

W 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的理论及实验研究*

王延峰¹⁾ 黄茜^{1)†} 宋庆功²⁾ 刘阳¹⁾ 魏长春¹⁾ 赵颖¹⁾ 张晓丹^{1)‡}

1) (南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 南开大学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(南开大学), 天津 300071)

2) (中国民航大学理学院, 天津 300300)

(2011年10月18日收到; 2011年12月4日收到修改稿)

本文从理论与实验两方面入手, 对高价态差金属 W 掺杂 ZnO (WZO) 薄膜材料的特性进行分析讨论. 采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法对 WZO 材料特性进行理论分析, 计算结果表明: W 以替位形式掺入 ZnO 六角纤锌矿晶格结构中, 由于 W—O 键的键长较长引起晶格常数增加, 产生晶格畸变; 掺杂后费米能级进入导带, 其附近的导电电子主要由 W 5d, O 2p 及 Zn 3d 电子轨道提供, 材料表现出 n 型半导体的特性; 同时能带简并效应使其光学带隙展宽. 为进一步验证该理论分析结果的适用性, 本文采用脉冲直流磁控溅射技术进行了本征 ZnO 及 WZO 薄膜的实验研究, 结果表明: W 掺入未改变 ZnO 的生长方式, 但引起薄膜的晶格常数增加, 电阻率由本征 ZnO 的 $1.35 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 减小到 $1.55 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 光学带隙由 3.27 eV 展宽到 3.48 eV. 制备的 WZO 薄膜在 400—1100 nm 的平均透过率大于 83%. 实验结果对理论计算结果进行了验证, 表明 WZO 薄膜作为透明导电薄膜的应用潜力.

关键词: WZO 薄膜, 第一性原理, 磁控溅射, 太阳能电池

PACS: 78.55.Et, 71.15.Mb, 81.15.Cd, 88.40.H-

1 引言

透明导电氧化物薄膜 (TCO) 因同时具有透明和导电的特性, 在太阳能电池、平板显示以及其他光电器件领域成为不可或缺的材料^[1-3]. 目前广泛使用的 TCO 材料包括 F 掺杂 SnO_2 (FTO) 和 Sn 掺杂 In_2O_3 (ITO)^[4]. 近年来 ZnO 以成本低、无毒、原材料丰富等特性, 受到人们的广泛关注, 成为研究的热点材料. 经掺杂之后制备的 ZnO 基透明导电薄膜无论在电阻率还是可见光区的透过率都可以与 ITO 薄膜相比拟^[5,6]. 此外, 在 H 等离子体中稳定的特性使得作为 Si 基薄膜太阳能电池前电极的掺杂 ZnO 备受青睐^[7]. 在 Si 基薄膜太阳能电池中目前广泛使用的 ZnO 基透明导电薄膜包括: Al 掺杂 ZnO (AZO)、B 掺杂 ZnO (BZO) 以及 Ga 掺

杂 ZnO (GZO)^[7,8]. 然而, 高效太阳能电池需要的低电阻率高光谱透过的 TCO 薄膜对传统的 TCO 薄膜提出了新的挑战, 激励着人们不断地探索新的材料^[9].

最近, 孟扬等^[10]发现在 In_2O_3 中引入高价态差的 Mo, W 等元素, 利用一个掺杂原子提供多个电子, 通过引入较少的掺杂原子减少电离杂质散射及晶格畸变的方式, 提高薄膜的迁移率, 实现了 In_2O_3 基 TCO 薄膜低电阻率、宽光谱透过的特性. 但是, 由于其主要成分 In 在地壳中的含量稀少以及在 H 等离子体中不稳定的特性, 限制了其在太阳能电池等领域的大规模应用^[11]. 受高价态差元素掺杂 In_2O_3 导电机理的启发, 已有研究者对高价态差元素掺杂 ZnO 进行了实验研究. Ngoma 等采用脉冲激光沉积法以 WO_3 掺杂 ZnO (1 wt.%) 为靶材制备了 WZO 薄膜, 研究了脉冲能量对薄膜的结

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2009AA050602)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CBA00706, 2011CBA00707)、国家自然科学基金 (批准号: 60976051)、中国 - 希腊国际合作项目 (批准号: 2009DFA62580)、教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-08-0295)、教育部重点实验室开放课题 (批准号: 2011KFKT06) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 65011981) 资助的课题.

