

图谱分析退火对本征 SnO₂ 多晶薄膜性能的影响

曾广根, 郑家贵*, 黎兵, 陈奇, 武莉莉, 李卫,
张静全, 雷智, 蔡亚平, 蔡伟, 冯良桓

四川大学材料系, 四川成都 610064

摘要 提高 CdTe 太阳能电池转换效率的有效途径之一是适当减薄 CdS 窗口层, 减薄了的 CdS 层会严重影响电池性能, 解决方法是在窗口层和透明导电膜之间加一层高阻本征 SnO₂ 薄膜。采用反应磁控溅射制备了具有高阻抗的本征 SnO₂ 薄膜, 并对其进行了后处理, 利用 XRD, XPS 等方法研究了退火前后薄膜的结构, 成分及表面化学状态的变化。结果表明: 经 N₂/O₂ = 4 : 1 气氛 550 °C (0.5 h) 退火后, 样品由非晶态转变为四方相结构的多晶薄膜, 具有(110)择优取向; XPS 分析表明退火后薄膜的氧含量增加、O(1s)峰向低能方向移动, SnO 被氧化成 SnO₂, 使得薄膜的透过率增大, 退火后的本征 SnO₂ 高阻膜非常适合作为过渡层应用于 CdTe 太阳能电池中。

关键词 SnO₂; 透明高阻膜; XPS; CdTe 电池

中图分类号: TM914.4⁺2; TN304.2⁺1; O657.6 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)02-0468-04

引言

SnO₂ 透明导电薄膜是一种重要的宽禁带氧化物半导体材料, 禁带宽度为 3.6 ~ 4.0 eV^[1, 2]。具有很好的可见光透过性能, 且化学性能稳定^[3, 4], 可以光刻, 被广泛应用在太阳能电池、电热材料、电极材料及气敏材料等方面^[5-8]。对于 SnO₂ 的研究很多, 但是大多数都是围绕对其掺杂, 主要集中在导电透明和气敏方面。对于本征 SnO₂ 的研究很少, 特别是为提高短波响应而减薄 CdS 窗口层的 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池中应用的研究目前不多见^[1, 9-12]。

本工作采用反应磁控溅射方法在常温下沉积了 SnO₂ 薄膜, 系统研究了热处理对薄膜结构, 成分及表面化学状态的影响, 为其在 CdTe 太阳能电池上的应用奠定了基础。

1 实验

1.1 样品制备

SnO₂ 样品用 JS500-6/D 型直流磁控溅射镀膜机制备, 用 Ar/O₂ = 100/20 气氛, 在异常辉光放电区实现反应溅射沉积而成。溅射靶材是纯度为 5N、尺寸 100 mm × 200 mm 的矩形 Sn 靶, 样品衬底使用普通载玻片, 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, 溅射设备见参考文献[13]。

由于室温下沉积得到的薄膜是非晶态, 通过热处理可以使非晶态薄膜转化为多晶态的 SnO₂ 薄膜, 本实验样品 SnO₂ 的退火是在自行设计的退火炉中进行。装置见图 1。热处理条件为 N₂/O₂ = 4 : 1, 550 °C, 30 min。

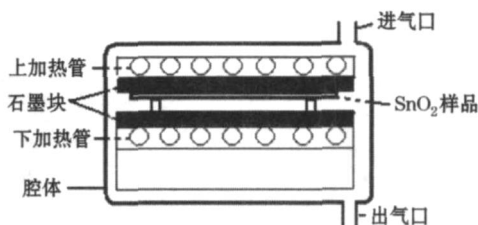


Fig 1 Schematic diagram of annealing chamber

1.2 测试分析

用丹东仪器厂生产的 Y-4Q X 射线衍射仪进行 X 射线衍射测试, 使用 Cu K α 辐射, 扫描范围(2 θ): 10°~90°, 扫描速度: 0.06°·s⁻¹。用 Kratos 公司 XSAM800 型光电子能谱仪进行 XPS 测试, 系统真空为 6 × 10⁻⁹ Pa, 检测用 Mg K 辐射为光电子激发源(能量为 1253.6 eV), 校准用 C(1s) 峰

收稿日期: 2007-05-10, 修订日期: 2007-08-20

基金项目: 国家高技术研究与发展计划项目(2001AA513010), 国家自然科学基金项目(60506004), 博士点基金项目(20050610024)和四川省应用基础项目(2006J13-083)资助

作者简介: 曾广根, 1977 年生, 四川大学材料科学系博士研究生 *通讯联系人 e-mail: zjgcd@sohu.com

(284.8 eV) 进行。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 给出了刚沉积的样品和退火后样品的 XRD 图, 可以看出刚沉积的 SnO₂ 薄膜为非晶, 经 550 °C N₂/O₂ = 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 SnO₂ 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。

