

CdTe 太阳电池前电极 $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{SnO}_2$ 复合薄膜性能分析*

曾广根 黎兵[†] 郑家贵 武莉莉 张静全 雷智 李卫 冯良桓

(四川大学材料科学系, 成都 610064)

(2009 年 9 月 2 日收到; 2009 年 11 月 30 日收到修改稿)

减薄 CdS 窗口层是提高 CdS/CdTe 太阳电池转换效率的有效途径之一, 减薄窗口层会对器件造成不利的影响, 因此在减薄了的窗口层与前电极之间引入过渡层非常必要. 利用反应磁控溅射法在前电极 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 薄膜衬底上制备未掺杂的 SnO_2 薄膜形成过渡层, 并将其在 $\text{N}_2/\text{O}_2 = 4:1$, 550 °C 环境进行了 30 min 热处理, 利用原子力显微镜、X 射线衍射仪、紫外分光光度计对复合薄膜热处理前后的形貌、结构、光学性能进行了表征, 同时分析了复合薄膜的电学特性. 结果表明, 未掺杂的 SnO_2 薄膜没有出现异相的谱线, 并且(110)择优取向, 与衬底具有相同的结构, 复合薄膜界面无晶格失配; 退火后, 复合膜更加均匀致密, 表面更加规则, 平整, 光洁; 薄膜电阻增大, 满足阻挡层的要求, 具有良好的电学均匀性和大于 80% 的透过率. 最终制备出适合作为 CdS/CdTe 太阳电池前电极的 $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{SnO}_2$ 复合薄膜.

关键词: 未掺杂 SnO_2 薄膜, 透明导电薄膜, CdTe 太阳电池

PACC: 8160C, 8160H, 8610K

1. 引 言

提高 CdTe 太阳电池效率的有效方法是改善电池的光谱响应, 实现的途径是优化太阳电池结构, 减薄作为窗口层的 CdS 厚度^[1]. 但是当 CdS 厚度减薄后会带来许多负面的影响^[2], 因此有必要在导电薄膜与 CdS 之间引入一层具有高电阻透明的缓冲层. 考虑到电池用的前电极材料是 $\text{SnO}_2:\text{F}$, 为减少晶格失配, 本文选用具有同样化学配比的未掺杂 SnO_2 作为缓冲层. SnO_2 薄膜是一种非常重要的宽禁带氧化物半导体材料, 未掺杂的 SnO_2 禁带宽度为 3.6 eV^[3-5], 由于存在晶格氧缺位, 在禁带内形成 $E_D = -0.15$ eV 的施主能级, 向导带提供 $10^{15} - 10^{18}$ cm^{-3} 浓度的电子, 属于 n 型半导体^[6]. 目前对单层 SnO_2 薄膜的研究较多, 对于沉积在透明导电薄膜上的未掺杂 SnO_2 复合薄膜的研究未见报道^[7-16].

在诸多制备 SnO_2 薄膜的方法中, 反应磁控溅射

具有成膜组分单一、靶材易于制备、所沉积薄膜表面光洁等优点, 因而我们采用该方法制备 SnO_2 薄膜^[17-19]. 利用薄膜材料表征手段研究了未掺杂层及复合层的形貌、结构、光学以及电学性能, 最后得到适合作为 CdS/CdTe 太阳电池前电极的 $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{SnO}_2$ 复合薄膜, 为提高电池效率打好基础.

2. 实 验

2.1. 样品制备

所有样品制备均采用 JS500-6/D 型直流磁控溅射镀膜机, 气氛为 $\text{Ar}/\text{O}_2 = 100/20$. 溅射靶材是纯度为 5 N, 尺寸 100 mm × 200 mm 的矩形 Sn 靶, 样品衬底为具有透明导电薄膜 ($\text{SnO}_2:\text{F}$) 的玻璃片, 衬底到靶材的距离 10 cm. 本底真空度约 3×10^{-3} Pa, 反应溅射阴极直流电压 290 V, 靶电流 0.45 A, 溅射时间为 10 min, 溅射气压 1.45 Pa.

* 国家高技术研究与发展计划 (批准号: 2001AA513010)、国家自然科学基金 (批准号: 60506004) 和四川大学青年科学基金 (批准号: 2008003) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: libing70@126.com

2.2. 薄膜热处理

为保证生成性能优良的多晶薄膜,需要将样品进行退火处理.退火是在自行设计的退火炉中进行,退火条件为 $N_2/O_2 = 4:1$, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min.

2.3. 测试分析

用日本精工 SPA400 原子力显微镜 (AFM) 对薄膜进行分析;用丹东仪器厂生产的 Y-4Q X 射线衍射仪对薄膜进行 X 射线衍射 (XRD) 测试,用 CuK_α 辐射,扫描范围 (2θ) 10° — 90° ,扫描速度 $0.06^\circ/s$;用日本岛津公司生产的 UV-2100 紫外分光光度计测量薄膜的紫外可见透过率光谱;用美国吉时利仪器公司生产的 KEITHLEY2010 型高精度万用表采用共面电极法分析薄膜的电学性能.

3. 结果及分析

3.1. 形貌分析

对未掺杂的 SnO_2 薄膜退火前后进行了 AFM 分析,如图 1,2 所示.

表 1 列举了样品退火前后粗糙度比较.

由图和表 1 可以看出,刚沉积的薄膜表面颗粒呈圆柱状,颗粒较小,面粗糙度分别为 7.69 nm , 9.65 nm .退火后的薄膜,颗粒形状接近球形,且相邻颗粒之间有融合长大的趋势;同样面积的照片区域内,晶粒数减少,面粗糙度为 6.91 nm , 8.63 nm .由

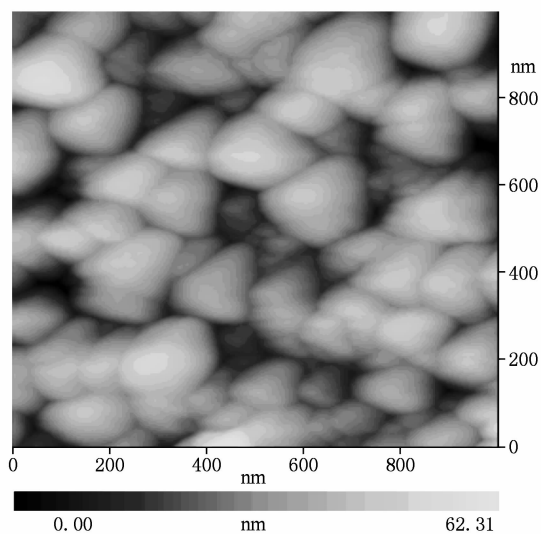


图 1 刚沉积 SnO_2 薄膜

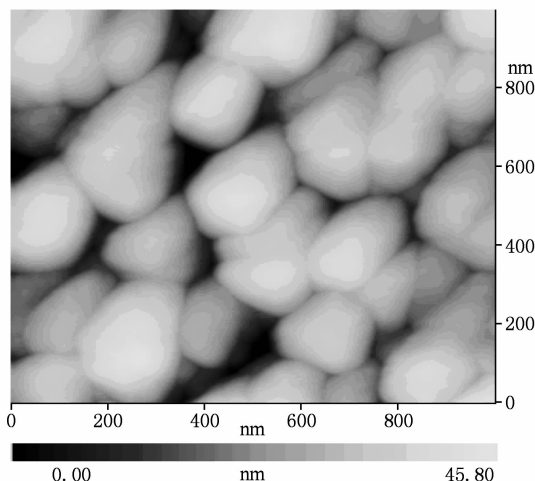


图 2 退火后 SnO_2 薄膜

此可见,经过 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min 退火后,晶粒长大,样品表面起伏变小,小于 60 nm ;膜表面更加均匀致密,表面更加规则,平整.光洁的表面有利于后续 CdTe 多晶薄膜沉积,复合薄膜满足太阳能电池对插入层的要求.

表 1 样品退火前后粗糙度

样品	未退火	退火
Ra/nm	7.69	6.91
RMS/nm	9.65	8.63
$P-V/nm$	67.5	57.3

注: Ra 为算术平均面粗糙度, RMS 为均方根面粗糙度, $P-V$ 为最大高低差.

3.2. 结构分析

图 3 给出了刚沉积的样品和退火后样品的 XRD 图,同时给出衬底材料 TCO ($SnO_2:F$) 的 XRD 图谱以作对比.可以看出,刚沉积的 SnO_2 薄膜为非晶,经 $550\text{ }^\circ\text{C}$, $N_2/O_2 = 4:1$ 退火 30 min 后,薄膜具有多晶结构,在 2θ 为 26.2° , 34.2° , 52.36° 的位置出现了多晶峰,分别对应 SnO_2 四方金红石结构的 (110), (101), (211) 衍射峰,没有出现异相的谱线,并且 (110) 择优取向.从图中还可以看出退火后样品各个衍射峰很尖锐,这是由于退火后晶粒有所长大, SnO_2 的晶化明显,结晶性变好,晶体结构趋于完整.对比 TCO 与样品的 XRD 图谱发现:二者的衍射图谱非常接近,具有几乎完全一样的晶格常数 ($SnO_2:F$ 为 $a = b = 0.476\text{ nm}$, $c = 0.320\text{ nm}$; SnO_2 为 $a = b = 0.475\text{ nm}$, $c = 0.320\text{ nm}$),无晶格失配发生,

有利于载流子输运.

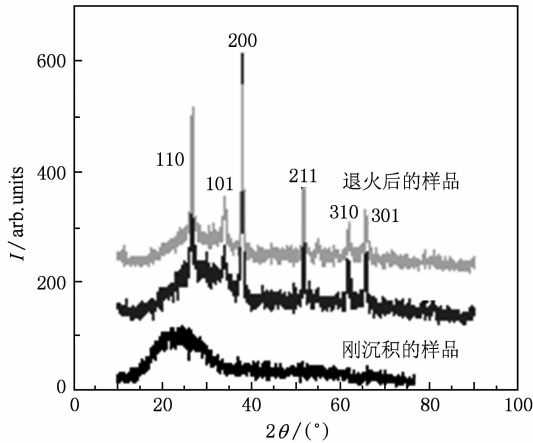


图3 热处理前后薄膜的 XRD 曲线

3.3. 光学分析

测量了 TCO 薄膜和经退火后未掺杂 SnO₂/SnO₂:F 复合薄膜的紫外可见透过率光谱,如图 4 所示.复合膜的透过率比单一的 TCO 膜有小幅度的降低,但仍高于 80% 的透过率,符合太阳能电池前电极透过率的要求.

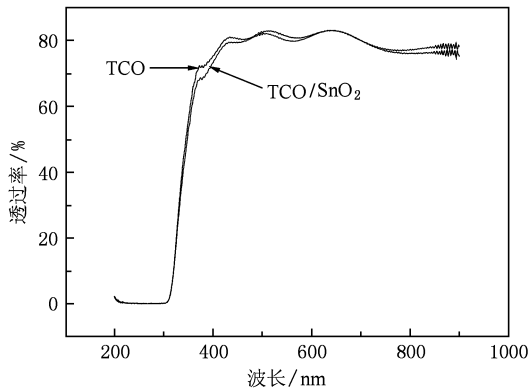


图4 TCO 与退火后 TCO/SnO₂ 薄膜透过谱

3.4. 电学性能分析

对于复合 TCO/SnO₂ 薄膜,其电学性能,尤其是电阻值及均匀性对于其在太阳能电池中的应用非常重要.本实验 SnO₂ 薄膜沉积在 TCO 上,经过退火,其电阻已有较大的变化.如果用四探针法测试将会在衬底 TCO 上形成电流通道,影响测试结果.本实验采用共面电极法(图 5)对 TCO/SnO₂:F 薄膜样品退火前后进行电阻分析,得到样品电阻分布曲线如

图 6 所示.

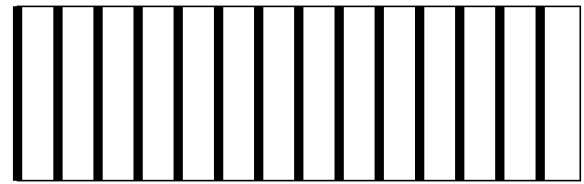


图5 样品测试电阻示意图 黑色处为金电极,间距 10 mm

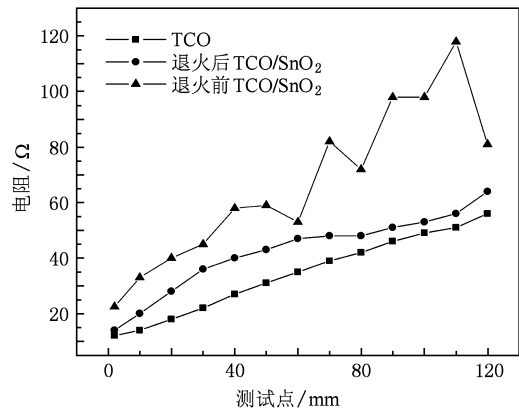


图6 TCO/SnO₂ 电阻分布曲线

将 TCO 也按照同样方法测试了电阻进行对比.由图 6 可以看出,TCO 电阻呈现很好的电导均匀性,随距离正比例变化,对于 TCO/SnO₂ 复合薄膜退火前电阻显示极不均匀,有较大的离散.退火后电阻随距离变化基本为线型,数值上大于 TCO 电阻,可以起到阻挡层的作用,且呈现较好的电导均匀性,有利于光生电流传输.由此可见,TCO/SnO₂ 薄膜满足作为 CdTe 电池前电极电阻的要求.

4. 结 论

在沉积未掺杂 SnO₂ 基础上,制备出 TCO/SnO₂ 复合薄膜.发现刚沉积的 SnO₂ 薄膜颗粒细小,表面颗粒呈圆柱状.退火后的薄膜颗粒形状接近球形,且相邻颗粒之间有融合长大的趋势.退火后样品表面粗糙度明显小于退火前的样品,膜表面均匀致密,表面更加规则、平整、光洁.制备的未掺杂 SnO₂ 与衬底 TCO 材料具有相同的晶格常数,晶格之间无失配现象出现,有利于载流子输运.退火后 SnO₂:F/SnO₂ 复合薄膜在可见光区的透过率高于 80%,作为过渡层不会对光的透过产生负面影响;电阻均匀性

改善,有利于提高电池的电学性能. 适合用作 CdTe 薄膜太阳电池前电极.

感谢四川大学材料学院朱居木所做的 XRD 分析和分析测试中心田云飞和孙英做的相关测试.

-
- [1] Zeng G G, Zheng J G, Li B, Lei Z, Wu L L, Cai Y P, Li W, Zhang J Q, Cai W, Feng L H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4854 (in Chinese) [曾广根、郑家贵、黎兵、雷智、武莉莉、蔡亚平、李卫、张静全、蔡伟、冯良桓 2006 物理学报 **55** 4854]
- [2] Wu X, Keane J C, Dhere R G, DeHart C, Albin D S, Duda A, Gessert T A, Asher S, Levi D H, Sheldon P 2001 *Proceedings of 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference* Munich, Germany, October 22—26, 2001 p995
- [3] Spence W 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 3767
- [4] Philips H M, Li Y J, Bi Z Q 1996 *Appl. Phys. A* **63** 347
- [5] Shanthi S, Subramanian C, Ramasamy P 1999 *Crystal Growth* **197** 858
- [6] Jarzebski Z M, Martom J P 1976 *Electrochem. Soc.* **123** 299
- [7] Tominagaa K, Takaoa T, Fukushima A 2002 *Vacuum* **66** 505
- [8] Yan Y F, Jones K M, Wu X 2003 *Materials Research Society Symposium-Proceedings* **763** 119
- [9] Alamri 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 1052
- [10] Chung W Y, Lim J W 2003 *Curr. Appl. Phys.* **3** 413
- [11] Ramirez M A, Cilense M, Bueno P R, Longo E, Varela J A 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 015503
- [12] Kilic C, Zunger A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 095501
- [13] Veluchamy P, Tsuji M, Nishio T 2001 *Solar Energy Mater. Solar Cells* **67** 179
- [14] Dinh N N, Bernard M C, Goff A H L 2006 *Comptes Rendus Chimie* **9** 676
- [15] Li X N, Bai M, Pankow J, Asher S E, Moutinho H, Gessert T 2007 *Materials Research Society Symposium Proceedings* San Francisco, California, USA, April 9—13, 2007 p51
- [16] Du J, Ji Z G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2388 (in Chinese) [杜 鹃、季振国 2007 物理学报 **56** 2388]
- [17] Zhao Z X, Zhu G Y 2008 *Surf. Interfac. Anal.* **40** 67
- [18] Gorley P M, Khomyak V V 2005 *Mater. Sci. Engng. B* **118** 160
- [19] Nishimura E, Song P K, Shigesato Y, Utsumi K, Ligusa H 2005 *J. Vacuum Sci. Technol. A* **23** 1167

Performance of SnO₂:F/SnO₂ composite film as front-electrode for CdTe solar cells^{*}

Zeng Guang-Gen Li Bing[†] Zheng Jia-Gui Wu Li-Li Zhang Jing-Quan Lei Zhi Li Wei Feng Liang-Huan

(Department of Materials Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(Received 2 September 2009; revised manuscript received 30 November 2009)

Abstract

Decreasing CdS thickness is one of the effective ways to improve the conversion efficiency of CdS/CdTe solar cells. In order to eliminate the adverse effects of the decrease in CdS thickness on the performances of the devices, it is necessary to introduce a buffer layer between CdS and front electrode layer. The un-doped SnO₂ thin films, as a buffer layer, were deposited on SnO₂:F thin film by magnetic reactive sputtering. Then the composite film was annealed at 550 °C in N₂/O₂ = 4:1 ambience for 30 minutes. The morphology, structure and optical properties of the composite film before and after annealing were studied by AFM, XRD, UV-Vis and the electrical properties were analyzed, respectively. As a result, the crystal lattice parameters of un-doped SnO₂ films matched those of the substrate, so the un-doped SnO₂ films, which had an obvious preferred orientation along (110) plan, had the same structure as the substrate materials. This implied that there was no lattice mismatch. After annealing, the surface topography and electricity uniformity were improved, higher than 80% transparency was obtained, and resistance increased to meet the requirements of the buffer layers. Finally, continuous and homogeneous SnO₂:F/SnO₂ composite thin films have been obtained, which were very suitable for CdS/CdTe cells.

Keywords: un-doped SnO₂ thin film, transparent conducting oxide, CdTe solar cells

PACC: 8160C, 8160H, 8610K

^{*} Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2001AA513010), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60506004) and the Science Foundation for Young Scientist of Sichuan University, China (Grant No. 2008003).

[†] Corresponding author. E-mail: libing70@126.com