† E-mail: carolinehq@gmail.com

‡ E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn

构、表面形貌及透过率的影响. 制备的 WZO 薄膜在 400—2500 nm 的平均透过率高于 87%, 使我们对制备宽光谱 ZnO 基透明导电薄膜看到了新的希望, 然而令人遗憾的是他在文中并未对薄膜的电学特性进行描述 [12].

基于此, 本文从理论与实验两方面入手, 对金属 W 掺杂引起的 ZnO 薄膜材料的结构、电学及光学特性进行综合分析. 采用已被广泛应用于 ZnO 基透明导电薄膜理论研究的基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理对 WZO 薄膜的结构、电学和光学特性进行了系统的研究 [13,14]. 同时采用脉冲直流磁控溅射技术进行了 WZO 薄膜的制备研究, 对理论计算结果进行了进一步验证.

2 模型构建与计算方法

为了便于对比 W 掺入对 ZnO 带来的影响, 本文分别对本征 ZnO 和 WZO 进行了理论计算. 理想的 ZnO 是六角纤锌矿结构, 空间群为 $P63mc$, 对称性为 C_{6v}^4 , 每个原胞有 4 个原子. 在 ZnO 晶体中, Zn^{2+} 位于相邻的四个 O^{2-} 的中心, 晶胞由氧的六角密堆积和锌的六角密堆积反向套构而成, 晶格常数 $a = 0.325$ nm, $c = 0.521$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 其中 $c/a = 1.602$, 较理想的六角密堆积结构的 1.633 稍小. 计算采用超晶胞模型, 使用的本征 ZnO 超晶胞模型为 $(2 \times 2 \times 2)$ 超晶胞, WZO 超晶胞模型为一个 W 原子替代一个 Zn 原子的掺杂比例为 6.25% 的 $(2 \times 2 \times 2)$ 超晶胞.

我们采用基于 DFT 的第一性原理方法, 用 CASTEP [15] 软件对本征 ZnO 及 WZO 进行计算和分析. 本文选用局域密度近似 (LDA) 方案进行计算, 其中交换-关联势采用了由 Ceperley 和 Alder 提出数值表述后又经 Perdew 和 Zunger 参数化的 CA-PZ 交换-关联势 [16,17]. 采用超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用势 [18]. 参与计算的价态电子如下: Zn 为 $3d^{10} 4s^2$; O 为 $2s^2 2p^4$; W 为 $5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$. 软件系统根据建立原胞包含的原子数目自行调节 k 点数目, 对本征 ZnO 和 WZO 分别为 $5 \times 5 \times 2$ 和 $4 \times 4 \times 2$, 平面波的截止能量都为 340 eV. 收敛精度如下: 每个原子的平均能量为 1.0×10^{-5} eV, 最大作用力为 0.3 eV/nm, 最大应力为 0.05 GPa, 原子最大位移为 1.0×10^{-4} nm. 利用 BFGS 算法进行几何结构优化, 在此基础上计算电学特性.

3 实验方法

采用脉冲直流磁控溅射技术, 以高纯氩气 (99.99%) 为工作气体, 在玻璃衬底上分别制备了本征 ZnO 和 WZO 薄膜. 溅射靶材分别选用纯度为 99.99% 的本征 ZnO 和 99.95% 的 WO_3 掺杂 ZnO (WO_3 : 1.5 wt.%) 陶瓷靶. 玻璃衬底首先在专用的清洗液中超声清洗 30 min, 再在去离子水中用超声清洗 30 min, 最后用高纯氮气吹干. 实验中衬底温度恒定为 $280^\circ C$, 本底真空为 5×10^{-5} Pa, 氩气流量为 55 mL/min, 溅射气压为 0.7 Pa, 衬底与靶面间距为 50 mm, 脉冲频率为 30 kHz, 溅射功率密度为 1 W/cm². ZnO 与 WZO 薄膜的制备工艺参数完全相同.

利用 Accent HL 5500 型霍尔测试系统对样品的电学特性参数进行测量. 薄膜的光学性能测试采用 Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计. 利用 Rigaku Dmax-2400 型 X 射线衍射仪 ($Cu K\alpha$, $\lambda = 0.15405$ nm) 对制备的薄膜进行结晶特性表征. 制备的薄膜样品的厚度由 Dektak 150 型台阶仪进行测量, 厚度约为 1200 nm.

