

V 掺杂 ZnO 透明导电薄膜研究

王延峰 孟旭东 郑伟 宋庆功 翟昌鑫 郭兵 张越 杨富 南景宇

Investigation of V doped ZnO transparent conductive oxide films

Wang Yan-Feng Meng Xu-Dong Zheng Wei Song Qing-Gong Zhai Chang-Xin Guo Bing Zhang Yue Yang Fu Nan Jing-Yu

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 087802 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.087802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.087802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[ZnTe 结构相变、电子结构和光学性质的研究](#)

[Structural phase transition electronic structures and optical properties of ZnTe](#)

物理学报.2015, 64(22): 227802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.227802>

[多晶碲化锌薄膜载能子超快动力学实验研究](#)

[Experimental study of ultrafast carrier dynamics in polycrystalline ZnTe nanofilm](#)

物理学报.2015, 64(8): 087802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087802>

[B 掺杂 ZnO 透明导电薄膜的实验及理论研究](#)

[Experimental and theoretical investigation of transparent and conductive B doped ZnO film](#)

物理学报.2013, 62(24): 247802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247802>

[室温制备低电阻率高透过率 H W 共掺杂 ZnO 薄膜](#)

[Room temperature deposition of highly conductive and transparent H and W co-doped ZnO film](#)

物理学报.2013, 62(1): 017803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017803>

[室温下 CdSe 胶体量子点超快自旋动力学](#)

[Room-temperature ultrafast spin dynamics in colloidal CdSe quantum dots](#)

物理学报.2012, 61(20): 207202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207202>

V掺杂ZnO透明导电薄膜研究*

王延峰¹⁾ 孟旭东¹⁾ 郑伟¹⁾ 宋庆功²⁾ 翟昌鑫¹⁾ 郭兵¹⁾
张越¹⁾ 杨富¹⁾ 南景宇^{1)†}

1) (河北北方学院理学院, 河北北方学院新能源科学与技术研究所, 张家口 075000)

2) (中国民航大学理学院, 天津 300300)

(2015年9月3日收到; 2016年1月28日收到修改稿)

本文分别采用磁控溅射技术与基于密度泛函理论的平面波赝势方法两种方式, 对高价态差元素V掺杂ZnO薄膜进行研究. 实验研究结果表明: V的掺入并未改变ZnO的生长方式, 所制备的薄膜都呈(002)择优生长; 随着衬底温度增加, VZO薄膜的结晶质量逐步改善, 当衬底温度超过280 °C时薄膜的结晶质量恶化; 在280 °C时获得的VZO薄膜电阻率最低 $3.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$, 500—2000 nm平均透过率高于85%. 理论模拟结果表明: V以替位形式掺入ZnO六角纤锌矿晶格结构中, 费米能级进入导带, 材料表现出n型半导体的特性, 导电电子主要由V 3d及O 2p电子轨道提供. 理论计算结果与实验结果的一致性, 表明VZO薄膜具有作为高效Si基薄膜太阳能电池透明导电薄膜的应用潜力.

关键词: VZO薄膜, 磁控溅射, 第一性原理计算, 太阳能电池

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

DOI: 10.7498/aps.65.087802

1 引言

氧化锌(ZnO)薄膜是一种宽禁带II-VI半导体材料, 因其具有原材料丰富、无毒、价格低廉以及良好的透过和导电等特性, 受到了广泛的关注. 作为Si基薄膜太阳能电池的窗口层, ZnO薄膜必须具有良好的电学输运特性和光学透过特性^[1]. 目前, 常用的ZnO薄膜有: 采用化学气相沉积技术制备的硼(B)掺杂ZnO(BZO)和采用磁控溅射技术制备的铝(Al)掺杂ZnO(AZO)以及镓(Ga)掺杂ZnO(GZO)等薄膜^[2-4]. 相比BZO薄膜而言, AZO和GZO薄膜具有电阻率低、可大面积沉积等优势^[5,6].

近年来, 随着叠层太阳能电池的出现, 对作为窗口层的ZnO透明导电薄膜(ZnO-TCO)提出了新的挑战, 即: 除了具有低电阻率、高可见光区透过

率等特性外, 其在近红外光区的透过特性也必须提高^[7]. 为了达到上述要求, 一些研究者通过采用减少Al, Ga等靶材掺杂比例的方式, 在维持低电阻特性的基础上扩展透过窗口^[8]. 德国Jülich研究小组的Agashe等^[8]采用射频磁控溅射法, 以掺杂比例0.5%的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ 为靶材, 制备了400—1200 nm平均透过率高于80%的AZO薄膜; 浙江大学的Ma等^[9]以掺杂比例3%的Ga:Zn合金靶为靶材, 通过采用直流反应磁控溅射法也制备了400—1200 nm平均透过率高于80%的GZO薄膜.

近年来, 有研究表明在 In_2O_3 薄膜的制备过程中, 通过引入高价态差元素掺杂的方式, 可以制备出具有高迁移率、低电阻率且宽光谱透过的 In_2O_3 薄膜^[10]. 其中Gupta等^[11]采用脉冲激光沉积技术制备了迁移率高达 $358 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、电阻率为 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ 、平均通过率约为90%的W掺杂

* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 11404088)、河北省自然科学基金(批准号: F2015405011)、河北省普通高等学校青年拔尖人才项目(批准号: BJ2014003)、河北省科技攻关项目(批准号: 11215168)、河北北方学院重大项目(批准号: ZD201401)、河北北方学院博士基金项目、河北北方学院青年项目(批准号: Q2014001)、河北省教育厅青年基金项目(批准号: QN2015148)和张家口市科学技术研究与发展计划自筹经费项目(批准号: 20131017B)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: njy1961@163.com

In_2O_3 薄膜.

基于高价态元素掺杂, 在相同载流子浓度条件下, 通过引入较少掺杂元素比例、减少晶格畸变、提高迁移率、扩展透过谱的机理, 一些研究者也对高价态元素掺杂 ZnO 进行了详细的研究^[12–17]. 2000 年, Qadri 等^[15] 采用脉冲激光沉积技术, 制备了电阻率为 $5.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 400—1000 nm 平均透过率高于 85% 的 Zr 掺杂 ZnO (ZZO) 薄膜; 2009 年, 南非的 Ngom 等^[16] 以掺杂比例 1 wt.% 的 $\text{WO}_3\text{:ZnO}$ (WZO) 为靶材, 通过采用脉冲激光沉积技术获得了 400—2500 nm 平均透过率高于 80% 的 WZO 薄膜; 张翊等采用脉冲直流磁控溅射法以 Zn/ WO_3 为靶材制备了 W 掺杂 ZnO (WZO) 薄膜, 系统地研究了衬底温度对反应磁控溅射法制备的 WZO 薄膜微观结构及光电特性的影响, 通过工艺参数的优化制备了电阻率为 $9.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$, 400—1500 nm 平均透过率 85.7% 的 WZO 薄膜^[12]; Cao 等采用溶胶-凝胶技术通过改变 Sb 元素掺杂比例的方式也制备了性能较优的 Sb 掺杂 ZnO 薄膜^[17]. V 在元素周期表中位于 VB 族, 核外有 5 个电子, 掺入 ZnO 薄膜之后可以提供 3 个多余的电子. 然而, 与广泛研究的 V 掺杂 ZnO (VZO) 薄膜的磁学特性相比, 对 VZO 薄膜的电学和光学特性的研究较少^[18].

基于此, 本文首先采用磁控溅射技术对 VZO 薄膜进行了实验研究, 系统地研究了沉积温度对薄膜的结构、电学、光学等方面的影响; 其次, 采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理对 VZO 薄膜进行了模拟研究, 从理论方面揭示了 V 掺入 ZnO 薄膜之后性能变化的原因.

2 实验方法

实验选用的 VZO 薄膜是采用射频磁控溅射技术, 以 V_2O_5 掺杂 ZnO (掺杂比例为 1 Wt.%) 陶瓷靶为靶材, 以高纯氩气为工作气体, 在 Corning XG 玻璃衬底上制备而成. 实验中本底真空为 5×10^{-5} Pa, 氩气流量为 30 mL/min, 衬底与靶面间距为 50 mm, 溅射气压为 0.5 Pa, 衬底温度分别为 150, 200, 250, 280 和 310 °C.

样品的电学特性参数采用 Ecopia HMS-3000 型霍尔测试系统进行测量. 薄膜的光学特性和结构特性分别采用紫外-可见-近红外分光光度计 (Cary 5000 型) 和 X 射线衍射仪 (XRD Rigaku Dmax-2400 型) ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15405$ nm) 进行测试. 样

品的厚度由台阶仪 (Dektak 150 型) 进行测试, 均约为 1000 nm.

3 模型构建与计算方法

为了便于对比 V 掺入对 ZnO 薄膜带来的影响, 本文分别对本征 ZnO 和 VZO 薄膜进行了理论计算. 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, 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. 本文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, VZO 超晶胞模型为一个 V 原子替代一个 Zn 原子、掺杂比例为 6.25% 的 $(2 \times 2 \times 2)$ 超晶胞^[19,20]. 值得注意的是, 由于本文理论模拟的掺杂比例高于实验靶材的掺杂比例 (约为 1% 的摩尔比), 所以模拟结果与实验结果可能存在一定的差异.

本文计算过程采用基于 DFT 的第一性原理方法的 CASTEP^[21] 软件, 选用广义梯度近似 (GGA) 方案进行的, 电子和电子之间的交换关联势采用 GGA 的 PBE 泛函进行处理^[22]. 离子实与价电子之间的相互作用势是采用超软赝势方式来处理的^[23]. 参与计算的 Zn, O, V 的价态电子如下: Zn, $3d^{10}4s^2$; O, $2s^22p^4$; V, $3s^23p^63d^34s^2$. 本征 ZnO 和 VZO 的 k 点数目分别为 $4 \times 4 \times 2$ 和 $4 \times 4 \times 2$, 平面波截止能量均为 340 eV^[19,20]. 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 0.03 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^[19,20]. 由于局域密度近似 (LDA) 与 GGA 在计算过程中存在过高地估计了 Zn 3d 的能量, 导致 Zn 3d 和 O 2p 相互作用增大, 价带带宽增大, 带隙减小的普遍性问题^[24]. 因此, 本文采用 LDA+ U 的方式描述 Zn 3d 电子和 O 2p 电子的相关作用. 其 U 值分别为 $U_{\text{p},\text{O}} = 7.0$ eV, $U_{\text{d},\text{Zn}} = 10.5$ eV^[25].

4 结果与讨论

不同衬底温度条件下制备的 VZO 薄膜的 XRD 衍射图, 如图 1 所示. 由图 1(a) 可以看出, 制备的 VZO 薄膜都存在一个很强的 (002) 衍射峰

和一些相对较弱的 (101), (102), (103), (004) 衍射峰, 这为后续直接制备具有绒面陷光特性的 ZnO 薄膜提供了一种途径^[26]. 在 XRD 衍射图中未发现金属 V 及其氧化物的特征峰, 说明掺入的 V 以替位的形式存在于 ZnO 晶格结构中^[19]. 随着衬底温度增加, VZO 薄膜的 (002) 衍射峰强度呈现出先增强后减弱的变化趋势. 与之对应的 VZO 薄膜的 (002) 衍射峰的半高宽 (FWHM) 及晶粒尺寸 (D) 如图 1(b) 所示. 由图 1(b) 可以看出, 随着衬底温度增加, FWHM 呈现出先减小后增大的变化趋势, 在 280 °C 时达到最小值 0.354°; D 则呈现出相反的变化趋势, 即在 280 °C 时达到最大值 23.25 nm. 上述结果表明: 衬底温度为 280 °C 时制备的 VZO 薄膜的结晶质量最优. 这是由于当衬底温度较低时, 沉积到玻璃衬底表面的粒子获得的额外能量较少, 不足以维持其在衬底表面的扩散和迁移^[27,28], 因此制备的薄膜的结晶质量也相对较差. 然而, 较高的衬底温度又将使得 VZO 薄膜的 (002) 晶面和玻璃衬底表面晶格失配, 薄膜的结晶质量进一步变差^[29,30].

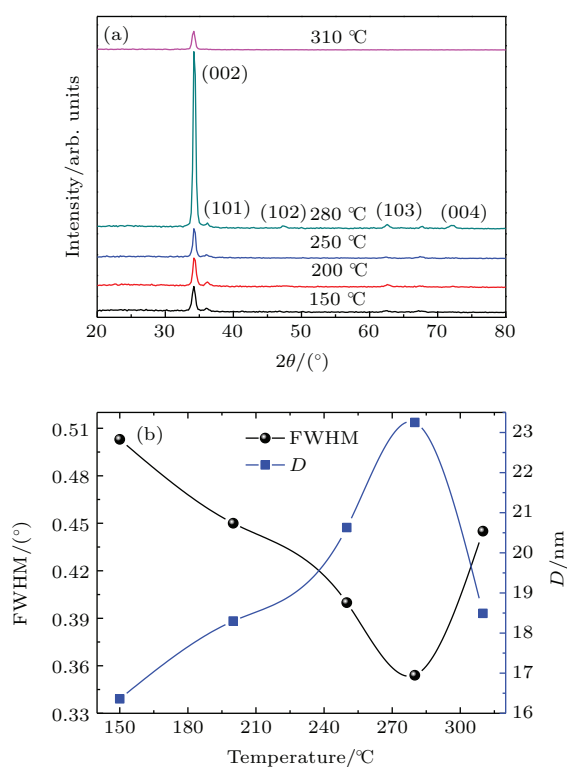


图 1 (网刊彩色) 不同衬底温度条件下 VZO 薄膜的 XRD 衍射谱 (a) XRD 衍射谱; (b) 半高宽 (FWHM) 和晶粒尺寸 (D)

Fig. 1. (color online) XRD patterns of VZO films deposited at different values of substrate temperature: (a) XRD patterns, (b) full width at half maximum (FWHM) and grain size (D).

在 ZnO 的六角结构中, V 作为施主掺杂元素主要替代晶格结构中 Zn 的位置. 在理想情况下, 一个 V 原子成功代替一个 Zn 原子将会产生 3 个自由电子, 薄膜呈现 n 型导电性, 从而提高薄膜的导电能力. 图 2 给出了 VZO 薄膜电学特性随衬底温度的变化关系. 由图 2 可以看出: 随着衬底温度增加, 载流子浓度 (n) 逐渐增加, 当衬底温度为 280 °C 时, 载流子浓度达到最大值. 然而, 当进一步增加衬底温度时, 制备的 VZO 薄膜的载流子浓度进一步减少. 出现上述现象的原因在于: 随着衬底温度增加, 薄膜的结晶质量改善, 晶格缺陷降低, 被俘获的自由电子减少; 但是, 当衬底温度进一步升高时, 过高的衬底温度将导致 VZO 薄膜表面吸附的氧增多, 对电子的俘获作用增大, 最终导致载流子浓度降低^[31]. 从迁移率随衬底温度的变化关系 (图 2) 可以看出, VZO 薄膜的迁移率随着衬底温度的增加同样呈现出先增加后减少的变化趋势. 众所周知, 载流子的迁移率 (μ) 主要受电离杂质散射 (μ_i) 和晶界散射 (μ_g) 的影响^[32], 具体关系如下:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_g}. \quad (1)$$

实验过程中, 当衬底温度由 150 °C 增加到 280 °C 时, n 不断增加导致 μ_i 增大, 同时薄膜结晶质量改善 (图 1) μ_g 减少, 所以薄膜结晶质量改善是 μ 增加的主要原因. 当制备温度高于 280 °C 时, 虽然 n 降低, μ_i 带来的影响较小, 但是结晶质量恶化又导致 μ_g 增加, 最终 μ 减小. 综上所述, 衬底温度改变所导致的薄膜结晶质量变化是影响 VZO 薄膜 μ 的主要因素.

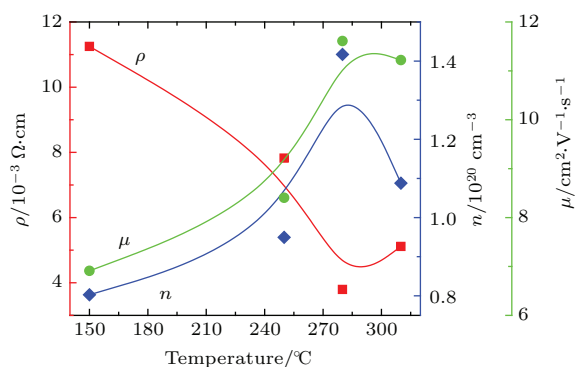


图 2 (网刊彩色) 不同衬底温度条件下 VZO 薄膜的电学特性

Fig. 2. (color online) Electrical properties (ρ , μ , and n) as a function of T_S for VZO films.

根据电阻率 (ρ) 与载流子浓度 (n) 和载流子迁移率 (μ) 的关系:

$$\rho = \frac{1}{nq\mu} \quad (2)$$

可知, ρ 随着衬底温度增加则呈现出先降低后升高的变化趋势, 在 280 °C 时 ρ 最低为 $3.80 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$. 此时的迁移率为 $11.6 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 载流子浓度为 $1.42 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

为了从机理上分析 V 掺入之后 ZnO 薄膜性能改变的原因, 采用基于 DFT 的第一性原理对 VZO 薄膜进行了理论模拟研究. 由第一性原理计算的本征 ZnO 和 VZO 晶格常数见表 1. 从表 1 可以看出, 无论是本征 ZnO 还是 VZO 薄膜, 计算得到的晶格常数与实验值接近, 误差均小于 1%, 表明所选择的计算方案合理, 计算结果可信.

表 1 ZnO 和 VZO 的晶格参数
Table 1. Lattice parameter of ZnO and VZO.

晶格常数	ZnO			VZO		
	a/nm	c/nm	c/a	a/nm	c/nm	c/a
计算值	0.327	0.526	1.609	0.328	0.531	1.619
实验值	0.521 [33]			0.523		

模拟计算得到的本征 ZnO 和 VZO 薄膜的能带结构图, 如图 3 所示. 由图 3(a) 可以看出, ZnO 是带隙为 3.22 eV 的直接带隙半导体. 计算结果与实验值 (3.37 eV) 相接近, 明显优于之前的模拟结果 [20,34]. 从图 3 (b) 可以看出, V 掺入之后, VZO 薄膜的导带下移约 3.5 eV, 费米能级穿过导带, 薄膜呈现 n 型导电性. 模拟结果与实验结果的一致性, 进一步印证了所选择的计算方案的合理性及计算结果的可信性. V 掺杂之后的带隙展宽为 4.01 eV, 这是由于 V 以替位方式掺杂之后提供了多余的电子, 导致载流子浓度增加, 所产生的 Burstein-Moss 效应所致 [35,36].

另外, 根据杨频等 [37] 的理论模拟结论, 载流子的迁移率与禁带宽度存在以下关系:

$$\log_{10} \mu = \frac{a}{\sqrt{E_g}} + b,$$

其中, μ 为载流子迁移率, E_g 为理论计算的禁带宽度, 对于 II-IV 化合物 $a = 8.4$, $b = -2.8$. 计算得到 VZO 薄膜的理论模拟迁移率约为 $25.1 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 与实验测试结果 ($11.6 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$) 比较接近, 表明所建立的模型合理.

与图 3(a) 和 (b) 对应的本征 ZnO 与 VZO 薄膜的态密度图见图 4(a) 和 (b). 从图 4(a) 可以看出, 费米能级附近 ZnO 的价带基本可以分为两个区域, 即 $-10 \sim -5.5 \text{ eV}$ 的下价带和 $-5.5 \sim 0 \text{ eV}$ 的上价带. 由分波态密度图可以看出, ZnO 的上价带主要是由 O 2p 电子轨道形成的; 而下价带则是由 Zn 3d, O 2p 及 O 2s 电子轨道贡献的, 导带部分主要来源于 Zn 4s 电子轨道. 掺杂之后 VZO 薄膜 (图 4(b)) 的价带主要由 Zn 3d, O 2p, O 2s 及 V 3d 电子轨道构成, 导带则是由发生了强烈杂化的 V 3d, V 4s, O 2p 及 Zn 4s 电子轨道构成. 同时, 掺杂的 V 3d 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. 参与导电的电子主要由 V 3d 及 O 2p 电子轨道提供.

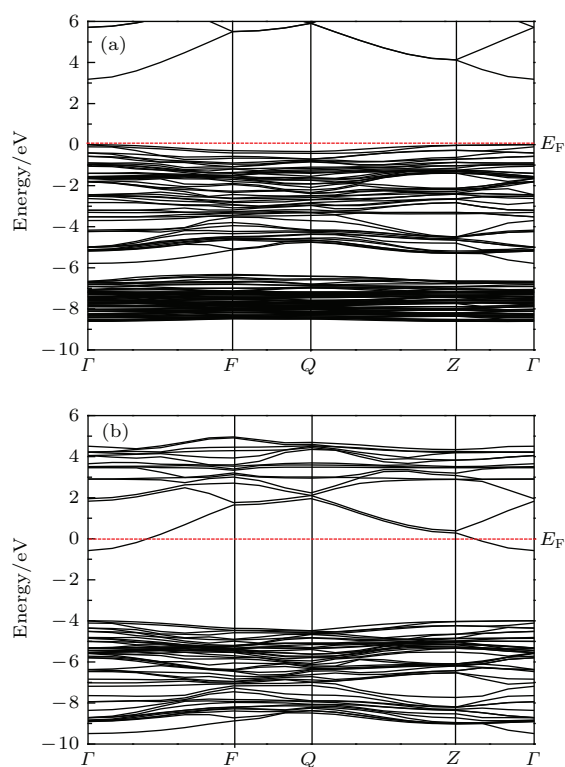


图 3 本征 ZnO 和 VZO 薄膜能带结构图 (a) 本征 ZnO; (b) VZO 薄膜

Fig. 3. Band structure of intrinsic ZnO and VZO films: (a) Intrinsic ZnO; (b) VZO film.

不同衬底温度条件下制备的 VZO 薄膜的透过谱如图 5 所示. 由图 5 可以看出: 制备的 VZO 薄膜的透过率受温度影响不大, 在 500—2000 nm 的平均透过率约为 85% 以上. 众所周知, 薄膜的透过率受衬底温度影响较大, 衬底温度越高, 溅射产物 Zn 原子与溅射产生的 O 原子发生反应, 生成 ZnO 进行得越容易, 即薄膜的透过率也随着衬底温度的提高而改善. 为了找到产生上述现象的原因, 本文在

室温条件下制备了本征 ZnO 薄膜(其他实验条件与本文制备 VZO 薄膜的条件相同), 且把实验结果与不同温度条件下制备的 VZO 薄膜的透过率同时绘于图 5 中. 由图 5 可以看出, 在室温条件下制备的 ZnO 薄膜(见黄色曲线) 已经具有 500—2500 nm 高于 90% 的平均透过率, 表明: 在实验中选用的 ZnO 靶材中的 Zn 和 O 具有较好的结合特性, 即无须衬底加热便可以形成具有高透过率的 ZnO 薄膜.

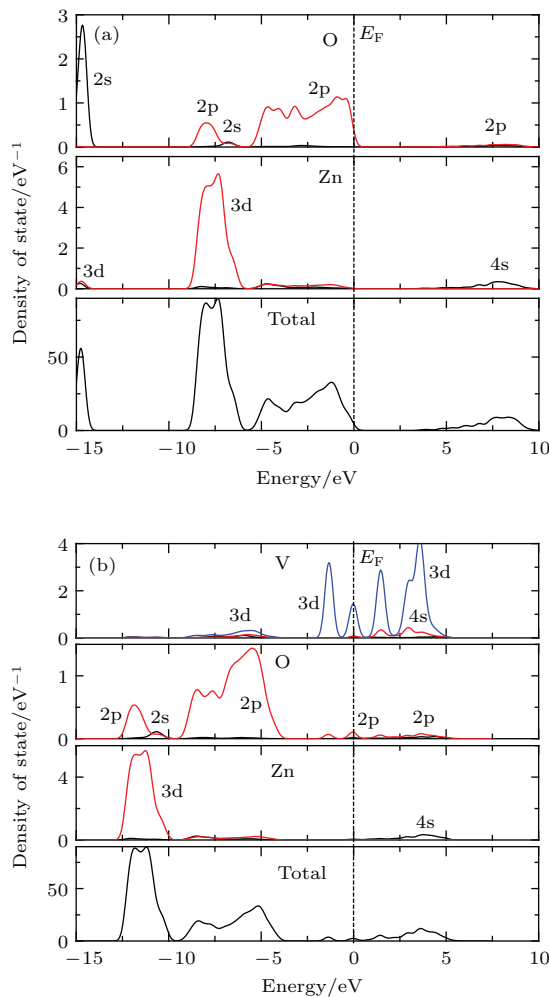


图 4 (网刊彩色) 本征 ZnO 和 VZO 薄膜态密度图 (a) 本征 ZnO; (b) VZO 薄膜
Fig. 4. (color online) Density of states intrinsic ZnO and VZO films: (a) Intrinsic ZnO; (b) VZO film.

然而, 对于本文, 由于 V 的掺入使得薄膜中部分 Zn 的位置被 V 替换, 薄膜的结构特性受到影响, 所以 VZO 薄膜的结晶度和电学性质明显依赖于衬底温度, 且在 280 °C 附近有明显的转折点. 同时由于 VZO 薄膜中的主体是 ZnO, 且实验发现即使在室温条件下, ZnO 已经具有较优的光学特性, 所以即使 V 掺入之后, 在室温条件下制备的 VZO 薄膜也具有较高透过率. 另外, 由于 V 的掺入导致

薄膜的载流子浓度及结晶质量都受到影响(图 1 和图 2), 所以不同衬底温度条件下制备的 VZO 薄膜在 500—2000 nm 的透过率受温度影响不大. 但是, 由图 5 可以看出, 在短波区域 (350—500 nm) 和长波区域 (2000—2500 nm), 透过率受温度影响比较明显. 这是由于 V 掺入 ZnO 薄膜之后, 随着衬底温度变化, 薄膜的结晶质量和载流子浓度均发生了改变, 导致对入射光的吸收和散射增加, 所以 VZO 薄膜的透过率降低. 另外, 在短波区域 (350—500 nm), 由于载流子浓度增加, VZO 薄膜的透过边发生蓝移, 这主要是由于 Burstein-Moss 效应所致 [35,36]

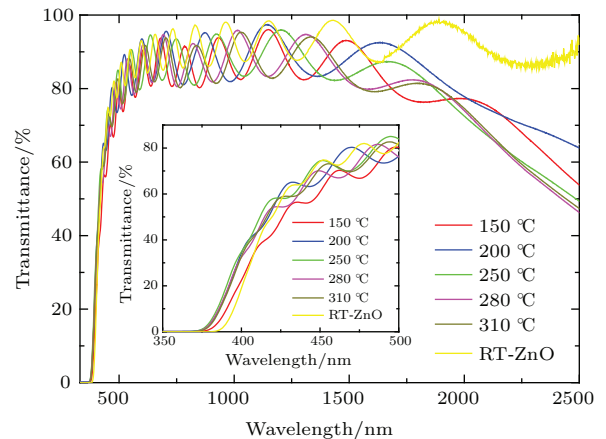


图 5 (网刊彩色) 室温条件下制备的 ZnO 薄膜及不同衬底温度条件下制备的 VZO 薄膜的光学特性
Fig. 5. (color online) Optical transmittance of ZnO film deposited at room temperature and VZO films deposited at various values of substrate temperature.

虽然本文制备的 VZO 薄膜在电学特性方面与 AZO 和 GZO 薄膜相比较差, 但是在光学特性方面却明显优于后者 [2-4]. 这也为后续的实验指明了研究方向, 即在保持 VZO 薄膜光学特性较优的基础上, 进一步改善其电学特性. 总之, 高的宽光谱透过特性完全满足叠层 Si 基薄膜太阳能电池的应用要求, 表明 VZO 薄膜具有作为 Si 基薄膜太阳能电池窗口层的应用潜力.

5 结 论

本文分别采用磁控溅射技术与基于密度泛函理论的第一性原理理论模拟两种方式, 对高价态差元素 V 掺杂 ZnO 薄膜进行研究. 在实验方面, 系统地研究了衬底温度对 VZO 薄膜结构、电学和光学特性的影响; 在理论方面, 则详细地分析了 VZO 薄膜性能改善的原因. 得到的结论如下: 1) 衬底温度

改变导致的薄膜结晶质量变化是使得VZO薄膜电学特性改变的主要原因, 在280 °C时获得的VZO薄膜电阻率最低 $3.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$, 薄膜的结构特性和光学特性受衬底温度影响不大, 所制备的薄膜都呈(002)择优生长, 在500—2000 nm平均透过率高于85%; 2) V掺入ZnO六角纤锌矿晶格结构之后, 费米能级进入导带, 材料表现出n型半导体的特性, 其附近的导电电子主要由V 3d及O 2p电子轨道提供. VZO薄膜良好的宽光谱透过特性及较优的电学特性表明其具有作为高效Si基薄膜太阳能电池透明导电薄膜的应用潜力.

参考文献

- [1] Minami T 2005 *Semicond. Sci. Technol.* **20** S35
- [2] Ding L, Fanni L, Messerschmidt D, Zabihzadeh S, Morales M M, Nicolay S, Ballif C 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **128** 378
- [3] Meier M, Paetzold U W, Prömpers M, Merdzhanova T, Carius R, Gordijn A 2014 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **22** 1226
- [4] Sang B S, Kushiya K, Okumura D, Yamase O 2001 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **67** 237
- [5] Park H K, Heo J 2014 *Appl. Surf. Sci.* **309** 133
- [6] Park S M, Ikegami T, Ebihara K 2006 *Thin Solid Films* **513** 90
- [7] Huang Q, Zhang D K, Liu B F, Bai L S, Ni J, Zhao Y, Zhang X D 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **136** 11
- [8] Agashe C, Kluth O, Schöpe G, Siekmann H, Hüpkens J, Rech B 2003 *Thin Solid Films* **442** 167
- [9] Ma Q B, Ye Z Z, He H P, Luo Y, Zhu L P, Huang J Y, Zhang Y Z, Zhao B H 2008 *Chem. Phys. Chem.* **9** 529
- [10] 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
- [11] Gupta R K, Ghosh K, Mishra S R, Kahol P K 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 1661
- [12] Zhang C, Chen 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) [张翅, 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]
- [13] Wu M Y, Yu S H, Chen G H, He L, Yang L, Zhang W F 2015 *Appl. Surf. Sci.* **324** 791
- [14] Cao F, Wand Y D, Liu D L, Yin J Z, Guo B J, Li L, An Y P 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 034210
- [15] Qadri S B, Kim H, Horwitz J S, Chrisey D B 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 6564
- [16] Ngoma B D, Mpahane T, Manyala N, Nemraoui O, Butner U, Kana J B, Fasasi A Y, Maaza M, Bey A C 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 4153
- [17] Cao M M, Zhao X R, Duan L B, Liu J R, Guan M M, Guo W R 2014 *Chin. Phys. B* **23** 047805
- [18] Schlenker E, Bakina A, Postelsa B, Mofor A C, Kreyea M, Ronning C, Sievers S, Albrecht M, Siegner U, Kling R, Waag A 2007 *Superlattices Microstruct.* **42** 236
- [19] 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]
- [20] Wang Y F, Zhang X D, Huang Q, Yang F, Meng X D, Song Q G, Zhao Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 247802 (in Chinese) [王延峰, 张晓丹, 黄茜, 杨富, 孟旭东, 宋庆功, 赵颖 2013 物理学报 **62** 247802]
- [21] 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
- [22] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [23] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [24] Wang Q B, Zhou C, Wu J, Lü T 2013 *Opt. Commun.* **297** 79
- [25] Sheetz R M, Ponomareva I, Richter E, Andriotis A N, Menon M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 195314
- [26] Wang Y F, Zhang X D, Huang Q, Yang F, Liang J H, Zhang D K, Zhao Y 2014 *Vacuum* **107** 6
- [27] 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
- [28] Ellmer K 2000 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** R17
- [29] Singh S, Srinivasa R S, Major S S 2007 *Thin Solid Films* **515** 8718
- [30] Li X Y, Li H J, Wang Z J, Xia H, Xiong Z Y, Wang J X, Yang B C 2009 *Opt. Commun.* **282** 247
- [31] Miyata T, Suzuki S, Ishii M, Minami T 2002 *Thin Solid Films* **411** 76
- [32] 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
- [33] Desgreniers S 1998 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **58** 14102
- [34] Wang Y F, Huang H Y, Meng X D, Yang F, Nan J Y, Song Q G, Huang Q, Zhao Y, Zhang X D 2015 *J. Alloys Compd.* **636** 102
- [35] Burstein E 1954 *Phys. Rev.* **93** 632
- [36] Moss T S 1954 *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B* **67** 775
- [37] Yang P, Gao X H 1981 *Journal of Shanxi University (Natural Science Edition)* **4** 40 (in Chinese) [杨频, 高孝恢 1981 山西大学学报 (自然科学版) **4** 40]

Investigation of V doped ZnO transparent conductive oxide films*

Wang Yan-Feng¹⁾ Meng Xu-Dong¹⁾ Zheng Wei¹⁾ Song Qing-Gong²⁾ Zhai Chang-Xin¹⁾
Guo Bing¹⁾ Zhang Yue¹⁾ Yang Fu¹⁾ Nan Jing-Yu¹⁾†

1) (Institute of New Energy Science and Technology of Hebei North University, College of Science, Hebei North University, Zhangjiakou 075000, China)

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

(Received 3 September 2015; revised manuscript received 28 January 2016)

Abstract

The performance of the ZnO film that is an indispensable part of pin-type Si-based thin-film solar cells, plays a crucial role in high-efficiency thin-film solar cells and also forms a significant part in photovoltaic research and development. In this paper, low resistivity and wide broadband spectrum transmittance vanadium (V) doped ZnO (VZO) films are successfully fabricated on Corning XG substrates at various substrate temperatures (STs). The properties of VZO films are investigated by the radio-frequency magnetron sputtering technique and plane wave pseudo-potential method based on the density-functional theory. The experimental results demonstrate that all the VZO films have (002) preferred orientation with the *c*-axis perpendicular to the substrate, and the crystalline quality is found to increase with the substrate temperature (ST) rising up to 280 °C and decrease when the ST increases further. The optimal VZO film is achieved at 280 °C with a resistivity of 3.8×10^{-3} cm and an average transmittance of more than 85% in a range of 500–2000 nm. The theoretical result shows that after incorporation of V the Fermi level goes through the conduction band, showing a typical n-type metallic characteristic. The carriers originate from the orbits of V 3d and O 2p. The calculated lattice constants and mobility for VZO film are in agreement well with the experimental results. The consistency of the theoretical results with the experimental results shows that the VZO thin film has a great potential application as a front contact in high-efficiency thin film solar cells.

Keywords: VZO film, magnetron sputtering, first principle calculations, solar cells

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

DOI: 10.7498/aps.65.087802

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11404088), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. F2015405011), the Ordinary University Youth Talent Project of Hebei Province, China (Grant No. BJ2014003), the Science and Technology Support Program of Hebei Province, China (Grant No. 11215168), the Major Projects of Hebei North University, China (Grant No. ZD201401), the Doctoral Scientific Research Foundation of Hebei North University, China, the Youth Fund of Hebei North University, China (Grant No. Q2014001), the Project of the Department of Education of Hebei Province, China (Grant No. QN2015148), and the Science and Technology Research and Development Program Self-Funded Project of Zhangjiakou City of 2013, China (Grant No. 20131017B).

† Corresponding author. E-mail: njy1961@163.com