

氧化锌铝的典型性能与研究进展

王志勇, 彭超群, 王日初, 王小锋, 刘 兵

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 氧化锌铝是一种具有广阔应用前景和发展潜力的复合氧化物半导体材料。介绍 ZAO 材料的透明导电性、光致发光和红外发射等典型性能; 讨论溶胶-凝胶法、水热法、沸水回流法和共沉淀法等粉体制备方法; 阐述 ZAO 靶材的制备方法; 分析溶胶-凝胶、金属化学气相沉积、磁控溅射、脉冲激光沉积和热喷雾分解等 ZAO 薄膜的制备技术; 最后指出 ZAO 的发展方向。

关键词: 氧化锌铝; 典型性能; 制备技术; 粉体; 靶材; 薄膜

中图分类号: TU214

文献标志码: A

Typical properties and research progress of Al-doped-ZnO

WANG Zhi-yong, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, WANG Xiao-feng, LIU Bing

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The Al-doped-ZnO (ZAO) is a kind of complex oxide semiconductor with wide application prospect and development potentiality. The typical properties, such as transparent conductivity, photoluminescence and infrared reflection, were introduced. Several synthesis processes, such as sol-gel method, hydrothermal method, refluxing method and co-precipitation method, were discussed. The preparation processes of ZAO were expounded. The preparation technologies, namely sol-gel method, metal chemical vapor deposition, magnetron sputtering, pulsed laser deposition and thermal spray of ZAO films were analyzed. Finally, the directions of research and development were described.

Key words: Al-doped-ZnO; typical properties; preparation processes; powder; targets; thin films

随着半导体、计算机和太阳能等领域的迅速发展, 透明导电氧化物(TCO)薄膜由于兼有优越的光学、电学性能, 可广泛应用于透明电极、液晶显示器(LCD)、等离子显示器(PDP)、有机发光二极管(OLED)等清晰平板显示器, 太阳能电池和各种光电设备中^[1]。此外, TCO 也可应用于气敏元件、红外辐射反射镜、低辐射镀膜玻璃、抗静电涂层和防冰除霜功能玻璃等领域^[2]。目前, 工业上广泛应用的透明导电薄膜是 ITO 薄膜, 但它价格昂贵, 高温下光透过率较低, 在氢等离子体中容易被还原, 应用到太阳能电池中使电池的效率降低。ZnO 薄膜原料丰富, 价格低廉, 电阻率和可见光平均透射率可分别达到 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 85%, 在氢离子气氛中比 ITO 稳定, 不仅能制成良好的半导体

和压电薄膜, 也能通过掺杂制成良好的透明导电薄膜, 完全可以作为 ITO 薄膜的替代材料^[3]。

目前, 具有高电阻率和高度方向性的 ZnO 薄膜可以用于超高频电声传感器; 中等大小电阻率的 ZnO 薄膜是一种 n 型半导体, 它与一种适宜的 p 型半导体相结合可以在太阳能光电转换领域中作为一种异质结; 低电阻率的 ZnO 薄膜在可见光谱区具有高透射率, 可在光电显示领域用来作为透明电极^[4]。同时, 在 ZnO 中掺入 Ga^{2+} ^[5]、 Al^{3+} ^[6]、 Co^{2+} ^[7]、 Er^{3+} ^[8]或 F^{9} 能改善 ZnO 膜的光学和电学性能。其中, Al 掺杂 ZnO 的 ZAO 薄膜的研究最广泛深入, 在太阳能电池中得到部分应用。制备透明导电薄膜的方法有溶胶-凝胶法、金属有机化学沉积法、磁控溅射法、脉冲激光沉积法和喷雾热

分解法, 但常用的方法是磁控溅射法, 该方法工艺成熟, 已用于 ITO 薄膜的商业化生产。用于磁控溅射 ZAO 的靶材可用 ZnO:Al(ZAO)陶瓷靶, 或用 Zn/Al 合金靶。金属靶材容易被氧化, 对溅射镀膜有影响, 陶瓷靶材能避免被氧化, 但低致密度的靶材在溅射过程中容易产生突起^[10]。本文作者主要介绍 ZAO 的典型性能, 综述 ZAO 粉体、ZAO 陶瓷和薄膜的制备方法与研究进展。

1 ZAO 的典型结构与性能

1.1 ZAO 的晶体结构

ZnO 是 II-VI 族直接带隙宽禁带半导体材料, 直接禁带宽度为 3.37 eV, 具有六方纤锌矿结构, 属于 P6mc 空间群, 晶格常数为 $a=0.324\ 96\ \text{nm}$, $c=0.520\ 65\ \text{nm}$, $c/a=1.60$ ^[11]。其晶体结构如图 1 所示, 4 个氧原子按四面体排列, 每一个锌原子位于 4 个相邻的氧原子所组成的四面体的间隙中, 但只占据其中半数的氧四面体间隙。在 c 轴方向上, Zn 原子与 O 原子之间的距离为 0.196 nm, 在其他 3 个方向上为 0.198 nm。Al 掺杂 ZnO 是 Al^{3+} 对 Zn^{2+} 进行部分取代, 这使晶格常数 c 发生变化, 但经过适当热处理后, ZAO 仍具有六方纤锌矿结构^[12]。而且, Al 的价电子比 Zn 的多一个, 只需要少量的能量, 这个多余的电子就可以摆脱束缚成为自由电子, 提高材料的载流子浓度, 增强其导电性能^[13]。

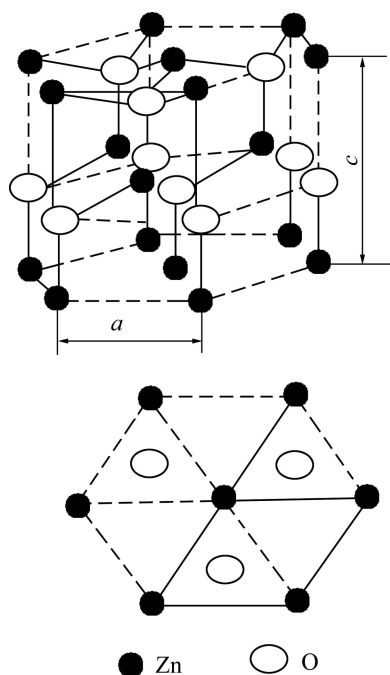


图 1 ZnO 的晶体结构^[11]

Fig. 1 Crystalline structure of ZnO^[11]

SHAN 和 YU^[14]报道 ZAO 材料具有较大的禁带宽度 ($E_g=3.77\ \text{eV}$), 大于可见光光子的能量 ($3.1\ \text{eV}$), 可见光区的平均通过率在 85% 以上, 紫外波段具有截止特性, 红外光区具有较高的反射率等性能。