4 结果与讨论

4.1 结构特性

由第一性原理计算的本征 ZnO 和 WZO 晶格常数如表 1 所示. 从表 1 可以看出就本征 ZnO 而言, 计算得到的晶格常数与实验值接近, 表明我们选择的计算方案合理, 计算结果可信. W^{6+} 的离子半径 (0.062 nm) 小于 Zn^{2+} 的离子半径 (0.074 nm), WZO 薄膜晶格常数本应减小, 但是无论是实验值还是计算值都显示 W 掺入之后薄膜的晶面间距增加. 张富春等 [19] 把 Al 掺杂 ZnO 之后引起的体积增大归因于晶格畸变和在结晶过程中产生的残余应力. 而我们的计算结果则表明: W 掺入之后形成的 W-O 键键长较长以及由此引起的 ZnO 晶格畸变导致 Zn-O 键键长变长是引起 WZO 薄膜晶格常数增大的主要原因.

表 1 ZnO 和 WZO 的晶格常数

晶格常数	ZnO			WZO		
	a /nm	c /nm	c/a	a /nm	c /nm	c/a
计算值	0.319	0.516	1.618	0.322	0.518	1.609
实验值	—	0.521	—	—	0.522	—

实验制备的本征 ZnO 与 WZO 薄膜的 XRD 衍射图如图 1 所示. 从图 1 中可以看出, W 的掺入并未改变 ZnO 的生长方式, 所制备的薄膜均为六角纤锌矿结构, 呈 (002) 晶面择优生长. 与本征 ZnO 相比, 在 XRD 衍射图中没有观察到单质 W 或者其氧化物的特征谱线, 表明掺入的 W 原子以替位的形式存在于 ZnO 中. 衍射峰强度的增强表明 W 的掺入有利于 ZnO 的结晶质量的改善. Fang 等在制备 Tb 掺杂 ZnO 时发现了类似的现象, 他们认为合适的 Tb 掺杂浓度可以促进 ZnO 薄膜的生长, 增大薄膜的晶粒尺寸, 改善薄膜的结晶质量 [20]. Ding 等在 Si 衬底上制备 Al 掺杂 ZnO 时也发现了类似的现象. 当掺杂比例为 1.14 wt.% 时制备的薄膜衍射峰最强, 然后随着掺杂比例的增加而降低 [21]. 我们的实验结果与文献 [20,21] 的实验结果一致. 由 Bragg 晶面间距和六角纤锌矿结构晶格常数公式计算的本征 ZnO 和 WZO 薄膜的晶格常数也一同列于表 1. 通过与第一性原理的计算值比较可以发现实验值与理论值的变化趋势一致, 证明了该计算方案的合理性, 为我们的理论计算提供了实验依据.

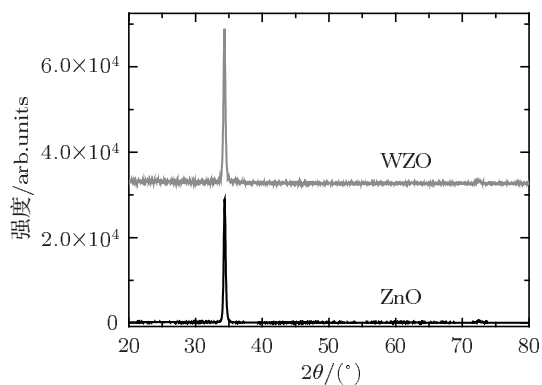


图 1 本征 ZnO 与 WZO 薄膜 XRD 衍射图

4.2 电学特性

图 2 给出了本征 ZnO 的能带结构和态密度的计算结果. 由图 2(a) 可以看出 ZnO 是直接带隙半导体, 带隙值为 0.81 eV [22]. 计算的结果明显小于实验值, 主要是由于局域密度近似和广义梯度近似都存在 E_g 计算值偏低的普遍问题. 对 ZnO 而言主要是计算中过高地估计了 Zn 3d 轨道的能量, 造成 Zn 3d 与 O 2p 轨道相互作用的增大, 结果使价带带宽增大, 带隙减小. 但是, 这并不影响对 ZnO 电子结构的理论分析, 尤其是对于 Γ 点处的能带结

构的分析 [23]. 从图 2(b) 可以看出, ZnO 的价带基本可以分为两个区域, 即 $-6.8 \sim -3.5$ eV 的下价带和 $-3.5 \sim 0$ eV 的上价带. 从分波态密度图中可以看出, ZnO 的上价带区主要是由 O 2p 电子轨道形成的; 而下价带区则主要是 Zn 3d 电子轨道贡献的, 导带部分主要来源于 Zn 4s 电子轨道.

