

# 衬底温度对反应磁控溅射 W 掺杂 ZnO 薄膜的微观结构及光电性能的影响\*

张翅 陈新亮<sup>†</sup> 王斐 闫聪博 黄茜 赵颖 张晓丹 耿新华

(南开大学, 光电子薄膜器件与技术研究所, 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, 天津 300071)

(2012 年 5 月 24 日收到; 2012 年 7 月 3 日收到修改稿)

采用直流脉冲反应磁控溅射方法生长 W 掺杂 ZnO (WZO) 透明导电氧化物薄膜并研究了衬底温度对薄膜微观结构、组分、表面形貌以及光电性能的影响. 实验结果表明, WZO 薄膜具有良好的 (002) 晶面择优取向, 且适当的衬底温度是制备优质 WZO 薄膜的关键因素. 随着衬底温度升高, 薄膜表面粗糙度先增大后减小; 衬底温度较高时, 薄膜的结构致密, 结晶质量好, 电子迁移率高. 当衬底温度为 325 °C 时, WZO 薄膜获得最低电阻率  $9.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , 方块电阻为  $56.24 \Omega/\square$ , 迁移率为  $11.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 其在可见光及近红外区域 (400—1500 nm) 范围的平均透过率达到 85.7%.

**关键词:** 反应磁控溅射, ZnO 薄膜, W 掺杂, 衬底温度

**PACS:** 81.05.Dz, 81.15.Cd, 68.55.-a

## 1 引言

ZnO 透明导电氧化物薄膜 (ZnO-TCO) 是一种 II-VI 族、直接宽带隙半导体材料, 其晶体结构呈现六方纤锌矿结构. 同传统的  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{SnO}_2$  透明导电薄膜相比, ZnO 基透明导电薄膜具有廉价、无毒、材料丰富、容易刻蚀以及耐 H 等离子体轰击等优点<sup>[1,2]</sup>, 因此, 逐渐成为硅基薄膜太阳能电池透明电极的重要选择之一<sup>[3]</sup>. 目前, 制备 ZnO 薄膜通常采用 B, Al, Ga 等元素掺杂来提高薄膜的导电性能.  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  均呈正三价, 一个掺杂离子进入 ZnO 晶格中替代  $\text{Zn}^{2+}$ , 能够提供一个多余的电子, 用以提高薄膜的导电性能. 但是该类薄膜在长波区 (800—1100 nm) 的透过性能因较强的自由载流子吸收而有明显的下降趋势. 为此, 一些研

究者提出高价态差元素掺杂的手段, 使得一个杂质原子可以提供多个电子, 降低掺杂水平, 从而有效减小电子与掺杂原子之间的散射概率<sup>[4]</sup>, 提高薄膜的迁移率; 不降低材料电学性能的前提下适当降低载流子浓度, 提高薄膜在近红外区的光学透过率. 关于高价态差掺杂 TCO 薄膜的研究主要有 Mo 掺杂  $\text{In}_2\text{O}_3$ -TCO 薄膜 (IMO)<sup>[5-8]</sup>, W 掺杂  $\text{In}_2\text{O}_3$ -TCO 薄膜 (IWO)<sup>[9-11]</sup>, 以及 Mo 掺杂 ZnO-TCO 薄膜 (MZO)<sup>[12-15]</sup>, 并且取得了一定的研究成果. 然而, 对于 W 掺杂 ZnO-TCO 薄膜 (WZO)<sup>[16-21]</sup> 研究相对较少.

本文采用高价态差 W 掺杂 ZnO, 一个  $\text{W}^{6+}$  替代晶格中的  $\text{Zn}^{2+}$  可以提供 4 个多余的电子, 以实现不影响电学性能的前提下降低薄膜的掺杂水平, 提高薄膜长波区透过率. 同时,  $\text{W}^{6+}$  的半径 (0.062 nm) 与  $\text{Zn}^{2+}$  (0.074 nm) 的近似, 也为  $\text{W}^{6+}$

\* 国家重点基础研究计划 (批准号: 2011CBA00705, 2011CBA00706, 2011CBA00707)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2009A A050602)、科技部国际合作项目 (批准号: 2009DFA62580)、天津市应用基础及前沿技术研究计划 (批准号: 09JCYBJC06900) 和中央高校基本科研业务费专项资金项目 (批准号: 65010341) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: cxlrzhou@163.com

替代  $Zn^{2+}$  提供了可能性.

