

文章编号: 1007-2780(2009)04-0522-06

掺杂氧化锌薄膜的最新进展

刘 波, 赵小如*, 冯嫄嫄, 刘 凯, 赵 亮

(西北工业大学 理学院 应用物理系, 陕西 西安 710072, E-mail: lbspinach@126.com)

摘 要: 掺杂氧化锌(ZnO)薄膜是一种新型的透明导电氧化物(TCO)材料, 因有替代氧化铟锡(ITO)的潜能而成为当今 TCO 材料中的研究热点, 其优异的光学和电学性能使其在平板显示器、太阳能电池等光电器件中具有光明的应用前景。文章对 ZnO 基半导体材料的结构和性能进行了介绍, 综述了近年来以 ZnO 薄膜为基体的 n 型和 p 型掺杂的研究进展, 并在此基础上对未来的发展方向进行了展望。

关 键 词: 氧化锌; 透明导电; 电阻率; 透过率

中图分类号: TN304.2⁺1 **文献标识码:** A

1 引 言

ZnO 是一种宽禁带的 n 型半导体材料, 具有六角纤锌矿结构。每个 Zn 原子和最近邻的 4 个 O 原子构成一个四面体结构, 同样, 每个 O 原子和最近邻的 4 个 Zn 原子也构成一个四面体结构。ZnO 晶体中每一个 Zn 原子都位于 4 个相邻的 O 原子所形成的四面体间隙中, 但是只占据其中半数的 O 四面体间隙, O 原子的排列情况与 Zn 原子相同。这种结构比较开放, 半径较小的组成原子容易变成间隙原子, 所以只要有比 Zn 离子半径小的离子, 就容易成为替位原子而占据 Zn 原子的位置, 也容易成为间隙原子而存在, 这为 ZnO 的替位掺杂提供了结构基础。ZnO 的掺杂分为 n 型掺杂和 p 型掺杂。在 n 型掺杂中, 研究最多的是 ZnO:Al³⁺ (ZAO), 国内外对此有很多报道^[1-5]。未掺杂的 ZnO 薄膜的电阻率约为 $3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 而 Al 掺杂后电阻率可下降至 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级, 说明 Al 的掺杂有效地提高了 ZnO 薄膜的电导率。同时, ZAO 薄膜在可见光区的透过率一般也超过了 80%^[6,7]。在 p 型掺杂中, N 掺杂的研究报道最多^[8-11], 所制备的 p 型 ZnO 薄膜, 载流子浓度达到 10^{17} cm^{-3} , 迁移率达到 $10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 在可见光范围内的平均透过率超

过 80%。近几年来, 研究人员在以前的工作基础上又进行了一些新的尝试, 如: D. R. Shau^[12] 通过在 ZAO 薄膜的表面镀银以提高薄膜的电导率; I. S. Kim^[13] 研究了 Ag-ZnO, 发现薄膜在某个温度时导电类型可以由 p 型转化为 n 型等。本文综述了近年来以 ZnO 薄膜为基体的 n 型和 p 型掺杂的研究进展, 并在此基础上对未来的发展方向进行了展望。

2 ZnO 的 n 型掺杂

本征状态下的 ZnO 是不导电的, 或者说导电能力很弱; 然而在加入 Al³⁺ 以后, ZnO 的导电能力得到了明显的增强。因为 Al³⁺ 实施替位掺杂后, 多出了 1 个价电子, 这个多出的价电子提供了载流子的来源, 使导电能力增强, 其导电的类型为 n 型。由于 ZnO 属于宽禁带半导体材料, 禁带宽度为 3.37 eV, 大于可见光光子能量, 在可见光的照射下, 不会引起本征激发, 所以对可见光而言, ZnO 是透明的。ZAO 以其原料丰富、性能优越、无毒等优点而成为最有可能取代 ITO(In₂O₃:Sn)的透明导电材料, 可应用于平板显示器、太阳能电池、电磁屏蔽、热阻挡层等诸多领域^[14]。从 20 世纪 70 年代末开始, 人们对 ZAO 薄膜的研究兴趣日益浓厚, 研究的重点集中于其制备方法

收稿日期: 2009-02-21; 修订日期: 2009-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50872112)

* 通讯联系人: E-mail: xrzhao@nwpu.edu.cn

其透明导电的微观机理上。化学气相沉积、射频磁控溅射、反应磁控溅射、蒸发镀膜、脉冲激光沉积以及溶胶凝胶法等薄膜制备方法都可用于制备 ZnO 基透明导电薄膜。

Shukla 采用脉冲激光沉积法在普通玻璃衬底上沉积 ZAO 薄膜,得到了电导率高、透明性好的 ZAO 薄膜。通过对霍尔系数的测量,发现得到的薄膜的导电类型为 n 型。Shukla 研究了 Al 掺杂浓度与载流子浓度、迁移率和电阻率的关系。实验结果表明:随着 Al^{3+} 离子浓度的增加,载流子浓度呈现出先增后减的趋势,在 Al^{3+} 掺杂浓度为 2% 时,载流子浓度达到最大,为 $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,随后逐渐降低,而迁移率则随 Al^{3+} 离子浓度的增加而一直降低。未掺杂的 ZnO 的电阻率为 $3 \times 10^{-2} \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$, Al^{3+} 掺杂浓度为 2% 的 ZnO 的电阻率为 $6 \times 10^{-4} \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ 。Shukla 对实验结果的解释为:随着 Al^{3+} 浓度的提高,施主电子增多,所以载流子浓度有所增加;但是过多的 Al^{3+} 掺杂会带来原子缺陷,晶格紊乱,引起声子散射和电离杂质散射,进而导致载流子浓度和迁移率降低。S. W. Xue^[15] 等人采用溶胶凝胶法制备了 ZAO 薄膜,电阻率最低可达 $3.7 \times 10^{-4} \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$,在可见光区的透过率达到 90% 以上。S. W. Xue 研究了掺杂量和后退火温度对薄膜光电性能的影响,结果表明:随着掺杂量的加大,薄膜的电阻率迅速下降,在掺杂量为 1% 时达到最小;随着掺杂量的继续增大,Zn 原子和 Al 原子之间的应力也变大,晶格畸变严重,所以电阻率又有所回升。退火处理工艺对薄膜的各方面性能都有所影响,一般认为:在低温退火过程中,薄膜中的间隙原子会获得一定能量,与薄膜内存在的空位产生复合,或扩散进入晶格位置,或迁移到薄膜表面,从而使薄膜内以间隙原子为主的点缺陷减少,位错和层错密度也随之降低,薄膜的 c 轴取向性得到明显增强;在高温处理下,ZnO 晶体发生再结晶,薄膜中较大的晶粒通过合并周围的小晶粒而异常长大,晶体中的缺陷增多,说明温度过高并不利于薄膜的生长。

Xin Chen^[16] 等采用脉冲激光沉积法制备的 ZAO 薄膜的最低电阻率为 $4.7 \times 10^{-4} \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$,在可见光区的透过率达到 90% 以上。Xin Chen 等研究了衬底温度和后退火温度对薄膜的光电性能的影响。根据薄膜电导率的计算公式,ZAO 薄膜的电导率正比于载流子浓度和迁移率的乘积,即

$$\sigma_e = n_e e \mu_e \tag{1}$$

式中 n_e 为载流子浓度, μ_e 为电子迁移率。故对 ZAO 薄膜电学性能的分析主要考虑载流子浓度、霍尔迁移率及电阻率等参数。此前的实验大多通过调节施主离子的掺杂浓度和后处理温度等来改变薄膜的载流子浓度、迁移率及禁带宽度等参数;而现在,将 Al^{3+} 与其它元素共掺以及在其它薄膜表面沉积 ZAO 薄膜成为新的研究趋势。D. R. Shau 采用电子束蒸发法,在玻璃表面镀上一层 Ag 后,再在 Ag 的表面沉积 ZAO 薄膜,即 Ag/ZAO,所得到的结果表明:对于在 Ag 表面沉积的 ZAO 薄膜,不同的 Ag 薄膜厚度及不同的 ZAO 薄膜厚度对复合薄膜的光电性质有较大的影响。当 Ag 层的厚度为 11 nm 时,透过率最低,只有 66%,此时 Ag 层就如同一个反射镜,对光有较强的反射,导致光透过率下降。对于电学性质而言,Ag 层就像是一个导电层一样,增强了导电性,所以 Ag/ZAO 的电阻率要小于 ZAO。