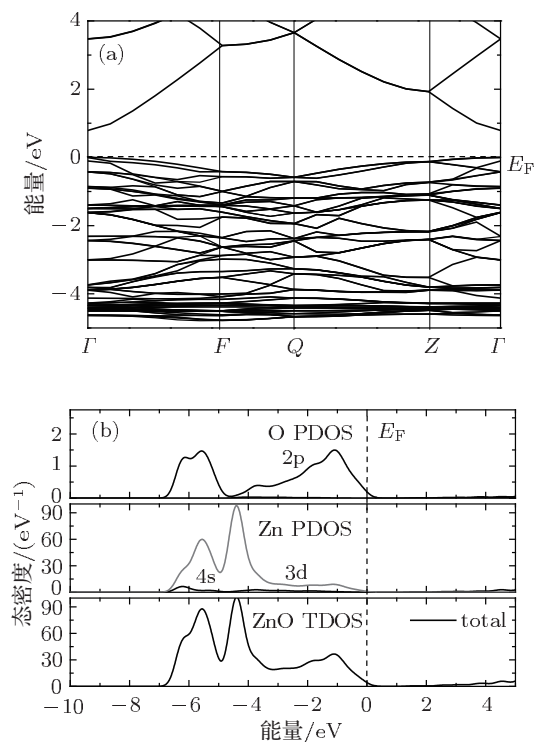


图 2 本征 ZnO 的能带结构和态密度图 (a) 能带结构; (b) 总态密度 (DOS) 及分波态密度 (PDOS)

与本征 ZnO 相比, W 掺入 ZnO 之后 WZO 薄膜的导带和价带均向低能方向移动约 2 eV, 费米能级进入导带, 光学带隙展宽, 材料表现出 n 型半导体的导电特性 (图 3(a)). 由图 3(b) 可以看出位于费米能级附近的导电电子主要由 W 5d, O 2p 及 Zn 3d 电子轨道提供. 掺杂之后 WZO 薄膜的价带主要由 Zn 3d、O 2p 及 W 5d 电子轨道构成, 导带则是由发生了强烈杂化的 W 5d, W 5p, O 2p 及 Zn 4s 电子轨道构成. 同时, 掺杂的 W 5d 和 O 2p 电子轨道在费米能级底部引入了一个浅的施主能级.

表 2 ZnO 和 WZO 的电学特性

薄膜种类	迁移率 μ / (cm ² /V·s)	载流子浓度 n / 10 ²⁰ cm ⁻³	电阻率 ρ / 10 ⁻³ Ω·cm
ZnO	14.7	0.31	13.5
WZO	23.8	1.7	1.55

由实验制备的本征 ZnO 与 WZO 薄膜的电

学特性如表 2 所示. 在我们的实验中制备的本征 ZnO 的电阻率较低 [21], 这是由于制备的 ZnO 薄膜中 O 空位或者 Zn 间隙的存在导致薄膜偏离理想化学计量比所致. W 掺入之后薄膜的电阻率迅速降低, 由本征 ZnO 的 $1.35 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 减小到 $1.55 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 载流子浓度和迁移率都较本征 ZnO 有所增加. 载流子浓度的增加归因于 W 以替位方式掺入之后提供的多余电子形成的载流子. 迁移率的增加则是由于 W 的掺入使得薄膜的结晶质量改善, 晶粒尺寸增加 (由 ZnO 的 22.84 nm 增加到 WZO 的 24.18 nm), 晶界散射减小所致 [21,24]. 由电阻率 (ρ) 与载流子浓度 (n) 和载流子迁移率 (μ) 的关系式

$$\rho = \frac{1}{nq\mu}, \quad (1)$$

可知载流子浓度的增加是电阻率减小的主要因素.

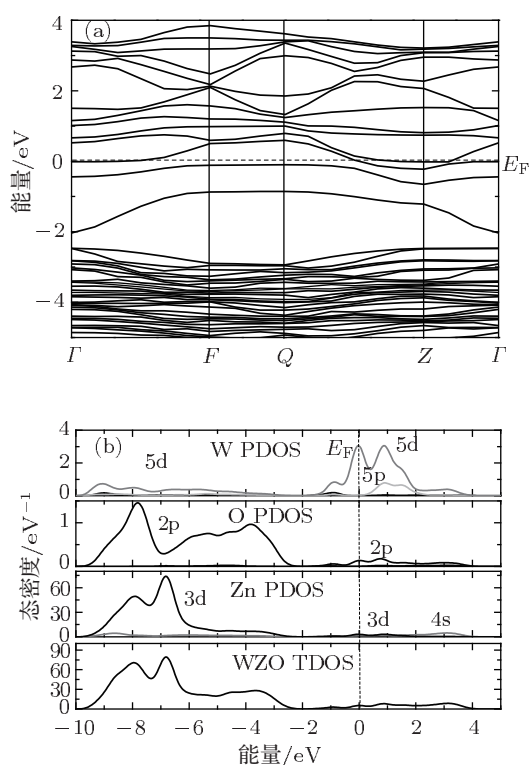


图 3 WZO 的能带结构和态密度图 (a) 能带结构; (b) 总态密度 (DOS) 及分波态密度 (PDOS)

4.3 光学特性

由电子能带结构决定的本征 ZnO 和 WZO 薄膜的透过率如图 4 所示. 从图 4 可以看出制备

的本征 ZnO 和 WZO 薄膜均具有较高的透过率, 在 400—1100 nm 的平均透过率大于 83%. 与本征 ZnO 相比 WZO 薄膜在近红外光区透过率的降低是由于薄膜中较高的载流子浓度对近红外光区的吸收较大所致 [25]. 在短波方面, 与本征 ZnO 相比 WZO 薄膜的吸收边明显蓝移. 经 Tauc 公式拟合之后可以得出所制备的 WZO 薄膜的光学带隙为 3.48 eV, 明显大于本征 ZnO 的 3.27 eV. 实验得到的光学带隙的展宽与上面理论计算的结果相一致. 带隙的展宽归因于掺入的 W 原子在费米能级附近引入的导电电子引起的 Burstein-Moss 效应 [26,27].

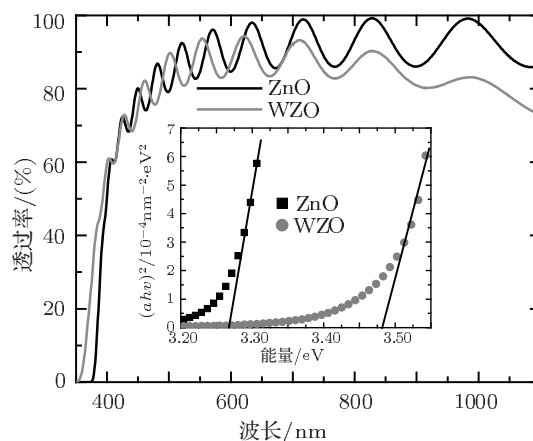


图 4 本征 ZnO 与 WZO 薄膜的透过谱及光学带隙

5 结论

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法与脉冲直流磁控溅射技术从理论与实验两个方面对 WZO 薄膜进行研究. 理论计算表明: W 以替位形式掺入 ZnO 六角纤锌矿晶格结构中, 不但引起晶格常数增加, 还导致费米能级向低能方向移动, 且在其附近引入由 W 5d, O 2p 及 Zn 3d 电子轨道提供的导电电子, 材料表现出 n 型半导体的特性; 同时能带简并效应使其光学带隙展宽. 实验的结果表明: W 掺入 ZnO 之后薄膜的晶格常数增加, 电阻率降低、光学带隙展宽. WZO 薄膜的电阻率由本征 ZnO 的 $13.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 减小到 $1.55 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 光学带隙由 3.27 eV 展宽到 3.48 eV. 实验结果对理论计算结果进行了验证, 表明 WZO 薄膜作为透明导电薄膜的应用潜力.

- [1] Granqvist C G, Hultaker A 2002 *Thin Solid Films* **411** 1
- [2] Lewis B G, Paine D C 2000 *MRS Bull.* **25** 22
- [3] Ginley D S, Bright C 2000 *MRS Bull.* **25** 15
- [4] Chopra K L, Major S, Pandya D K 1983 *Thin Solid Films* **102** 1
- [5] Granqvist C G 2007 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** 1529
- [6] Berginski M, Hüpkens J, Schlute M, Schöpe G, Stiebig H, Wuttig M 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 074903
- [7] Zhu H, Hüpkens J, Bunte E, Owen J, Huang S M 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 964
- [8] Sang B S, Kushiya K, Okumura D, Yamase O 2001 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **67** 237
- [9] Kim J Y, Lee K, Coates N E, Moses D, Nguey T, Dante M, Heeger A J 2007 *Science* **317** 222
- [10] Meng Y, Yang X, Chen H, Shen J, Jiang Y, Zhang Z, Hua Z 2001 *Thin Solid Films* **394** 218
- [11] Jung S M, Kim Y H, Kim S I, Yoo S I 2011 *Curr. Appl. Phys.* **11** S191
- [12] Ngoma B D, Mpahane T, Manyala N, Nemraoui O, Buttner U, Kana J B, Fasasi A Y, Maaza M, Beye A C 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 4153
- [13] Liu X C, Ji Y J, Zhao J Q, Liu L Q, Sun Z P, Dong H L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4925 (in Chinese) [刘小村, 季燕菊, 赵俊卿, 刘立强, 孙兆鹏, 董和磊 2010 物理学报 **59** 4925]
- [14] Liu J J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6446 (in Chinese) [刘建军 2010 物理学报 **59** 6446]
- [15] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [16] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [17] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [18] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [19] Zhang F C, Zhang Z Y, Zhang W H, Yan J F, Yun J N 2009 *Acta Optica Sinica* **29** 1025 (in Chinese) [张富春, 张志勇, 张威虎, 阎军峰, 俞江妮 2009 光学学报 **29** 1025]
- [20] Fang Z B, Tan Y S, Liu X Q, Yang Y H, Wang Y Y 2004 *Chin. Phys.* **13** 1330
- [21] Ding J J, Chen H X, Ma S Y 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 4304
- [22] Karazhanov S Z, Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvåg H, Grossner U, Svensson B G 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 043709
- [23] Xu Y N, Ching W Y 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4335
- [24] Ghosh S, Sarkar A, Chaudhuri S, Pal A K 1991 *Thin Solid Films* **205** 64
- [25] Selvan J A A, Delahoy A E, Guo S Y, Li Y M 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 3371
- [26] Burstein E 1954 *Phys. Rev.* **93** 632
- [27] Moss T S 1954 *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B* **67** 775

Theoretical and experimental investigation of W doped ZnO*

Wang Yan-Feng¹⁾ Huang Qian^{1)†} Song Qing-Gong²⁾ Liu Yang¹⁾
Wei Chang-Chun¹⁾ Zhao Ying¹⁾ Zhang Xiao-Dan^{1)‡}

1) (*Institute of Photo-electronic Thin Film Devices and Technology of Nankai University, Key Laboratory of Photo-Electronic Thin Film Devices and Technology of Tianjin, Key Laboratory of Opto-electronic Information Science and Technology, Ministry of Education, Tianjin 300071, China*)

2) (*College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China*)

(Received 18 October 2011; revised manuscript received 4 December 2011)

Abstract

The properties of high valence difference W doped ZnO films (WZO) are investigated by means of plane wave pseudo-potential method based on the density-functional theory (DFT) and pulsed DC magnetron sputtering technique. The theoretical result shows after incorporation of W the Fermi level enters into the conduction band, showing that a typical n-type metallic characteristic and the optical band gap E_g^* increase significantly. The carriers originate from the orbits of W 5d, O 2p and Zn 3d. Moreover, the increase of the lattice constant is due to the longer bond length of W-O and lattice distortion. The experimental results demonstrate that the deposited WZO film grows preferentially in the (002) crystallographic direction but the lattice constant increases. The resistivity decreases from $1.35 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ to $1.55 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ and the optical bandgap extends from 3.27 eV to 3.48 eV compared with those of ZnO. The average transmittance is over 83 % in a wavelength range from 400 to 1100 nm. The experimental results are in good agreement with the theoretical results, showing that the WZO thin film has a great potential application as transparent conductive oxide.

Keywords: WZO film, first principles, magnetron sputtering, solar cell

PACS: 78.55.Et, 71.15.Mb, 81.15.Cd, 88.40.H–

* Project supported by the High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA050602), the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CBA00706, 2011CBA00707), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60976051), the International Cooperation Project between China-Greece Government (Grant No. 2009DFA62580), the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-08-0295), the Ministry of Education Key Laboratory of Topics (Grant No. 2011KFKT06) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 65011981).

† E-mail: carolinehq@gmail.com

‡ E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn