

# 薄膜太阳能电池用 AZO 玻璃性能及表征探讨

## Study on Performance and Characterization of AZO film

辛崇飞

信义玻璃控股有限公司技术中心 广东东莞 523935

**摘要** 在全球能源危机的背景下及国家能源振兴政策下,新兴的太阳能光伏行业面临着前所未有的发展机遇。本文阐述了用于薄膜电池的TCO透明导电膜的分类、性能特点,结合产业化应用重点探讨了薄膜电池用AZO透明导电膜的性能要求及测试方法,最后展望了AZO透明导电膜的前景。

**Abstract** In the context of the global energy crisis and the revitalization of the national energy policy, the new solar photovoltaic industry is facing unprecedented development opportunities. In this paper, the classification, performance characteristics of TCO (transparent conductive film) for thin film batteries is discussed. The performance requirements and test methods of AZO film is focused on and studied with great Emphasis. Finally, the prospects of AZO film are viewed.

**关键词** 太阳能薄膜电池 AZO膜 性能 测试

**Key words** Solar cell AZO film performance test method

### 1 前言

能源对全球经济发展和进步起着举足轻重的作用。2009年12月,国家发改委公开表示<sup>[1]</sup>,目前中国石油对外依存度已超过50%,国家发改委能源研究所的有关研究预测:2020年中国石油的需求量将为4.5~6.1亿吨,届时国内石油产量估计为1.3亿吨,进口量将为2.7~4.3亿吨,进口依存度为60%~70%。而世界石油资源的储备是有限的,根据对世界石油出口能力及国内石油供需形势的分析,发现世界石油出口能力的峰值平台期将出现在2006年~2016年,高峰出口能力可达27.52亿吨,之后出口能力将不断下降。石油、煤炭、天然气等化石能源价格飙升及全球气候变迁导致的气候灾难,迫使人们寻找可再生能源。目前,全球已经达成共识,未来的能源必须向可再生能源转变,能源替代、由化石能源向可再生能源转变将是一个历史趋势。在国内和国际对能源问题的日益重视的情况下,新能源的发展是千载难逢的机遇。太阳能由于其清洁、易获取的特性日益受到各国的青睐。

太阳能电池是指利用光电效应使太阳的辐射光通过半导体物质转变为电能的装置。主要分为晶体硅太阳能电池、薄膜太阳能电池、有机太阳能电池三大类。基于晶体硅的太阳能电池由于发展历史较早且技术比较成熟,在装机容量一直占据领先地位。尽管技术进步和市场扩大使其成本不断下降,但由于材料和工艺的限制,晶体硅太阳能电池进一步降低成本的空间相当有限,很难达到光伏发电与柴油发电竞争的临界点——太阳能电池成本1美元/瓦。而20世纪70年代中期开发成功的非晶硅薄膜太阳能电池,凭借弱光响应好、充电效率高的特性、成本低等优点,近几年来得到快速的发展。另一个重要优点是适合BIPV,其一外观漂亮,能够发电;其二,用于薄膜电池的透明导电薄膜(TCO)又能很好地阻挡外部红外射线的进入和内部热能的散失,起到Low-E玻璃的功能。由于城市用地的稀缺性,大规模占用耕地建设地面太阳能光伏电站几乎不可能,不过,城市中大量的既有和待开发的建筑外立面和屋顶面积是城市利用光伏发电最好的平台:它们避免了现有玻璃幕墙的光污染问题,又能代替建材,同时发电又节能,将成为未来城市利用光伏发电的主要方向。

非晶硅薄膜太阳能电池通常为pin结构电池,一般采用PECVD(等离子增强型化学气相沉积)方法使高纯硅烷等气体分解沉积而成的。在玻璃衬底上制备的非晶硅基太阳能电池的结构为:

Glass/TCO/p-a-SiC: H/i-a-Si: H/n-a-Si: H/Al, 如图1所示。其中的玻璃衬底上的 TCO 前电极是关键技术之一。TCO 镀膜玻璃在非晶硅薄膜电池成本中占较大比例, 达到30%以上, 由日本的 AGC 和 NSG、美国 PPG 等少数企业垄断。

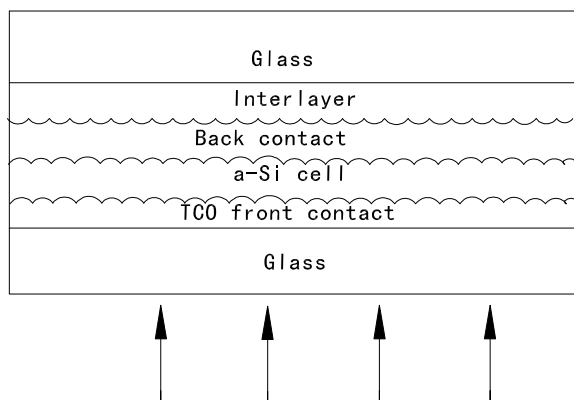


图1 非晶硅薄膜电池结构图

## 2 薄膜电池用透明导电膜的种类与特点<sup>[4-6]</sup>

透明导电膜玻璃 (简称 TCO 玻璃, Transparent Conducting Oxide), 是指以平板玻璃为衬底在其表面通过物理或者化学镀膜的方法均匀镀上一层透明的导电氧化物薄膜。其膜材料主要包括 In、Sn、Zn 和 Cd 的氧化物及其复合多元氧化物薄膜材料。TCO 薄膜一般为 n 型半导体, 禁带宽度大于 3.3eV, 具有高载流子浓度 ( $10^{18} \sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ), 低电阻率 ( $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ), 高可见光透射率 (80~90%) 和高红外光反射率 (>70%) 等共同光电特性, 广泛地应用于平面显示器件、太阳能电池、反射热镜、气体敏感器件、特殊功能窗口涂层及其他光电子、微电子、真空电子器件领域。在导电玻璃的领域中, 光伏用 TCO 透明导电膜有着独特的性能要求, 这些特性指标与太阳能电池的输出特性密切相关, 主要有光谱透过率、导电性能、雾度等。目前, 主要有三种 TCO 薄膜产品与太阳能电池的性能要求相匹配。分别是 ITO 膜 (Sn:  $\text{In}_2\text{O}_3$ )、FTO 膜 (F:  $\text{SnO}_2$ ) 和 AZO 膜 (Al:  $\text{ZnO}$ )。表1对比了三种 TCO 膜的有关技术指标。

表1 TCO 膜有关技术指标

种类	禁带宽度 $E_g$ (eV)	载流子浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ )	电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
ITO	3.75	$1 \times 10^{21}$	$10^{-4}$
FTO	3.87	$3 \times 10^{20}$	$6 \times 10^{-4}$
AZO	3.54	$4 \times 10^{20}$	$5 \times 10^{-4}$

ITO 镀膜玻璃是一种非常成熟的产品, 具有透过率高, 膜层牢固, 导电性好等特点。但是由于激光刻蚀性能差、光散射能力难以提高, 并且铟为稀有元素, 价格较高。以上缺点限制了 ITO 玻璃在薄膜电池中的应用。

FTO ( $\text{SnO}_2$ 镀膜), 是在线生产的一种 Low-E 玻璃, 可在建筑上应用。该方法生产的 FTO 玻璃具有导电性能好, 成本相对较低, 激光刻蚀容易, 透光度高、雾度可调等优点目前已作为薄膜光伏电池的主流产品, 如日本旭硝子和板硝子的产品。

AZO 进展迅速, 是基于氧化锌基薄膜, 在  $\text{ZnO}$  体系中掺杂 Al 得到  $\text{ZnO}:\text{Al}$  透明导电薄膜。掺杂后, 薄膜导电性能大幅度提高, 电阻率可降低到  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 而且透明导电薄膜 AZO 薄膜在氢等离子

体中稳定性要优于 FTO，同时具有可同 FTO 相比拟的光电特性。它的突出优势是原料易得，制造成本低廉，无毒，易于实现掺杂，且在等离子体中稳定性好。预计会很快成为新型的光伏 TCO 主流产品之一。

TCO 薄膜最重要的特性是导电性和对可见光的透明性。电导率主要由载流子浓度和霍尔迁移率决定 ( $\sigma = qn\mu$ ，其中  $\sigma$  为电导率， $q$  为载流子电量， $n$  为载流子浓度， $\mu$  为霍尔迁移率)。TCO 薄膜的高电导率主要取决于它的高载流子浓度，其载流子主要是通过氧缺位和掺杂来提高，1个氧缺位产生2个自由电子，1个掺杂离子一般产生1个自由电子（如 ITO 中  $\text{Sn}^{4+}$  取代  $\text{In}^{3+}$ ，FTO 中 F 取代  $\text{O}^{2-}$ ，AZO 中  $\text{Al}^{3+}$  取代  $\text{Zn}^{2+}$  后，就会产生一个自由电子以维持电中性）。因此，以上 TCO 膜的导电性主要由电子传导产生，属于 n 型半导体。

TCO 薄膜的禁带宽度  $E_g$  都大于可见光子能量 (380nm~3.3eV，光波长  $\lambda$  与能量  $E$  存在近似换算关系： $\lambda E=1240$ )，如表2。因此，在可见光照射下，其光子能量小于薄膜禁带宽度，能量不足以激发半导体中电子从价带跃迁至导带，所以不能引起本征吸收，这是 TCO 膜对可见光呈透明性的主要原因。只有光子能量等于和大于  $E_g$  的紫外光才会引起激发和吸收，即产生“紫外吸收截止”。而 TCO 膜的禁带宽度与其载流子浓度密切相关，掺杂后的 TCO 膜由于载流子浓度增加会导致禁带宽度变宽，即相应的紫外吸收截止波长会变小。

表2不同波段太阳光的光子能量

名称	紫外光	可见光	红外光
波长范围 (nm)	280~380	380~780	780~25000
光子能量 (eV)	>3.3	1.6~3.3	<1.6

### 3 薄膜电池对 AZO 薄膜的性能要求及测试方法

影响薄膜太阳能电池效率主要有电学损失和光学损失。针对 TCO 透明导电膜来说，光学损失主要是透过率损失，电学损失主要是串联电阻和并联电阻带来的损失，它们进而影响电池的填充因子。目前，关于光伏用 TCO 产品还没有形成统一的标准，不过日本两大厂家 AGC 和 NSG 的产品成为太阳能厂家借鉴的技术要求，表3列举了 AGC 的 TCO 产品的主要技术指标。

表3 AGC 的 TCO 产品主要技术指标

产品型号	面电阻 ( $\Omega$ )	透过率 (400~1000nm)	雾度 (Haze)
AQ10	10	78%	>10%
AQ14	14	79%	>10%
AN10	10	80%	>10%
AN14	14	81%	>10%
ANX10	10	82%	>10%
ANX14	14	83%	>10%
VU	8	86%	>10%

#### 3.1 光谱透过率

在薄膜太阳能电池效率损失中，透过率损失属于光学损失，它主要影响是降低了电池的短路电流。高质量的 AZO 镀膜玻璃一定要保持相对较高的透过率，一般要超过80% (含玻璃底)，以充分能够利用太阳能的能量。非晶硅薄膜电池的半导体吸收范围主要在400nm~700nm 波段上，而通过非晶微晶叠层技术可大大拓展薄膜电池的吸收范围和增强光的吸收能力。图2是 Oerlikon 于2007年9月推出的非晶微晶的工艺解决方案，最早由 Johannes Meier 于1994年在 IMT 提出，这种结构能够拓展吸收的光谱范围，从而大大的增加对光的吸收能力。采用非晶微晶的叠层薄膜太阳能电池稳定

后的转换效率可以达到9%左右，在量产之后，通过加工技术的提升，还可以进一步提高转换效率。由于微晶硅薄膜都是在高氢刻蚀下得到的，而FTO在高氢环境下不稳定，这限制了FTO在微晶硅薄膜电池上的应用，而这为AZO薄膜的市场提供了一个广阔的舞台。

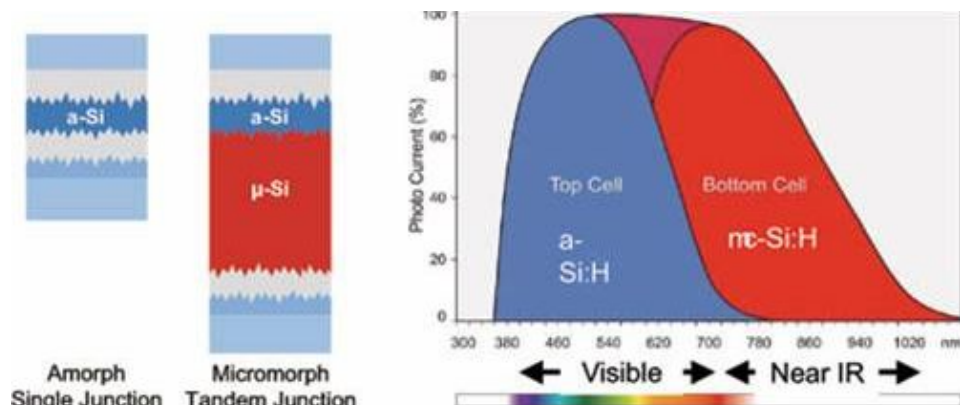


图2 Oerlikon 非晶微晶的工艺解决方案 来源: Oerlikon

测量薄膜透过率的仪器一般是紫外可见光光度计，如岛津、日立等。原理是由可见光及紫外光之灯源产生复合光，通过色散系统，分解为波长连续的单色光，单色光通过样品时，样品会吸收单色光，通过检测出射光的强度  $S$  和入射光的强度  $R$ ，透射率  $T=S/R$ ；如果连续调整波长（即扫描），就可以得到在样品关于波长分布的透射率。

### 3.2 电学性能

TCO 导电薄膜的导电原理是在原本导电能力很弱的本征半导体中掺入微量的其他元素，使半导体的导电性能发生显著变化。这些微量元素被称为杂质，掺杂后的半导体称为杂质半导体。一般来说，对 AZO 薄膜的电学性能研究主要以电阻率表示，但大面积镀制 AZO 薄膜，薄膜的均匀性对薄膜电池的性能影响很大，这时候 AZO 薄膜的面电阻率比电阻率更有意义。非晶硅薄膜太阳能电池的转换效率和填充因子都与薄膜的面电阻有关，随着薄膜的面电阻的增大，电池的填充因子、转换效率都下降，这是由于薄膜面电阻增大，增大了电池的串联电阻。优质的 AZO 薄膜的面电阻率要低于  $10\ \Omega/\square$ 。

而 AZO 薄膜的导电原理是在原本导电能力很弱的 ZnO 体系中掺杂 Al 元素，使  $Al^{3+}$  取代  $Zn^{2+}$  间隙位置提供一个电子，这是 AZO 薄膜中的载流子主要来源，这也是为什么掺杂 Al 后能大大改善薄膜的电学性能的原因。AZO 薄膜的电阻率的降低主要得益于载流子浓度的提高，而载流子浓度的提高会增加载流子吸收，导致光谱透过率的降低，这是目前制备高质量 AZO 薄膜一个非常矛盾的问题。

AZO 薄膜的电阻率测试方法主要有四点探针、三探针、扩展电阻、C-V 法及 Hall 测量等，其中科研研究中使用较多的是 Hall 法，它可得到 AZO 薄膜的载流子浓度和载流子迁移率等相关信息。而在生产中一般使用“直排四探针”方法测量膜层的面电阻，简单快捷，操作方便。

### 3.3 雾度

硅基薄膜电池要求 TCO 薄膜具有低光电损失、高光透过率和高电导率，以及在氢等离子体轰击下保持较好的稳定性，同时，还要表面要具有同入射光波长相比拟的凹凸起伏的绒面结构，以实现入射太阳光的散射，从而增大入射光在电池中的光程，以增大电池的短路电流，从而提高电池的光电转换效率。TCO 薄膜对透射光的散射能力用雾度 (Haze) 来表示。雾度就是透过试样而偏离入射光方向的散射光通量与透射光通量之比，用百分数表示。目前，雾度控制的比较好商业化 TCO 玻璃是 AGC 的 PV-TCO 玻璃，雾度值一般为  $11\% \sim 15\%$ 。而磁控溅射制备的 AZO 薄膜表面光滑，基本没有雾度，经稀酸腐蚀后就可获得优异陷光能力的表面。需注意的是用酸刻蚀 AZO 薄膜不要刻的太深，以防止薄膜局部被刻透，成为电池漏电流的通道，大大降低电池的并联电阻和转换效率。

通常，仅将偏离入射光方向  $2.5^\circ$  以上的散射光通量用于计算雾度。若用  $T$  代表薄膜总的透过率，

D 代表散射透过率，H 代表雾度，则雾度计算公式可表示为： $H=D/T*100\%$ 。实际光学透过率测试过程中，散射光需要采用积分球进行收集测试，一般利用带有积分球的光度计（测试方法详见 GB 2410-80）或直接利用雾度计测量。

### 3.4 激光刻蚀性能

由于非晶硅薄膜电池具有面积效应：电池的转换效率随薄膜电池面积的增大而变小，因此薄膜电池在制作过程中，需要将表面划分成多个长条状的电池组，如图3所示。这些电池组被串联起来用以提高输出能效。因此，TCO 玻璃在镀半导体膜之前，必须要对表面的导电膜进行刻划，被刻蚀掉的部分必须完全除去氧化物导电膜层，以保持绝缘。刻蚀方法目前有化学刻蚀和激光刻蚀两种，但由于刻蚀的线条要求很细，一般为几十微米的宽度，而激光刻蚀具有沟槽均匀，剔除干净，生产效率快的特点。

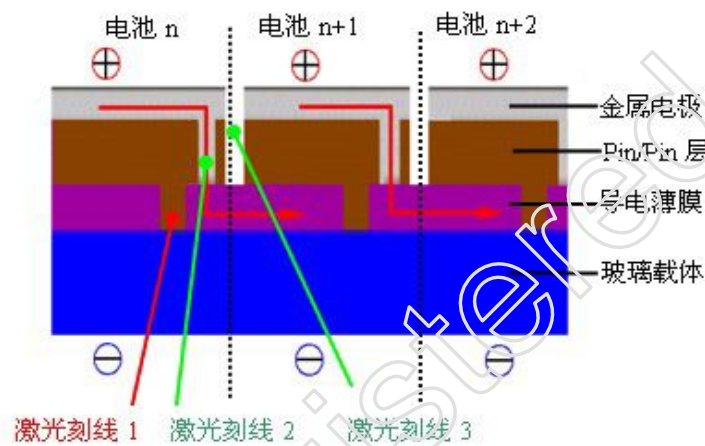


图3 激光刻蚀薄膜电池示意图

目前，在非晶硅薄膜电池领域主要采用红外光1064nm 刻蚀 TCO 导电膜层（图3中的激光刻线1）和绿光532nm 刻蚀硅层和金属背电极（图3中的激光刻线2和3）。非晶硅薄膜电池对激光刻蚀 TCO 薄膜的一般要求为：蚀刻 TCO 薄膜不伤玻璃，线形平整光滑，TCO 薄膜刻痕两侧电阻要尽量大等。常用的红外和绿光刻蚀 AZO 薄膜效果并不太好，尤其是红外光所需能量大，热影响大，蚀刻深度也较深；用紫外355nm 激光刻蚀最好，线形比较均整光滑，不伤玻璃。

### 3.5 耐候性与耐久性

太阳光电模块的设计使用年限大约是20~30年，因此 AZO 透明导电镀膜玻璃的保质期也必须达到20年以上。而太阳能电池在实际使用中完全处于露天的环境中，尤其是光伏电站大都建设在偏僻的野外，必须能经受夏季的高温暴晒和冬季的风雪严寒等恶劣天气。这就要求 AZO 玻璃必须能保证在严酷的环境条件下不发生或极少发生膜层脱落以及氧化变质等现象，否则光伏模块的输出功率会严重下降甚至失效。光伏电池在安装上以后，尤其是光伏一体化建筑安装在房顶和幕墙时，不适宜进行经常性的维修与更换，这就要求光伏电池及其部件具有良好的耐久性。因此，AZO 膜层具有良好的耐磨性、耐酸性等可靠性。

常用的可靠性试验有盐雾、高温高湿、耐酸碱腐蚀、附着力测试、冰雹试验等。理想的 AZO 薄膜要求希望薄膜的电学性能、光学性能和机械性能在经历上述恶劣条件较长时间后仍然不变。

## 4 光伏用 AZO 薄膜存在的问题及发展前景展望

据 The Information Network 预测，2015年薄膜太阳能电池所占的市场份额将从2008年的14.4% 上升至30%。总的太阳能电池市场也将从2008年的5.625GW 上升至2015年79.53GW。薄膜电池用 TCO 玻璃作为电池前电极的必要构件，市场需求将响应迅速增长。由于薄膜电池的转化效率各不相同，

我们以主流的非晶硅为计算依据,折合每平方米的电池标称功率为50瓦,也就是说,每50瓦的电池将使用1平方米的TCO玻璃。据此可以,2015年世界上光伏产业对TCO玻璃的需求将超过24000万平方米。近年来,晶体硅材料价格的上涨极大地推动了薄膜太阳能电池的发展,关于薄膜电池的技术研究也不断更新和突破。薄膜太阳能电池技术的发展和突破将为前电极TCO薄膜材料的发展提供强大的动力。作为TCO薄膜中最用前途的AZO薄膜产品,本身具有高电导、高透过率、优异的耐氢还原性能等特点,是信息产业和太阳能光伏行业中不可缺少的材料。

然而,我们也应看到我国现有透明导电薄膜研制和生产水平与国际先进水平相比还有很大的差距,寻求新技术、新材料、新工艺,以提高TCO薄膜的光电性能,大幅度降低生产成本,是我国面临的紧迫任务。为了进一步提高透明导电薄膜的性能和应用范围,应进一步研究载流子的散射过程、掺杂物的作用、晶体陷阱态、微观结构对其电导率的影响;进一步研究制备工艺,开发一种可以大批量生产、成本低、无污染、市场竞争力的生产工艺。开发具有高载流子迁移率的薄膜,制备出一些具有新特点的TCO薄膜,开拓新的透明导电薄膜的应用领域。通过改变多元TCO薄膜的组分和制备工艺来调整薄膜的结构、光电的特性,从而获得单一TCO薄膜所不具有的性能,制备出一些具有新特点的TCO薄膜以满足某些特殊领域的应用。

### 参考文献

- [1] 中国经济周刊, <http://style.sina.com.cn/news/2010-01-26/095855736.shtml>, 汪孝宗北京报道。
- [2] 人民网新闻. <http://energy.people.com.cn/GB/10861036.htm>, 国家能源委成立。
- [3] 辛崇飞. 浅谈光伏玻璃在能源新政下的发展机遇[J], 建筑玻璃与工业玻璃, 2010, 2:8-12.
- [4] 鲁大学. 透明导电氧化物镀膜玻璃在光伏电池中的应用[J], 玻璃, 2008, 10:33-37.
- [5] 望咏林, 颜悦, 沈玫. 透明导电氧化物薄膜研究进展[J], 材料导报, 2006, 5:317-310.
- [6] 徐慢等. 透明导电氧化物薄膜材料及其制备技术研究进展[J]. 材料导报, 2006, 11: 312-315.
- [7] 鲁大学, 曹阳. 光伏TCO镀膜玻璃的应用技术分析, OFweek光电新闻网, 原文链接: <http://solar.ofweek.com/2009-04/ART-260905-8300-28413143.html>.

### 作者简介

辛崇飞 (Xin Chongfei), 男, 1980年生, 工程师, 硕士, 籍贯山东省日照市。2005年6月毕业于华南理工大学材料学院。主要研究方向: 玻璃表面改性、功能镀膜玻璃的开发及其在光伏玻璃、汽车玻璃、建筑玻璃上的应用与解决方案。通讯地址: 广东省东莞市虎门镇路东信义玻璃技术中心。邮政编码: 523935。  
E-mail: [careyxin@126.com](mailto:careyxin@126.com)。