1.2 ZAO 的导电性

ZnO 本身是半导体材料, 虽然它本身的一些缺陷 (如空位氧及间隙原子) 使材料表现出一定 n 型半导体性质, 但其导电性能并不是很好, 特别是在制成薄膜材料以后, 由于材料颗粒间存在大量的晶界, 载流子在晶界上的散射增多, 使其导电性很难满足导电膜性能的要求^[15]。为了提高导电性, 需要在 ZnO 中引入施主能级, 以提供可以移动的自由电子, 提高载流子的浓度, 增强薄膜的导电性能。通过一定的掺杂工艺, 在纯净的 ZnO 薄膜中引入 Al^{3+} , 当 Al^{3+} 取代 Zn^{2+} 的位置后, 由于 Al^{3+} 比 Zn^{2+} 多一个正电荷, 相当于形成了一个正离子中心, 会有一个多余的电子不再受离子键的作用。正离子中心对该电子的束缚作用较弱, 因此, 在室温下, 它就可以挣脱正离子中心的束缚, 形成可以移动的自由电子, 增强 ZnO 的导电性能。刘耀东等^[16]认为在 Al 掺杂 ZnO 的薄膜中, 当 Al 的质量分数为 0~1.37% 时, ZAO 薄膜的电阻率随着 Al 质量分数的增加而降低, 这是由于 Al 作为施主态原子的加入引起载流子浓度的增加, 使电阻率降低。当 Al 的质量分数进一步增加时, 电阻率反而上升, 基于 Al 在 ZnO 中有限的固溶度, 过量的 Al 原子不可能完全进入 ZnO 的晶格中, 有些 Al 与 O 作用形成不导电的 Al_2O_3 , 使部分晶格处于无序状态, 阻碍电子的运动, 增加薄膜的电阻。王文文等^[17]在研究 γ 射线和原子氧(AO)对 ZnO:Al 薄膜辐射的实验中观察到, γ 射线可激发薄膜中的电子, 提高其载流子的浓度, 最大浓度为 16.39%; 原子氧辐射仅对 ZAO 薄膜的表面具有氧化效应, 导致表面化学成分中的晶格氧化比例提高、薄膜载流子浓度下降, 但随着薄膜厚度的增加, 载流子浓度的下降比例逐渐减小。张化福等^[18]的研究表明, 铝锆薄膜的电阻和方块电阻随溅射功率的变化而变化, 当功率从 60 W 增加到 90 W 时, 薄膜的电阻率和方块电阻迅速减小; 当功率达到 120 W 时, 该薄膜的电阻率和方块电阻达到最小值 $5.28 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $14.6\ \Omega/\square$ 。同时, 他们还分析得出铝钛共掺杂氧化锌(ZATO)薄膜的导电性主要取决于薄膜的结晶程度、晶粒尺寸、薄膜的致密性和功率增加、薄膜的结晶程度提高、晶粒尺寸增大、薄膜中晶粒间界的浓度减小以及晶粒晶界对自由载流子的捕获和散射作用降低。因此, 晶粒尺寸的增大使得载流子的寿命增加并减弱晶粒间的散射, 致

使载流子的浓度和迁移率都增加,薄膜的电阻率和方块电阻减小。

1.3 ZAO 的透光性

ZnO 属于直接带隙半导体,禁带宽度为 $E_g = 3.37 \text{ eV}^{[11]}$ 。当 ZnO 薄膜材料被能量大于 E_g 的光子照射时,材料中的电子吸收光子后会从价带跃迁到导带,产生强烈的光吸收;而能量小于 E_g 的光子大部分被透过,产生明显的吸收边。可见光($E_g = 3.1 \text{ eV}$)照射不能引起本征激发,因此它对可见光是透明的。很多研究表明,元素的掺杂可以调节 ZnO 薄膜的禁带宽度。吴臣国等^[19]报道,掺杂 Mo 的 ZnO 薄膜的光学禁带 E_g 随着载流子的浓度的增加而增大至 3.8 eV ,其透明导电膜在可见光范围内平均透射率大于 85%,折射率为 1.853,消光系数为 $7.0 \times 10^{-3} (550 \text{ nm})$ 。张化福等^[20]制备的 ZnO:Zr 多晶薄膜为六角纤锌矿结构,且具有 c 轴择优取向,当厚度为 300 nm 时,薄膜的光学禁带 E_g 为 3.83 eV ,可见光的平均透过率超过 92%,电阻率为 $1.77 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。江民红和刘心宇^[21]对陶瓷靶材进行射频磁控溅射制备出均匀致密、(002)晶面择优取向的六方纤锌矿结构的 Al 掺杂 ZnO 薄膜,透光率在 85% 以上,随着真空退火时间的延长或循环次数的增加,平均透光率稍微下降。他们认为在真空退火前,只有部分可见光通过激发价带电子向导带转移而被吸收,因此,样品的吸收较小;但经 400°C 真空退火后,薄膜样品中的 Al^{3+} 固溶到 ZnO 晶格中替代 Zn^{2+} ,形成掺杂能级,因此,可见光将通过激发杂质能带电子向导带转移而被吸收,薄膜的透过率相应减弱。非真空退火薄膜的平均透射率较真空退火态的高,这是因为高电阻率也证明薄膜中的载流子浓度低,只有少量的电子跃迁,吸收的光子少;此外,非真空退火薄膜的氧空位等缺陷相对较少,致使光散射相对减弱,透射增强。

1.4 ZAO 的光致发光特性

ZnO 作为一种六角纤锌矿结构的宽禁带半导体材料,具有很高的激子束缚能(60 eV),是一种很有潜力的紫外激光二极管材料,控制好其掺杂和缺陷浓度,可以得到较强的可见光发射,能开发蓝光、蓝绿光等多种发光器^[7]。严正宸等^[22]在玻璃衬底上制作了不同浓度($n(\text{Zn}):n(\text{Al})$ 为 100:2、100:5、100:8、100:10) Al 掺杂的 ZnO:Al 薄膜,其光致发光谱如图 2 所示。由图 2 可知,不同浓度的 Al 掺杂 ZAO 薄膜都具有近带边紫外发射和深能级发射两个发射峰,随着 Al 掺杂浓度的增加,紫外发射峰波长先蓝移后红移;当 Al 的掺

杂浓度为 5%(摩尔分数)时,蓝移量最大,对应的紫外发射波长为 355 nm,禁带宽度为 3.49 eV 。而在 ZAO 薄膜的发射光谱中,当波长为 400 nm 时,其反射率为 31.66%;当波长为 600 nm 时,其反射率为 25.92%。WANG 等^[23]在实验中也观察到同样的现象,随着 Al 掺杂浓度的提高,紫外发射峰发生蓝移;在 850°C 温度下对样品进行热处理后,可以发现明显的绿蓝发射峰,并且当 Al 的掺杂量达到 2.0%(质量分数),绿光发射峰的波长由 518 nm 转变为 565 nm,红移 47 nm。SAGAR 等^[24]采用溶胶-凝胶法在玻璃衬底上研究退火温度对薄膜光致发光性能的影响,绿光随着退火温度的升高而逐渐增强。

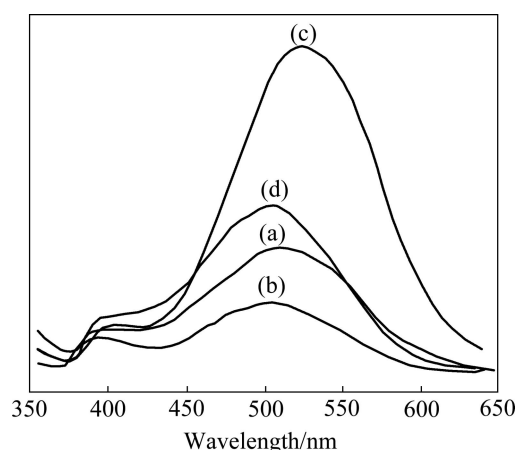


图2 不同 Al 掺杂浓度下 ZAO 薄膜的光致发光谱^[22]

Fig.2 Photoluminescence spectra of ZAO thin films with different Al doping concentrations^[22]: (a) 2%; (b) 5%; (c) 8%; (d) 10%

