

## 专题——2016 年度国家自然科学基金研究进展

## Zn 掺杂 CdO 薄膜的溅射法制备和光电性能研究

刘少煜, 祝巍

(中国科学技术大学 物理学院物理实验教学中心, 合肥 230026)

**摘要:**目的 通过向 CdO 薄膜中掺杂 ZnO, 在尽量不影响其电学性质的前提下, 拓宽禁带宽度并改善性能。方法 通过磁控射频溅射分别在玻璃基底和硅<111>基底上沉积了一系列  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  透明导电薄膜。利用 XRD、紫外可见分光光度计和霍尔效应测量仪, 测试了薄膜的结构、光学和电学性能。结果 随着 Zn 掺杂含量的增加, 薄膜结构会发生变化:  $x < 0.25$  时, 薄膜结果为岩盐相;  $0.25 < x < 0.5$  时, 薄膜结构为混合相;  $x > 0.5$  时, 薄膜结构变成了纤锌矿相。掺杂 Zn 后, 薄膜吸收边可以提升到 3 eV 左右, 同时其电阻率为  $6.69 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 载流子浓度为  $7.92 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 与纯 CdO 薄膜电学性质相近。结论 对 CdO 薄膜进行一定量的 ZnO 掺杂, 可以在不影响其电学性质的前提下提高禁带宽度, 从而使薄膜具有良好的光电性能。

**关键词:** CdO; ZnO; 薄膜; 磁控射频溅射; 霍尔效应; 吸收边

**中图分类号:** TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)10-0072-04

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.10.010

Preparation and Photoelectric Properties of Zn-doped CdO  
Films by Sputtering

LIU Shao-yu, ZHU Wei

(Center for Physical Experiments, School of Physics Science, University of Science and Technology of China,  
Hefei 230026, China)

**ABSTRACT:** The work aims to expand forbidden bandwidth and improve performance of CdO film by doping ZnO to it without affecting its electrical property. A series of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  transparent conductive films were deposited on glass substrate and silicon <111> substrate by adopting RF magnetron sputtering. Structure, optical and electrical properties of the films were tested by using XRD, UV spectrophotometer and Hall effect measuring instrument. The structure of films turned to 3 phases as the Zn doping content increased: RS (rock salt) phase if  $x < 0.25$ , mixed phase if  $0.25 < x < 0.5$ , and WZ (wurtzite) phase if  $0.5 < x < 1$ . After Zn doping, the absorption edge of the films could be increased to nearly 3 eV, and resistivity was  $6.69 \times 10^{-4} \text{ cm}$ , carrier concentration was about  $7.92 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , which was similar to electrical properties of CdO film. CdO film doped with a certain amount of ZnO can improve forbidden bandwidth without affecting its electrical properties, so that the film has good photoelectric properties.

**KEY WORDS:** ZnO; CdO; film; RF magnetron sputtering; Hall effect; absorption edge

收稿日期: 2017-05-15; 修订日期: 2017-06-09

Received: 2017-05-15; Revised: 2017-06-09

基金项目: 国家基础科学人才培养基金项目 (J1103207); 国家自然科学基金项目 (51602302)

Fund: Supported by the National Science Fund for Fostering Talents in Basic Science (J1103207), the National Natural Science Foundation of China (51602302)

通讯作者: 祝巍 (1981—), 男, 博士, 讲师, 研究方向为凝聚态物理。

Corresponding author: ZHU Wei (1981—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: scientific research in condensed matter physics.

透明导电氧化物 (TCO) 薄膜在微电子和纳米电子学领域有重要意义, 对光电子器件的发展有巨大的促进作用<sup>[1-3]</sup>。目前, 各种金属氧化物材料被广泛研究, 以便找到一种低成本和高性能的材料来替代现有半导体材料。透明导电氧化物薄膜主要应用于电子器件的导电电极, 而通过研究可使其应用在大部分透明有源器件中<sup>[4-5]</sup>。

作为一种半导体, CdO 以其高载流子浓度、高迁移率、高透射率以及在较低温度下可获得高质量的薄膜等特点, 被人们广泛地应用于透明电极、热反射镜、气敏传感器等<sup>[6]</sup>。但 CdO 的禁带宽度较小, 作为透明导电薄膜需要比较大的吸收边, 因此需要通过掺杂来提高吸收边, 同时保持或提高电学性能。关于 CdO 掺 ZnO 的研究, Y. S. Choi<sup>[7]</sup>首先报道了  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  薄膜, 其具有禁带宽度可连续调节的优势。后续也有人对 Zn 掺杂 CdO 进行了相关研究, 不过大多为部分比例掺杂。笔者尝试了全比例的 ZnO 掺杂 CdO, 即  $x$  范围从 0 到 1, 从整体上对 Zn 掺杂 CdO 薄膜进行了研究。本文报道了磁控溅射法制备  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  薄膜, 并研究了 Zn 掺杂对薄膜晶体结构、电学性质、光学性质的影响。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

本实验采用玻璃片和高纯度硅片作为衬底, 为防止衬底污染对薄膜性能产生影响, 需先对衬底进行清洗。使用去离子水和无水乙醇对衬底清洗 10 min, 洗去表面污渍和有机物, 之后使用氮气吹干。

实验采用北京泰科诺公司生产的 JCP-350M2 型高真空多靶磁控溅射镀膜仪, 设备溅射腔中使用 CdO 靶和 ZnO 靶 (均为 99.99%), 控制靶基距约为 15 cm, 在 0.5 Pa 的 Ar 气气氛和基底温度为 250 °C 的条件下, 在玻璃基底和 Si 基底上实现薄膜沉积, 沉积时间为 40 min。实验中, 通过控制 CdO 和 ZnO 靶的溅射功率可改变薄膜掺杂比例。首先制备纯 CdO 薄膜, CdO 靶功率为 100 W。然后固定 CdO 靶功率为 100 W 不变, ZnO 靶功率从 0 W 升高至 100 W, 功率间隔为 10 W。随后控制 ZnO 靶的溅射功率为 100 W 不变, CdO 靶功率从 100 W 下降至 0 W, 功率间隔也为 10 W。这样就制备出了从纯 CdO 到纯 ZnO 的全掺杂比例薄膜。

### 1.2 表征

采用日本理学 SmartLab 型 X 射线衍射仪鉴定薄膜的相组成、晶体结构和晶体取向, 仪器产生的 X 射线是 Cu 的  $K\alpha$  线, 波长为 0.154 nm。使用 JEOL-2010 型扫描电子显微镜以及配套的能谱仪分析了薄膜的

成分及含量。使用自动椭圆偏仪测量薄膜厚度, 入射角为 70°, 扫描范围为 246~1687 nm, 扫描间隔为 1.5~3.5 nm。薄膜的透过率和反射率采用日本岛津公司生产的 SolidSpec-3700 型紫外可见分光光度计来测量。而薄膜的电学性质由韩国 Ecopiacorp 公司的 HMS5000 型范德堡法 Hall 效应测量系统测量<sup>[8]</sup>, 其磁场强度为 0.556 T。

## 2 结果及分析

### 2.1 晶体结构

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  薄膜中含有 Cd、Zn、O 三种元素, 通过调节双靶功率可控制  $x$  值。另外, 可通过能谱测量法测出各个样品具体的  $x$  值。例如, 对于 CdO 靶功率为 100 W、ZnO 靶功率为 60 W 的样品, 通过能谱分析测量计算<sup>[9]</sup>可以得出  $x=0.28$ 。通过类似方法可以得出所有样品的  $x$  比例。

在 XRD 谱 (图 1) 中, 可以看出  $x<0.25$  时, CdO 的 (200) 和 (111) 衍射峰十分明显, 这些衍射峰位对应 CdO 的盐岩相结构。随着  $x$  值的增加, CdO 的 (200) 衍射峰峰位从标准峰位 38.3° 向角度增大的方向移动, 衍射强度逐渐减弱。 $x=0.28$  时, ZnO 和 CdO 的峰位都有所显示, 这表明该掺杂比例附近的样品呈混合相。在  $x$  值继续增加的情况下, ZnO 的 (0002) 衍射峰变得十分明显, 该峰位对应 ZnO 的纤锌矿相结构, 而 CdO 的 (200) 峰已经减弱到几乎无法探测, 这说明样品结构已经由 ZnO 主导, 薄膜随着掺杂比例的增加发生了相变。同时随着 ZnO 的含量增加, 薄膜的 (0002) 衍射峰峰位由偏离标准峰位逐渐回到 33.8° 的标准峰位, 其变化趋势也是向着角度增加的方向偏移。

从 XRD 谱中可以看出, 随着 Zn 掺杂的增加, 衍射峰峰位右移, 而角度越大, 晶格常数越小<sup>[10]</sup>。由文献[11]可知: ZnO 晶格参数  $a=0.328$  nm,  $c=0.5294$  nm, 而 CdO 的为  $a=0.424$  nm。随着 ZnO 含量的增加, 薄膜晶格常数变小, 符合原子尺寸规则。

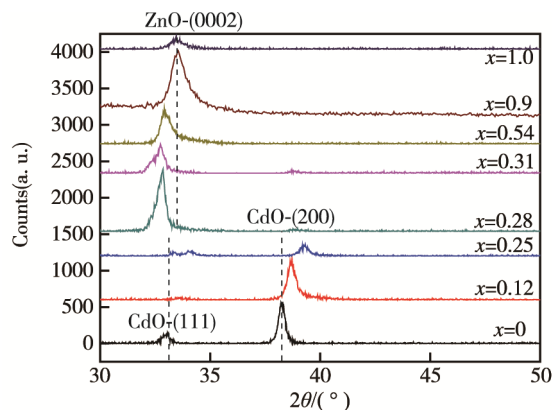


图 1 不同掺杂比例下的  $\text{CdO}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD spectra of  $\text{CdO}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  in different doping ratios

## 2.2 光学性质

图 2 为  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  薄膜部分样品的透射光谱, 可见纯  $\text{CdO}$  的平均透射率 ( $\sim 80\%$ ) 较低, 而随着  $\text{ZnO}$  掺杂浓度越来越高, 样品的平均透射率逐渐提升, 直到纯  $\text{ZnO}$  平均透射率达到最高 ( $\sim 90\%$ )。另外, 随着  $\text{Zn}$  含量的增加, 当  $x < 0.28$  时,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  薄膜在可见光范围内的吸收边缘发生蓝移。而在  $x = 0.28$  附近时, 吸收边缘发生红移突变, 达到了整个区间 ( $0 < x < 1$ ) 内波长最长的位置, 这可能是因为该掺杂浓度附近样品的结构发生了相变, 而该现象也与 XRD 的结果相吻合。在  $x > 0.28$  区间, 吸收边缘继续发生蓝移。

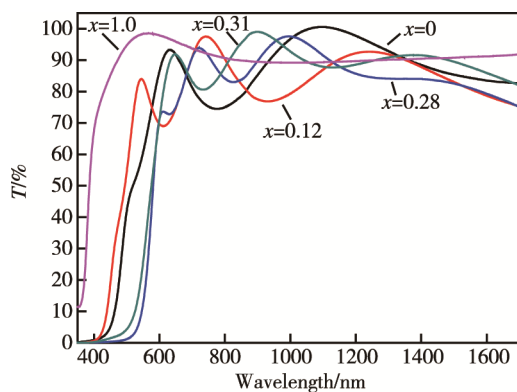


图 2  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  透射光谱  
Fig.2  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  transmission spectra

## 2.3 吸收边的计算及结果

以  $x = 0$  的样品为例, 其透射及反射谱如图 3 所示。由透射率和反射率可以得到吸收系数  $A$ , 如式 (1) 所示。式中,  $R$  为反射率,  $T$  为透射率,  $d$  为薄膜厚度。

$$A = (\ln \frac{100-R}{T}) / d \quad (1)$$

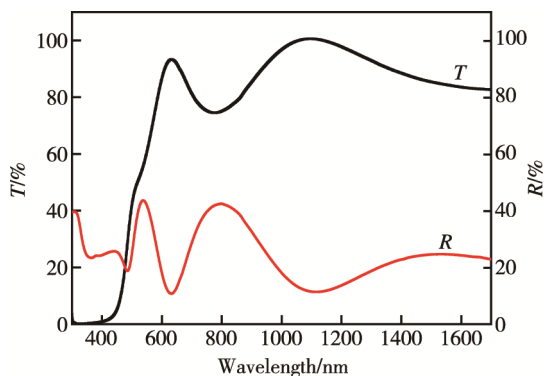


图 3  $\text{CdO}$  的透射及反射谱  
Fig.3 Transmission and reflectance spectra of  $\text{CdO}$

对能量和吸收系数  $A$  平方的关系曲线进行直线拟合, 其延长线与  $X$  轴的交点即为所测样品的吸收边<sup>[12-13]</sup>, 如图 4 所示。据此可计算出全部样品的吸收边, 结果如图 5 所示。由此可见, 在  $x < 0.28$  区间,

样品的吸收边随  $\text{ZnO}$  掺杂量的增加而增加, 在相变点前达到最高。在  $x = 0.28$  附近, 吸收边有一个突变式下跌, 结合 XRD 的结果, 认为这是薄膜相变引起的<sup>[14]</sup>。而在  $x > 0.28$  区间, 吸收边继续随着  $\text{ZnO}$  掺杂量的增加而增加。

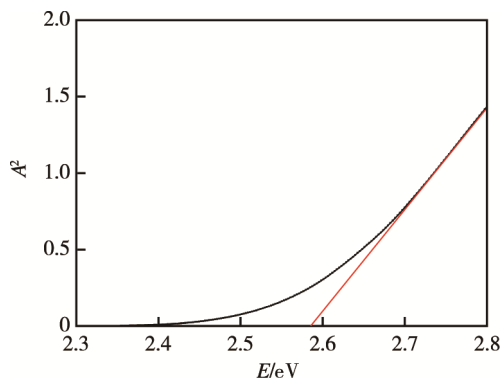


图 4  $\text{CdO}$  的  $A^2-E_g$  曲线  
Fig.4  $A^2-E_g$  Curve of  $\text{CdO}$

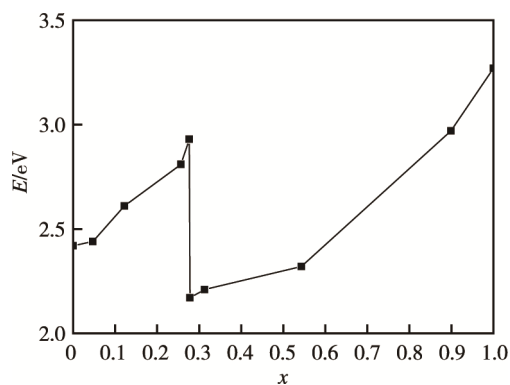


图 5 吸收边随  $x$  的变化曲线  
Fig.5 Variation curve of absorption edge with  $x$

## 2.4 电学性质

室温下, 对  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  样品进行霍尔效应测量, 测得其电阻率、载流子浓度、迁移率变化如图 6—7 所示。从图 6 可见, 电阻率随  $\text{ZnO}$  掺杂的增加有先基本不变后增加的变化趋势。电阻率在  $x > 0.28$  区间迅速增加的原因是  $\text{ZnO}$  为高阻材料, 在  $\text{ZnO}$  掺杂达到一定含量后, 其电学性质主要由  $\text{ZnO}$  决定。

图 7 表明当  $x = 0.15 \sim 0.30$  时, 样品的载流子浓度比较高, 但是在  $0.26 \sim 0.33$  附近有一个突变式下降;  $x$  在  $0.60$  以上时, 无法进行测量, 因为其已经接近绝缘。  $x$  大于  $0.05$  时, 迁移率随  $\text{ZnO}$  的掺杂而下降, 但在  $x = 0.2$  附近时, 样品迁移率仍然与纯  $\text{CdO}$  的迁移率相近。从图 7 可以发现, 在相变点 ( $x = 0.28$ ) 附近,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  薄膜与  $\text{CdO}$  薄膜的电阻率相差较小, 同时具有较高的迁移率和载流子浓度。总体看来, 该掺杂比例处的薄膜仍然具有较好的电学性质<sup>[15]</sup>。

通过测量薄膜的电学性质, 可以解释吸收边在相变区的突变现象。在可见光区, 吸收边发生红移的现

象可归因于载流子浓度突变式下降, 这就是著名的 Burstein Moss (BM)效应<sup>[16-17]</sup>。随着载流子浓度的下降, 导带中最底层缺少自由电子, 使得简并半导体导带中的费米能级下降, 从而降低了能带宽度, 即红移。

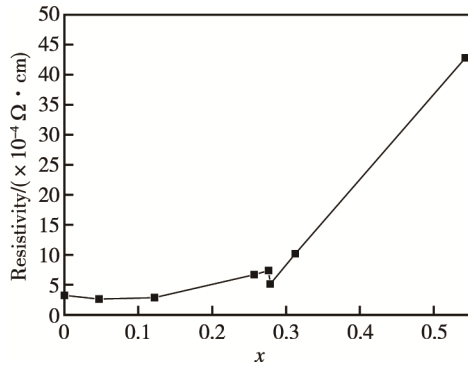


图 6 电阻率变化曲线

Fig.6 Resistivity variation curve

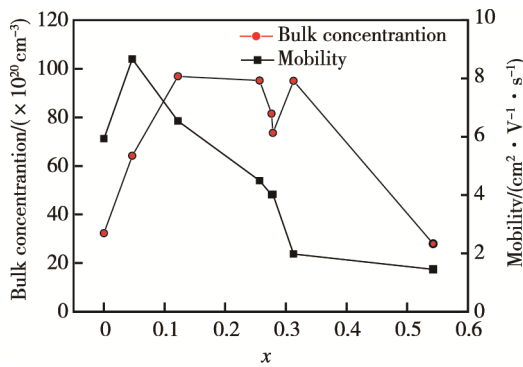


图 7 迁移率和载流子浓度变化曲线

Fig.7 Variation curve of mobility and carrier concentration

### 3 总结

1) CdO 薄膜随着 Zn 掺杂量的增加会发生相变, 相变临界点发生在  $x=0.25$  处, 薄膜会从盐岩相变为混合相, 之后逐渐过渡为 ZnO 主导的纤锌矿相。

2)  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  薄膜在  $x=0.25$  处具有最优秀的光电性能, 其在 400~1700 nm 范围内都有很高的透射率 (~85%), 较一般的 ITO 更宽。而且该掺杂比例的薄膜相比于纯 CdO 具有更高的吸收边, 而且电学性质基本不受影响 ( $r=6.69 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $n=7.92 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), 这些优秀的性能使得  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  薄膜在透明导电电极、太阳能电池领域等均有较大的发展前景。

#### 参考文献:

- [1] AKSOY S, CAGLAR Y, ILICAN S, et al. Effect of Heat Treatment on Physical Properties of CdO Films Deposited by Sol-Gel Method[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(12): 5191-5195.
- [2] MÜLLER J, RECH B, SPRINGER J, et al. TCO and Light Trapping in Silicon Thin Film Solar Cells[J].

- Solar Energy, 2004, 77(6): 917-930.
- [3] SELVAN J A A, DELAHOY A E, GUO S, et al. A New Light Trapping TCO for Ne-Si: H Solar Cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90(18): 3371-3376.
- [4] BENEKING C, RECH B, WIEDER S, et al. Recent Developments of Silicon Thin Film Solar Cells on Glass Substrates[J]. Thin Solid Films, 1999, 351: 241-246.
- [5] HARTNAGEL H L, DAWAR A L, JAIN A K, et al. Semiconducting Transparent Thin Films[M]. Bristol: Institute of Physics Publishing, 1995: 1-378.
- [6] 张品. 磁控溅射法沉积透明导电 CdO 薄膜的性能优化[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [7] ZHANG Pin. Performance Optimization of CdO Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.
- [7] CHOI Y S, LEE C G, CHO S M. Transparent Conducting  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$  Thin Films Prepared by the Sol-Gel Process[J]. Thin Solid Films, 1996, 289(1/2): 153-158.
- [8] YU K M, DETERT D M, CHEN G, et al. Defects and Properties of Cadmium Oxide Based Transparent Conductors[J]. Journal of Applied Physics, 2016, 119(18): 181501.
- [9] DETERT D M, LIM S H M, TOM K, et al. Crystal Structure and Properties of  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  Alloys Across the Full Composition Range[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(23): 232103.
- [10] ZHU Y Z, CHEN G D, YE H, et al. Electronic Structure and Phase Stability of MgO, ZnO, CdO and Related Ternary Alloys[J]. Physical Review B, 2008, 77(24): 209-245.
- [11] 唐鑫, 吕海峰, 马春雨, 等. Cd 掺杂纤锌矿 ZnO 电子结构的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2008, 57(2): 1066-1072.
- [11] TANG Xin, LYU Hai-feng, MA Chun-yu, et al. First-principles Study of Electronic Structure for Cd-doped Wurtzite ZnO[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 57(2): 1066-1072.
- [12] 陈猛, 孙超, 官骏, 等.  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)薄膜的光学特性研究[J]. 物理学报, 1999, 35(9): 934-938.
- [12] CHEN Meng, SUN Chao, GUAN Jun, et al.  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO) Optical Research[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(9): 934-938.
- [13] HAS L, WALUKIEWICZ W. Effect of Polarization Fields on Transport Properties in AlGaIn/GaN Heterostructure[J]. Phy Rev B, 1997, 56: 1520.
- [14] DETERT D M, TOM K B, BATTAGLIA C, et al. Fermi Level Stabilization and Band Edge Energies in  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  Alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(23): 233708.
- [15] 郑必举, 胡文. ZnO/CdO 复合薄膜的制备及其性能研究[J]. 功能材料, 2013, 44(7): 996-1000.
- [15] ZHENG Bi-ju, HU Wen. Synthesis and Characterization of ZnO/CdO Multilayer Thin Films[J]. Functional Materials, 2013, 44(7): 996-1000.
- [16] BURSTEIN E. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb[J]. Phys Rev, 1954, 93(3): 632-636.
- [17] MOSS T S. The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide[J]. Proceedings of the Physical Society Section B, 1954, 67(10): 775.