

doi:10.3788/gzxb20134207.0812

衬底温度对磁控溅射法制备的 Ag/AZO 绒面背反电极性能的影响

王春雷, 王超, 毛艳丽

(河南大学 物理与电子学院 河南省光伏材料重点实验室, 河南 开封 475004)

摘要:通过优化薄膜硅基太阳能电池的背反电极,使背反电极表面出现均匀的类金字塔结构,能够增大入射光在结区的有效光程,提高光子的捕获率,进而会提高薄膜硅基太阳能电池的光电转换效率.本文采用磁控溅射技术在载玻片上制得 Ag/AZO(ZnO:Al)导电薄膜.在控制其它溅射参量为最优化的情况下,研究了衬底温度对 Ag/AZO 导电薄膜光电性能及其表面形貌的影响.研究表明:随着衬底温度的增加,薄膜的雾度在可见光范围内先增大后减小;当衬底温度为 500℃ 时,雾度取得最大值,在可见光范围内平均达到了 95% 以上;电阻率随着衬底温度的增加逐渐增大,且衬底温度超过 500℃ 时电阻率急剧增大.在综合考虑其光电性能的情况下,实验得到当衬底温度为 500℃ 时,所获得的叠层薄膜表面雾度值最好且电阻率很小,这将有助于改善太阳能电池的性能.

关键词: Ag/AZO 导电薄膜;磁控溅射;光电特性;雾度

中图分类号:O484.4

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2013)07-0812-5

Effect of Substrate Temperature on the Properties of Textured Ag/AZO Back Electrodes Prepared by Magnetron Sputtering

WANG Chun-lei, WANG Chao, MAO Yan-li

(Key Laboratory of Photovoltaic Materials of Henan Province, School of Physics & Electronics, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China)

Abstract: By optimizing the back reflection electrode of the thin-film silicon-based solar cell, the back reflection electrode surface appears the homogeneous pyramid-structure, which can increase the effective optical-path of the incoming light, and the photon capture rate, thereby the photoelectric conversion efficiency of the thin-film silicon solar cells is improved. In this paper, the Ag/AZO (ZnO:Al) conductive films were prepared on glass substrates by magnetron sputtering. In the case of the other sputtering parameters being optimal, the photovoltaic properties and surface morphology of AZO/Ag of the different substrate temperatures were investigated emphatically. The study shows that the film haze factor in the visible region first increases and then decreases; when the substrate temperature is 500℃, the haze factor of the film is the maximum with an average of more than 95% in the visible range; the resistivity of the film increases gradually with the increase of the substrate temperature, and the resistivity increases quickly when the substrate temperature is higher than 500℃. Considering the optical and electrical properties of the conductive films, when the substrate temperature is 500℃, the surface

基金项目:国家自然科学基金(No. 21103043)、河南省省院科技合作项目(No. 092106000033)和河南省教育厅自然科学研究项目(No. 2011B480002)资助

第一作者:王春雷(1986-),男,硕士研究生,主要研究方向为光伏电子技术、薄膜太阳能电池的光子与电子转换技术.

Email:wangchunlei208@126.com

导师(通讯作者):毛艳丽(1972-),女,教授,博士,主要研究方向为薄膜太阳能电池. Email:ylmao@henu.edu.cn

收稿日期:2012-12-19;录用日期:2013-02-27

haze value of the tandem conductive films is the best and its resistivity is very small, which will play a significant role in improving the performance of the solar cells.

Key words: Ag/AZO conductive films; Magnetron sputtering; The photovoltaic properties; Haze factor

0 引言

薄膜太阳能电池是一种新型的光伏电池,成本低而且制造工艺简单,但是其光电转换效率偏低.目前,大多通过优化前电极以实现入射光的上转换或下转换、增加主体电池结数等手段以提高薄膜太阳能电池光电转换效率.

