

MOCVD 制备的 ZnO 薄膜及其在太阳电池背电极应用*

陈新亮 徐步衡 薛俊明 赵颖 张晓丹 耿新华

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

摘要: 研究了利用 LP-MOCVD 技术制备的不同 B 掺杂浓度对 ZnO 薄膜的微观结构和光电特性影响. 对 XRD 和 SEM 的研究结果表明, B 掺杂对 ZnO 薄膜的微观结构有重大影响. 通过优化工艺, 当 B_2H_6 流量为 17 sccm (约 1% 掺杂浓度) 时, 在 20cm × 20cm 大面积衬底上生长出厚度为 700nm, 方块电阻为 38 Ω , 透过率大于 85%, 迁移率为 17.8 cm² / (V · s) 的绒面结构 ZnO 薄膜. 其应用于太阳电池背反射电极后, 可使电池短路电流提高将近 3mA, 使 20cm × 20cm 面积的 α -Si 集成电池效率高达 9.09%.

关键词: MOCVD; ZnO 薄膜; B 掺杂; 背电极; 太阳电池

PACC: 6855; 7280E; 8115H

中图分类号: TN304.054

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)12-2363-06

1 前言

ZnO 是 II-VI 族具有纤锌矿结构的直接宽带隙化合物半导体材料, 晶格常数 $a = 0.32496\text{nm}$, $c = 0.52065\text{nm}$, 室温下的禁带宽为 3.36eV. ZnO 薄膜结构天然存在锌间隙和氧空位, 使其呈现 n 型半导体特性 (归因于其结构包含大量空位, 容易提供间隙原子; 另外受热容易失去氧). 相比较 GaN (25meV), 室温下 ZnO 具有大的激子束缚能 (60meV) 和小的玻尔半径 (1.8nm), 表现出了极强的激子复合特性^[1-3]. 由于 ZnO 的这些光电特性, 使其在气体传感器、太阳电池、光探测器、发光二极管、声表面波器件、激光系统等许多领域获得了广泛的应用^[4-6]. 近年来, 薄膜太阳电池 (solar cell) 的应用, 特别是 α -Si 太阳电池, 效率较低, 阻碍了其成本降低. 利用 ZnO/Metal 复合背反射电极不但可以使 I 层的光吸收增强, 有效增大短路电流, 提高电池的转化效率, 而且可以进一步减薄 I 层, 改善电池的稳定性

并降低成本; 此外, ZnO 可以阻挡金属背电极元素 (如 Ag 或 Al) 向 n⁺ 层的扩散, 改善界面及电池性能^[7].

目前生长 ZnO 薄膜的方法很多, 包括脉冲激光沉积 (PLD), 分子束外延 (MBE), 金属有机物化学气相沉积 (MOCVD), 射频/直流溅射 (RF/DC sputtering), 电子束反应蒸发 (EBRE), 喷雾热分解 (spray pyrolysis) 和溶胶-凝胶法 (sol-gel) 等^[8-15]. 在这些制备方法中, 磁控溅射法是当前研究最多、最成熟的一种 ZnO 薄膜制备方法, 但它是一种高能沉积方法, 粒子轰击衬底或轰击已生长的薄膜表面, 易造成损伤, 因此在用于太阳电池背电极的沉积时较易损坏已经生长好的电池. 而 MOCVD 工艺的生长过程为无粒子轰击的热分解过程, 沉积温度低, 并且可以直接生长出绒面结构的 ZnO 薄膜. 另外, 它可以实现高速度、大面积、电学特性和厚度均匀的 ZnO 薄膜生长, 符合产业化发展要求. 本文利用 MOCVD 技术研究了 B 掺杂对 ZnO 薄膜的影响, 在 20cm × 20cm 大面积玻璃衬底上生长出了光电特性优良 (低电阻率、高透过率和均匀膜厚) 的 ZnO 薄

*天津市自然科学基金 (批准号: 043604911, 05 YFJ MJ C01600) 和国家重点基础研究发展规划 (批准号: G2000028202, G2000028203) 资助项目
陈新亮 男, 1978 年出生, 博士研究生, 主要从事光电子薄膜材料与器件研究. Email: cxlrzhou@163.com
2005-05-13 收到, 2005-09-02 定稿

膜,并且在太阳能电池背电极获得应用.

2 实验

图 1 为本实验室自主研制的 MOCVD 设备的示意图.它是国内首台利用二乙基锌和水作为反应气源,制备用于薄膜太阳能电池的大面积透明导电膜的 MOCVD 设备,其反应腔室的直径为 40cm,宽度

为 36cm.反应气源装在鼓泡器中并放置于温控水浴罐中,经由 Ar 气鼓泡并携带反应气源进入反应室.实验采用二乙基锌(DEZn)和水(H_2O)作为反应源气体.二乙基锌和水的流量分别为 707.35 和 $1194\mu\text{mol}/\text{min}$,真空室反应气压为 800Pa,衬底温度为 170 $^{\circ}\text{C}$,沉积薄膜时间为 20min,膜厚为 300~700nm,其中采用氢稀释浓度为 1%的硼烷(B_2H_6)做掺杂气体.

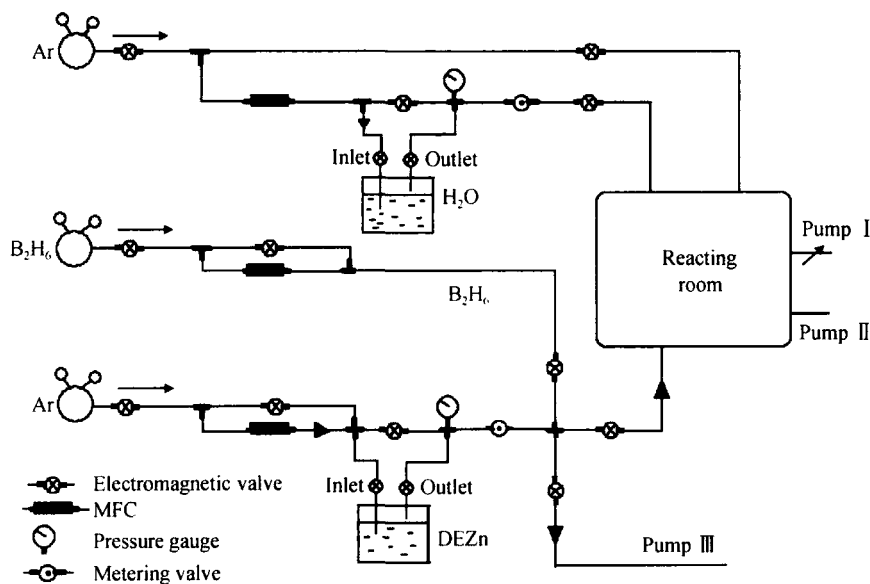


图 1 MOCVD 系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of MOCVD system

利用 X 射线衍射仪(XRD-Rigaku D/max2500)表征 ZnO 薄膜的晶体结构取向,扫描电镜(SEM-HITACHI S2500/V)观测薄膜的表面形貌.载流子浓度、迁移率和电阻率利用 Van der Pauw 法进行霍尔测量(Accent HL5500),透过率的测试波长范围为 400~1100nm,所有样品测试均在室温下进行.

3 结果和讨论

3.1 B 掺杂 ZnO 薄膜的结构特性

根据硅基薄膜太阳能电池的透明导电膜的要求,需要 ZnO 薄膜具有比较低的电阻率,同时其光电性质必须稳定.直接生长的未掺杂的 ZnO 薄膜尽管为 n 型,但其电阻率较高,因而需要对 ZnO 薄膜进行掺杂,掺杂气体选用硼烷.图 2 是未掺杂和不同 B 掺杂条件下 ZnO 薄膜的 XRD 衍射谱.从图中看出,

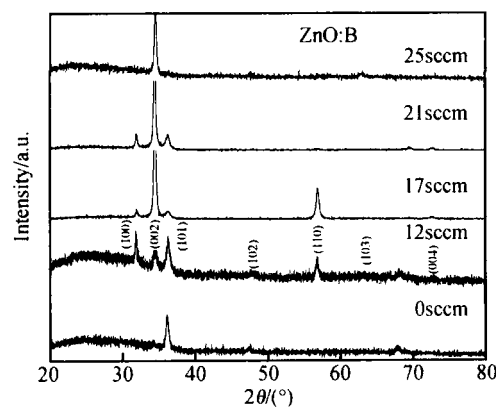


图 2 不同 B 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectra of boron-doped ZnO at various B_2H_6 flow rates

未掺杂 ZnO 薄膜(101)方向优先取向,薄膜形貌呈现无序生长.随着掺杂量增加,在掺杂浓度为 12sccm(0.75%)时,(100)峰和(002)峰显著增强;

当硼烷流量为 17sccm (1% 浓度) 时, (110) 峰和 (002) 峰占主导取向. 若 (110) 方向优先取向则表明 c 轴平行于衬底表面生长, 而 (002) 方向则表明 c 轴垂直于衬底表面生长, 此时薄膜呈现绒面结构^[16]. 继续增大 B 掺杂浓度为 25sccm 时, (002) 方向占主导地位, 此时表明 c 轴垂直于衬底表面生长, 薄膜呈现平整的镜面结构. 实验中, 同等条件下生长的薄膜厚度不同可归因于 ZnO 薄膜结构的变化^[17].

为了更好地说明这一点, 利用 SEM 观测了不同掺杂条件下 ZnO 薄膜的表面形貌, 如图 3 所示.

从 SEM 照片可知, 未掺杂 ZnO 薄膜呈胞状结构, 晶粒尺寸较小, 约 50nm 左右. 随着 B 掺杂浓度增大, 当 B 掺杂流量为 17sccm (1% 掺杂) 时, 薄膜呈现绒面结构, 并且晶粒尺寸最大, 约为 200nm; 继续增大 B 掺杂浓度, 薄膜趋于平整的镜面结构, 晶粒尺寸也逐渐变小, 这和 XRD 表明的结构相一致. 这种 ZnO 薄膜结构的变化归因于 ZnO 晶体不同的表面能, 由此说明 B 掺杂对 ZnO 薄膜结构生长影响较大, B 掺杂浓度较大时 (25sccm, 对应于 1.5% 掺杂), 趋于稳定的 (002) 方向生长.

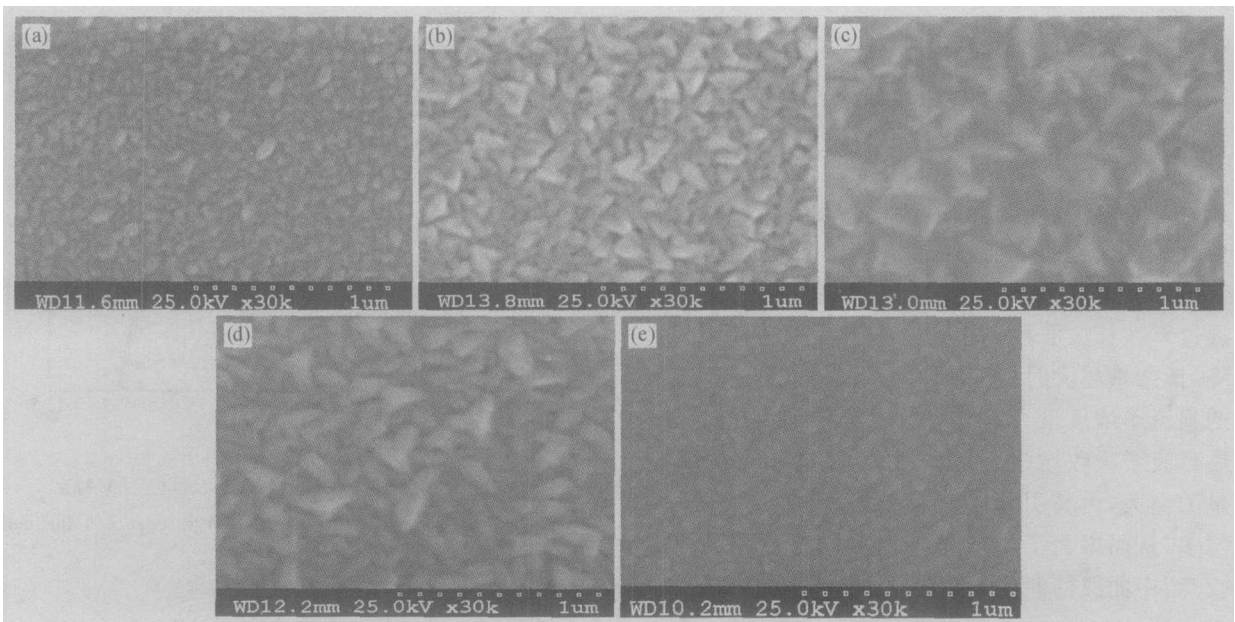


图 3 不同 B 掺杂 ZnO 薄膜的 SEM 照片 (a) 0; (b) 12sccm; (c) 17sccm; (d) 21sccm; (e) 25sccm
Fig. 3 SEM photos of boron-doped ZnO thin films at different B₂H₆ flow rates

3.2 B 掺杂 ZnO 薄膜的电学和光学特性

图 4(a), (b), (c) 分别为掺杂后的 ZnO 薄膜的电阻率、迁移率和电子载流子浓度与硼烷流量的关

系. 由图可知, 随着硼烷流量的增大, 电阻率开始下降, 迁移率和载流子浓度开始上升, 并且在 17sccm 处到达极点 (此实验中电阻率达到极小值, 迁移率达到极大值). 其中载流子浓度增大的原因是硼替代锌

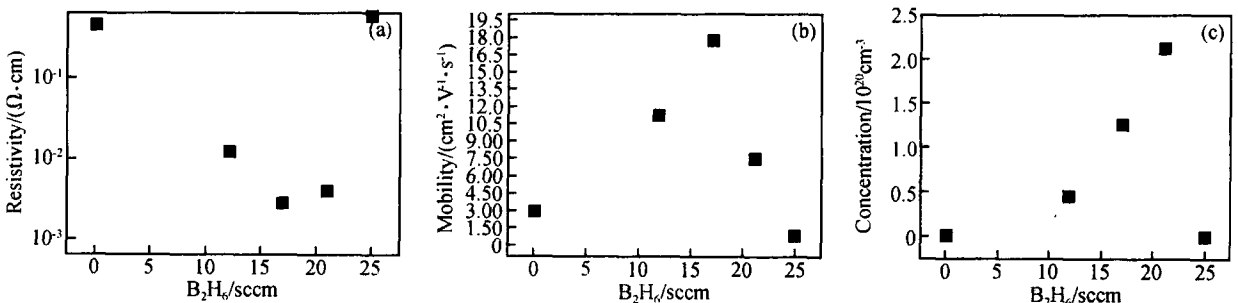


图 4 掺杂量对 ZnO 薄膜电特性的影响
Fig. 4 Electrical properties of boron-doped ZnO film as a function of B₂H₆ flow rate

的位置,即替位硼原子的增加或硼在 ZnO 晶格中间隙掺杂的增加所引起的.随着载流子的增加,同时迁移率上升,电阻率相应下降.在硼烷流量超过 17sccm 后,迁移率和载流子浓度随着硼烷流量的继续增大而减小.

从 SEM 照片可看出,硼烷流量从 0sccm 到 25sccm, ZnO 薄膜的晶粒尺寸逐渐增大,在 17sccm 达到最大,结晶质量最好.因此,迁移率随着硼烷流量的增大而增大,并且在 17sccm 时达到极大值,随后晶体尺寸逐渐变小,相应的晶界势垒增大,同时随着掺杂原子的增加,杂质散射增强,缺陷态也相应增多,从而限制了载流子的自由流动,迁移率有所下降,进而电阻率也相应上升.图 4(c) 中载流子浓度减小可归因于薄膜中大量缺陷的存在和补偿机制^[18].

图 5 是不同掺杂流量的 ZnO 薄膜和未掺杂 ZnO 薄膜的透过率比较.可以看出,平均透过率在 400~1100nm 范围大于 85%;掺杂后的 ZnO 薄膜的透过率在长波段(波长 1000nm 之后)有一定的下降.掺杂量越大时,下降越多,硼烷流量在 21sccm 时的载流子浓度最大,吸收最强.其原因一方面是掺杂后载流子吸收增强,另一方面是随着掺杂的硼原子量的增大,由其引起的薄膜结构中的缺陷态也相应增多,从而增大了掺杂 ZnO 薄膜对长波段光的吸收.图中曲线的起伏是薄膜干涉的影响造成的.

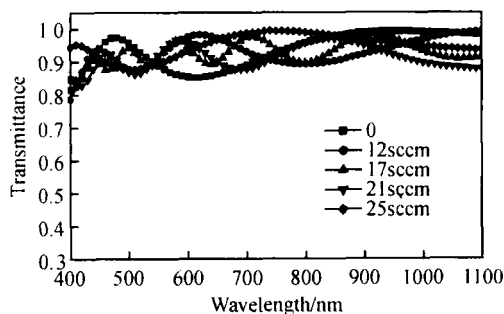


图 5 不同 B₂H₆ 流量下 ZnO 薄膜的透过率

Fig. 5 Transmittance of ZnO film at various B₂H₆ flow rates

3.3 ZnO 薄膜在 a-Si 太阳能电池背电极的应用

通过以上优化实验,在 B 掺杂为 17sccm 时获得了低电阻率、高透过率、均匀性良好的 ZnO 薄膜,从而开始在 a-Si 太阳能电池上制备 ZnO 背反射电极.为说明 ZnO 背反射电极的作用,取一普通电池样品实验,无 ZnO 薄膜的电池结构为 glass/SnO₂/PIN/

Al ($J_{sc} = 13.45 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.89 \text{ V}$, $\text{FF} = 0.67$, $\text{Efficiency} = 8.10\%$);有 ZnO 薄膜背电极的电池结构为 glass/SnO₂/PIN/ZnO/Al ($J_{sc} = 16.24 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.88 \text{ V}$, $\text{FF} = 0.68$, $\text{Efficiency} = 9.76\%$).在生长 ZnO 背电极的实验过程中,电池颜色从灰色(电池背面 a-Si 颜色)粉红 深红 蓝紫色 深蓝 灰蓝,膜厚 100nm,折射率为 2.2.由此数据比较可知,有 ZnO 薄膜背电极的电池增强了光反射,短路电流密度明显增大,可提高将近 3mA,有效提高了电池效率,并且使 20cm × 20cm 面积的 a-Si 集成电池效率高达 9.09%,两种电池的 $I-V$ 特性曲线如图 6 所示,此数据经信息产业部电子 18 所鉴定.

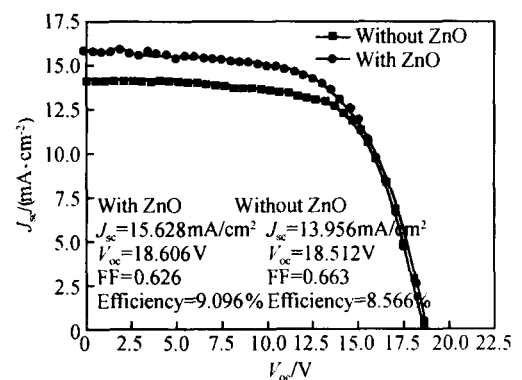


图 6 有、无 ZnO 背电极的 a-Si 集成电池 $I-V$ 特性

Fig. 6 $I-V$ characteristic of a-Si integrate solar cell with and without ZnO film

图 7 为有、无 ZnO 背电极的 QE 测试比较,从图中可以看出短路电流的增大是由于 ZnO 背电极显著增加了电池在红光方向(600~800nm,此波段对应 a-Si 吸收层的带宽 1.7eV)的吸收效率,从而提高了电池的转换效率,达到了制备 ZnO 背电极的目的.

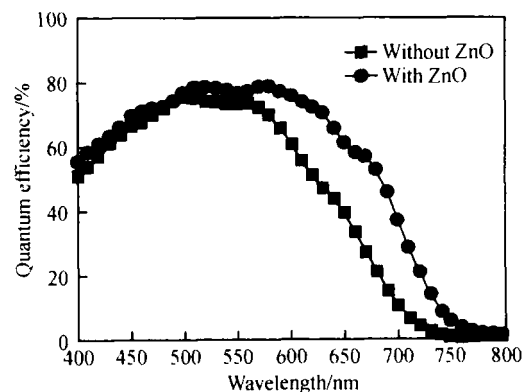


图 7 有、无 ZnO 背电极的 QE 测试比较

Fig. 7 QE data of solar cells with and without ZnO back contact

4 结论

本文通过 B_2H_6 气体掺杂 ZnO 薄膜的系列实验,研究了 B 掺杂对 ZnO 薄膜的微观结构、光电特性的影响. 玻璃衬底上制备出了光电性能稳定的绒面低阻 ZnO 薄膜,在 17sccm (1%掺杂) 掺杂优化条件下, ZnO 膜厚 700nm 时,其透过率在 85% 以上,方块电阻为 $38 \Omega/\square$,迁移率为 $17.8 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. 利用 MOCVD 生长的 ZnO 薄膜作为太阳能电池背电极,可以有效提高短路电流密度将近 3mA,使 $20\text{cm} \times 20\text{cm}$ 面积的 a-Si 集成电池效率高达 9.09%.

参考文献

- [1] Ye Zhizhen, Ma Dewei, He Junhui, et al. Structural and photoluminescent properties of ternary $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ crystal films grown on Si(111) substrates. *J Cryst Growth*, 2003, 256:78
- [2] Sun Y, Ketterson J B, Wong G K L. Excitonic gain and stimulated ultraviolet emission in nanocrystalline zinc-oxide powder. *Appl Phys Lett*, 2000, 77:2322
- [3] Chen Yefan, Bagnall D, Takafumi Y. ZnO as a novel photonic material for the UV region. *Mater Sci Eng B*, 2000, 75:190
- [4] Seung Yeop Myong, Koeng Su Lim. Highly stable and textured hydrogenated ZnO thin films. *Appl Phys Lett*, 2003, 82:3026
- [5] Toru Aoki, Yoshinori Hatanaka. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping. *Appl Phys Lett*, 2000, 76:3257
- [6] Lokhande B J, Patil P S, Uplane M D. Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis technique. *Physica B*, 2001, 302/303:59
- [7] Akira Yamada, Makoto Konagai. Application of transparent conducting ZnO film to a-Si solar cells. *Technical Digest of the International PVSEC-7*, Nagoya, Japan, 1993
- [8] Look D C, Reynolds D C, Litton C W, et al. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2002, 81:1830
- [9] Xu Weizhong, Ye Zhizhen, Zhou Ting, et al. MOCVD growth of p-type ZnO films by using NO as dopant source. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26(1):38 (in Chinese) [徐伟中, 叶志镇, 周婷, 等. MOCVD 法以 NO 为掺杂源生长 p 型 ZnO 薄膜. *半导体学报*, 2005, 26(1):38]
- [10] Nakahara K, Takasu H, Fons P, et al. Growth of N-doped and Ga + N-codoped ZnO films by radical source molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 2002, 237:503
- [11] Singh A V, Mefra R M, Wakahara A, et al. p-type conduction in codoped ZnO thin films. *J Appl Phys*, 2003, 93:396
- [12] Kyoung Kook Kim, Hyun Sik Kim, et al. Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant. *Appl Phys Lett*, 2003, 83:63
- [13] Nakada T, Ohkubo Y, Kunioka A. Effect of water vapor on the growth of textured ZnO-based films for solar cells by DC-magnetron sputtering. *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30:3344
- [14] Van Heerden J L, Swanepoel R. XRD analysis of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 1997, 299:72
- [15] Ohyama M. Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane zinc acetate solution. *Thin Solid Films*, 1997, 306:78
- [16] Saito T, Watanabe Y, Takahashi K, et al. Photo atomic layer deposition of transparent conductive ZnO films. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1997, 49:187
- [17] Shim E S, Kang H S, Kang J S, et al. Effect of the variation of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited on sapphire substrate using PLD. *Appl Surf Sci*, 2002, 186:474
- [18] Wilson W W, Akira Yamada, Kiyoshi Takahashi. Electrical and optical properties of boron-doped ZnO thin films for solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 1991, 70:7119

ZnO Thin Film Growth by Metal Organic Chemical Vapor Deposition and Its Back Contact Application in Solar Cells *

Chen Xinliang, Xu Buheng, Xue Junming, Zhao Ying, Zhang Xiaodan, and Geng Xinhua

(*Institute of Photo-Electronics Thin Film Devices and Technique of Nankai University,*

Key Laboratory of Photo-Electronics Thin Film Devices and Technique of Tianjin,

Key Laboratory of Opto-Electronic Information Science and Technology for Ministry of Education, Tianjin 300071, China)

Abstract : Microstructure and photo-electronic properties of ZnO films grown by metal organic chemical vapor deposition at different B_2H_6 flow rates are investigated. XRD spectra and SEM photos indicate that B-doping plays a great role on the microstructure of ZnO films. By optimizing conditions with the B_2H_6 flow rate as the dopant gas set at 17sccm, a low sheet resistance ($38 \Omega/\square$), and high transparency ($> 85\%$) in the range of visible and infrared light, and a mobility of $17.8 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ are obtained for a 700nm thick ZnO film deposited on a $20\text{cm} \times 20\text{cm}$ substrate at a low temperature of 170°C . After the ZnO film is applied as the back contact in a solar cell, J_{sc} can be effectively improved by nearly 3mA, and a 9.09% efficiency is obtained in a large-area ($20\text{cm} \times 20\text{cm}$) $\alpha\text{-Si}$ integrated solar cell.

Key words : MOCVD; ZnO film; B-doping; back contact; solar cell

PACC : 6855; 7280E; 8115H

Article ID : 0253-4177(2005)12-2363-06

* Project supported by the Natural Science Foundation of Tianjin (Nos. 043604911, 05 YFJMJ C01600) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Nos. G2000028202, G2000028203)

Chen Xinliang, male, was born in 1978, PhD candidate. He is engaged in research on photo-electronic thin film materials and devices. Email: cxlrzhou@163.com

Received 13 May 2005, revised manuscript received 2 September 2005

©2005 Chinese Institute of Electronics