薄膜的生长及其光电性能强烈地依赖于薄膜沉积技术及生长工艺. 目前针对磁控溅射技术制备 WZO 薄膜多采用陶瓷靶, 也有采用金属镶嵌混合靶. 为了降低成本, 本文采用  $Zn/WO_3$  合金靶制备 WZO 薄膜, 此类研究在国际上尚未见详细报道. 本论文详细研究了衬底温度对 WZO 薄膜微观结构、表面形貌以及光电性能等方面的影响.

## 2 实验方法

实验采用 JGP-320 型反应磁控溅射系统生长 WZO 薄膜, 靶材采用高纯度 (纯度: 99.99%)  $Zn/WO_3$  合金靶 (掺杂剂  $WO_3$  质量百分比为 1.0%), 衬底为普通浮法玻璃. 镀膜前将玻璃放入半导体清洗液加热 1 h 并对其进行超声清洗, 然后用去离子水冲洗, 最后用高纯氮气吹干. 实验以高纯氩气 (纯度: 99.99%) 作为溅射气体, 氧气 (纯度: 99.99%) 为反应气体, 本底真空优于  $3 \times 10^{-4}$  Pa, 衬底与靶面间的距离保持为 45 mm, 溅射功率为 300 W, 溅射气压为 0.57 Pa. 采用 S49-33M/MT 型流量计, 分别控制 Ar 和  $O_2$  流量, 实验中维持恒定 Ar 流量 55 sccm ( $1 \text{ sccm} = 1 \text{ mL/min}$ ) 和恒定  $O_2$  流量 11.5 sccm. 维持其他镀膜实验参数不变, 研究衬底温度 ( $200^\circ\text{C}$ — $350^\circ\text{C}$ ) 对薄膜性能的影响.

分别采用 Dektak 150 型台阶仪测量薄膜厚度, Accent HL5500 型霍尔测试系统测量并计算薄膜的方块电阻、载流子浓度和迁移率等, Cary 5000

型紫外-可见-近红外分光光度计表征薄膜的光学透过率, D-max/2500 型 X 光衍射仪分析薄膜的结晶性能, S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 SPA-400 型原子力显微镜 (AFM) 分析薄膜的表面形貌.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 结构特性

图 1 是不同衬底温度下制备的 WZO 薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 图谱 (图 1(b) 为 (a) 的放大). 从图中可以看出, 所有样品中 ZnO 的 (002) 衍射峰最强, 说明 WZO 薄膜是具有六方纤锌矿结构的多晶薄膜, 且沿  $c$  轴垂直于衬底择优生长. 由图 1(b) 可知, 在  $200^\circ\text{C}$  条件下制备的薄膜出现 (002) 衍射峰的增强峰 (004) 峰, 同时探测到另外两个衍射峰分别位于  $36.16^\circ$  和  $69.02^\circ$ . 查询 XRD 标准比对卡, 这两个峰对应于单质 Zn 的 (002) 峰和  $ZnWO_4$  的 (-123) 峰. 衬底温度为  $250^\circ\text{C}$  时, 仍然存在 Zn 的 (002) 峰, 但此时的衍射峰强度减小. 当衬底温度提高到  $300^\circ\text{C}$  时, Zn 的 (002) 峰位消失, 取而代之的是 ZnO 的 (101) 峰 ( $35.78^\circ$ ). 而此时  $ZnWO_4$  的 (-123) 峰仍然存在, 但衍射峰位置有所偏移 ( $68.82^\circ$ ), 直到衬底温度升高到  $325^\circ\text{C}$  时, 该峰才消失. 可以确定在较高衬底温度 ( $325^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ) 下制备的薄膜均呈 ZnO 相, 并在  $325^\circ\text{C}$  时 (002) 峰强度达到最大值.

