

文章编号:1004-4213(2011)09-1342-4

# 高择优取向 Mo 薄膜的直流磁控溅射 制备及其电学性能

王震东, 赖珍荃, 范定环, 徐鹏

(南昌大学 物理系, 南昌 330031)

**摘 要:**使用直流磁控溅射法在玻璃基底上沉积 Mo 薄膜, 采用 X 射线衍射仪、原子力显微镜和四探针测试系统研究了溅射工艺对 Mo 薄膜的结构、形貌和电学性能的影响. 结果表明: 当基片温度为 150 °C 时, 薄膜获得(211)晶面择优取向生长, 而在低于 250 °C 的其它温度条件下, 样品则表现为(110)晶面择优取向生长. 进一步的表面形貌分析显示: 薄膜的粗糙度随基片温度变化不明显, 其值大约为 0.35 nm, 随溅射功率密度的增大而变大; 电学性能方面: 随着溅射功率密度的升高, 薄膜导电性能迅速增强, 电阻率呈现近似指数函数衰减; 随着基底温度的升高, 薄膜的电阻率先减小后增大, 当基底温度为 150 °C 时, 薄膜电阻率降低至最小值  $2.02 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ .

**关键词:**直流磁控溅射; Mo 薄膜; 高择优取向; 电学性能

中图分类号: O484

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20114009.1342

## 0 引言

在化合物薄膜太阳能电池的典型结构中, 越来越多的研究者使用 Mo 薄膜作为 CuInS<sub>2</sub> (CIS) 薄膜太阳能电池的背电极材料<sup>[1-3]</sup>, 这主要是由于 Mo 薄膜具有良好的热稳定性、低电阻率及其易与上层 CIS 薄膜形成良好的欧姆接触. 作为薄膜电池结构中的背电极材料, Mo 薄膜结构、形貌和电学性能直接影响吸收层 CIS 薄膜的结晶取向、表面形貌及其界面性能, 进而对电池性能产生重要影响<sup>[4-6]</sup>. 目前, 文献报道的 Mo 薄膜的制备方法主要有射频磁控溅射<sup>[7-8]</sup>、直流磁控溅射<sup>[9-11]</sup>、电子束蒸发<sup>[12]</sup>、脉冲激光沉积<sup>[13]</sup>、直流脉冲磁控溅射<sup>[14]</sup>等方法. 在磁控溅射法制备 Mo 薄膜电极的研究中, Scofield 等<sup>[9]</sup>研究了不同 Ar 气压力对沉积 Mo 薄膜的电阻率及薄膜与基片结合能力的影响. Maoujoud 等<sup>[10]</sup>以 MgO(100) 为衬底, 溅射沉积了具有面心立方结构的 Mo、W(100) 薄膜. 郑桂波等<sup>[11]</sup>报道了直流溅射功率、溅射气压对 Mo 薄膜沉积速率及电阻率的影响. 朱继国等<sup>[14]</sup>利用直流脉冲磁控溅射制备了具有(110)晶面择优取向的 Mo 薄膜. 然而, 在众多的研究中还未见采用溅射法生长出不同择优取向 Mo 薄膜的研究报道.

本文利用直流磁控溅射法在钠钙玻璃上沉积 Mo 薄膜, 研究了溅射功率密度和基底温度对 Mo

薄膜的结构、形貌和电学性能的影响. 通过改变衬底温度分别获得了低电阻率、高度(110)和(211)晶面择优取向的 Mo 薄膜, 为研究 Mo 薄膜的择优取向对上层薄膜及器件性能的影响创造了必要条件.

## 1 实验方法

直流磁控溅射镀膜系统沉积 Mo 薄膜时, 基底选用钠钙玻璃, 并依次经浓硫酸的双氧水溶液(浓硫酸: 双氧水=4:1)浸泡 8h, 去离子水和酒精各超声清洗 30 min, 然后使用 N<sub>2</sub> 吹干.

在研究溅射功率密度和基片温度对制备 Mo 薄膜性能的影响时, 选择溅射气压为 2.5 Pa. 溅射靶材为纯度 99.95% 的金属 Mo 靶, 靶的尺寸为  $\Phi 50 \times 5$  mm, 溅射的基本工艺参数如表 1.