1.5 ZAO 的红外发射特性

ZAO 薄膜除了具有低电阻率、高可见光透射率等性能外,其红外吸收和反射性能也引起了人们的重视,利用这些性能可以制作冰箱热反射玻璃、节能防结雾挡风玻璃和节能型的建筑玻璃。付恩刚等^[25]在实验中主要考察了薄膜厚度、基体温度和工作气体(氩气)压力等工艺参数对薄膜红外反射性能的影响。他们认为,在一定范围内,薄膜厚度增加,薄膜内自由电子数目增加,与红外光子发生作用的几率增加,散射增强,致使红外发射增强;当基体温度较低时,制备的薄膜不利于吸附氧的解吸,导致聚集于晶界附近的吸附氧等缺陷数目大量增加,捕获电子的陷阱增多,膜内自由电子数目减少,电子与红外光子的作用减弱,红外的透射率增强;当压力增大时,被溅出来的原子与气体分子发生碰撞的几率增大,沉积速率下降,而且当原子到达基体时,原子迁移力能力小,薄膜的结

构完整性变差,缺陷增多,因此,薄膜对红外吸收增强,发射能力降低。封宾等^[26]通过溶胶-凝胶法在石英衬底上制备经过不同退火温度处理的 ZAO 薄膜,退火温度过低或者过高都不利于晶粒的结晶,致使薄膜内载流子浓度变化,从而影响 ZAO 薄膜的材料发射率。退火温度过低,薄膜结晶度低,晶粒尺寸小,晶界缺陷浓度大;随着退火温度升高,有序结晶化和晶粒取向一致化得到提高,晶界缺陷浓度降低,红外发射率降低;随着退火温度进一步升高,有些晶粒出现二次再结晶现象,导致薄膜表面晶粒粒径不均匀而使透射率降低。

2 ZAO 粉体的制备

2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是以金属醇盐为原料,在有机介质中进行水解、缩聚等化学反应,使溶液产生溶胶-凝胶过程,凝胶经干燥、煅烧得到产品,工艺流程如图3所示。其基本原理如下:易于水解的金属氧化物(无机盐或金属醇盐)在某种溶剂中与水发生反应,经过水解与缩聚过程逐渐胶化,再经过干燥烧结等后处理得到所需材料,基本反应有水解反应和聚合反应。黄杏芳等^[27]在醋酸锌溶液中加入适量柠檬酸三铵,搅拌至完全溶解后加入乙醇,制备出 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶,洗涤干燥得到半透明胶体,再经煅烧(温度为 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$)得到粉末。通过正交实验优化的实验方案如下:乙醇与水的体积比为 2.5:1,氧化铝与氧化锌的质量比为 2.5:100,醋酸锌浓度为 $1.5\ \text{mol/L}$,柠檬酸三铵浓度为 $0.5\ \text{mol/L}$,煅烧温度为 $1\ 150\ ^\circ\text{C}$ 。结果表明,在 $850\ ^\circ\text{C}$ 热处理温度下,对 ZnO 进行 Al 掺杂,制备出具有交错柱状晶体的 ZAO 超细粉体。刘磊等^[28]在溶胶-凝胶法制备氧化锌铝陶瓷靶材及其性能研究中以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料,柠檬酸为络合剂,氨水为 pH 调节剂,在 $800\ ^\circ\text{C}$ 煅烧温度下制备出 Al 完全掺杂在 ZnO 的晶格中的 ZAO 超细粉体。然后在生坯成型压力为 $2\ \text{MPa}$ 、烧结温度为 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 、保温 $1.0\ \text{h}$ 的条件下,制备获得晶粒均匀、致密度为 99.2%、电阻率为 $2 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 的 ZAO 靶材,符合磁控溅射制备薄膜的靶材要求。但是在成型过程中,过大压力导致生坯内外密度不一致;在烧结时,生坯致密度高的表面区域颗粒接触紧密,烧结颈快速生长,颗粒间界面迅速闭合,在晶界形成封闭气孔,阻止生坯内部气体排出,最后导致陶瓷靶材的致密度较低。杜峰^[29]在以浓度为 $1\ \text{mol/L}$ 醋酸锌和 $2\ \text{mol/L}$ 柠檬酸三

铵为原料、Al 的掺杂质量分数为 2%、乙醇与水的体积比为 1.8:1 的条件下获得 ZAO 的前驱体,然后在 $1\ 150\ ^\circ\text{C}$ 温度下煅烧前驱体,制备出致密、均匀的 ZAO 粉体。许丽等^[30]则以 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合粉体,在优化实验条件下,制得的 ZAO 复合粉体的粒径分布均匀,平均粒径约为 $22\ \text{nm}$ 。

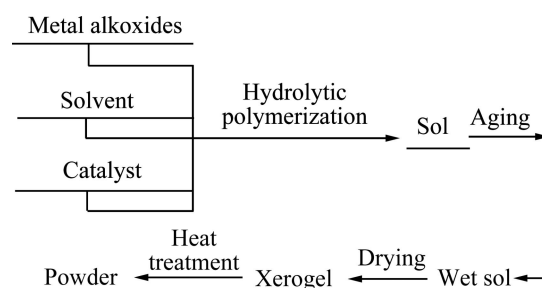


图3 溶胶-凝胶法工艺流程图

Fig. 3 Preparation progress of sol-gel method

2.2 水热法

水热法又称热液法,是指在密封压力容器,以水作为溶媒在高温高压条件下制备和研究材料的一种方法。高温和高压的反应容器能提供一个在常压条件下无法得到的特殊物理化学环境,使前驱体在反应体系中得到充分溶解,并达到一定的过饱和度,从而形成原子或分子生长基元,进行成核结晶生成粉末或纳米晶体。目前,国内学者关于水热法制备 ZAO 粉体的研究报道较少。HUANG 等^[31]将 $0.025\ \text{mol}\ \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Al 掺杂浓度(摩尔浓度)为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%和 3.0%的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解于 $60\ \text{mL}$ 水中形成溶液,再将 $60\ \text{mL}$ 、 $5.0\ \text{mL/L}$ 的 NaOH 溶液缓慢加入到溶液中,磁力搅拌至完全溶解,然后将混合溶液置于 $200\ \text{mL}$ 的压力密闭容器中,在 $160\ ^\circ\text{C}$ 下反应 $4\ \text{h}$,洗涤干燥就可以获得 ZAO 纳米粉末。结果表明:Al 成功地掺杂在 ZnO 的晶格中,当掺杂浓度小于 2%时,制备出的 ZAO 粉末粒晶呈现出明显柱状形貌,粒径为 $200\sim 500\ \text{nm}$,长度为 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 。徐迪等^[32]采用水热法制备出的 ZAO 纳米棒具有六边形横截面和沿(002)晶粒取向生长的特征,随着掺杂量的增加,纳米棒的直径稍有减小,当掺杂量达到 2%(摩尔浓度)时,ZAO 纳米棒的直径仅为 $50\ \text{nm}$ 。

2.3 沸腾回流法

沸腾回流法是利用共沉淀反应,使组分中部分离子在沉淀剂条件下共同沉淀,形成各组分分散均匀的沉淀液体,然后将此液体进行加热、沸腾和回流,即

可制得所需的纳米级别的粉体。鲁彬等^[33]在室温磁力搅拌的条件下,向 1 mol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 0.06 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 混合溶液中缓慢滴加 2 mol/L NaOH 溶液,调节 pH 值至 7.5,再加去离子水定容为 150 mL,然后加热混合液至沸腾回流 1 h,最后将得到的沉淀物洗涤煅烧,制备出不同 Al 掺杂浓度的 ZAO 粉体。当 Al 的掺杂浓度为 4.67%(摩尔分数)时,制备出的 ZAO 粉体具有六方晶纤锌矿结构,方块电阻为 $16.31 \Omega/\square$ 。BARICK 等^[34]也在 170 °C 的回流温度下,实现了 Mn、Sb、Bi 和 Sn 与 ZnO 的共掺杂,SEM 像分析表明混合掺杂的 ZnO 粒径仅为 10 nm 左右。