通过优化背反电极结构来提高薄膜太阳能电池效率,逐渐引起人们的关注^[1-3].近几年多通过化学腐蚀法在制备好的背电极上进行化学腐蚀,在其表面形成粗糙的结构,一定程度上增加了电池的陷光作用,但是化学腐蚀法不易控制并且制备的粗糙结构也不够均匀.在高温高真空条件下,采用磁控溅射技术制备的薄膜背反电极不但制备工艺简单而且生成的绒面类金字塔结构也更均匀.本文采用 AZO 与 Ag 形成的双叠层导电薄膜作为太阳能电池的背电极具有很强的优势.首先 Ag 膜的导电性非常好,高温时易团聚可在表面形成类金字塔的绒面结构从而起到很强的陷光作用,Ag 膜还有增强反射光的特性;其次 AZO 导电膜作为增反膜,起到反射光干涉增强的作用,而且价格低廉、无毒、在氢等离子体环境中更稳定^[4],并且在 Ag/AZO 叠层中 AZO 能有效阻止 Ag 向电池内层的扩散,对电池整体性能的保护有很大作用^[5].

本文通过优化衬底温度使叠层导电薄膜表面形成较好的类金字塔结构,粗糙化的背电极表面镀上硅基薄膜电池后,在前电极表面上也会出现类似的绒面结构,从而使射入薄膜电池内的光在前后电极乃至电池内部都出现很强的漫散射,增大了光程,提高了光子捕获率进而提高光电转换效率,对太阳能电池起到了很好的陷光作用^[6-10].

1 实验方法

采用普通载玻片作为衬底,经超声清理干净后用氮气吹干待用.以纯度 99.999% 的 Ag 靶为溅射靶材和 ZnO 掺 Al₂O₃ (AZO 中 Al₂O₃ 的质量分数为 2%) 的陶瓷靶,使用中科院沈阳科仪中心生产的 JGP-450 型超高真空磁控溅射设备,分别采用直流磁控溅射与射频磁控溅射技术,依次在玻璃衬底上溅射 Ag 与 AZO 薄膜,制备出 Ag/AZO 双叠层导电薄膜.溅射时的本底真空度为 5.0×10^{-4} Pa,工作压力为 1 Pa,高纯氩气流量为 30 sccm. Ag 靶的溅

射功率、溅射时间和靶间距分别为 30 W、5 min 和 60 mm, AZO 靶的溅射功率、溅射时间和靶间距分别为 50 W、10 min 和 70 mm. 通过改变溅射时的衬底温度在普通载玻片衬底上制得一批 Ag/AZO 叠层薄膜,温度分别为 400℃、500℃、550℃、600℃, Ag 薄与 AZO 薄膜厚度分别为 200 nm 与 100 nm.

采用日本电子公司生产的 JSM-7001F 型扫描电子显微镜和日本精工公司生产的 SPA400 型原子力显微镜对样品表面形貌进行观察,利用美国瓦里安公司生产的 CARY5000 型紫外可见分光光度计(含有积分球)测量样品的光学性能,采用韩国 ECOPIA 公司生产的 Ecopia HMS-3000 型霍尔效应测试仪和双电测四探针测试仪测量了样品的电学性能.

2 结果与讨论

2.1 不同衬底温度对 Ag/AZO 背反电极微结构的影响

图 1 为不同衬底温度下 Ag/AZO 叠层薄膜的 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)图谱. 由图 1 可知,制备的 Ag/AZO 叠层膜在不同衬底温度下,都出现 Ag 的(111)、(200)晶向的衍射峰,随着衬底温度的升高,该膜层的总体结晶程度逐渐变好,原因是随着衬底温度的升高,使到达衬底表面的高速溅射粒子所获得的表面扩散激活能更大,从而使粒子所占据的低能晶格有序度更强,使得晶体结构更加规则,晶格畸变量也就更小,那么该膜层的总体结晶程度也会逐渐变好.对 AZO 膜层只出现了 ZnO 的(002)*c* 轴取向,且当衬底温度为 500℃ 时出现了较强的(002)晶向衍射峰.

