

文章编号: 1004-4353(2021)02-0126-05

CdO-ZnO 复合薄膜的光电学特性研究

金健, 栾书多, 顾广瑞*
(延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 采用磁控溅射技术制备了不同原子百分比的 CdO-ZnO 复合薄膜, 并利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、紫外可见近红外分光光度计、四探针电阻测试仪研究了薄膜的结构和光电学特性. 研究表明: 适量增加 CdO 掺杂量可提高薄膜在近红外区域的透射率; CdO-ZnO 复合薄膜的光学带隙和电阻率随 CdO 含量的增加而减小, 且当 CdO 和 ZnO 的原子百分比为 4 : 1 时薄膜的带隙和电阻率分别为 2.09 eV 和 $10.79 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. 该研究结果可为制备高导电性和高透过率的薄膜提供参考.

关键词: CdO-ZnO 复合薄膜; 磁控溅射; 掺杂; 光学性能; 电学性能

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

Optical and electrical properties of CdO-ZnO composite films

JIN Jian, LUAN Shuduo, GU Guangrui*
(College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: Using radio frequency (RF) magnetron sputtering technology, CdO-ZnO composite films were prepared with different atomic percentages. The influences of different atomic percentages on structural, morphological and optical properties of CdO-ZnO composite films were discussed in detail by X-ray diffraction. The structure and photoelectric properties of the film was investigated scanning electron microscopy and ultra-violet visible near-infrared spectrophotometer, respectively. The results show that increasing the amount of CdO doping appropriately can increase the transmittance of the film in the near-infrared region; the optical band gap value of CdO-ZnO composite film decreases with the increase of the CdO content, and when the atomic percentage of CdO and ZnO is 4 : 1, the band gap and resistivity of the film are 2.09 eV and $10.79 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, respectively. The research results can provide reference for the preparation of high conductivity and high transmittance films.

Keywords: CdO-ZnO composite films; magnetron sputtering; doping; optical properties; electrical properties

0 引言

近年来研究表明, CdO-ZnO 复合薄膜比 CdO 薄膜具有更好的光电性能, 有望成为更好的光电器件制造材料, 因此有关 CdO-ZnO 复合薄膜的研究引起了学者们的广泛关注. 例如: 2010 年, Vinodkumar 等利用脉冲激光沉积法制备了

掺入 CdO 的 ZnO 薄膜, 并研究了 CdO 掺入量对 CdZnO 复合薄膜的微观结构和光学性能的影响^[1]; 2016 年, Raja 等研究了前驱体溶液老化对 CdZnO 三元薄膜物理性能的影响, 发现薄膜的最大透射率可达 90%, 薄膜的光学带隙最低可达 2.44 eV, 薄膜的最低电阻率可达 0.056×10^{-2}

收稿日期: 2021-01-07

基金项目: 国家自然科学基金 (51272224)

* 通信作者: 顾广瑞(1970—), 男, 博士, 教授, 研究方向为功能材料物理.

$\Omega \cdot \text{cm}^{[2]}$; 2017 年, Chen 等用脉冲激光沉积法在 25~600 $^{\circ}\text{C}$ 范围内制备了 CdO-ZnO 复合薄膜, 并发现 CdO-ZnO 复合薄膜的带隙值随温度的升高而逐渐减小^[3]; 2019 年, Gurusampath 等通过直流磁控溅射技术制备了 CdZnO 薄膜, 并发现薄膜具有低电阻率($8.55 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)和高透光率(89%)^[4]. 目前, 对不同混合比例的 CdO-ZnO 复合薄膜性能的研究尚未见详细报道. 基于此, 本文使用磁控溅射技术制备了 CdO-ZnO 复合薄膜, 并探讨了不同原子百分比的 CdO 和 ZnO 制备的 CdO-ZnO 复合薄膜的结构及其电光学特性, 以期制备高导电性和高透过率的氧化物薄膜提供理论参考.

1 实验方法

使用射频磁控溅射技术分别在玻璃衬底和 Si(100)衬底上制备不同原子百分比的 CdO-ZnO 复合薄膜. 为保证所制备的薄膜在结晶时不受其他杂质的影响, 在溅射实验开始之前对衬底进行预处理. 预处理的方法为: 使用超声波清洗仪将尺寸为 1 cm×1 cm 的硅片和玻璃片依次浸入丙酮、无水乙醇、去离子水中清洗 15 min, 取出后用氮气吹干表面.

实验选取的靶材是由 CdO 和 ZnO 粉末压制而成的直径为 50 mm、厚度为 5 mm 的陶瓷靶(99.99%), 靶材中 CdO 和 ZnO 的原子百分比分别为 1:4、2:3、3:2、4:1. 靶材和衬底间的距离为 60 mm, 背景真空低于 5×10^{-4} Pa. 实验前先分别通入氩气和氧气各 10 min, 对靶材进行预溅射 10 min. 预溅射结束后, 按照 20:4 的比例通入氩气和氧气的混合气体, 并将溅射功率设定为 100 W, 同时将腔室内的压力保持在 2.5 Pa. 沉积时间为 60 min. 沉积时保持各项参数(见表 1)不变, 以保证制备出均匀的薄膜.

采用日本岛津 5000 型 XRD 衍射仪(以 $\text{CuK}\alpha$ 射线作为 X 射线源, 波长为 0.154 056 nm, 电压为 40 kV, 电流为 30 mA)对所制得薄膜的晶体结构进行检测; 采用日本 HITACHI-SU8010 型扫描电子显微镜及匹配的 X 射线能量色散谱对 ZnO-CdO 复合薄膜的微观形貌以及其元素组成进行表征; 采用日本岛津公司制造的 UV-3600 型

(UV-IV-IN)分光光度计对 ZnO-CdO 复合薄膜的光学性能进行表征; 采用 SZT-2A 型数字四探针测试仪对 ZnO-CdO 复合薄膜的电学性能进行表征.

表 1 制备 CdO-ZnO 复合薄膜的沉积参数

CdO 和 ZnO 的原子百分比	溅射功率 /W	工作压力 /Pa	Ar 和 O ₂ 的流量比	沉积时间 /min
1 : 4	100	2.5	20 : 4	60
2 : 3				
3 : 2				
4 : 1				

2 结果与讨论

图 1 是不同原子百分比的 CdO-ZnO 复合薄膜的 XRD 图谱. 由图 1 可以看出: 薄膜具有尖锐的衍射峰, 表明该薄膜具有良好的结晶性. 图 1 中未显示由杂质引起的特征峰, 表明制备的样品纯度很高. 当 CdO 和 ZnO 的原子百分比由 1:4 变为 3:2 时, CdO-ZnO 复合薄膜中的衍射峰由 ZnO(002)择优取向转变为 CdO(111)择优取向, 这表明 Cd^{2+} 成功取代了 Zn^{2+} . 其原因是 Cd 离子半径大于 Zn 离子半径, 导致晶格常数增大, 因此衍射峰向小角度偏移^[5]. 当 CdO 和 ZnO 的原子百分比为 2:3 时, CdO-ZnO 复合薄膜的衍射峰向小角度轻微移动. 其原因可能是部分 Cd^{2+} 取代了 Zn^{2+} , 进而导致 CdO(111)和 ZnO(002)的衍射峰合并所致. 当 CdO 和 ZnO 的原子百分比为 4:1 时, CdO(111)衍射峰的强度最低, 并出现了 CdO(200)衍射峰.

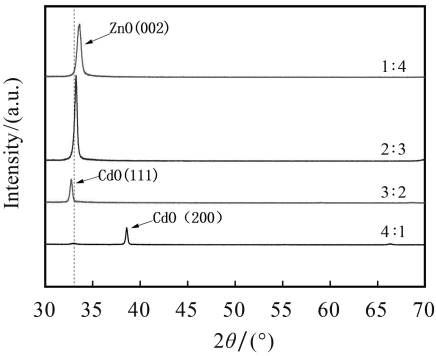


图 1 不同原子百分比的 CdO-ZnO 复合薄膜的 XRD 图谱

根据图 1 中的衍射数据,利用 Scherrer 公式^[6]($D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$, β 是半峰全宽(FWHM), k 是 Scherrer 常数(0.89), θ 是衍射角, λ 是 X 射线的波长)计算所得薄膜的晶粒尺寸见表 2. 根据表 2 绘制的 CdO-ZnO 复合薄膜的晶粒尺寸和 FWHM 随不同 CdO 和 ZnO 原子百分比的变化情况如图 2 所示. 由表 2 和图 2 可以看出,随着 CdO 含量的增加, CdO-ZnO 复合薄膜的 FWHM 值逐渐减小,而薄膜的晶粒尺寸逐渐增大. 该结果表明,增加 CdO 的含量能够提高 CdO-ZnO 复合薄膜的结晶度. 出现上述结果的原因是镉离子的半径大于锌离子的半径^[7].

表 2 不同原子百分比的 CdO-ZnO 复合薄膜的结构参数

参数	不同原子百分比下的参数值			
	1 : 4	2 : 3	3 : 2	4 : 1
$2\theta/(^{\circ})$	33.6	33.2	32.7	38.6
FWHM/ $(^{\circ})$	0.467	0.318	0.281	0.232
晶粒尺寸/nm	17.76	25.78	29.14	35.87

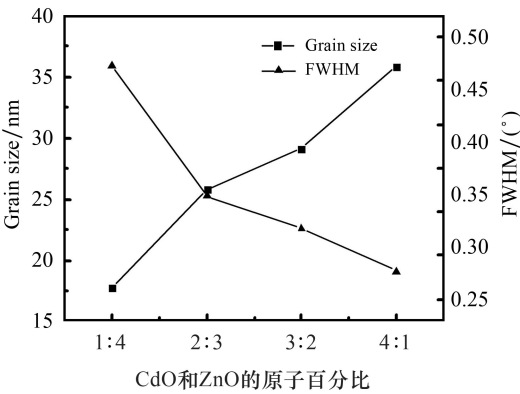


图 2 CdO-ZnO 复合薄膜的 FWHM 和晶粒尺寸随不同 CdO 和 ZnO 原子百分比的变化

为了更好地分析 CdO-ZnO 复合薄膜的表面形貌,利用扫描电子显微镜对样品进行表征,结果如图 3 所示. 由图 3 可以看出,在不同原子百分比的薄膜表面上形成了形状致密但大小不同的颗粒,且薄膜的形态随着 CdO 掺杂量的增加逐渐由纤维状转变为颗粒状. 这种变化可能是 Cd^{2+} 的掺入扰乱了 CdO-ZnO 复合薄膜的原子排列所引起的^[8]. 该结果与 Harun 等所观察到的现象类似^[9]. 由图 3 还可以看出,薄膜的晶粒尺寸变化趋

势与由 XRD 数据计算得出的结果基本吻合.

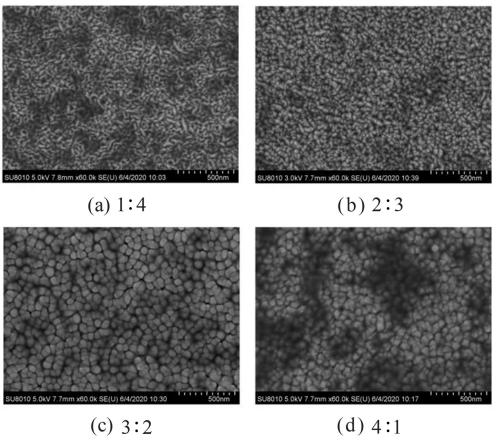


图 3 不同原子百分比的 CdO-ZnO 复合薄膜的 SEM 图

图 4 为不同原子百分比的 CdO-ZnO 复合薄膜的透射光谱. 由图 4 可知, CdO 和 ZnO 的原子百分比为 1 : 4、2 : 3、3 : 2、4 : 1 时, CdO-ZnO 复合薄膜在可见光区域内的最大透射率分别为 90.18%、91.18%、87.00% 和 82.83%, 在近红外区域的最大透射率分别为 86.57%、90.19%、86.86% 和 84.54%.

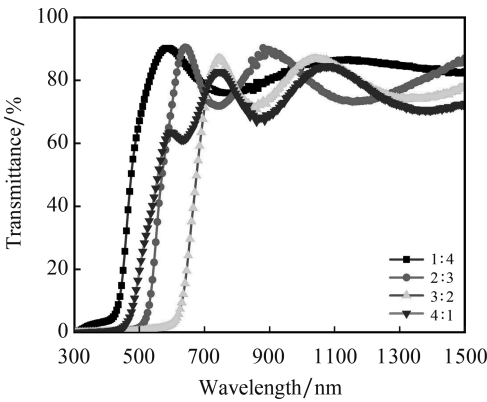


图 4 不同原子百分比的 CdO-ZnO 复合薄膜的透射率

薄膜的光学带隙通常由 Tauc 关系式^[10]($\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$, 其中 h 是普朗克常数, ν 是入射频率, E_g 是带隙值, n 是常数)来进行计算. 由于 CdO 和 ZnO 都是直接带隙半导体材料(跃迁方式为直接光子跃迁),因此在计算光学带隙时 n 取 $1/2$ ^[11]. 根据图 4 中的数据本文绘制 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量($h\nu$)的关系图,如图 5 所示. 将图 5 中的曲线外推至能量轴,其截距的数值就是所求得

的各薄膜样品的带隙值. 由图 5 可以看出,CdO-ZnO 复合薄膜的吸收边随 CdO 掺杂量的增加其带隙值呈逐渐减小趋势.

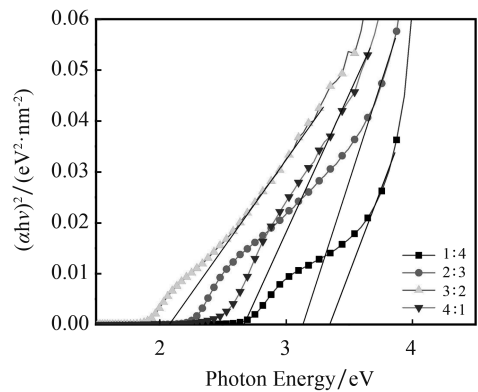


图 5 不同原子百分比的 CdO-ZnO 复合薄膜的 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量的关系

表 3 为不同原子百分比的 CdO-ZnO 复合薄膜在可见光区和红外光区的平均透过率及其带隙. 由表 3 可知,随着 CdO 掺杂量的增加,CdO-ZnO 复合薄膜的带隙值逐渐减小,这表明增加 CdO 的含量可改善薄膜的导电性能.

表 3 不同原子百分比的 CdO-ZnO 复合薄膜的光学透射率和带隙值

参数	不同原子百分比下的参数值			
	1 : 4	2 : 3	3 : 2	4 : 1
可见光透射率/%	66.6	45.5	22.7	45.3
红外透射率/%	80.7	84.5	83.3	80.5
带隙/eV	3.42	3.09	2.71	2.09

在 100 W、0.5 Pa、氩氧流量比为 20 : 4 (sccm)的条件下,由不同 CdO 和 ZnO 原子百分比(1 : 4、2 : 3、3 : 2、4 : 1)制备的 CdO-ZnO 复合薄膜的电阻率分别为: 27.35×10^{-3} 、 26.83×10^{-3} 、 21.32×10^{-3} 、 $10.79 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. 根据上述电阻率值绘制的 CdO-ZnO 复合薄膜的电阻率与 CdO 和 ZnO 原子百分比的关系曲线如图 6 所示. 由图 6 可以看出,CdO 的掺杂量由 1 : 4 上升到 4 : 1 时,薄膜的电阻率由 $27.35 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 减小到 $10.79 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,这表明增加 CdO 的含量可明显改善薄膜的电阻率. 其原因是在 ZnO 中掺入的 Cd 原子数量越多,随之出现的氧空位、锌间隙以及镉间隙的数量也越多,进而引起的载

流子越多,从而增强了薄膜的导电性能^[12].

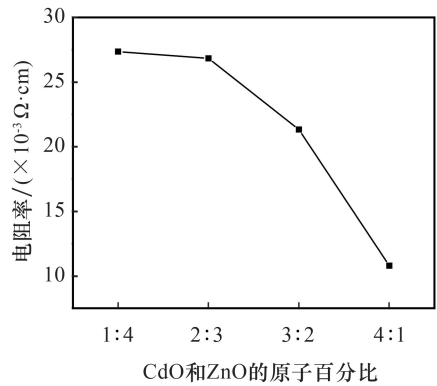


图 6 CdO-ZnO 复合薄膜的电阻率与 CdO 和 ZnO 原子百分比的关系

3 结论

利用 XRD、SEM、EDX、紫外可见近红外分光光度计、四探针电阻测试仪对不同原子百分比(1 : 4、2 : 3、3 : 2、4 : 1)的 CdO-ZnO 复合薄膜的结构、原子组成、微观形貌、光电学特性进行研究发现:随着 CdO 含量的增加,CdO-ZnO 复合薄膜的 XRD 衍射峰发生蓝移,且薄膜的晶粒尺寸出现逐渐增大的趋势,其中 CdO 与 ZnO 的原子百分比为 4 : 1 时薄膜具有最大的晶粒尺寸(35.87 nm);不同原子百分比的 CdO-ZnO 复合薄膜均具有致密的表面结构,但薄膜表面的晶粒随 CdO 含量的增加由纤维状逐渐转变为颗粒状;CdO-ZnO 复合薄膜在可见光区的最高透射率随 CdO 含量的增加向长波长段和短波长段移动,当 CdO 与 ZnO 的原子比例为 2 : 3 时可见光区域透射率达到最高值(84.5%);CdO-ZnO 复合薄膜的带隙值随 CdO 含量的增加由 3.42 eV 减小到 2.09 eV,薄膜的电阻率随 CdO 含量的增加由 $27.35 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 减小到 $10.79 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. 综上可知,掺入 CdO 可有效提高 CdO-ZnO 复合薄膜的光电特性,其中当 CdO 与 ZnO 的原子百分比为 3 : 2 时 CdO-ZnO 复合薄膜的光电学性能最佳. 本文研究结果可对制备高导电性和高透过率的氧化物薄膜提供参考.

参考文献:

[1] VINODKUMAR R, LETHY K J, ARUNKUMAR P R, et al. Effect of cadmium oxide incorporation on

- the microstructural and optical properties of pulsed laser deposited nanostructured zinc oxide thin films [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 121 (3):406-413.
- [2] RAJA N, BASKARAN R, NAGARETHINAM V S, et al. Aging effect of the precursor solution on the structural, morphological, optical and electrical properties of ternary CdZnO thin films suited for optoelectronic applications [J]. *Optik*, 2016, 127: 10602-10609.
- [3] CHEN S, LI Q X, FERGUSON I, et al. Spectroscopic ellipsometry studies on ZnCdO thin films with different Cd concentrations grown by pulsed laser deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 421:383-388.
- [4] GURUSAMPATH K A, LI X J, HONG X M, et al. Investigation of structural, electrical and optical properties of oxygen (O^{7+}) ion irradiated CdZnO thin films for solar cell applications [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2019, 162:107-113.
- [5] VIGIL O, VAILLANT L, CRUZ F, et al. Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 361:53-55.
- [6] HOLZWARTH U, GIBSON N. The Scherrer equation versus the ‘Debye-Scherrer equation’ [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6:534.
- [7] ZHU H, WANG H, WAN W, et al. Influence of oxygen and argon flow on properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2014, 566:32-37.
- [8] SOUSSI M, FOUZRI A, SCHMERBER G. High-lighting of ferromagnetism above room temperature in Cd-doped ZnO thin films grown by MOCVD [J]. *Solid State Communications*, 2015, 218:40-44.
- [9] HARUN G, DEMET İ. The effect of Zn doping on CdO thin films grown by SILAR method at room temperatures [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2019, 552:119-123.
- [10] TAUC J, GRIGORPOVICE R, VANCU A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium [J]. *Phys Status Solidi*, 1966, 15 (2):627-637.
- [11] SHARMA K, AL-KABBI A S, SAINI G S S, et al. Effect of Cu incorporation on structural and optical properties of nanocrystalline CdSe (nc-CdSe: Cu) thin films [J]. *Journal of Alloy and Compd*, 2012, 540:198-203.
- [12] CERC K R, FELICIJAN M, ZENER B, et al. The role of thermal analysis in optimization of electrochromic effect of nickel oxide thin films, prepared by the sol-gel method: Part III [J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 655:344-350.

~~~~~  
(上接第 125 页)

## 参考文献:

- [1] 吴丹, 朱经浩. 一类时变广义系统的稳定性 [J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2010, 38(6):925-934.
- [2] 周霞, 姚云飞, 钟守铭. 随机时滞控制系统的均方 BIBO 稳定性 [J]. *应用数学*, 2012, 25(3):672-677.
- [3] LONG J H, HU X Y, ZHANG L. Improved Newton's method with exact line searches to solve quadratic matrix equation [J]. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 2008, 222:645-654.
- [4] 张凯院, 宁倩芝, 牛婷婷. 一类离散时间代数 Riccati 矩阵方程对称解的双迭代算法 [J]. *计算机工程与科学*, 2015, 37 (2):329-334.
- [5] LIN Y Q, BAO L, WU Q H. On the convergence rate of an iterative method for solving nonsymmetric algebraic Riccati equations [J]. *Computers and Mathematics with Applications*, 2010, 62:4178-4184.
- [6] KE Y F, MA C F. An alternating direction method for nonnegative solutions of the matrix equation  $AX + YB = C$  [J]. *Comput Appl Math*, 2017, 36:359-365.
- [7] 周富照, 邹阳芳. 子矩阵约束下矩阵方程  $AX = B$  的正交投影迭代解法 [J]. *高等学校计算数学学报*, 2015, 37(4): 337-347.
- [8] FEITZINGER F, HYLLA T, SACHS E W. Inexact Kleinman-Newton method for Riccati equations [J]. *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications*, 2009, 31(2):272-288.
- [9] 陈世军. 非线性矩阵方程中心对称解的牛顿-MCG 算法 [J]. *延边大学学报(自然科学版)*, 2019, 45(2):109-113.