



F, Al共掺杂ZnO透明导电薄膜的制备及掺杂机理研究

王延峰 谢希成 刘晓洁 韩冰 武晗晗 连宁宁 杨富 宋庆功 裴海林 李俊杰

Insight of the doping mechanism of F and Al co-doped ZnO transparent conductive films

Wang Yan-Feng Xie Xi-Cheng Liu Xiao-Jie Han Bing Wu Han-Han Lian Ning-Ning Yang Fu
Song Qing-Gong Pei Hai-Lin Li Jun-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 197801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200580

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200580>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

单靶溅射制备铜锌锡硫薄膜及原位退火研究

Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sputtering quaternary compound target and the research of in-situ annealing
物理学报. 2017, 66(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.226801>

Cu₂O/ZnO氧化物异质结太阳能电池的研究进展

Progress of Cu₂O/ZnO oxide heterojunction solar cells
物理学报. 2018, 67(11): 118401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172037>

硅异质结太阳能电池的物理机制和优化设计

Physical mechanism and optimal design of silicon heterojunction solar cells
物理学报. 2017, 66(10): 108801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.108801>

过渡金属元素X(X=Mn,Fe,Co,Ni)掺杂对ZnO基阻变存储器性能的影响

Effect of transition metal element X (X=Mn, Fe, Co, and Ni) doping on performance of ZnO resistive memory
物理学报. 2018, 67(6): 063101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172459>

无铅和少铅的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展

Progress in Pb-free and less-Pb organic-inorganic hybrid perovskite solar cells
物理学报. 2018, 67(2): 028801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171956>

Al掺杂和空位对ZnO磁性影响的第一性原理研究

First-principles study of Al-doped and vacancy on the magnetism of ZnO
物理学报. 2017, 66(6): 067202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.067202>

F, Al 共掺杂 ZnO 透明导电薄膜的 制备及掺杂机理研究*

王延峰¹⁾ 谢希成¹⁾ 刘晓洁¹⁾ 韩冰¹⁾ 武晗晗¹⁾ 连宁宁¹⁾
杨富¹⁾ 宋庆功²⁾ 裴海林³⁾ 李俊杰^{1)†}

1) (河北北方学院理学院, 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)

3) (陆军军事交通学院基础部, 天津 300161)

(2020 年 4 月 20 日收到; 2020 年 6 月 13 日收到修改稿)

本文采用磁控溅射技术, 对 F 和 Al 共掺杂 ZnO (FAZO) 薄膜进行研究, 系统地研究了溅射气压对薄膜结构、形貌、光电等特性的影响. 实验研究结果表明: F, Al 共掺入并未改变 ZnO 的生长方式, 所制备的薄膜都呈 (002) 择优生长; 随着溅射气压增加, FAZO 薄膜的沉积速率降低, 结晶质量恶化, 表面形貌由“弹坑状”逐渐变为“弹坑状”与“颗粒状”并存的形貌特性, 表面粗糙度增加. 在 0.5 Pa 时制备的 FAZO 薄膜性能最优, 迁移率 $40.03 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 载流子浓度 $3.92 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 电阻率最低, 为 $3.98 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$, 380—1200 nm 平均透过率约 90%. 理论模拟结果表明: F 和 Al 的共掺杂兼顾了 F, Al 单独掺杂的优点, 克服了以往金属元素掺杂仅依靠金属元素轨道提供导电电子的不足, 实现了既增加载流子浓度又减少了掺入原子各轨道间相互作用对载流子散射的影响. 掺入的 F 2p 电子轨道对 O 2p 及 Zn 4s 电子轨道产生排斥, 使它们分别下移, 提供导电电子; 同时掺入的 Al 的 3s 和 3p 电子轨道也为导电电子提供了贡献. F 和 Al 共掺之后载流子浓度提升更加显著, 导电性能增强.

关键词: F 和 Al 共掺杂 ZnO 薄膜, 磁控溅射, 第一性原理计算, 太阳电池

PACS: 8.55.Et, 81.15.Cd, 71.15.Mb, 88.40.H-

DOI: 10.7498/aps.69.20200580

1 引言

透明导电氧化物 (TCO) 薄膜因其同时具备导电和透过的特性, 作为电极材料被广泛用于太阳能电池、平板显示等光电子器件^[1]. 目前, 比较常用的 TCO 有 Sn 掺杂 In_2O_3 (ITO) 和 F 掺杂 SnO_2 (FTO) 薄膜, 但是它们的主要原料 In 和 Sn 地壳储量稀缺, 不仅价格昂贵还有毒性^[2]. 所以, 寻找它们的替

代品成为研究的热点^[2]. ZnO 薄膜因原材料 Zn 地壳储量丰富、无毒、廉价、透过能力强和掺杂后可显著提升导电能力的特性受到广泛关注, 成为人们研究 TCO 薄膜的热点. 从 20 世纪 80 年代研究人员已经开始对 IIIA 族元素 (B, Al, Ga, In) 掺杂 ZnO 薄膜进行研究, 已经制备了导电能力强 ($2\text{—}5 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$)、可见光区透过率高的 ZnO 透明导电 (ZnO-TCO) 薄膜, 并且作为电极材料已经成功用于 Si 基、铜铟镓硒等薄膜太阳能电池^[3–7]. 近年来,

* 河北省自然科学基金 (批准号: A2019405059)、河北省重点研发计划 (批准号: 19214301D)、河北北方学院省属高校基本科研业务费 (批准号: JYT2019001)、河北北方学院一般项目 (批准号: YB2018014) 和河北北方学院大学生创新创业训练项目 (批准号: 201910092010) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lj888999@hebeinu.edu.cn

随着可高效利用紫外、可见和近红外光区的叠层太阳电池的出现,传统的 ZnO-TCO 薄膜已经无法满足它们在紫外和近红外光区高透过率的要求^[8]. 因此,在现有 ZnO-TCO 薄膜低电阻率的基础上提升它们在紫外和近红外区域的透过率,展宽透光谱,对于提升薄膜太阳电池的转换效率和扩展 ZnO-TCO 薄膜的应用范围具有重要的研究意义.

近年来,研究人员把目光集中在了两种元素共掺杂 ZnO 薄膜上. 比较典型的有 B 和 Ga, Al 和 Ga, Al 和 In, F 和 B, F 和 Al 以及 F 和 Ga 等共掺杂 ZnO 薄膜^[9–17]. Zhang 等^[9] 采用射频磁控溅射技术制备了 B 和 Ga 共掺杂 ZnO (BGZO) 薄膜,研究了衬底温度对薄膜性能的影响,在 200 °C 时制备了电阻率 $10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ 、可见光区平均透过率 90% 的 BGZO 薄膜. Tsay 和 Pai^[10] 在 PET 衬底上制备了 Al 和 Ga 共掺杂 ZnO (AGZO) 薄膜,研究了辉光功率和衬底温度对薄膜性能的影响,在 135 °C 时制备了最低电阻率 $0.37 \Omega\cdot\text{cm}$ 、载流子浓度 $3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、迁移率 $5.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 、400—800 nm 平均透过率 84% 的 AGZO 薄膜. Kirby 和 van Dover^[11] 采用反应射频磁控溅射技术制备了 400—1000 nm 透过率高于 80% 的 Al 和 In 共掺杂 ZnO (AIZO) 薄膜. 2017 年 Li 等^[12] 采用磁控溅射技术在柔性衬底上制备了电阻率 $1.64 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ 、载流子浓度 $7.99 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、迁移率 $5.18 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 、300—2000 nm 透过率 80% 的 F、B 共掺杂 ZnO (FBZO) 薄膜. Mallik 和 Basak^[13] 采用射频磁控溅射技术制备了电阻率 $1.18 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ 、载流子浓度 $8.58 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、迁移率 $6.14 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 、500—2000 nm 透过率接近 90% 的 F 和 Al 共掺杂 ZnO (FAZO) 薄膜. Shi 等^[14] 以 3 wt.% Ga_2O_3 , 2 wt.% ZnF_2 掺杂 ZnO 为靶材,采用磁控溅射技术制备了载流子浓度 $6.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、迁移率 $13.4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 、电阻率 $6.7 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ 、可见光区透过率 > 90% 的 F 和 Ga 共掺杂 ZnO (FGZO) 薄膜. 最近,通过低比例掺杂,并借助非金属元素 F 和金属元素 Al, Ga 在 ZnO 能带结构中不同的掺杂机理,我们也对 F 与 Al 和 F 与 Ga 共掺杂 ZnO 薄膜进行了深入的研究^[15–17]. 经过工艺参数优化制备了载流子浓度 $4.50 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、迁移率 $39.33 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 、电阻率 $3.53 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ 、400—1200 nm 以空气为参比平均透过率高于 80% 的 FAZO 薄膜^[15]. 经过后退火处理之后薄膜光电性能进一步提升,载流子迁移率、载流子浓度、电阻

率和 400—1200 nm 平均透过率分别达到 $53.97 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, $5.18 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $2.23 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ 和高于 90%,且作为电极材料应用于钙钛矿薄膜太阳电池优于参比电极的 ITO 和 FTO 薄膜的转换效率^[16].

为了进一步研究 FAZO 薄膜性能改善的机理,本文将系统研究溅射气压对 FAZO 薄膜的结构、形貌、光电特性等方面的影响;同时,借助基于密度泛函理论的第一性原理从理论方面对 FAZO 薄膜的掺杂机理进行研究.

2 实验方法

溅射靶材选用掺杂质量比为 1: 1: 98 的 Al_2O_3 和 ZnF_2 共掺杂 ZnO 陶瓷靶. 实验玻璃衬底选用分别经过电子清洗液、去离子水超声处理 15 min 的 Corning XG 玻璃衬底,以高纯氩气为工作气体. 实验中本底真空 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, 溅射功率 180 W, 氩气流量 30 mL/min, 衬底与靶面间距为 50 mm, 衬底温度 320 °C, 溅射气压分别为 0.3, 0.5, 0.8, 1.5 和 3 Pa. 为了便于对比,也将采用磁控溅射技术制备的 Al 掺杂 ZnO (AZO) 薄膜的光学特性进行了表征.

样品的结构特性分别采用 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$) 和光致发光谱 (F-4600) 进行测试. 电学特性和光学特性分别由霍尔测试系统 (Ecopia HMS-3000) 和紫外-可见-近红外分光光度计 (Cary 5000 型) 进行测量. 样品的形貌特性分别由场发射扫描电子显微镜 (FESEM, ZEISS MERLIN Compact) 和原子力显微镜 (AFM, NT-MDT) 进行表征. 薄膜的厚度由台阶仪 (Dektak XT 型) 进行测试,约为 800 nm.

3 模型构建与计算方法

为了便于对比 F 和 Al 共掺杂对 ZnO 薄膜带来的影响,本文分别对 F 掺杂 ZnO (FZO) 和 AZO 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 $a = 0.325 \text{ nm}$, $c = 0.521 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 其中 $c/a = 1.602$, 较理想的六角密堆积结构的 1.633 稍小. 计算采用超晶胞模型,使用的 FZO 和

AZO 超晶胞模型为 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞. FZO 和 AZO 超晶胞模型分别选用一个 F 原子替代一个 O 原子和一个 Al 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^[18,19]. FAZO 超晶胞则是在 ZnO 超晶胞中同时由一个 F 原子替代一个 O 原子和一个 Al 原子替代一个 Zn 原子构成的 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞. 计算过程采用基于 DFT 的第一性原理方法的 CASTEP^[20] 软件完成. 选用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 方案进行计算, 电子和电子之间的交换关联势采用 GGA 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函进行处理^[21]. 离子实与价电子之间的相互作用势采用超软赝势方式来处理^[22]. 参与计算的 Zn, O, F, Al 的价态电子如下, Zn: $3d^{10} 4s^2$, O: $2s^2 2p^4$, F: $2s^2 2p^5$, Al: $3s^2 3p^1$. 本征 ZnO, FZO, AZO 和 FAZO 的 k 点数目均为 $4 \times 4 \times 2$, 平面波截止能量均为 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 0.03 eV/nm, 最大应力为 0.05 GPa, 原子最大位移 1.0×10^{-4} nm. 为了提高能带结构计算的准确性, 本文采用 GGA+ 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 $U_{p, O} = 7.0$ eV, $U_{d, Zn} = 10.5$ eV^[23,24].

4 结果与讨论

图 1 为不同溅射气压制备 FAZO 薄膜的沉积速率. 可以看出, 随着溅射气压从 0.3 Pa 增大到 3.0 Pa, 生长速率显著降低, 由最初的 35.61 nm/min 降低到 3.0 Pa 时的 26.11 nm/min. 这是由于当溅

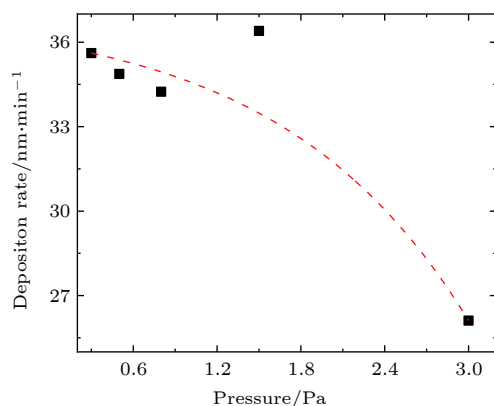


图 1 不同溅射气压制备 FAZO 薄膜的沉积速率

Fig. 1. The deposition rate of FAZO films deposited at different pressures.

射气压增大时, 在粒子由靶材表面运动到衬底的过程中与空间气体原子等发生碰撞的概率增大, 能量损失增加, 所以沉积到衬底表面的粒子具有的迁移扩散能力降低, 所以薄膜的沉积速率降低^[25,26]. 另外, 高溅射气压导致溅射粒子碰撞改变运动方向, 使得溅射粒子未能到达衬底表面也是沉积速率降低的一个原因.

不同溅射气压制备的 FAZO 薄膜的 XRD 衍射图如图 2 所示. 由图 2(a) 可以看出, 所有的 FAZO 薄膜都具有六角纤锌矿结构, 在 34.5° 和 72.6° 附近存在一个相对较强和一个相对较弱的衍射峰, 它们分别对应于 ZnO 薄膜的 (002) 和 (004) 晶面衍射峰. 在 XRD 衍射图中未发现 F 和 Al 及其化合物的特征峰, 说明掺入的 F 和 Al 以替位的形式存在于 ZnO 晶格结构或者晶界中, 掺入 F 和 Al 并未改变 ZnO 薄膜的晶格结构. 随着溅射气压增大, FAZO 薄膜的 (002) 衍射峰强度逐渐降低. 这主要是由溅射气压改变带来溅射粒子在空间电荷区与 Ar 离子等发生碰撞带来的能量变化所致. 与

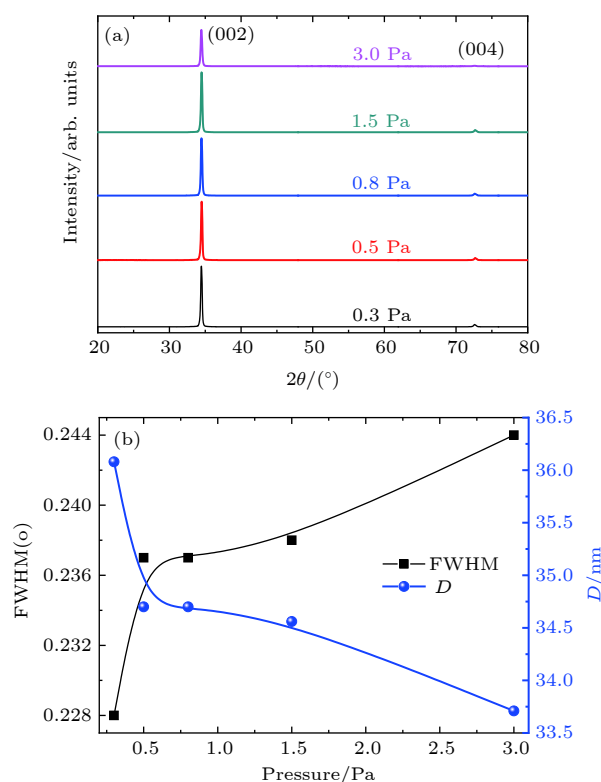


图 2 不同溅射气压制备 FAZO 薄膜的 XRD 衍射谱 (a) XRD 衍射谱; (b) 半高宽 (FWHM) 和晶粒尺寸 (D)

Fig. 2. XRD patterns of FAZO films deposited at different pressures: (a) XRD patterns; (b) full width at half maximum (FWHM) and grain size (D).

之对应的 FAZO 薄膜的 (002) 衍射峰的半高宽 (FWHM) 及晶粒尺寸 (D) 如图 2(b) 所示. 可以看出, 随着溅射气压增大, FWHM 呈现出与 (002) 衍射峰强相反的变化趋势, 即 FWHM 随着溅射气压增加而增大, 在 0.3 Pa 时最小, 为 0.228° ; D 则呈现出相反的变化趋势, 在 0.3 Pa 时达到最大值 36.08 nm. 测试结果表明, 溅射气压 0.3 Pa 时制备的 FAZO 薄膜的结晶质量最优. 当溅射气压较低时, 溅射出来的粒子在空间电荷区加速过程中与 Ar^+ 等粒子的碰撞概率较少, 能量损失较小, 因此到达衬底时的能量较高, 所以溅射粒子有足够的能量可以在衬底表面扩散和迁移, 所以此时制备的薄膜致密、结晶质量优异 [27]. 然而, 当溅射气压过高时, 溅射产生的粒子在空间电荷区与 Ar^+ 等粒子的碰撞概率增多, 能量损失较大, 所以达到衬底时其具有的能量较低, 不足以维持其在衬底表面的扩散和迁移 [25,28], 所以制备的薄膜疏松、结晶质量恶化.

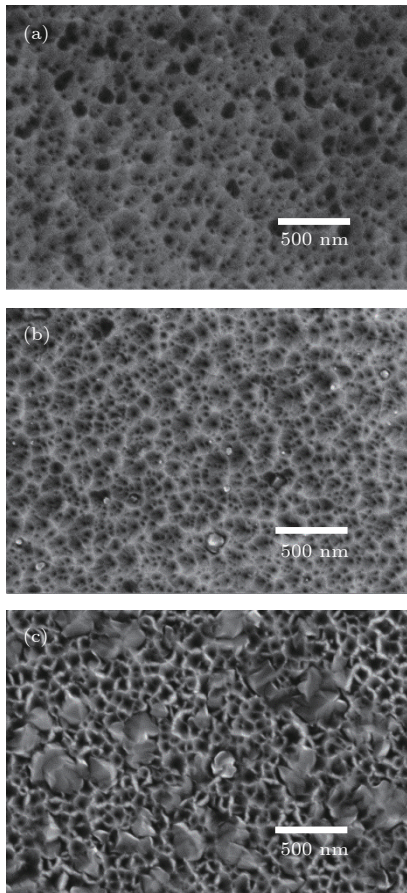


图 3 不同溅射气压制备 FAZO 薄膜的表面形貌图 (a) 0.3 Pa; (b) 0.8 Pa; (c) 3.0 Pa

Fig. 3. SEM images of FAZO films deposited at different pressures: (a) 0.3 Pa; (b) 0.8 Pa; (c) 3.0 Pa.

不同溅射气压制备 FAZO 薄膜样品的表面形貌如图 3 所示. 可以看出, 溅射气压对表面形貌具有重要的影响. 当溅射气压较低时制备的薄膜表面呈现出“弹坑状”的形貌结构; 随着溅射气压增大, 在“弹坑状”的形貌结构中有部分的“颗粒”出现; 随着溅射气压进一步增大, 薄膜表面的“颗粒”尺寸进一步增大, 表面形貌呈现出“弹坑状”与“颗粒状”并存的形貌特性. 随着溅射气压增大, 薄膜的表面由平整致密逐渐变得粗糙, 对应的表面粗糙度 (RMS) 也分别由 0.3 Pa 时的 5.11 nm 逐渐增大到 0.8 Pa 时的 11.93 nm 和 3.0 Pa 时的 16.63 nm. 这主要是由在溅射过程中气压变化导致沉积粒子到达玻璃衬底的能量变化带来的迁移和扩散能力不同所致 [25].

不同溅射气压制备 FAZO 薄膜的电学性能如图 4 所示, 制备的 FAZO 薄膜均为 n 型半导体. 随着薄膜溅射气压增大, 载流子浓度逐渐减少, 在 0.3 Pa 时制备的薄膜载流子浓度最大, 为 $4.15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. 这是由于溅射气压增大, 导致薄膜结晶质量变差, 薄膜表面缺陷态增多对载流子捕获能力增强的作用所致 [29]. 另外, 迁移率 (μ) 表现出先增大后减小的变化趋势, 在 0.5 Pa 时制备的 FAZO 薄膜迁移率最大, 达到 $40.03 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 众所周知,

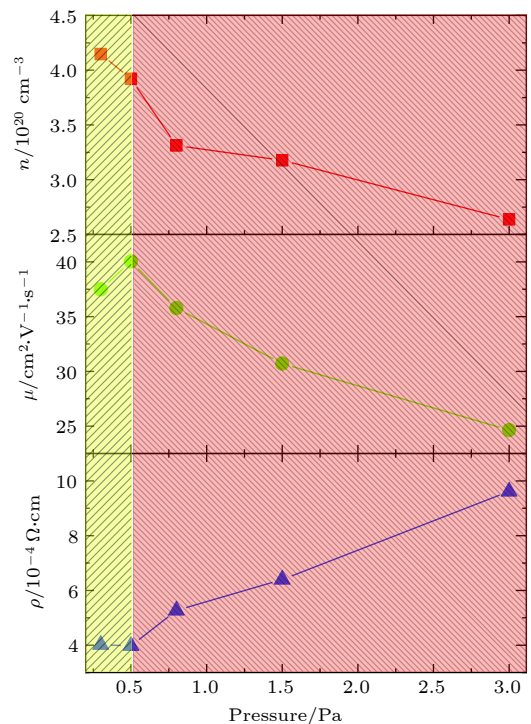


图 4 不同溅射气压制备 FAZO 薄膜的电学特性

Fig. 4. Electrical properties of FAZO films deposited at different pressures.

载流子的 μ 主要受电离杂质散射(μ_i)和晶界散射(μ_g)的影响[30]:

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

实验过程中,当溅射气压由 0.3 Pa 增加到 0.5 Pa 时, n 较小导致 μ_i 减小,同时薄膜结晶质量恶化(图 2) μ_g 增大,所以载流子浓度降低是 μ 增加的主要原因.当溅射气压进一步增大时,虽然 n 进一步降低, μ_i 减小,但是结晶质量恶化又导致 μ_g 增加,所以最终 μ 减小.综上所述,当溅射气压较低(< 0.5 Pa)时 μ 主要受 μ_i 影响;当溅射气压较高(> 0.5 Pa)时结晶质量恶化引起的 μ_g 增大是影响 FAZO 薄膜 μ 的主要因素.由电阻率(ρ)与 n 和 μ 的关系

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

可以得出, ρ 随着溅射气压增加呈现出先降低后升高的变化趋势,在 0.5 Pa 时 ρ 最低为 $3.98 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 对应的载流子浓度为 $3.92 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $40.03 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 方块电阻为 $5.18 \Omega/\square$. 制备的 FAZO 薄膜的电学特性优于文献报道的 AZO 和 FZO 薄膜[31–33].

为了进一步分析 F 和 Al 共掺杂后 ZnO 薄膜性能改变的原因,并基于前期对 V 掺杂 ZnO (VZO) 薄膜理论研究的成功经验[24], 采用基于 DFT 的第一性原理分别对 FZO, AZO 和 FAZO 薄膜进行了理论模拟研究. 经过几何结构优化之后 FAZO 薄膜的晶格常数 $c = 0.5283 \text{ nm}$ 与实验值 ($c = 0.5201 \text{ nm}$) 非常接近, 误差仅为 1.55%, 表明我们选择的理论计算方案合理, 计算结果可信. 通过与本征 ZnO 能带结构进行对比可以看出, F 掺入之后导带和价带整体向低能方向移动约 4 eV, 带隙由 ZnO 的 3.22 eV 增大为 3.63 eV (图 5(a)); Al 掺杂之后, AZO 体系能带向低能方向移动了 4.2 eV, 带隙进一步展开变为 3.78 eV (图 5(b))[24]. 虽然, F 与 Al 单独掺杂之后, 费米能级均进入导带, 材料表现出 n 型半导体特性, 且光学带隙有所展宽, 但是, F 与 Al 共掺入 ZnO 之后, 体系的导带和价带向低能方向下移更大, 达到 5.2 eV, 在费米能级 (E_F) 下有一条孤立的施主能级存在, 电子受激后很容易从价带跃迁到导带中, 提高了晶体的导电性, 同时光学带隙进一步展宽为 4.37 eV (图 5(c)). 可见 F 与 Al 共掺杂之后更有利于提升 ZnO 在紫

外短波区域的透过能力. 这是由共掺杂之后两种施主原子提供的载流子浓度增大所引起的 B-M 效应所致[34,35].

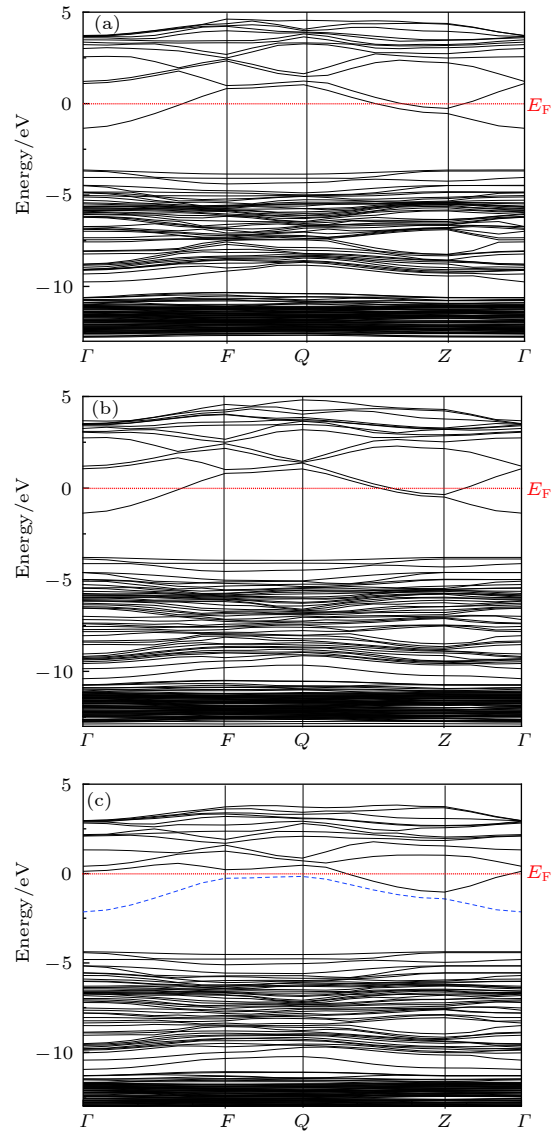


图 5 FZO, AZO 和 FAZO 能带结构图 (a) FZO; (b) AZO; (c) FAZO

Fig. 5. Band structure of FZO, AZO and FAZO: (a) FZO; (b) AZO; (c) FAZO.

与上述不同元素掺杂 ZnO 薄膜能带结构相对应的态密度图见图 6. 从图 6(a) 可以看出, 费米能级附近 FZO 的价带基本可以分为两个区域, 即 $-13 \sim -10 \text{ eV}$ 的下价带和 $-10 \sim -3 \text{ eV}$ 的上价带. 由分波态密度图可以看出, FZO 的上价带主要是由 F 2s 和 O 2p 电子轨道形成, 而下价带则是由 Zn 3d, O 2p 及 F 2p 电子轨道贡献, 导带部分主要来源于 Zn 4s 和 O 2p 电子轨道. 由于掺入的 F 2p 电子轨道占据导带 2–5 eV 的能级, 对原来存在于此

的 O 2p 及 Zn 4s 电子轨道产生排斥, 使它们分别下移, 成为导电电子. 由于 F 原子最外层为 7 个电子, 替位 O 之后与 Zn 结合使得 Zn 有一个电子未成键, 成为自由载流子. 上述模拟结果与价键理论的预测结果一致, 印证了理论模拟结果的正确性. 对于 AZO 而言 (图 6(b)), 其上价带主要由 Al 3s, 3p 和 O 2p 电子轨道形成的, 而下价带则是由 Zn 3d, O 2p 及 Al 3s, 3p 电子轨道贡献的, 导带部分

主要来源于 Zn 4s, O 2p 和 Al 3p 电子轨道. 由分波态密度图可以看出, 在 AZO 薄膜中掺入的 Al 未对导带 O 2p 和 Zn 4s 电子轨道产生明显的影响, 导电电子主要来源于 Al 3s 电子轨道和部分 Al 3p 电子轨道. Al 原子的最外层为 3 个电子, 替位 Zn 之后, 其中的两个电子与 O 结合形成 ZnO, 另外一个多余的电子在弱束缚的作用下成为导电电子, 这也与理论模拟的结果一致. F 与 Al 共掺杂之后 FAZO 薄膜 (图 6(c)) 的价带主要由 Zn 3d, F 2p, O 2p 及 Al 3p, 3s 电子轨道构成, 导带则是由发生了强烈杂化的 Al 3p, Al 3s, F 2p, O 2p 及 Zn 4s 电子轨道构成. 通过与 FZO 和 AZO 的态密度图对比可以看出, F 与 Al 共掺杂后它们各自的施主作用并未改变, 即掺入的 F 2p 电子轨道对 O 2p 及 Zn 4s 电子轨道产生排斥, 使它们分别下移, 成为导电电子; 同时掺入的 Al 的 3s 和 3p 电子轨道也为导电电子提供了贡献. 所以, F 与 Al 的共掺杂兼顾了 F, Al 单独掺杂的优点, 克服了以往金属元素掺杂仅靠金属元素轨道提供导电电子的不足, 实现了既增加载流子浓度又减少了掺入原子各轨道间相互作用对载流子散射的影响 [36,37]. 结合 FZO 与 AZO 的总态密度能够看出, F 和 Al 共掺体系在费米能级处的态密度值更大, 说明 F 和 Al 共掺之后载流子浓度提升更显著, 导电性能更强.

不同溅射气压制备 FAZO 薄膜的光学特性如图 7 所示. 由图 7(a) 可以看出, 虽然随着溅射气压增加在 340 nm 附近的透过边发生红移, 但是, 溅射气压对薄膜在可见和近红外光区的透过率影响不大, 制备的薄膜在 380—1200 nm 的平均透过率约 90%. 这主要归因于 FAZO 薄膜相对较低的反射率 (约 10%) (图 7(b)) 和近乎没有的吸收率 (图 7(c)). 另外通过与 AZO 薄膜进行对比, 可以看出我们制备的 FAZO 薄膜的 (0.3, 0.5 和 0.8 Pa) 透过边更偏向短波区域, 表明其在短波区域的透过能力更强. 根据吸收系数与光学带隙关系 [38]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (3)$$

其中 α 为吸收系数, $h\nu$ 为光子能量, A 为常数, E_g 为光学带隙. 计算得到的光学带隙随溅射气压变化关系如图 8 所示. 由图 8(a) 可以看出, 随着溅射气压增大, 光学带隙逐渐减小, 从 0.3 Pa 时的 3.61 eV 减小到 3.0 Pa 时的 3.50 eV. 这主要是由溅射气压增大, 薄膜结晶质量恶化, 导致载流子浓

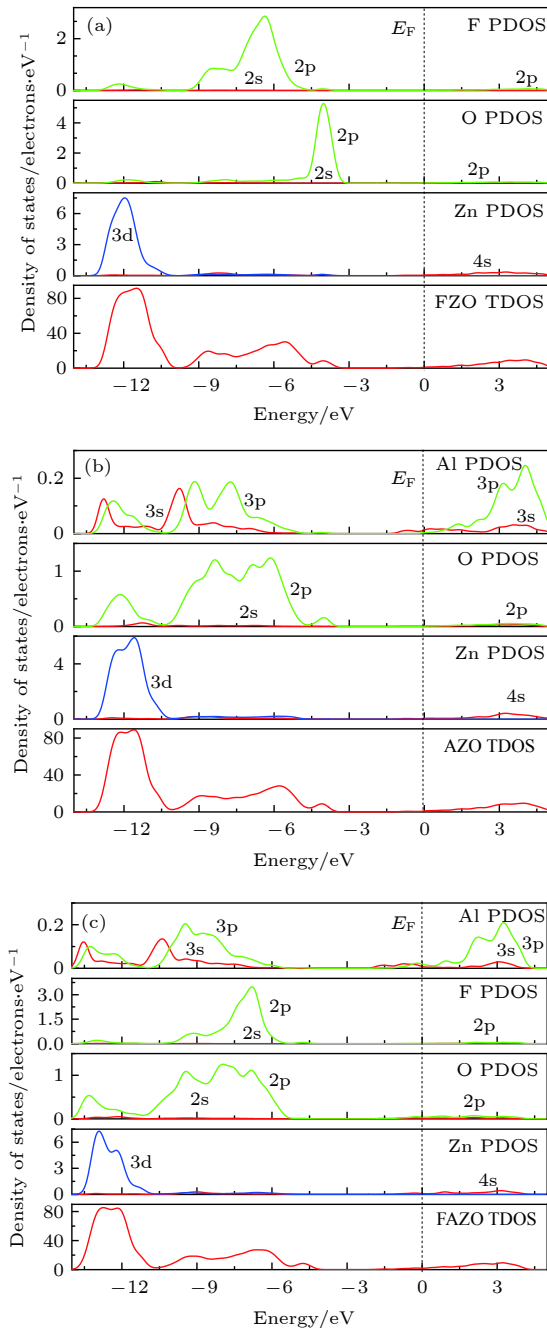


图 6 FZO, AZO 和 FAZO 态密度图 (a) FZO; (b) AZO; (c) FAZO

Fig. 6. Density of states of FZO, AZO and FAZO: (a) FZO; (b) AZO; (c) FAZO.

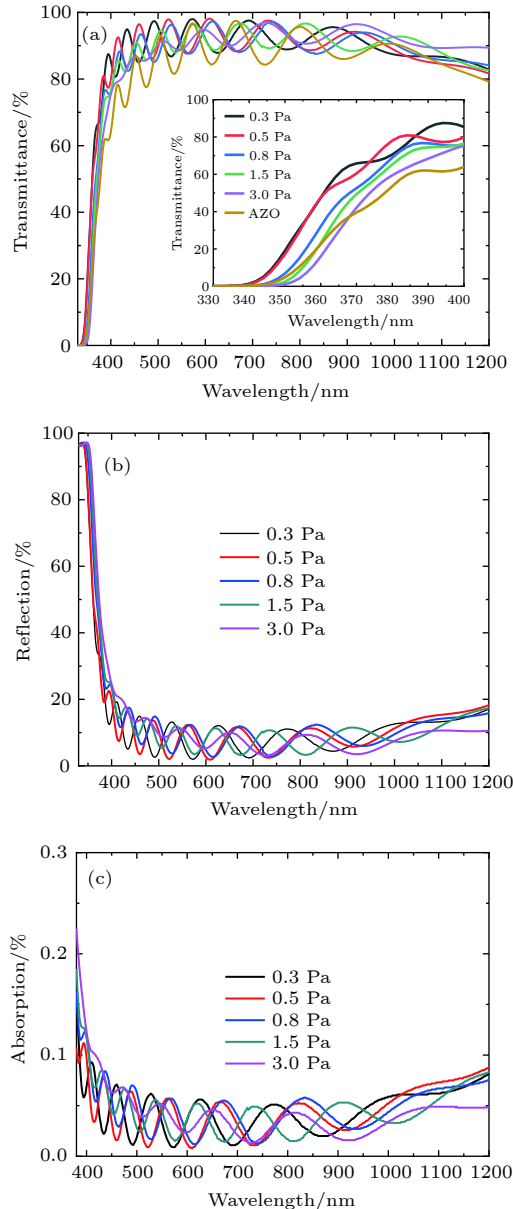


图 7 不同溅射气压制备 FAZO 薄膜以及 AZO 薄膜的光学特性 (a) 透过谱; (b) 反射谱; (c) 吸收谱

Fig. 7. Optical properties of FAZO films deposited at different pressures and AZO film: (a) Transmittance; (b) reflection; (c) absorption.

度降低引起的 B-M 效应所致 [34,35]. 在最优条件 0.5 Pa 时制备的 FAZO 薄膜的光学带隙为 3.60 eV, 明显大于 AZO 薄膜的 3.55 eV, 这与上述的理论模拟结果一致 (图 5(b) 和图 5(c)).

5 结 论

本文利用磁控溅射技术和基于密度泛函理论的第一性原理分别对 F 和 Al 共掺杂 ZnO 薄膜进行研究. 实验结果表明: 溅射气压对薄膜的结构、

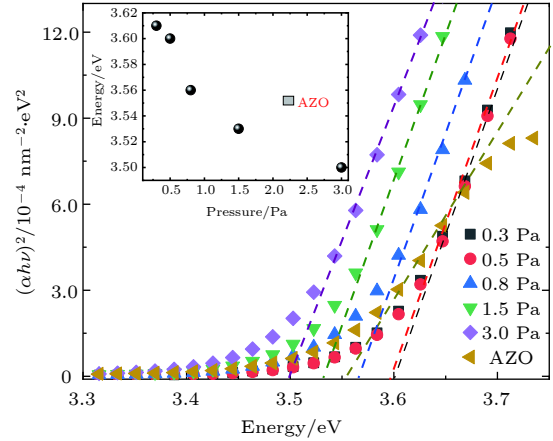


图 8 不同溅射气压制备 FAZO 薄膜和 AZO 薄膜的光学带隙

Fig. 8. Optical bandgap of FAZO films deposited at different pressures and AZO film.

形貌、光、电等特性具有重要的影响. 随着溅射气压增大, 薄膜的结晶质量逐渐变差, 载流子浓度降低, 迁移率呈现出先增大后减小的变化趋势, 在 0.5 Pa 时制备的 FAZO 薄膜性能最优, 迁移率 $40.03 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 载流子浓度 $3.92 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 电阻率最低 $3.98 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$, 光学带隙 3.60 eV, 380—1200 nm 平均透过率约 90%. 相比于 F, Al 单独掺杂 ZnO 薄膜而言, F 和 Al 的共掺杂兼顾了 F, Al 单独掺杂的优点. 掺入的 F 2p 电子轨道对 O 2p 及 Zn 4s 电子轨道产生排斥, 使它们分别下移, 成为导电电子; 同时掺入的 Al 的 3s 和 3p 电子轨道也为导电电子提供了贡献, F 和 Al 共掺之后载流子浓度提升更显著, 导电性能更强. FAZO 薄膜良好的导电能力以及宽光谱透过特性表明其具有作为高效薄膜太阳能电池透明导电薄膜的应用潜力.

参考文献

- [1] Gordon R G 2000 *MRS Bull.* **25** 52
- [2] Minami T 2000 *MRS Bull.* **25** 38
- [3] Moulin E, Bittkau K, Ghosh M, Bugnon G, Stuckelberger M, Meier M, Haug F J, Hüpkes J, Ballif C 2016 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **145** 185
- [4] Jost G, Merdzhanova T, Zimmermann T, Hüpkes J 2013 *Thin Solid Films* **532** 66
- [5] Tao K, Sun Y, Cai H K, Zhang D X, Xie K, Wang Y 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 5943
- [6] Warasawa M, Kaijo A, Sugiyama M 2012 *Thin Solid Films* **520** 2119
- [7] Wang Y F, Song J M, Bai L S, Yang F, Han B, Guo Y J, Dai B T, Zhao Y, Zhang X D 2018 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **179** 401
- [8] Liu B F, Bai L S, Li T T, Wei C C, Li B Z, Huang Q, Zhang

- D K, Wang G C, Zhao Y, Zhang X D 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 1134
- [9] Zhang L, Huang J, Yang J, Tang K, Ren B, Zhang S W, Wang L J 2016 *Surf. Coat. Technol.* **307** 1129
- [10] Tsay C Y, Pai K C 2018 *Thin Solid Films* **654** 11
- [11] Kirby S D, van Dover R B 2009 *Thin Solid Films* **517** 1958
- [12] Li Q, Zhu L P, Li Y G, Zhang X Y, Niu W Z, Guo Y M, Ye Z Z 2017 *J. Alloys Compd.* **697** 156
- [13] Mallick A, Basak D 2017 *Appl. Surf. Sci.* **410** 540
- [14] Shi Q, Zhou K S, Dai M J, Lin S S, Hou H J, Wei C B, Hu F 2014 *Ceram. Int.* **40** 211
- [15] Ji X Z, Song J M, Wu T T, Tian Y, Han B, Liu X N, Wang H W, Gui Y B, Ding Y, Wang Y F 2019 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **190** 6
- [16] Wang Y F, Song J M, Song W Y, Tian Y, Han B, Meng X D, Yang F, Ding Y, Li J J 2019 *Sol. Energy* **186** 126
- [17] Zheng G X, Song J M, Zhang J, Li J J, Han B, Meng X D, Yang F, Zhao Y, Wang Y F 2020 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **112** 105016
- [18] 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]
- [19] 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]
- [20] 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
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [22] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [23] Sheetz R M, Ponomareva I, Richter E, Andriotis A N, Menon M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 195314
- [24] Wang Y F, Meng X D, Zheng W, Song Q G, Zhai C X, Guo B, Zhang Y, Yang F, Nan J Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 087802 (in Chinese) [王延峰, 孟旭东, 郑伟, 宋庆功, 翟昌鑫, 郭兵, 张越, 杨富, 南景宇 2016 物理学报 **65** 087802]
- [25] Hsu F H, Wang N F, Tsai Y Z, Chuang M C, Cheng Y S, Hwang M P 2013 *Appl. Surf. Sci.* **280** 104
- [26] Yue H, Wu A, Feng Y, Zhang X, Li T 2011 *Thin Solid Films* **519** 5577
- [27] Kluth O, Schöpe G, Hüpkens J, Agashe C, Müller J, Rech B 2003 *Thin Solid Films* **442** 80
- [28] Assunção V, Fortunato E, Marques A, Águas H, Ferreira I, Costa M E V, Martins R 2003 *Thin Solid Films* **427** 401
- [29] Maccoa B, Knoops H C M, Verheijen M A, Beyer W, Creatore M, Kessels W M M 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **173** 111
- [30] 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
- [31] Sreedhar A, Kwon J H, Yi J, Gwag J S 2016 *Ceram. Int.* **42** 14456
- [32] Cao L, Zhu LvP, Jiang J, Zhao R, Ye Z Z, Zhao B H 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 894
- [33] Xu H Y, Liu Y C, Mu R, Shao C L, Lu Y M, Shen D Z, Fan X W 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 123107
- [34] Burstein E 1954 *Phys. Rev.* **93** 632
- [35] Moss T S 1954 *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B* **67** 775
- [36] Slassi A 2015 *Opt. Quantum Electron.* **47** 2465
- [37] Zhang F C, Zhang Z Y, Zhang W H, Yan J F, Yun J N 2009 *Acta Opt. Sin.* **29** 2015 (in Chinese) [张富春, 张志勇, 张威虎, 阎军峰, 袁江妮 2009 光学学报 **29** 2015]
- [38] Wang Y F, Zhang X D, Meng X D, Cao Y, Yang F, Nan J Y, Song Q G, Huang Q, Wei C C, Zhang J J, Zhao Y 2016 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **145** 171

Insight of the doping mechanism of F and Al co-doped ZnO transparent conductive films*

Wang Yan-Feng¹⁾ Xie Xi-Cheng¹⁾ Liu Xiao-Jie¹⁾ Han Bing¹⁾Wu Han-Han¹⁾ Lian Ning-Ning¹⁾ Yang Fu¹⁾ Song Qing-Gong²⁾Pei Hai-Lin³⁾ Li Jun-Jie^{1)†}¹⁾ (Institute of New Energy Science and Technology, College of Science, Hebei North University, Zhangjiakou 075000, China)²⁾ (College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)³⁾ (General Courses Department, Army Military Transportation University, Tianjin 300161, China)

(Received 20 April 2020; revised manuscript received 13 June 2020)

Abstract

Transparent conductive oxide (TCO) films, as transparent electrodes, are widely used in thin-film solar cells. The performance of TCO film has a significant influence on the conversion efficiency of the film solar cell fabricated by using it. Although the conductivity can be improved by increasing the carrier concentration, the transmittance in the long wave will be sacrificed. Therefore, the only feasible method is to increase the carrier mobility within a certain carrier concentration range, rather than increase the mobility by reducing carrier concentration. In this paper, the F and Al co-doped ZnO (FAZO) films are deposited on glass substrates (Corning XG) by an RF magnetron sputtering technique with using a small amount of ZnF₂ (1 wt.%) and Al₂O₃ (1 wt.%) dopant. The influences of sputtering pressure on the structure, morphology and photoelectric characteristics of the films are respectively investigated by X-ray diffraction analysis, scanning electron microscope, Hall effect measurement, and ultraviolet-visible-near infrared spectrophotometry. All the thin films show typical wurtzite structure with the *c* axis preferentially oriented perpendicular to the substrate. With the increase of sputtering pressure, the deposition rate of FAZO film decreases, the crystallization quality is deteriorated, surface topography changes gradually from “crater-like” to co-existent “crater-like” and “granular-like”, and the surface roughness increases. The FAZO film deposited at 0.5 Pa presents the optimal performance with a mobility of 40.03 cm²/V·s, carrier concentration of 3.92×10^{20} cm⁻³, resistivity of 3.98×10^{-4} Ω·cm, and about 90% average transmittance in a range of 380–1200 nm. The theoretical result shows that the co-doping of F and Al takes the advantages of single F and Al doped ZnO films, and overcomes the shortcoming of metal elements doping, which donates the carriers just from doped metal elements. Furthermore, the co-doping of F and Al not only increases the carriers but also reduces the scatterings caused by the inter-orbital interaction of doped atoms. The doped F 2p electron orbitals repel the O 2p and Zn 4s electron orbitals, making them move down and donate electrons. At the same time, the orbitals of Al 3s and Al 3p also make a contribution to the conductivity. After co-doping of F and Al, both the carrier concentration and conductivity increase significantly.

Keywords: F and Al co-doped ZnO film, magnetron sputtering, first principle calculations, solar cells

PACS: 8.55.Et, 81.15.Cd, 71.15.Mb, 88.40.H–

DOI: 10.7498/aps.69.20200580

* Project Supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2019405059), the Key Research and Development Program of Hebei Province, China (Grant No. 19214301D), the Fundamental Research Fund of Hebei North University, China (Grant No. JYT2019001), the General Projects of Hebei North University, China (Grant No. YB2018014), and the Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students of Hebei North University, China (Grant No. 201910092010).

† Corresponding author. E-mail: lj888999@hebeimu.edu.cn