

基于神经网络的 AZO 薄膜制备工艺参数的正交优化设计

范丽琴

(厦门工学院, 厦门 361021)

摘 要 采用磁控溅射法制备 AZO 薄膜, 研究和讨论了溅射功率、溅射时间和溅射气压 3 个工艺参数对 AZO 薄膜光学和电学性能的影响。采用正交优化设计, 对 3 个工艺参数进行优化, 测量了透射率和电阻率, 以此作为薄膜光电性能的评价指标, 通过极差值分析确定了制备薄膜的最佳工艺参数。影响薄膜透射率的最主要因素为溅射气压; 影响电阻率的最主要因素为溅射时间。获得制备高透射率低电阻率的 AZO 薄膜的最佳工艺组合方案为溅射功率为 400W、溅射时间为 1000s、溅射气压为 1.0Pa。将反馈型(BP)神经网络应用于磁控溅射 AZO 薄膜光学性能(可见光区的平均透射率)和电学性能(电阻率)的研究。输入样品数据对神经网络进行训练, 建立 AZO 薄膜光电性能随溅射参数变化的预测模型。

关键词 正交设计, 掺铝氧化锌, 光电学性质, BP 神经网络

Orthogonal optimization design of process parameter for AZO thin film preparation based on neural network

Fan Liqin

(School of Xiamen Institute of Technology, Xiamen 361021)

Abstract AZO films were prepared by magnetron sputtering, the effects of the three technological parameters of sputtering power, sputtering time and sputtering pressure on the optical and electrical properties of AZO films were studied. Three technological parameters were optimized by orthogonal test design. The transmittance and resistivity were measured, and used as evaluation index to determine the optimum parameters of the film by extreme value analysis table. The main factor influencing the transmission was the substrate pressure. The main factors affected the resistivity was the sputtering time. For the preparation of AZO thin films with high transmittance and low resistivity, the optimum combination scheme was that sputtering power was 400W, sputtering time of 1000s, the substrate pressure was 1.0Pa. A feedback (BP) neural network was applied to study the optical properties (average transmittance in visible region) and electrical properties (resistivity) of magnetron sputtering AZO thin films.

Key words orthogonal design, aluminum-doped zinc oxide film, photoelectric property, BP neural network

太阳能电池是一种吸收太阳辐射实现光电转换的半导体器件, 在能源日益紧张的今天, 如何提高太阳能电池的性能和提高太阳能的光电转换率尤为重要。太阳能电池是制约太阳能发电产业的主要因素之一。这些年随着太阳能电池的发展, 作为太阳能电池前背电极的透明导电氧化物薄膜(TCO)也随之发展起来^[1]。

相比于其他透明导电氧化物薄膜, 近年来人们越来越认识到 ZnO-TCO 薄膜的优点。ZnO 具有

优良的材料性质——无污染、材料价格低廉等, 可是纯 ZnO 薄膜电阻高, ZnO 掺杂得到越来越多的研究, 比如在 ZnO 中掺入 Al、Ag、Ti、Ga 等元素以及共掺杂等。其中 ZnO 掺铝 Al(AZO)薄膜具有在可见光区高的光学透射率和低的电阻率^[2]、较好的绒面结构、宽光谱高透射率等优良的光电性能。所以, AZO 薄膜被认为是太阳能电池中透明导电氧化物薄膜中最具有竞争力的材料之一。

薄膜太阳能电池的一般构造为透明导电电极/

基金项目: 福建省中青年教育科研项目(JAT170806)

作者简介: 范丽琴(1983-), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为薄膜光学。

光敏层/金属阴极,太阳能电池的性能强烈依赖于作为窗口电极的透明导电膜 TCO 的性能^[3]。TCO 作为太阳能电池的前背电极,不仅需要具有低的电阻率,而且应具有高的光学透射率、低的反射率以提高电池内部对光的吸收。TCO 承担着双重角色,既要具有高的光学透射率,又要具有较低的电阻率。

磁控溅射法是常用的薄膜制备方法之一^[4-8],各种制备方法都具有各自的优缺点,所制备薄膜的结构和光电性能也受各种工艺条件和环境的影响^[9-13]。

本研究采用磁控溅射法在玻璃基片上制备 AZO 薄膜,研究和讨论了溅射功率、溅射时间和溅射气压 3 个工艺参数对 AZO 薄膜光学和电学性能的影响。采用正交优化设计,对 3 个工艺参数进行优化,测量了透射率和电阻率,以此作为薄膜光电性能的评价指标,通过极差值分析表确定了制备薄膜的最佳工艺参数。通过建立 BP 神经网络前馈预测,分析和讨论了预测的误差,透射率的相对误差的最大值为 0.45%,电阻率相对误差的最大值为 0.50%。

1 实验部分

1.1 薄膜的制备

采用磁控溅射法在玻璃基片上沉积 AZO 薄膜,靶材为 ZnO(纯度为 99.99%)与 Al₂O₃(纯度 99.99%)均匀混合后压制高温烧结而成。其中 Al 的质量分数为 1.5%,靶与衬底之间的距离为 60mm,溅射前本底真空为 2.0×10^{-4} Pa,溅射气体是高纯氩气,流速为 100.0 sccm。制备前用丙酮、无水乙醇和去离子水超声波清洗衬底,后在氮气中干燥。溅射过程中,保持衬底温度在室温下,为 32℃,溅射功率分别设定为 200W、300W 和 400W^[14],溅射时间分别为 200s、600s 和 1000s,沉积的溅射气压设定为 0.2Pa、0.6Pa 和 1.0Pa。

1.2 薄膜性能测试

薄膜光学性质通过双光束分光计仪器(UV-2450 型)进行测量,测量范围为 200~900nm;薄膜的电学性质通过 vander Pauw 方法^[15]测量。

1.3 正交试验设计

正交试验设计是利用规格化的正交表来设计试验方案的多因素优选方法。通过较少的试验次数找出不同因素水平间的最佳参数组合并得到最佳试验方案,是一种简单、高效的试验设计方法^[16]。本试

验选取溅射功率(因素 A)、溅射时间(因素 B)和溅射气压(因素 C)3 个因素,每个因素下有 3 个水平,分别为溅射功率 200W、300W 和 400W,溅射时间为 200s、600s 和 1000s,溅射气压为 0.2Pa、0.6Pa 和 1.0Pa,进行正交设计 $L_9(3^3)$,共进行了 9 次试验。试验因素和水平呈现于表 1,具体试验条件见表 2。

表 1 正交试验因素水平表

水平	因素 A/W	因素 B/s	因素 C/Pa
水平 1	200	200	0.2
水平 2	300	600	0.6
水平 3	400	1000	1.0

表 2 正交试验样品及试验条件

样品	因素 A/W	因素 B/s	因素 C/Pa
1#	200	200	0.2
2#	200	600	0.6
3#	200	1000	1.0
4#	300	200	0.6
5#	300	600	1.0
6#	300	1000	0.2
7#	400	200	1.0
8#	400	600	0.2
9#	400	1000	0.6

2 结果与讨论

2.1 样品的特征和正交试验设计与分析

AZO 薄膜的光学透射率随波长的变化曲线见图 1。由图可知,所制备的薄膜在可见光区(430~700nm)均具有较高的光学透射率。

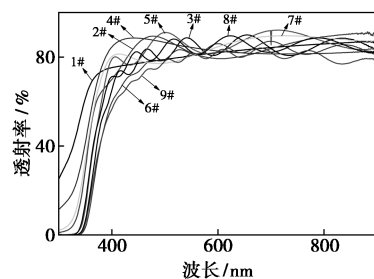


图 1 AZO 薄膜的透射光谱曲线图

各样品在可见光区的平均透射率数据见表 3,为了叙述方便,以下简称透射率。由表 3 可见,在溅射功率为 300W,溅射时间为 600s,溅射气压为 1.0Pa 时,最高透射率为 85.5214%。

表 3 性能指标测量结果表

样品	透射率/%	电阻率/($10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$)
1 [#]	80.5059	509.9551
2 [#]	83.1741	115.3978
3 [#]	83.5136	22.4989
4 [#]	84.4528	143.2441
5 [#]	85.5214	32.3944
6 [#]	81.4888	12.3608
7 [#]	82.5173	19.8333
8 [#]	84.1894	17.4356
9 [#]	78.8816	7.4140

根据式(1)、(2)、(3)和(4)计算了相同因素下同水平的透射率 T_i 和电阻率 ρ_i 的平均值 k_i 和 K_i 以及相同因素下 k_i 和 K_i 的极差值 r_j 和 R_j 。根据式(3),样品的电阻率见表 3。其中, $T_i(x)$ 为该因素下第 i 个实验的透射率, $\rho_i(x)$ 为该因素下第 i 个实验的电阻率, $i=1,2,\dots,M$, $j=1,2,\dots,N$, M 为该因素下的水平数, N 为因素数。通过比较极差值确定影响 AZO 薄膜光电性能的主、次因素和最佳溅射工艺参数。

$$k_i = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M T_i(x) \quad (1)$$

$$r_j = k_{i\max} - k_{i\min} \quad (2)$$

$$K_i = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \rho_i(x) \quad (3)$$

$$R_j = K_{i\max} - K_{i\min} \quad (4)$$

由结果计算分析表 4 中各因素的极差值可知,对于透射率, $r_C > r_B > r_A$, 说明影响薄膜透射率的最主要因素是溅射气压, 其次是溅射时间, 再次是溅射功率, 其中溅射功率对薄膜透射率的影响极小, 影响薄膜透射率的主次顺序为: 溅射气压 > 溅射时间 > 溅射功率; 对于电阻率, 由结果计算分析表 5 中各因素的极差值可知, $R_B > R_A > R_C$, 影响薄膜电阻率的主要因素是溅射时间, 其次是溅射功率, 再次是溅射气压, 影响薄膜电阻率的主次顺序为: 溅射时间 > 溅射功率 > 溅射气压。

表 4 透射率计算分析数据

相同水平下的平均值	因素 A	因素 B	因素 C
k_1	82.3979	82.4920	82.0614
k_2	83.8209	84.2950	82.1695
k_3	81.8394	81.2947	83.8508
极差 r_j	1.9815	3.0003	1.7894
较优水平	A_2	B_2	C_3

表 5 电阻率计算分析数据

相同水平下的平均值	因素 A	因素 B	因素 C
K_1	215.9506	224.4442	179.9172
K_2	62.6664	55.0759	88.6853
K_3	14.8943	14.0912	24.9089
极差 R_j	201.0563	210.3530	155.0083
较优水平	A_3	B_3	C_2

由表 4 可知, 获得最佳透射率的工艺参数组合为 $A_2B_2C_3$, 即溅射功率为 300W、溅射时间为 600s、溅射气压为 1.0Pa; 由表 5 可知, 获得最低电阻率的工艺参数组合为 $A_3B_3C_2$, 即溅射功率为 400W、溅射时间为 1000s、溅射气压为 1.0Pa。经过直观分析和综合平衡, 初步确定最佳溅射工艺参数为即溅射功率为 400W、溅射时间为 1000s、溅射气压为 1.0Pa。

3 基于 BP 网络的预测模型

3.1 建模过程

薄膜的光学透射率和电阻率随溅射时间的变化并非呈线性关系。考虑到薄膜制备成本(镀膜材料、仪器损耗及人工)问题, 本实验采用具有强大地非线性拟合能力的 BP 神经网络对样品数据进行学习训练后, 再进行预测。

BP 神经网络由输入层、隐含层和输出层构成它典型的拓扑结构图。BP 神经网络的学习过程包含信号误差的正向传播和反向传播两个阶段。通过系统的自主学习及记忆能力得到网络阈值和权值, 当系统达到所设定的学习精度(均方误差)时, 停止学习, 否则继续训练, 直到达到训练目标^[17]。

建模过程流程图见图 2。

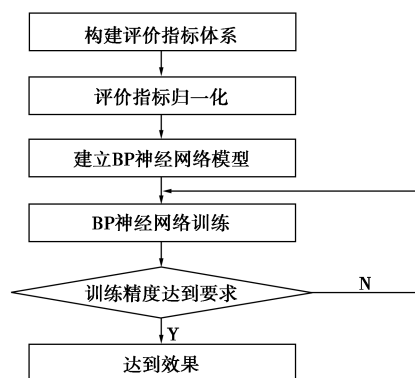


图 2 BP 神经网络结构设计流程图

建模步骤:

(1)设置输入输出参数:选取溅射功率为分别为 200W、300W 和 400W,溅射时间为 200s、600s 和 1000s,溅射气压为 0.2Pa、0.6Pa 和 1.0Pa 作为网络的输入参数,即网络的输入节点数为 3,把样品的评价性能指标透射率和电阻率作为输出参数,即网络的输出节点数为 2。

(2)构建网络结构设计图:用一个 3 层的 BP 神经网络结构设计。输入层节点数为 3,输出层节点数为 2,隐含层节点数采用 Kolmogorov 定理确定,见式(5)。

$$M = 2L + 1 \quad (5)$$

式中, M 为隐含层节点数; L 为输入层节点数。 L 为 3,即选择隐含层的节点数为 7。整个神经网络的结构为 $3 \times 7 \times 2$ 的三层结构。神经网络的拓扑结构图见图 3。

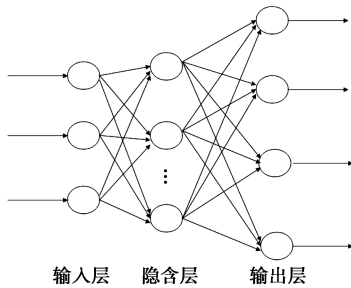


图 3 BP 神经网络结构示意图

(3)网络训练:训练网络采用 newff 函数,确定隐层神经元的传递函数为 S 型正切函 logsig,输出层神经元的传递函数为线性函数 tansig。设定网络参数的训练次数为 5000 次,每隔 100 显示一次训练结果,学习速率为 0.01,学习精度(均方误差 Mean square error)设定为 10^{-5} 。网络训练函数采用 trainrp 函数。将样品的溅射时间和光电性能分别作为输入、输出量加载到构建好的 BP 神经网络模型中进行训练,通过系统的自主学习及记忆能力得到网络的阈值和各节点之间的权值,当训练达到预设的学习精度时,停止训练。

(4)测试网络采用 train 函数。

(5)输出结果:利用训练好的网络进行数据预测。用 sim 函数来运行 Simulink 模型。对输入数据用 premmx 函数进行归一化,对输出的数据用 postmnmx 函数进行反归一化。

3.2 训练结果和误差讨论

图 4 为经过训练获得的 BP 神经网络的迭代

图。由图可知,当训练达到 2639 步时,训练达到目标,停止训练。

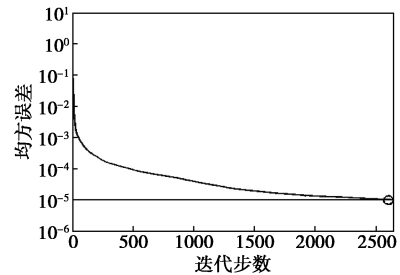


图 4 BP 神经网络训练迭代图

基于已建立好的神经网络对输入样品(实验值)与网络训练结果进行对比,计算相对误差和绝对误差。数据结果见表 6。

表 6 样品实验值、预测值对比及其误差值

样品	透射率			电阻率		
	实验值/ %	模拟值/ %	相对 误差/ %	实验值/ (10^{-4} $\Omega \cdot \text{cm}$)	模拟值/ (10^{-4} $\Omega \cdot \text{cm}$)	相对 误差/ %
1#	80.5059	80.5083	0.01	510.2134	509.9551	0.06
2#	83.1741	83.1738	0.01	115.4573	115.3978	0.06
3#	83.5136	83.5999	0.27	22.5324	22.4989	0.15
4#	84.4528	84.4527	0.01	143.2258	143.2441	0.02
5#	85.5214	85.4736	0.45	32.4354	32.3944	0.13
6#	81.4888	81.4889	0.01	12.3256	12.3608	0.29
7#	82.5173	82.5179	0.01	19.8254	19.8333	0.04
8#	84.1894	84.1887	0.01	17.5255	17.4356	0.50
9#	78.8816	78.9170	0.05	7.3956	7.4140	0.25

对实验结果进行整理,把已构建的 BP 神经网络预测的输出数据与实际结果进行对比,透射率的相对误差的最大值为 0.45%,电阻率的相对误差的最大值为 0.50%。由于个体实验结果的差异性,输入样品数据偏少引起的误差,以及算法本身的缺陷带来的误差是产生误差的 3 个主要原因。

4 结语

采用正交设计法,计算极差值,通过极差值的比较分析确定了制备 AZO 薄膜工艺参数中的主、次要因素,获得了最佳工艺参数。

(1)溅射气压对透射率的影响比较明显,其次是溅射时间,再次是溅射功率。

(2)溅射时间对电阻率的影响比较明显,其次是

溅射功率,再次是溅射气压。

(3)最佳溅射工艺参数为溅射功率 400W、溅射时间 1000s、溅射气压 1.0Pa。

BP 神经网络训练结果和误差分析显示,透射率的相对误差的最大值为 0.45%,电阻率的相对误差的最大值为 0.50%。

参考文献

- [1] 和晓晓,王文军,李淑红,等.ZnO 基透明导电薄膜的制备与特性研究[J].中国激光,2014,41(6):171-174.
- [2] Kakiuchi K, Hosono E, Fujihara S. Enhanced photo electrochemical performance of ZnO electrodes sensitized with N-719 [J]. Photochem Photobiol A: Chem, 2006, 179(1): 81-86.
- [3] Zhu H, Hupkes J, Bunte E, et al. Novel etching method on high rate ZnO: Al thin films reactively sputtered from dual tube metallic targets for silicon-based solar cells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2011, 95(3): 964-968.
- [4] Park K C, Ma D Y, Kim K H. The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 1997, 305: 201-291.
- [5] Raviendra D, Sharma J K. Electroless deposition of cadmium stannate, zinc oxide, and aluminum-doped zinc oxide films[J]. Appl Phys, 1985, 58: 838-844.
- [6] Kim Y S, Tai W P. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process[J]. Appl Surf Sci, 2007, 253: 4911-4916.
- [7] Agura H, Suzuki A, Matshushita T, et al. Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2003, 445: 263-267.
- [8] Lee J H, Park B O. Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis; effects of Al doping and an annealing treatment[J]. Mater Sci Eng B, 2004, 106: 242-245.
- [9] 崔敏,邓金祥,张维佳,等.直流反应磁控溅射法制备太阳能电池用 ITO 透明导电膜[J].真空科学与技术学报,2012,32(8): 763-766.
- [10] Lai F C, Li M, Wang H Q, et al. Effect of oxygen flow rate on the properties of SiO_x films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. Chin Opt Lett, 2005, 3(8): 490-493.
- [11] 范丽琴.衬底温度对磁控溅射制备掺铝氧化锌薄膜的结构和光电性能的影响[J].物理实验,2014,34(6):1-6.
- [12] 范丽琴.薄膜厚度对 AZO 薄膜光电性能的影响[J].陶瓷学报,2015,36(1):23-26.
- [13] 范丽琴.磁控溅射制备 AZO/Al/GLASS 双层膜的光电性能研究[J].陶瓷学报,2017,38(2):244-247.
- [14] 范丽琴.磁控溅射制备掺铝氧化锌薄膜及其特性研究[D].福州:福建师范大学,2009.
- [15] Theuring M, Vehse M, Maydell K, et al. AZO-Ag-AZO transparent electrode for amorphous silicon solar cells [J]. Thin Solid Films, 2014, 558: 294-297.
- [16] 葛春桥,薛亦渝,郭爱云,等.ZnO: Al(AZO)薄膜制备工艺参数的正交优化设计[J].武汉理工大学学报·信息与管理工程版,2004,26(5):210-212.
- [17] 王东生,杨友文,田宗军,等.基于神经网络和遗传算法的激光多层熔覆厚纳米陶瓷涂层工艺优化[J].中国激光,2013,40(9):62-70.
- 收稿日期:2018-11-02
修稿日期:2019-01-08

(上接第 129 页)

- [8] Wang X, Li Q, Su Z, et al. Enhanced microwave absorption of multiferroic Co₂Z hexaferrite-BaTiO₃ composites with tunable impedance matching[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 643(8): 111-115.
- [9] Liu P, Yao Z, Zhou J. Preparation of reduced graphene oxide/Ni_{0.4}Zn_{0.4}Co_{0.2}Fe₂O₄ nanocomposites and their excellent microwave absorption properties [J]. Ceramics International, 2015, 41(10): 13409-13416.
- [10] Luo J, Zuo Y, Shen P, et al. Excellent microwave absorption properties by tuned electromagnetic parameters in polyaniline-coated Ba_{0.9}La_{0.1}Fe_{11.9}Ni_{0.1}O₁₉/reduced graphene oxide nanocomposites[J]. RSC Advances, 2017, 7(58): 36433-36443.
- [11] 张龙,万晓娜,段文静,等.Fe₃O₄@聚吡咯@聚苯胺核壳结构的制备及吸波性能[J].高等学校化学学报,2018,39(1):162-185.
- [12] Lu B, Dong X L, Huang H, et al. Microwave absorption properties of the core/shell-type iron and nickel nanoparticles[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2008, 320(6): 1106-1111.
- [13] Singh K, Ohlan A, Pham V H, et al. Nanostructured graphene/Fe₃O₄ incorporated polyaniline as a high performance shield against electromagnetic pollution[J]. Nanoscale, 2013, 5(6): 2411-2420.
- [14] Fang J, Liu T, Chen Z, et al. A wormhole-like porous carbon/magnetic particles composite as an efficient broadband electromagnetic wave absorber[J]. Nanoscale, 2016, 8(16): 8899-8909.
- [15] Liu L D, Duan Y P, Ma L X, et al. Microwave absorption properties of a wave-absorbing coating employing carbonyl-iron powder and carbon black[J]. Applied Surface Science, 2010, 257(3): 842-846.
- [16] 牛芳芳,黄英,季文,等.掺杂钡铁氧体-聚吡咯复合膜的制备和性能[J].材料研究学报,2011,25(1):99-103.
- [17] Xia F, Liu J, Gu D, et al. Microwave absorption enhancement and electron microscopy characterization of BaTiO₃ nanotorus[J]. Nanoscale, 2011, 3(9): 3860-3867.
- 收稿日期:2018-02-02
修稿日期:2019-03-14