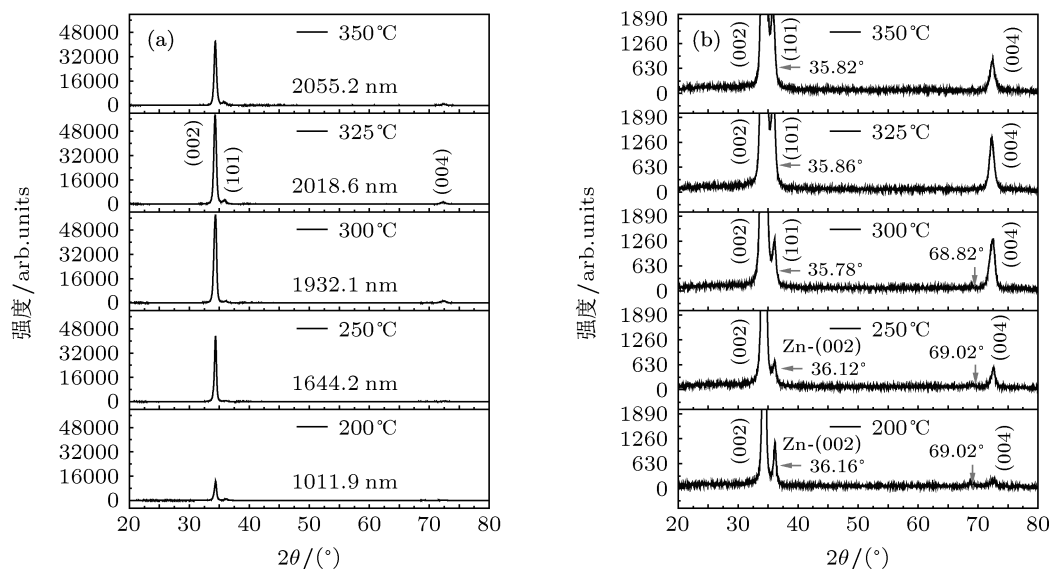


图 1 不同衬底温度的 WZO 薄膜 XRD 图谱 (a) 及其放大图 (b)

衬底温度较低时 (200 °C, 250 °C), 衬底表面的溅射粒子反应活性不够, Zn 与 O 不能够充分反应, 因而薄膜存在一定量的 Zn 单质. 而  $\text{ZnWO}_4$  的存在则可能是在溅射过程中由 ZnO 与  $\text{WO}_3$  反应生成的. 衬底温度较高时 (325 °C, 350 °C), 没有 Zn 单质、W 以及 Zn, W 化合物存在, 表明此时薄膜生长过程中 Zn 与 O 能够充分反应生成 ZnO, 并且 W 以替位形式进入到 ZnO 晶格结构中. 可以看出, 合适的衬底温度能够有效提高溅射出来粒子在衬底表面的反应活性, 从而有利于提高薄膜的结晶质量.

图 2 为不同衬底温度下 WZO 薄膜的 SEM 图像

随着衬底温度的升高, 薄膜表面颗粒呈先增大后减小的趋势. 200 °C 时, 薄膜表面呈现的“类金字塔”结构, 与采用 MOCVD/LPCVD 方法制备 ZnO 薄膜的表面形貌接近<sup>[22,23]</sup>, 且晶粒尺寸较小. 250 °C 时, 薄膜表面颗粒呈石块状, 薄膜结构较为疏松; 300 °C 时, 由 XRD 测试分析结果得知, WZO 薄膜为六方纤锌矿多晶结构, 沿 (002) 晶面择优生长, 即 ZnO 晶粒沿 *c* 轴方向垂直于衬底呈柱状生长, 对应于图 2(c) 的柱状结构; 当衬底温度继续升高, 薄膜表面颗粒由石块状 (300 °C) 转换为球状 (325 °C, 350 °C), 薄膜表面结构变得致密.

