅基薄膜生长, 减少了常规类金字塔状晶粒过于尖锐导致的多孔和裂缝等缺陷, 提高了 TCO/P-Si 界面和微晶硅有源层纵向生长质量, 此种 BZO-TCO 多层膜在太阳电池中具有潜在的应用前景。

## 4 结 论

本文设计了以一层超薄  $\text{In}_2\text{O}_3$ : Sn(ITO) 薄膜 (~4 nm 厚度) 作为中间层的多层膜, 并通过对顶层 BZO 薄膜的厚度调制, 改善 BZO 薄膜的表面特性。相比于传统“金字塔”状 BZO 薄膜, 此种三明治结构薄膜(中间层 ITO-4 nm, 顶层薄膜生长 3 min) 呈现“菜花”状形貌特征, 其电子迁移率  $\mu$  达  $44.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 电阻率  $\rho$  达  $7.22 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 在波长 400—1100 nm 光谱范围内平均透过率优于 85%(去除玻璃)。应用于微晶硅薄膜太阳电池中, 相比起常规 BZO 薄膜, 三明治结构 ZnO 薄膜有效地提高了太阳电池的短路电流密度 ( $J_{sc}$ ) 和开路电压 ( $V_{oc}$ ), 其中太阳电池的量子效率 (QE) 在 500—800 nm 波长范围内提高 ~10%, 太阳电池效率明显提高。此种新型三明治结构 ZnO-TCO 多层膜在薄膜太阳电池中具有潜在的应用前景。

## 参考文献

- [1] Meier J, Spitznagel J, Kroll U, Bucher C, Fay S, Moriarty T, Shah A 2004 *Thin Solid Films* **451-452** 518
- [2] Wang L, Zhang X D, Yang X, Wei C C, Zhang D K, Wang G C, Sun J, Zhao Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 058801 (in Chinese)[王利, 张晓丹, 杨旭, 魏长春, 张德坤, 王广才, 孙建, 赵颖 2013 物理学报 **62** 058801]
- [3] Steinhauser J, Fay S, Oliveira N, Vallat-Sauvain E, Ballif C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 142107
- [4] Addonizio M L, Antonaia A 2009 *Thin Solid Films* **518** 1026
- [5] Zhang C, Chen X L, Wang F, Yan C B, Huang Q, Zhao Y, Zhang X D, Geng X H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 238101 (in Chinese)[张翊, 陈新亮, 王斐, 闫聪博, 黄茜, 赵颖, 张晓丹, 耿新华 2012 物理学报 **61** 238101]
- [6] Kubon M, Boehmer E, Siebke F, Rech B, Beneking C, Wagner H 1996 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **41-42** 485
- [7] Nuruddin A, Abelson J R 2001 *Thin Solid Films* **394** 49
- [8] Lai K C, Liu C C, Lu C H, Yeh C H, Houng M P 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 397
- [9] Jerome S 2008 *Low pressure chemical vapor deposited zinc oxide for silicon thin film solar cells Ph. D. Dissertation* (Neuchatel: Universite of Neuchatel Institut of Microtechnique)
- [10] Stiebig H, Siebke F, Beyer W, Beneking C, Rech B, Wagner H 1997 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **48** 351
- [11] Ganguly G, Carlson D E, Hegedus S S, Ryan D, Gordon R G, Pang D, Reedy R C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3
- [12] Boccard M, Cuony P, Despeisse M, Domine D, Feltrin A, Wyrtsch N, Ballif C 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 195
- [13] Aswin H, Taweewat K, Ihsanul A Y, Shinsuke M, Makoto K 2010 *Appl. Phys. Express* **3** 051102
- [14] Steinhauser J, Boucher J F, Omnes E, Borrello D, Sauvain E V, Monteduro G, Marmelo M, Orhan J B, Wolf B, Bailat J, Benagli S, Meier J, Kroll U 2011 *Thin Solid Films* **520** 1218
- [15] Soderstrom K, Bugnon G, Haug F J, Nicolay S, Ballif C 2012 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **101** 193
- [16] Boccard M, Battaglia C, Hanni S, Soderstrom K, Escarre J, Nicolay S, Meillaud F, Despeisse M, Ballif C 2012 *Nano Lett.* **12** 1344
- [17] Messerschmidt D, Nicolay S, Ding L, Bugnon G, Meillaud F, Eberhardt J, Ballif C 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 024908
- [18] Yan C B, Chen X L, Wang F, Sun J, Zhang D K, Wei C C, Zhang X D, Zhao Y, Geng X H 2012 *Thin Solid Films* **521** 249
- [19] Battaglia C, Escarre J, Soderstrom K, Boccard M, Ballif C 2012 *Energy Procedia* **15** 206
- [20] Chen X L, Xue J M, Zhang D K, Sun J, Ren H Z, Zhao Y, Geng X H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1563 (in Chinese)[陈新亮, 薛俊明, 张德坤, 孙建, 任慧志, 赵颖, 耿新华 2007 物理学报 **56** 1563]
- [21] Saito T, Watanabe Y, Takahashi K, Matsuzawa T, Baosheng Sang, Konagai M 1997 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **49** 187
- [22] Nicolay S, Fay S, Ballif C 2009 *Crystal Growth & Design* **9** 4957
- [23] Addonizio M L, Diletto C 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** 1488
- [24] Xue Z Q, Wu Q D, Li H 1991 *Physics of Thin Films* (Beijing: Electronic Industry Press) pp20-42 (in Chinese) [薛增泉, 吴全德, 李浩 1991 薄膜物理 (北京: 电子工业出版社) 第 20—42 页]
- [25] Yoo J, Lee J, Kim S, Yoon K, Park I J, Dhungel S K, Karunakaran B, Mangalaraj D, Yi J 2005 *Thin Solid Films* **480-481** 213
- [26] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 1994 *Semiconductor Physics* (Beijing: National Defense Industry Press) pp98-99 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 1994 半导体物理学 (北京: 国防工业出版社) 第 98—99 页]
- [27] Fay S, Steinhauser J, Oliveira N, Sauvain E V, Ballif C 2007 *Thin Solid Films* **515** 8558
- [28] Fay S, Steinhauser J, Nicolay S, Ballif C 2010 *Thin Solid Films* **518** 2961
- [29] Beneking C, Rech B, Wieder S, Kluth O, Wagner H, Frammelsberger W, Geyer R, Lechner P, Rubel H, Schade H 1999 *Thin Solid Films* **351** 241
- [30] Löffler J, Groenen R, Linden J L, S, en M C M, Schropp R E I 2001 *Thin Solid Films* **392** 315

- [31] Bhosle V, Tiwari A, Narayan J 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 0331-713
- [32] Meillaud F, Feltrin A, Despeisse M, Haug F J, Domine D, Python M, Soderstrom T, Cuony P, Boccard M, Nicolay S, Ballif C 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 127
- [33] Muller J, Rech B, Springer J, Vanecek M 2004 *Solar Energy* **77** 917
- [34] Krc J, Lipovsek B, Bokalic M, Campa A, Oyama T, Kambe M, Matsui T, Sai H, Kondo M, Topic M 2010 *Thin Solid Films* **518** 3054
- [35] Despeisse M, Battaglia C, Boccard M, Bugnon G, Charriere M, Cuony P, Hanni S, Lofgren L, Meillaud F, Parasc, olo G, Soderstrom T, Ballif C 2011 *Phys. Status Solidi* **208** 1863

## Improved properties of boron-doped zinc oxide films with $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ interlayers for solar cells\*

Zhao Hui-Xu Chen Xin-Liang<sup>†</sup> Yang Xu Du Jian Bai Li-Sha Chen Ze Zhao Ying  
Zhang Xiao-Dan

(*Institute of Photo-electronic Thin Film Devices and Technology, Tianjin Key laboratory of Photo-electronic Thin Film Devices and Technology, Key laboratory of Opto-electronic Information Science and Technology for Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

( Received 6 July 2013; revised manuscript received 12 November 2013 )

### Abstract

Boron-doped zinc oxide (BZO) films with a natural pyramid-textured surface grown by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) have large light trapping effect in thin film silicon solar cells when used as front contact electrodes. However, the surface topography of traditional BZO films is so sharp as to damage the quality of the subsequent silicon thin film materials and to reduce the photovoltaic conversion efficiency of the solar cells. In this work, an ultra-thin  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)film ( $\sim 4$  nm) is used as the interlayer in the sandwiched structure of the multilayer films, i.e. glass/bottom BZO layer /ITO interlayer/top BZO layer. The surface properties can be improved through modulating the thickness of the top BZO layer. Appropriate thickness of top BZO layer and ITO interlayer are helpful for obtaining the cauliflower-like surface morphology and thus the sharp structure becomes relatively gentle, but the surface morphology still keeps a pyramid feature when depositing thicker top BZO layer. The relatively gentle surface morphology could promote crystallization quality of  $\mu\text{c-Si:H}$  thin film materials and reduce cracks in intrinsic layer and TCO/P-Si interface defects. Finally, this new sandwiched structure of multilayer ZnO films is applied in  $\mu\text{c-Si:H}$  p-i-n thin film solar cells. Compared with traditional BZO films, the quantum efficiency (QE) of solar cells with a sandwiched structure of ZnO increases by about 10%, and both the open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) and short-circuit current density ( $J_{sc}$ ) may increase and thus improve the solar cell efficiency.

**Keywords:** boron-doped ZnO films,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO) interlayer, surface morphology, solar cells

**PACS:** 68.55.jm, 81.15.Gh, 81.05.Dz, 88.40.jj

**DOI:** 10.7498/aps.63.056801

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2011CBA00705, 2011CBA00706 & 2011CBA00707), the Major Science and Technology Support Project of Tianjin, China City (Grant No. 11TXSYGX22100), the Tianjin Applied Basic Research Project and Cutting-edge Technology Research Plan, China (Grant No. 13JCZDJC26900), the International Cooperation Project between China-Greece Government (Grant No. 2009D-FA62580), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2013AA050302), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 65010341).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [cxlruzhou@163.com](mailto:cxlruzhou@163.com)