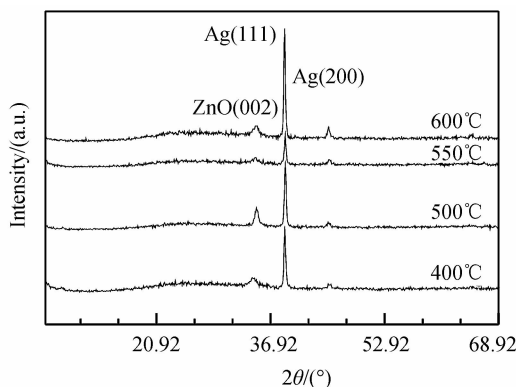


图 1 不同衬底温度下 Ag/AZO 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectra of the Ag/AZO films with different substrate temperatures

2.2 Ag/AZO 背反电极的光学特性

作为背反电极,上层 AZO 透明导电薄膜作为一层增反膜,即透过电池主体在 AZO 透明导电薄膜上表面的反射光与该膜层下表面的反射光在电池主体内部实现干涉增强,假设垂直入射则

$$2nd = k\lambda \quad (k=0,1,2\cdots) \quad (1)$$

考虑到半波损失,可得干涉增强条件

$$2nd = (2k+1)\lambda/2 \quad (k=0,1,2\cdots) \quad (2)$$

n 为AZO的折射率,则 n 值为1.95,波长为700 nm,取零级主极大,可得AZO薄膜厚度为89.74 nm,故AZO薄膜的厚度应在90 nm左右.叠层背反电极除了具备反射光干涉增强以外,更重要的是能起到陷光作用.

图2是不同衬底温度时Ag/AZO膜的扫描电

子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)表面形貌图原子显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)三维形貌和500℃样品的SEM截面图.由图2可知随着衬底温度的升高,薄膜表面由小晶粒形成的团聚大粒子直径逐渐增大,同时叠层薄膜表面团聚大粒子形成的类金字塔结构越明显,薄膜表面平均粗糙度(Root-Mean-Square, RMS)也越大.原因是随着衬底温度的增加,多晶Ag膜层的总体结晶程度逐渐变好,Ag晶粒尺寸逐渐变大,导致粗糙度变大,从而类金字塔结构就越明显,由于Ag/AZO叠层薄膜是由Ag膜层外延而成,那么Ag/AZO双层膜的表面形貌特征也会出现Ag层表面类似的形貌规律.这种类金字塔的绒面结构会使入射光在电池内部的光程增加,从而提高光子捕获率.

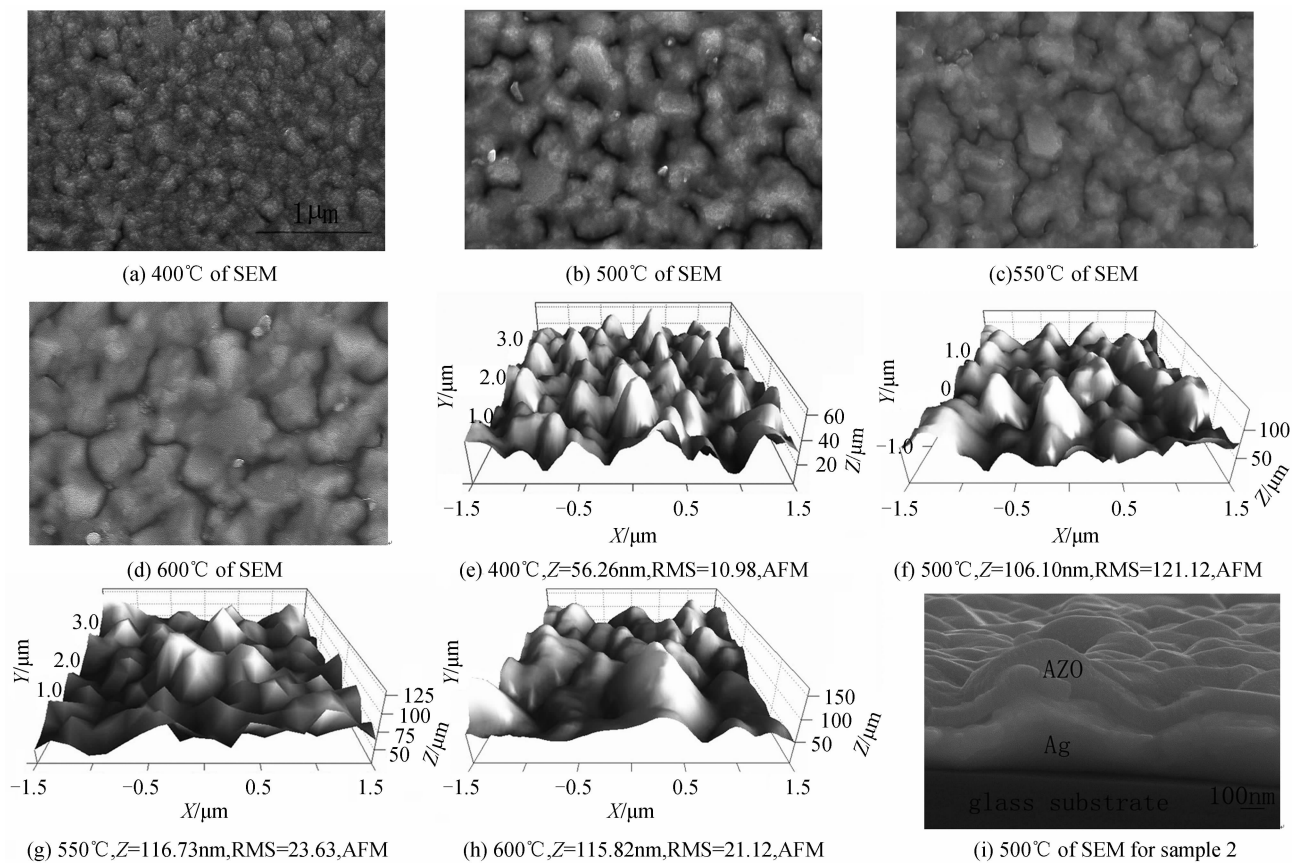
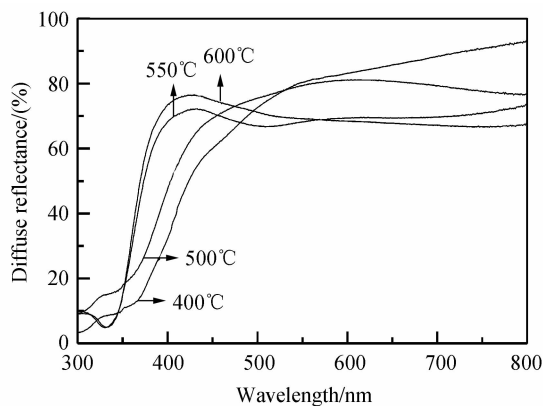


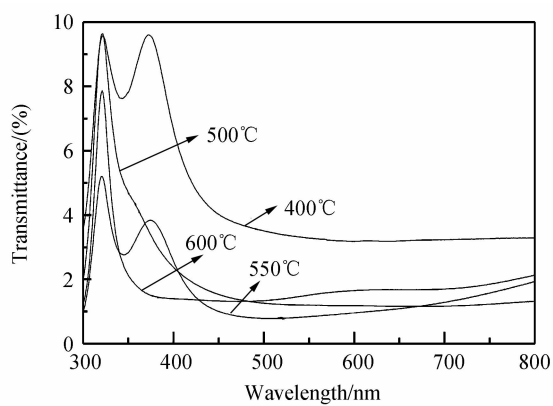
图2 不同衬底温度下Ag/AZO薄膜样品的SEM表面形貌和AFM三维形貌与2号样品的SEM截面
Fig.2 SEM micrographs and AFM three-dimensional topographies of AZO/Ag thin films with different substrate temperatures and cross-sectional SEM images of sample 2

