

ZnS/CuInS₂/Mo/钠钙玻璃衬底上射频溅射 ZnO : Al 薄膜的 SEM 研究 *

邵乐喜¹ 刘小平¹ 黄惠良²

(1 湛江师范学院信息科技学院, 湛江 524048)

(2 国立清华大学电子工程研究所, 新竹 300)

摘要: 结合 ZnO 薄膜在 Cu-III-VI₂ 基薄膜太阳能电池上的应用, 采用射频磁控溅射技术以陶瓷 ZnO : Al₂O₃ 为靶材在 ZnS/CuInS₂/Mo/钠钙玻璃衬底上于固定沉积条件下低温(200℃)制备了铝掺杂氧化锌(ZnO : Al)薄膜. 运用扫描电子显微镜研究了底层材料特别是 ZnS 和 CuInS₂ 的生长参数对沉积的 ZnO : Al 薄膜的表面形貌的影响. 实验发现, 衬底材料中硫含量的增加(无论来自 ZnS 还是来自 CuInS₂), 都会引起沉积 ZnO : Al 薄膜结晶质量的提高, 而金属含量的增大将有利于薄膜均匀性的改进.

关键词: 铝掺杂氧化锌薄膜; 射频溅射; 扫描电镜; ZnS/CuInS₂/Mo/钠钙玻璃衬底

PACC: 6855; 8115C; 7865P

中图分类号: TN304.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)S0-0049-03

1 引言

氧化锌(ZnO)薄膜由于其优异的光电特性作为器件的透明导电材料已经引起了研究者的广泛关注, 特别是作为透明电极, 已经在 Cu-III-VI₂ 基和 Si 基光伏薄膜太阳能电池的前透光电极层上得到了广泛的应用^[1,2]. 但在相关研究中, 对于 ZnO 薄膜的表面与断面形貌对衬底材料的依赖性却少有报道, 而这对了解薄膜和器件的光学特性有着重要的意义.

本文在我们先前已经取得的研究结果的基础上^[3], 结合 ZnO 薄膜在 Cu-III-VI₂ 基薄膜太阳能电池上的应用, 首先采用射频(RF)磁控溅射技术在 ZnS/CuInS₂/Mo/钠钙玻璃(SLG)衬底上低温(200℃)制备铝掺杂氧化锌(ZnO : Al)薄膜, 然后运用扫描电子显微镜(SEM)研究底层材料 ZnS 和 CuInS₂ 的不同生长参数对 ZnO : Al 薄膜的表面形貌和结构特性等的影响, 为进一步研究 ZnO/ZnS/

CuInS₂/Mo/SLG 器件的光学性能提供实验基础.

2 实验

样品制备与 ZnO/ZnS/CuInS₂/Mo/SLG 结构薄膜太阳能电池中的方法完全一致, 具体方法详见文献^[4]中的报道. 为研究 ZnS/CuInS₂/Mo/SLG 衬底对 ZnO : Al 薄膜的影响, 实验中在保持溅射功率、衬底温度、沉积时间等沉积参数严格不变的条件下, 只改变底层材料 ZnS 和 CuInS₂ 薄膜沉积时反应气体流量比 H₂S/Ar, 以改变结合于其中的[Zn]/[S]或[Cu+In]/[S]的原子比; 而所有的 ZnO : Al 薄膜则保持在固定条件下沉积. 研究样品的表面与断面形貌采用 Phillips XP300 型扫描电镜观察.

3 结果与讨论

首先考察制备 ZnS 层时不同反应气体流量比

* 广东省自然科学基金(批准号:31927), 广东省科技(工业攻关)计划(批准号:2003C105005)和教育部留学回国人员科研启动基金(批准号: [2004]176)资助项目

邵乐喜 男, 1958 年出生, 教授, 从事半导体薄膜与器件研究.

2004-10-07 收到, 2004-12-10 定稿

对 ZnS/CuInS₂/Mo/SLG 衬底上 ZnO:Al 薄膜表面形貌的影响,图 1 为对应于反应气体流量比为 H₂S/Ar=1/3 和 H₂S/Ar=1/4 制备 ZnS 层时 ZnO:Al 薄膜表面形貌的 SEM 像.由图可见,前者的晶粒线度较大且有清晰可见的三角形晶面显露,同时,部分晶粒还呈现花瓣状的聚集(多重孪晶)现象,薄膜的致密度不够高.与此对应,后者的晶粒线度较小,未见规则形状的晶面显露,但薄膜的致密性与平坦度明显高于前者.因此,有效增大底层 ZnS 中硫含量有利于提高其上沉积 ZnO:Al 薄膜的结晶质量和晶粒线度,而相反 ZnS 中 Zn 含量的增大则有助于改进其上 ZnO:Al 薄膜的致密度和平坦度.

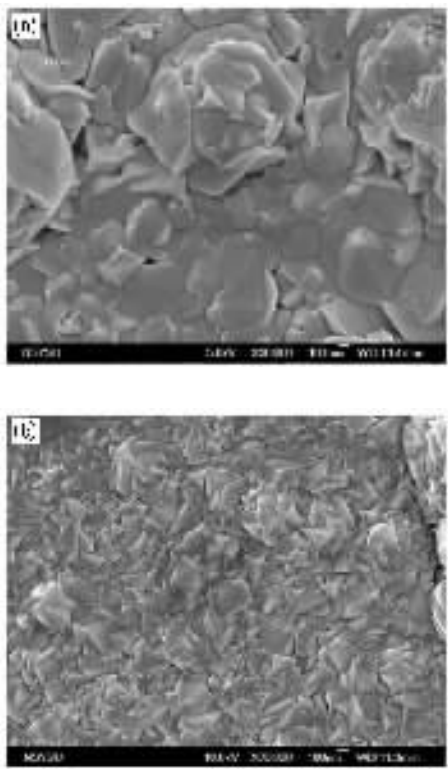


图 1 不同反应气体流量比下制备 ZnS 时的 ZnS/CuInS₂/Mo/SLG 衬底上沉积 ZnO:Al 薄膜的表面 SEM 像 (a) H₂S/Ar=1/3;(b) H₂S/Ar=1/4

Fig.1 Surface SEM image of the ZnO:Al thin film deposited on ZnS/CuInS₂/Mo/SLG substrate with different ZnS under the different flow ratio of reactant gas (a) H₂S/Ar=1/3;(b) H₂S/Ar=1/4

其次考察制备 CuInS₂ 层时不同反应气体流量比对 ZnS/CuInS₂/Mo/SLG 衬底上 ZnO:Al 薄膜表面形貌的影响,图 2 为在不同反应气体流量比 H₂S/Ar 下制备 CuInS₂ 时 ZnS/CuInS₂/Mo/SLG 衬底上沉积 ZnO:Al 薄膜的表面形貌的 SEM 像.

由图可见,虽然两样品都呈现出有如菜花状的晶粒聚集现象,却也表现出明显不同的表面形貌,前者的晶粒线度明显大于后者,这点与图 1 中情况类似,即底层材料中硫含量的增大有利于其上沉积 ZnO:Al 薄膜的结晶质量的提高.但是,与其他样品的表面形貌 SEM 像不同,图 2(b) 中菜花状聚集晶粒之间和周围却出现了无明显晶面显露的片状结构,其尺度远大于晶粒线度.出现这种现象的原因,估计可能是由于底层 CuInS₂ 薄膜沉积时,反应气体流量比 H₂S/Ar 过低而使结合于其中的金属原子比 [Cu+In]/[S] 过高,过剩的金属相在表层薄膜上浮现的反映.

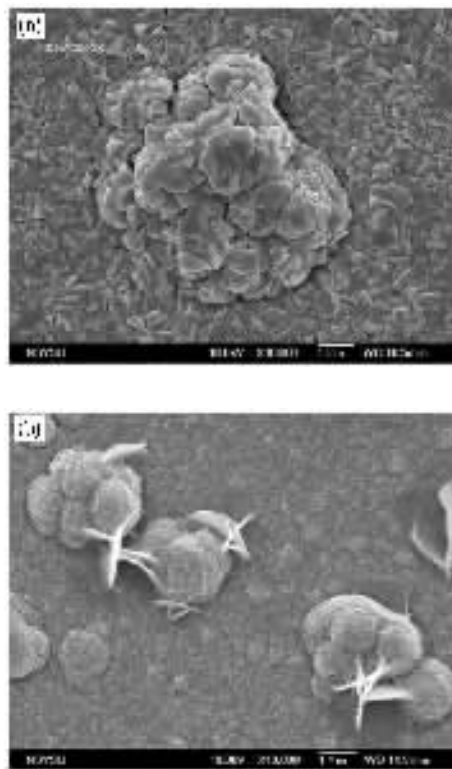


图 2 不同反应气体流量比下制备 CuInS₂ 时的 ZnS/CuInS₂/Mo/SLG 衬底上沉积 ZnO:Al 薄膜的表面 SEM 像 (a) H₂S/Ar=1/3;(b) H₂S/Ar=1/4

Fig.2 Surface SEM image of the ZnO:Al thin film deposited on ZnS/CuInS₂/Mo/SLG substrate with different CuInS₂ under the different flow ratio of reactant gas (a) H₂S/Ar=1/3;(b) H₂S/Ar=1/4

4 结 论

底层材料中硫含量的增大,无论来自 ZnS 还是 CuInS₂,都有利于 ZnS/CuInS₂/Mo/SLG 衬底上沉积 ZnO:Al 薄膜的结晶质量的提高,而底层材料中

金属含量的增大则有助于改善该衬底上 ZnO:Al 薄膜的致密性与平整度.

参考文献

- [1] Ellmer K. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films; current status and physical limit. *J Phys D: Appl Phys*, 2001, 34: 3097
- [2] Wang Wenqing, Song Shufang, Ai Jiaye, et al. The influences of doping B and P on the electrical properties of nano-ZnO thin films. *J Electron Microscopy*, 2002, 21: 659 (in Chinese) [王文清, 宋淑芳, 艾家和, 等. 掺 P、B 对纳米 ZnO 薄膜电学特性的影响. *电子显微学报*, 2002, 21: 659]
- [3] Shao Lexi, Zhang Kunhui, Hwang Hueyliang. Preparation and

characterization of Al doped ZnO thin films textured on glass at low temperature by RF reactive co-sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24: 606 (in Chinese) [邵乐喜, 张昆辉, 黄惠良. 铝掺杂氧化锌薄膜在玻璃衬底上的 RF 反应共溅射低温织构生长. *半导体学报*, 2003, 24: 606]

- [4] Shao Lexi, Hwang Hueyliang. Fabrication of thin film CuInS₂ solar cells free Cd by using low cost full sputtering technique. *The 21 Century's New Technology of Solar Energy-Proceedings of Anniversary Conference of China Solar, Energy Society, Shanghai*, 2003: 273 (in Chinese) [邵乐喜, 黄惠良. 无 Cd 薄膜 CuInS₂ 太阳电池的低成本全程溅射技术制作. *21 世纪太阳能技术—2003 年中国太阳能学会学术年会论文集*, 上海, 2003: 273]

SEM Investigation on Influences of ZnS/CuInS₂/Mo/SL-Glass Substrate on RF Sputtered ZnO:Al Films*

Shao Lexi¹, Liu Xiaoping¹, and Hwang Hueyliang²

(1 School of Information Technology and Science, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang 524048, China)

(2 Institute of Electronic Engineering, National Tsing Hua University, Xinzhu 300, China)

Abstract: Zinc oxide doped with aluminum (ZnO:Al) thin films are prepared on ZnS/CuInS₂/Mo/soda-lime glass substrates by using radio frequency magnetron sputtering technique with ceramics ZnO:Al₂O₃ as the target under the same deposition conditions at 200°C. The influences of growth parameters of the ZnS and CuInS₂ layers on the deposited ZnO:Al film surface morphology are investigated by SEM. The results show that increase of the sulfur content whether from ZnS or CuInS₂ results in crystallinity quality raising and that increasing metal content in the sublayers will improve the uniformity of the deposited ZnO:Al films.

Key words: zinc oxide doped with aluminum thin film; radio frequency sputtering; scanning electron microscopy; ZnS/CuInS₂/Mo/soda-lime glass substrate

PACC: 6855; 8115C; 7865P

Article ID: 0253-4177(2005)S0-0049-03

* Project supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. 31927), the Science & Technology Plan of Guangdong Province (No. 2003C105005), and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars of Chinese Education Ministry (No. [2004]176)

Shao Lexi male, was born in 1958, professor. He is engaged in research on semiconductor films and devices.

Received 7 October 2004, revised manuscript received 10 December 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics