

# 衬底温度对 MOCVD 法沉积 ZnO 透明 导电薄膜的影响\*

陈新亮† 薛俊明 张德坤 孙 建 任慧志 赵 颖 耿新华

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所和天津市重点实验室,南开大学光电信息技术科学教育部重点实验室,天津 300071)

(2005 年 12 月 9 日收到,2006 年 8 月 21 日收到修改稿)

研究了衬底温度对 MOCVD 技术制备的 ZnO 薄膜的微观结构和光电特性影响. XRD 和 SEM 的研究结果表明,衬底温度对 ZnO 薄膜的微观结构有显著影响,明显的形貌转变温度大约发生在 175°C,低于 175°C,薄膜呈镜面结构,晶粒为球状,高于 177°C 的较高温度范围,薄膜从“类金字塔”状的绒面结构演化为“岩石”状显微组织,随着温度增加,薄膜的晶粒尺寸明显增大. 绒面结构的未掺杂 ZnO 薄膜具有  $17.96 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  的高迁移率和  $3.28 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$  的低电阻率,对 ZnO 薄膜的进一步掺杂和结构优化有望应用于 Si 薄膜太阳能电池的前电极.

关键词: MOCVD, ZnO 薄膜, 透明导电氧化物, 太阳能电池

PACC: 6855, 7280E, 8115H

## 1. 引 言

由于  $\text{SnO}_2$  膜具有极好的电学和光学特性,被广泛用作硅基薄膜太阳能电池(Solar cell)的前电极. 然而,它们在氢等离子体氛围环境下光学特性发生恶化,限制了其在微晶硅( $\mu\text{c-Si:H}$ )太阳能电池中作为透明导电前电极应用<sup>[1]</sup>. 随后,ZnO 薄膜引起了科研工作者的广泛兴趣,ZnO 是 II-VI 族具有纤锌矿结构的直接宽带隙化合物半导体材料,晶格常数  $a = 3.2496 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2065 \text{ \AA}$ ,在室温下的禁带宽为 3.36 eV. ZnO 薄膜结构天然存在锌间隙和氧空位,使其呈现 n 型半导体(归因于其结构包含大量空位,容易提供间隙原子;另外受热容易失去氧)<sup>[2]</sup>. 它不仅可以在氢等离子体环境中具有高的稳定性并且能够实现优良光电特性(低电阻率、绒面结构、高透过率)的低温生长,从而成为薄膜太阳能电池中极具竞争力的透明导电膜<sup>[3]</sup>.

目前生长 ZnO 薄膜的方法很多,包括脉冲激光沉积(PLD),分子束外延(MBE),金属有机物化学气相沉积(MOCVD),射频/直流溅射(RF/DC Sputtering),电子束反应蒸发(EBRE),喷雾热分解

(Spray Pyrolysis)和溶胶-凝胶法(sol-gel)等<sup>[4-10]</sup>. 目前用于太阳能电池及其组件的 ZnO 薄膜制备中,国际上主要是磁控溅射和 MOCVD 技术. 利用磁控溅射法制备薄膜太阳能电池 ZnO 薄膜,通常采用 Al 掺杂得到较低电阻率( $\sim 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ )的镜面结构;为应用于太阳能电池前电极,溅射后的 ZnO 薄膜须采取湿法刻蚀才能形成绒面结构<sup>[11-13]</sup>,以期获得良好光散射能力. 调制绒面结构时,湿法腐蚀起关键作用,因此,在大面积腐蚀 ZnO 薄膜形成绒面结构时具有高的风险性和造成材料浪费(腐蚀后薄膜厚度减少). 然而, MOCVD 技术可直接生长出绒面结构的 ZnO 薄膜<sup>[14-16]</sup>,薄膜生长过程为无粒子轰击的热分解过程,沉积温度低. 在 MOCVD 制备应用于薄膜太阳能电池前电极过程中,衬底温度对薄膜的物理性能起到重要作用<sup>[17]</sup>,并且基于以往研究结果并不一致,因此,本文利用 MOCVD 技术研究了衬底温度对未掺杂 ZnO 薄膜的结构、电学和光学特性的影响.

## 2. 实验方法

图 1 为本实验室自主研制的 MOCVD 设备的示意图. 它是利用二乙基锌和水作为反应源,制备薄

\*天津市自然科学基金(批准号 043604911)和天津市科技攻关项目(批准号 043186511)资助的课题.

† E-mail: cxlnzhou@163.com

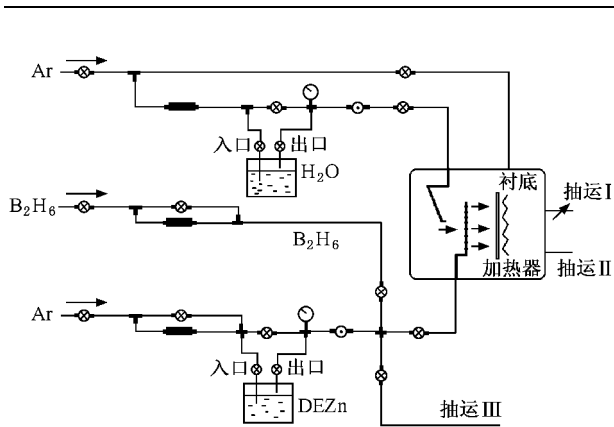


图1 MOCVD 系统示意图

膜太阳能电池用大面积 ZnO 透明导电膜的 MOCVD 系统,其反应腔室的直径为 40 cm,宽度为 36 cm,衬底为垂直方向放置.反应源装在鼓泡器中并放置于温控水浴罐中,经由 Ar 气鼓泡并携带反应气源进入反应室,实验中,二乙基锌 DEZn 和水 H<sub>2</sub>O 的温控水浴罐分别稳定在 45℃ 和 60℃;二乙基锌和水的流量分别设定为 315.78 μmol/min 和 497.5 μmol/min,真空室反应气压为 530 Pa,衬底为玻璃,温度变化范围为 148—185℃(利用温度试纸标定,其比实际薄膜表面温度高 ~20℃),沉积薄膜时间为 40 min.

利用 X 射线衍射仪(XRD-Rigaku D/max2500)表征 ZnO 薄膜的晶体结构取向,扫描电镜(Field Emission SEM-JSM 6700F)观测薄膜的表面形貌.载流子浓度、迁移率和电阻率利用 Van der Pauw 法进行霍尔测量(Accent HL5500),透过率的测试波长范围 380—1100 nm,所有样品测试均在室温下进行.

### 3. 实验结果和讨论

#### 3.1. ZnO 薄膜的结构特性

图 2 是不同衬底温度下未掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 衍射谱.从图中看出,在较低的衬底温度 148℃ ZnO 薄膜(002)方向优先取向,并伴随弱的(101)峰;随着衬底温度的逐渐升高,(002)峰和(101)峰明显增强,(002)峰取向仍然占主导地位,并且(002)峰的半峰高宽减小,说明 ZnO 薄膜晶粒长大.在 165℃ 时(002)峰达到最大值;当温度升高至 177℃,ZnO 薄膜(100)峰显著增强,并出现了(110)峰.随后继续增大温度,(002)峰和(100)逐渐减弱,(110)峰趋向消失,而(101)峰开始显著增强;当达到

185℃ 时,几乎(101)峰方向择优取向,占主导地位.由于 ZnO 薄膜的晶体结构是六角密排的 hcp 结构,因此,若(110)方向优先取向则表明 c 轴平行于衬底表面生长,此时薄膜呈现绒面结构<sup>[18]</sup>,而(002)方向择优取向则表明 c 轴垂直于衬底表面生长,薄膜表面呈现镜面结构.对于太阳能电池前电极来说,制备

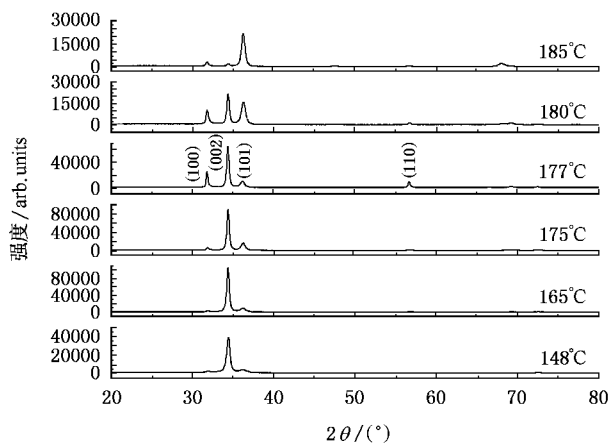


图2 ZnO 薄膜在不同衬底温度下的 XRD 衍射谱

出的 ZnO 薄膜应具有良好的陷光结构、低的电阻率和高透过率,其中,通过调制绒面结构的 ZnO 薄膜,可以获得良好的陷光结构,即改善光散射能力,增大入射光的光程,提高光在太阳能电池中的吸收.在 XRD 衍射谱中,研究者往往期望得到(110)峰择优取向,此时 ZnO 薄膜的绒面结构明显.

为了更好地说明 ZnO 薄膜微观结构变化这一点,利用 SEM 观测了不同衬底温度下 ZnO 薄膜的表面形貌,如图 3(a)~(f)所示.从 SEM 照片可知,在较低温度(如 148℃),未掺杂 ZnO 薄膜呈球状结构,晶粒尺寸较小,约 50 nm;随着衬底温度升高,薄膜的晶粒逐渐长大,并且在温度为 175℃ 时,发现一个形貌转变过渡,部分小晶粒凝结成大晶粒,并且晶粒尺寸较原先增大 5—10 倍,特征尺寸约 200—500 nm,并且具有一定的“类金字塔”状绒面结构特征;当衬底温度升高仅仅 2℃,即 177℃,ZnO 薄膜中的“球状”小晶粒完全消失,形成大晶粒尺寸的“类金字塔”状结构,如箭头所示,晶粒尺寸约 300 nm.继续升高衬底温度,“类金字塔”状结构消失,薄膜趋于大晶粒尺寸的“岩石”状结构,并夹杂少许细小的碎晶.这种 ZnO 薄膜结构的变化归因于 ZnO 晶体不同的表面能,由此说明衬底温度对 ZnO 薄膜结构生长影响较大,衬底温度较高时(185℃),趋于(101)晶面方向生长.由此可见,ZnO 晶体结构中(002)晶面

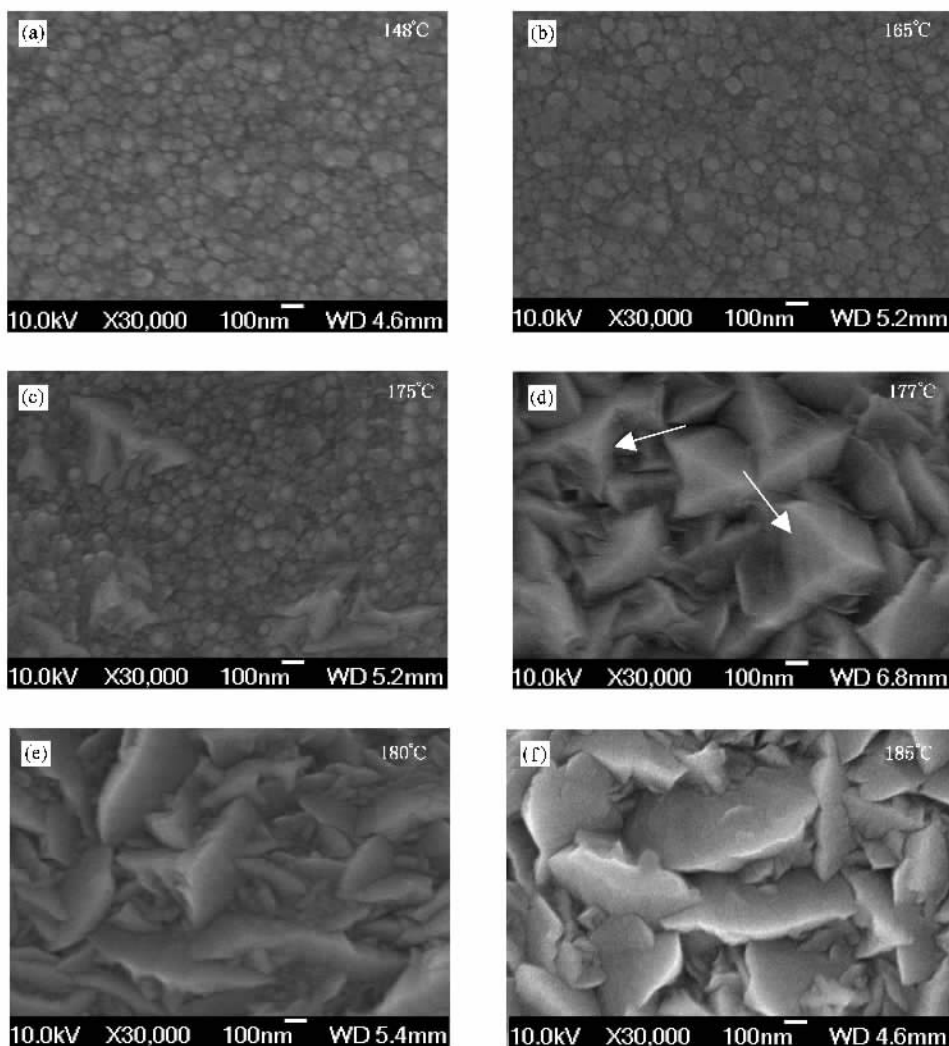


图3 ZnO 薄膜在不同衬底温度下的 SEM 照片

能最低,低温下常呈现平整的镜面形貌(其中晶粒为球状);通过温度激活,可改变晶面取向;获得“类金字塔”状绒面结构的合适温度在 175—180℃之间,此种微观结构对温度的依赖性相当敏感,更高的温度不利于优质 ZnO 薄膜的生长,并且实验中 XRD 和 SEM 测试结果是相一致的。

图 4 给出了不同衬底温度下 ZnO 薄膜的生长速率。由图可知,在 148℃ 低温下,ZnO 薄膜的生长速率较低,大约 3.6 Å/s,随着衬底温度增加,DEZn 的有效裂解增大,使 DEZn 和 H<sub>2</sub>O 反应速率加快,淀积原子在基片表面上的活动能力增强,基片表面扩散加剧,生长速率逐渐呈线性增大,同时薄膜生长成大晶粒,当温度达到 185℃ 时,生长速率取得最大,其值为 9.10 Å/s 左右,因此,温度越高,生长速率越快,结合上面 XRD 和 SEM 结果分析可知,一定的生长

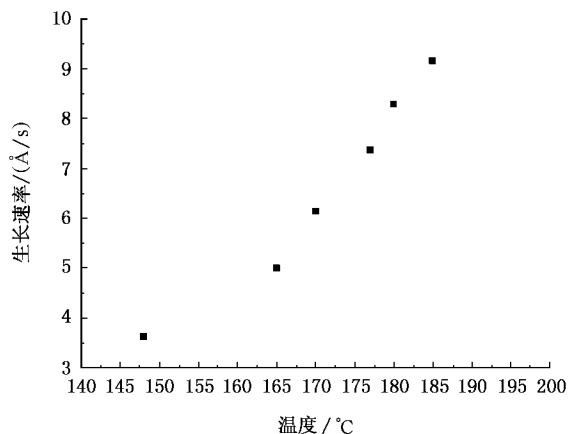


图4 ZnO 薄膜在不同衬底温度下的生长速率

温度(如 177℃)是获得合适生长速率的先决条件,进而控制薄膜的绒面结构。

### 3.2. ZnO 薄膜的电学和光学特性

在实际 Si 薄膜太阳能电池的应用中,为了减少近红外区域(NIR)自由载流子的吸收,ZnO 薄膜需控制一定程度的载流子浓度(尽可能降低),但同时要求具有足够的电导.表 1 列出了在不同衬底温度下 4 个未掺杂 ZnO 薄膜的电学参数.在较低温度 148℃,ZnO 薄膜的电阻率较大,随着温度增大,电阻率有所减小,在 165℃ 获得最小值,并且此时电子浓度最大.实验中的未掺杂 ZnO 样品,电阻率均在  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  量级,这是因为 DEZn 的相对流量较高,使 ZnO 薄膜中存在较多的 Zn 间隙原子,从而提供更多的自由载流子.研究表明,ZnO 薄膜(002)面择优生长,容易得到单晶薄膜,缺陷相对较低<sup>[19]</sup>;较低温度(148℃)生长的 ZnO 薄膜晶粒较小,晶界较多,而较高温度(如 185℃)薄膜的(002)面生长趋于减弱且(101)面择优生长,因此,实验中,ZnO 薄膜的电阻率在中间温度(如 165 和 177℃)相对较低,并且迁移率在 177℃ 时取得最大,可归因于晶粒长大,减少了晶界散射,并且比高温时薄膜中的缺陷态(如点缺陷、位错和晶界等)相对降低.另外,由公式  $1/\rho = \sigma = qN_e\mu_e$  ( $q$  为基本电荷, $\mu_e$  为电子迁移率, $N_e$  为电子浓度)分析可知,若维持一定载流子浓度(其是获得可接受电导的必要条件),常需采用提高电子迁移率来降低薄膜电阻率.根据上面的应用要求,综合 ZnO 薄膜电特性的各项指标可看出,177℃ 时生长的 ZnO 薄膜质量最好,它具有最大的迁移率( $17.96 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )并且在一定的载流子浓度( $1.06 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ )下,维持了相当低的电阻率( $3.28 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ).

表 1 不同衬底温度下 ZnO 薄膜的电学特性参数  
(电阻率  $\rho$ 、迁移率  $\mu$  和电子浓度  $n$ )

样品 (温度/℃)	电阻率 $\rho/\Omega \cdot \text{cm}$	迁移率 $\mu/(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$	电子浓度 $n/10^{19} \text{ cm}^{-3}$
1# 148℃	$5.94 \times 10^{-2}$	8.65	1.22
2# 165℃	$2.98 \times 10^{-2}$	11.76	1.78
3# 177℃	$3.28 \times 10^{-2}$	17.96	1.06
4# 185℃	$4.53 \times 10^{-2}$	9.37	1.47

对于太阳能电池应用来说,ZnO 薄膜的光学特性是一项重要指标,图 5 给出了不同衬底温度下

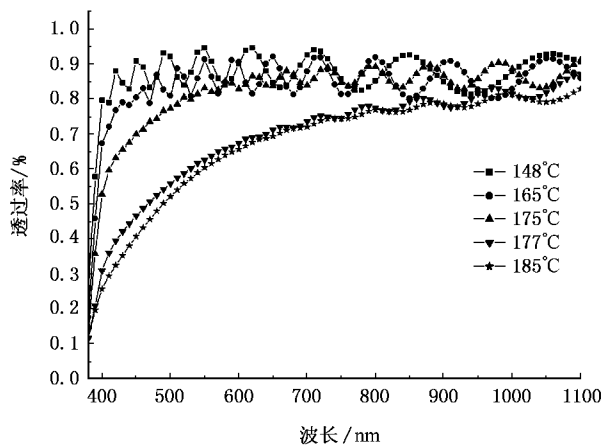


图 5 不同衬底温度下 ZnO 薄膜的透过率曲线

ZnO 薄膜的透过率曲线.低温下( $< 175^\circ\text{C}$ ),这些薄膜的晶粒尺寸 50 nm 左右,呈现平面结构,且薄膜较薄,在整个光谱范围内对光的散射作用小,薄膜干涉作用明显,400—1100 nm 范围的平均透过率超过 80%;而在较高温度范围( $> 175^\circ\text{C}$ ),薄膜晶粒尺寸为 200—500 nm,并且薄膜表面粗糙,对短波长光的散射明显增强,垂直透过率明显下降,另外,衬底温度越高,沉积速率也越快,薄膜就越厚,光吸收增强,透过率下降较多.因此,通过改变温度,可导致薄膜厚度和形貌发生变化,同时引起谱线不同的干涉效应.

## 4. 结 论

本文研究了衬底温度对 MOCVD 沉积 ZnO 薄膜的微观结构和光电特性的影响.通过改变衬底温度可调制出绒面结构的 ZnO 薄膜,XRD 衍射谱中(110)峰是其特征峰;发生形貌显著变化的过渡温度为 175℃.当衬底温度为 177℃ 时,制备出“类金字塔”状绒面陷光结构的 ZnO 薄膜,并且具有优良的电学特性,其具有高迁移率( $17.96 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )和相当低的电阻率( $3.28 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ );低温下(148—175℃),这些薄膜在 400—1100 nm 范围内的平均透过率超过 80%;较高温度范围(177—185℃),非平整薄膜结构的散射作用和厚度效应使透过率有所下降.通过进一步的微观结构(绒面结构)优化和适当硼掺杂,ZnO 薄膜有望应用于 Si 薄膜太阳能电池前电极.

- [ 1 ] Major S , Satyendra K , Bhatnagar M , Chopra K L 1986 *Appl. Phys. Lett.* **49** 394
- [ 2 ] Chen Y , Bagnall D , Yao T 2000 *Mater. Sci. Eng. B* **75** 190
- [ 3 ] Banerjee A , Guha S 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 1030
- [ 4 ] Look D C , Reynolds D C , Litton C W , Jones R L , Eason D B , Cantwell G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1830
- [ 5 ] Nakahara K , Takasu H , Fons P , Yamada A , Iwata K , Matsubara K , Hunger R , Niki S 2002 *J. Cryst. Growth* **237** 503
- [ 6 ] Singh A V , Mefra R M , Wakahara A , Yoshida A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 396
- [ 7 ] Kim K K , Kim H S , Park S J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 63
- [ 8 ] Nakada T , Ohkubo Y , Kunioka A 1991 *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** 3344
- [ 9 ] Van heerden J L , Swanepoel R 1997 *Thin Solid Films* **299** 72
- [ 10 ] Ohyama M. *Thin Solid films* 1997 **306** 78
- [ 11 ] Kluth O , Rech B , Houben L , Houben L , Wieder S , Schoepe G , Beneking C , Wagner H , Loeffl A , Schock H W 1999 *Thin Solid Films* **351** 247
- [ 12 ] Müller J , Kluth O , Wieder S , Siekmann H , Schoepe G , Reetz W , Vetterl O , Lundszen D , Lambert A , Finger F , Rech B , Wagner H 2001 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **64** 275
- [ 13 ] Yoo J , Lee J , Kim S , Yoon K , Jun Park I , Dhungel S K , Karunakaran B , Mangalaraj D , Junsin Yi 2005 *Thin Solid Films* **480-481** 213
- [ 14 ] Baosheng Sang , Akira Yamada , Makoto Konagai 1997 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **46** 19
- [ 15 ] Myong S Y , Lim K S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3026
- [ 16 ] Wenas W W , Yamada A , Takahashi K 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 7119
- [ 17 ] Fay S , Kroll U , Bucher C , Vallat-Sauvain E , Shah A 2005 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **86** 385
- [ 18 ] Saito T , Watanabe Y , Takahashi K , Matsuzawa T , Baosheng Sang , Konagai M 1997 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **49** 187
- [ 19 ] Sun C W , Liu Z W , Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 430 ( in Chinese ) [ 孙成伟、刘志文、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 430 ]

## Effect of substrate temperature on the ZnO thin films as TCO in solar cells grown by MOCVD technique \*

Chen Xin-Liang<sup>†</sup> Xue Jun-Ming Zhang De-Kun Sun Jian Ren Hui-Zhi Zhao Ying Geng Xin-Hua

( Institute of Photo-Electronics Thin Film Devices and Technique of Nankai University & Tianjin Key Laboratory ;

Key Laboratory of Opto-electronic Information Science and Technology for Ministry of Education , Nankai University , Tianjin 300071 , China )

( Received 9 December 2005 ; revised manuscript received 21 August 2006 )

### Abstract

Microstructural , optical and electrical properties of undoped-ZnO films grown by metal organic chemical vapor deposition at different substrate temperature were investigated. XRD spectra and SEM photos indicate that the substrate temperature plays an important role on the microstructure of ZnO films. Morphological transition takes place obviously at around 175°C. The morphology of the ZnO films shows sphere-like structure at low temperature ( < 175°C ) and then changes from pyramid-like to rock-like structure at higher temperature ( > 177°C ). The grain size of ZnO films grows up with the increase of substrate temperature. The high mobility ( 17.96 cm<sup>2</sup>/Vs ) and low resistivity ( 3.28 × 10<sup>-2</sup> Ω · cm ) at 177°C have been obtained for undoped-ZnO film deposited on glass substrate. By further optimizing the structure and B-doping , ZnO film as front electrode will be applied in solar cell soon.

**Keywords :** MOCVD , ZnO film , transparent conductive oxide , solar cell

**PACC :** 6855 , 7280E , 8115H

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Tianjin ( Grant No. 043604911 ) , and Science and Technology Tackle Key Problem of Tianjin ( Grant No. 043186511 ) .

† E-mail : exlruzhou@163.com