

文章编号: 1004-4353(2021)03-0228-05

SnO₂-CdO 复合薄膜的制备及其 光电性能研究

崔伟哲, 韩玉蕊, 顾广瑞*

(延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 使用射频磁控溅射技术,以原子百分比为 4 : 1 和 1 : 4 的 SnO₂ 和 CdO 制备了 SnO₂-CdO 复合薄膜. XRD 分析表明, SnO₂-CdO (4 : 1) 复合薄膜为 SnO₂ (310) 和 Cd₂SnO₄ (011) 的混合相多晶结构,且结晶性能良好. 随着氧流量的增加,薄膜的择优生长方向由 SnO₂ (310) 转变为 Cd₂SnO₄ (011). 薄膜在可见光和近红外光范围内的最高透过率达到 95% 和 91%, 最高平均透过率达到 87% 和 85%, 光学带隙在 3.80~3.90 eV 范围内变化. 电阻率随着薄氧流量的增加而下降,最低为 0.133 Ω·cm. 薄膜的厚度约为 330 nm, 其表面由大量分布均匀的球形颗粒组成. 原子百分比为 4 : 1 的 SnO₂-CdO 复合薄膜的光电性能优于原子百分比为 1 : 4 的 SnO₂-CdO 复合薄膜.

关键词: 磁控溅射; SnO₂-CdO 薄膜; 晶相结构; 透过率; 电阻率

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

Preparation and properties of SnO₂-CdO composite films

CUI Weizhe, HAN Yurui, GU Guangrui*

(College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: Using radio frequency magnetron sputtering technology, SnO₂-CdO composite films were prepared with SnO₂ and CdO with atomic percentages of 4 : 1 and 1 : 4. XRD analysis shows that the SnO₂-CdO (4 : 1) composite film has a mixed-phase polycrystalline structure of SnO₂ (310) and Cd₂SnO₄ (011), and has good crystalline properties. As the oxygen content increases, the preferred growth direction of the film changes from SnO₂ (310) to Cd₂SnO₄ (011). The maximum transmittance of the film in the visible and near-infrared range can reach 95% and 91%, the average transmittance can reach 87% and 85%, and the optical band gap varies within the range of 3.80-3.90 eV. The resistivity decreases with the increase of the thin oxygen content, and the lowest resistivity is 0.133 Ω·cm. The thickness of the film is about 330 nm, and its surface is composed of a large number of uniformly distributed spherical particles. The photoelectric performance of the SnO₂-CdO composite film with an atomic percentage of 4 : 1 is better than that of the SnO₂-CdO composite film with an atomic percentage of 1 : 4.

Keywords: magnetron sputtering; SnO₂-CdO films; structure; transmittance; resistivity

0 引言

由于透明导电氧化物(TCO)薄膜在可见光和近红外光谱范围内具有高透光率和高导电

性^[1-2],因此其在薄膜太阳能电池、平板显示器、发光器件等方面具有广泛的应用价值^[3]. 近年来,学者们对 SnO₂ 和 CdO 薄膜的性质进行了较多的研究. 例如: Ravikumar 等^[4]制备了 Pr 掺杂的 CdO

收稿日期: 2021-04-20

基金项目: 吉林省自然科学基金(210101163)

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

薄膜,测试结果表明当 Pr 的含量为 0.50wt% 时薄膜具有高迁移率(82 cm²/Vs)、高载流子浓度(2.19×10²⁰ cm⁻³)和高透过率(83%). Sakthivel 等^[5]研究了射频功率对 CdO:SM 薄膜性能的影响,结果表明射频功率对薄膜的影响较大(低功率(100 W)下生长的薄膜具有(111)择优取向,高功率(250 W)下生长的薄膜具有(200)取向),且晶粒尺寸随射频功率的增加而逐渐增大,而平均透过率随射频功率的增加而减小. Harun 等^[6]制备了带隙在 1.62~2.66 eV 范围内变化的 Zn 掺杂 CdO 薄膜,研究表明该薄膜在可见光和近红外区域内具有良好的透明性和导电性. 目前,对 SnO₂、CdO 两种材料复合构成的薄膜研究得较少,已有相关文献仅对其结构进行了理论计算^[7]. 为此,本文使用磁控溅射技术制备了原子百分比为 4 : 1 和 1 : 4 的 SnO₂-CdO 复合薄膜,并研究了该复合薄膜的结构特性和光电特性.

1 实验

实验中,将单晶 Si 片和玻璃作为沉积薄膜的衬底. 实验步骤为: ①将 Si 片和玻璃切成 1 cm×1 cm 的大小,然后将其放入超声波清洗机中用丙酮、酒精和去离子水依次超声清洗 15 min(以去除衬底上的污染物和杂质); ②将洗净的切片放在无尘室中自然晾干后将其安装到反应腔室中; ③在氩气和氧气的环境下,以原子百分比为 4 : 1 的 SnO₂ 和 CdO 混合陶瓷靶和不同的溅射参数制备 SnO₂-CdO 复合薄膜,真空环境为 5×10⁻⁴ Pa. 沉积参数如表 1 所示.

表 1 制备 SnO₂-CdO 薄膜的沉积参数

沉积参数	数值
溅射功率/W	80
溅射压强/Pa	0.5
Ar 与 O ₂ 的流量比	20 : 2~20 : 10
衬底温度/℃	室温
沉积时间/min	50

采用日本岛津 5000 型 XRD 衍射仪(X 射线源为 CuKα 射线,波长为 0.154 056 nm)在电压为 40 kV 和电流为 30 mA 的条件下对所制得的薄膜晶体结构进行分析;采用日本岛津 UV-3600 型

UV-VIS-NIR 分光光度计测量薄膜的透射光谱;使用日本日立 SU8010 扫描电子显微镜(SEM)表征薄膜的表面形貌;采用与 SU8010 扫描电子显微镜组合的能量色散 X 射线光谱仪对复合薄膜的元素进行定性和定量分析.

2 结果与讨论

2.1 SnO₂-CdO 薄膜的结构特性

图 1 为在不同氩氧流量比下制备的 SnO₂-CdO 薄膜的 XRD 图谱. 由图 1 可以看出,氧流量从 2 sccm 升高到 10 sccm 时,Cd₂SnO₄(011)衍射峰的强度呈现先增大后减小的趋势,而 SnO₂(310)方向的衍射峰则较为稳定. 出现该现象的原因是 Sn⁴⁺ 易与 O²⁻ 反应生成 SnO₂,由此使得 SnO₂ 的含量较多,所以 SnO₂(310)方向的衍射峰较为稳定. 其中:当氧流量为 2 sccm 和 4 sccm 时,薄膜基本表现为单一的 SnO₂(310)晶向,这说明在较低的氧流量下难以形成 Cd₂SnO₄(011)相;当氧流量为 8 sccm 时,Cd₂SnO₄(011)衍射峰达到最大值,且此时薄膜具有最好的结晶性. 当氧流量为 10 sccm 时,Cd₂SnO₄(011)衍射峰开始下降. 其原因是过量的氧流量会降低氩离子的浓度,进而降低了薄膜的溅射率和结晶性能. 该结果与 Hwang 等^[8]的研究结果一致.

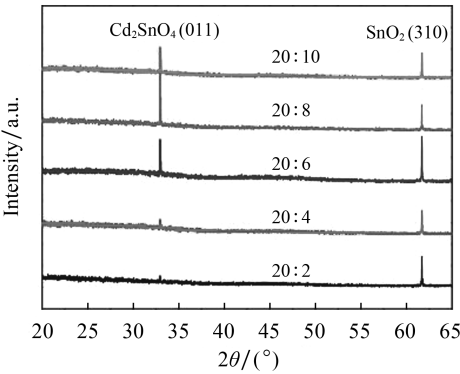


图 1 不同氩氧流量比下制备的 SnO₂-CdO 薄膜的 XRD 图谱

2.2 SnO₂-CdO 薄膜的光学特性

图 2(a)为不同氩氧流量比下制备的 SnO₂-CdO 薄膜的透射图谱. 由图 2(a)可以看出,薄膜表面光滑、均匀,且薄膜的透射率随氩氧流量比的上升而提高,其中在氩氧流量比为 20 : 10 时薄膜

的透射率达到最高值(95%)。

图 2(b)为不同氩氧流量比下制备的 $\text{SnO}_2\text{-CdO}$ 薄膜的平均透射率图谱. 由图 2(b)可以看出, 薄膜在可见光和近红外光范围内的平均透射率均随氧流量的增加而提高. 其原因是氧流量的增加可以减少薄膜因缺陷而产生的散射, 进而能够提高载流子的迁移率^[9]. 在氩氧流量比为 20 : 10 时, 薄膜在可见光和近红外光的平均透过率达到最大值, 分别为 87% 和 85%。

图 2(c)为不同氩氧流量比下制备的 $\text{SnO}_2\text{-CdO}$ 薄膜的 T_{auc} 曲线图. 由图 2(c)可以看出, 薄膜的带隙值始终处于 3.80 ~ 3.90 eV 范围内, 这表明氧流量对薄膜的带隙影响较小。

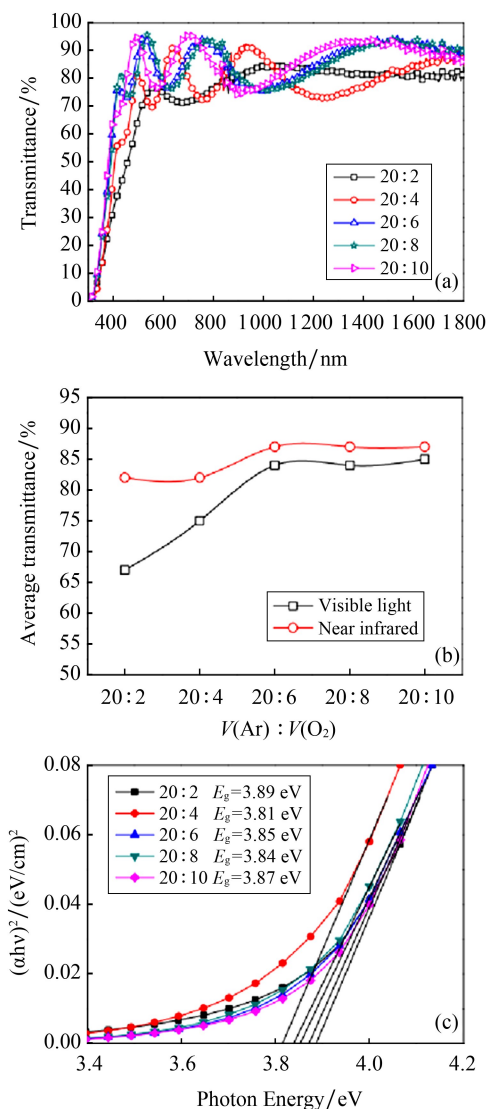


图 2 不同氩氧流量比下制备的 $\text{SnO}_2\text{-CdO}$ 薄膜的透射率(a)、平均透射率(b)和 T_{auc} 曲线(c)

2.3 $\text{SnO}_2\text{-CdO}$ 薄膜的电学特性

图 3 为在不同氩氧流量比下制备的 $\text{SnO}_2\text{-CdO}$ 薄膜的电阻率图谱. 由图 3 可以看出, 当增加氧流量时, 薄膜的电阻率从 $7.37 \Omega \cdot \text{cm}$ (氩氧流量比为 20 : 2) 下降到 $0.46 \Omega \cdot \text{cm}$ (氩氧流量比为 20 : 10). 其原因是随着氧流量的增加, 真空室中的过量氧气会使 $\text{SnO}_2\text{-CdO}$ 产生更多的间隙和氧空位, 进而增加薄膜的导电性能. 该结果与 Nandy 等^[10] 和 Zhou 等^[11] 的研究结果一致。

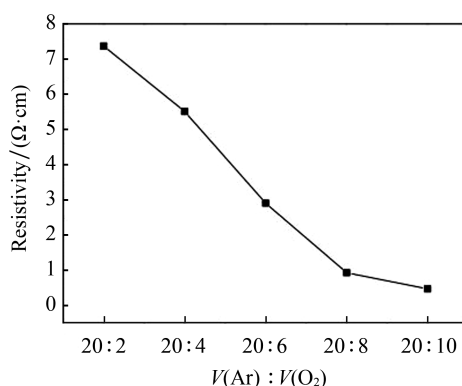


图 3 不同氩氧流量比下制备的 $\text{SnO}_2\text{-CdO}$ 薄膜的电阻率

2.4 不同原子百分比的 $\text{SnO}_2\text{-CdO}$ 薄膜特性

由于不同原子比的 Sn 元素和 Cd 元素会影响薄膜的性能, 因此本文在溅射功率为 80 W、溅射压强为 0.5 Pa、氩氧流量比为 20 : 10 的条件下制备了 $\text{SnO}_2\text{-CdO}(1 : 4)$ 薄膜, 并将其与 $\text{SnO}_2\text{-CdO}(4 : 1)$ 薄膜进行了对比. 图 4(a) 为 $\text{SnO}_2\text{-CdO}(1 : 4)$ 薄膜和 $\text{SnO}_2\text{-CdO}(4 : 1)$ 薄膜的 XRD 图谱. 从图 4(a) 可以看出, 二者均出现了 Cd_2SnO_4 相和 SnO_2 相, 但二者的择优取向不同, 其中 $\text{SnO}_2\text{-CdO}(4 : 1)$ 薄膜以 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4(011)$ 相为择优取向, 这表明沉积的薄膜其结构与靶材中 Sn 元素和 Cd 元素的比例有关. 由图 4(a) 还可以看出, $\text{SnO}_2\text{-CdO}(4 : 1)$ 薄膜的结晶性能显著优于 $\text{SnO}_2\text{-CdO}(1 : 4)$ 薄膜的结晶性能。

采用 Scherrer 公式 ($D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$, 其中 λ 为 X 射线的波长 (0.154 056 nm), K 为谢乐常数 (0.89), β 为衍射峰的半峰全宽 (FWHM), θ 为布拉格角)^[12] 计算了 2 种薄膜的晶粒尺寸, 结果见表 2. 由表 2 可以看出, $\text{SnO}_2\text{-CdO}(4 : 1)$ 薄膜的晶粒尺寸显著大于 $\text{SnO}_2\text{-CdO}(1 : 4)$ 薄膜的晶粒尺寸。

图 4(b)为 SnO₂-CdO(4 : 1)和 SnO₂-CdO(1 : 4)薄膜的最高透射率图谱. 根据透射率数据计算显示, 2 种薄膜在可见光和近红外光范围内的平均透射率分别为 82%、84%(SnO₂-CdO(4 : 1))和 67%、84%(SnO₂-CdO(1 : 4)). 由该数据和图 4(b)中的吸收边可以看出, SnO₂-CdO(4 : 1)薄膜在可见光区的透过范围大于 SnO₂-CdO(1 : 4)薄膜,其原因可能与靶材中含 CdO 较少有关.

图 4(c)为 SnO₂-CdO(4 : 1)和 SnO₂-CdO(1 : 4)薄膜的电阻率. 由图可以看出, 2 种薄膜的电阻率相近,分别为 0.133 Ω·cm 和 0.102 Ω·cm.

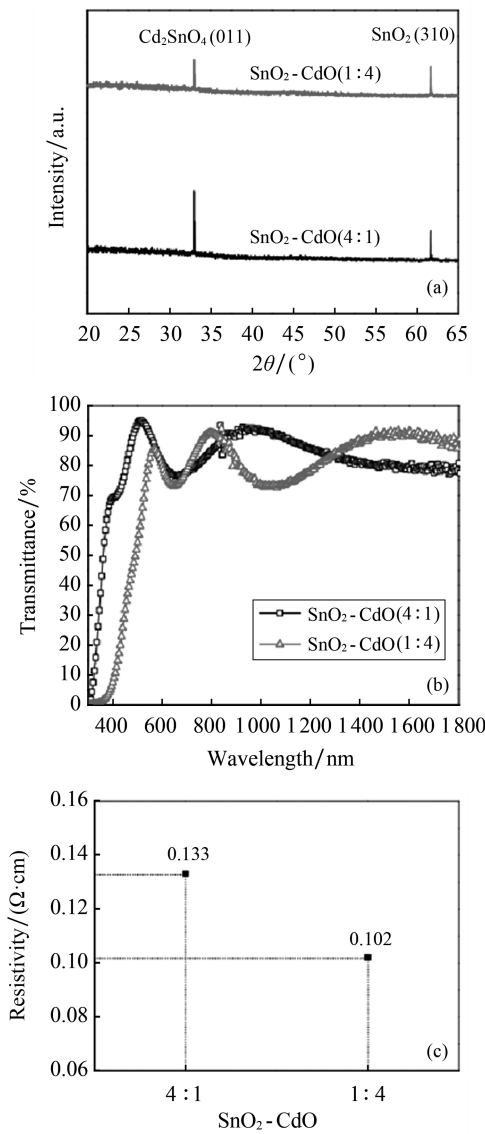


图 4 不同原子百分比制备的 SnO₂-CdO 薄膜的 XRD 图谱(a)、透射率(b)和电阻率(c)

表 2 薄膜的晶粒尺寸

不同原子百分比的 SnO ₂ -CdO 薄膜	2θ/(°)	FWHM/(°)	晶粒尺寸/nm
SnO ₂ -CdO(4 : 1)	32.95	0.050	187
SnO ₂ -CdO(1 : 4)	32.95	0.055	170

图 5 为 SnO₂-CdO(4 : 1)薄膜和 SnO₂-CdO(1 : 4)薄膜的 SEM 图. 由图 5 可以看出, 2 种薄膜的表面均以圆形小颗粒均匀分布, 且表面较为平滑, 无缺陷和裂纹, 其中 SnO₂-CdO(4 : 1)薄膜表面的晶粒尺寸相对较大. 该结果与上述 XRD 测试结果相符. 图 5 中的插图分别是 SnO₂-CdO(4 : 1)薄膜和 SnO₂-CdO(1 : 4)薄膜的横截面图(上半区(深色部分)为 Si 衬底截面). 由图中的薄膜与 Si 片的交界处可以看出, 薄膜与衬底具有较好的结合性. 此外, 由图 5 还可以看出, 2 种薄膜均以柱状结构生长, 其厚度均约为 330 nm.

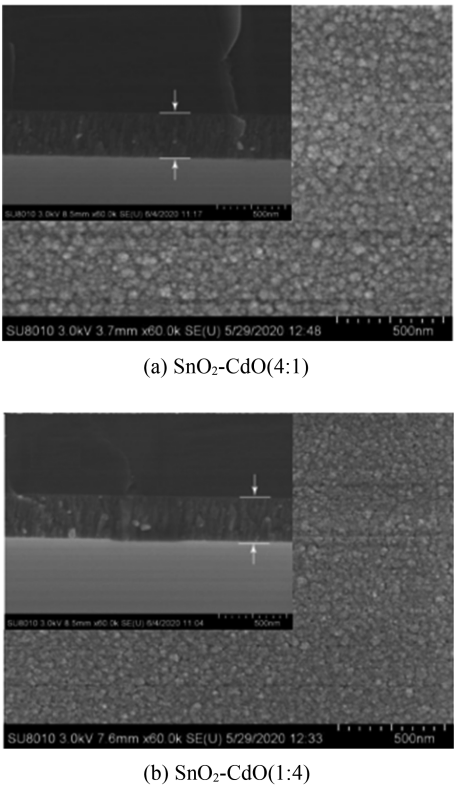


图 5 不同原子百分比制备的 SnO₂-CdO 薄膜的 SEM 图

3 结论

本文采用磁控溅射系统制备了原子百分比分别为 4 : 1 和 1 : 4 的 SnO₂-CdO 复合薄膜,使用 XRD、SEM、EDX、UV-VIS-NIR 分光光度计和四探针电阻测试仪等仪器对所制得薄膜的结构、表

面形貌、组成成分、透光性和电阻率进行研究表明: $\text{SnO}_2\text{-CdO}(4:1)$ 复合薄膜为 $\text{SnO}_2(310)$ 和 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4(011)$ 的混合相多晶结构, 且结晶性能良好. 随着氧流量的增加, $\text{SnO}_2\text{-CdO}(4:1)$ 复合薄膜的择优生长方向由 $\text{SnO}_2(310)$ 转变为 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4(011)$. $\text{SnO}_2\text{-CdO}(4:1)$ 复合薄膜在可见光和近红外光范围内的最高透过率达到 95% 和 91%, 最高平均透过率达到 87% 和 85%, 且其光学带隙在 3.80~3.90 eV 范围内变化. $\text{SnO}_2\text{-CdO}(4:1)$ 复合薄膜的电阻率随氧流量的增加而下降, 最低值为 $0.133 \Omega \cdot \text{cm}$. $\text{SnO}_2\text{-CdO}(4:1)$ 复合薄膜的表面由大量分布均匀的球形颗粒组成, 其厚度约为 330 nm. $\text{SnO}_2\text{-CdO}(4:1)$ 复合薄膜的光学特性优于 $\text{SnO}_2\text{-CdO}(1:4)$ 复合薄膜的光学特性. 本文研究结果可为进一步研究复合 TCO 薄膜的性能提供参考.

参考文献:

- [1] EDWARDS P P, PORCH A, JONES M O, et al. Basic materials physics of transparent conducting oxides[J]. Dalton Trans, 2004, 19: 2995-3002.
- [2] MEDVEDEVA J E, FREEMAN A J. Combining high conductivity with complete optical transparency: a band structure approach[J]. Europhys Lett, 2005, 69: 583-587.
- [3] GINLEY D S, HOSONO H, AINE D C. Handbook of Transparent Conductors[M]. New York: Springer, 2010.
- [4] RAVIKUMAR M, CHANDRAMOHAN R, KUMAR K D A, et al. Effect of Pr^{3+} doping on key properties of CdO thin films deposited by spray pyrolysis using perfume atomizer[J]. J Phys Chem Solids, 2018, 118: 211-220.
- [5] SAKTHIVEL P, MURUGAN R, ASAITHAMBI S, et al. Influence of radiofrequency power on structural, morphological, optical and electrical properties of magnetron sputtered CdO:Sm thin films as alternative TCO for optoelectronic applications[J]. J Alloys Compd, 2018, 765: 146-157.
- [6] HARUN G, DEMET İ. The effect of Zn doping on CdO thin films grown by SILAR method at room temperature [J]. Physica B: Condensed Matter, 2019, 552: 119-123.
- [7] SENTHIL S, SRINIVASAN S, THANGEESWARI T, et al. Enhanced dielectric, EMI shielding effectiveness, linear and nonlinear optical properties of CdO/ SnO_2 nanocomposites[J]. Nano-Structures & Nano-Objects, 2020, 24: 100554.
- [8] HWANG J D, HO T H. Effects of oxygen content on the structural, optical, and electrical properties of NiO films fabricated by radio-frequency magnetron sputtering[J]. Mater Sci Semicon Proc, 2017, 71: 396-400.
- [9] WU M Y, YU S H, HE L, et al. Influence of oxygen pressure on the structural, electrical and optical properties of Nb-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. App Surf Sci, 2014, 292: 219-224.
- [10] NANDY S, SAHA B, MITRA M K, et al. Effect of oxygen partial pressure on the electrical and optical properties of highly (200) oriented p-type Ni_{1-x}O films by DC sputtering[J]. J Mater Sci, 2007, 42(14): 5766-5772.
- [11] ZHOU Y, GU D, GENG Y, et al. Thermal, structural and optical properties of NiO_x thin films deposited by reactive dc-magnetron sputtering[J]. Mater Sci Eng B, 2006, 135(2): 125-128.
- [12] HOLZWARTH U, GIBSON N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'[J]. Nat Nanotechnol, 2011, 145: 534.