

# Cd 掺杂对 ZnO : In 薄膜光电性质的影响\*

孟祥丹<sup>1,2</sup>, 孔春阳<sup>1,2</sup>, 李万俊<sup>1,2,3</sup>, 秦国平<sup>1,2,3</sup>, 阮海波<sup>1,2,3</sup>, 赵永红<sup>1,2</sup>, 卞萍<sup>1,2</sup>

(1. 重庆师范大学 物理与工程学院, 光学工程重点实验室, 重庆 401331;

2. 重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 401331;

3. 重庆大学 物理学院, 重庆 401331)

**摘要:**采用射频磁控溅射技术在石英衬底上制备了不同 Cd 掺杂浓度的 ZnO : (In,Cd)薄膜,并研究了 Cd 掺杂浓度对薄膜光学和电学性质的影响。透射光谱测试发现,掺 Cd 对薄膜的透射率影响不大,都在 80% 以上,且随着 Cd 掺杂浓度的增加,薄膜的禁带宽度在 3.253~3.148 eV 范围内减小。霍尔测试表明,Cd 掺杂增强了薄膜的导电性,当 Cd 掺杂浓度为 0 at. %、2 at. % 和 4 at. % 时,薄膜的电阻率分别为  $(2.68 \times 10^{-1})$ 、 $(1.30 \times 10^{-1})$  和  $(6.83 \times 10^{-2}) \Omega \cdot \text{cm}$ 。结合理论计算和光致发光谱分析认为,Cd 掺入后 ZnO 的导带明显下移,这不仅导致 ZnO : (In,Cd)薄膜的带隙变窄,同时使施主杂质 ( $\text{Zn}_i$  和  $\text{In}_{\text{Zn}}$  等)的电离能减小,从而增强了薄膜的导电性能。

**关键词:**ZnO : (In,Cd)薄膜;光学性质;电学性质

**中图分类号:**O484

**文献标志码:**A

**文章编号:**1672-6693(2013)03-0107-04

自上世纪以来,透明导电薄膜因可应用于发光器件、太阳能电池、平板液晶显示器、光波导、传感器以及红外反射器等领域而广受关注。目前,透明导电薄膜主要有  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}_2\text{O}$  和 ZnO 基 3 大体系。ZnO 基透明导电薄膜开始于上个世纪 80 年代,与其它透明导电薄膜相比,ZnO 具有原材料丰富、价格低廉、无毒以及绿色环保,且制备 ZnO 薄膜所需要的沉积温度较低等优点,因此,被人们认为是最有希望替代 ITO 薄膜的材料<sup>[1-2]</sup>。在 ZnO 基透明导电薄膜体系中研究最广泛、最深入的是 Al 掺杂 ZnO 薄膜(AZO)<sup>[3-4]</sup>。In 掺杂 ZnO 薄膜(IZO)也是这个体系最早的研究对象之一,比如国内学者叶志镇等人早在 1987 年就开始研究 IZO 透明导电薄膜,随后有关 In 掺杂 ZnO 薄膜的研究相继出现<sup>[5-7]</sup>。近来,能带可调的透明导电薄膜也广受关注,如 Mg 掺杂 ZnO : IIIA<sup>[8-9]</sup> 可以增加 ZnO 的带隙和蓝端光的透过率。与此相反,Cd 掺杂 ZnO : IIIA 可以降低 ZnO 的带隙(CdO 的带隙为 2.3 eV)。同时,唐鑫等人<sup>[10]</sup>报道了 ZnO 掺 Cd 后禁带宽度变窄。再者,ZnO 薄膜存在大量的本征施主缺陷(如  $\text{Zn}_i$ 、 $\text{V}_\text{O}$  和  $\text{Zn}_\text{O}$  等)其天然为 n 型导电<sup>[11]</sup>,同时施主杂质(Al、Ga 和 In 等)掺杂 ZnO 时也会形成施主能级,因此,在 ZnO : IIIA 薄膜中掺杂 Cd 后可能获得禁带宽度可调的高电子浓度低电阻率的透明导电薄膜。目前,

关于 Cd 与 IIIA 族元素共掺 ZnO 透明导电薄膜的研究较少。为此,本文采用射频磁控溅射技术在石英衬底上制备不同 Cd 掺杂浓度的 ZnO : (In,Cd)薄膜,利用透射光谱、光致发光谱及霍尔测试等手段研究了不同 Cd 掺杂浓度对 ZnO : (In,Cd)薄膜光学和电学性质的影响。

## 1 试验

采用射频磁控溅射法在边长为 6.0 cm 的石英玻璃衬底上制备了纯 ZnO 薄膜、ZnO : Cd 薄膜(Cd 掺杂浓度为 3 at. %)和 ZnO : (In,Cd)薄膜,其中 ZnO : (In,Cd)薄膜将 In 的掺杂浓度固定为 1.0 at. %,Cd 掺杂浓度分别为 0 at. %(A)、2 at. %(B)、4 at. %(C) 和 6 at. %(D)。溅射陶瓷靶材由 ZnO (99.99%)、 $\text{In}_2\text{O}_3$  (99.99%) 和 CdO (99.99%) 经高温烧结而成。薄膜制备过程中,本底真空度为  $8.0 \times 10^{-4}$  Pa,溅射气体是纯度为 99.999% 的氩气,工作压强为 2.0 Pa,基片与靶材之间距离为 8.0 cm,溅射的功率和时间分别为 100 W 和 30 min。

利用日立 U-4100 双光束紫外可见分光光度计在 350~800 nm 的范围内测量了薄膜的透射光谱。采用 PI-PL-2355/2558+PIXIS-256E 型光致发光谱检测样品的室温光致发光谱,所用的激发光波长为 325 nm 的 He-Cd 激光器作为激发光源。用 Ecopia HMS-

\* 收稿日期:2012-12-26 修回日期:2013-03-01 网络出版时间:2013-05-20 18:04

资助项目:重庆市自然科学基金(No. CSTC2011BA4031)

作者简介:孟祥丹,女,硕士研究生,研究方向为宽禁带薄膜材料研究;E-mail:mengxiang\_dan@126.com;通讯作者:孔春阳,E-mail:kchy@163.com

网络出版地址: [http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20130520.1804.201303.107\\_021.html](http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20130520.1804.201303.107_021.html)

3000 型霍尔测试仪测试样品的电学性质,以铜-镓合金为测试电极材料,以确保各样品均有较好的欧姆接触。

## 2 结果与分析

### 2.1 光学性质

图 1 为不同掺杂比例的 A、B、C 和 D 样品透射率随波长变化的特征曲线。发现 Cd 的掺入对薄膜的透射率没有较大的影响,在整个可见光区,平均透射率均超过 80%。从图 1 插图可以看出,随着 Cd 掺杂浓度的增加,吸收边逐渐红移,其主要原因是 Cd 掺入 ZnO 薄膜中会使 ZnO 的禁带宽度变窄导致其吸收边红移。为了进一步研究薄膜的禁带宽度的变化关系,根据光跃迁理论公式  $(ah\nu)^2 = c(h\nu - E_g)^{[12]}$  ( $\alpha$  为光吸收系数,  $h\nu$  为光子能量,  $E_g$  为禁带宽度)估算了薄膜的光学禁带宽度,结果如图 2 所示。其中内插图给出了样品 A、B、C 和 D 的禁带宽度分别为 3.253、3.208、3.167 和 3.148 eV。表明在一定的掺杂范围内,可以通过掺 Cd 来减小 ZIO 薄膜的禁带宽度。

为了研究掺 Cd 后禁带变窄的机理,本文借助于第一性原理计算,从电子结构的角度分析了不同 Cd 含量对纤锌矿 ZnO 能带结构的影响,如图 3 所示。随着 Cd 的掺入 ZnO 的导带底和价带顶的位置同时向下移动,但是价带移动很小,导带下移更为明显,因此,认为掺 Cd 使 ZnO:In 薄膜禁带宽度变窄的主要原因是导带底向低能端移动引起导带下移所致。

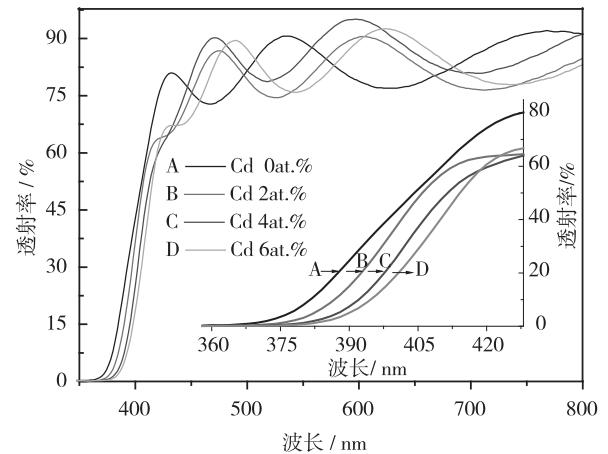


图 1 样品 A、B、C 和 D 的透射光谱

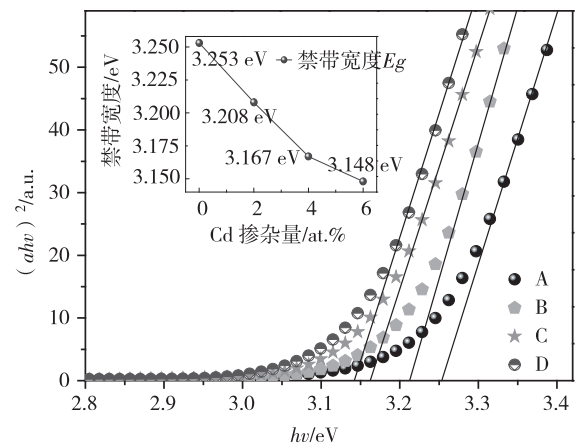
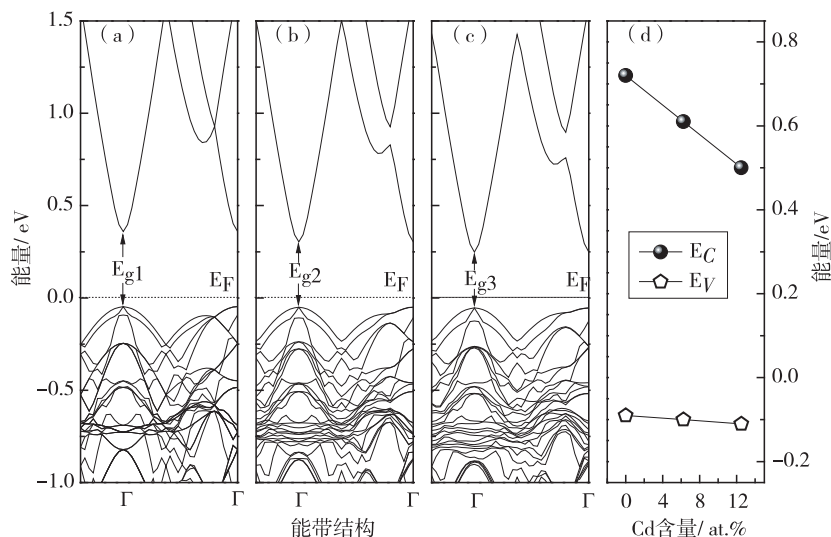


图 2 样品 A、B、C、D 的  $(ah\nu)^2$  和  $h\nu$  特性曲线及禁带宽度  $E_g$  值



注:计算采用了基于密度泛函理论结合平面波赝势方法的 Vasp 软件包,电子和电子之间的交换关联势采用:广义梯度近似(GGA)的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)的计算方案。平面波的截断能量为 400 eV,选择力和能量的收敛标准分别为 0.02 eV/Å 和每个原子  $10^{-5}$  eV,布里渊区的 k 空间网格点均为  $5 \times 5 \times 3$ 。计算中超原胞模型由 8 个 ZnO 单胞组成,每个单胞包含 2 个 Zn 原子和 2 个 O 原子,一共 32 个原子。计算的结果表明,随着 Cd 掺杂浓度的增加,决定禁带宽度的导带和价带同时下降,其中,导带下降尤为明显,最终导致禁带宽度变窄。

图 3 ZnO(a)、 $\text{Cd}_{0.0625}\text{Zn}_{0.9375}\text{O}$ (b)、 $\text{Cd}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ (c)的电子能带结构图和右侧导带( $E_c$ )和价带( $E_v$ )随掺杂量的变化图(d)

为了研究薄膜的核外电子能级跃迁以及杂质和缺陷相关的能级跃迁,对样品 A、B、C 和 D 进行了室温

光致发光测试,如图 4 所示。由图可知,所有样品均发现了较强的双峰紫光发射,其中位于右侧的紫光发射

峰源于导带中的电子与价带中的空穴形成的激子复合,即本征近带边发射(NBE)。随 Cd 掺杂浓度的增加,发现 NBE 峰逐渐红移(3.22 eV→3.20 eV→3.16 eV→3.10 eV),结合透射光谱和理论计算的能隙分析可知,正是由于 Cd 的掺入使导带向低能端移动而发生红移。另外,位于左侧的紫光发射峰都在 3.01 eV 附近,结合前面的理论计算掺 Cd 后价带的位置没有明显偏移;那么,从此峰较大的发射能量和稳定的发射峰位,推得这个紫光发射峰可能为某缺陷与价带之间的能级跃迁,如图 5 所示。早在 2001 年, Lin 等人<sup>[13]</sup>结合实验与理论计算给出了 ZnO 中各种本征点缺陷对应的缺陷态能级位置,其中 Zn 间隙( $Zn_i$ )离价带顶 2.90 eV。同时吴艳南等人<sup>[14]</sup>报道了峰位位于 2.96 eV 的室温光致发光谱并推断此峰为  $Zn_i$  缺陷到价带的能级跃迁,这与本实验中位于 3.01 eV 附近的紫光发射峰相近。实验所给出的此峰能量值略偏大,其原因可能是掺 Cd 价带向下偏移所致。因此,认为位于 3.01eV 处的紫光发射源于  $Zn_i$  缺陷到价带顶的能级跃迁。

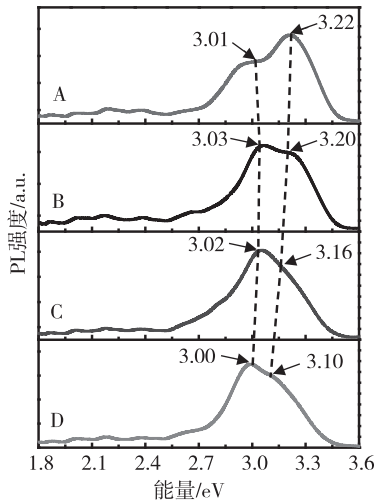


图 4 样品 A、B、C 和 D 的室温光致发光谱

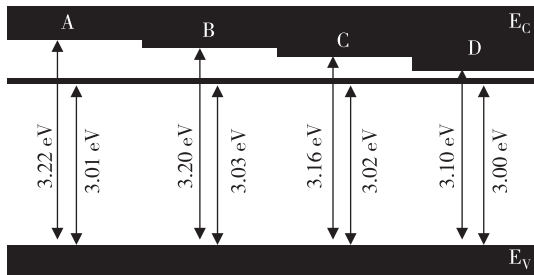


图 5 样品 A、B、C 和 D 的室温光致发光中两个紫光发射的可能跃迁图

2.2 电学性质

表 1 给出了样品 A、B、C 和 D 的电学性质。从表 1 可以看出,相比纯 ZnO 薄膜<sup>[15]</sup>, ZnO:In 薄膜的电子浓度明显增加,电阻率降低,表明掺入施主杂质 In 后能有效地提高薄膜的导电性能。对比样品 A、B、C

和 D 的电学性质,发现当 In 与等电子杂质 Cd 共掺后薄膜的电阻率降低,电子浓度也有增加的趋势,表明一定的 Cd 掺杂能提高 ZnO:In 薄膜的导电性能。虽然 Cd 为 2 价离子不提供电子,而且随着杂质浓度的增加,相应增加的杂质散射也会降低薄膜的导电性能,但是本文中实验结果却相反,电学性质随 Cd 掺杂浓度的增加逐渐增强,结合前面的光学性质分析认为薄膜的导电性能增强的原因可能有以下 3 点:1)天然的 ZnO 一般都为 n 型导电,其导电的主要来源是浅施主间隙杂质  $Zn_i$ <sup>[11]</sup>。CdO 同 ZnO 一样也属于间隙型导电机制<sup>[16]</sup>,有少部分的 Cd 原子易处于间隙位成为施主杂质。因此,施主杂质  $Cd_i$  在 ZnO 薄膜中能有效地提供电子从而增强薄膜的导电能力;2)前面光学性质分析表明随 Cd 浓度的增加 ZnO:(In,Cd)薄膜的导带下移,同时光致发光谱中施主杂质  $Zn_i$  的能级到价带顶的能量间隔(3.01 eV 附近)几乎没有变化,而两个紫光发射峰的能量间隔逐渐变小(如图 5 所示),即相当于施主  $Zn_i$  的能级随 Cd 浓度的增加变浅,减小了施主  $Zn_i$  的电离能,使其更容易发生电离,从而提高 ZnO:(In,Cd)薄膜的导电性能;3)根据 2)情况分析,除了施主杂质  $Zn_i$  外,薄膜中其它的施主杂质(如  $In_{Zn}$ 、 $Cd_i$  以及较深能级的  $V_o$ )的能级都将变浅,因此也有利于提高薄膜的导电性能。另外,根据离子半径大小排序  $Cd^{2+}(97\text{ pm}) > In^{3+}(81\text{ pm}) > Zn^{2+}(74\text{ pm})$  及较小的 Cd 掺杂浓度,推得在薄膜中很难形成间隙位  $Cd_i$  缺陷,而主要以替位式缺陷  $Cd_{Zn}$  存在,所以薄膜中的浅施主缺陷主要以  $Zn_i$  和  $In_{Zn}$  两种形式存在。综上所述,ZnO:(In,Cd)薄膜的电学性质随 Cd 掺杂浓度的增加逐渐提高,其主要原因是掺 Cd 后导带下移减小了施主杂质(主要是  $Zn_i$  和  $In_{Zn}$ )的电离能,使施主缺陷更容易发生电离所致。

表 1 纯 ZnO 薄膜及样品 A、B、C 和 D 的电学性质

样品编号	Cd 掺杂量/ at. %	导电类型	电阻率 $\rho$ / ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	电子浓度/ $\text{cm}^{-3}$
文献 <sup>[15]</sup>	纯 ZnO	n	$4.73 \times 10^{-1}$	$6.62 \times 10^{18}$
A	0	n	$2.68 \times 10^{-1}$	$2.29 \times 10^{19}$
B	2	n	$1.30 \times 10^{-1}$	$2.30 \times 10^{19}$
C	4	n	$6.83 \times 10^{-2}$	$2.76 \times 10^{19}$
D	6	n	$7.04 \times 10^{-2}$	$4.37 \times 10^{19}$

3 总结

本文采用射频磁控溅射技术在石英衬底上制备了不同 Cd 掺杂浓度的 ZnO:(In,Cd)薄膜,借助透射光谱、室温光致发光谱以及霍尔测试等手段,研究了 Cd 掺杂对薄膜的光学和电学性质的影响。结果表明:薄膜的透射率均超过了 80%,而随着 Cd 掺杂浓度的增加薄膜的禁带宽度变窄,电学性质增强,结合理论计算和光致发光谱分析发现 Cd 掺入后 ZnO 的导带明显下移,同时施主杂质( $Zn_i$  和  $In_{Zn}$  等)的电离能减小,这正是

引起薄膜的带隙变窄和导电性能增强的主要原因。

#### 参考文献:

- [1] Webb J B, Williams D F, Buchanan M, et al. Transparent and highly conductive films of ZnO prepared by RF reactive magnetron sputtering[J]. *J Appl Phys*, 1981, 39(8): 640-642.
- [2] Tominaga K, Umezumi N, Morri I, et al. Transparent conductive ZnO film preparation by alternating sputtering of ZnO:Al and Zn or Al targets[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 334(1/2): 35-39.
- [3] Chen T L, Ghosh D S, Krautz D, et al. Highly stable Al-doped ZnO transparent conductors using an oxidized ultrathin metal capping layer at its percolation thickness[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 99(9): 093302-093304.
- [4] Roczen M, Lee K, Wimmer M, et al. Improved electrical transport in Al-doped zinc oxide by thermal treatment[J]. *J Appl Phys*, 2010, 107(1): 013708-013715.
- [5] Zhou X H, Hu Q H, Fu Y. First-principles LDA+*U* studies of the In-doped ZnO transparent conductive oxide[J]. *J Appl Phys*, 2008, 104(6): 063703-063708.
- [6] 秦国平, 孔春阳, 阮海波, 等. 退火对 N-In 共掺杂 p 型 ZnO 薄膜结构和光电性质的影响[J]. *重庆师范大学学报: 自然科学版*, 2008, 25(1): 64-66.  
Qin G P, Kong C Y, Ruan H B, et al. Effects of annealing on the microstructure, electrical and optical properties of N-In codoped p-Type ZnO films[J]. *Journal of Chongqing Normal University: Natural Science*, 2008, 25(1): 64-66.
- [7] Peng L P, Fang L, Yang X F, et al. Characteristics of ZnO: In thin films prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Physica E*, 2009, 41(10): 1819-1823.
- [8] Tu Y, Tolner H, et al. Plasma discharge efficiency increase by using a small bandgap protective layer material—first-principles study for  $Mg_{1-x}Zn_xO$ [J]. *J Appl Phys*, 2011, 109(9): 093307-093314.
- [9] Fleischer K, Arca E, Smith C, et al. Aluminium doped  $Zn_{1-x}Mg_xO$ -A transparent conducting oxide with tunable optical and electrical properties[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(12): 121918-121921.
- [10] 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): 1066-1071.  
Tang X, Lv H F, Ma C Y, et al. First-principles study of electronic structure for Cd-doped wurtzite ZnO[J]. *Acta Phys. Sin*, 2008, 57(2): 1066-1071.
- [11] Anderson J, Chris G V. Native point defects in ZnO[J]. *Phys. Rev. B*, 2007, 76(16): 165202-16522.
- [12] Lin S S, Huang J L. Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnO films by r. f. magnetron sputtering[J]. *Surf Coat Technol*, 2004, 185(2/3): 222-227.
- [13] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(7): 943-945.
- [14] 吴艳南, 徐明, 吴定才, 等. Co, Sn 共掺 ZnO 薄膜结构与光致发光的研究[J]. *物理学报*, 2011, 60(7): 077505-077510.  
Wu Y N, Xu M, Wu D C, et al. Effects of Co and/or Sn doping on crystal structures and optical properties of ZnO thin films[J]. *Acta Phys Sin*, 2011, 60(7): 077505-077510.
- [15] Li W J, Kong C Y, Ruan H B, et al. Electrical properties and Raman scattering investigation of Ag doped ZnO thin films[J]. *Solid State Communications*, 2012, 152(1): 147-150.
- [16] 沈瑜生, 尚文, 刘杏芹. ZnO-CdO 二元体系的导电机制和气敏效应[J]. *云南大学学报*, 1997, 19(1): 88-92.  
Shen Y S, Shang W, Liu X Q. The Conductivity mechanism and sensitivity of ZnO-CdO binary system[J]. *Journal of Yunnan University*, 1997, 19(1): 88-92.

## Effects of Cd Doping on Optical and Electrical Properties of ZnO : In Films

MENG Xiang-dan<sup>1,2</sup>, KONG Chun-yang<sup>1,2</sup>, LI Wan-jun<sup>1,2,3</sup>, QIN Guo-ping<sup>1,2,3</sup>,  
RUAN Hai-bo<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Yong-hong<sup>1,2</sup>, BIAN Ping<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Optical Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331; 2. Key Laboratory of

Optoelectronic Functional Materials, Chongqing 401331; 3. College of Physics, Chongqing University, Chongqing 401331, China)

**Abstract:** ZnO : (In, Cd) thin films with various Cd doping content have been fabricated using radio-frequency magnetron sputtering technique on quartz substrates. The transmission spectrum measurements indicate that all of the films' optical transmittances are over 80% and not changing much each other. Moreover, the optical band gap of ZnO : (In, Cd) films decrease from 3.253 to 3.148 eV with increasing the Cd doping content. Hall measurements suggest that the conductivity of ZnO : (In, Cd) thin films improves by the Cd doping, the resistivity of thin films with Cd doping content 0 at.%, 2 at.% and 4 at.% corresponds to  $2.68 \times 10^{-1}$ 、 $1.30 \times 10^{-1}$  and  $6.83 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ , respectively. The theoretical calculation and photoluminescence spectra analysis indicate that the energy reduction of conduction band minimum (CBM) of ZnO by the Cd doping, which is the main reason of the optical band gap narrow of ZnO : (In, Cd) thin films and improves the conductivity of ZnO : (In, Cd) thin films by decreasing donor (Zn and In<sub>Zn</sub>) ionization energy.

**Key words:** ZnO : (In, Cd) film; optical properties; electrical properties

(责任编辑 欧红叶)