

采用APCVD技术制备的FTO镀膜玻璃在薄膜电池应用技术分析

Technical Analysis on FTO Coated Glass by APCVD in Thin Film Cells' Application

曹 阳¹ 鲁大学²

1 秦皇岛耀华浮法玻璃有限公司 河北秦皇岛 066013

2 中国耀华玻璃集团公司 河北秦皇岛 066002

摘要 本文深入分析TCO玻璃的光电性能,重点研究采用APCVD制备的FTO镀膜玻璃的特点,结合薄膜太阳能电池对FTO镀膜玻璃的应用进行了技术分析,并对产品的技术改进和发展进行了展望。

Abstract This article deeply analyzed the photics and electric properties of TCO glass and the advantages of FTO coated glass made by APCVD. It also talked about the application of FTO coated glass in consideration of the characteristics of thin film solar cells and took a long view on the improvement and development of the products.

关键字 FTO APCVD 薄膜太阳能电池

Key Words FTO APCVD Thin film solar cells

1 前言

近年来,薄膜太阳能电池产业得到较快发展,带动了TCO玻璃的市场需求,特别是以FTO为代表的镀膜玻璃在薄膜太阳能电池应用,已成为TCO玻璃发展的重点和热点。

薄膜太阳能电池前些年由于光电转换效率低、衰减率(光致衰退率)较高等问题,未引起业界的足够关注,市场占有率很低。随着其技术的不断进步,光电转换效率得到迅速提高。虽然仍然与晶体硅电池相比有很大差距,但其用料少、工艺简单、能耗低,成本有一定优势,越来越被业界所接受。目前已经能进行产业化大规模生产的薄膜电池主要有3种:硅基薄膜太阳能电池、碲化镉薄膜太阳能电池(CdTe)、铜铟镓硒薄膜太阳能电池(CIGS)。

FTO镀膜玻璃为掺氟的二氧化锡($\text{SnO}_2:\text{F}$)的TCO玻璃(简称FTO),主要应用于薄膜太阳能电池前电极基板等方面,在薄膜太阳能电池迅猛发展的带动下,以其特有的性能,呈现出良好的发展态势,市场前景广阔。

2 TCO镀膜玻璃的光电特性

透明导电氧化物镀膜玻璃(简称TCO玻璃, Transparent conducting oxide),是在平板玻璃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,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薄膜为N型半导体,具有禁带宽(禁带宽度大于3.3eV)、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%)等光电特性。目前TCO薄膜主要有 SnO_2 、 In_2O_3 和 ZnO 基三大体系,其中以 $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO)、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)和 $\text{ZnO}:\text{Al}$ (AZO)最具代表性。图1为AGC公司ANX10型号FTO玻璃的光谱曲线。

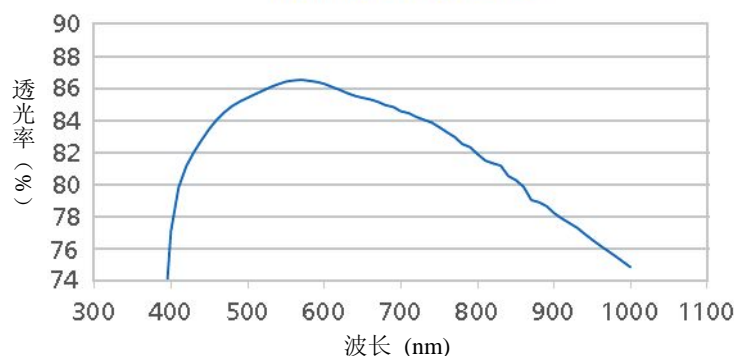


图1 典型FT0玻璃的光谱曲线

TCO薄膜最重要的特性是导电性和对可见光的透过性。其导电性能主要是通过氧缺位和掺杂来提高，其低电阻率特性由载流子浓度决定。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。ITO薄膜是 Sn^{4+} 取代 In^{3+} ，FTO薄膜是F取代 O^{2-} ，AZO薄膜是 Al^{3+} 取代 Zn^{2+} 。TCO薄膜的禁带宽度大于可见光子能量（3.1eV），在可见光照射下不能引起本征激发，从而对可见光透明。其光学带隙与其载流子浓度密切相关。因此，TCO薄膜的光电性质依赖于金属的氧化物状态、掺杂剂的特性与数量、制备方法与工艺控制等。ITO应用于太阳能电池时在等离子体中不够稳定，因此一般用在碲化镉薄膜太阳能电池的电极玻璃。AZO玻璃在高温加热过程中性能还不够稳定，因此主要应用在硅基薄膜电池上。FTO玻璃膜层性能稳定，可以同时用在碲化镉和硅基薄膜电池。

表1 三种TCO膜光电特性技术参数

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

3 采用APCVD技术制备FTO镀膜玻璃的特点和优势。

TCO薄膜的制备方法很多，发展也很快。如化学汽相沉积、磁控溅射、脉冲激光沉积、溶胶-凝胶、热喷涂、反应热蒸发等常见方法均被用于制备TCO薄膜。不同的制备方法决定着薄膜的结晶、表面平整度、导电性和光学性能。使用APCVD技术生产的掺氟的二氧化锡($\text{SnO}_2:\text{F}$)的TCO玻璃（简称FTO）具有可大面积、大批量生产，膜层性能稳定，透光率、雾度、方块电阻与薄膜电池匹配等优点，是目前市场上的主流产品。

常压化学气相沉积法（简称APCVD, Atmospheric Chemical Vapor Deposition）具有沉积速率高，能源消耗低，薄膜性能优越等特点，是当前最成熟、应用最多的成膜技术，成为目前制备FTO镀膜玻璃的主流方法。采用APCVD技术的生产工艺为在浮法玻璃生产线的锡槽内，通过将含Sn和F的气体进入镀膜前驱体进行反应，当玻璃还处在锡槽内高温成型状态下时，通过镀膜器将化学品喷射到热玻璃表面上。一般采用先沉积约5~50nm的 SnO_2 和 SiO_2 ，再沉积800~1000nm的 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 的方法，经过退火冷却，生产出掺氟的二氧化锡($\text{SnO}_2:\text{F}$)的TCO玻璃。采用APCVD沉积的FTO薄膜，由于是将金属化合物气体直接喷射到高温成型状态下的玻璃表面上，随着玻璃的冷却，膜层成为了玻璃的一部分，薄膜质量比其他制备方法的薄膜有更好的硬度、粘结性和更高的稳定性。

当前，采用APCVD技术生产FTO玻璃代表产品是Asahi公司生产的FTO玻璃，因为在薄膜太阳能电池上使用的数量很大，已成为研究中作为对比的标准产品。目前世界上以日本旭硝子（AGC）、板硝子（NSG）和美国AFG为主的玻璃企业掌握采用APCVD工艺工业化量产FTO玻璃的技术。国内采用APCVD技术主要用于生产在线Low-E玻璃。由于在线Low-E玻璃其生产工艺、反应气体、膜层结构与FTO玻璃

高度一致，使得生产在线Low-E 玻璃企业通过技术升级改进，可以生产出目前市场主流的薄膜太阳能电池用TCO玻璃。如秦皇岛耀华玻璃目前已经完成了FTO玻璃试验工作，产品样片达标，具备商业化生产薄膜太阳能电池用FTO玻璃的条件和能力。

4 FTO镀膜玻璃在薄膜电池上的应用。

FTO薄膜在薄膜太阳能电池组件中兼负着导电电极与透射阳光的双重作用。薄膜太阳能电池要求透明电极具有极低的光损失，高透过率和高电导率，并且在氢等离子体轰击下保持较好的化学稳定性。FTO玻璃不同类型产品在400-1000nm光谱范围内，透过率为78~83%，表面电阻一般在10Ω/□，雾度在11~15%。应用FTO玻璃的薄膜太阳能电池主要为非晶硅电池(a-Si)和碲化镉电池(CdTe)两种，这两种薄膜电池均可与建筑一体化设计，在建筑物的外墙玻璃、玻璃幕墙和光伏建筑一体化(BIPV)上应用，达到既采光又发电的目的。

表2 采用FTO玻璃的薄膜太阳能电池组件的特点

电池种类	电池特点	组件结构	大阳光谱响应范围
非晶硅	技术成熟，成本较低，转换效率在6%~8%	玻璃/TCO膜/非晶硅p-i-n层/背电极/背反射层	380~750nm
碲化镉	成本较低，性能稳定，转换效率在10%~12%	玻璃/TCO/ CdS/ CdTe/背电极	380~850nm

4.1 在非晶硅薄膜太阳能电池应用。

非晶硅薄膜电池是在FTO玻璃表面的导电薄膜上采用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)镀制P-I-N半导体膜，再镀制背电极，成为光伏薄膜电池组件，转换效率为6~8%。

非晶硅薄膜电池转换率的关键环节之一就是FTO玻璃的光谱透过率，这是基于非晶硅材料的特点。非晶硅具有较高的可见光吸收系数，特别是在400~700nm的可见光波段，它的吸收系数比单晶硅要高出一个数量级。因而它比单晶硅对太阳能辐射的吸收率要高40倍左右，用很薄的非晶硅膜(约1um厚)就能吸收90%有用的太阳能。非晶硅薄膜太阳能电池还具有更强的弱光响应，对散射光接受率高，利用率高。在低光照射条件下，如阳光不太强的早晨、傍晚、阴天以及临近建筑物遮挡，也能有稳定电力输出。

非晶硅薄膜电池转换率的关键环节之二是FTO玻璃的雾度。雾度为透明或半透明材料的内部或表面由于光漫射造成的云雾状或混浊的外观。以偏离入射方向大于2.5°角的散射光占全部透射光比例的百分率表示。用在非晶硅太阳能电池的FTO薄膜表面要具有同入射光波长相比拟的凹凸起伏的陷光结构(雾度)，实现对入射太阳光的散射，从而延长入射光在非晶硅中的吸收光程。合适的雾度可以有效地增加光的散射作用，并可提高可见光的透过率，散射的光能促进电池层对光的吸收，提高电池的光电转换效率。目前，比较好的商业化在线FTO玻璃雾度值一般为11%~15%。

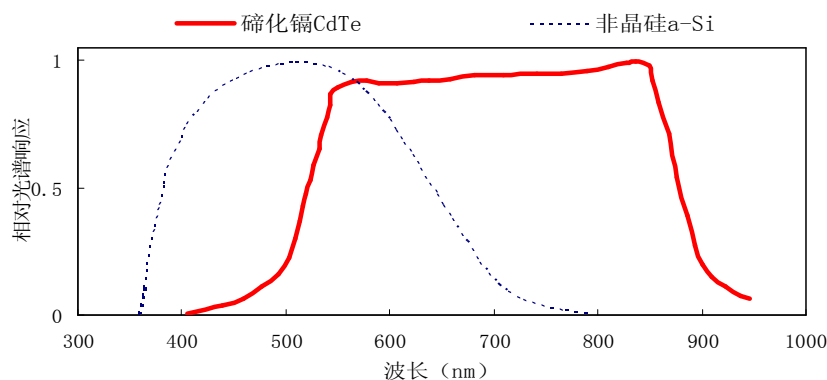


图2 两种薄膜电池的太阳光谱响应范围

4.2 在碲化镉薄膜太阳能电池应用。

碲化镉薄膜太阳能电池的制备大多以FTO玻璃做为起始点,依序沉积CdS、CdTe 和背向电极构成薄膜电池组件,转换效率在10%~12%。用在碲化镉电池上与用在非晶硅太阳能电池的FTO玻璃有所不同,由于CdTe具有直接带隙结构,电池的吸收层吸收光线能力很强,其接受阳光的前电极玻璃不需要使用光散射能力,也就是不需要雾度,重点要求光线透过能力。同时,碲化镉电池多数制作工艺中要求TCO玻璃处于高温状态下,经高温处理后膜层的导电性能不衰减或少衰减,着眼于组件的稳定性,在线APCVD方式生产的FTO玻璃能够良好地适应这一需求。

5 FTO玻璃及薄膜电池的发展趋势

在未来太阳能电池的发展蓝图中,薄膜电池以低成本成为新的亮点。从总体上看,太阳能电池市场的年增长率仍然超过38%,而薄膜太阳能电池的年增长率则将超过70%。从应用角度讲,在光伏电站等需要大量产生电能的应用领域,薄膜太阳能电池更有成本优势。晶体硅吸收长波长的太阳光能,因此在阴雨天难以工作。在高温环境下,晶体硅太阳能电池的转换效率随着温度的升高将大幅度下降。而薄膜太阳能电池的转换效率受温度变化的影响要小得多。相比之下,薄膜太阳能电池对光能的收获率更高。

据国际权威的光伏调查机构Solarbuzz最新资料显示,2009年全球太阳能电池达7.3GW,相比2008年增长20%。另据资料显示,2009年薄膜太阳能电池的产量在全球各种太阳能电池产量中的比例增长了2%,达到12.5%,显示出薄膜太阳能电池极为强劲的发展势头。预计在未来薄膜电池市场中非晶硅(a-Si)、碲化镉(CdTe)、铜铟镓硒(CIGS)三种电池将分别占到薄膜光伏市场的60%、20%和20%。

薄膜光伏工业产业的快速发展,带动了薄膜太阳能电池技术研发工作。当前,提高光电转换效率和降低生产成本是薄膜太阳能电池的两大目标。在非晶硅薄膜电池(a-Si)、碲化镉(CdTe)系薄膜电池、铜铟硒(CIS)系薄膜电池技术研发上已经取得了突破性的进展。非晶硅薄膜电池重点是研究解决电池的光致衰减和提高效率问题,经过努力,实验室稳定的光电转换效率已达15%;CdTe系薄膜电池的实验室效率已达到16.4%;CIS系薄膜电池实验室效率已达到19.2%,并且已建立了效率超过10%的中试规模的生产线。

可以看出,薄膜太阳能电池产业的发展,必将为包括TCO玻璃在内的整个薄膜光伏工业及相关产品创造更为巨大的发展空间。

参考文献

- [1] 王敏,蒙继龙.透明导电氧化物薄膜研究进展[J].表面技术,2003年,第1期.
- [2] 王殿元,王庆凯,彭丹等.硅太阳能电池光谱响应曲线测定研究性实验[J].物理实验,2007年,第9期.
- [3] AGC PV TCO sheet[R],www.AGC-Solar.com,2010
- [4] Pilkington TEC Glass[R],Pilkington,www.pilkington.com,2010
- [5] Solarbuzz® QUARTERLY[R].www.solarbuzz.June 2010.

作者简介

曹阳(Caoyang),男,1968年11月出生。中国建筑玻璃与工业玻璃协会镀膜专业委员会副主任委员、专家组成员。工作单位:秦皇岛耀华浮法玻璃有限公司,通讯地址:河北省秦皇岛市西港路50号,邮编:066013。

E-mail: yhcaoyang@yahoo.com.cn