

B 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的实验及理论研究*

王延峰¹⁾²⁾ 张晓丹^{2)†} 黄茜²⁾ 杨富¹⁾ 孟旭东¹⁾ 宋庆功³⁾ 赵颖²⁾

1) (河北北方学院理学院, 张家口 075000)

2) (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, 天津 300071)

3) (中国民航大学理学院, 天津 300300)

(2013年8月29日收到; 2013年9月28日收到修改稿)

采用脉冲直流磁控溅射技术与基于密度泛函理论的平面波赝势方法对 B 掺杂 ZnO (BZO) 薄膜进行了研究. 以 $B_2O_3 : ZnO$ 陶瓷靶为溅射靶材, 制备了低电阻率、可见和近红外光区高透过率的 BZO 薄膜. 系统地研究了衬底温度对 BZO 薄膜的结构、光电特性的影响. 结果表明: 适当的增加衬底温度可以促进 BZO 薄膜结晶质量改善, 晶粒尺寸增加, 迁移率增大, 电阻率降低. 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时制备了电阻率为 $7.03 \times 10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$, $400\text{--}1100\ \text{nm}$ 平均透过率为 89% 的 BZO 薄膜. 理论模拟结果表明: 在 BZO 薄膜中, 以替位方式掺入的 B (B_{Zn}) 的形成能最低, B 主要以替位形式掺入 ZnO, 其次分别为八面体间隙 (B_{IO}) 和四面体间隙 (B_{IT}) 的掺杂方式. B 掺入后, 费米能级穿过导带, 材料表现出 n 型半导体特性, 光学带隙展宽, 导电电子主要来源于 B 2p, O 2p 及 Zn 4s 电子轨道.

关键词: BZO 薄膜, 第一性原理计算, 磁控溅射, 太阳能电池

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

DOI: 10.7498/aps.62.247802

1 引言

氧化锌 (ZnO) 作为一种新型的 II-VI 族半导体材料, 具有原材料丰富、无毒、价格便宜等优势. 在室温条件下其禁带宽度达到 $3.37\ \text{eV}$, 是一种具有良好发展潜力的新型半导体光电材料^[1]. 通常情况下, ZnO 薄膜呈现弱 n 型导电性, 通过引入适当的元素掺杂之后, ZnO 薄膜的导电性可以明显的改善^[1]. 采用磁控溅射技术沉积的 Al 掺杂 ZnO (AZO) 薄膜, 具有可见光透过率高、电阻率低等优势, 已经被广泛地应用于薄膜太阳能电池等器件^[2].

然而, 通常使用的 AZO 薄膜由于载流子浓度较高, 对近红外波段光的吸收严重, 导致入射光在长波区域的透过率降低, 减弱了微晶硅太阳能电池对长波光的吸收, 影响了太阳能电池的光电转换效率^[3,4]. 虽然, 采用金属有机气相沉积 (MOCVD)

技术制备的 B 掺杂 ZnO (BZO) 薄膜, 在长波区域的透过率较 AZO 薄膜有了明显的改善^[5]. 但是, 相对较差的电学特性仍然不利于薄膜太阳能电池转换效率的提升^[6]. 因此, 如何在保持 BZO 薄膜可见及近红外光区高透过率的同时, 改善其电学特性, 对于提升薄膜太阳能电池的转换效率具有重要的意义.

基于此, 本文采用脉冲直流磁控溅射法, 以 B_2O_3 掺杂 ZnO 为靶材, 对低电阻率、高透过率的 BZO 薄膜进行了实验制备, 详细地研究了衬底温度对 BZO 薄膜的结构、光电特性的影响.

在 AZO 薄膜中, 由于 Al^{3+} ($0.05\ \text{nm}$) 的离子半径与 Zn^{2+} ($0.074\ \text{nm}$) 相近, 理论和实验结果均表明: 掺入的 Al 主要以 Al_{Zn} (Al 替代 Zn 的位置) 的形式存在^[7,8]. B^{3+} 的离子半径仅为 $0.02\ \text{nm}$, 远小于 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 的离子半径, 其掺杂方式可能与 AZO 薄膜有所区别. 然而, 关于 BZO 薄膜掺杂及导电机理的研究较少. 基于此, 本文采用已被广泛应

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CBA00706, 2011CBA00707)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2013AA050302)、天津市科技支撑项目 (批准号: 12ZCZDGX03600)、天津市重大科技支撑计划 (批准号: 11TXSYGX22100) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20120031110039) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn

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^[9,10], 对 BZO 薄膜的掺杂机理和光电特性进行了研究.

2 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, 在玻璃衬底上制备了 BZO 薄膜. 溅射靶材选用纯度为 99.95% 的 B_2O_3 掺杂 ZnO (B_2O_3 : 2 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, 氩气流量为 50 mL/min, 溅射气压为 0.6 Pa, 衬底与靶面间距为 45 mm, 脉冲频率为 30 kHz, 溅射功率密度为 1 W/cm^2 . 衬底温度分别为 180, 190, 200, 210 和 220 °C.

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 (XRD, Cu K_{α} , $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$) 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 1000 nm.

3 模型构建与计算方法

理想的 ZnO 是六角纤锌矿结构, 空间群为 $P6_3mc$, 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 4 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 $a = 0.325 \text{ nm}$, $c = 0.521 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 其中 $c/a = 1.602$, 较理想的六角密堆积结构的 1.633 稍小^[11]. 为了研究 B 的掺杂机理, 本文分别对 B 掺入 ZnO 的三种可能的掺杂方式: B 以替位方式掺入 ZnO (B_{Zn})、B 以四面体间隙位置掺入 ZnO (B_{IT})、B 以八面体间隙位置掺入 ZnO (B_{IO}) 进行了研究. 计算采用超晶胞模型, 三种掺杂均采用 $(2 \times 2 \times 2)$ 超晶胞. 对于 B_{Zn} 超晶胞模型, 为一个 B 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; 对于 B_{IT} 超晶胞模型, 为一个 B 原子以间隙的方式掺入到四面体结构中; 对于 B_{IO} 超晶胞模型, 为一个 B 原子以间隙的方式掺入到八面体结构中. 与上述三种掺杂方式相对应的原子结构示意图, 如图 1(a)—(c) 所示.

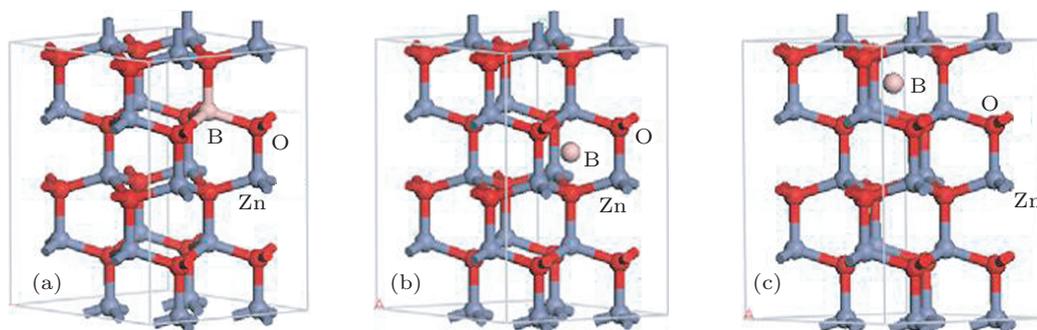


图 1 不同掺杂方式 BZO 原子结构 (a) B 以替位方式掺入 ZnO (B_{Zn}); (b) B 以四面体间隙位置掺入 ZnO (B_{IT}); (c) B 以八面体间隙位置掺入 ZnO (B_{IO})

我们采用基于 DFT 的第一性原理方法, 用 CASTEP 软件^[12] 对 BZO 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 提出数值表述后经 Perdew 和 Zunger 参数化的 CA-PZ 交换-关联势^[13,14]. 采用超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用势^[15]. 参与计算的价态电子如下: Zn 为 $3d^{10}4s^2$; O 为 $2s^22p^4$; B 为 $2s^22p^1$. 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, 三种掺杂方式均为 $4 \times 4 \times 2$, 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.

4 结果与讨论

4.1 结构特性

图 2(a) 为不同衬底温度条件下制备的 BZO 薄膜的 XRD 图. 由图 2(a) 可以看出, 所制备的薄膜的 XRD 衍射图中都存在一个较强的 (002) 衍射峰和一个较弱的 (004) 晶面衍射峰, 在衍射峰中并未观测到 B 及其氧化物的特征峰, 表明掺入的 B 以替位

的形式存在于 ZnO 晶格结构中^[16]. 由图 2(b), BZO 薄膜的半高宽 (FWHM) 及晶粒尺寸随衬底温度的变化关系可以看出, 随着衬底温度增加, BZO 薄膜的 FWHM 呈现出先减小后增大的变化趋势. 由谢乐公式计算的晶粒尺寸则呈现出相反的变化趋势, 即晶粒尺寸先增大, 后减小. 晶粒尺寸随着衬底温度的增加而增大表明: BZO 薄膜的结晶质量明显的改善, 这是由于在较高的衬底温度条件下, 溅射的 Zn 原子可以从高温的衬底上获得较多的能量, 有利于其与游离的 O 发生反应, 生成 ZnO 薄膜^[17]. 同时, 较高的衬底温度还有助于提升沉积于其上的粒子的迁移与扩散的能力, 从而促进了 BZO 薄膜结晶质量的改善. 然而, 过高的衬底温度将会导致 (002) 晶面和衬底表面晶格失配, 薄膜的生长结构发生变化, 使得薄膜的结晶质量恶化 (图 2(b))^[18,19]. 在 200 °C 时, 我们获得的 BZO 薄膜的结晶质量最优, 晶粒尺寸为 26.2 nm.

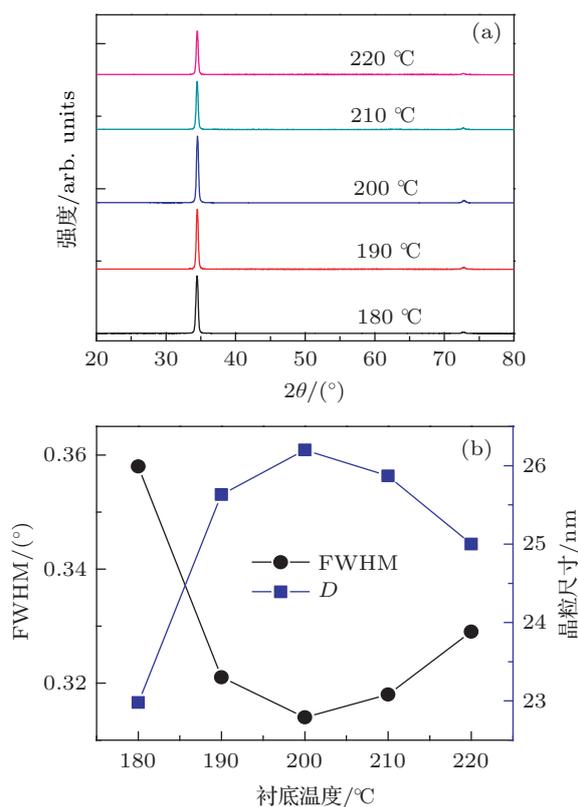


图 2 (a) BZO 薄膜 XRD 衍射图; (b) BZO 薄膜 FWHM 及晶粒尺寸随衬底温度变化的关系

4.2 电学特性

实验制备的 BZO 薄膜迁移率随衬底温度的变化趋势如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 随着衬底温度增加, 迁移率呈现出先增加后减小的变化趋势.

众所周知, 载流子的迁移率 (μ_H) 主要受电离杂质散射 (μ_i) 和晶界散射 (μ_g) 的影响^[20], 具体关系如下:

$$\frac{1}{\mu_H} = \frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_g}, \quad (1)$$

在本实验中, 载流子浓度受衬底温度的影响不大, 均约为 $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. 因此, μ_g 成为影响 μ_H 的主要因素. 由图 2(b) 可以看出, 随着衬底温度增加 (180—200 °C), 薄膜结晶质量改善, 晶粒尺寸增大, 所以晶界散射减少, 载流子迁移率增大 (图 3). 此外, 较高的衬底温度 (> 200 °C) 导致 (002) 晶面与衬底表面晶格失配, 薄膜的结晶质量恶化^[18,19], 晶界散射增多, 载流子迁移率降低. 由图 3 可以看出, 与薄膜的结晶质量随衬底温度的变化关系 (图 2(a), 图 2(b)) 相一致, 我们在 200 °C 时制备的 BZO 薄膜的迁移率最大, 为 $26.1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.

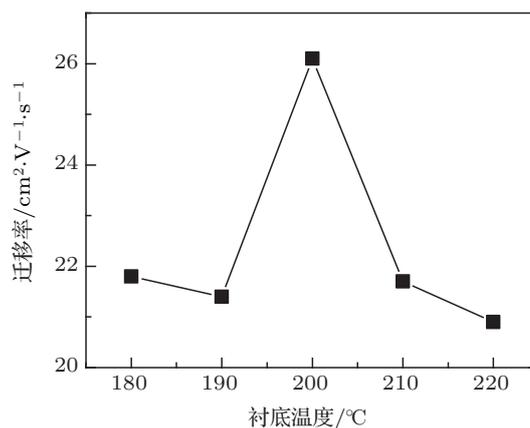


图 3 BZO 薄膜迁移率随衬底温度变化的关系

根据半导体物理学基本公式

$$\rho = 1/qn\mu_H \quad (2)$$

可知, 薄膜的电阻率 ρ 由载流子浓度 n 和迁移率 μ_H 共同决定. 由于 BZO 薄膜的载流子浓度受衬底温度的影响不大, 所以, μ_H 成为 ρ 的主要决定因素. 通过图 3 可知, 200 °C 时的迁移率最高, 因此, 200 °C 时的 ρ 最低, 为 $7.03 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ ($n = 3.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), 明显地优于采用 MOCVD 方法制备的 BZO 薄膜 (约为 $10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$)^[5,6].

4.3 光学特性

作为薄膜太阳能电池的前电极, BZO 薄膜除具有较优的电学特性之外, 还需具有良好的光学透过特性. 不同衬底温度条件下制备的 BZO 薄膜的透

过谱如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 当衬底温度为 180 °C 时, BZO 薄膜在 400—1100 nm 的平均透过率约为 70%. 随着衬底温度增加, 沉积到衬底表面的原子获得的能量增加, 在衬底表面与氧原子发生反应生成氧化物的能力增强, BZO 薄膜的平均透过率明显的提高. 由于 200 °C 时制备的 BZO 薄膜略薄 (816 nm), 所以其透过率较高, 在 400—1100 nm 的平均透过率达到了 89%. 良好的光、电学特性表明其具有作为薄膜太阳能电池前电极的应用潜力.

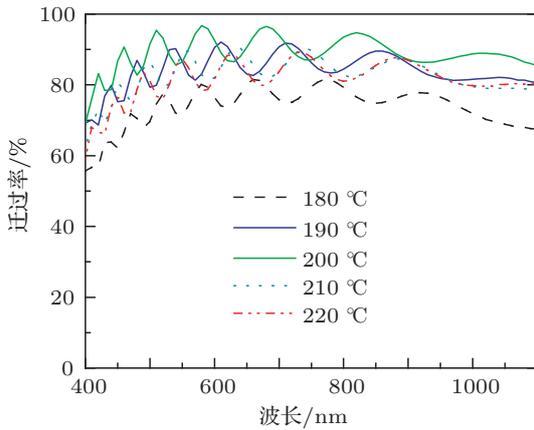


图 4 BZO 薄膜的透过率随衬底温度变化的关系

4.4 BZO 薄膜的理论模拟研究

不同掺杂方式的 BZO 薄膜的原子结构图如图 1 所示. 从 ZnO 的原子结构图 (图 1(a)) 可以看出, 由氧的六角密堆积和锌的六角密堆积, 反向套构而成的 ZnO 晶格结构中存在着四面体 (图 1(b)) 和八面体 (图 1(c)) 的间隙位置. 由于 B^{3+} 的离子半径仅为 0.02 nm, 在制备过程中有可能掺入到上述的间隙位置. 另外, 掺入的 B 也可能以替代晶格中 Zn 的位置的形式而存在. WZO (W 掺杂 ZnO) 薄膜的理论模拟研究与实验结果的一致性, 为我们对 BZO 薄膜的理论研究提供了保证 [21]. 基于之前的研究基础, 本文对 BZO 薄膜的三种可能的掺杂方式从理论上进行模拟研究. 与之对应的形成能 (E_f) 分别如下 [22]:

$$E_f(B_{Zn}, ZnO) = E_{tot}(ZnO, B_{Zn}) - E_{tot}(ZnO, pure) - \mu_B + \mu_{Zn} = -1.16 \text{ eV}$$

$$E_f(B_{IT}, ZnO) = E_{tot}(ZnO, B_{IT}) - E_{tot}(ZnO, pure) - \mu_B = 3.18 \text{ eV}$$

$$E_f(B_{IO}, ZnO) = E_{tot}(ZnO, B_{IO}) - E_{tot}(ZnO, pure) - \mu_B$$

$$= 2.74 \text{ eV}$$

其中, $E_{tot}(ZnO, pure)$, $E_{tot}(ZnO, B_{Zn})$, $E_{tot}(ZnO, B_{IT})$, $E_{tot}(ZnO, B_{IO})$ 分别表示 ZnO, B_{Zn} , B_{IT} 以及 B_{IO} 的总能量; μ_B , μ_{Zn} 分别表示 B, Zn 块体中每个原子的能量.

通过以上研究发现, 在三种掺杂方式中, 以 B_{Zn} 方式掺杂的 BZO 薄膜形成能最低, 表明 B_{Zn} 易于形成, 掺杂的 B 主要以 B_{Zn} 方式存在. 其次, 有少量的 B 以 B_{IO} 方式存在于 ZnO 中. 以 B_{IT} 方式存在于 ZnO 中 B 的数量最少. 模拟结果与上述 XRD 实验测试结果 (图 2(a), B 以替位的方式掺入 ZnO) 的一致性为后续的研究提供了基础.

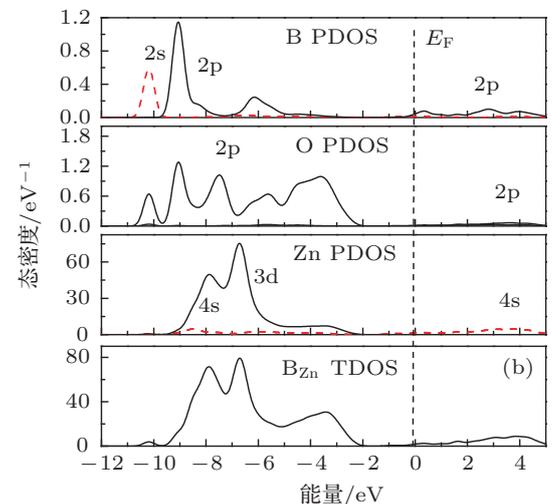
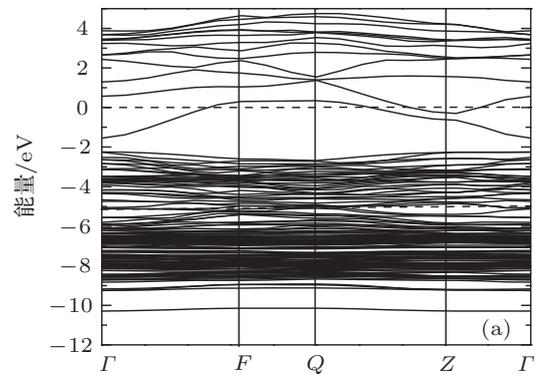


图 5 以 B_{Zn} 方式掺杂的 BZO 的能带结构和态密度图 (a) 能带结构; (b) 总态密度 (TDOS) 及分波态密度 (PDOS)

基于上述的模拟结果, 我们主要对在 BZO 薄膜中占主导掺杂方式的 B_{Zn} 进行了研究. 图 5 给出了以 B_{Zn} 方式掺杂的 BZO 薄膜的能带结构 (图 5(a)) 和态密度 (图 5(b)) 的计算结果. 与本征 ZnO 相比 [21], BZO 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 5(a)). 虽然, 由于采

用密度泛函理论计算 ZnO 晶体结构时, 过高地估计了 Zn 3d 态的能量, 使得其与 O 2p 态之间的相互作用增强, 价带带宽增大, 光学带隙较实验值减小, 但是理论计算与实验值之间的带隙偏差并不影响对 ZnO 电子结构及相关性质的理论分析^[23,24]. 由图 5(b) 可以看出, 位于费米能级附近的导电电子主要由 B 2p, O 2p 及 Zn 4s 电子轨道提供. 掺杂后 BZO 薄膜的价带主要由 Zn 3d, O 2p, B 2p 及 B 2s 电子轨道构成, 导带则是由发生了强烈杂化的 B 2p, O 2p 及 Zn 4s 电子轨道构成. 同时, 掺杂的 B 2p 电子轨道在费米能级底部引入了一个浅的施主能级.

5 结论

本文采用脉冲直流磁控溅射技术, 以 B₂O₃ 掺

杂 ZnO 为靶材, 制备了低电阻、高可见和近红外光区透过率的 BZO 薄膜, 系统地研究了衬底温度对所制备的 BZO 薄膜的影响. 结果表明: 薄膜的结晶质量受衬底温度影响较大. 随着衬底温度增加, 薄膜的结晶质量改善, 晶粒尺寸增大, 载流子迁移率提高, BZO 薄膜的透过率提升. 然而, 较高的衬底温度将导致薄膜的结晶质量恶化, 电学特性变差. 在 200 °C 时制备了电阻率为 $7.03 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 400—1100 nm 平均透过率为 89% 的 BZO 薄膜. 理论模拟结果表明: 掺入的 B 主要以替位的形式存在于 ZnO 薄膜中, 材料表现出 n 型半导体特性, 光学带隙展宽, 费米能级附近的导电电子主要由 B 2p, O 2p 及 Zn 4s 电子轨道提供. 上述结果为制备适用于薄膜太阳能电池应用的低电阻率、宽光谱透过率的 BZO 薄膜提供了理论与实验基础.

- [1] Minami T 2005 *Semicond. Sci. Technol.* **20** S35
- [2] Hüpkens J, Owen J I, Pust S E, Bunte E 2012 *Chem. Phys. Chem.* **13** 66
- [3] Wang Y F, Zhang X D, Bai L S, Huang Q, Wei C C, Zhao Y 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 263508
- [4] Selvan J A A, Delahoy A E, Guo S Y, Li Y M 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 3371
- [5] Fäy S, Feitknecht L, Schlüchter R, Kroll U, Vallat-Sauvain E, Shah A 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 2960
- [6] Fäy S, Steinhauser J, Nicolay S, Ballif C 2010 *Thin Solid Films* **518** 2961
- [7] Wang Y, Gu Y S, Peng S, Ding W Y, H L Wang, Chai W P 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 8044
- [8] Palacios P, Sánchez K, Wahnón P 2009 *Thin Solid Films* **517** 2448
- [9] 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]
- [10] Liu J J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6446 (in Chinese) [刘建军 2010 物理学报 **59** 6446]
- [11] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Doğan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoç H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [12] 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
- [13] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [14] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [15] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [16] Cao F, Wang Y D, Li L, Guo B J, An Y P 2009 *Scripta Mater.* **61** 231
- [17] Lin S S, Huang J L, Šajgalik P 2005 *Surf. Coat. Tech.* **190** 39
- [18] Singh S, Srinivasa R S, Major S S 2007 *Thin Solid Films* **515** 8718
- [19] Kim K H, Park K C, Ma D Y 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 7764
- [20] Pei Z L, Sun C, Tan M H, Xiao J Q, Guan D H, Huang R F, Wen L S 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 3432
- [21] 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]
- [22] Wang F G, Lv M S, Pang Z Y, Yang T L, Dai Y, Han S H 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 6983
- [23] Li H L, Zhang Z, Lü Y B, Huang J Z, Zhang Y, Liu R X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 047101 (in Chinese) [李泓霖, 张仲, 吕英波, 黄金昭, 张英, 刘如喜 2013 物理学报 **62** 047101]
- [24] Zhang F C, Zhang Z Y, Zhang W H, Yan J F, Yun J N 2009 *Acta Opt. Sin.* **29** 1025 (in Chinese) [张富春, 张志勇, 张威虎, 阎军峰, 负江妮 2009 光学学报 **29** 1025]

Experimental and theoretical investigation of transparent and conductive B doped ZnO film*

Wang Yan-Feng¹⁾²⁾ Zhang Xiao-Dan^{2)†} Huang Qian²⁾ Yang Fu¹⁾ Meng Xu-Dong¹⁾
Song Qing-Gong³⁾ Zhao Ying²⁾

1) (College of Science, Hebei North University, Zhangjiakou 075000, China)

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

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

(Received 29 August 2013; revised manuscript received 28 September 2013)

Abstract

The properties of boron doped ZnO (BZO) films are investigated by the pulsed DC magnetron sputtering technique and the plane wave pseudo-potential method based on the density-functional theory. Highly conductive and transparent BZO thin films are prepared using a $B_2O_3 : ZnO$ ceramic target. The effects of the substrate temperature on the structure and electrical and optical properties are systematically investigated. The results show that by increasing the substrate temperature appropriately, the crystallinity, grain size, and carrier mobility of BZO film are improved, and the resistivity is reduced. BZO films of low resistivity ($7.03 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$) and high transmittance (89%) from 400–1100 nm are achieved at an optimal substrate temperature of 200 °C. The theoretical results show that B is doped in ZnO mainly in three forms, i.e., in the forms of substitutional B_{Zn} atoms, octahedral interstitial site (B_{IO}), and tetrahedral interstitial site (B_{IT}). Among them the formation energy of B_{Zn} defect is lowest, and its concentration may be the highest in all the sample concentrations. After incorporation of B, the Fermi level goes through the conduction band. The sample shows a typical n-type metallic characteristic and the optical band gap increases significantly. The carriers originate from the orbits of B 2p, O 2p and Zn 4s.

Keywords: BZO film, first principles calculations, magnetron sputtering, solar cells

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

DOI: 10.7498/aps.62.247802

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CBA00706, 2011CBA00707), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2013AA050302), the Tianjin Science and Technology Supported Project, China (Grant No. 12ZCZDGX03600), the Major Science and Technology Supported Project of Tianjin, China (Grant No. 11TXSYGX22100), and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education, China (Grant No. 20120031110039).

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