表 1 直流磁控溅射生长 Mo 薄膜电极的基本工艺参量  
Table 1 The craft of Mo thin films deposited by DC sputtering

The craft of DC sputtering	The parameters
Substrate-target distance	6.0 mm
Base pressure	$< 8 \times 10^{-4}$ Pa
Deposition pressure	2.5 Pa
Substrate type	Soda-lime glass
Substrate temperature	50~250 °C
Power density	1.38~6.90 W/cm <sup>2</sup>

使用 X 射线衍射仪 (XRD, D/max- $\gamma$ B,  $\lambda$ CuK $\alpha$ =0.1540 6 nm) 分析样品的结构. 扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM-6390) 观察薄膜样品的断面形

基金项目: 江西省自然科学基金(No. 2010GQW0047)和江西省教育厅科技项目(No. GJJ10380)资助

第一作者: 王震东(1978-), 男, 讲师, 博士, 主要研究方向为薄膜太阳能电池. Email: wangzhendong@ncu.edu.cn

收稿日期: 2011-04-06; 修回日期: 2011-05-29

貌,原子力显微镜测试其表面形貌;利用表面轮廓仪(Kosaka Lab. ET3000)测量 Mo 薄膜的膜厚,四探针测试仪(BD-90)测量 Mo 薄膜的方块电阻,通过进一步计算获得薄膜的电阻率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Mo 薄膜的结构

图 1 为不同溅射功率密度制备 Mo 薄膜的 XRD 图. 分析发现:溅射功率密度大于  $2.76 \text{ W/cm}^2$  时,Mo 薄膜具有(110)晶面高择优取向;溅射功率密度为  $1.38 \text{ W/cm}^2$  时,薄膜的 XRD 衍射峰高度很小,衍射峰的半高宽较大,这是由于溅射功率密度较小时,薄膜的结晶性就较差,从而引起衍射峰强度的减弱及衍射峰半高宽的宽化.

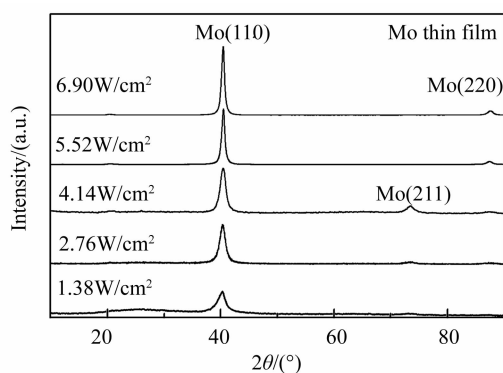


图 1 不同溅射功率密度制备 Mo 薄膜的 XRD 谱  
Fig. 1 XRD patterns of the deposited Mo thin film with different power density

基底温度对 Mo 薄膜晶面择优取向的影响如图 2. 从图中可以看出:基底温度  $50 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$  时,薄膜表现出良好的结晶性能,具有高度择优取向. 其中基底温度为  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  时,薄膜具有沿(211)晶面择优取向,而在其它温度条件下,薄膜表现为(110)晶面择优取向. 对于各择优取向的程度可以使用织构系数  $T_{(hkl)}$  来表示,其表达式为

$$T_{(hkl)} = I_{(hkl)} / \sum_i I_{(hkl)} \quad (1)$$

式中,  $I_{hkl}$  为(hkl)晶面的衍射峰强度,分母是对所有

峰的强度求和. 计算表明基底温度  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  时样品的织构系数  $T_{(110)}$ 、 $T_{(211)}$  分别达到  $84.55\%$  和  $68.78\%$ .

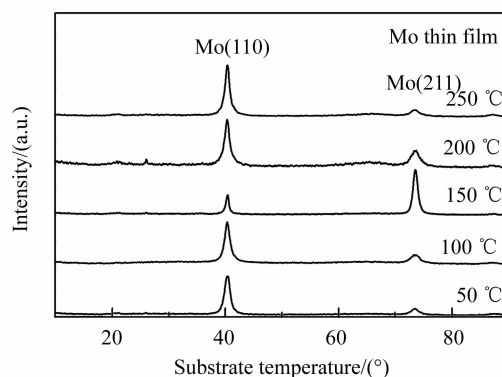
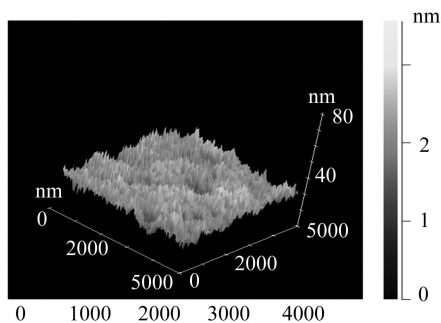


图 2 不同基底温度沉积 Mo 薄膜的 XRD 图  
Fig. 2 XRD patterns of Mo thin film deposited at different temperatures

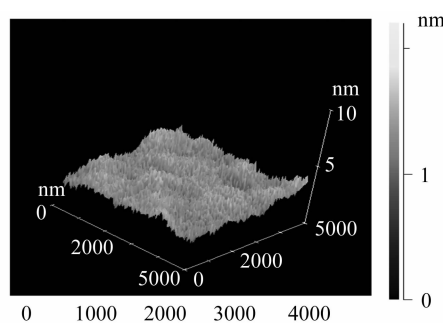
造成这种择优取向结果的原因可能为:基底温度  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  时,(211)晶面获得优先成核,在此核的基础上,薄膜在(211)晶面取向具有优先生长能力,同时(211)晶面的取向生长又能进一步抑制其它方向的生长,这样成膜后就形成了(211)晶面择优取向. 而在其它温度条件下则(110)晶面方向获得优先生长.

### 2.2 Mo 薄膜的形貌

Mo 薄膜的形貌如图 3, AFM 图显示:基底温度为  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  (气压  $2.5 \text{ Pa}$ , 功率密度  $4.14 \text{ W/cm}^2$ ) 时,薄膜的表面致密且平整,表征薄膜粗糙度大小的均方根值变化很小,分别为  $0.35 \text{ nm}$  和  $0.39 \text{ nm}$ . 而溅射功率密度由  $4.14 \text{ W/cm}^2$  增加至  $6.90 \text{ W/cm}^2$ ,薄膜的均方根值则有原来的  $0.35 \text{ nm}$  增大到  $3.72 \text{ nm}$ ,这是由于溅射功率密度的增大,能大大提高溅射速率,基片上原子的迁移速率小于沉积速率,从而造成薄膜表面粗糙度的增加. 进一步的断面图显示,此时 Mo 薄膜与玻璃基底结合紧密.



(a)  $2.5 \text{ Pa}, 50 \text{ }^\circ\text{C}, 4.14 \text{ W/cm}^2$



(b)  $2.5 \text{ Pa}, 50 \text{ }^\circ\text{C}, 4.14 \text{ W/cm}^2$

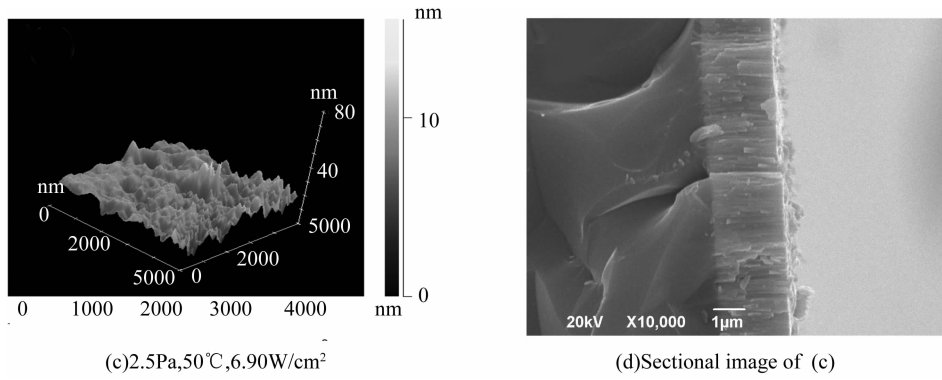


图 3 不同条件溅射沉积 Mo 薄膜的形貌  
Fig. 3 The AFM and SEM images of Mo thin film deposited at different process

2.3 Mo 薄膜的电学性能

Mo 薄膜用作薄膜电池的背电极时,其电阻率的大小直接影响电池的短路电流、输出功率及其填充因子等电池参数.为此,本文使用表面轮廓仪测量 Mo 薄膜的膜厚(文中通过控制溅射时间,控制薄膜厚度为 2 μm),四探针测试仪测量 Mo 薄膜的方块电阻,然后利用公式(2)计算薄膜的电阻率.

$$\rho = R_{\square} \times d \tag{2}$$

图 4 为溅射功率密度与沉积 Mo 薄膜的电阻率关系图(基底温度 50 °C,溅射气压为 2.5 Pa),图中显示:溅射功率密度 1.38 W/cm<sup>2</sup> 时,薄膜的导电性能很差,其电阻率高达 3.55 × 10<sup>-3</sup> Ω · cm,这是由于该条件下生长 Mo 薄膜的结晶性能差引起的(见图 1).随着溅射功率密度的升高,薄膜导电性能迅速增强,电阻率呈现近似指数函数衰减,当溅射功率密度升至 4.14 W/cm<sup>2</sup> 时,薄膜电阻率为 1.64 × 10<sup>-4</sup> Ω · cm,为曲线的拐点.当溅射功率密度进一步增加至 6.90 W/cm<sup>2</sup> 时,薄膜的电阻率降低至 7.63 × 10<sup>-5</sup> Ω · cm.分析其产生的原因为:随着溅射功率密度的增加,轰击靶材的氩离子的动能增加,这使得被溅射出来的 Mo 靶材原子的动能也相应的增加,Mo 原子在玻璃基片上的迁移能力增强,组成薄膜的晶粒更容易长大,薄膜的晶界减小.这样,

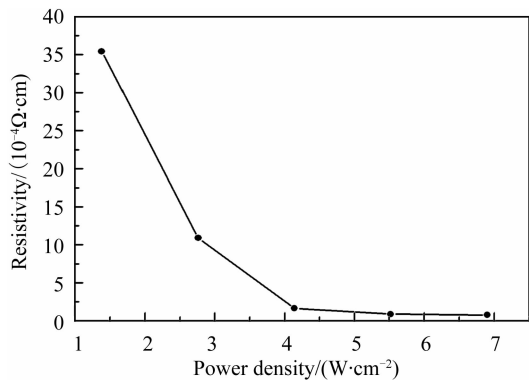


图 4 不同溅射功率密度制备 Mo 薄膜的电学性能  
Fig. 4 The electrical property of Mo thin film deposited with different power density

电子穿越晶界时受到的势垒作用就会降低,薄膜的电阻率减小,导电性能增强.

图 5 为基底温度与 Mo 薄膜的电阻率关系图.图中显示:随着基底温度的升高,薄膜的电阻率先减小后增大.基底温度 50 °C 时,薄膜的电阻率为 1.87 × 10<sup>-4</sup> Ω · cm.当基底温度升高至 150 °C 时,薄膜电阻率降低至最小值 2.02 × 10<sup>-5</sup> Ω · cm,之后随着基底温度的升高,薄膜的电阻率也随着增大,基底温度为 250 °C 时,薄膜的电阻率为 1.05 × 10<sup>-4</sup> Ω · cm.这种规律可解释为:随着温度的升高,原子在基片表面的迁移率增大,薄膜的结晶性增强.同时,薄膜生长得更加致密,导致自由电子所要穿越的势垒减小,薄膜的导电性能增加,电阻率降低.然而,当基底温度高于 150 °C 时,腔体中杂散气体会增加,导致薄膜生长的晶体缺陷增多,晶界也就增加,从而降低了薄膜的导电性能,电阻率也就增大.

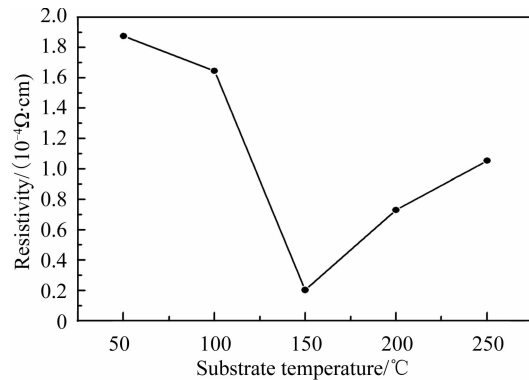


图 5 不同衬底温度下制备 Mo 薄膜的电学性能  
Fig. 5 The electrical property of Mo thin film deposited at different temperatures

3 结论

利用直流磁控溅射法在玻璃基底上沉积 Mo 薄膜,基片温度为 150 °C 时,薄膜具有(211)择优取向,而在低于 250 °C 的其它温度条件下,薄膜则显示(110)晶面择优取向,AFM 测试发现该条件下生长薄膜的表面平整致密,粗糙度仅为 0.35 nm 左右;

当溅射功率密度为  $1.38 \text{ W/cm}^2$  时,薄膜的 XRD 衍射峰高度很小,薄膜的结晶性能差,而溅射功率密度为  $2.76 \sim 6.90 \text{ W/cm}^2$  时,Mo 薄膜具有(110)晶面高择优取向.电学性能测试发现:随着溅射功率密度的升高,薄膜导电性能迅速增强,电阻率呈现近似指数函数衰减;随着基底温度的升高,薄膜的电阻率先减小后增大,当基底温度为  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  时,薄膜电阻率降低至最小值  $2.02 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ .

#### 参考文献

- [1] SEBASTIAN T, GOPINATH M, SUDHA KARTHA C, *et al.* Role of substrate temperature in controlling properties of sprayed  $\text{CuInS}_2$  absorbers[J]. *Solar Energy*, 2009, **83**(9): 1683-1688.
- [2] LIU Fang-fang, SUN Yun, WANG He, *et al.* Rapid thermal annealing on  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  films and solar cells with different content ratios[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(9): 2188-2191.  
刘芳芳,孙云,王赫,等.不同成分比例 CIGS 薄膜及太阳能电池的快速退火[J]. *光子学报*, 2009, **38**(9): 2188-2191.
- [3] WEINHARDT L, BLUM M, BR M, *et al.* Chemical properties of the  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo/glass}$  interfaces in thin film solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(15): 6119-6124.
- [4] ASSMANN L, BERNEDE J C, DRICI A, *et al.* Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties[J]. *Applied Surface Science*, 2005, **246**(1-3): 159-166.
- [5] CONTRERAS M A, EGAAS B, KING D, *et al.* Texture manipulation of  $\text{CuInSe}_2$  thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **361**: 167-171.
- [6] SCHLENKER T, LAPTEV V, SCHOCK H W, *et al.* Substrate influence on  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  film texture[J]. *Thin Solid Films*, 2005, **480**: 29-32.
- [7] BHATTACHARYYA D, JOSEPH D, POSWAL A K. Characterization of RF sputtered thin Mo, W and Si films as precursors to multilayer X-ray mirrors[J]. *Nuclear Inst and Methods in Physics Research B*, 2006, **248**(2): 264-272.
- [8] KAMOHARA T, AKIYAMA M, UENO N, *et al.* Improvement in crystal orientation of AlN thin films prepared on Mo electrodes using AlN interlayers [J]. *Ceramics International*, 2008, **34**(4): 985-989.
- [9] SCOFIELD J H, DUDA A, ALBIN D, *et al.* Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin film solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 1995, **260**(1): 26-31.
- [10] MAOUJOD M, KONS P, JARDINIER-OFFERGELD M, *et al.* C-growth of dc-sputtered Mo and W thin films[J]. *Thin Solid Films*, 1994, **238**(1): 62-71.
- [11] ZHENG Gui-bo, LI Feng-yan, ZHOU Zhi-qiang, *et al.* Study on back-contact of CIS(CIGS) solar cells[C]. The Eighth National Congress on Photovoltaic Materials, 2004, 173-176.  
郑桂波,李凤岩,周志强,等. CIS(CIGS) 太阳能电池的背接触 Mo 衬底的研究[C]. 第八届光伏会议论文集, 2004, 173-176.
- [12] HERRERO C G J. Low-resistivity Mo Thin Films Prepared by evaporation onto  $30 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$  glass substrates [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 143: 144.
- [13] LEI Jie-hong, XING Pi-feng, TANG Yong-jian, *et al.* Effect of substrate temperature on structure and surface morphology of Mo films deposited by pulsed laser technique[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2009, **21**(003): 377-380.  
雷洁红,邢丕峰,唐永建. 衬底温度对 PLD 制备的 Mo 薄膜结构及表面形貌的影响[J]. *强激光与粒子束*, 2009, **21**(003): 377-380.
- [14] ZHU Ji-guo, DING Wan-yu, WANG Hua-lin, *et al.* Effects of argon pressure on properties of Mo films prepared by direct current pulse magnetron sputtering [J]. *Microfabrication Technology*, 2008, (004): 35-38.  
朱继国,丁万昱,王华林,等. Ar 气压强对直流脉冲磁控溅射制备 Mo 薄膜性能的影响[J]. *微细加工技术*, 2008, (004): 35-38.

## Fabrication and Electrical Properties of Highly Preferred Orientation Mo Thin Film by DC Magnetron Sputtering

WANG Zhen-dong, LAI Zhen-quan, HUAN Ding-huan, XU Peng  
(Department of Physics, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** Mo thin film was prepared on glass substrate by DC magnetron sputtering method. Effects of the craft on the structure, morphology and electrical performance of Mo thin film were studied by X-ray Diffraction Analysis, Atomic Force Microscope and Four-point Probe System, respectively. It was found that the Mo thin film was grown with (211) preferred orientation at  $150^\circ\text{C}$ , and (110) preferred orientation in other temperature conditions. The roughness of the sample did not change significantly with the increase of substrate temperature, which is about  $0.35 \text{ nm}$ , but increased with the increase of sputtering power density. On the other hand, the resistivity of the thin film decreased in an almost exponential decay with the increase of sputtering power density, and decreased and then increased with the increase of substrate temperature. Moreover it was reduced to the minimum of  $2.02 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  at  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Key words:** DC magnetron sputtering; Mo thin film; Highly preferred orientation; Electrical property