图3(a)和(b)分别为样品的漫反射与镜面反射谱.在近紫外、可见与红外波段,样品的漫反射率普遍较高,总趋势是随着衬底温度增加薄膜表面的漫反射率先增大后减小,在500℃时平均漫反射率最高,达到80%以上.起初随着衬底温度的增加薄膜的结晶度将逐渐变好,表面就会出现更加明显的类金字塔结构,导致表面粗糙度增大,进而使漫反射增强,漫反射率也就逐渐增大;但衬底温度过高

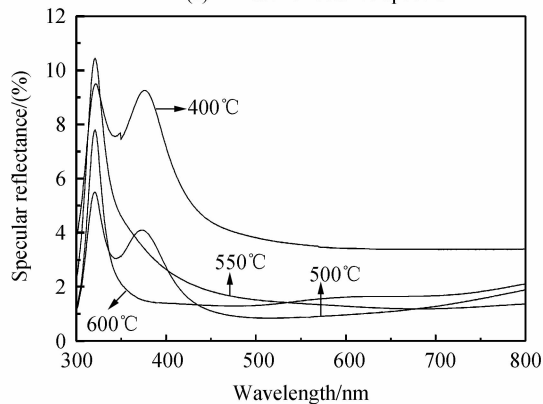
时,使得叠层膜表面由晶粒团簇形成的粒子更大,更大的团聚粒子形成了粗糙度更大的类金字塔结构,但是更大的类金字塔结构中“塔坡”处表面会更加平整,从而使得总体漫反射强度减弱,那么总的漫反射率反而减小.对确定样品而言,镜面反射率与漫反射率情况正好相反,漫反射率较大时,镜面反射率较小.



(a) Diffuse reflectance spectra



(b) Transmission spectra



(b) Specular reflectance spectra

图 3 不同衬底温度下样品的漫反射谱和镜面反射谱
Fig. 3 Diffuse reflectance spectra and specular reflectance spectra of samples with different substrate temperatures

上, 在 500℃ 时, 样品的光学性能最理想, 平均雾度值最大在 95% 以上. 作为薄膜太阳能电池的背反电极, 还要求透射率尽可能小, 由图 4(b) 可知, 在近紫外、可见光与红外波段内, 样品的透射率普遍很低, 在 500℃ 时透射率较小.

总之背反电极的绒面结构受 Ag 与 AZO 双叠层的共同影响, 且 Ag 层起到关键性作用. 当溅射时衬底温度为 500℃ 时, 在近紫外、可见光、红外光波段内背反电极的平均雾度值最大, 这种最优化的绒面结构其光学性能也最为理想. 事实证明, 在薄膜背反电极表面平均粗糙度不太大时, 随着粗糙度的增大背反电极的雾度也增大, 但当平均粗糙度超过这个特定值时, 背反电极的雾度值就随着粗糙度的增大而减小. 衬底温度为 500℃ 时对应的平均粗糙度就是这个最佳值, RMS 值为 21.12 nm.

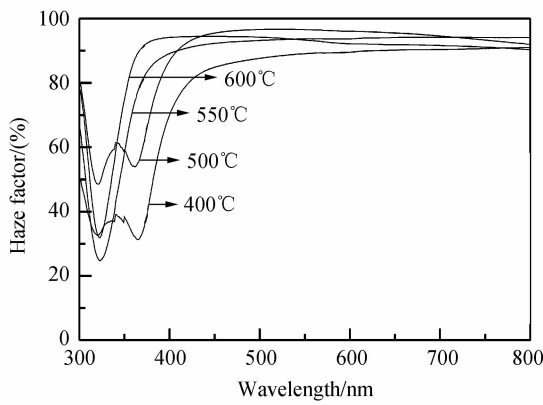
2.3 Ag/AZO 背反电极的电学特性

Ag 层对改善叠层膜的导电性起到主导作用. 本文探讨叠层膜的电学性质与衬底温度的关系. 图 5 为不同衬底温度下样品的载流子浓度与迁移率变化图, 随着衬底温度升高载流子浓度是先变大后减小, 增大的原因是温度越高薄膜的整体结晶度越好, 从而薄膜的缺陷越少, 有效载流子数就会增加^[11-14]; 而后再减小是因为衬底温度增加时 Ag 层

对陷光作用强弱进行表征的物理量为 Haze (雾度), 即

$$Haze = \frac{I_{diffuse}}{I_{total}} \times 100\% \quad (3)$$

式中总反射光强等于漫反射光强与镜面反射光强之和. 图 4(a) 为不同衬底温度下样品的雾度谱, 实验发现随着衬底温度升高, 在可见光波段, 样品的雾度先增大后减小, 样品的雾度值均达到了 85% 以



(a) Haze distribution

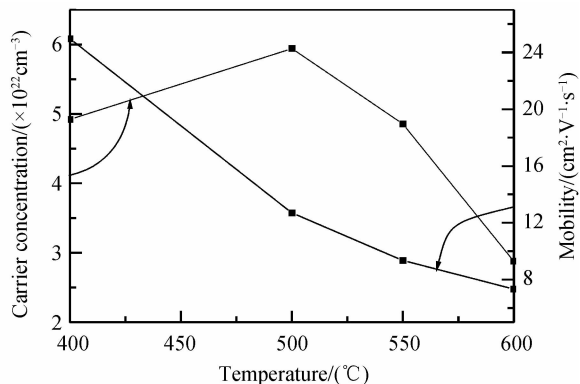


图 5 不同衬底温度下样品的载流子浓度与迁移率
Fig. 5 Dependence of carrier concentration and mobility of samples on the substrate temperature

图 4 不同衬底温度下样品的雾度分布和透射谱
Fig. 4 Haze distribution and transmission spectra of samples with different substrate temperatures

与 AZO 层衔接面处粒子间相互扩散加剧, 导致叠层薄膜接触面区域缺陷浓度变大, 导致有效载流子浓度相对变小. 实验得出在衬底温度为 500°C 时, 薄膜载流子浓度取得最大值为 $5.942 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. 同时随着温度的增加薄膜的迁移率逐渐减小, 因为随着温度增加, Ag 原子向 AZO 中扩散加剧, 使缺陷浓度增大, 导致薄膜晶体的比表面积变大, 载流子在运输过程中受到的碰撞几率增加, 进而迁移率减小.

图 6 为不同衬底温度下样品的电阻率与方阻分布图, 可知 Ag/AZO 薄膜的电学特性在衬底温度为 500°C 时是一个拐点, 衬底温度小于 500°C 时, 电阻率微弱增大; 当超过这个临界点时, 电阻率会大幅度增加.

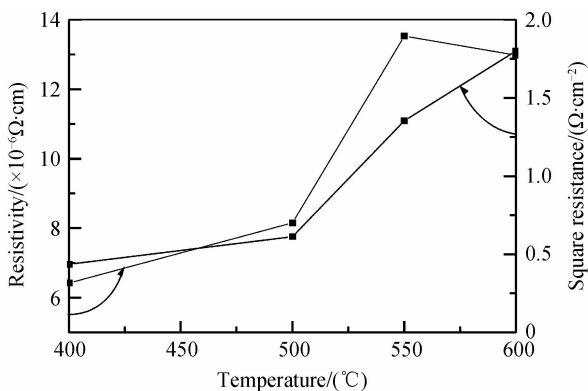


图 6 不同衬底温度下样品的电阻率与方阻

Fig. 6 Dependence of resistivity and sheet resistance of samples on the substrate temperature

3 结论

本文采用磁控溅射设备来制备 Ag/AZO 导电薄膜, 溅射时衬底温度对薄膜的微观晶体结构、表面形貌、光电性能有显著影响. 对叠层膜综合评测, 得出结论: 溅射时衬底温度为 500°C 时, 叠层导电薄膜的雾度值在可见、红外波段最高, 总的光学性能最好; 同时此温度下, 膜的电阻率恰好处于突变拐点处, 电阻率非常小为 $8.154 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, 已经远满足薄膜太阳能电池对电极导电性的要求. 所以, 500°C 为最佳溅射衬底温度.

参考文献

- [1] CHO J S, BAEK S H, LEE J C. Surface texturing of sputtered ZnO: Al/Ag back reflectors for flexible silicon thin-film solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95**(7): 1852-1858.
- [2] YOSHIDA T, KOMATSU D, SHIMOKAWA N, *et al.* Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths [C]. Proceedings of Symposium D on Thin Film and Nano-Structured Materials for Photovoltaics, of the E-MRS 2003 Spring Conference, 2004, **451-452**: 166-169.
- [3] RATH J K, BRINZA M, LIU Y, BORREMAN A, *et al.* Fabrication of thin film silicon solar cells on plastic substrate by very high frequency PECVD[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, **94**(9): 1534-1541.
- [4] YANG Chun-xiu, YAN Jin-liang, SUN Xue-qing, *et al.* Influence of heat treatment on characteristics of ZnO: Al thin films[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(12): 2478-2481. 杨春秀, 闫金良, 孙学卿, 等. 热处理温度对 ZnO: Al 薄膜性能的影响[J]. *光子学报*, 2008, **37**(12): 2478-2481.
- [5] SPRINGER J, RECH B, REETZ W, *et al.* Light trapping and optical losses in microcrystalline silicon pin solar cells deposited on surface-textured glass/ZnO substrates[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, **85**(1): 1-11.
- [6] SAI H, FUJIWARA H, KONDO M. Back surface reflectors with periodic textures fabricated by self-ordering process for light trapping in thin-film microcrystalline silicon solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, **93**(6-7): 1087-1090.
- [7] HAASE C, STIEBIG H. Thin-film silicon solar cells with efficient periodic light trapping texture[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**(6): 061116.
- [8] CHO J S, BAEK S H, YOON K H. Enhancement of light trapping by textured back electrodes in tandem micromorph n-i-p silicon thin film solar cells[J]. *Current Applied Physics*, 2011, **11**(1): S2-S7.
- [9] CALNAN S, TIWARI A N. High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(7): 1839-1849.
- [10] TARK S J, KANG M G, PARK S, *et al.* Development of surface-textured hydrogenated ZnO: Al thin-films for $\mu\text{-Si}$ solar cells[J]. *Current Applied Physics*, 2009, **9**(6): 1318-1322.
- [11] YOO J S, LEE J H, KIM S K, *et al.* High transmittance and low resistive ZnO: Al films for thin film solar cells [C]. Proceedings of Symposium O on Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Material, EMRS 2004 Conference, Strasbourg, France, May 24-28, 2005, **480-481**: 213-217.
- [12] SOBAJIMA Y, KATO S, MATSUURA T, *et al.* Study of the light-trapping effects of textured ZnO: Al/glass structure TCO for improving photocurrent of a-Si: H solar cells[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2007, **18**(1): S159-S162.
- [13] KRČ J C, ZEMAN M, KLUTH O, *et al.* Effect of surface roughness of ZnO: Al films on light scattering in hydrogenated amorphous silicon solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **426**: 296-304.
- [14] LEE J C, DUTTA V, YOON K H, *et al.* Superstrate p-i-n a-Si: H solar cells on textured ZnO: Al front transparent conduction oxide [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2007, **42**: 369-374.