

室温制备低电阻率高透过率 H, W 共掺杂 ZnO 薄膜*

王延峰 张晓丹[†] 黄茜 刘阳 魏长春 赵颖

(天津市南开区南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300071)

(2012年7月12日收到; 2012年8月8日收到修改稿)

采用脉冲直流磁控溅射法, 以 $\text{WO}_3\text{:ZnO}$ 陶瓷靶为溅射靶材, 通过在溅射气氛中引入 H_2 的方式, 在室温条件下制备了低电阻率、高可见和近红外光区透过率的 H, W 共掺杂 ZnO (HWZO) 薄膜. 系统地研究了 H_2 流量对所制备的 HWZO 薄膜的结构、组分、元素价态、光电特性的影响. 结果表明: 掺入的 H 可促进 Zn 的氧化, 改善薄膜的结晶质量, 提高薄膜透过率. H 引入之后薄膜的载流子浓度增加, 电阻率降低. 在 H_2 流量为 6 mL/min 时制备的 HWZO 薄膜性能最优, 电阻率为 $7.71 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{m}$, 光学带隙为 3.58 eV, 400—1100 nm 的平均透过率为 82.4%.

关键词: HWZO 薄膜, 磁控溅射, 太阳能电池

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

DOI: 10.7498/aps.62.017803

1 引言

近年来随着多结叠层薄膜太阳能电池的出现, 电池的转换效率显著改善^[1,2]. 其工作原理为: 利用吸收层带隙的不同实现对入射的不同波段太阳光进行吸收, 以便达到对入射的太阳光充分利用的目的^[3,4]. 因此, 作为太阳能电池窗口层的透明导电薄膜 (TCO) 需对太阳能电池可利用的光具有高的透过率. 传统使用的 Al 掺杂 ZnO (AZO) 薄膜虽然在可见光区有较高的透过率, 但由于高载流子浓度导致的自由载流子吸收, 使其在近红外光区的透过率显著降低^[5,6]. 如何在牺牲薄膜电学特性的情况下改善其在可见及近红外光区的透过率成为重点关注的问题. Agashe 等^[7] 通过减少靶材掺杂量的方式提高了 AZO 薄膜在近红外光区的透过率. 另外, 孟扬等^[8] 通过实验发现, 在掺杂体系中通过引入高价态差的元素, 利用一个掺杂原子提供多个电子的方式, 不但可以减少由掺杂导致的晶格畸变, 还可以减少电离杂质散射, 提高制备的薄膜的迁移率, 改善薄膜在长波区域的透过率. 我们已通过理论和实验对高价态差元素 W 掺杂 ZnO (WZO) 进行了研究, 表

明了实验的可行性^[9]. 然而, 由于现在制备的 TCO 薄膜普遍都需要较高的沉积温度, 不仅增加了制备成本, 还限制了其在柔性衬底上的应用^[10,11]. 所以, 低温甚至室温的条件下制备适合叠层太阳能电池应用的 TCO 薄膜具有很重要的研究意义.

近年来, 已有研究者采用磁控溅射技术进行了室温制备 AZO 薄膜的研究. 例如: Oh 等^[12] 采用射频磁控溅射技术, 以 Al 和 ZnO 共溅射的方法制备了电阻率 $6 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{m}$, 可见光区透过率约 90% 的 AZO 薄膜; Lee 等^[13] 采用射频磁控溅射技术, 使用 2 wt.% AZO 陶瓷靶制备了电阻率 $9.7 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{m}$, 透过率约 90% 的 AZO 薄膜; Oliveira 等^[14] 采用直流磁控溅射技术, 使用 Y_2O_3 , Al_2O_3 共掺杂 ZnO (AZOY) 靶材制备了电阻率 $3.3 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{m}$, 550 nm 透过率约 85% 的 AZOY 薄膜; Wang 等^[15] 采用直流反应磁控溅射技术, 使用 Zn, Al 合金靶制备了电阻率 $4.11 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{m}$, 可见光区透过率约 90% 的 AZO 薄膜. 从以上的研究结果可以看出, 虽然制备的 AZO 薄膜光学特性较优, 但是电学特性仍有待改善.

最近, 人们发现在 ZnO 薄膜的制备过程中 H 的

* 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)、教育部新世纪人才项目 (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专项资金 (批准号: 65011981) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn

引入不但可以改善薄膜的光电特性^[16-19],还可以在较低的衬底温度下制备出光电特性优异的 ZnO 基 TCO 薄膜^[20]. 为了在室温条件下制备出满足叠层太阳能电池所需的低电阻率、高可见 - 近红外光区透过率的 TCO 薄膜, 本文通过在 Ar 气氛中引入 H₂ 的方法, 在室温条件下制备了低电阻率、高透过率的 H, W 共掺杂 ZnO (HWZO) 薄膜, 系统地研究了 H₂ 流量对 HWZO 薄膜的结构、组分、元素的价态和光电特性的影响.

2 实验

采用脉冲直流磁控溅射技术, 以高纯 Ar 和 H₂ 为工作气体, 在玻璃衬底上制备了 HWZO 薄膜. 溅射靶材选用纯度为 99.95% 的 WO₃ 掺杂 ZnO (WO₃: 1.5 wt.%) 陶瓷靶. 玻璃衬底首先在专用的清洗液中用超声清洗 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. 实验中本底真空为 5×10^{-5} Pa, 溅射气压为 0.65 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. Ar 和 H₂ 总流量保持 55 mL/min 不变, 分别为 55:0, 53:2, 51:4, 49:6 和 47:8.

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. 采用 Cary-5000 型紫外 - 可见 - 近红外分光光度计对薄膜的光学性能进行测试. 利用 Rigaku Dmax-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu K α $\lambda = 0.15405$ nm) 对制备的薄膜的结构特性进行表征. 薄膜的组分由 Kratos Axis Ultra DLD multi-technique 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪进行表征. 薄膜的厚度由 Dektak 150 型台阶仪进行测量, 约为 1200 nm.

3 结果与讨论

3.1 电学特性

图 1 为 HWZO 薄膜电阻率 ρ , 载流子浓度 n 和迁移率 μ 随 H₂ 流量变化的关系. 从图 1 可以看出掺入 H₂ 之后制备的 HWZO 薄膜的电阻率比未掺入 H 时制备的 WZO 薄膜显著降低, 由 $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 6 mL/min 时的最小值 $7.71 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. 室温制备的 WZO 薄膜和以前报道的在 280 °C 时制备的 WZO 薄膜 ($1.55 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)^[9] 相比, 电学特性相差不大, 但

很显然 H₂ 引入后电阻率大大降低. 由半导体物理学基本公式

$$\rho = 1/qn\mu \quad (1)$$

可知, 薄膜的电阻率 ρ 由载流子浓度 n 和迁移率 μ 共同决定, 所以 H₂ 掺入之后引起的载流子浓度和迁移率的变化是使 HWZO 薄膜电学特性改善的根本原因. 从图 1 可以看出载流子浓度随 H₂ 流量的增大显著增加. Walle^[17] 的计算结果表明: 在 ZnO 中掺入的 H 位于 Zn—O 键中心, 与 O²⁻ 结合形成类似阴离子的 (H—O)⁻¹ 键, 使 Zn²⁺ 中释放出一个多余的电子, 最终导致载流子浓度随 H₂ 流量的增大而增加. 载流子迁移率随 H₂ 流量的变化趋势如下: 随 H₂ 流量的增大载流子迁移率几乎不变 (约为 15 cm²/V·s), 然而当 H₂ 流量超过 6 mL/min 时载流子迁移率急剧地减小, 由 15 cm²/V·s 减小到 7 cm²/V·s. 研究表明, 在高掺杂的半导体中载流子的迁移率主要受电离杂质散射和晶界散射影响^[21], 载流子浓度增加受到的散射作用增加, 载流子迁移率减小. 但在我们的实验中出现上述现象的原因在于: 1) 掺入的 H 对制备的 ZnO 薄膜有一定的晶界钝化作用, 利于载流子传输^[18]; 2) 掺入薄膜中的 H 可能促进了 WZO 薄膜的晶化, 薄膜的结晶质量改善, 晶界密度减少, 载流子迁移率增加. 综上所述, 在适当的 H₂ 掺杂比例范围内 (≤ 6 mL/min), 掺入的 H 带来的积极效果可以抑制载流子浓度增加带来的不利影响, 最终表现出载流子迁移率随载流子浓度增加而不变的现象. 但是, 当掺入的 H 的浓度超过最优的掺杂比例 (6 mL/min) 时载流子浓度增加以及薄膜结晶质量恶化对迁移率所带来的负面影响将占主导作用, 所以载流子迁移率降低.

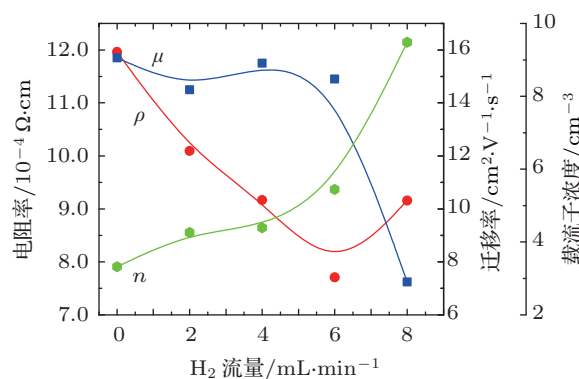


图 1 电阻率 ρ , 载流子浓度 n , 迁移率 μ 随 H₂ 流量变化的关系

3.2 结构特性

为进一步认识引入的 H_2 对制备的 WZO 薄膜结构特性的影响, 我们对所制备的 HWZO 薄膜进行了 XRD 测试, 测试结果如图 2 所示. 从图 2 中可以看出, H 的掺入并未改变 WZO 薄膜的生长方式, 所制备的薄膜均为六角纤锌矿结构, 呈 (002) 晶面择优生长. 与未掺 H 的 WZO 薄膜相比, 随着溅射过程中 H_2 流量的增加, 薄膜的 (002) 晶面衍射峰的强度增加. 从图 3 HWZO 薄膜衍射峰半高宽 (FWHM) 及晶粒尺寸随 H_2 流量变化的关系可以看出, 随 H_2 流量增加, FWHM 呈现先减小后增加的变化趋势. 由 Scherrer 公式计算的薄膜的晶粒尺寸正好与 FWHM 随 H_2 流量的变化趋势相反, 即随 H_2 流量的增加薄膜的晶粒尺寸先增大然后减小. 当 H_2 流量为 6 mL/min 时, 薄膜的晶粒尺寸最大约为 24 nm; 当 H_2 流量超过 6 mL/min 时, 薄膜的 (002) 峰强度减小、FWHM 增加、晶粒尺寸减小, 表明当 H 的浓度超过饱和值时过量的 H 导致 HWZO 薄膜

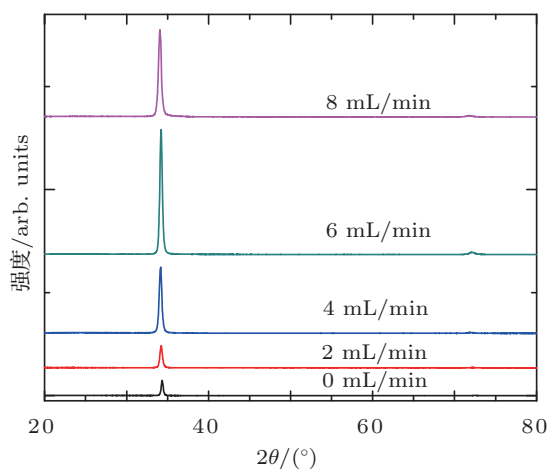


图2 HWZO 薄膜随 H_2 流量变化的 XRD 衍射图

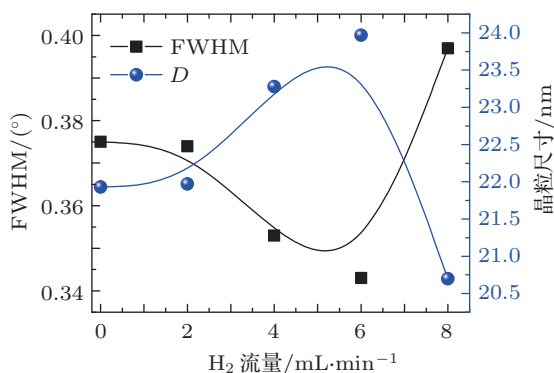


图3 HWZO 薄膜半高宽及晶粒尺寸与 H_2 流量变化的关系

的结晶质量变差, 晶界缺陷增加. 我们的实验结果表明在 H_2 流量为 6 mL/min 时, 制备的 HWZO 薄膜结晶质量最优. 上述现象表明适当的 H 的掺入有利于改善 WZO 薄膜的结晶质量, 与我们上边的推测相一致.

3.3 组分特性

为进一步研究 H 掺入对 WZO 薄膜组分特性的影响, 我们分别对 WZO 薄膜和 HWZO 薄膜进行了 XPS 射线能谱分析 (见图 4). 由图 4(a), 4(b) O 1s 峰, 可以看到无论是 WZO 薄膜还是 HWZO 薄膜经高斯拟合之后都有两个谱峰, 分别位于 530 和 531.2 eV 处. 较小的结合能 (530 eV) 接近于 Zn—O 和 W—O 键中 O 1s (529.9 eV) 电子结合能 [22], 表明 O 与 Zn, W 等形成 ZnO 或者 WO_3 结构. 而位于 531.20 eV 处的电子结合能则来源于薄膜表面较松散结合的 O, 如 $-CO_3$, 吸附的 H_2O , OH 及吸附的 O_2 [23]. 通过对比可以发现在 HWZO 薄膜中位于 531.20 eV 处的峰所占的比例较 WZO 中的明显增加, 由 55% 增加到 60.6%, 说明掺入的 H 已经对 ZnO 中 O 的状态产生影响. 同时从实验上证明了 Walle [17] 的理论计算结果 (掺杂的 H 位于 Zn—O 键中心与薄膜中的 O 成 O—H 键).

从经高斯拟合的 WZO 薄膜中 Zn $2p_{3/2}$ X 光电子谱峰可以看到有两个分别位于 1021 和 1021.5 eV 的峰同时存在于 WZO 薄膜中 (图 4(c), 4(d)). 处于 1021.5 eV 处的峰与块体 ZnO 中 Zn $2p_{3/2}$ 的结合能 (1021.5 eV) 一致 [24], 说明 Zn 基本上处于氧化状态, 即以 Zn^{2+} 的形式存在于薄膜中. 位于 1021 eV 处的峰与金属状态的 Zn (1021 eV) 一致 [22], 表明在 WZO 薄膜中存在一定量的金属状态的 Zn. 我们发现 H 掺入之后, Zn $2p_{3/2}$ 的峰由 WZO 薄膜中的两个变成一个, 其结合能 (1021.3 eV) 与块体 ZnO 中 Zn $2p_{3/2}$ 的结合能相接近, 表明 H 的掺入促进了金属态 Zn 的氧化, 薄膜中以金属状态存在的 Zn 减少.

由图 4(e), 4(f) 可以看出, W 4f 特征峰具有很高的对称性, W $4f_{7/2}$ 峰均位于 35.1 eV 附近, 与文献报道的 WO_3 中 W $4f_{7/2}$ 结合能 (35.1 eV) 一致 [25], 没有发现 W^{4+} (33.00 eV) 和金属 W (31.00 eV) 的峰位, 说明 W 基本处于 W^{6+} 价态. 因此, W 掺入之后实现了 W^{6+} 对 Zn^{2+} 的替代, 提供了多余的电子, 所以制备的 WZO 薄膜电阻率较本征 ZnO 降低 [9].

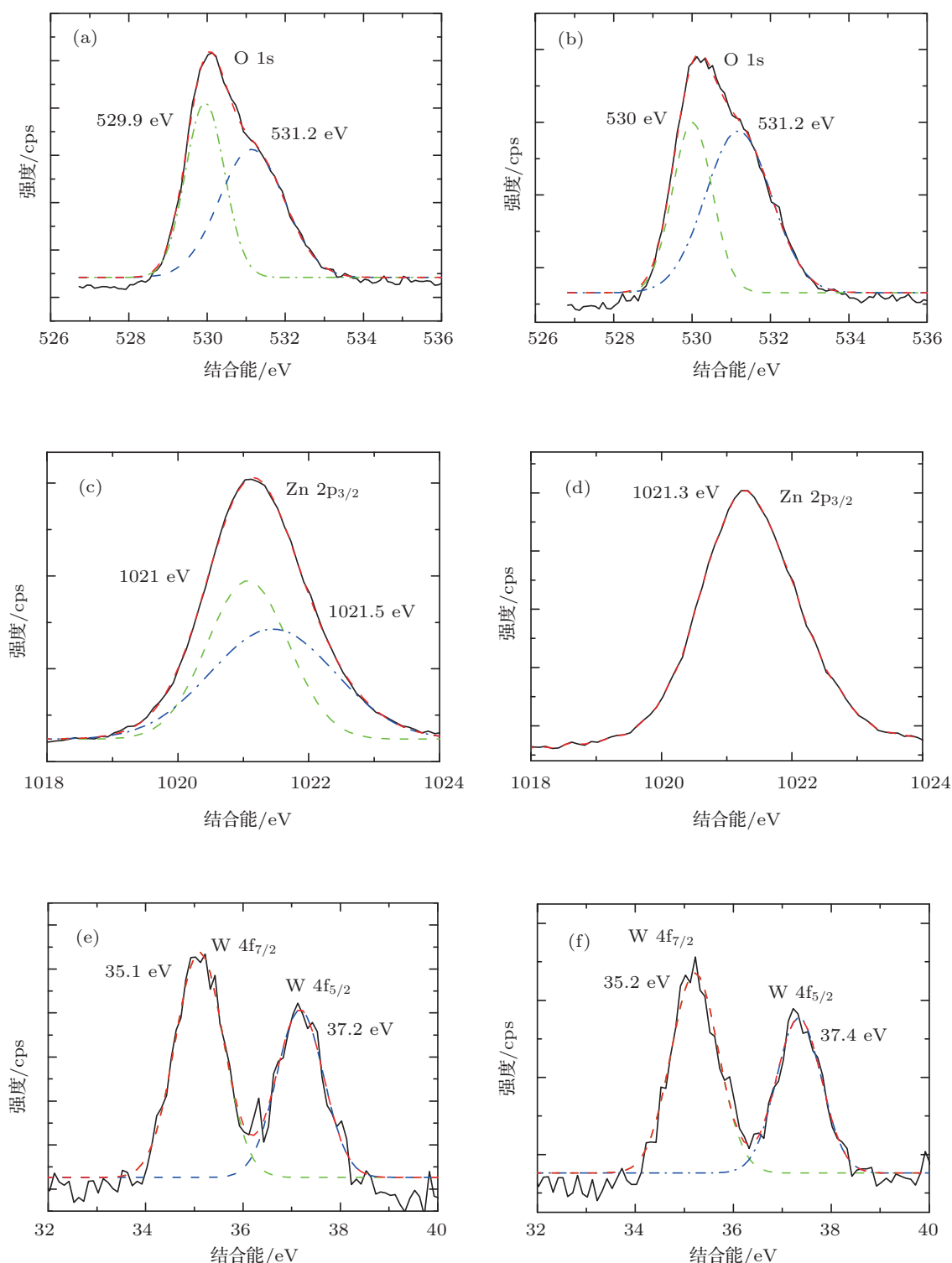


图4 WZO薄膜和 H_2 流量为 4 mL/min 时制备的HWZO薄膜各元素的XPS图 (a), (b)分别为WZO和HWZO薄膜中O 1s所对应的X光电子谱峰; (c), (d)分别为WZO和HWZO薄膜中Zn 2p所对应的X光电子谱峰; (e), (f)分别为WZO和HWZO薄膜中W 4f所对应的X光电子谱峰; 其中实线为测试曲线, 虚线为拟合曲线

3.4 光学特性

作为太阳能电池用TCO薄膜不仅需具备良好的导电特性还需具有优良的光学特性. 图5为不同

H_2 流量条件下制备的HWZO薄膜的透过率与波长的关系. 从图中可以看出, 未通入 H_2 时制备的WZO薄膜, 无论在短波区域还是长波区域透过率都较低. 原因在于: 室温制备WZO薄膜时, 沉积到

衬底的 Zn 原子没有足够的能量与 O 原子发生反应生成 ZnO, 导致薄膜中有部分 Zn 以金属状态存在 (图 4(c)), 对光的吸收增强, 薄膜的外观呈现浅黑色, 透过率降低. 通入 H₂ 之后制备的 HWZO 薄膜在可见及近红外光区的透过率均优于纯 Ar 条件下制备的 WZO 薄膜, 尤其是在短波范围内对薄膜透过率的改善效果显著. 我们认为引入的 H 对 Zn, O 反应的促进作用、结晶质量的改善和光学带隙的展宽是引起 HWZO 薄膜透过率改善的主要原因. 总之, 掺入的 H 使制备的 HWZO 薄膜在 400—1100 nm 的平均透过率由 WZO 的 69.2% 提高到大于 80%.

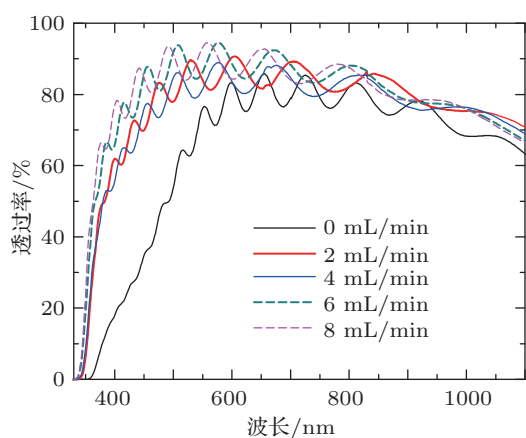


图 5 不同 H₂ 流量条件下制备的 HWZO 薄膜的透过率与波长的关系

对于直接带隙半导体, 吸收系数平方 $(\alpha hv)^2$ 与光学带隙 E_g 之间存在以下关系 [26]:

$$a = A(hv - E_g)^{1/2}, \quad (2)$$

式中 E_g 为光学带隙, A 是由电子和空穴迁移率决定的常数, α 为吸收系数由下面的公式得到 [27]:

$$\alpha = (\ln 100/T)/d, \quad (3)$$

其中 T 表示薄膜的透过率, d 表示薄膜的厚度. 于是按照 Tauc 做图法, 根据透过率曲线得到吸收系数平方 $(\alpha hv)^2$ 与光子能量 hv 的关系曲线 (图 6). 光学带隙 E_g 的值由曲线线性部分的延长线在光子能量 hv 轴上的截距决定. 由图 6 可以看出, 制

备的薄膜的光学带隙均大于本征 ZnO 的光学带隙 (3.37 eV). 随着 H₂ 流量增加, 光学带隙逐渐的增加, 与 H₂ 流量为 0, 2, 4, 6, 8 mL/min 相对应的光学带隙分别为 3.42, 3.52, 3.53, 3.58 和 3.59 eV. 光学带隙随 H₂ 流量的增加而展宽是由于重掺杂导致 ZnO 晶体由非简并态转化为简并态, 费米能级进入导带, 光学带隙展宽, 薄膜的吸收边蓝移, 即 Burstein-Moss 效应所致.

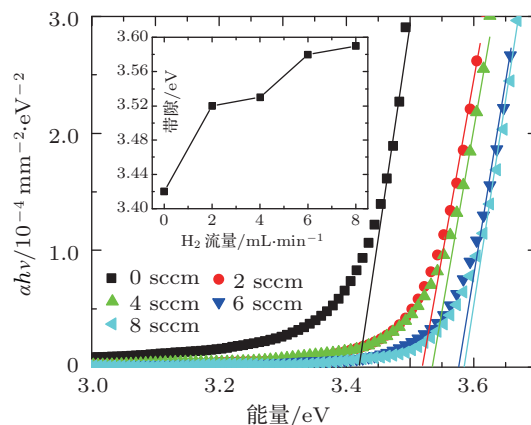


图 6 不同 H₂ 流量条件下制备的 HWZO 薄膜的吸收系数平方 $(\alpha hv)^2$ 与光子能量 hv 的关系曲线及光学带隙

4 结论

采用脉冲直流磁控溅射法, 在室温条件下, 通过在溅射气氛中引入 H₂ 的方式, 以 WO₃:ZnO 陶瓷靶为溅射靶材制备了低电阻、高可见和近红外光区透过率的 HWZO 薄膜, 系统地研究了 H₂ 流量对所制备的 HWZO 薄膜的影响. 通过实验发现引入的 H 对 WZO 薄膜的影响如下: 1) 适当的 H 的引入可以改善薄膜的结晶质量, 增加薄膜的晶粒尺寸, 减少晶界散射; 2) 促进薄膜中 Zn 的氧化; 3) 增加薄膜中的载流子浓度, 降低薄膜的电阻率. 在 H₂ 流量 6 mL/min 时制备的 HWZO 薄膜性能最优, 电阻率由未掺杂 H 时的 $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 减小到 $7.71 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 400—1100 nm 的平均透过率由 69.2% 提高到 82.4%, 表明 HWZO 薄膜作为叠层太阳能电池用透明导电薄膜的应用潜力.

[1] Meier J, Vallat-Sauvain E, Dubail S, Kroll U, Dubail J, Golay S, Feitknecht L, Torres P, Fay S, Fischer D, Shah A 2001 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **66** 73

[2] Yan B J, Yue G Z, Sivec L, Yang J, Guha S, Jiang C S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 113512

[3] Zhang X D, Zheng X X, Wang G H, Xu S Z, Yue Q, Lin Q, Wei C C, Sun J, Zhang D K, Xiong S Z, Geng X H, Zhao Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8231 (in Chinese) [张晓丹, 郑新霞, 王光红, 许盛之, 岳强, 林泉, 魏长春, 孙建, 张德坤, 熊绍珍, 耿新华, 赵颖 2010 物理学报 **59** 8231]

- [4] Zheng X X, Zhang X D, Yang S S, Wang G H, Xu S Z, Wei C C, Sun J, Geng X H, Xiong S Z, Zhao Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 068801 (in Chinese) [郑新霞, 张晓丹, 杨素素, 王光红, 许盛之, 魏长春, 孙建, 耿新华, 熊绍珍, 赵颖 2011 物理学报 **60** 068801]
- [5] Wang Y F, Zhang X D, Bai L S, Huang Q, Wei C C, Zhao Y 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 263508
- [6] Selvan J A A, Delahoy A E, Guo S Y, Li Y M 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 3371
- [7] Agashe C, Kluth O, Schöpe G, Siekmann H, Hürigen J, Rech B 2003 *Thin Solid Films* **442** 167
- [8] Meng Y, Yang X L, Chen H X, Shen J, Jiang Y M, Zhang Z J, Hua Z Y 2001 *Thin Solid Films* **394** 219
- [9] Wang Y F, Huang Q, Song Q G, Liu Y, Wei C C, Zhao Y, Zhang X D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 137801 (in Chinese) [王延峰, 黄茜, 宋庆功, 刘阳, 魏长春, 赵颖, 张晓丹 2012 物理学报 **61** 137801]
- [10] Li X F, Zhang Q, Miao W N, Huang L, Zhang Z J, Hua Z Y 2006 *J. Vac. Sci. Technol. A* **24** 1866
- [11] Wang Y F, Huang Q, Wei C C, Zhang D K, Zhao Y, Zhang X D 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 8797
- [12] Oh B Y, Jeong M C, Lee W, Myoung J M 2004 *J. Crystal Growth* **274** 453
- [13] Lee J, Lee D, Lim D, Yang K 2007 *Thin Solid Films* **515** 6094
- [14] Oliveira C, Rebouta L, Lacerda-Arôso T D, Lanceros-Mendez S, Viseu T, Tavares C J, Tovar J, Ferdov S, Alves E 2009 *Thin Solid Films* **517** 6290
- [15] Wang Y P, Lu J G, Bie X, Gong L, Li X, Song D, Zhao X Y, Ye W Y, Ye Z Z 2011 *J. Vac. Sci. Technol. A* **29** 031505
- [16] van de Walle C G, Neugebauer J 2003 *Nature* **423** 626
- [17] van de Walle C G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1012
- [18] Lee S H, Lee T S, Lee K S, Cheong B, Kim Y D, Kim W M 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 095303
- [19] Chen L Y, Chen W H, Wang J J, Hong F C N, Su Y K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5628
- [20] Liu W F, Du G T, Sun Y F, Bian J M, Cheng Y, Yang T P, Chang Y C, Xu Y B 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 2999
- [21] Ellmer K 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 3097
- [22] Strohmeier B R, Hercules D M 1984 *J. Catal.* **86** 266
- [23] Chen M, Wang X, Yu Y H, Pei Z L, Bai X D, Sun C, Huang R F, Wen L S 2000 *Appl. Surf. Sci.* **158** 134
- [24] Nefedov V I, Gati D, Dzhurinskii B F, Sergushin N P, Salyn Y V 1975 *Zh. Neorg. Khimii* **20** 2307
- [25] Ng K T, Hercules D M 1976 *J. Phys. Chem.* **80** 2095
- [26] Sarkar A, Ghosh S, Chaudhuri S, Pal A K 1991 *Thin Solid Films* **204** 255
- [27] Swanepoel R 1983 *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16** 1214

Room temperature deposition of highly conductive and transparent H and W co-doped ZnO film*

Wang Yan-Feng Zhang Xiao-Dan[†] Huang Qian Liu Yang
Wei Chang-Chun Zhao Ying

(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)

(Received 12 July 2012; revised manuscript received 8 August 2012)

Abstract

Highly conductive and transparent hydrogen and tungsten co-doped zinc oxide (HWZO) thin films are prepared at room temperature by pulsed DC magnetron sputtering using a WZO (98.5 wt.% ZnO, 1.5 wt.% WO₃) ceramic target with different H₂ flow rates. The influence of H₂ flow rate on the structural, compositional, elemental valence state as well as electrical and optical properties are systematically investigated. The results indicate that the incorporation of H does not change the structure of tungsten doped zinc oxide (WZO) namely, both WZO and HWZO films are polycrystalline with hexagonal structure and a preferred orientation along *c*-axis, respectively whereas the crystallinity is firstly improved and then deteriorated with the increase of H₂ flow rate. Furthermore, the reaction between Zn and O can be promoted by the incorporated H. With an optimal H₂ flow rate, the carrier concentration increases from $3.32 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ for WZO film to $5.44 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ for HWZO film, and the resistivity decreases from $1.20 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ to $7.71 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$. The average transmittance in a range of 400–1100 nm is improved from 69.2% to 82.4 %, and the optical band gap is widened from 3.42 eV to 3.58 eV.

Keywords: HWZO film, magnetron sputtering, solar cell

PACS: 78.55.Et, 81.15.Cd, 88.40.H–

DOI: 10.7498/aps.62.017803

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

[†] Corresponding author. E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn