

# 氢气引入对宽光谱Mg和Ga共掺杂ZnO透明导电薄膜的特性影响\*

田淙升 陈新亮<sup>†</sup> 刘杰铭 张德坤 魏长春 赵颖 张晓丹

(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; 南开大学光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

(2013年7月13日收到; 2013年10月22日收到修改稿)

为适应宽光谱高效率硅基薄膜太阳能电池的应用需求, 本文尝试采用直流磁控溅射技术在553 K衬底温度下生长氢化Mg和Ga共掺杂ZnO (HMGZO) 透明导电氧化物(TCO) 薄膜. 通过对薄膜微观结构、表面形貌、电学以及光学性能的测试和分析, 详细地研究了氢气(H<sub>2</sub>) 流量(0—16.0 sccm) 对HMGZO薄膜结晶特性及光电性能的影响. 实验结果表明: 生长获得的HMGZO薄膜均为六角纤锌矿结构的多晶薄膜, 择优取向为(002) 晶面生长方向. 薄膜的生长速率随着氢气流量的增加呈现逐渐减小趋势, 主要归因于溅射产额的减小. 适当的氢气引入会引起晶粒尺寸的增加. 随着氢气流量由0增加至4.0 sccm, ZnO 薄膜电阻率从177 Ω·cm急剧减小至 $7.2 \times 10^{-3}$  Ω·cm, 主要是由于H施主的引入显著地增加了载流子浓度; 然而进一步增加氢气流量(4.0—16.0 sccm) 造成电阻率的轻微增加, 主要归因于载流子浓度的减小以及过多氢杂质引入造成杂质散射的增加. 所有生长获得的HMGZO薄膜平均光学透过率在波长 $\lambda \sim 320$ —1100 nm范围内可达87%以上. 由于Mg的作用及Burstein-Moss效应的影响造成了带隙展宽, 带隙变化范围 $\sim 3.49$ —3.70 eV, 其中最大光学带隙 $E_g$ 可达 $\sim 3.70$  eV.

**关键词:** 磁控溅射, Mg和Ga共掺杂, 氢气引入, 带隙展宽

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

**DOI:** 10.7498/aps.63.036801

## 1 引言

透明导电氧化物(TCO) 由于在光电器件应用方面的巨大潜力受到了广泛的关注, 例如应用在发光二极管, 平板显示和太阳能电池等器件中<sup>[1-5]</sup>. 锡掺杂的氧化铟(ITO) 由于其杰出的光电性能被作为TCO广泛应用. 然而考虑到铟的稀缺, 众研究者开始探索ITO的替代材料. 其中, ZnO由于资源丰富, 廉价和在强H等离子体中较好的化学稳定性受到广泛关注, 成为最具潜力替代ITO的TCO材料<sup>[6,7]</sup>. 本征氧化锌导电性较差, 通常以III族元素(例如Al, Ga等) 为掺杂剂改善本征ZnO的光电特

性. 在众多掺杂剂中, Ga离子具有与Zn离子相近的离子半径, 因而在掺杂时造成的晶格失配较少. 而且, 薄膜中以替位形式存在的Ga离子能够提供额外的电子进入导带从而取得较好的电学性能.

若用宽光谱范围透过的TCO薄膜作为薄膜太阳能电池前电极, 近紫外区(NUV, 300 nm左右) 和近红外区(NIR, 1100 nm左右) 的入射光能够被有源层(吸收层) 吸收利用, 这样可以有效改善薄膜太阳能电池的量子效率(QE). 常规的Ga掺杂ZnO(GZO) 通常在可见光范围内展现出较好的透过特性. 如果要应用在宽光谱薄膜太阳能电池(紫外-可见光-近红外区域), GZO很难满足条件. 若通过提高载流子

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CBA00705, 2011CBA00706, 2011CBA00707)、天津市应用基础及前沿技术研究计划(批准号: 13JCZDJC26900)、天津市重大科技支撑计划项目(批准号: 11TXXSYGX22100)、国家高技术研究发展计划(批准号: 2013AA050302) 和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 65010341) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: cxlrzhou@163.com

浓度, NUV 透过由于 Burstein-Moss(BM) 效应<sup>[8,9]</sup> 发生蓝移, NUV 透过得到改善, 但由于过高的载流子浓度会造成载流子共振吸收使 NIR 透过变差<sup>[10]</sup>. 传统的 GZO 很难平衡这个矛盾, 因此, 我们考虑通过增加带隙的方式来改善 NUV 透过而不损害 NIR 透过. 据文献报道, Mg 掺杂 ZnO 可以通过调节 Mg 的掺杂量使 ZnO 的带隙从 3.4 eV 增加到 7.8 eV<sup>[11-15]</sup>. 因而, 适当含量的 Mg 和 Ga 共同引入 ZnO 中能够同时改善 NUV 和 NIR 透过并保证优良的电学性能. 而且保证优良的导电性最好通过改善迁移率来实现<sup>[10]</sup>. 此外, 引入氢气能够钝化本征缺陷, 从而改善 ZnO 薄膜的电子迁移率<sup>[16,17]</sup>. 第一性原理计算<sup>[18-20]</sup> 与实验研究<sup>[21-23]</sup> 也表明, 氢可以在氧化锌中作为浅施主改善薄膜电学性能. 因此, 我们期望将氢气引入 Mg 和 Ga 共掺的 ZnO 薄膜将会同时改善薄膜的光学与电学性能. 据文献调研, 关于氢气引入溅射气氛中生长 HMGZO 薄膜及其特性方面的研究鲜有报道, 本文详细研究了氢气 ( $H_2$ ) 流量对 MGZO 薄膜微观结构、表面形貌及光电性能方面的影响, 并探究其性能变化的影响机理.

## 2 实 验

本实验采用 JGP-320 型磁控溅射系统在超白玻璃上制备 HMGZO 薄膜. 玻璃衬底首先在半导体清洗剂中加热 1 h 并进行超声清洗, 然后用去离子水冲洗, 最后用高纯氮气吹干. 溅射靶材选用组分纯度为 99.99% 的  $ZnO : Ga_2O_3 : MgO$  陶瓷靶材 (质量百分比为 93 : 1 : 6). 试验中衬底温度控制在 553 K, 本底真空优于  $3 \times 10^{-4}$  Pa, 衬底与靶面间距保持为 45 mm, 溅射过程中用 S49-33M/MT 型流量计, 分别控制氩气 (纯度: 99.99%) 和氢气 (纯度: 99.99%) 流量, 以高纯氩气为溅射气体, 保持流量为 55.0 sccm (1 sccm = 1 mL/min) 不变, 氢气流量在 0—16.0 sccm 范围内变化 (0 sccm 即 MGZO 薄膜) 溅射气压为 0.7 Pa. 实验采用直流脉冲电源, 恒定功率模式, 溅射功率为  $0.64 \text{ W/cm}^2$ .

采用 Dektak 150 型台阶仪测量薄膜厚度, D-max/2500 型 X 射线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 (FE-SEM) 和 SPA-400 型原子力显微镜 (AFM) 分析薄膜的表面形貌, Accent HL5500 PC 型霍尔测试系统进行测量方块电阻、载流子浓度和迁移率, Cary 5000 型紫

外-可见-红外分光光度计进行测量薄膜的光学透过率.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 结构特性

图 1 给出了不同  $H_2$  流量下 HMGZO 薄膜的 X 射线衍射图谱. 由图可知, 所有薄膜样品均为多晶六角纤锌矿结构, Mg 的引入并没有造成 ZnO 结构的变化. 除了 16.0 sccm 氢气流量下呈现 (002) 晶面与 (100) 晶面的竞争生长, 其他薄膜均呈 (002) 晶面择优生长. 这是由于 (002) 晶面具有最低的表面能, 连续生长的薄膜为了降低表面能而呈现 (002) 取向<sup>[24]</sup>. 与未引入氢气薄膜 (MGZO) 相比, 引入氢气的 HMGZO 薄膜 (002) 峰显著变弱, 这主要归因于薄膜结晶质量的衰退<sup>[17]</sup>. 而随着氢气进一步的增加, (002) 峰的强度进一步减小, 薄膜厚度减薄是导致峰强减弱的首要原因. 尤其在 16.0 sccm 氢气流量下, 由于薄膜在初期生长过程中多晶面竞争生长, 使得较薄的薄膜呈现 (002) 峰和 (100) 峰共存现象. 此外, 随氢气流量的增加, 薄膜厚度从 449.6 nm 单调减小到 296.2 nm, 这主要由于在恒定气压模式下进行溅射, 随着  $H_2$  流量的增加, 尽管

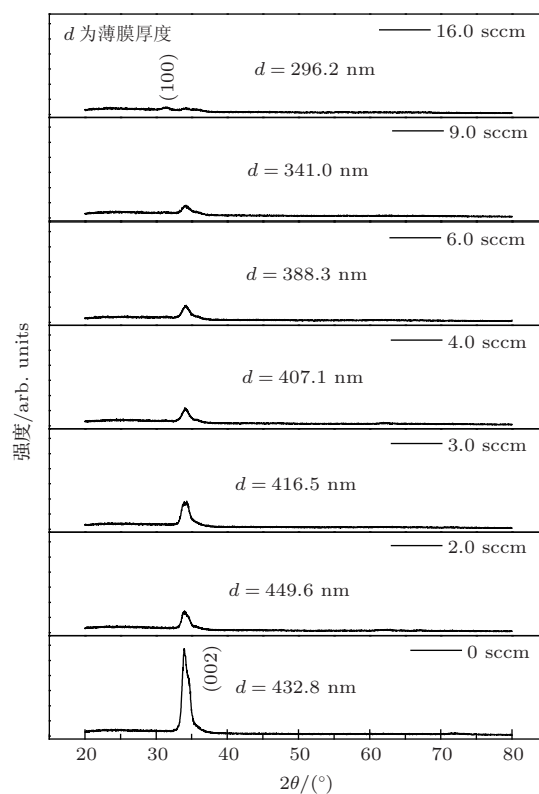


图 1 不同氢气流量下 HMGZO 薄膜的 XRD 衍射图谱

Ar 的流量控制不变,但在溅射气氛中 Ar 的含量会由于 H<sub>2</sub> 组分的增加而相对减少 (Ar 气溅射能力优于 H<sub>2</sub>),从而导致了靶材溅射产额的降低,溅射粒子离开靶材的动能也相应减小,因而随着氢气流量的不断增加薄膜呈现出连续变薄的趋势。

图 2 为不同氢气流量下 HMGZO 薄膜的 SEM

图像. 由图可知, MGZO 薄膜呈现出相对致密的大小晶粒分明的表面结构,晶粒大小分布从 10—100 nm 均有分布,颗粒状与块状晶粒并存. 随着氢气的引入, HMGZO 薄膜继续保持致密的结构 (2.0—6.0 sccm), 并且晶粒尺寸随着氢气流量增加有一定的增加,颗粒状小晶粒消失,而且 100 nm 以上块状的

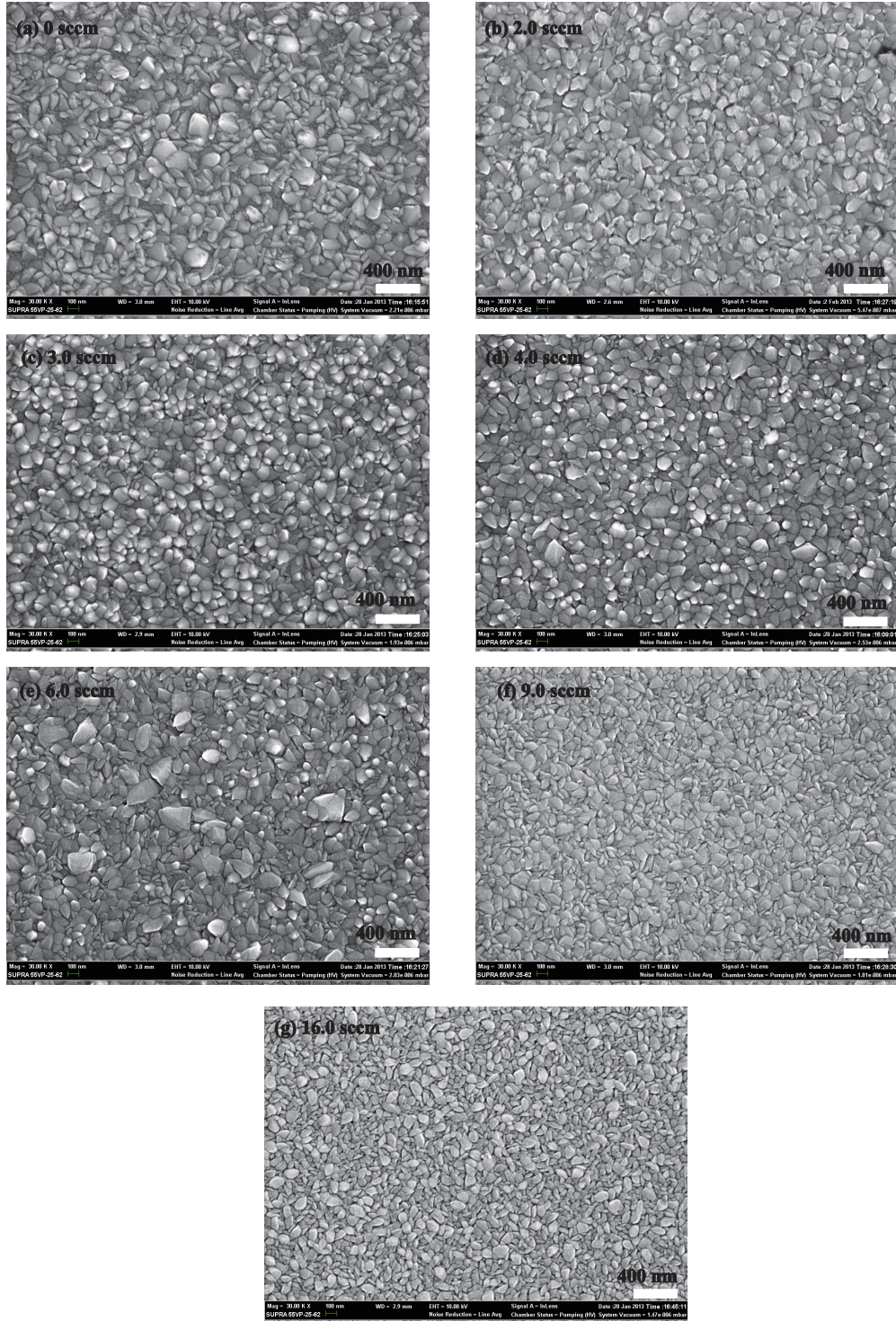


图 2 不同氢气流量下 HMGZO 薄膜的 SEM 图像 (a) 0 sccm; (b) 2.0 sccm; (c) 3.0 sccm; (d) 4.0 sccm; (e) 6.0 sccm; (f) 9.0 sccm; (g) 16.0 sccm

晶粒明显逐渐增多,这是由于沉积速率降低,薄膜沉积过程中晶粒有更多的时间横向迁移,因而晶粒整体有变大的趋势.随着氢气流量的进一步增加(9.0—16.0 sccm),晶粒尺寸却呈现减小趋势,而且薄膜变的更加疏松,这主要由于氢气组分的增加,溅射粒子从靶材逸出的动能不断减小,尽管沉积过程中有相对更多的时间让晶粒横向迁移,但粒子能量的减小使得溅射粒子在衬底上没有足够的能量迁移,因此造成了薄膜的疏松结构<sup>[25]</sup>.而晶粒尺寸的减小主要归因于变薄的薄膜厚度<sup>[26]</sup>.

图3为不同氢气流量下HMGZO薄膜表面均方根粗糙度(RMS)的变化曲线.随着氢气的引入,RMS值首先在2.0 sccm氢气流量从MGZO的10.9 nm减小到9.22 nm.随着氢气流量增加(3.0—6.0 sccm),RMS值均大于MGZO薄膜,较大的晶粒尺寸是RMS值较大的主要原因.在6.0 sccm氢气流量下,RMS值达12.88 nm.然而,随着过量氢气的引入(9.0—16.0 sccm),此时薄膜晶粒尺寸的减小造成RMS值明显减小到~7 nm.

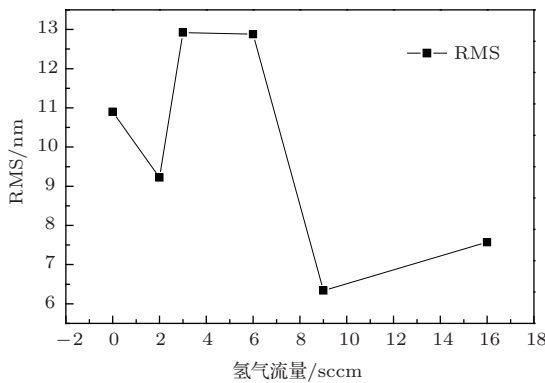


图3 氢气流量与HMGZO薄膜的RMS粗糙度的关系曲线

### 3.2 电学特性

图4给出了HMGZO薄膜电阻率、迁移率和载流子浓度与氢气流量之间的变化关系.电阻率是由载流子浓度和迁移率共同决定的,三者之间的关系由公式 $\rho = 1/n\mu e$ 决定.随着氢气流量的增加,薄膜电阻率先急剧减小,无H<sub>2</sub>的MGZO薄膜为177  $\Omega\cdot\text{cm}$ ,氢气流量为4.0 sccm时达最低值 $7.2 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ ,然后轻微增加并趋于稳定值 $\sim 2 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ .

随着氢气的引入(0—4.0 sccm),HMGZO薄膜的载流子浓度首先从 $6.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 单调增加到 $1.6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ .据第一性原理计算可知,H可以

在ZnO中作为浅施主<sup>[14-16]</sup>,氢气的引入可以有效地提高载流子浓度;但随着氢气流量进一步增加(6.0—16.0 sccm),载流子浓度下降呈现下降趋势,主要归因于过量的H在晶界处作为电子的捕获中心造成载流子浓度的减小<sup>[24]</sup>.此外,HMGZO薄膜的迁移率呈现先增大后减小的趋势,迁移率的变化主要归因于晶界散射以及杂质散射的影响.对于未引入氢气的MGZO薄膜存在很多小晶粒,晶粒尺寸 $\sim 10 \text{nm}$ ,因此较多的晶界散射导致迁移率仅为 $0.059 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ .随着氢气流量的增加(2.0—4.0 sccm),晶粒尺寸的增加减小了晶界散射,从而薄膜的迁移率逐渐增加至最大值 $5.5 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ .然而进一步增加氢气流量(6.0—16.0 sccm),晶粒尺寸的减小以及晶界处过量的H杂质对载流子的散射增加共同导致了薄膜迁移率单调减小至 $2.7 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ .

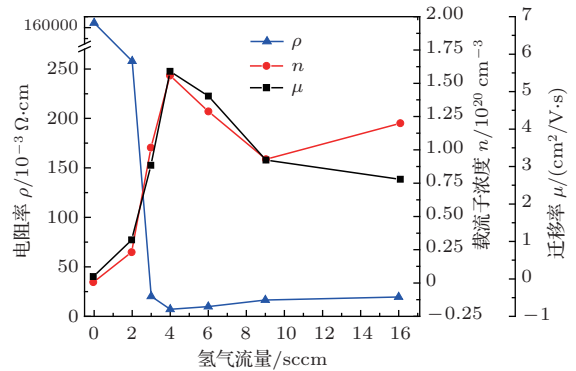


图4 HMGZO薄膜的电阻率、载流子浓度和电子迁移率

### 3.3 光学特性

图5(a)给出了不同氢气流量下HMGZO薄膜透过率与波长的关系曲线.所有生长获得的HMGZO薄膜平均光学透过率在波长 $\lambda \sim 320-1100 \text{nm}$ 范围内均可达87%以上.随着氢气流量增加,HMGZO薄膜透过曲线出现蓝移现象,一致于图5(b)中光学带隙的展宽.由于高载流子浓度会造成载流子共振吸收增加,因此,在大于1100 nm区域透过率在高载流子浓度下呈现相对降低的趋势.而对于低载流子浓度的未掺氢MGZO薄膜,近红外透过在1800 nm仍然高达90%以上.图5(b)展示了光学带隙随着氢气流量的变化.随着氢气流量的增加,光学带隙从3.49 eV单调增加到3.70 eV.一方面,BM效应指出增加的载流子占据导带从而使导带内的费米能级上移,因此载流子浓度增加造成了带隙的展宽.另一方面,对于未引

入氢的MGZO薄膜, 尽管有低的载流子浓度, 但光学带隙却达到3.49 eV, 其值明显高于本征ZnO的3.37 eV, 因此, Mg的引入对带隙的展宽起到了积极的作用. 随着氢气的进一步增加载流子浓度并未一直增加, 但带隙却不断增加至3.70 eV. 据第一性原理估计Mg的引入会造成导带底的Zn 4s态减少, 从而导致带变化进而引起带隙展宽<sup>[27]</sup>. 因此, 我们考虑氢的引入可能有助于促进Mg原子进入ZnO薄膜当中替代Zn原子, 较多的MgO含量使ZnO薄膜带隙增加.

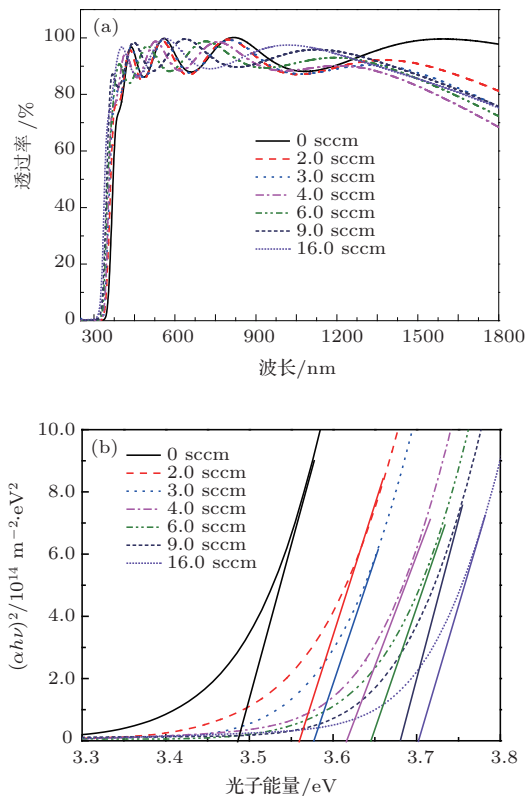


图5 (a) 不同氢气流量下HMGZO薄膜透过率与波长关系曲线; (b) 不同氢气流量下HMGZO薄膜的光学带隙曲线

## 4 结 论

采用直流磁控溅射技术在玻璃衬底上生长薄膜太阳能电池用宽光谱HMGZO-TCO薄膜. 适当的氢气流量有助于改善薄膜的电学性能, 引入氢气可有效地改善电子迁移率, 当氢气流量为4.0 sccm时, HMGZO薄膜展现出最低电阻率 $\sim 7.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . 随着氢气流量的增加, 晶粒尺寸呈现先增大后减小的趋势并使薄膜变的疏松. 晶粒尺寸的增大与减小造成了相应RMS的增加与减小. HMGZO薄膜的平均光学透过率在波长 $\lambda \sim 320\text{--}1100 \text{ nm}$

范围内均优于87%. 由于Mg的作用及BM效应使HMGZO薄膜的光学带隙( $E_g$ )展宽, 最高光学带隙 $E_g$ 可达 $\sim 3.7 \text{ eV}$ . 此种宽光谱HMGZO透明导电薄膜有望应用于高效率宽光谱硅基薄膜叠层太阳能电池.

## 参考文献

- [1] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B 1990 *Nature* **347** 539
- [2] Li H, Wang N, Liu X 2008 *Opt. Express* **16** 194
- [3] Müller J, Rech B, Springer J, Vanecek M 2004 *Sol. Energy* **77** 917
- [4] Yu X M, Zhao J, Hou G F, Zhang J J, Zhang X D, Zhao Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 120101 (in Chinese) [于晓明, 赵静, 侯国付, 张建军, 张晓丹, 赵颖 2013 物理学报 **62** 120101]
- [5] Wang G H, Zhao L, Yan B J, Chen J W, Wang G, Diao H W, Wang W J 2013 *Chin. Phys. B* **22** 68102
- [6] Fan H B, Zheng X L, Wu S C, Liu Z G, Yao H B 2012 *Chin. Phys. B* **21** 38101
- [7] Zhang C, Cheng X L, Wang F, Yan C B, Huang Q, Zhao Y, Zhang X D, Geng X H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 238101 (in Chinese) [张翹, 陈新亮, 王斐, 闫聪博, 黄茜, 赵颖, 张晓丹, 耿新华 2012 物理学报 **61** 238101]
- [8] Moss T S 1954 *Proc. Phys. Soc. Sect. B* **67** 775
- [9] Burstein E 1954 *Phys. Rev.* **93** 632
- [10] Wang F, Chen X L, Geng X H, Zhang D K, Wei C C, Huang Q, Zhang X D, Zhao Y 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 9005
- [11] Jang S H, Chichibu S F 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 073503
- [12] Shin S W, Kim I Y, Lee G H, Agawane G L, Mohokar A V, Heo G S, Kim J H, Lee J Y 2011 *Cryst. Growth Des.* **11** 4819
- [13] Gu X, Zhu L, Ye Z, Ma Q, He H, Zhang Y, Zhao B 2008 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92** 343
- [14] Matsubara K, Tampo H, Shibata H, Yamada A, Fons P, Iwata K, Niki S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1374
- [15] Cohen D J, Ruthe K C, Barnett S A 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 459
- [16] Duenow J N, Gessert T A, Wood D M, Young D L, Coutts T J 2008 *J. Non-cryst. Solids* **354** 2787
- [17] Park Y R, Kim J, Kim Y S 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 9010
- [18] Van De Walle C G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1012
- [19] Van De Walle C G, Neugebauer J 2003 *Nature* **423** 626
- [20] Janotti A, Van De Walle C G 2007 *Nature Mater.* **6** 44
- [21] Lavrov E V, Börrnert F, Weber J 2006 *Physica B* **376-377** 694
- [22] Shi G A, Stavola M, Pearton S J, Thieme M, Lavrov E V, Weber J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 195211
- [23] Zhou Z, Kato K, Komaki T, Yoshino M, Yukawa H, Morinaga M 2004 *Int. J. Hydrogen Energy* **29** 323

- [24] Tark S J, Ok Y W, Kang M G, Lim H J, Kim W M, Kim D 2009 *J. Electroceram.* **23** 548
- [25] Song D, Aberle A G, Xia J 2002 *Appl. Surf. Sci.* **195** 291
- [26] Prasada Rao T, Santhosh Kumar M C, Sooraj Hussain N 2012 *J. Alloy. Compd.* **541** 495
- [27] Zhang X D, Guo M L, Liu C L, Zhang L A, Zhang W Y, Ding Y Q, Wu Q, Feng X 2008 *Eur. Phys. J. B* **62** 417

## Influence of H<sub>2</sub> introduction on wide-spectrum Mg and Ga co-doped ZnO transparent conductive thin films\*

Tian Cong-Sheng   Chen Xin-Liang<sup>†</sup>   Liu Jie-Ming   Zhang De-Kun   Wei Chang-Chun  
Zhao Ying   Zhang Xiao-Dan

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

( Received 13 July 2013; revised manuscript received 22 October 2013 )

### Abstract

To meet the demands of high efficient silicon thin film solar cells, transparent conductive hydrogenated Mg and Ga co-doped ZnO (HMGZO) thin films were deposited via pulsed direct current (DC) magnetron sputtering on glass substrates at a substrate temperature of 553 K. The micro-structural, morphological, electrical, and optical properties of HMGZO thin films were investigated at various H<sub>2</sub> flow rates. Experimental results show that all the HMGZO thin films are polycrystalline with a hexagonal wurtzite structure exhibiting a preferred (002) crystal plane orientation. Appropriate H<sub>2</sub> flow rate increases grain size and also enhances the RMS roughness. The deposition rate of HMGZO films decreases with the increase of H<sub>2</sub> flow rate due to the decrease of sputtering yield. Resistivity of HMGZO thin films decreases rapidly from 117 to  $7.2 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$  with increasing H<sub>2</sub> flow rate from 0 to 4.0 sccm. With further increasing H<sub>2</sub> flow rate (4.0—16.0 sccm), the resistivity increases slightly due to the reduced carrier concentration and excessive H atoms as impurity. Optical transmittance of all the HMGZO thin films is higher than 87.7% in the wavelength range from 320 to 1100 nm. Burstein-Moss band-filling determined by carrier concentrations and the incorporation of Mg atoms together contribute to the band-gap ( $E_g$ ) widening phenomenon. The band gap  $E_g$  varies from  $\sim 3.49$ —3.70 eV and the maximum  $E_g$  of 3.70 eV is obtained at a H<sub>2</sub> flow rate of 16.0 sccm.

**Keywords:** magnetron sputtering, Mg and Ga co-doping, H<sub>2</sub> introduction, band gap widening

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

**DOI:** 10.7498/aps.63.036801

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2011CBA00705, 2011CBA00706, 2011CBA00707), the Tianjin Applied Basic Research Project and Cutting-edge Technology Research Plan, China (Grant No. 13JCZDJC26900), the Tianjin Major Science and Technology Support Project, China (Grant No. 11TXSYGX22100), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2013AA050302), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. 65010341).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [cxlruzhou@163.com](mailto:cxlruzhou@163.com)