

SnO₂/ITO 复合透明导电膜研究

宿昌厚 庞大文

(北京工业大学,北京,100022)

张治国

(内蒙古师范大学,呼和浩特,010022)

1990年9月19日收到,1991年1月12日修改定稿

在普通的真空镀膜机上,首次采用电阻加热蒸发和电子束蒸发相结合的新工艺,研制出平面的和绒面的 SnO₂/ITO 复合透明导电膜。在可见光区内膜的透射率分别大于 90% 和 85%, 方块电阻小于 10Ω/□。用这种膜制备非晶硅太阳电池,效果令人满意,光电转换效率与日本旭硝子的同类膜相同。

一、前言

SnO₂/ITO 是一种新型的复合透明导电膜,与单层 ITO 膜相比具有稳定性好、无铟扩散等优点,是光电子器件特别是非晶硅太阳电池必不可少的导电膜材料。

迄今为止,国内外研究和报道过的透明导电膜有 SnO 膜(TO)、In₂O₃膜(IO)、氧化铟锡膜(ITO)、掺锑 Sn₂O₃膜(ATO)、掺氟 SnO₂膜(FTO)以及 ZnO 膜等^[1~4],其中多数为平面膜。关于膜的制备方法有溅射法^[5~6]、反应蒸法^[7~8]、喷涂法^[9]和 CVD 法^[10~11]等。用 CVD 法制备的平面 FTO 膜的方块电阻为 5—8Ω/□,可见光区它本身的吸收率只有(3—5)%^[4];厚度大于 6000 Å 的绒面 FTO 膜的方块电阻为 10—20Ω/□,总的透射率几何平均值(70—80)%,在 0.6 微米波长处的漫射透过率(6—12)%^[12~13];掺氟的 ZnO 膜还具有较强的抗氢等离子体的能力。

大多数用以制备透明导电膜的方法和设备比较复杂,所用原料的价格十分昂贵,货源奇缺,例如制备掺氟 ZnO 膜用的 Zn 的有机物甲基化锌溶液等。

本工作的目的是在普通的真空蒸发设备上,用较为廉价的原料,研究适合我国当前国情的制备平面和绒面的 SnO₂/ITO 复合透明导电膜的工艺技术,试制出性能良好的膜,用于非晶硅太阳电池及其他光电子器件。

二、工艺实验

利用 DM450A 型镀膜机,在其真空室内的一个空闲电极上加装小的环形电子枪,原来的轰击电源作为电子枪的高压电源;在加热电阻丝外面套一个直径约 15mm 的石英管,管内放蒸发源;由钟罩外顶部的微调针阀引入氧气,调节针阀可以控制钟罩内的氧压;钟罩内部顶端并排三支碘钨灯,用来加热衬底; $10 \times 10\text{cm}^2$ 玻璃衬底平放在旋转台上,长膜

时启动旋转机构可以得到厚度均匀的膜。

先生长 ITO 层。用金属铟和锡作源(在金属铟内掺入(5—10)%的锡, 这要比通常用氧化物作源, 成本低, 源温容易控制), 把它们放入石英管内, 用电阻加热进行蒸发。先抽本底真空至 3.5×10^{-3} Pa, 然后加热衬底至 375 ± 5 °C, 旋开并调节针阀, 通入适量的氧气, 使钟罩内的压力保持在 $(8-7.5) \times 10^{-2}$ Pa (此时钟罩内以氧气为主, 仪器指示的气压可近似视为氧分压), 打开加热器电源开始蒸发。蒸发过程中若氧压降低, 可调节针阀。当加热器功率控制在 155—175 W 时, 膜的生长速率为 100—150 Å/分。蒸发时间的长短, 视所要求的方块电阻而定。为得到绒面结构, 可以在短时间内提高生长速率, 例如把源的加热功率由 175 W 迅速提高到 250 W, 并维持 30 秒钟。

ITO 层生长完毕后立即切断蒸发加热器电源, 调节针阀使氧压在 6×10^{-2} Pa 左右。直接用掺氟的块状 SnO_2 作源, 用电子束加热蒸发 SnO_2 层; 调节灯丝电流使电子束流为 5—7 mA, 此时 SnO_2 膜生长速率为 70—120 Å/分; 衬底温度控制在 400°C, SnO_2 膜厚一般为 300—500 Å。在生长了 ITO 膜后立即生长 SnO_2 层, 可减少界面上的污染, 粘附力也较强。

三、测 试 结 果

图 1(a) 和(b) 分别是我们研制的导电膜和日本旭消子的膜的 X-射线衍射图。可以

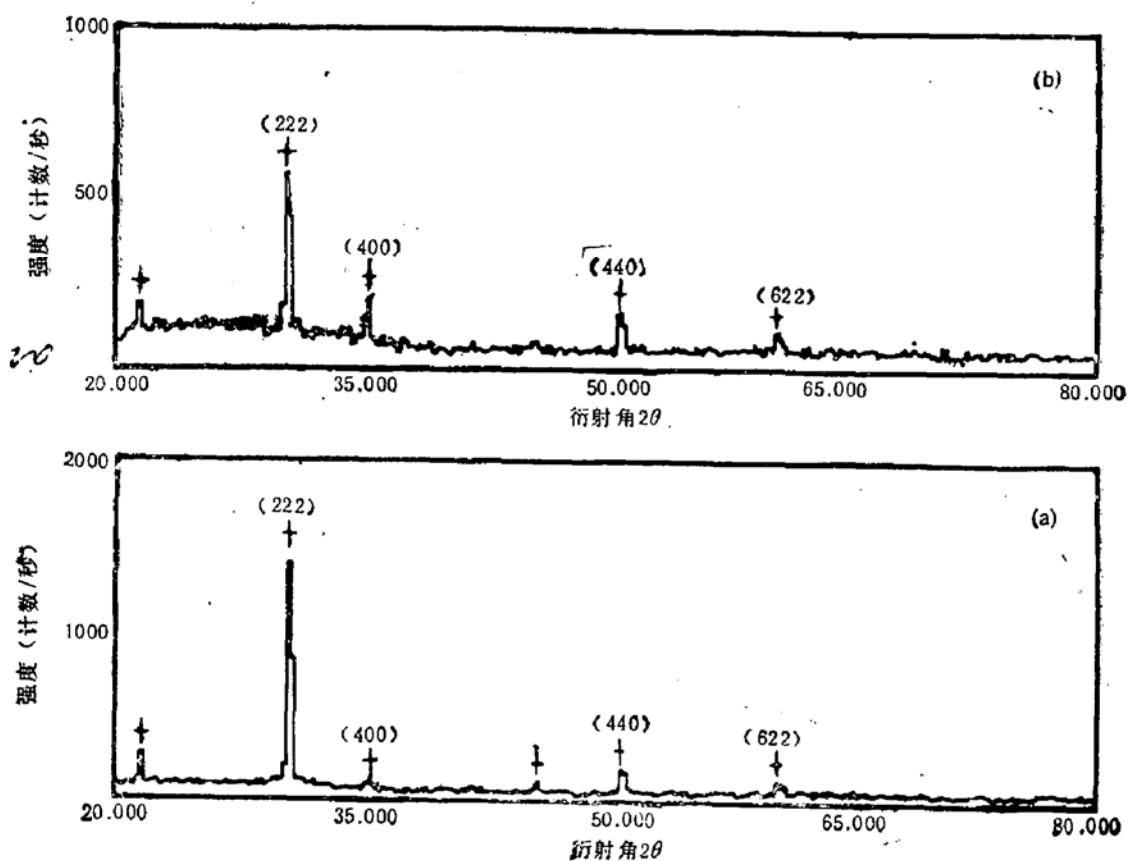


图 1 X-射线衍射分析图
(a) 本文复合膜 (~ 5000 Å) (b) 日本旭消子复合膜 (~ 2500 Å)

看到在 2θ 为 21.41° 、 30.53° 、 35.37° 、 50.95° 、 60.65° 等处都出现了衍射峰，其中以 30.53° 处的峰最强。可见两个膜的生长取向是一致的，主晶向为(222)。注意，图中(a)和(b)纵坐标分度值相差一倍，考虑到两个膜的厚度也差一倍左右，故二者衍射峰强度基本上一样。但从(b)图内明显看到，日本旭消子的膜含有较多的非晶成分。

图2是我们研制的绒面复合膜的SEM形貌照片(4万倍)，可以看到，表面呈现出尺度约为 2000 \AA 的略呈方形的织构状态(见图版I)。

为验证 SnO_2 层具有阻挡铟扩散的能力，在复合膜上(其 SnO_2 层厚 200 \AA)生长一层 200 \AA 的P型 a-Si:H 膜，进行AES分析，结果见图3。可见，没有铟原子穿透 SnO_2 层，它起到了阻挡铟扩散的作用。考虑到制备太阳电池时氢等离子体的轰击、绒面膜倾斜处的厚度可能略薄，以及衬底面上可能存在微起伏， SnO_2 层实际厚度可取 300 \AA 以上。

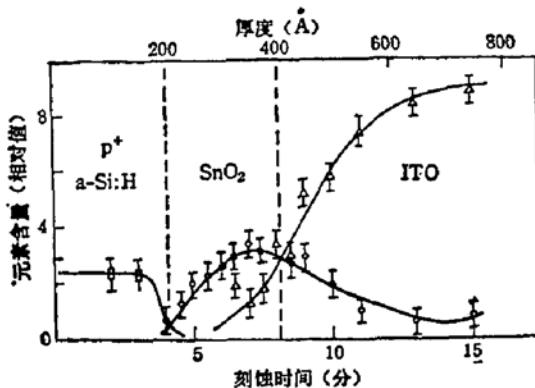


图3 AES 分析
□-Si 原子 ○-Sn 原子 △-In 原子

表1和表2分别是我们研制的平面和绒面复合膜与国外同类膜的性能比较。很明显，

表1 平面膜的参数

样品	结果	参数	膜厚 (\AA)	R_\square (Ω/\square)	透射率 (%)	晶粒 (\AA)	取向
日本旭消子 SnO_2			~5000	10.0	87.3	302	(222)
日本旭消子复合膜			~2500	26.4	94.7	133	(222)
本文复合膜			~5000	10.4	95.4	328	(222)

表2 绒面复合膜的参数

样品	结果	参数	膜厚 (\AA)	R_\square (Ω/\square)	透射率 (%)	晶粒 (\AA)	织构度 (\AA)	备注
日本旭消子			3500	8.9	84.45	219	~2000 方形	非晶成分多
美国 Solarex $\text{SnO}_2:\text{F}$			8620	16.4	71.80	300	~3000 锥形	—
本文			3300	9.8	90.31	260	~2000 方形	非晶成分少
本文			5500	7.6	86.75	225	~2000 方形	非晶成分少
本文			5700	7.1	89.85	250	~2000 方形	非晶成分少

在晶粒度大体相当的情况下，我们研制的膜的透射率和方块电阻都占优势。晶粒度 D 用 $D = \frac{K\lambda}{\beta \sin \theta}$ 式计算，其中 $K = 0.89$, λ 是 X-射线波长， β 为衍射峰半高宽， θ 是衍射角。

四、器件效果

用本文新工艺研制的 SnO_2/ITO 复合透明导电膜以及日本旭消子的同类膜，在同一套系统中用同样的器件工艺制成了 $a\text{-Si:H}$ 太阳电池，其主要参数列于表 3 中。可见两者的光电转换效率平均值相同。由于日本旭消子的膜样品上镀有增透膜，故其短路电流密度略高。

表 3 制备太阳电池效果

样品 No.	结果 \ 参数	FF	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	EFF (%)
日本	1	0.617	875	14.28	7.16
	2	0.597	872	14.43	6.95
	3	0.609	871	14.39	7.07
本 文	4	0.663	858	12.50	7.11
	5	0.673	854	12.29	7.06
	6	0.653	863	13.54	7.07
	7	0.667	850	12.41	7.04

五、结 论

我们这项研究工作有以下特点：

1. 在国内外首次采用电阻加热蒸发和电子束蒸发相结合的方法，工艺新颖；
2. 用普通的真空镀膜机代替复杂的 CVD 设备和溅射装置，利于推广；
3. 生长 ITO 层时用金属铟和锡代替氧化物作源，成本下降。

参 考 文 献

- [1] T. Feng *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 50, 4972(1979).
- [2] J. C. C. Fan and F. T. Bacher, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 1719(1975).
- [3] 张瑜峰等, 太阳能学报, 4,(2), 158(1983).
- [4] K. L. Chopra *et al.*, *Thin Solid Films*, 102(1), (1983).
- [5] Madhav Mehra *et al.*, *MRS Symp. Proc.*, 70(1986).
- [6] J. L. Vossen, *RCA REV*, 32, 289(1971).
- [7] 马洪磊等, 太阳能学报, 6(2), 208(1985).
- [8] M. Mizuhashi, *Thin Solid Films*, 70, 91(1980).
- [9] C. A. Pan and T. P. Ma, *Appl. Phys. Lett.*, 37, 163(1980).
- [10] J. Kane *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 270(1976).
- [11] N. S. Murty *et al.*, *Thin Solid Films*, 92, 347(1982).
- [12] R. G. Gorden *et al.*; Final Technol Report (SERI) STR-211-2446 DE-8500-723(1984).

- [13] R. G. Gorden *et al.*, Proceeding of the 1987 Amorphous Silicon Subcontractions, Review Meeting, January 26—27(1987), Polo Alto California.
- [14] J. Hu and Gorden, Proceeding of the 1987 Amorphous Silicon Subcontractions, Review Meeting, June 19—20(1989).

Study on transparent conducting films of complex SnO_2/ITO

Su Changhou Pang Dawen

(Beijing Polytechnic University, Beijing, 100022)

Zhang Zhiguo

(Inner Mongolia Teachers University, Huhchaote 010022)

Abstract

The transparent conducting films of planar and texture complex SnO_2/ITO have been investigated on an ordinary vacuum deposition equipment with the aid of new technology combining evaparations by resistance heater and by electron beam. The transmittivity T is more than 0.9 for planar and T is more than 0.85 for texture films. Its sheet resistance R is less than 10 ohms/ \square . Using these films, the excellent a-Si:H solar cells have been fabricated.