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, 说明 SnO₂ 的晶化明显, 结晶性变好, 晶体结构趋于完整。

根据 Scherrer 公式

$$d = k / \cos \theta$$

由 (110) 衍射峰半高宽计算出 SnO₂ 薄膜中晶粒的平均尺寸, 其值为 20 nm^[14]。

2.2 XPS 分析

SnO₂ 薄膜中, Sn 和 O 的含量和表面化学态对薄膜的导电性能, 光学性能有非常重要的影响, 利用 XPS 表征了刚沉积和退火后薄膜的表面化学形态。

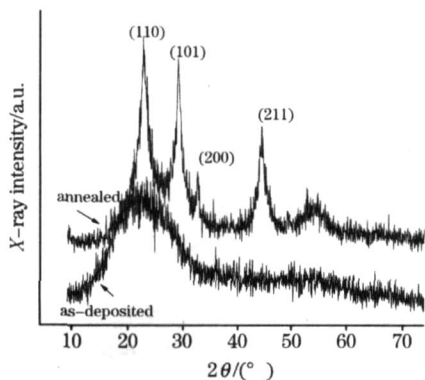


Fig 2 XRD patterns of thin films as-deposited and anneal at 550 °C for

图 3 为本征 SnO₂ 退火前后的全谱图。退火前后都有 Sn, O, C 元素存在, 其中 C 元素是由于吸附作用而进入样品表面的, 在全谱中没有发现 Ar 元素, 说明 Ar 气对样品的制备起到保护作用, 由于退火是在有 N₂ 的环境下进行的, 所以谱线 2 出现了 N(1s) 电子的峰。为了研究退火前后 Sn, O 结合形式的变化, 我们对 Sn(3d), O(1s) 退火前后精细谱的变化, 如图 4, 图 5 和图 6。图 4 中退火前, Sn(3d) 的结合能为 486.91 和 495.48 eV, 分别与 Sn(3d)_{3/2} 和 Sn(3d)_{5/2} 的结合能相对应, 其差值为 8.57 eV; 退火后, 结合能变为 486.36 和 494.85 eV, 其差值为 8.49。考虑到试验误差, Sn(3d)_{3/2} 和 Sn(3d)_{5/2} 的结合能退火前后之差基本相等。由此可见, 所制备的样品中 Sn 对应的化学状态不随退火的变化, 都以 Sn⁴⁺ 的形式存在。事实上, Sn 从 SnO 氧化为 SnO₂ 其结合能变化并不明显。由于 SnO₂ 和 SnO 谱峰对应

位置分别在 486.8 和 486.7 eV, 它们位置非常近, 因此 XPS 无法将二者区分开^[15, 16]。

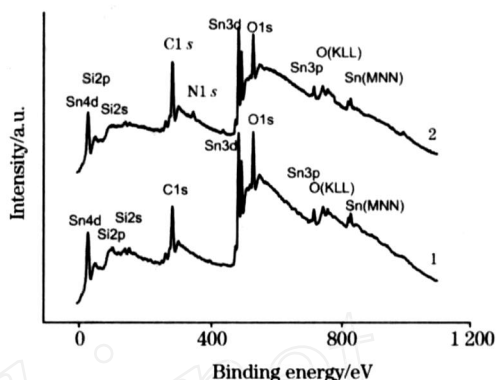


Fig 3 XPS spectra of films
1: As-deposited 2: Annealed

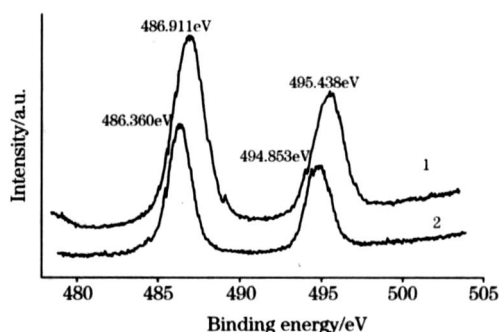


Fig 4 High resolution XPS spectra Sn(3d)
1: As-deposited 2: Annealed

图 5 和图 6 所示是本征 SnO₂ 退火前后 O(1s) 的 XPS 高分辨率谱图, 可以看出, O(1s) 峰是由 SnO, SnO₂ 中的 O 共同叠加的结果。我们对 O(1s) 峰进行了 Gaussian 拟合, 可以看出 O(1s) 可以分解成两个峰, 分别与 SnO 和 SnO₂ 中的 O 对应。图 5 和图 6 可以看出, 退火前 SnO 中 O 谱峰在 530.65 eV, SnO₂ 中 O 谱峰在 531.85 eV, 两者相差 1.2 eV。退火后 SnO 中 O 谱峰在 530.05 eV, SnO₂ 中 O 谱峰在 531.63 eV, 两者相差 1.58 eV。由此可见退火后, O(1s) 的 XPS 峰位向