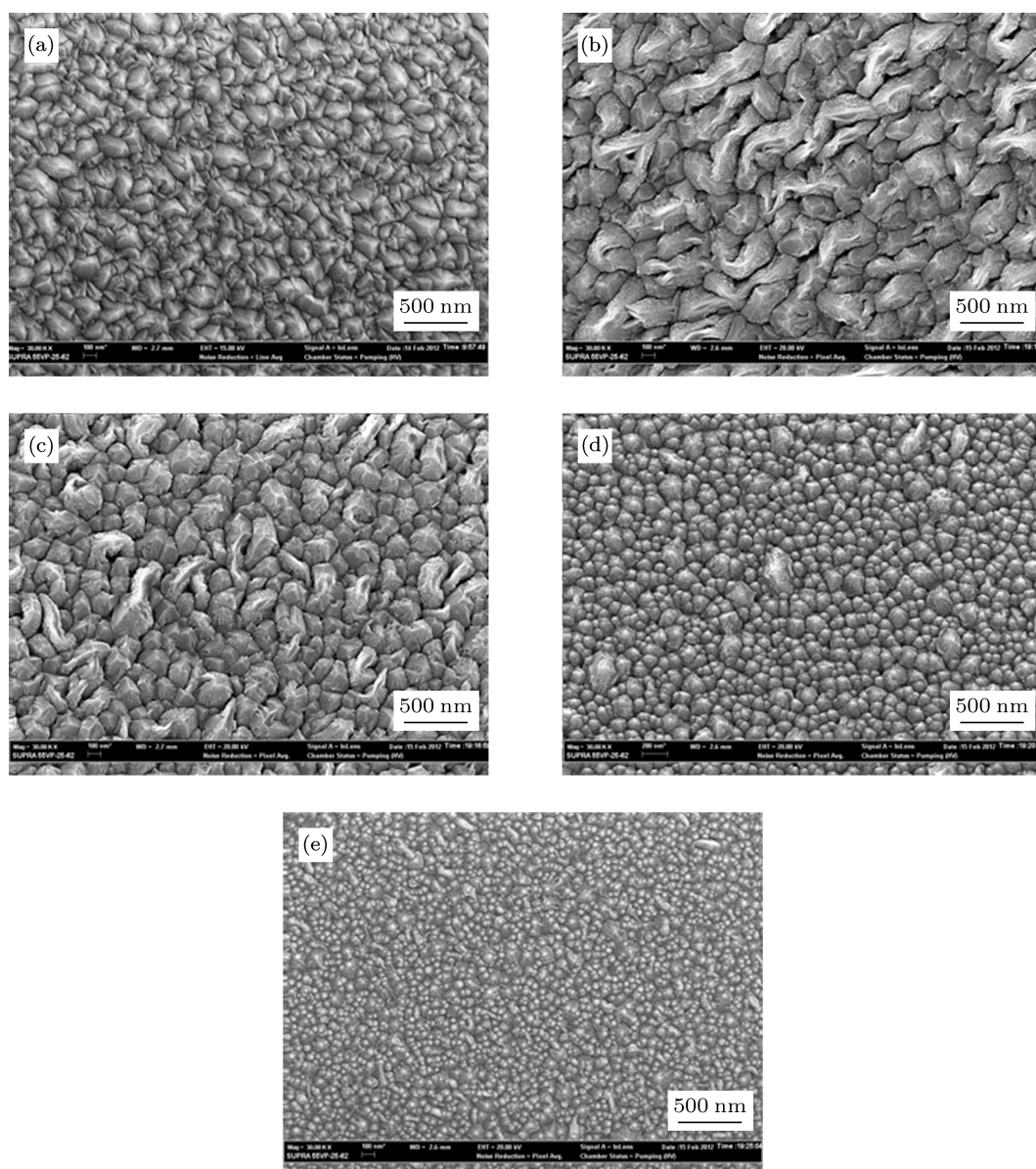


图 2 不同衬底温度下 WZO 薄膜的 SEM 图像 (a) 200 °C; (b) 250 °C; (c) 300 °C; (d) 325 °C; (e) 350 °C

图 3 为不同衬底温度下 WZO 薄膜的 AFM 图像以及表面均方根粗糙度, 与 SEM 图保持较好的一致性. 由图可知, 薄膜表面均方根粗糙度随着衬底温度的升高先增大后降低. 250 °C 时, 薄膜表面均方根粗糙度达到最大值  $\sim 37.60$  nm, 对应 SEM 图, 薄膜结构较松散. 当衬底温度达到 350 °C 时, 薄膜表面均方根粗糙度降到最低 11.07 nm, 较为平整.

衬底温度直接影响溅射粒子在衬底上获得的能量大小, 从而决定粒子在衬底表面的扩散能力, 最终影响薄膜的表面形貌 [24]. 衬底温度较低 (200 °C), 溅射粒子的能量较低, 无法在衬底上移动到能量最低的晶格位置上, 薄膜的缺陷较多, (002) 衍射峰相对较弱 [25]. 当衬底温度升高至 250 °C 时, 衬底表面原子获得一定的能量, 相邻颗粒相互融合在一起, 成为不规则块状, 且表面变得粗糙 [26] (见图 3(b)). 当衬底温度升高到 300 °C—350 °C 时, 衬底表面的原子或分子能够获得足够的扩散能量, 较为有序的占据晶格位置, 从而提高薄膜的结晶质量, 薄膜表面结构逐渐变得致密. 此外, 相同时间沉积的薄膜, 其厚度 (见图 1(a)) 随衬底温度升高由 2055.2 nm (200 °C) 逐渐减小到 1011.9 nm (350 °C). 这是由于衬底温度升高促进薄膜结构致密造成的.

### 3.2 电学特性

图 4 给出了 WZO 膜电阻率、载流子浓度和迁移率与衬底温度的关系. 薄膜的电阻率随衬底温度升高先减小再增大, 325 °C 时电阻率达到最低  $\sim 9.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , 方块电阻  $\sim 56.24 \Omega/\square$ ; 衬底温度高于 325 °C 载流子浓度才明显减小, 而迁移率是随着衬底温度升高由最小值  $\sim 8.34 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  增大到  $\sim 18.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

衬底温度较低条件下制备 WZO 薄膜, 氧化不充分, 沉积的 WZO 薄膜中金属粒子含量大于理想化学计量比, 薄膜中可以自由移动的电子较多, 载流子浓度较高. 衬底温度增大能够促进更多金属原子与 O 原子结合生成金属氧化物, 降低薄膜中自由电子, 另外, 过剩的 O 原子进入 WZO 薄膜中, 使掺杂的 W 原子形成 W 的氧化物而不再为 WZO 薄膜提供电子, 因此在较高衬底温度 (350 °C) 下, WZO 薄膜的载流子浓度降到最低  $\sim 2.18 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . 衬底温度较高时的表面形貌 (图 2(d), (e)) 对应于改进后的 Thornton 模型区域  $T$ , 由于高温下薄膜缺陷密度减少, 薄膜结晶质量提高, 同时高温氧气氛围中存在退火现象, 薄膜的物理及化学结构稳定性均有所提高, 载流子迁移率也随之增大 [27].

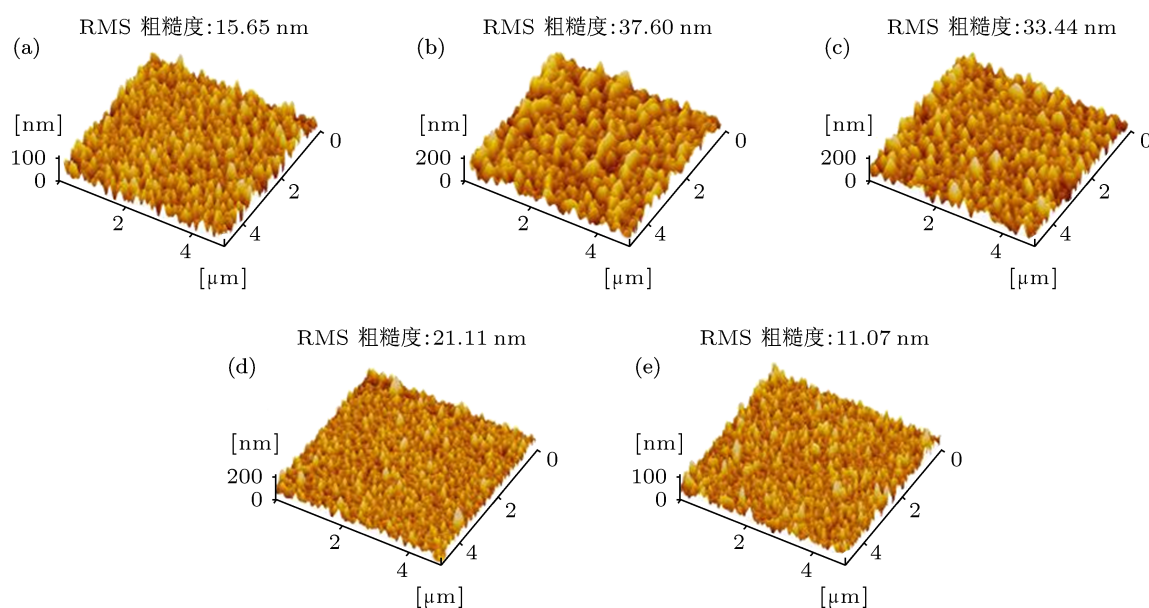
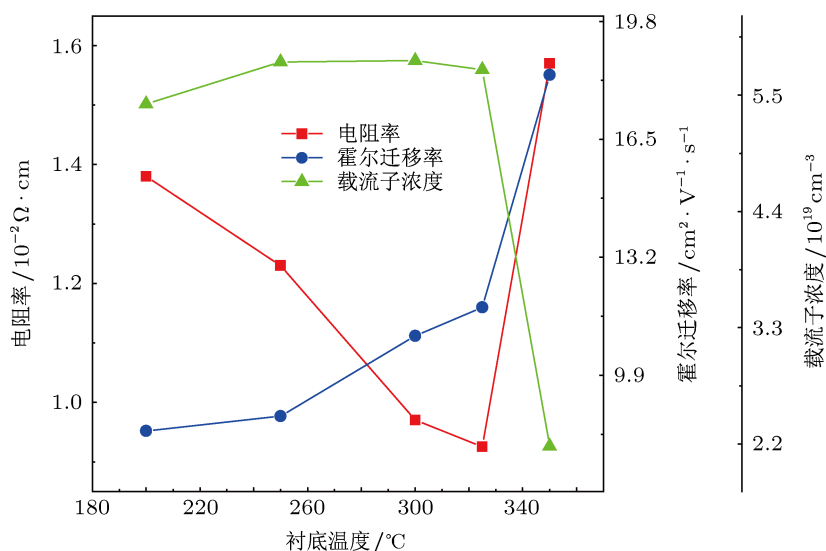


图 3 不同衬底温度下的 WZO 薄膜 AFM 图像 (a) 200 °C; (b) 250 °C; (c) 300 °C; (d) 325 °C; (e) 350 °C

图4 WZO薄膜电阻率 $\rho$ 、载流子浓度 $n$ 和霍尔迁移率 $\mu$ 与衬底温度的关系曲线

W元素在化合物中可能存在的价态形式有+2, +3, +4, +5, +6, 其中以+6最为常见. 制备W掺杂ZnO薄膜, 是希望 $\text{W}^{6+}$ 以替位形式进入晶格结构来提高薄膜的电学性能. 而本实验中获得的薄膜电阻率为 $9.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 处于相对较高值, 分析原因: 一方面可能靶材掺杂量较低, 薄膜中载流子浓度受限制; 另一方面可能是在较高衬底温度下, 金属粒子能够充分氧化, 过剩的O原子进入WZO薄膜中, 使掺杂的W原子形成W的氧化物( $\text{WO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ )而不再为WZO薄膜提供电子. 这都会降低薄膜中的载流子浓度, 也会在一定程度上限制载流子迁移率. 要进一步改善薄膜电学性能, 首先是适当提高靶材掺杂量, 其次则要选择合适的工艺参数, 以抑制不必要的化学反应.

### 3.3 光学特性

图5是不同衬底温度下WZO薄膜的透过率与波长的关系曲线. 随着衬底温度增加, WZO薄膜在可见光及近红外区域透过率均有所提高. 尤其是当衬底温度由300 °C提高到325, 350 °C时, 薄膜短波透过明显提升. 衬底温度超过300 °C, 薄膜在400—1500 nm范围内平均透过率大于85%.

衬底温度较低时, 薄膜氧化不充分, 样品中存在大量的Zn, W金属原子和不稳定的亚氧化物, 而这些金属态原子和亚氧化物对入射电磁波有较强的吸收和反射<sup>[28]</sup>, 导致WZO薄膜的可见光透过率较差. 衬底温度升高后, 氧化反应充分, 生成透

明的金属氧化物, 减少了部分金属态Zn或低氧化态Zn, W化合物的存在, 从而提高了薄膜可见光透过率<sup>[24]</sup>. 这是由于较高衬底温度可以提高溅射粒子的反应活性, 促进ZnO晶格形成, 也为W的替位掺杂提供良好的条件, 更多的W原子进入ZnO晶格中, 从而大大减少了W氧化物的含量, 薄膜可见光透过率明显提高.

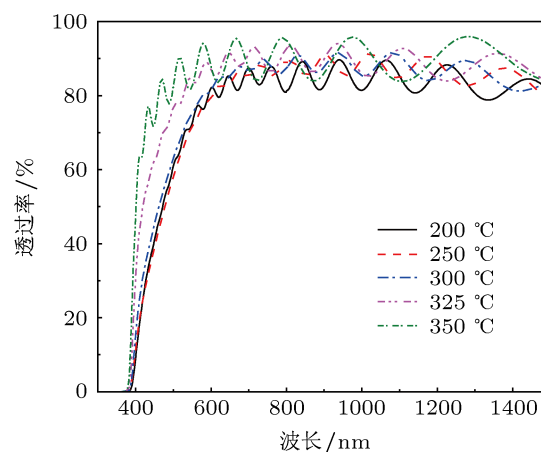


图5 不同衬底温度下WZO薄膜透过率与波长的关系曲线

## 4 结论

借助Zn/ $\text{WO}_3$ 合金靶(含 $\text{WO}_3$ 掺杂剂质量百分比为1.0%), 采用直流脉冲反应磁控溅射生长获得了高价态W掺杂ZnO-TCO薄膜. 适当的衬底温度是获得具有优良性能WZO薄膜的关键. 随着衬底温度升高, 薄膜表面粗糙度先增大后

减小, 衬底温度较高时, 薄膜的结构致密, 结晶质量好, 迁移率高. 当衬底温度为 325 °C 时, 获得的 WZO 薄膜最低电阻率达  $9.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , 迁移率为  $11.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 可见光及近红外区域

(400—1500 nm) 范围平均透过率达到 85.7%. 生长的 WZO 薄膜光谱范围较宽且透过率高, 有望在薄膜叠层太阳能电池的应用方面具有良好的效果.

- [1] Kim H, Horwitz J S, Kim W H, Mäkinen A J, Kafafi Z H, Chrisey D B 2002 *Thin Solid Films* **420–421** 539
- [2] Ellmer K 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 3097
- [3] Meier J, Spitznagel J, Kroll U, Bucher C, Fay S, Moriarty T, Shah A 2004 *Thin Solid Films* **451452** 518
- [4] Gordon R G 2000 *MRS Bull.* **25** 52
- [5] Meng Y, Yang X L, Chen H X, Shen J, Jiang Y M, Zhang Z J, Hua Z Y 2001 *Thin Solid Films* **394** 218
- [6] Calnan S, Tiwari A N 2010 *Thin Solid Films* **518** 1839
- [7] Parthiban S, Elangovan E, Ramamurthi K, Martins R, Fortunato E 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 406
- [8] Yamada N, Tatejima T, Ishizaki H, Nakada T 2006 *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 1179
- [9] Gupta R K, Ghosh K, Mishra S R, Kahol P K 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 1661
- [10] Newhouse P F, Park C H, Keszlner D A, Tate J, Nyholm P S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 112108
- [11] Ren S R 2010 *M. S. Dissertation* (Tianjin: Hebei University of Technology) (in Chinese) [任世荣 2010 硕士学位论文 (天津: 河北工业大学)]
- [12] Xiu X W, Cao Y P, Pang Z Y, Han S H 2009 *J. Mater. Sci. Technol.* **25** 785
- [13] Lin Y C, Wang B L, Yen W T, Ha C T, Peng C 2010 *Thin Solid Films* **518** 4928
- [14] Lin Y C, Wang B L, Yen W T, Shen C H 2011 *Thin Solid Films* **519** 5571
- [15] Kuo C C, Liu C C, He S C, Chang J T, He J L 2011 *Vacuum* **85** 961
- [16] Ngom 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
- [17] Ngom B D, Sakho O, Manyala N, Kana J B, Mlungisi N, Guerbous L, Fasasi A Y, Maaza M, Beye A C 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 7314
- [18] Ngom B D, Chaker M, Manyala N, Lo B, Maaza M, Beye A C 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 6226
- [19] Zhang H F, Liu H F, Lei C X, Yuan C K, Zhou A P 2010 *Vacuum* **85** 184
- [20] Zhang H F, Yang S G, Liu H F, Yuan C K 2011 *Journal of Semiconductors* **32** 31
- [21] Wu C G 2010 *M. S. Dissertation* (Shanghai: Fudan University) (in Chinese) [吴臣国 2010 硕士学位论文 (上海: 复旦大学)]
- [22] Chen X L, Geng X H, Xue J M, Zhang D K, Hou G F, Zhao Y 2006 *J. Cryst. Growth* **296** 43
- [23] Meier J, Spitznagel J, Fay S, Bucher C, Graf U, Kroll U, Dubail S, Shah A 2002 *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* New Orleans, USA, 2002 p1118
- [24] Li L N 2010 *Ph. D. Dissertation* (Tianjin: Nankai University) (in Chinese) [李林娜 2010 博士学位论文 (天津: 南开大学)]
- [25] Kim K K, Song J H, Jung H J, Choi W K, Park S J, Song J H 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 3573
- [26] Wang J Z, Li M C, Sallet V, Rego A, Martins R, Fortunato E 2011 *Infrared and Laser Engineering* **40** 1490 (in Chinese) [王金忠, 李美成, Sallet V, Rego A, Martins R, Fortunato E 2011 红外与激光工程 **40** 1490]
- [27] Kluth O, Schope G, Hupkes J, Agashe C, Müller J, Rech B 2003 *Thin Solid Films* **442** 80
- [28] Meng Y 2001 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Fudan University) (in Chinese) [孟杨 2001 博士学位论文 (上海: 复旦大学)]

# Temperature-dependant growth and properties of W-doped ZnO thin films deposited by reactive magnetron sputtering\*

Zhang Chi Chen Xin-Liang<sup>†</sup> Wang Fei Yan Cong-Bo Huang Qian Zhao Ying  
Zhang Xiao-Dan Geng Xin-Hua

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

(Received 24 May 2012; revised manuscript received 3 July 2012)

## Abstract

W-doped ZnO (WZO) thin films for thin film solar cells have been deposited by pulsed direct-current reactive magnetron sputtering. The microstructures, surface morphologies, optical and electrical properties of WZO thin films are investigated at different substrate temperatures. The experimental results indicate that a proper substrate temperature is the key factor for fabricating high-quality WZO thin films. The surface roughness of WZO thin films increases firstly from 15.65 nm to 37.60 nm, and then decreases from 37.60 nm to 11.07 nm with the increase of substrate temperature. Higher Hall mobility deposited at the higher temperatures is attributed to the compact structure and good crystallization quality. The WZO thin film prepared at the temperature of 325 °C presents excellent optical and electrical properties with an average transmittance of 85.7% in the wavelength range from 400 nm to 1500 nm, a low resistivity of  $9.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , a sheet resistance of 56.24  $\Omega/\text{sq}$  and a high Hall mobility of  $11.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Keywords:** reactive magnetron sputtering, ZnO thin films, W-doping, substrate temperature

**PACS:** 81.05.Dz, 81.15.Cd, 68.55.-a

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CBA00705, 2011CBA00706, 2011CBA00707), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA050602), International Cooperation Project between China-Greece Government (Grant No. 2009DFA62580), Tianjin Applied Basic Research Project and Cutting-edge Technology Research Plan, China (Grant No. 09JCYBJC06900), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 65010341).

<sup>†</sup> E-mail: cxlrzhou@163.com