

氩气流量对掺铝氧化锌薄膜光电性能的影响

杨 盼^{1,2}, 赵晓冲¹, 杨丽军¹, 顾友辰², 林 红², 赖新春¹

(1. 表面物理与化学重点实验室, 四川 江油 621908)

(2. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 采用双靶射频磁控溅射沉积掺铝氧化锌 (AZO) 薄膜作为铜锌锡硫 (CZTS) 太阳能电池的低阻窗口层。研究了在溅射功率 60 W、溅射时间 30 min 的工艺条件下, 氩气 (Ar) 流量对 AZO 薄膜的结晶性、表面形貌、光透过率、电阻率、载流子浓度等光电性能的影响。结果表明, 最优 Ar 气流量为 22 cm³/min, 该流量下 AZO 晶粒大, 结晶性能好, AZO 薄膜的载流子浓度高, 电阻率小, 薄膜在 400~1100 nm 波长下的光透过率为 87.2%。

关键词: Ar 流量; AZO; 薄膜; 磁控溅射

中图分类号: TK514; TM615

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-091-04

铜锌锡硫 (CZTS) 太阳能电池因其元素储量丰富、环境友好、抗辐照能力强、理论转化效率高等优势, 成为近几年的研究热点, 被认为是最具研究价值的薄膜太阳能电池之一^[1-3]。透明氧化物薄膜作为 CZTS 电池的低阻窗口层, 在电池中承担着光透过和光电流收集的作用, 其光电性能直接影响电池的效率^[4]。常用的透明氧化物低阻窗口层有掺铟氧化锡 (ITO) 薄膜和掺铝氧化锌 (AZO) 薄膜。其中, ITO 薄膜具有较高光透过率, 但其居高不下的成本和成分中稀有元素铟的毒性限制了它在产业化中的应用。AZO 薄膜具有较高的电子迁移率、较小的电阻率和较低的原料成本, 是理想的 CZTS 太阳能电池的低阻窗口层^[5-7]。在结构能级上, AZO 薄膜与高阻窗口层本征氧化锌 (i-ZnO) 更为匹配, 更适合 CZTS 太阳能电池^[8]。

G. L. Agawane 等利用 AZO 薄膜作为低阻窗口层沉积了性能优异的钙钠玻璃/钼/铜锌锡硫/硫化镉/本征氧化锌/AZO/Al 结构的太阳能电池^[9]。C. Y. Pang 等分别用射频溅射和原子沉积的方法制备 AZO 薄膜作为 CZTS 太阳能电池的低阻窗口层, 证明射频磁控溅射沉积的 AZO 薄膜性能更为优越^[10]。C. Agashe 等研究磁控溅射靶材中氧化铝 (Al₂O₃) 的掺杂量对磁控溅射的 AZO 薄膜性能的影响, 质量分数 1.5%~3.0% Al 掺杂量的 AZO 效果较好^[11]。本实验采用 2% Al₂O₃ 掺杂的 AZO 双靶射频磁控溅射沉积 AZO 透明导电薄膜, 系统研究了溅射过程中的氩气 (Ar) 流量对 AZO 薄膜的厚度、形貌、结晶性, 以及载流子浓度、电阻率

和光透过率等光电性能的影响。

1 实 验

采用双靶射频磁控溅射的方法沉积 AZO 薄膜。其中, 使用靶材为掺杂 2% Al₂O₃ 的 AZO 陶瓷圆靶, 尺寸 $\Phi 60$ mm, 纯度 99.99%。选用钙钠玻璃 (SLG) 作为衬底。

将 SLG 玻璃切成 40 mm×40 mm 大小, 先后置于洗洁精、去离子水、乙醇、丙酮和异丙醇溶液中超声 5 min, 氮气吹干后放置于磁控溅射设备中。实验中所用溅射工艺参数如下: 室温, 高纯 Ar 气氛, 水平溅射, 溅射靶与衬底距离 55 mm, 靶材与衬底的相对运动速度 4 mm/s, 溅射本底真空 1×10^{-4} Pa, 溅射功率 60 W, 溅射时间 30 min。

利用台阶仪 (KLA-Tencor P17) 表征薄膜厚度; 利用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S4800) 表征薄膜的形貌; 利用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/max-2500) 表征薄膜的结晶性; 利用椭偏仪 (J A Woollam VASE) 表征薄膜的光透过率; 利用霍尔效应测试仪 (Lake Shore 8404) 表征材料的载流子浓度; 利用微控四探针测试仪 (Sevenstar D41-11E/ZM) 表征薄膜表面的电阻率。

2 结果与分析

2.1 Ar 流量对 AZO 薄膜结晶性和形貌的影响

对于 XRD 图谱, 晶粒的大小与半峰宽满足

收稿日期: 2017-07-10

基金项目: 表面物理与化学重点实验室学科发展基金 (ZDXKFZ201416); 中国工程物理研究院发展基金重点项目 (2014A0302015)

作者简介: 杨 盼, 女, 1985 年生, 博士生, 助理研究员, 表面物理与化学重点实验室, 四川 江油 621908, 电话: 0816-3620185, E-mail: yangpan@caep.cn

Scherrer 公式:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

其中, D_{hkl} 为沿垂直于晶面(hkl)方向的晶粒直径, k 为 Scherrer 常数, λ 为入射 X 射线波长, θ 为布拉格衍射角, β 为衍射峰的半高宽。

图 1 为不同 Ar 流量下沉积的 AZO 薄膜的 XRD 图谱。对应的工作压强和 AZO 薄膜厚度见表 1。工作压强与 Ar 流量成正比关系, Ar 流量增加, 对应的工作压强增大。Ar 流量为 $12 \text{ cm}^3/\text{min}$ 时, 对应的工作压强为 0.12 Pa , 此压强为设备在该工艺下的最小起辉压强。Ar 流量从 $12 \text{ cm}^3/\text{min}$ 增加到 $22 \text{ cm}^3/\text{min}$ 时, 随着 Ar 流量的增加, AZO 薄膜的膜厚不断增加, 其 XRD 的峰高依次增强, 半高宽逐渐收窄; 说明随着 Ar 流量的增加, AZO 薄膜的结晶性不断改善, 晶粒尺寸逐渐增大。Ar 流量从 $22 \text{ cm}^3/\text{min}$ 增加到 $27 \text{ cm}^3/\text{min}$ 时, AZO 薄膜的厚度略有下降, XRD 的峰高降低, 半高宽变宽; 说明此时, AZO 晶粒的结晶性变差下降, 晶粒尺寸变小。

AZO 薄膜的形成分 3 个阶段: 第 1 阶段, 凝结过程, 被激发的 Ar 离子轰击 AZO 靶材, AZO 分子被撞出并射向衬底表面, 形成凝结相; 第 2 阶段, 核形成与生长过程, AZO 分子沉积在衬底表面成为晶核, 随着能量的增加, 晶核继续长大, 未沉积的 AZO 分子以颗粒的形式分散在真空腔室内; 第 3 阶段, 岛形成与结合生长过程, AZO 晶核的形成与长大是同时进行的, 在衬底的有些地方进行着 AZO 的成核过程, 而在有晶核的地方晶核不断长大, 不断长大的晶核先是形成不连续的岛状分布的薄膜, 之后随着薄膜平均厚度达到一定值时, 才形成连续的薄膜。

图 2 为不同 Ar 流量下沉积的 AZO 薄膜的 SEM 照片。Ar 流量为 $12 \text{ cm}^3/\text{min}$ 时, 射频溅射过程中可激发的 Ar 离子较少, 而被激发的单位 Ar 离子能量很大。Ar 离子的数量和 AZO 薄膜的形核数成正比, 此时 AZO 形核较少, 沉积的薄膜较薄; Ar 离子的能量随

着轰击过程转移到被激发的 AZO 分子中, 为 AZO 晶核的长大提供了驱动力, 此时形成的 AZO 颗粒较大; 由于单位 Ar 离子的能量过大, 对靶材轰击严重, AZO 大颗粒在沉积成膜的过程中产生大量裂纹, 如图 2a 所示, AZO 大颗粒分裂成形状不规则的细小而致密的 AZO 小晶粒, 薄膜的结晶性较差。

随着 Ar 流量的增加($17 \text{ cm}^3/\text{min}$), AZO 薄膜的形核数量增加, AZO 薄膜的厚度增加。在相同功率下, 单位 Ar 离子的能量降低, 形成的 AZO 颗粒变小。同时, Ar 离子对靶材的轰击减弱, 颗粒裂纹得到改善, 如图 2b 所示, 分裂后的 AZO 晶粒的平均粒度增大。同时, AZO 晶粒间存在一定的残余应力, 为晶粒的长大和晶界的消失提供了驱动力, 薄膜的结晶性有所提高。

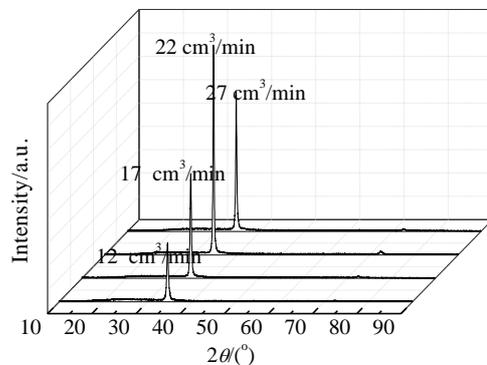


图 1 不同 Ar 流量下沉积的 AZO 薄膜的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of AZO thin films with different Ar flow

表 1 不同 Ar 流量下的工作压强和 AZO 薄膜厚度
Table 1 Work pressure and AZO thin films thickness with different Ar flow

Ar flow/ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	Pressure/Pa	Thickness/nm
12	0.12	396
17	0.16	503
22	0.19	581
27	0.22	579

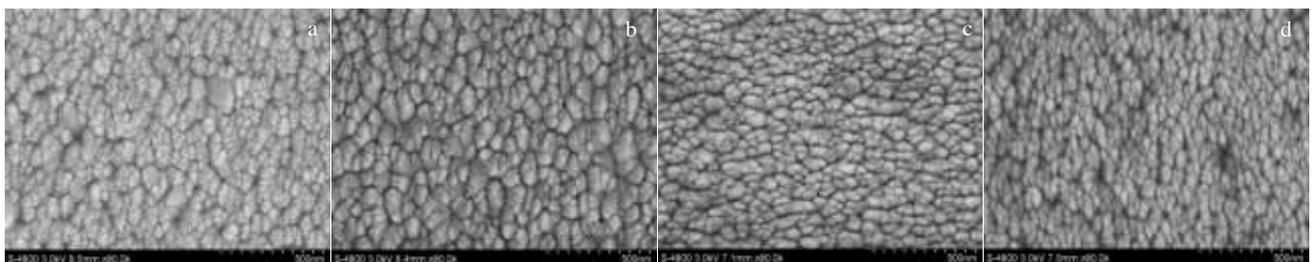


图 2 不同 Ar 流量下沉积的 AZO 薄膜的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of AZO thin films with different Ar flow: (a) $12 \text{ cm}^3/\text{min}$, (b) $17 \text{ cm}^3/\text{min}$, (c) $22 \text{ cm}^3/\text{min}$, and (d) $27 \text{ cm}^3/\text{min}$

进一步增大 Ar 流量(22 cm³/min), AZO 薄膜厚度进一步增加。虽然 AZO 大颗粒尺寸进一步变小,但由于颗粒上裂纹的减少, AZO 晶粒的平均粒度进一步增大,薄膜结晶度也得到改善,如图 2c。在该 60 W 的溅射功率下,单位时间内 AZO 的形核数已达到最大值。

之后,将 Ar 流量增大至 27 cm³/min, AZO 薄膜厚度反而降低,薄膜晶粒变小,晶界增大,薄膜缺陷增多,如图 2d 所示。这是由于,22 cm³/min 时 AZO 的形核数已经达到最大值,进一步增加 Ar 气流量,撞击靶材后形成的 AZO 分子数量增多,单个 AZO 分子的能量降低,部分 AZO 分子的能量过低,在成膜的第 2 阶段未能沉积在衬底表面,而是以颗粒的形式分散在真空腔室内,薄膜厚度并未增加。此外,部分分散在腔室中的 AZO 颗粒与凝结过程中的 AZO 分子发生碰撞,在改变 AZO 分子的沉积方向的同时降低 AZO 分子的能量,进一步减小了 AZO 的形核率,导致晶粒的减小和薄膜晶界的增多,薄膜的结晶性降低。

2.2 Ar 流量对 AZO 薄膜光透过率的影响

图 3 为不同 Ar 流量下沉积的 AZO 薄膜的透过率曲线。随着 Ar 流量的增加, AZO 薄膜的透过率不断下降,其平均透过率见表 2。该工艺条件下, AZO 膜的平均透过率均超过 86%,适合作为 CZTS 电池的低阻窗口层。

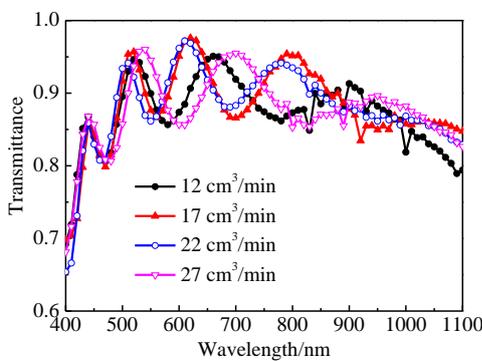


图 3 不同 Ar 流量沉积的 AZO 薄膜的透过率

Fig.3 Transmittance of AZO thin films with different Ar flow

表 2 不同 Ar 流量下 AZO 薄膜的平均透过率

Table 2 Average transmittance of AZO thin films with different Ar flow

Ar flow/cm ³ min ⁻¹	Average transmission
12	0.895
17	0.885
22	0.872
27	0.864

AZO 薄膜的透过率主要取决于薄膜厚度, AZO 薄膜的厚度增加,必然会引起光透过率的下降。此外,晶粒和晶界对光有一定的散射和吸收作用,薄膜的晶粒越小,对光的散射越强;晶界越多,对光的吸收越强。薄膜对光的吸收和散射作用越强,其光透过率越低。Ar 气流量从 12 cm³/min 到 22 cm³/min,薄膜厚度对光透过的影响作用较大,随着薄膜厚度的增加,光透过率不断下降;随后 Ar 气流量增加到 27 cm³/min,薄膜厚度基本不变,但是薄膜的晶粒变小且晶界面积增加,导致薄膜的光透过率下降。

2.3 Ar 流量对 AZO 薄膜载流子浓度和电阻率的影响

图 4 为不同 Ar 流量下沉积的 AZO 薄膜的载流子浓度和电阻率。Ar 流量达到 22 cm³/min 之前,随着 Ar 流量的增加, AZO 薄膜的载流子浓度不断增加,电阻率依次降低;达到 22 cm³/min 之后,薄膜的载流子浓度降低,电阻率上升。

在达到 22 cm³/min 前,随着 Ar 流量的增加, Ar 离子数量增加,溅射粒子(包括 Ar 离子和未沉积的 AZO 离子)的数量增加,平均原子间距减小,有利于自由电子在晶粒间的迁移,进而增加了薄膜内载流子浓度,电阻率下降。与此同时,工作压强的增大,增加了溅射离子碰撞的几率,部分能量在碰撞中被抵消,整个薄膜的总能量降低,自由电子在晶格内迁移的驱动力下降,载流子浓度下降,电阻率升高。在达到 22 cm³/min 之前,工作气压的增加对自由电子迁移的促进作用优于抑制,薄膜表现为载流子浓度不断增加,电阻率逐步下降。此外 AZO 晶粒的长大和晶界的减小,有利于载流子的迁移,载流子在晶界处的散射减少,薄膜电阻率降低。

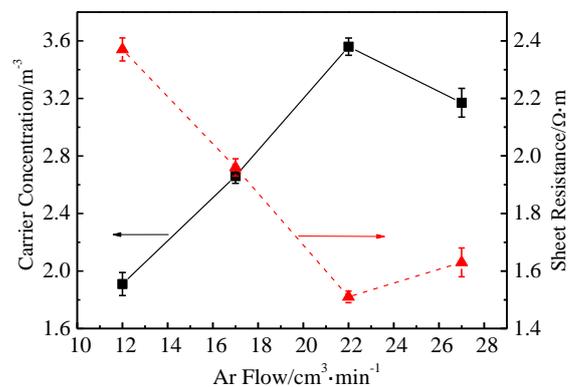


图 4 不同 Ar 流量沉积的 AZO 薄膜的载流子浓度和电阻率

Fig.4 Carrier concentration and sheet resistance of AZO thin films with different Ar flow

达到 $22 \text{ cm}^3/\text{min}$ 后, 溅射离子数量不再增加, 随着压强增加, Al 离子在晶格内的迁移被抑制。同时, 由于晶粒的减小和晶界的增大, 导致自由载流子的散射增加, 薄膜内的载流子浓度下降, 电阻率增加。

3 结 论

1) $22 \text{ cm}^3/\text{min}$ 为该工艺条件下的最优 Ar 流量。该流量下 AZO 晶粒较大, 结晶性能最好, AZO 薄膜的载流子浓度最高, 电阻率最小, 薄膜在 $400\sim 1100 \text{ nm}$ 波长下的光透过率为 87.2%。

2) 在达到 $22 \text{ cm}^3/\text{min}$ 前, 随着 Ar 流量的增加, AZO 薄膜的膜厚增加, 晶粒增大, 结晶性能提高, 载流子浓度增大, 电阻率降低。

3) 在达到 $22 \text{ cm}^3/\text{min}$ 后, 随着 Ar 流量的增加, AZO 薄膜的厚度不再增大, 晶粒变小, 晶界增多, 结晶性能变差, 载流子浓度降低, 电阻率增大。

4) 随着 Ar 气流量的增加, AZO 薄膜的在 $400\sim 1100 \text{ nm}$ 波长下的光透过率逐渐降低, 但其平均透过率均超过 86%, 适合作为 CZTS 电池的低阻窗口层。

参考文献 References

[1] Wang W, Winkler M T, Gunawan O *et al.* *Adv Energy Mater*[J],

2014, 4(7): 1 301 465

[2] Yang Ping(杨 萍), Chen Fei(陈 斐), Shen Qiang(沈 强) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(S1): 56

[3] Korala L, McGoffin J T, Prieto A L. *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2016, 8(7): 4911

[4] Sun K, Su Z, Yan C *et al.* *RSC Adv*[J], 2014, 4(34): 17703

[5] Repins I, Beall C, Vora N *et al.* *Sol Energ Mat Sol C*[J], 2012, 101: 154

[6] Tao J, Chen L, Cao H *et al.* *J Mater Chem A*[J], 2016, 4(10): 3798

[7] Mussard M, Gueno A, Nydal O J. *Sol Energy*[J], 2013, 98: 375

[8] Rovelli L, Tilley S D, Sivula K. *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2013, 5(16): 8018

[9] Agawane G L, Kamble A S, Vanalakar S A *et al.* *Mater Lett*[J], 2015, 158: 58

[10] Pang C Y, Dhakal T P, Emrani A *et al.* *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialists Conference*[C]. Denver: IEEE Press, 2014: 160

[11] Agashe C, Kluth O, Hüpkens J *et al.* *J Appl Phys*[J], 2004, 95(4): 1911

Influence of Argon Flow on Optic-electronic Performance of Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films

Yang Pan^{1,2}, Zhao Xiaochong¹, Yang Lijun¹, Gu Youchen², Lin Hong², Lai Xinchun¹

(1. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Jiangyou 621908, China)

(2. State Key Laboratory of New Ceramics & Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Aluminum doped zinc oxide (AZO) thin films were deposited by radio frequency magnetron sputtering with double targets, used as the low resistance window layers of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) solar cells. The influences of Ar flow on the optic-electronic performance of AZO thin films were investigated with 60 W sputtering power and 30 min sputtering time, such as the crystallinity, surface morphology, transmittance, carrier concentration and resistivity. Results show that $22 \text{ cm}^3/\text{min}$ is the saturated Ar flow. Under this flow, AZO grains are bigger, the crystallinity of films are better, the carrier concentration is higher, while the resistivity is lower. The average transmittance of the AZO film is 87.2% in the wavelength range from 400 nm to 1100 nm.

Key words: Ar flow; AZO; thin films; magnetron sputtering

Corresponding author: Lin Hong, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of New Ceramics & Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62772672, E-mail: hong-lin@tsinghua.edu.cn