

# H<sub>2</sub> 气对脉冲磁控溅射铝掺杂氧化锌薄膜性能的影响\*

李林娜 陈新亮<sup>†</sup> 王 斐 孙 建 张德坤 耿新华 赵 颖

(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)

(2010年8月6日收到;2010年9月15日收到修改稿)

实验采用脉冲磁控溅射法制备铝掺杂氧化锌(AZO)薄膜.为了进一步提高AZO薄膜的光电性能,在溅射过程中加入一定流量的氢气,以高纯ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷靶为溅射靶材,制备AZO/H透明导电薄膜.通过测试薄膜的结构特性、表面形貌及其光电性能,详细地研究了氢气流量对AZO薄膜性能的影响.溅射过程中引入氢气,可以促进薄膜的晶化,提高薄膜的迁移率和透过率(400—1100 nm).采用纯氩气溅射制备AZO薄膜的电阻率为 $5.664 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,加入氢气后薄膜的电阻率降低至 $4.435 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ .在Raman测试结果中,可以观察到表征氧空位缺陷的Raman峰( $579 \text{ cm}^{-1}$ )强度随氢气流量的增大而减小.与AZO薄膜相比,在氢气氛中溅射制备的AZO/H薄膜,腐蚀后更容易获得具有陷光效应的“弹坑”状表面形貌.

**关键词:** 氧化锌, 氢气流量, 磁控溅射, 太阳能电池

**PACS:** 73.61.Ga, 78.66.Hf, 81.15.Cd, 81.65.Cf

## 1. 引言

透明导电氧化物(TCO)作为薄膜太阳能电池的前电极,是关键的组成部分.以具有织构化表面的TCO薄膜作为前电极,与背反射电极相结合,构成陷光结构,应用于硅基薄膜太阳能电池中.可以增加入射光在电池吸收层中的光程,实现提高电池的短路电流密度;或者在电池短路电流密度基本不变的情况下,减少电池吸收层的厚度.另外,由于电池厚度的减薄,体复合效应减小,使得电池的开路电压提高,从而提高电池的光电转化效率.

在薄膜太阳能电池中,对于硅基顶衬(superstrate/p-i-n)结构电池的前电极,应用最广泛的、具有绒面陷光结构的透明导电材料是SnO<sub>2</sub>和ZnO薄膜.Al掺杂ZnO(即ZnO:Al,简记为AZO)薄膜与本征ZnO薄膜相似,都具有六角纤锌矿结构,是直接带隙II-VI族化合物半导体,其禁带宽度约为3.30eV,因此在可见及近红外光区具有很好的透过率.另外,AZO薄膜由于具备出色的耐氢等离子体还原能力,是作为硅基薄膜太阳能电池透明电极的理想材料.氧化锌

薄膜无毒,原料廉价且丰富,制备温度相对较低,有利于降低设备成本.目前,应用低压金属有机化学气相沉积(MOCVD/LP-CVD)<sup>[1-3]</sup>和溅射后腐蚀技术<sup>[4-6]</sup>,均能得到具有一定表面粗糙度的AZO透明导电薄膜.

磁控溅射ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷靶制备AZO透明导电薄膜,具有溅射粒子能量高,附着性好,致密性强的特点;另外,此种工艺技术可实现大面积成膜,均匀性好且成本低,适应大规模工业化生产的需求.在纯氩气环境中制备的AZO薄膜,通过改变工艺参数(溅射功率、衬底温度等)或者在溅射过程中通入一定流量的氧气,都可以提高AZO薄膜的透过率.但是,由此将造成AZO薄膜电学性能严重恶化,对TCO是非常不利的.在ZnO中,H是一种重要的掺杂物.H在ZnO中形成浅能级施主<sup>[7]</sup>;根据密度函数理论,H在ZnO中形成施主杂质与环境条件无关.但是,H<sub>2</sub>对溅射AZO薄膜光电性能的影响鲜有报道,H在溅射制备AZO薄膜过程中的作用还不明确.本实验中,在溅射气氛中通入氢气,详细地研究氢气流量对脉冲磁控溅射AZO薄膜性能的影响.相比于纯氩气溅射后腐蚀工艺获得绒面陷光结构的

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2006CB202602,2006CB202603)、国家高技术研究发展计划(批准号:2009AA050602)、天津市应用基础及前沿技术研究计划(批准号:09JCYBJC06900)和中央高校基本科研业务费专项资金资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: cxlrzhou@163.com

AZO 薄膜<sup>[4,5,8]</sup>, 实验发现, 溅射中加入氢气, 可以促进 AZO 薄膜的晶化, 更容易获得具有一定陷光结构的绒面 AZO 薄膜.

## 2. 实验

本实验采用 JGP-320 型磁控溅射系统, 在 CORNING-EAGLE 2000 玻璃衬底上制备 AZO 薄膜, 玻璃衬底首先在专用清洗剂中浸泡 2 h 并对其进行清洗, 再用去离子水冲洗, 最后用高纯氮气将衬底吹干. 采用反应溅射的方法, 溅射靶材选用纯度为 99.95% 的 ZnO: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2wt. %) 陶瓷靶, 实验中衬底加热器温度控制在 280 °C 恒定, 本底真空为  $2.2 \times 10^{-4}$  Pa, 在溅射过程中用 S49-33M/MT 型流量计, 分别控制氩气和氢气流量, 以高纯氩气为溅射气体, 保持流量为 50 mL/min 不变, 氢气流量在 0—2.0 mL/min 范围内变化. 衬底与靶面间的距离保持 55 mm, 溅射气压为 0.5 Pa, 采用直流脉冲电源, 恒定功率工作模式, 溅射功率密度为 1 W/cm<sup>2</sup>, 制备薄膜的厚度在 1.8—2.0 μm 之间. AZO 和 AZO/H 薄膜用浓度为 0.5% 的稀盐酸腐蚀, 腐蚀时间为 35 s.

制备的薄膜样品, 用 dektek 150 型台阶仪测量厚度, 薄膜的光学性能采用 Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计进行测量, 方块电阻、载流子浓度和迁移率用 Accent HL5500 型霍尔测试系统进行测量. 用 X'Pert PRO X 射线衍射仪测试薄膜的微观结构. 薄膜的表面形貌通过 JEOL Rigaku 6700F 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 Nanoscope 4 型原子力显微镜 (AFM) 表征.

## 3. 结果及分析

### 3.1. 结构特性

图 1 给出了不同 H<sub>2</sub> 流量制得的 AZO 和 AZO/H 薄膜的 X 射线衍射图谱. 在薄膜沉积过程中除 H<sub>2</sub> 流量外, 其他工艺参数保持不变. X 射线衍射图谱说明, 所有薄膜样品均为多晶六角纤锌矿结构, 呈 (002) 晶面择优生长. 薄膜的 X 射线衍射图谱均为 ZnO 相, 没有单质 Zn, Al 或 Al 的氧化物的特征谱线, 说明薄膜生长过程中 Al 以替代形式进入 ZnO 晶格中, 即 Zn<sup>2+</sup> 格点被 Al<sup>3+</sup> 所置换形成导电杂质.

图 2 显示 AZO 和 AZO/H 薄膜 (002) 衍射峰强度和半峰全宽 (FWHM) 与氢气流量的关系. 采用纯氩气溅射时 AZO 的 (002) 晶面衍射峰强度最低, FWHM 值最大. 随着溅射过程中氢气流量的增大, 薄膜的 (002) 晶面衍射峰的强度增强, 说明薄膜的晶化程度提高; 衍射峰的 FWHM 减小, 根据 Scherrer 公式

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

其中  $\theta$  为衍射角,  $\beta$  为衍射峰的 FWHM,  $k = 0.9$ , 可以算出薄膜指定晶面方向的晶粒尺寸<sup>[9]</sup>, 薄膜的晶粒尺寸随溅射中氢气流量的增加而增大. 溅射中氢气的引入, 促进了 Al 掺杂氧化锌薄膜的晶化, 增大薄膜的晶粒尺寸.

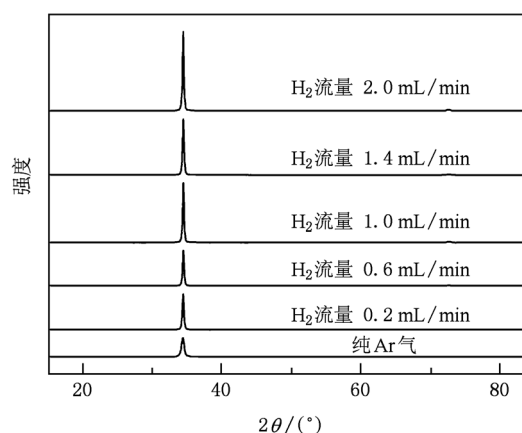


图 1 不同 H<sub>2</sub> 流量制备 AZO 和 AZO/H 薄膜的 XRD 图谱

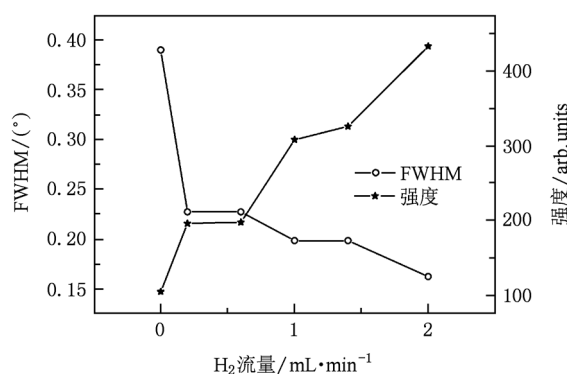


图 2 AZO 和 AZO/H 薄膜 (002) 衍射峰的 FWHM 和强度与 H<sub>2</sub> 流量的关系

### 3.2. 电学性能

图 3 为 AZO 和 AZO/H 薄膜电阻率、载流子浓度和迁移率与 H<sub>2</sub> 流量的关系. 薄膜的电阻率是通

过测量薄膜的方块电阻  $R_{\square}$  和厚度  $d$ , 根据公式  $\rho = R_{\square} \cdot d$  计算出来的. 随着溅射中  $H_2$  流量的增加, 薄膜的电阻率从  $7.116 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  减小到  $4.435 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ; 载流子浓度随  $H_2$  流量的增加而增加; 实验中, 所有 AZO/H 薄膜的迁移率都高于纯氩气溅射制备 AZO 的迁移率, 迁移率随  $H_2$  流量的增加而降低. 由半导体物理学基本公式

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

可知, 薄膜的电阻率受载流子浓度和迁移率共同作用的影响. 向真空室内引入  $H_2$ , 伴随溅射辉光放电的进行, H 进入到 AZO 薄膜中. H 可以不同形式存在于 AZO 薄膜中: 1) 以  $H^+$  的形式进入 Zn—O 键中, 形成 Zn—H—O 键, 在 AZO 薄膜中形成施主杂质; 2) 以间隙态或悬挂键形式, 存在于 AZO 薄膜晶粒的边界位置<sup>[10]</sup>. 根据能量密度的基本理论计算结果, H 进入 Zn—O 键中形成 O—H 键 ( $H^+$ ), 所需要的形成能最低<sup>[11]</sup>, 在 ZnO 中形成浅能级施主.

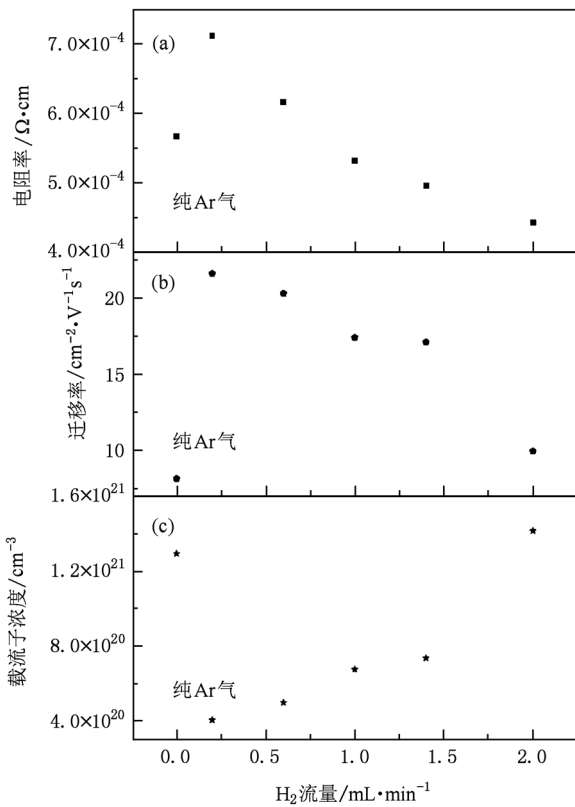


图3 AZO 和 AZO/H 薄膜电阻率、载流子浓度和迁移率与  $H_2$  流量的关系

在纯氩气制备 AZO 的薄膜中, 主要依靠  $Al^{3+}$  掺杂替代  $Zn^{2+}$  产生载流子, 同时存在少量的 Zn 间隙

原子, 这些处在间隙位置的 Zn 原子, 也可以为薄膜提供自由载流子 (即  $2e$ ). Raman 测试表明 (未在本文给出) AZO 薄膜中存在与间隙 Zn 原子相关的 Raman 峰 ( $560 \text{ cm}^{-1}$ ). 当引入  $H_2$  流量很小时, H 与间隙态的 Zn 原子以及邻近的 O 原子形成 Zn—H—O 键, 可提供的自由载流子 (即  $1e$ ) 低于纯氩气制备 AZO 的薄膜的载流子浓度; 随着  $H_2$  流量的增大, 进入到 Zn—O 键中的 H 的增多, O—H 键的增加, 使 AZO/H 薄膜载流子浓度随  $H_2$  流量的增大而增加;  $H_2$  流量进一步增大 ( $2.0 \text{ mL/min}$ ), Zn—O 键中的 H 达到饱和状态, 过量的 H 原子也可以进入氧化锌格点中氧空位的位置, 为 AZO/H 薄膜提供更多的载流子.

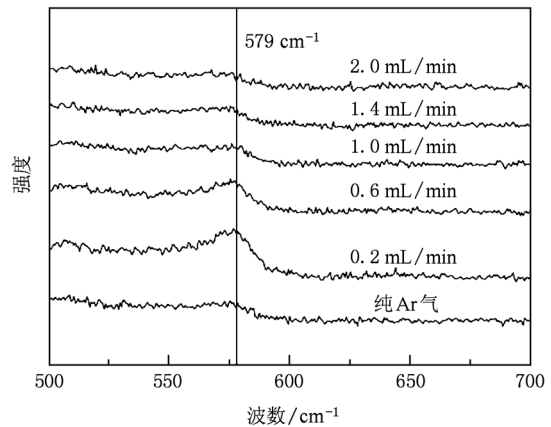


图4 AZO 和不同  $H_2$  流量 AZO/H 薄膜的 Raman 谱

AZO/H 薄膜具有比 AZO 薄膜更高的迁移率, 是由于在溅射辉光放电过程中引入  $H_2$ , 促进了 AZO/H 薄膜的晶化, 薄膜中晶界密度的减少, 使得载流子在传输过程中受到晶界散射的影响减小. 随着  $H_2$  流量的进一步增大, 形成了更多的 O—H 键, 在 O—Zn 键中的 H 对载流子的输运, 起杂质散射中心的作用, AZO/H 薄膜的迁移率随之降低. 图 4 是 AZO 和不同  $H_2$  流量 AZO/H 薄膜的 Raman 谱, 采用纯氩气溅射制备的 AZO 薄膜, Raman 谱中的  $579 \text{ cm}^{-1}$  位置氧空位缺陷峰并不显著, 此时氧空位是电中性的, 对薄膜的电导没有贡献. 随着溅射中  $H_2$  的引入, H 对氧空位有激活效果, 使它成为浅能级施主<sup>[7,10]</sup>. 随着  $H_2$  流量的增大, AZO/H 薄膜 Raman 谱中  $579 \text{ cm}^{-1}$  氧空位特征峰的强度减弱, 说明薄膜中的 H 原子占据氧原子的空格点, 氧空位缺陷减少.

### 3.3. 光学性能

图 5 为纯氩气溅射 AZO 薄膜和不同  $H_2$  流量溅

射制备的 AZO/H 薄膜的透过率与波长的关系. 不同  $H_2$  流量溅射制备的 AZO/H 薄膜, 透过率均优于纯氩气条件下制备的 AZO 薄膜. 随着氢气流量的增加, 在可见及近红外光范围, AZO/H 薄膜的透过率提高, 特别是在短波范围,  $H_2$  对薄膜透过率的改善效果显著. AZO 和 AZO/H 薄膜在近红外光范围的透过率, 随薄膜载流子浓度的增大而降低, 这与薄膜中自由载流子在同一带内的跃迁所引起的光吸收过程有关<sup>[12]</sup>. 纯氩气溅射 AZO 薄膜和不同  $H_2$  流量溅射制备的 AZO/H 薄膜的光学带隙, 见图 6. AZO 和 AZO/H 薄膜的光学带隙均大于本征 ZnO 的带隙 (3.30 eV), 随着  $H_2$  流量的增加, AZO/H 薄膜光谱吸收的长波限向短波方向移动, 带隙从 3.53 eV 增加到 3.70 eV, 此现象可归因于 Burstein-Moss 效应.

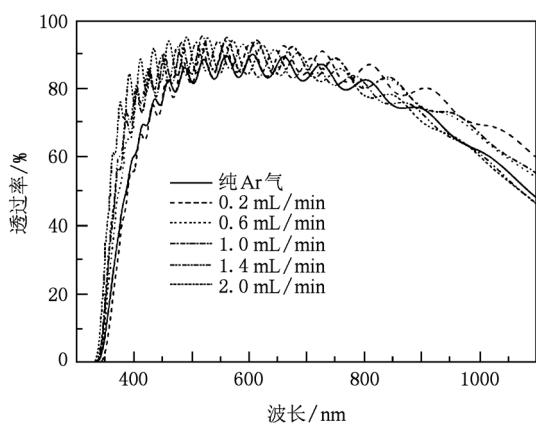


图5 纯氩气溅射 AZO 薄膜和不同  $H_2$  流量溅射制备的 AZO/H 薄膜的透过率与波长的关系

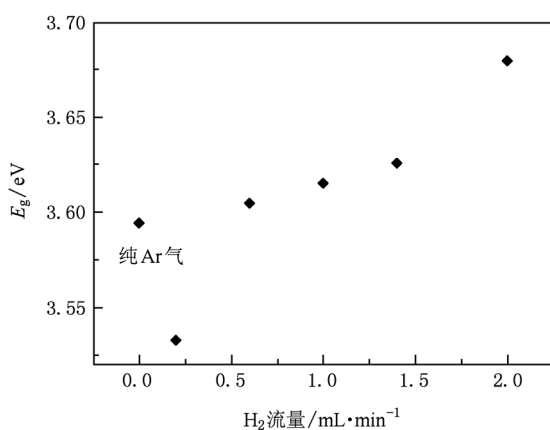


图6 纯氩气溅射 AZO 薄膜和不同  $H_2$  流量溅射制备的 AZO/H 薄膜的光学带隙

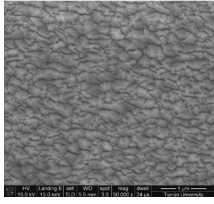
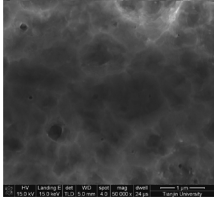
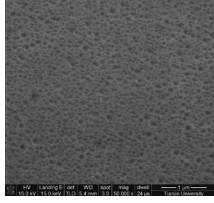
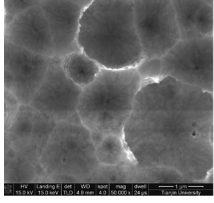
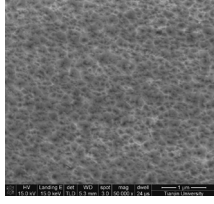
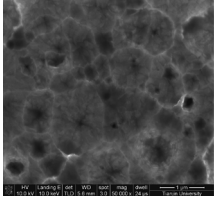
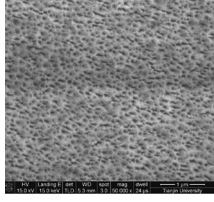
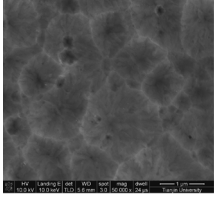
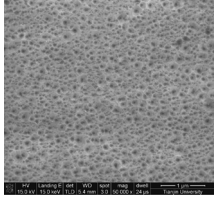
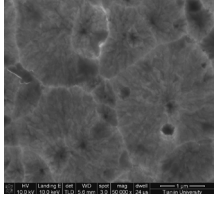
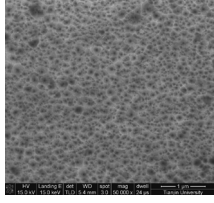
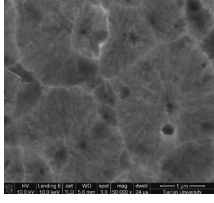
### 3.4. 表面形貌

薄膜的腐蚀行为与溅射薄膜的致密度及结晶特性有关, 将 AZO 和 AZO/H 薄膜用浓度为 0.5% 稀盐酸腐蚀相同时间, 观察  $H_2$  流量对其腐蚀行为的影响. 从表 1 中 SEM 照片看, 腐蚀前 AZO 和 AZO/H 薄膜表面比较平滑, 粗糙度不大, AZO 薄膜具有相对较大的 RMS 值 16.96 nm, AZO/H 薄膜 RMS 值在 10 nm 左右. 用稀盐酸腐蚀 35 s 后, AZO 和 AZO/H 薄膜的粗糙度增大到 100 nm 左右. 腐蚀后 AZO 薄膜表面弹坑状表面形貌并不明显, 腐蚀坑边缘不规则, 伴有很深的针孔状腐蚀坑洞. 腐蚀后的 AZO/H 薄膜, 呈现规则的弹坑状表面形貌, 弹坑状腐蚀坑分布均匀, 边缘清晰, 特征尺寸约为 1  $\mu\text{m}$ . 在湿法腐蚀过程中, 溅射 AZO 多晶薄膜与氧化锌单晶类似, 都是各向异性的, 稀盐酸对薄膜表面的腐蚀速度也随晶粒结晶方向的不同而改变. 溅射过程中加入氢气作为辅助气体, 可以促进薄膜的晶化, 晶粒尺寸增大, 晶粒间界减小, 使薄膜更加致密, 晶粒的结晶取向的一致性更强, 腐蚀速度的差异增大, 使腐蚀后的 AZO/H 薄膜比 AZO 薄膜更容易获得有陷光效应的弹坑状表面形貌. 具有弹坑状表面形貌的透明导电薄膜, 与背反射电极结合形成陷光作用, 对入射到电池有源层的光线进行有效的光管理, 对顶衬 (pin) 结构硅基薄膜太阳能电池的光电转换效率的提高具有重要的意义<sup>[8,13-16]</sup>.

## 4. 结 论

以高纯  $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷靶为溅射靶材, 在溅射过程中加入一定流量的氢气, 制备 AZO/H 透明导电薄膜, 研究了氢气流量对 AZO 薄膜性能的影响. 测试薄膜的结构特性、表面形貌及其光电性能, 实验表明: AZO/H 薄膜的透过率高于纯氩气制备的 AZO 薄膜, 所有样品均为多晶六角纤锌矿结构, 薄膜呈 (002) 晶面择优生长. 溅射过程中引入一定流量的氢气, 可以提高 AZO 薄膜的电学性能和薄膜的晶化率. H 以不同形式存在于 AZO 薄膜中, 起到浅能级施主杂质作用. 在氢气氛中溅射制备的 AZO 薄膜, 腐蚀后与 AZO 薄膜相比, AZO/H 薄膜更容易具有陷光效应的“弹坑”状表面形貌.

表1 AZO 和不同 H<sub>2</sub> 流量制备 AZO/H 薄膜 SEM 照片和 RMS 值

H <sub>2</sub> 流量/mL · min <sup>-1</sup>	腐蚀前	腐蚀后(0.5% HCl 腐蚀 35 s)
0(纯 Ar 气)	 <p>RMS = 16.96 nm</p>	 <p>RMS = 115.8 nm</p>
0.2	 <p>RMS = 12.30 nm</p>	 <p>RMS = 139.9 nm</p>
0.6	 <p>RMS = 10.74 nm</p>	 <p>RMS = 91.79 nm</p>
1.0	 <p>RMS = 9.043 nm</p>	 <p>RMS = 111.2 nm</p>
1.4	 <p>RMS = 10.47 nm</p>	 <p>RMS = 134.6 nm</p>
2.0	 <p>RMS = 9.078 nm</p>	 <p>RMS = 98.59 nm</p>

- [1] Chen X L, Geng X H, Xue J M, Zhang D K, Hou G F, Zhao Y 2006 *J. Crystal Growth* **296** 43
- [2] Meier J, Kroll U, Dubail S, Golay S, Fay S, Dubail J, Shah A 2000 *Photovoltaic Specialists Conference (Conference Record of the 28th IEEE)* AK; Anchorage, USA, September 15–22, 2000 p746
- [3] Chen X L, Xue J M, Zhang D K, Sun J, Ren H Z, Zhao Y, Geng X H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1563 (in Chinese) [陈新亮、薛俊明、张德坤、孙建、任慧志、赵颖、耿新华 2007 物理学报 **56** 1563]
- [4] Dewald W, Sittinger V, Werner W, Jacobs C, Szyszka B 2009 *Thin Solid Films* **518** 1085
- [5] Duan L W, Xue J M, Yang R X, Zhao Y, Geng X H 2008 *J. Optoelectron. Laser* **19** 1206 (in Chinese) [段苓伟、薛俊明、杨瑞霞、赵颖、耿新华 2008 光电子·激光 **19** 1206]
- [6] Sittinger V, Ruske F, Werner W, Szyszka B, Rech B, Hüpkes J, Schöpe G, Stiebig H 2006 *Thin Solid Films* **496** 16
- [7] Ellmer K, Klein A, Rech B 2008 *Transparent Conductive Zinc Oxide* (New York: Springer) p36
- [8] Müller J, Rech B, Springer J, Vanecek M 2004 *Sol. Energ.* **77** 917
- [9] Patterson A L 1939 *Phys. Rev.* **56** 978
- [10] Tark S J, Ok Y W, Kang M G, Lim W M, Kim D 2009 *J. Electroceram.* **23** 548
- [11] Chris G, Walle V 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1012
- [12] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2005 *Semiconductor Physics* (4th Ed.) (Beijing: National Defence Industry Press) p256 (in Chinese) [刘恩科、朱炳升、罗晋声 2005 半导体物理学(第4版)(北京:国防工业出版社)第256页]
- [13] Kluth O, Rech B, Houben L, Wieder S, Schöpe G, Beneking C, Wagner H, Löffl, A Schock H W 1999 *Thin Solid Films* **351** 247
- [14] Springer J, Rech B, Reetz W, Müller J, Vanecek M 2005 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **85** 1
- [15] Berginski M, Hüpkes J, Schulte M Schöpe G, Stiebig H, Rech B 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 074903
- [16] Beyer W, Hüpkes J, Stiebig H 2007 *Thin Solid Films* **516** 147

## Effects of hydrogen flux on aluminum doped zinc thin films by pulsed magnetron sputtering\*

Li Lin-Na Chen Xin-Liang<sup>†</sup> Wang Fei Sun Jian Zhang De-Kun Geng Xin-Hua Zhao Ying

(*Institute of Photo-electronic Thin Film Devices and Technique of Nankai University, Key Laboratory of Photoelectronics Thin Film Devices and Technique of Tianjin, Key Laboratory of Optoelectronic Information Science and Technology of Ministry of Education, Tianjin 300071, China*)

(Received 6 August 2010; revised manuscript received 15 September 2010)

### Abstract

Aluminum doped zinc oxide (AZO) thin films are prepared by pulsed magnetron sputtering in pure argon gas. In order to improve the properties of AZO thin films, we add hydrogen gas into vacuum during sputtering. High purity ceramic ZnO: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> target and hydrogen gas at various flow rates are used as source materials. The microstructure, the surface information, the optical and electrical properties of AZO/H film are investigated. The crystallization, the Hall mobility and the transmission between 400 nm and 1100 nm are enhanced by increasing H<sub>2</sub> flow rate, and resistivity is decreased, the lowest resistivities of these films are all  $4.435 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , and AZO thin films with  $5.664 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  are achieved. In this experiment, it is observed that Raman peak is related to defects due to O-vacancies ( $579 \text{ cm}^{-1}$ ) in the AZO/H thin films grown at different H<sub>2</sub> flow rates. With the increase of hydrogen flow rate, the intensity of Raman peak at  $579 \text{ cm}^{-1}$  decreases. Finally, AZO and AZO/H thin films are etched in 0.5% dilute hydrochloric acid. Compared with AZO thin films, AZO/H thin films can be relatively easy to achieve the light trapping structure with crater-type morphology.

**Keywords:** zinc oxide, H<sub>2</sub> flow rates, magnetron sputtering, solar cell

**PACS:** 73.61.Ga, 78.66.Hf, 81.15.Cd, 81.65.Cf

---

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2006CB202602, 2006CB202603), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA050602), Tianjin Applied Basic Research Projects and Cutting-edge Technology Research Plan of China (Grant No. 09JCYBJC06900), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: cxluzhou@163.com