2.4 共沉淀法

化学共沉淀法通常是在溶液状态下将不同化学成分的物质混合,在混合溶液中加入适当的沉淀剂制备前驱体沉淀物,再将沉淀物进行干燥和煅烧,从而得到相应的粉体颗粒。该法可以精确控制各组分的含量,实现不同组分的分子或原子水平的混合,组分均匀、工艺简单、操作方便、对设备的要求不高、易于实现工业化生产、并且生产的粉末分散性好。但是,阴离子的洗涤较为困难^[35]。娄霞等^[36]以硝酸锌、硝酸铝和尿素为原料,采用均匀共沉淀法合成不同 Al 掺杂浓度的 ZnO 前驱体,在 400 °C 热处理后制备出均匀的 ZAO 粉体。X 射线衍射分析表明,在低浓度的掺杂过程中, Al^{3+} 取代晶格中的 Zn^{2+} 形成 ZnO:Al 固溶体,保持 ZnO 的六方纤锌矿的晶体结构,当掺杂浓度过高时,生成耐酸、耐腐蚀极强的铝酸锌(ZnAl_2O_4)相。

3 ZAO 靶材的制备

ZAO 透明导电薄膜具有优越的导电和透光性能,可以广泛应用于平面液晶显示、太阳能电极板和热辐射发射镜等众多领域。但目前国内外大部分的研究工作仍集中于薄膜的制备及其性能的研究,对于制备薄膜所需要的陶瓷靶材的研究工作甚少。靶材的性能在很大程度上影响沉积薄膜的性能,也就是说,没有性能优良的靶材,就难于制备出高性能的薄膜。因此,陶瓷靶材的烧结制备研究显得尤其重要。许积文等^[37]以纳米级的 ZnO 和 Al_2O_3 粉体为原料,在 1 400 °C 下常压固相烧结 ZAO 陶瓷,最后制备出致密度大于 95%、电阻率为 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 的陶瓷靶材。但靶材表面或内部偶尔会出现黑点,这些黑点是由于在成型过程中粉体的不均匀性引起的,它们不仅影响靶材的致密度,还破坏靶材成分的均匀性,增强载流子的散射,

最后影响沉积薄膜的性能。范锦鹏等^[38]利用与 ZnO 粒径相同或相近的 Al_2O_3 的粉体作为原料,无压烧结出的靶材相对致密度较低,靶材内存在大量的孔隙;而将 Al_2O_3 粒径降至纳米级时,采用相同的烧结工艺,可以获得致密度为 99.8%以上的高致密靶材。其主要原因如下:1) 纳米级 Al_2O_3 填充于 ZnO 之间的接触空隙,提高生坯的初始致密度;2) 纳米级粉体增大 Al_2O_3 的表面能,提高其与 ZnO 颗粒的有效接触面积,增加 Al_2O_3 和 ZnO 之间的原子扩散通道,从而加快原子的扩散速率。赵静等^[39]以 ZnO 和 Al_2O_3 为原料,制备出一系列不同 Al 掺杂浓度的 ZnO:Al 陶瓷靶材,当 Al 的掺杂量为 4.0%(摩尔分数)时,ZnO 靶材的电阻率最低,为 $4.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$;当掺杂量大于 6.4%(摩尔分数)时,靶材中出现锌铝尖晶石(ZnAl_2O_4),导致整体材料导电性能降低。龙涛等^[40]采用热等静压方法烧结 ZnO 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,其中 Al 的掺杂量为 2.5%(质量分数)。研究表明:在适当的稳定和压力作用下,ZnO 与 Al_2O_3 晶粒能充分地接触和固溶,温度过高导致靶材中第二相的形核与长大;在 1 400 °C 的烧结温度下,得到致密度较高的靶材,但 ZnAl_2O_4 杂相影响溅射镀膜的性能;而在 1 050 °C 温度下烧结的 ZAO 靶材晶粒为结晶良好的六边形 ZnO 晶体。因此,选择 1 050 °C 烧结的 ZAO 陶瓷作为溅射靶材,沉积的薄膜电阻率为 $9.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光的透射率大于 85%。

4 ZAO 薄膜的制备

4.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法基于水解缩合反应,是制备高性能颗粒、纤维和薄膜的新型方法。该法工艺设备简单,生长温度低,成本较低,工艺灵活,易于控制薄膜的组分,可实现分子水平的掺杂,制备较为理想的透明导电薄膜^[41]。同时,可通过选择溶剂、调整浓度和添加催化剂等工艺因素来控制胶体的性质,控制透明导电膜的厚度。溶胶-凝胶法应用的关键是溶胶的制备,溶胶的质量直接影响最终所得材料的性能。因此,在制备 ZAO 薄膜的过程中,溶胶浓度、稳定剂的选择以及热处理工艺都是目前的研究重点。宋立缘等^[42]通过无机盐溶胶-凝胶方法在载玻片衬底上制备了 ZnO:Al 薄膜,结果表明, Al^{3+} 的掺杂没有破坏 ZnO 的晶体结构,只是 Al 取代了晶格中的 Zn;而紫外-可见光透射图谱表明,随着 Al^{3+} 的掺杂,载流子浓度增加,增加的载流子填充于导带中较低的能级,并使价带电子跃迁到导带中较高的能级,禁带宽带增加,从而使

吸收波长发生蓝移。XU 等^[43]用醋酸锌、硝酸铝、乙酰胺和乙二醇甲醚等为原料研究 Al 的掺杂浓度对 ZAO 薄膜的影响, 当 Al 的掺杂浓度为 1.5%(摩尔浓度)时, 薄膜的光电性能最好, 电阻率为 $6.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 对可见光的透过率大于 80%。任明放等^[44]采用溶胶-凝胶法制备的 ZAO 薄膜, 镀膜层数直接影响薄膜的厚度, 随着薄膜厚度的增加, 薄膜的电阻率减小, 镀膜层数达到 12 层后, 电阻率变化不明显; 但镀膜层数对薄膜的透射率影响非常小。KIM 和 TAI^[45]详细分析了热处理温度对采用溶胶-凝胶法制备出的 ZAO 薄膜的薄膜结构和光电性能的影响: 在 275 °C 条件下对试样预处理 10 min, 然后在热处理温度为 500、550、600 和 700 °C 条件下保温 1 h。随着热处理温度提高, 试样沿(002)面的择优取向加强, 薄膜表面的颗粒分布更加均匀; 当热处理温度增至 650 °C 时, 薄膜的电阻率由 $73 \Omega \cdot \text{cm}$ 降低至 $22 \Omega \cdot \text{cm}$, 可见光的透射率也达 86% 以上; 而在 700 °C 的热处理温度下, 薄膜的电阻率增加至 $580 \Omega \cdot \text{cm}$, 可见光的透射率明显下降。他们认为, 当热处理温度为 700 °C 时, 有大量块状不导电的 Al_2O_3 和气泡聚集在晶界上, 增加了载流子的散射, 导致电阻率增加, 可见光透射率下降。VALL 等^[46]利用溶胶-凝胶法制备出含 3%Al (质量分数)的 ZnO 薄膜, 可见光的透射率超过 80%, 电阻率也比 ZnO 薄膜低 3 个数量级。目前, 国内生产 ZAO 靶材厂家主要有欧莱溅射有限公司、恒泰克科技有限公司、武汉鑫阁材料有限公司、安泰科技股份有限公司和厦门映日光电科技有限公司等。