Wei lin^[17] 采用射频磁控溅射方法在普通玻璃衬底上沉积 Gd 掺杂的 ZAO 薄膜和未掺杂的 ZAO 薄膜,所制备的薄膜样品在可见光范围内的透过率都达到 87% 以上,电阻率为 $8.4 \times 10^{-3} \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$,禁带宽度与 ZnO 的 3.37 eV 相比也有一定幅度的增加。他们发现了 Gd:ZAO 和纯 ZAO 的一个不同现象:Gd:ZAO 对退火温度相当敏感,将 Gd:ZAO 和纯 ZAO 在 20~300 °C 下进行退火,最低的电阻率出现在 150 °C,如图 1 所示。

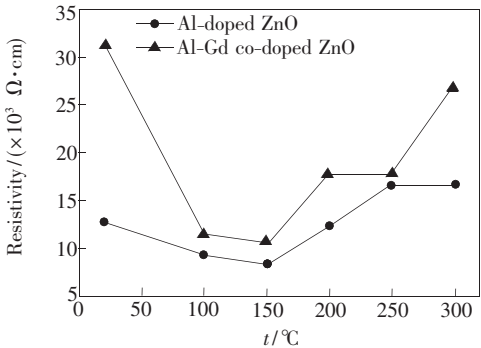


图 1 Gd 掺杂和未掺杂 ZAO 薄膜在 20,100,150,250,300 °C 退火时的电阻率。

Fig. 1 Resistivity of Gd doped and undoped ZAO films annealed at 20,100,150,250 °C, and 300 °C.

其原因是随着退火温度的升高,原子得到能量迅速迁移至平衡位置,减少了晶格的应力和氧

缺陷,得到更好的晶体结构,减弱了晶界散射,从而增加了截流子浓度;但是,随着退火温度的进一步升高,晶粒继续长大,破坏了晶体的择优生长,在晶界附近带来了更多的缺陷,所以电阻率有所回升。掺入 Gd 后,薄膜的能量提高,更容易较快地达到平衡和偏离平衡,所以对退火温度更加敏感。在可见光区,Gd:ZAO 的透过率达到 92%,大于 ZAO 的 87%,说明 Gd 的掺入提高了薄膜的光学性质,如图 2 所示。Wei lin 分析认为:Gd 的掺入提高了载流子的浓度,降低了自由载流子的吸收,Gd 掺入后,吸收有微小的增加,这和禁带中的 Gd 缺陷状态下导致的随机量子吸收有关,与 ZAO 相比,Gd:ZAO 的吸收边向长波方向略有移动。光学吸收系数一般可由式(2)给出:

$$\frac{T}{1-R} = \exp(-\alpha t)$$

(2)

T 是光学透过率,R 是光反射系数, α 是吸收系数,t 是薄膜的厚度。对直接带隙半导体材料,禁带宽度可由吸收系数、光子能量给出:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2}$$

(3)

C 是一个和电子的霍尔迁移率有关的常数, $h\nu$ 是光子能量。纯 ZnO 薄膜的禁带宽度是 3.37 eV,而 ZAO 的禁带宽度是 3.58 eV,产生了所谓的“蓝移”。Gd:ZAO 的禁带宽度是 3.45 eV,比纯 ZnO 的要大,比 ZAO 的要小,这和 Shinde 和 Han 的报道相类似^[18]。

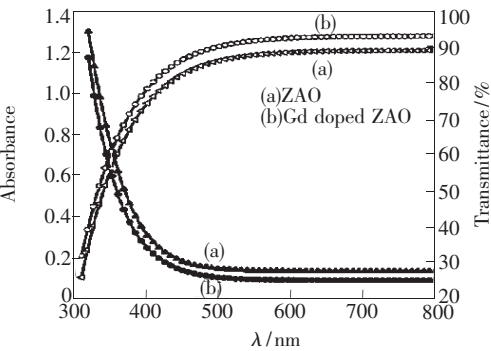


图 2 Gd 掺杂和未掺杂 ZAO 薄膜的吸收和透过率随波长的变化关系

Fig. 2 Variation of absorption and transmittance with wavelength of Gd doped and undoped ZAO films

M. Jiang^[19]使用射频磁控溅射法在普通玻璃衬底上沉积了 Ti:ZAO(ZATO)和 ZAO。通过测量发现,ZATO 和 ZAO 的电阻率分别达到了 $7.96 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $8.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,在可见光

区范围内的透过率分别达到了 75%和 90%,表明 Ti 的掺入提高了薄膜的电导率,但同时也降低了薄膜的透过率。M. Jiang 将 ZATO 和 ZAO 在相同的退火条件下退火,得到的 ZATO 的电阻率要小于 ZAO。他认为:掺入 Ti 后,在较高的温度下,Ti⁴⁺扩散至 ZnO 层,相对于 Al³⁺来说,增加了更多的电子,也就增加了载流子的浓度,导致电阻率降低;而透过率的降低则是与 ZATO 的吸收增大和禁带上的 Ti 缺陷导致的光子能量吸收有关。ZATO 的禁带宽度增加到了 3.53 eV,比纯 ZnO (3.37 eV)要高出 0.16 eV,比 ZAO(3.46 eV)要高 0.07 eV,这和 Kim^[20]所报道的 Co:ZnO 掺杂后禁带宽度减小是对立的,也和 Wei lin 报道的 Gd:ZAO 有些出入。Kim 认为,随着 Co²⁺掺杂量的增大,E_g 红移,主要是因为 Co²⁺替代 Zn²⁺而产生的禁带电子和自身电子之间存在 sp-d 交换作用,s-d 和 p-d 交换作用分别引起导带和平衡位置的积极和消极的位置校正,导致禁带宽度变窄。

3 ZnO 的 p 型掺杂

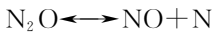
ZnO 的 n 型掺杂已经有非常多的研究,技术成熟且容易实现;但 ZnO 的 p 型掺杂却一直进展缓慢。其原因主要如下:首先,ZnO 是一种 n 型半导体,要实行 p 型转换必须进行受主掺杂,然而 ZnO 中存在较多的本征施主缺陷,自补偿了受主掺杂;其次,p 型掺杂使得 Madelung 能升高,造成了 p 型掺杂的困难。

理论计算发现,N 是一种比较理想的 p 型掺杂元素,但直接进行 N 掺杂制备 p 型 ZnO 很困难,因为在掺入受主杂质 N 以后,N 原子孤立于 ZnO 四面体之外,在 N 的周围产生 Zn 填隙(Zn_i),Zn_i 是施主型缺陷,它与受主杂质之间形成自补偿,所以很难形成 p 型掺杂。Sato^[21]等人曾以 N 为掺杂源进行 ZnO 材料的 p 型掺杂,但结果并不理想。分析认为:首先,当以 N 为掺杂源时,N—N 键键能很强,在通常的生长条件下不易断开,造成 N 在 ZnO 中的固溶度很低;其次,掺入 N 后,只有当 N 原子取代 ZnO 晶格中 O 的位置后才能成为受主,如果在替位掺杂时,O 是被 N₂ 分子所替代,那么与 N₂ 分子最邻近的 Zn 的 2 个价电子将占据替代 O 位 N₂ 分子的反键态,N₂ 分子的作用相当于一个浅双重施主,并且该施主缺陷很容易形成而对 N 受主有很强的补偿作用。

因此,要想通过掺 N 的方式得到理想的 p 型 ZnO 材料,就必须提高 N 在 ZnO 材料中的掺杂浓度。

A. Kamata^[22]等人曾经利用 NH₃ 作为 N 源来对 ZnO 薄膜材料进行 P 型掺杂,N 和 H 以 1:1 结合成牢固的 N—H 键进入 ZnO 材料,抑制了补偿效应而增加了 N 的掺杂浓度。施主-受主共掺杂以提高 N 原子的掺杂浓度也是现在科研人员尝试的一个方法,采用共掺技术实现 p 型 ZnO 的研究主要有 N-Ga 共掺、N-Ag 共掺和 N-In 共掺等。理论分析显示,在各种共掺方法中,N-Al 共掺可能是一种更好的实现 p 型 ZnO 的途径。Yamamoto^[23]也指出,采用 N 和 Ga、Al、In 共同掺入 ZnO 的方法能促进 N 的大量掺入,可以制备出载流子浓度高而且性能稳定的 p 型 ZnO。

Zheng^[24]采用直流磁控溅射制备了 N 掺杂和 Al、N 共掺的薄膜样品,最低电阻率为 54.8 Ω·cm,载流子浓度达到 1.32×10¹⁸ cm⁻³,比单独 N 掺杂的 p 型 ZnO 要高出 10⁴ 倍。Zhang 认为,p 型 ZnO 有比较高的载流子浓度是因为 NO 掺杂,在掺杂过程中发生如下的反应:



因为这是一个可逆反应,NO 的浓度始终比较低。但是,当 Al-N 共掺的时候会形成 AlN 沉淀,破坏了可逆反应,导致 NO 的浓度逐渐升高,由此获得了 p 型 ZnO 较高的载流子浓度;然而,杂质 AlN 的存在对载流子的迁移有一定的影响,导致迁移率较低。

I. S. Kim 采用电子束蒸发法制备了 Ag-ZnO,纯 ZnO 是 n 型半导体,在掺入 Ag 以后,通过霍尔效应仪的测量发现,Ag:ZnO 是 p 型半导体,具有较高的载流子浓度和较低的迁移率。将薄膜放在 350 ℃退火,发现载流子浓度和迁移率都有微小的增加,表明 Ag 原子的蒸发作用调节了间隙位置,使受主替代了施主。值得一提的是,在 350 ℃时,Ag 实际上是两性掺杂,即既是施主掺杂又是受主掺杂,究竟是哪种掺杂取决于所占据的位置。Ag 原子在间隙位置,它们可能被当作施主杂质,间隙位置的 Ag 原子的载流子的补偿导致 ZnO:Ag 是 n 型半导体;然而事实上,通过霍尔效应仪的测量发现,Ag 原子是作为受主占据替代位置。所以可以这样认为,大量的 Ag 原子起一个调节替代位置的作用。迁移率的增加表明,通过后退火处理,载流子的散射机制发挥了作用。

当温度超过 350 ℃时,由于 Ag 充当了施主杂质,所以失去了 p 型导电,表明有一个比较狭窄的温度段 Ag:ZnO 是 p 型导电。在 350 ℃时,薄膜有较好的电学性能,电阻率、霍尔迁移率、载流子浓度分别为 7.25×10⁻² Ω·cm,5.09×10¹⁹ cm⁻³,1.69 cm²/V·s。

Wang Bin^[25]采用 EUSP 法在石英玻璃上沉积 N,Ag:ZnO 薄膜。XRD 表明薄膜呈 002 方向择优生长,通过对霍尔系数的测量,发现 N-Ag 共掺的薄膜样品为 p 型导电,得到的载流子浓度为 1.46×10¹⁵ cm⁻³,霍尔迁移率为 76.1 cm²/V·s。对于双受主掺杂的导电机制是存有争议的。A. Krtschil 制备了 Li:N:ZnO 薄膜,他认为 Li:N:ZnO 的 p 型导电是由 Li、N 共同作为受主杂质而形成。然而,X. Y. Duan 认为 Li、N 共同作为受主不可能形成,p 型导电主要是因为 Li 作为受主杂质。但他们的结论都无法解释为什么双受主掺杂提高了 Li:N:ZnO 的 p 型导电能力。M. Y. Duan 在第一性原理的基础上经过计算表明,Cu-N 共掺更易形成 ZnO 的 p 型导电。同时,2p 状态的 N 原子不仅在化合价顶部产生空隙,而且和 3d 状态的 Cu 在费米能量上杂交。这种杂交降低了 Cu 受主杂质和 N 受主杂质之间的排斥作用,相比于单独的 N 掺杂,双掺杂会更加有利。Ag 和 Cu 有相同的化合价,而且有较低的 d 原子轨道能量。Ag(4d)更易和 N(2p)进行杂交,p 和 d 的相互作用导致杂质浓度的增加和系统的稳定性。相比于 N:ZnO,Ag-N 共掺提高了载流子的浓度,而且提高了晶体结构的取向性^[26]。光学方面,通过 Ag:ZnO 与 N, Ag:ZnO 透过率的对比,

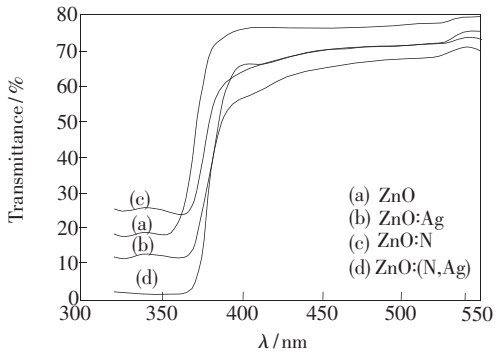


图 3 不同元素掺杂的 ZnO 薄膜的透射光谱。(a) ZnO; (b) ZnO:Ag; (c) ZnO:N; (d) ZnO:(N-Ag)。

Fig. 3 Transmittance spectra of different element doped ZnO films. (a) ZnO; (b) ZnO:Ag; (c) ZnO:N; (d) ZnO:(N-Ag).

如图 3 所示,发现 N, Ag: ZnO 的透过率要高于 Ag-ZnO 薄膜。主要是因为 Ag^+ 降低了晶体结构的取向性,增加了光子散射,而 N, Ag: ZnO 样品的晶体结构更好。

4 结 论

ZnO 材料以其优异的光电性能而成为现在的研究热点。以 ZnO 为基体的掺杂半导体材料被广泛地应用于太阳能电池、平板显示、电磁屏蔽等方面。对于 n 型 ZnO,人们研究得比较深入,但是对其导电和透明机理目前还存在争议,目前

已能够实现实时、浓度可控的 n 型高质量 ZnO 薄膜材料的生长;对于 p 型 ZnO,由于 ZnO 材料中施主缺陷和施主杂质的自补偿效应,受主杂质在 ZnO 材料中的能级位置较深且受主元素原子在 ZnO 材料中的固溶度较低,限制了 p 型 ZnO 薄膜材料的制备。国内外近年来对 ZnO 材料 p 型掺杂的研究成果表明:通过选择合适的受主杂质以降低其在 ZnO 能带中的能级位置,增加受主杂质元素原子在 ZnO 材料中的固溶度及抑制施主缺陷和施主缺陷带来的自补偿效应,将是未来解决 ZnO 薄膜材料 P 型掺杂的有效途径。

参 考 文 献:

- [1] Fang G J J, Li D J, Yao B L. Influence of post-deposition annealing on the properties of transparent conductive nanocrystalline ZAO thin films prepared by RF magnetron sputtering with highly conductive ceramic target [J]. *The Solid Films*, 2002, 418(2): 156-162.
- [2] Pei Z L, Sun C, Tan M H, *et al.* Study on ZnO: Al(ZAO) films by DC reaction sputtering[J]. *Progress In Natural Science*, 2001, 11(6): 439-446.
- [3] Chen M, Wang X, Pei Z L, *et al.* Dependence of structural, electrical and optical properties of ZnO: Al films on substrate temperature[J]. *J. Materials Research*, 2001, 16(4): 2118-2123.
- [4] Ollinger M, Craciun V, Nagore S, *et al.* Effect of oxygen pressure during ZnO: Al coating of ZnS: Ag phosphor on cathodoluminescent degradation lifetime [J]. *Advanced Optical Processing of Materials*, 2003, 780(6): 149-154.
- [5] Herrmann D, Oertel M, Menner R, *et al.* Analysis of relevant parameters for ZnO: Al film deposition based data from reactive and non-reactive DC magnetron sputtering [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 174(3): 229-234.
- [6] Musat V, Teixeira B, Fortunato E, *et al.* Effect of post-heat treatment on the electrical and optical properties of ZnO: Al thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 502: 219-222.
- [7] Shukla R K, Srivastava Anchal, Srivastava Atul, *et al.* Growth of transparent conducting nanocrystalline Al doped ZnO thin films by pulsed laser deposition [J]. *J. Crystal Growth*, 2006, 294: 427-431.
- [8] Ashrafi Abma, Suemune I, Kumano H, *et al.* Nitrogen-doped p-type ZnO prepared with H_2O vapor-assisted metalorganic molecular-beam epitaxy [J]. *Japan. J. Appl. Phys.*, 2002, 41: 1281-1284.
- [9] Tamura K, Makino T, Tsukazaki A, *et al.* Donor-acceptor pair luminescence in nitrogen-doped ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO_4 (0001) substrates [J]. *Solid State Communications*, 2003, 127: 265-269.
- [10] Matsue H, Saeki H, Tabata H, *et al.* Influence of codoping with Ga on the electrical and properties of N-doped ZnO films [J]. *J. The Electrochemical Society*, 2003, 150: 508-512.
- [11] Wang J Z, Du G T, Zhao B J, *et al.* Epitaxial growth of NH_3 -doped thin films on $\langle 02(2)\text{over-bar}4 \rangle$ oriented sapphire substrates [J]. *J. Crystal Growth*, 2003, 255: 293-297.
- [12] Sahu D R, Lin Shin-Yuan, Huang JOW-Lay. Study on the electrical and optical properties of Ag/Al-doped ZnO coatings deposited by electron beam evaporation [J]. *Appl. Surface Science*, 2007, 253: 4886-4890.
- [13] Kim In Soo, Jeong Eun-Kyung, Kim Do yun, *et al.* Investigation of p-type behavior in Ag-doped ZnO thin films by E-beam evaporation [J]. *Appl. Surface Science*, 2009, 255(7): 4011-4014.
- [14] 张化福, 袁玉珍, 刘云燕. 柔性透明导电薄膜 ZAO. [J]. *液晶与显示*, 2008, 23(4): 489-493.
- [15] Xue S W, Zu X T, Zheng X G, *et al.* Effect of annealing and dopant concentration on the optical characteristics of ZnO: Al thin films by sol-gel technique [J]. *Phys. B*, 2006, 382: 201-204.
- [16] Chen Xin, Guan Wenjie, Guan Wenjie, *et al.* Influence of substrate temperature and post-treatment on the properties of ZnO: Al films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Appl. Surface Science*, 2005, 252: 1561-1567.

- [17] Lin Wei, Ma Ruixin, Shao Wei, *et al.* Structural electrical and optical properties of Gd doped and undoped ZnO:Al (ZAO) thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Appl. Surface Science*, 2007, 253:5179-5183.
- [18] 钱庆, 叶志镇, 袁国栋, 等. Al、N 共掺杂实现 ZnO 的 p 型转变及其掺杂机理探讨 [J]. *真空科学与技术学报*, 2004, 24(5):347-349.
- [19] Jiang Minhong, Liu Xinyu. Structural electrical optical properties of Al-Ti codoped ZnO(ZATO) thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Appl. Surface Science*, 2008, 255:3175-3178.
- [20] Kim Kwang Joo, Park Young Ran. Spectroscopic ellipsometry study of optical transitions in alloys [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(8):1420-1422.
- [21] Sato Y, Sato S. Preparation and some properties of nitrogen-mixed ZnO thin films [J]. *Thin Solid films*, 1996, 281/282 (1/2):445-448.
- [22] Kamata A, Mitsuhashi H, Fujita H. Origin of the low doping efficiency of nitrogen acceptors in ZnSe grown by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63:3353-3355.
- [23] Yamamoto T, Yoshida H K. Unipolarity of ZnO with a 3.5 eV wide-band gap and its solution using codoping method [J]. *J. Cryst Growth*, 2000, 214-215.
- [24] Zhang Zhenghai, Ye Zhi-Zhen, Ma Da-wei, *et al.* Preparation and characteristic of p-type ZnO films by Al-N codoping technique [J]. *Material Lett.*, 2005, 59:2732-2734.
- [25] Wang Bin, Zhao Yue, Min Jiahua, *et al.* Ag-N dual-acceptor doping for the fabrication of p-type ZnO [J]. *Appl. Phys. A*, 2009, 94:715-718.
- [26] 李驰平, 张铭, 宁雪梅, 等. ZnO 薄膜 p 型掺杂的研究进展 [J]. *材料导报*, 2007, (5):297-300.

Recent Research Developments of Doped ZnO Films

LIU Bo, ZHAO Xiao-ru, FENG Xian-xian, LIU Kai, ZHAO Liang

(Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China, E-mail: lbspinach@126.com)

Abstract

The doped ZnO film is a new type of transparent and conductive oxide (TCO) material which was widely studied by the researchers because of its potential candidate to replace the ITO. There are a lot of potential applications in the liquid crystal devices, solar cells, *et al.*, due to its excellent electrical and optical properties. Compared to the previous works, the latest developments of the n-type and p-type ZnO semiconductors in the past two years were summarized and future works were indicated and discussed in this paper.

Key words: ZnO; transparent and conductive; resistivity; transmittance

作者简介: 刘波(1981—), 男, 陕西渭南人, 硕士研究生, 主要从事 ZAO 薄膜光电性质方面的研究。