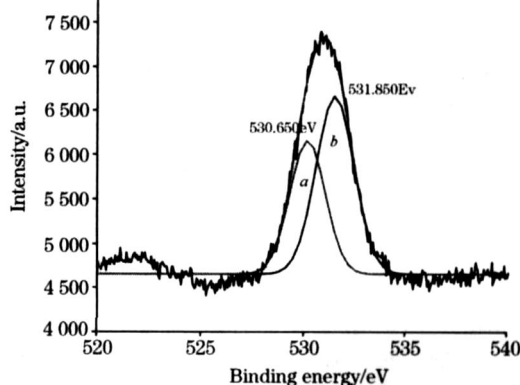


Fig 5 O(1s) XPS peak and its Gaussian resolved peak in SnO₂ films as deposition

低结合能方向移动,意味着晶格氧含量逐渐增加,样品结晶度增高。结合 XRD 结果,说明 Sn 主要是以 SnO_2 的化学形式存在。由于样品的氧化程度与谱峰面积相关,我们计算了退火前后 O(1s) 峰子峰面积比 $R_{\text{SnO}/\text{SnO}_2}$, 退火前为 1.44, 退火后为 0.91。

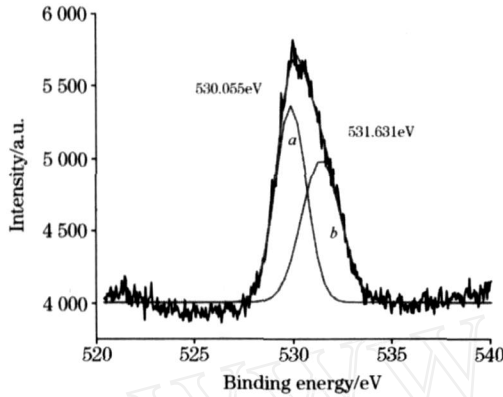
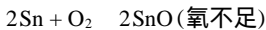
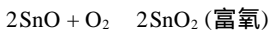


Fig 6 O(1s) XPS peak and its gaussian resolved peak in SnO_2 films after annealing

对薄膜中 O(1s) 这两个峰面积比随退火前后的变化研究表明:退火后,对应 SnO 中低结合能的 O 峰所占比例减少,而对应 SnO_2 中高结合能的 O 峰所占比例增加,而 O(1s) 的这两种状态对应了薄膜中 O 所处的不同化学状态:氧缺乏与富氧。这是造成 O(1s) 结合能差异的原因。由本试验可知,刚沉积的样品由于在 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 气氛中沉积,氧比例不高,为缺氧状态,故低结合能的 O(1s) 占大比例^[17-19],即



经过在富氧的环境下退火,高结合能的 O(1s) 所占比例增加。薄膜中 SnO_2 中 O 所占比例增加,SnO 很大程度被氧化成 SnO_2 , 即



从而改善了薄膜的导电性,增加了薄膜的透射率^[5]。

2.3 器件性能

图 7 比较了减薄 CdS 层有无本征 SnO_2 过渡层太阳能电池的性能。由图可以看出,引入本征 SnO_2 后,电池各项电学参数改善很多,其中短路电流,开路电压,填充因子都有较大的提高,从而使电池效率由 9.9% 增加到 11.8%,提高了近 19%^[20, 21]。由此可见,退火后的本征 SnO_2 非常适合作为 CdTe 太阳能电池的过渡层。

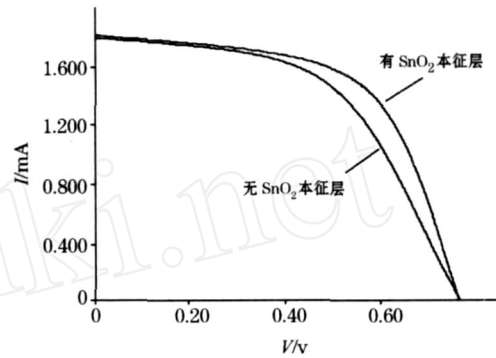


Fig 7 $J-V$ curves of cells with or without intrinsic SnO_2 thin film

3 结论

刚沉积的本征 SnO_2 薄膜为非晶态。在 550 °C, $\text{N}_2/\text{O}_2 = 4:1$ 条件下退火 0.5 h 后,样品转变为金红石结构的多晶薄膜,且无其他杂相,退火后薄膜晶粒大小为 20 nm 左右。退火可以促使缺氧状态下生成的 SnO 在富氧条件下氧化为 SnO_2 ,保证了透射率的增加和电阻率的降低,退火后的本征 SnO_2 高阻膜非常适合作为 CdS/CdTe 太阳能电池缓冲层,起到改善电池性能的作用。

致谢:感谢四川大学材料学院朱居木教授做的 XRD 测试和四川大学分析测试中心陈红老师做的 XPS 测试。

参 考 文 献

- [1] Spence W. Journal of Applied Physics, 1967, 38: 3767.
- [2] Philips H M, Li Y J, Bi Z Q, et al. Applied Physics A, 1996, 63: 347.
- [3] Rajpure K Y, Kusumade M N, et al. Materials Chemistry and Physics, 2000, 64: 184.
- [4] Kennedy M K, Kruijs F E, Fissan H, et al. Journal of Applied Physics, 2003, 93: 551.
- [5] YAO Fei-fei, FENG Liang-huan, CHEN Wei-dong, et al (姚菲菲, 冯良桓, 陈卫东, 等). Semiconductor Optoelectronics(半导体光电), 2007, 28(3): 367.
- [6] Sekhar C Ray, Malay K Karanjai. Thin Solid Films, 1997, 307(2): 221.
- [7] Jin Ma, Xiao tao Hao, Shu lai Huang, et al. Applied Surface Science, 2003, 214(1~4): 208.
- [8] Terrier C, Chatelon J P, Roger J A. Thin Solid Films, 1997, 295(1): 95.
- [9] Amanullah F M, Saleh Al Mobarak M, Al Dhafiri A M, et al. Material Chemistry and Physics, 1999, 59: 247.
- [10] Wang Jing-qin, Wang Hai-tao, Wen Ming, et al. Journal of Zhejiang University Science A(Science in Engineering), 2007, 8(3): 459.
- [11] Masayuk, Dkyua, Shojikaneko, et al. European Ceramic Society, 2000, 21: 2099.
- [12] Patil Pramod S. Material Chemistry and Physics, 1999, 59: 185.
- [13] CHEN Wei-dong, FENG Liang-huan, LEI Zhi, et al(陈卫东, 冯良桓, 雷智, 等). Chinese Journal of Semiconductors(半导体学报), 2006, 27(3): 541.
- [14] ZHANG Zhong-suo, ZHANG Xing-tang, CHEN Yan-hui, et al(张忠锁, 张兴堂, 陈艳辉, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱

- 学与光谱分析), 2003, 23(1): 98.
- [15] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. Minnesota Physical Electronics Inc. Minnesota: Physical Electronics Inc., 1995.
- [16] CAO Li-xin, WAN Hai-bao, WANG Shu-bin, et al(曹立新, 万海保, 王淑彬, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(5): 651.
- [17] WANG Lei, DU Jun, MAO Chang-hui, et al(王磊, 杜军, 毛昌辉, 等). Surface Technology(表面技术), 2005, 34(5): 34.
- [18] ZHU Yue-xiu, WANG De-miao(朱月秀, 王德苗). Journal of Materials Science & Engineering(材料科学与工程学报), 2002 20(1): 73.
- [19] CHEN Meng, PEI Zhi-liang, BAI Xue-dong, et al(陈猛, 裴志亮, 白雪冬, 等). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 2000, 15(1): 189.
- [20] ZENG Guang-gen, ZHENG Jia-gui, LI Bing, et al(曾广根, 郑家贵, 黎兵, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2006, 55(9): 4856.
- [21] Wu X, Keane J C, Dhere R G, et al. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2001, 22.

Spectral Analysis of Effects of Annealing on the Characteristics of Intrinsic SnO₂ Polycrystalline Thin Films

ZENG Guang-gen, ZHENG Jia-gui*, LI Bing, CHEN Qi, WU Li-li, LI Wei, ZHANG Jing-quan, LEI Zhi, CAI Ya-ping, CAI Wei, FENG Liang-huan

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

Abstract In order to improve the conversion efficiency of the CdTe solar cells, it is necessary to decrease the thickness of CdS layer. However, the decrease in CdS thickness may lead to adverse effects on the solar cells. Therefore, a high-resistance transparent layer (intrinsic SnO₂) has been used as a buffer layer between the transparent conducting oxide (TCO) and CdS layer. In the present paper, SnO₂ polycrystalline thin films were prepared by magnetic reactive sputtering. The properties of the films before and after annealing were studied by XRD and XPS. The results revealed that the films annealed at 550 °C for 30 minutes are polycrystalline SnO₂ with a single phase of tetragonal structure and have orientation of (110) direction. XPS investigation shows that after annealing the oxygen content of the film increases, O1s peak shifts to lower energies, and SnO is oxidized into SnO₂. After annealing the intrinsic SnO₂ films of high-resistance as a buffer layer are very suitable for the CdTe solar cells.

Keywords SnO₂; Transparent high resistant film; XPS; CdTe solar cells

(Received May 10, 2007; accepted Aug. 20, 2007)

*Corresponding author