4.2 金属有机化学沉积法

金属有机化学沉积法(MOCVD)作为化合物半导体材料研究和生产的手段, 特别是在工业化生产中, 它的稳定性、重复性、高质量及多功能性越来越受到重视。MOCVD 方法对均匀掺杂的控制非常方便, 同时生长速率和温度的控制范围广, 因此, 可以方便地生长出复杂组分的精细结构^[47]。谢春燕和张跃^[48]以乙酰丙酮锌和乙酰丙酮铝分别为锌源和铝源, 以氮气为载气, 在玻璃衬底上制备出的 Al 掺杂 ZnO 薄膜结构致密、均匀、无大的空隙等缺陷, 晶粒细小, 呈球形, 直径为 80~100 nm; 该膜对可见光区透过率大于 80%、电阻率低于 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。当基片温度低于 220 °C 时, 沉积速率随温度的升高而升高; 而当基片温度高于 220 °C 时, 沉积速率随着温度的升高而较低。这主要是因为一方面金属有机反应物水解和裂解化学过程受温度的影响, 温度较低时, 反应物水解慢, 吸附的原子迁移率也较低; 另一方面, 当温度较高时, 衬底表面吸

附的原子数目和脱附的原子数目达到平衡, 继续升高温度, 表面原子的脱附速率大于吸附速率, 致使沉积速率较低。

4.3 磁控溅射

磁控溅射法是利用高能粒子轰击靶材, 使靶材原子或分子被溅射出来并沉积到衬底表面的一种方法。根据沉积过程中是否发生化学变化可以分为普通溅射和反应溅射; 根据工作电流又可以分为直流溅射和射频溅射, 对于绝缘材料必须使用射频溅射。溅射法比较容易实现金属原子的掺杂, 而且设备简单便宜, 因此被很多人采用。但是溅射法制备的薄膜常见为多晶薄膜, 晶体质量较差, 目前, 国内外有许多学者研究 Al 掺杂量和磁控溅射工艺对 ZAO 薄膜光电性能的影响^[49]。史君黛等^[50]对直流磁控溅射出的 ZAO 薄膜进行退火处理后, 薄膜的晶粒长大, *c* 轴拉长, 薄膜内应力小, 结晶质量得到改善, 同时退火处理能使薄膜透射谱吸收边发生蓝移, 光学禁带宽度增加。刘江等^[51]报道了在不同衬底温度下不同靶材和溅射电源对 ZAO 薄膜结构、电学和光学性能的影响。在不同的溅射条件下, ZAO 薄膜的 XRD 谱中都只存在 ZnO(002)晶面的衍射峰, 薄膜具有 *c* 轴择优生长的晶体结构; 当采用相同的溅射工艺时, 溅射不同商家生产的靶材, 制备得到 ZAO 薄膜最理想的电阻率分别为 1.4×10^{-3} 和 $1.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 可见光的透过率均大于 82%。任明放等^[52]分析了 Al 掺杂量和溅射工艺参数对 ZAO 薄膜光电性能的影响, 在 1%~3%(质量分数)的掺杂范围内, 薄膜的电阻率随掺杂量的增加而减小, 随着掺杂量的继续增加, 电阻率反而增加, 最小电阻率为 $7.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。在 ZnO 的固溶范围内, Al 的掺杂量越大, 产生的自由电子就越多; 掺杂量过大将导致晶体的缺陷增多、晶粒细化, 晶界散射作用增强, 因此, 电阻率呈 V 型曲线变化。溅射功率对电阻率的影响主要是因为随着溅射功率的提高, 溅射出的粒子具有较高的能量, 在衬底形成致密、光滑的薄膜, 提高了薄膜的结晶程度, 有效地实现了 Al^{3+} 对 Zn^{2+} 的晶格取代, 提高了载流子的浓度, 降低了电阻率; 当溅射功率过高, 溅射出的高能粒子飞溅到薄膜表面沉积时, 会损伤已经结晶完好的薄膜, 导致薄膜的导电性能下降。KIM 等^[53]在溅射功率为 50 W 条件下制备出电阻率为 $3.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、可见光的透过率大于 83% 的 ZAO(Al 的质量分数 2%)薄膜, 然后在溅射功率为 110 W, 衬底温度为 450 °C、Zn 和 ZAO 靶材的条件下, 制备出高度致密的 ZAZO 薄膜。该薄膜中 ZnO(002)晶面择优取向得到加强, 同时其电阻率也在一定

程度上降低,导电性能增强,波长为 400~800 nm 的可见光透射也提升至 84%以上。他们认为额外的 Zn 掺杂可以消除 ZAO 薄膜沉积过程中出现的吸附氧,提高 ZAO 薄膜的光学禁带宽度。

4.4 脉冲激光沉积法

脉冲激光沉积是一种真空沉积方法。它是在超高真空中,系统将 KrF 或 ArF 激光器发出的高能激光脉冲汇聚于靶材表面,致使靶材的表面瞬间熔融汽化,并沉积到衬底表面形成薄膜。也可以使汽化的靶材原子在气相中与其他气源或气源的等离子体反应后沉积到衬底表面。这种方法控制简单,调节参数较少,而且比较容易实现掺杂。与其他沉积方法相比,该法对基底的温度要求低,可在较低的温度下原位实现薄膜的生长;但是该方法对厚度、掺杂等的均匀性不好控制,有时系统本身会带入污染,此外,该方法难以实现大尺寸均匀成膜,在制备多层微结构时也有较大困难。杨贵源等^[54]采用脉冲激光技术,室温下在柔性衬底 PET 上制备了高度 *c* 轴取向的 ZAO 薄膜,不同 Al 掺杂浓度的 ZAO 薄膜在可见光区域具有很高的透射率,且随 Al 掺杂浓度的变化小,透射光谱在紫外区的吸收波长随着掺杂浓度的增加向短波长方向移动(蓝移)。当 Al 掺杂高达 3%(摩尔分数)时,Al 在 ZnO 中的固溶度趋于饱和,Al 在晶界上偏析,因此,吸收边的位置不再变化。而薄膜电阻率开始随着 Al 掺杂浓度的增加显著减小,当 Al 的掺杂量超过 3%(摩尔分数)后,过剩的 Al 偏聚在晶界上,引起大量的晶格缺陷,散射作用增强,载流子浓度和电子迁移率降低,导致电阻率随着掺杂浓度的增加而上升。陈欣等^[55]认为沉积温度影响膜的电学、光学性能和膜的结晶状况,在 240~310 °C 沉积温度下,薄膜具有最低的电阻率,为 $6.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,而在 240 °C 氩气气氛中退火处理后,导致晶界附近的吸附氧等缺陷数目减少,即捕获电子的陷阱减少。因此,薄膜的电阻率进一步降低,所有薄膜的可见光区的透过率均达到 90%以上。葛水兵等^[56]在研究靶材的化学配比对薄膜的电阻率和透射率影响的实验中也证实,随着掺杂比的增大,光吸收边界出现蓝移现象。同时,他们还发现,在脉冲激光沉积的过程中,氧分子被分解或电离成氧原子或氧离子,易于在膜表面沉积成薄膜,这将导致氧空位的减小。因此,随着氧分压的提高,薄膜电阻率显著增大。而 MATSUBARA 等^[57]在研究氧分压对脉冲激光沉积 ZAO 薄膜性能的影响时发现:增加氧分压有提高薄膜内部的载流子浓度、促进薄膜电阻率减少的趋势。因此,脉冲激光沉积中氧分压对导电性能的影响

还有待进一步研究。

4.5 喷雾热分解法

喷雾热分解法具有易于大面积成膜、效率高、设备简单、成本低、并可在玻璃生产线上在线镀膜等优点。其过程为在常压条件下,将含有金属离子的氯化物溶液雾化后喷向加热的基板,溶液受热产生分解,随着溶剂的挥发,溶质在基板上反应生成薄膜。钟爱华等^[58]采用热分解法在不同的衬底温度条件下沉积 N-Al 共掺杂 ZnO 薄膜。当沉积温度 350 °C 时,发射光谱主要分为 3 个发射带,发射中心分别位于 400、470 和 520 nm 的紫外-紫光发射带、蓝光发射带和绿光发射带;当温度为 400 °C 时,蓝光发射带受抑制,绿光发射消失;当衬底温度升高至 450 °C 时,光谱中只剩下紫外发射。他们认为产生发光差异的主要原因是由于低温下衬底上的原子迁移能力低,有部分原子不能移到晶格格点位置,易形成间隙或空位缺陷。而绿光发射主要是由氧空位或间隙 Zn 引起的^[14]。随着衬底温度升高,晶体结晶程度趋于完好,晶体缺陷减少,故由缺陷引起的发射光的强度逐渐减弱。紫外发光则是源于激子复合跃迁,与晶体结晶程度存在很大关系,结晶程度好,则紫外发射光强,反之则紫外发射相对较弱。ROZATI 和 AKESTE^[59]通过喷雾热分解法制备出一系列 Al 掺杂量为 0~0.6%(质量分数)的 ZnO:Al 薄膜试样,Al 掺杂量对薄膜可见光的透过率影响甚小,透过率高达 75%以上,但它严重影响薄膜的电阻率,当 Al 掺杂量为 0.125%时,薄膜的最小方块电阻为 207 $\Omega/\square$,在 400 °C、N₂ 气氛中热处理后方块电阻降至 85 $\Omega/\square$ 。

5 结语

ZAO 材料是新一代多功能宽禁带氧化物半导体材料,其制备及应用越来越受到人们的重视,应用领域正在不断扩大。为了进一步提高 ZAO 材料的综合性能,认为应从以下几个方面加强研究。

1) 新型的 ZAO 粉体制备技术。目前,粉体制备技术已基本成熟,而对于众多的 ZAO 粉体制备方法来说,存在的弊端是粉体的团聚问题。除添加分散剂外,研究出一种能制备高纯、均匀的 ZAO 粉体的新型制备方法将成为未来的重点发展方向。

2) ZAO 陶瓷靶材的烧结升温曲线。由于受到国外技术的限制,高致密度大尺寸性能优良的 ZAO 靶材的研究一直处于落后和空白的状态。ZAO 靶材的氧含

量和致密度对沉积出的 ZAO 薄膜光电性能至关重要。因此,研究合理的靶材烧结升温曲线仍是 ZAO 靶材烧结的研究课题。同时,如何确保大尺寸陶瓷靶材的微观结构和宏观性能的均匀性也是我们目前面临的问题。

3) ZAO 薄膜的光电性能的影响机理。国内对于 ZAO 透明导电材料的研究主要集中在薄膜的制备及相关性能的研究。在 ZAO 薄膜的制备过程中,热处理是一个极为重要的工艺过程,弄清热处理对 ZAO 薄膜光电性能的影响机理和采用合理的热处理温度将是目前关键的研究对象;深入探讨薄膜透明导电机理,实现多种元素的共同掺杂,将是提高 ZAO 薄膜光电性能的重要途径。

REFERENCES

- [1] CHEN J T, WANG J, ZHUO R F, YAN D, FENG J J, ZHANG F, YAN P X. The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(7): 3959–3964.
- [2] KIM H, HORWITZ J S, QADRI S B, CHRISSEY D B. Epitaxial growth of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition[J]. *Thin solid Films*, 2002, 420: 107–111.
- [3] FORTUNATO E, BARQUINHA P. Recent advances in ZnO transparent thin film transistors[J]. *Thin solid Films*, 2005, 487: 205–211.
- [4] LOFTIER J, GROENEN R, LINDEN J L, SANDEN M C M, SCHROPP R E I. Amorphous silicon solar cells on natively textured ZnO grown by PECVD[J]. *Thin Solid Film*, 2001, 392(2): 315–319.
- [5] MA Q B, YE Z Z, HE H P, WANG J R, ZHU L P, ZHAO B H. Preparation and characterization of transparent conductive ZnO:Ga films by DC reactive magnetron sputtering[J]. *Materials Characterization*, 2008, 59(2): 124–128.
- [6] VALLE G G, HAMMER P, PULCINELLI S H, SANTILLI C V. Transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip-coating[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(6): 1009–1013.
- [7] VIMALKUMAR T V, POORNIMA N, JINESH K B, KARTHA C S, VIJAYAKUMAR K P. On single doping and Co-doping of spray pyrolysed ZnO films: Structural, electrical and optical characterisation[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(20): 8334–8340.
- [8] SONG H, KIM Y J. Characterization of luminescent properties of ZnO:Er thin films prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(13/15): 3745–3748.
- [9] TSAI Y Z, WANG N F, TSAI C L. Formation of F-doped ZnO transparent conductive films by sputtering of ZnF₂[J]. *Materials Letters*, 2009, 63(18/19): 1624–1623.
- [10] TOMINAGA K, MURAYAMA T, UMEZU N. Properties of films multilayered ZnO:Al and ZnO deposited by an alternating sputtering method[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 343/344: 160–163.
- [11] PEI Z L, ZHANG X B, ZHANG G P, GONG J, SUN C, HUANG R F, WHEN L S. Transparent conductive ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates prepared by direct current magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 497: 20–23.
- [12] WIFF J P, KINEMUCHI Y, KAGA H, ITO C, WATARI K. Correlations between thermoelectric properties and effective mass caused by lattice distortion in Al-doped ZnO ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(8): 1413–1418.
- [13] XU Z Q, DENG H, LI Y, CHENG H. Al-doping effects on structure electrical and optical properties of *c*-axis-orientated ZnO:Al thin films[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2006, 9(1/3): 132–135.
- [14] SHAN F K, YU Y S. Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(6): 1869–1872.
- [15] ZHOU Z, KATO K, KOMAKI T, YOSHINO M, YUKAWA H, MORINAGA M, MORITA K. Effects of dopants and hydrogen on the electrical conductivity of ZnO[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(1): 139–146.
- [16] 刘耀东, 李光玉, 连建设. 铝掺杂氧化锌薄膜的电学及光学性能[J]. *吉林大学学报*, 2007, 37(3): 495–498.
LIU Yao-dong, LI Guang-yu, LIAN Jian-she. Effect of Al-doping on electric and optical properties of ZnO Films[J]. *Journal of Jilin University*, 2007, 37(3): 495–498.
- [17] 王文文, 刁训刚, 王天民. γ 射线和原子氧辐射对 ZnO:Al 薄膜的影响[J]. *宇航材料工艺*, 2010, 40(3): 39–43.
WANG Wen-wen, DIAO Xun-gang, WANG Tian-min. Effects of γ ray irradiation and atomic oxygen treatment on ZnO:Al films[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2010, 40(3): 39–43.
- [18] 张化福, 刘汉法, 袁长坤, 类成新. 铝锆共掺杂氧化锌透明导电薄膜的低温制备及特性研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2010, 30(3): 306–310.
ZHANG Hua-fu, LIU Han-fa, YUAN Chang-kun, LEI Cheng-xin. Low temperature growth and properties of Al-Zr Co-doped ZnO films[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2010, 30(3): 306–310.
- [19] 吴臣国, 沈杰, 王三坡, 章壮健, 杨锡良. 掺钼氧化锌透明导电薄膜光学性质研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2010, 30(2): 171–175.
WU Chen-guo, SHEN Jie, WANG San-po, ZHANG Zhuang-jian, YANG Xi-liang. Optical properties of Mo-doped ZnO

- transparent conductive films[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2010, 30(2): 171–175.
- [20] 张化福, 刘汉法, 类成新, 袁长坤. 射频磁控溅射法低温制备 ZnO:Zr 透明导电薄膜及特性研究[J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(3): 287–291.
- ZHANG Hua-fu, LIU Han-fa, LEI Cheng-xin, YUAN Chang-kun. Growth and properties of transparent conducting ZnO:Zr films by RF magnetron sputtering at low temperatures[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2009, 29(3): 287–291.
- [21] 江民红, 刘心宇. Al 掺杂 ZnO 薄膜的热处理工艺与性能研究[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(2): 53–56.
- JING Min-hong, LIU Xin-yu. Research on annealing process and properties of Al-doped ZnO films[J]. Transaction of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(2): 53–56.
- [22] 严正宸, 张海明, 高波, 朱彦君. 超声喷雾热解法制备铝掺杂氧化锌薄膜[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(6): 1376–1380.
- YAN Zhi-chen, ZHANG Hai-ming, GAO Bo, ZHU Yan-jun. Preparation of Al doped ZnO transparent conductive films by ultrasonic spray pyrolysis[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2010, 39(6): 1376–1380.
- [23] WANG M, LEE K E, HAHN S H, KIM E J, KIM S, CHUNG J S, SHIN E W, PARK C. Optical and photo luminescent properties of sol-gel Al-doped ZnO thin films[J]. Materials Letters, 2007, 61(4/5): 1118–1121.
- [24] SAGAR P, SHISHODIA P K, MEHRA R M, OKADA H, WAKAHARA A, YOSHIDA A. Photoluminescence and absorption in sol-gel-derived ZnO films[J]. Journal of Luminescence, 2007, 126(2): 800–806.
- [25] 付恩刚, 庄大明, 张弓. 掺铝氧化锌薄膜的红外性能及机制[J]. 金属学报, 2005, 41(3): 333–336.
- FU En-gang, ZHUANG Da-ming, ZHANG Gong. Infrared properties and mechanism of Al-doped ZnO thin films[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(3): 333–336.
- [26] 封宾, 何大伟, 富鸣, 杜琦璠, 鞠长滨, 王永生. Al 掺杂 ZnO 薄膜的制备及红外光学性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(z2): 762–766.
- FENG Bin, HE Da-wei, FU Ming, DU Yu-fan, JU Chang-bin, WANG Yong-sheng. Preparation and infrared character study of Al-doped ZnO thin film[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(z2): 762–766.
- [27] 黄杏芳, 崔升, 沈晓东. Al 掺杂 ZnO 超细粉体的制备剂表征[J]. 福建工程学院报, 2011, 9(2): 72–75.
- HUANG Xin-fang, CUI Sheng, SHEN Xiao-dong. Preparation and characterization of Al adulterated ZnO super powders[J]. Journal of Fujian University of Technology, 2011, 9(2): 72–75.
- [28] 刘磊, 张勤勇, 陈建文, 金应荣, 王鹏飞. Sol-gel 法制备氧化锌铝陶瓷靶材及其性能研究[J]. 电子元件与材料, 2011, 30(1): 4–7.
- LIU Lei, ZHANG Qing-yong, CHEN Jian-wen, JIN Ying-rong, WANG Peng-fei. Study on preparation and properties of zinc aluminum oxide ceramic targets prepared by sol-gel method[J]. Electronic Components & Materials, 2011, 30(1): 4–7.
- [29] 杜峰. Al 掺杂 ZnO 纳米颗粒的制备及工艺参数[J]. 南京工业大学学报, 2010, 32(2): 11–15.
- DU Feng. Preparation and processing conditions of ZnO nanoparticles intermingled with Al[J]. Journal of Nanjing University of Technology, 2010, 32(2): 11–15.
- [30] 许丽, 邵忠宝, 王凰, 刘广福. 纳米 ZAO 复合粉体的制备及性能表征[J]. 化学与生物工程, 2006, 23(9): 15–17.
- XU Li, SHAO Zhong-bao, WANG Huang, LIU Guang-fu. Preparation and characterization of nanometer ZAO powders[J]. Chemistry & Bioengineering, 2006, 23(9): 15–17.
- [31] HUANG S P, XIAO Q, ZHOU H, WANG D, JIANG W J. Hydrothermal synthesis and conductive properties of Al-doped ZnO rod like whiskers[J]. Journal of Alloys and Compounds, Journal of Alloys and Compounds, 2009, 486(1/3): L24–L26.
- [32] 徐迪, 段学臣, 李中兰, 朱协彬. 水热法制备掺铝氧化锌纳米棒阵列及其光学特性[J]. 功能材料, 2008, 39(4): 695–697.
- XU Di, DUAN Xue-chen, LI Zhong-lan, ZHU Xie-bin. Preparation of Al doped ZnO nanorod arrays by hydrothermal method and their optical properties[J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39(4): 695–697.
- [33] 鲁彬, 李平, 李征, 魏雨. 沸腾回流法制备 Al 元素掺杂 ZnO 及表征[J]. 河北师范大学学报, 2007, 31(2): 222–224.
- LU Bin, LI Ping, LI Zheng, WEI Yu. Preparation and characterization of Al-doped ZnO via a simple method of Boiling Reflux[J]. Journal of Hebei Normal University, 2007, 31(2): 222–224.
- [34] BARICK K C, ASLAM M, VINAYAK P, BAHADUR D. Controlled fabrication of oriented co-doped ZnO clustered nanoassemblies[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 349(1): 19–26.
- [35] YU D B, WANG D B, LIU J. Preparation of corundum structure Sn-doped In₂O₃ nanoparticles via controlled co-precipitating and post annealing route[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2002, 5(2): 475–477.
- [36] 娄霞, 朱冬梅, 张玲, 罗发, 周万成. Al 掺杂含量对纳米 ZAO 粉体性能的影响[J]. 功能材料, 2008, 39(4): 667–669.
- LOU Xia, ZHU Dong-mei, ZHANG Ling, LUO Fa, ZHOU Wan-cheng. Influence of the Al content on properties of nanometer ZAO powder[J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39(4): 667–669.
- [37] 许积文, 王华, 任明放, 杨玲. 高密度与低电阻率 ZnO:Al 靶材的制备及缺陷分析[J]. 功能材料, 2007, 38(9): 1457–1459.
- XU Ji-wen, WANG Hua, REN Ming-fang, YANG Ling. Preparation of higher dense and low resistive ZnO:Al target and analysis of defect[J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(9): 1457–1459.

- [38] 范锦鹏, 赵大庆, 吴敏生, 董民超. 用纳米 Al_2O_3 制备超高致密度 ZAO 靶材[J]. 粉末冶金技术, 2005, 23(1): 44-47.
FAN Jin-peng, ZHAO Da-qing, WU Ming-sheng, DONG Min-chao. Preparing super dense ZAO target by doping Al_2O_3 nanopowder[J]. Powder Metallurgy Technology, 2005, 23(1): 44-47.
- [39] 赵 静, 刘丽杰, 蔡 宁, 薛俊明, 赵 颖. 掺杂量对 ZnO 陶瓷靶材性能影响的研究[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(2): 772-779.
ZHAO Jing, LIU Li-jie, CAI Ning, XUE Jun-ming, ZHAO Ying. Study on effect of doping content on the performance of ZnO ceramic target[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2009, 38(2): 772-779.
- [40] 龙 涛, 朱德贵, 王良辉. 高导电性 ZAO 陶瓷靶材及薄膜的制备[J]. 电子元件与材料, 2004, 23(2): 31-34.
LONG Tao, ZHU De-gui, WANG Liang-hui. Highly conductive ZAO ceramic target and thin films preparation[J]. Electronic Components & Materials, 2004, 23(2): 31-34.
- [41] LEE J H, KO K H, PARK B O. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method[J]. Journal of crystal Growth, 2003, 247: 119-125.
- [42] 宋立缘, 唐利斌, 姬荣斌, 陈雪梅, 刘新近, 庄继胜, 王 芑, 杨 宇. 溶胶-凝胶法制备 Al^{3+} 掺杂 ZnO 薄膜的结构和光学性能[J]. 红外技术, 2011, 33(2): 80-84.
SONG Li-yuan, TANG Li-bin, JI Rong-bin, CHEN Xue-mei, LIU Xin-jin, ZHUANG Ji-sheng, WANG Chong, YANG Yu. Structural and optical properties of aluminum-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method[J]. Infrared Technology, 2011, 33(2): 80-84.
- [43] XU Z Q, DENG H, LIY, GUO Q H, LI Y R. Characteristics of Al-doped c-axis orientation ZnO thin films prepared by the sol-gel method[J]. Materials Research bulletin, 2006, 41(2): 354-358.
- [44] 任明放, 徐模辉, 王 华, 许积文. ZAO 薄膜的溶胶-凝胶法制备及性能研究[J]. 材料导报, 2009, 23(1): 80-82.
REN Ming-fang, XU Mu-hui, WANG Hua, XU Ji-wen. Study on properties of ZAO thin films prepared by sol-gel process[J]. Material Review, 2009, 23(1): 80-82.
- [45] KIM Y S, WAI P T. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(11): 4911-4916.
- [46] VALLE G G, HAMMER P, PULCINEUI S H, SANTILLI C V. Transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip-coating[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(6): 1009-1013.
- [47] LI Z J, HU Z F, LIU F J, SUN J, HUANG H Q, ZHANG X Q, WANG Y S. High-quality hexagonal ZnO crystals grown by chemical vapor deposition[J]. Materials Letters, 2010, 65(5): 809-811.
- [48] 谢春燕, 张 跃. 金属有机化学气相沉积法制备 Al 掺杂 ZnO 透明导电膜[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(1): 20-24.
XIE Chun-yan, ZHUANG Yue. Transparent conductive aluminum-doped zinc oxide film prepared by metal organic chemical vapor deposition method[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(1): 20-24.
- [49] ZHANG Z Y, BAO C G, YAO W J, MA S Q, ZHANG L L, HOU S Z. Influence of deposition temperature on the crystallinity of Al-doped ZnO thin films at glass substrates prepared by RF magnetron sputtering method[J]. Super Lattices and Microstructures, 2011, 49(6): 644-653.
- [50] 史君黛, 杨恢东, 黄 波, 许宝玉, 余 松. 直流磁控溅射制备透明导电 ZAO 薄膜退火处理时间的研究[J]. 科学技术与工程, 2011, 11(6): 1192-1195.
SHI Jun-dai, YANG Hui-dong, HUANG Bo, XU Bao-Yu, YU Song. Influence of annealing time on transparent conductive Al-doped ZnO(ZAO) thin films fabricated by direct current(DC) sputtering[J]. Science Technology and Engineering, 2011, 11(6): 1192-1195.
- [51] 刘 江, 庄大明, 张 弓, 李春雷, 段宇波. 中频交流磁控溅射制备氧化锌铝(ZAO)薄膜的研究[J]. 中国表面工程, 2010, 23(1): 15-18.
LIU Jiang, ZHUANG Da-ming, ZHANG Gong, LI Chun-lei, DUAN Yu-bo. Al-doped ZnO films prepared by middle frequency alternative magnetron sputtering[J]. China Surface Engineering, 2010, 23(1): 15-18.
- [52] 任明放, 王 华, 许积文, 杨 玲. 掺杂及工艺条件对室温制备 ZnO:Al 性能的影响[J]. 液晶与显示, 2009, 24(1): 52-55.
REN Ming-fang, WANG Hua, XU Ji-wen, YANG Ling. Influence of doping and progress conditions on the properties of ZnO:Al thin films prepared at room temperature[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2009, 24(1): 52-55.
- [53] KIM Y H, LEE K S, LEE T S, CHEONG B, SEONG T Y, KIM W M. Effects of substrate temperature and Zn addition on the properties of Al-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(16): 7251-7256.
- [54] 杨贵源, 周雄图, 马学鸣, 石旺舟. PET 上沉积 Al 掺杂 ZnO 薄膜的光电特性研究[J]. 人工晶体学报, 2007, 36(6): 1274-1278.
YANG Gui-yuan, ZHOU Xiong-tu, MA Xue-ming, SHI Wang-zhou. Optical and electrical properties prepared on flexible PET of Al doped ZnO thin films at room temperature[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2007, 36(6): 1274-1278.
- [55] 陈 欣, 方 斌, 官文杰, 吴天书, 郭明森, 方国家, 赵兴中. 沉积温度和退火处理对脉冲激光沉积的 ZnO:Al 膜性能的影响[J]. 功能材料, 2005, 36(10): 1511-1513.
CHEN Xin, FANG Bin, GUAN Wen-jie, WU Tian-shu, GUO Ming-sen, FANG Guo-jia, ZHAO Xing-zhong. Influence of substrate temperature and post-treatment on the properties of ZnO:Al thin films prepared by pulsed laser deposited[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(10): 1511-1513.

- [56] 葛水兵, 程珊华, 宁兆元, 沈明荣. 掺杂比和氧分压对脉冲激光沉积 ZnO:Al 膜性能影响的研究[J]. 材料科学与工艺, 2000, 8(2): 86-88.
- GE Shui-bing, CHENG Shan-hua, NING Zhao-yuan, SHEN Ming-rong. Study on influence of doping content and oxygen partial pressure on the properties of ZnO:Al films prepared by pulsed laser deposited[J]. Material Science and Technology, 2000, 8(2): 86-88.
- [57] MATSUBARA K, FONS P, IWATA K, YAMADA A, NIKI S. Room-temperature deposition of Al-doped ZnO films by oxygen radical assisted pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2002, 422(1/2): 176-179.
- [58] 钟爱华, 谭 劲, 陈圣昌, 包鲁明, 艾 飞, 李 飞. 衬底温度对 N-Al 共掺杂 ZnO 薄膜形貌及光致发光性能的影响[J]. 功能材料, 2010, 41(6): 1008-1011.
- ZHONG Ai-hua, TAN Jin, CHEN Shen-chang, BAO Lu-ming, AI Fei, LI Fei. Effect of substrate temperature on surface morphology and photoluminescence of N-Al co-doped ZnO thin films[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(6): 1008-1011.
- [59] ROZATI S M, AKESTEH S. Characterization of ZnO:Al thin films obtained by spray pyrolysis technique[J]. Materials characterization, 2007, 58(4): 319-322.
- (编辑 龙怀中)