阴阳离子共掺杂ZnO透明导电薄膜的研究进展

马剑钢, 林东, 李鹏, 杨国春, 刘益春*

东北师范大学物理学院, 紫外光发射材料与技术教育部重点实验室, 长春 130024

* 联系人: ycliu@nenu.edu.cn

2020-03-13 收稿, 2020-04-16 修回, 2020-05-20 接受, 2020-05-22 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2012CB933703)和国家自然科学基金重大研究计划(91233204)资助

摘要 ZnO基透明导电薄膜具有成本低、环境友好、抗辐射能力强、对H等离子体耐受性好等优点, 是金属氧化物半导体研究领域的—个极为重要的方向. 目前, 无论阳离子还是阴离子单独掺杂的ZnO透明导电薄膜在电导率、可见光透过率和热稳定性等方面依然不能完全满足光电器件的要求, 为此人们开展了阴阳离子共掺杂ZnO薄膜光电性质的研究工作, 取得了良好的效果. 本文从理论和实验研究两方面, 总结了阴阳离子共掺杂ZnO透明导电薄膜的最新研究成果, 系统阐述了阴阳离子对ZnO薄膜的光学、电学和热稳定性的影响规律, 分析了阴阳离子共掺杂ZnO研究所面临的问题和挑战, 为相关领域的研究和发展提供借鉴和参考.

关键词 透明导电薄膜, 氧化锌, 阴阳离子共掺杂, 缺陷, 热稳定性

自从德国人Bädeker^[1]首次制备出CdO透明导电薄膜以来, 金属氧化物透明导电薄膜的研究已有超过100年的历史. 近20年来, 随着液晶显示和太阳能电池技术的普及, 基于In₂O₃、SnO₂、ZnO的透明导电薄膜已经在光电子领域得到了广泛的应用. 目前, 商业化最成功的透明导电材料是Sn掺杂In₂O₃(ITO)和F掺杂SnO₂(FTO). 其中, ITO具有可见光透过率高(80%~90%)和电阻率低(<10⁻⁴ Ω cm)的优点. 但是, 铟元素在地壳中的储量有限, 随着市场对透明导电材料的需求不断增加, ITO的价格快速上涨. 因此, 开发低成本、光电性能优异的ITO替代材料逐渐成为光电领域关注的热点. FTO是另一种较成熟的透明导电材料, 尤其在太阳能电池领域应用十分广泛. 商用FTO的制备方法主要为化学气相沉积法和喷雾热分解法, 可以实现在线和离线的大面积制备. FTO的面电阻和光透过率与ITO接近, 而化学性质更稳定、耐热性更高、成本也更低^[2]. 不过, 化学气相沉积制备的FTO薄膜的生长温度较高

(>450°C), 晶粒通常较大, 表面粗糙度较高. 这些因素导致FTO薄膜的雾度通常较大, 限制了FTO在平面显示等领域的应用^[3]. 近些年来, 金属纳米线、石墨烯、碳纳米管、有机导电聚合物等新兴材料的发展为透明导电薄膜市场提供了新的选择^[4~7], 但是这些材料目前还存在生产工艺复杂、制备成本高、大面积均匀性低、化学稳定性差、与现有工艺不兼容等问题, 仍然无法完全替代传统的金属氧化物透明导电材料. 本征ZnO是n型金属氧化物半导体, 带隙宽度为3.37 eV, 可见-近红外波段透过率接近90%, 掺杂后面电阻可达到与ITO相同的水平. 此外, ZnO基透明导电薄膜还具有元素丰度高、成本低、易刻蚀、制备方法多样、抗辐射能力强、与太阳能电池生产工艺兼容等特点, 引起了科学和工业界的普遍重视, 是极有希望代替ITO的候选材料^[8~11].

电导率和可见光透过率是衡量透明导电薄膜性能最重要的两个参数. 由半导体电导率 σ (电阻率 ρ 的倒数)

引用格式: 马剑钢, 林东, 李鹏, 等. 阴阳离子共掺杂ZnO透明导电薄膜的研究进展. 科学通报, 2020, 65: 2678–2690

Ma J G, Lin D, Li P, et al. ZnO transparent conducting thin films codoped with anions and cations (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2678–2690, doi: 10.1360/TB-2020-0262

的表达式 $\sigma=1/\rho=ne\mu$ 可知, 电导率 σ 与载流子浓度 n 和迁移率 μ 的乘积成正比比例关系. 为了便于比较不同厚度的导电薄膜光电性质的优劣, Haacke和Gordon还分别引入了品质因数(figure of merits, FOMs), 作为衡量的标准. 其中, Haacke定义的品质因数表示为 $FOM(H)=T^{10}/R_s^{[12]}$, Gordon定义的品质因数表示为 $FOM(G)=\sigma/\alpha=-\{R_s \ln(T+R)\}^{-1[13]}$, 其中 T 为透射比, R 为反射比, R_s 为面电阻, σ 为电导率, α 为可见光吸收系数. 由于 R_s 和 T 均与薄膜厚度有关, 因此, 品质因数可以在不考虑薄膜厚度的情况下反映出透明导电薄膜光电性能的差别. 此外, 两个品质因数的侧重点不同, Haacke的品质因数能够灵敏地反映薄膜透过率的贡献, 而Gordon的品质因数对薄膜的电阻率的变化更加敏感. 值得一提的是, 面电阻虽然是透明导电领域比较常用的性能指标, 但是由面电阻无法得出载流子迁移率, 所以科研人员通常采用范德堡法测量薄膜的霍尔系数后得出导电类型、载流子浓度和迁移率, 进而深入讨论薄膜的电荷输运性质.

迄今为止, 三价和四价金属阳离子掺杂是提高ZnO基透明导电薄膜的电导率比较常用的方法^[14-23]. 在IIIA族阳离子(如: B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+})中, 半径与 Zn^{2+} 接近的 Al^{3+} 和 Ga^{3+} 的掺杂效果比较理想. 目前报道的ZnO:Al(AZO)和ZnO:Ga(GZO)薄膜中 Al^{3+} 和 Ga^{3+} 的掺杂比例通常为1%~5%, 产生的载流子浓度最高可达 10^{21} cm^{-3} . 然而, 掺杂离子在ZnO中的固溶度有限, 载流子浓度很难再继续提高, 此外由于掺杂离子进入晶格形成大量的杂质散射中心, 导致载流子迁移率下降, 其结果是电导率降低. 另一方面, 掺杂离子还会引起强烈的杂质吸收, 严重影响半导体的光透过率. 由此可见, ZnO透明导电薄膜的电导率和可见光透过率与掺杂离子浓度之间存在着矛盾的依赖关系, 而要获得兼具高电导率和高可见光透过的ZnO薄膜, 理想方案是尽量减少杂质离子的掺杂浓度, 同时尽量增大载流子的迁移率.

相对而言, 阴离子掺杂ZnO透明导电薄膜的研究较少, 且以F离子掺杂ZnO(FZO)最为常见. 与IIIA族阳离子掺杂相比, F离子掺杂的作用有所不同. 首先, 理论分析表明F 2p与O 2p轨道主要在价带底附近杂化, 因此F替代O对ZnO导带底的扰动很小, 使F掺杂的ZnO能够保持较高的迁移率. 其次, F离子的电负性较强, 在晶界附近出现时, 能够减弱表面吸附的分子对载流子的捕获作用, 并减少晶界散射对载流子迁移率的影响. 因此, F掺杂ZnO也能得到较高的电导率^[24,25]. 例如, 本课题

组^[26]通过热氧化氟化锌(ZnF_2)的反向掺杂方法, 制备出具有良好光电性质的n型FZO透明导电薄膜, 电阻率最低达到 $7.95 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, 在电子浓度高于 10^{20} cm^{-3} 的条件下, 实现了 $46.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的高迁移率, 为当时报道的最高值. 该方法解决了F直接掺杂固溶度低和生长源受限等难题. 此后, 陆续有关于物理沉积和化学合成方法制备FZO薄膜的报道, 电阻率最低可达 $6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, 可见光透过率大于80%^[27,28].

因为IIIA族阳离子掺杂能够有效提高ZnO薄膜的电子浓度, 而F离子掺杂对提高电子迁移率有积极作用, 所以人们开始尝试将阳离子和阴离子共同掺入到ZnO晶格中, 希望借此获得更高性能的ZnO透明导电薄膜. 从理论角度出发, 这种阴阳离子共掺杂方法有独特优势: 因阴阳离子在离子半径上存在一定的互补性, 阴阳离子共掺杂可减小掺杂引起的晶格畸变, 降低晶格缺陷对电子的散射作用, 有利于获得高迁移率; 另一方面, 因阴阳离子在化合价上存在互补性, 阴阳离子共掺杂有利于提高掺杂剂的固溶度, 从而获得较高的载流子浓度. 本文将从理论和实验两方面对共掺杂ZnO透明导电薄膜的最新研究进展进行系统总结, 希望能为相关研究者提供有益的参考, 促进透明导电薄膜领域进一步发展.

1 阴阳离子共掺杂ZnO的理论研究进展

虽然 F^- 与 O^{2-} 的离子半径(0.131和0.138 Å)十分相近^[29], 但是理论计算结果显示F替位掺杂形成的杂质能级较深, 施主离化能较高, 不利于在室温条件下产生足够的自由电子. 为此, 人们研究了IIIA阳离子与F离子共掺杂对ZnO能带结构的影响, 希望从理论上找到提高ZnO透明导电薄膜光电性质的可行方案(表1).

Li等人^[30]研究了B-F共掺杂对于ZnO(BFZO)电学和光学性质的影响. 理论计算表明, 在BFZO中(0110)晶面 $B_{Zn}-F_O$ 相互靠近的构型为最稳定结构. 同时, B-F共掺杂时, 导带底出现两个较小的杂质峰, 且该杂质峰主要源于B 2p轨道电子, 由此认为B的引入可以提供更多的电子, 从而增强ZnO的导电能力, 如图1(a)所示. Wang等人^[31]通过理论与实验结合的方法研究了Al-F共掺杂对ZnO(AFZO)的电学和光学性质的影响. 计算结果表明Al-F共掺杂使ZnO的费米能级进入导带, 提升了ZnO的导电能力, 但是Al-F共掺杂ZnO的光学带隙内出现了吸收峰, 如图1(b)所示. 虽然对AFZO在透明导电方面的应用不利, 但在光催化领域却有潜在应用. He等人^[32]基于

表 1 阴离子共掺杂结果统计

Table 1 Statistics of co-doping results of anion and anion

掺杂剂	计算软件/ 交换关联	交换关联	扩包	掺杂比例 (杂质:原子总数)	晶格参数(对 比完美ZnO)	替代杂质的 形成能	电学性质	光学性质	文献
F-B	CASTEP	GGA	3×3×2	F:B=0.042:0.042	—	—	载流子浓度增大, 电阻减小	可见光区域 透过率增大	[30]
F-Al	CASTEP	GGA	2×2×2	F:Al=0.031:0.031	—	—	载流子浓度 增大	可见光区域 吸收增大	[31]
F-Ga	CASTEP	GGA	3×3×2	F:Ga=0.014:0.014	<i>a</i> 增大, <i>c</i> 增大	共掺杂高于 单一掺杂	载流子浓度增大	可见光区域 透过率增大	[32]
F-IIIA	VASP	GGA+U	3×3×2	F:IIIA(Al:Ga:In) =0.014:0.014 0.028:0.014 0.014:0.028	—	共掺杂高于 单一掺杂	载流子浓度增大	—	[33]

第一性原理方法的研究发现, 由于Ga掺杂所引起的晶格畸变较小, Ga-F共掺杂ZnO(GFZO)的结构更稳定. 而且, Ga-F共掺杂后的载流子浓度比本征ZnO增加了3个数量级, 导电能力得到明显提升. 在光学方面, Ga-F共掺杂可提升ZnO在紫外区域的透射率, 并且在280~380 nm范围内可提升至90%以上, 如图1(c)所示.

最近, 本课题组^[33]研究了F分别与Al、Ga、In共掺杂ZnO的能带结构和缺陷形成能. 对比F与IIIA族元素比例分别为1:1, 1:2和2:1的情况下, 施主能级相对导带底的位置变化, 从而推断F与IIIA族元素共掺杂ZnO导电性的差异. 我们首先确定了F与Al、Ga、In共掺杂ZnO的能量最稳定结构, 如图2(a, b)所示. 结果表明, Al-F共掺杂ZnO中掺杂离子的空间分布弥散性最高,

Ga-F共掺杂ZnO中掺杂离子的空间分布弥散性次之, In-F共掺杂ZnO的掺杂离子的空间分布弥散性最低. 更重要的是, 与单掺杂ZnO相比, F和Al、Ga、In共掺杂ZnO中施主能级位置更靠近导带底. 当Al-F共掺杂ZnO中F和Al掺杂比例为1:2时, 施主离化能最低; Ga-F共掺杂ZnO中F和Ga掺杂比例为1:1时, 施主离化能最低; 而In-F共掺杂ZnO中F和In掺杂比例为1:2时, 施主离化能最低, 如图(c)所示. 在态密度图中, 与单掺杂相比, F-Al/Ga共掺杂中, Al/Ga的引入可以使F 2p态分布变得离域, 促进了ZnO导电能力的提高. 与之相反, F-In共掺杂ZnO中, F 2p与In 5s, 5p轨道间发生强烈的杂化, 导致In 5s能态局域在带隙中间, 因此不利于其导电能力的提高, 如图2(d)所示. 该研究阐明了F和IIIA族金属元素掺

图 1 (网络版彩色)IIIA阳离子与F离子共掺杂ZnO的理论模拟研究. (a) ZnO, FZO和BFZO的态密度^[30], (b) ZnO, ZnO:Al, ZnO:F和ZnO:Al-F的光学性质^[31], (c) GFZO的紫外-可见透射光谱^[32]

Figure 1 (Color online) Theoretical studies on IIIA-F co-doped ZnO. (a) Density of states of pure ZnO, FZO and BFZO^[30]. (b) The absorption coefficient spectrum reflectivity and energy-loss functions of pure ZnO, ZnO:Al, ZnO:F and ZnO:Al-F^[31]. (c) Transmittance spectra of doped ZnO systems^[32]

图 2 (网络版彩色)Al/Ga/In与F离子共掺杂ZnO的理论模拟研究。(a) Al/Ga/In-F共掺杂的稳定结构;(b) 2Al/2Ga/2In-F共掺杂的稳定结构;(c) Al/Ga/In-F不同掺杂比例所对应跃迁能级的示意图;(d) 不同掺杂方式下ZnO所对应的态密度^[33]

Figure 2 (Color online) Theoretical studies on Al/Ga/In-F co-doped ZnO. (a) A supercell model for Al/Ga/In-F doped ZnO in the most stable structure. (b) A supercell model for 2Al/2Ga/2In-F doped ZnO in the most stable structure. (c) Schematic diagrams of transition energy levels in different doping systems under Zn-rich and Al/Ga/In-rich condition. (d) The PDOS of ZnO with various IIIA/F doping ratios^[33]

杂ZnO导电能力随掺杂元素比例的变化规律,为获得高性能的透明导电ZnO材料提供了新思路。

2 阴阳离子共掺杂ZnO薄膜的实验研究

制备共掺杂ZnO薄膜的常用方法有磁控溅射、脉冲激光沉积(PLD)、分子束外延(MBE)等物理方法和溶胶-凝胶法等化学方法。其中,磁控溅射方法具有可控性高、性能稳定、可大面积生产等优点,是目前工业生产透明导电薄膜的常用技术。因此,使用磁控溅射法制备共掺杂ZnO透明导电薄膜的报道较多。PLD方法的原理是将高能激光聚焦到靶材产生高温,使靶材中所有元素瞬间升华后绝热膨胀,并以较高的动能到达衬底。该方法具有薄膜生长速度快、组分可控性好、致密性高的优点,但因激光产生的等离子体羽辉发散角小,通常制备的薄膜尺寸较小。MBE方法的优点是薄膜的生长可以精确控制到原子级别,并能实现生长过程的原位监控,薄膜杂质含量低、致密性高,缺点是设备昂贵,生产成本低。溶胶-凝胶法等化学方法的优点是成本低廉、方法灵活、容易实现大面积制备,缺点是杂质含量较高,需要高温热处理,薄膜的导电率普遍较低。

2.1 F-III A族离子共掺杂ZnO

近期,本研究组开展了Al-F共掺杂ZnO(AFZO)透

明导电薄膜的实验研究工作。薄膜制备的方法如下:首先,将高纯度(5N)Al₂O₃和AlF₃粉末分别与ZnO粉末按相同的Al/Zn摩尔比例混合均匀,然后烧制成致密的AZO和AFZO靶材。其次,采用PLD方法在300℃的c面蓝宝石衬底上,分别制备出AZO和AFZO透明导电薄膜。最后,通过真空、空气和锌气氛中退火处理AFZO透明导电薄膜。利用光致发光谱(PL)、变温霍尔、X射线光电子能谱(XPS)和正电子湮灭(PAS)等手段,对比研究了AZO和AFZO薄膜中的本征缺陷浓度(主要包括氧空位和锌空位)和电学性质随退火条件的变化规律。实验发现,在相同的氧气退火条件下,AFZO薄膜除了可见光透过率(>85%)和电导率优于AZO薄膜以外,还具有更好的热稳定性。具体表现为:AZO薄膜在500℃氧气中退火后,载流子浓度就开始快速下降,电阻率随之增加1个数量级,在600℃退火后则接近绝缘状态。而AFZO薄膜在退火温度为600℃的条件下,电阻率仍保持在 $2.1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$,电子浓度为 $4.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,电子迁移率则升高到 $60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (图3)。由此可见,与AZO薄膜相比,AFZO薄膜能够在更宽的温度范围内工作,同时也具有更优异的热稳定性。这一特性为ZnO透明导电薄膜的应用提供了更多可能,比如透明电极上制备的场效应晶体管(TFT)或太阳能电池等器件需要经过高温热处理才能最大限度去除杂质和提高器件质量,而

图3 AFZO薄膜的光学透过率和电学性质随退火温度的变化关系。(a) AFZO薄膜的光学透过率随热处理温度的变化关系;(b) 氧气氛中AZO和AFZO薄膜的电阻率、迁移率、载流子浓度随退火温度变化关系

Figure 3 The dependence of optical transmittance and electrical properties of AFZO on the growth and annealing temperature. (a) Transmission spectra of AFZO films at different substrate temperatures. (b) Variation of resistivity, carrier concentrations and Hall mobility of AZO and AFZO films with annealing temperature in oxygen ambient

透明电极能够承受的温度往往决定了热处理的最高温度。因此,使用热稳定性高的透明电极材料为进一步提高器件性能提供了保障。另外,透明电极用于光学窗口电加热除冰霜时,更高的工作温度可以提高融化冰雪的效率等。为探究F和Al共掺杂的作用机理,他们首先利用二次离子质谱(SIMS)测得PLD生长后AFZO薄膜中F离子浓度约为 $2.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$,而且在600°C退火1 h后F的掺杂浓度基本保持不变,说明AFZO薄膜中存在的F离子比较稳定,并没有在真空沉积和高温退火过程中大量逸出。前期研究证明,在富氧环境中ZnO中受主型点缺陷锌空位(V_{Zn})的形成能较低,因此在空气中高温退火处理通常会增加ZnO中 V_{Zn} 的浓度,导致自由电子被补偿而出现电阻率升高现象。为了解释空气中AFZO的高迁移率和高温稳定性的成因,他们通过XPS、PL、PAS等手段对比了Al单掺和Al-F共掺杂条件下ZnO中 V_{Zn} 密度的变化情况。从PL光谱中可以发现,500°C空气退火后,AZO薄膜在2.0 eV附近有明显的发射峰,而AFZO却没有观察到相似的发光。依据Look等人提出的方法^[34],他们将空气退火的AZO和AFZO薄膜再次置于锌气氛中退火处理,发现AZO薄膜2.0 eV的缺陷发光带逐渐消失,证明了该发光带与 V_{Zn} 有关^[35]。同时,利用PAS对AFZO薄膜中带负电的 V_{Zn} 缺陷浓度进行测量,通过对S和W系数的拟合估算出AFZO薄膜中 V_{Zn} 浓度约为 10^{17} cm^{-3} 。这一数值比Look等人用PLD制备的GZO薄膜中的 V_{Zn} 浓度($>10^{19} \text{ cm}^{-3}$)低2个数量级^[36],接近未掺杂ZnO单晶块体和薄膜中 V_{Zn} 的浓度^[37]。由此推断,空气中退火后,AZO薄膜电导率下降的主要原因是大量 V_{Zn} 相关的受主型缺陷补偿了Al掺杂引入

的自由电子,同时带电的 V_{Zn} 作为散射中心降低了电子迁移率。相比之下,AFZO薄膜当中,大量存在的 F^+ 替代 O^{2+} 形成了施主型杂质 F_O ,而 F_O 与 V_{Zn} 容易形成 $\text{F}_\text{O}-V_{\text{Zn}}$ 复合缺陷,减少了 V_{Zn} 对自由电子的补偿,同时降低了离子化 V_{Zn} 对载流子的散射作用,从而提高了AFZO透明导电薄膜的电导率。此外,因F的电负性较强,在高温下不易分解和扩散,保证了AFZO能够在较高的温度下保持良好的导电性。

Wang和Chang^[38]将ZnO、 Al_2O_3 和 ZnF_2 粉末按一定比例混合压制成陶瓷靶,采用射频磁控溅射法,在石英玻璃上沉积AFZO透明导电薄膜。如图4(a)所示,衬底温度为200°C时,电阻率为 $2.88 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 、载流子浓度为 $9.86 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、霍尔迁移率为 $22.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,均高于相同条件下制备的AZO和FZO的结果。作者指出载流子浓度与电导率的提高主要来源于Al的高效掺杂和F对表面悬挂键的钝化,即F掺杂减少了纳米晶表面吸附氧和羟基的数量,降低了表面电荷俘获中心的密度。在不同沉积温度下,薄膜的可见光区透过率均大于92%,在近红外区域均大于80%。当衬底温度从室温增加到200°C过程中,薄膜的结晶度提高,晶粒尺寸增大,表面粗糙度降低。同时,由于Burstein-Moss带填充效应,带隙从3.767增大到3.791 eV。

Wang课题组^[39,40]也使用ZnO、 Al_2O_3 和 ZnF_2 粉末为原料制成靶材,采用磁控溅射方法,在石英玻璃上制备了AFZO薄膜,研究了衬底温度、薄膜厚度、退火气氛对AFZO薄膜光学与电学性能的影响。首先,当衬底温度为320°C时,AFZO电阻率最优达到 $3.53 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$,霍尔迁移率为 $39.33 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,载流子浓度为

图4 (网络版彩色)磁控溅射AFZO薄膜的光电性质与生长和退火条件的关系。(a) AZO、FZO、AFZO薄膜的电阻率、迁移率、载流子浓度随基底温度(T_{sub})的变化关系^[38];(b) 退火温度对AFZO薄膜的透过率的影响^[40];(c) AFZO薄膜的电学性质随着热处理时间变化关系,空心与实心符号分别为空气和真空热处理后的性能测试^[41]

Figure 4 (Color online) The dependence of optical and electrical properties on the growth and annealing conditions. (a) Resistivity, Hall mobility, and carrier concentration of AFZO thin films as a function of T_{sub} ^[38]. (b) Optical properties of the annealed FAZO films^[40]. (c) Variations of the electrical properties of AFZO films as a function of heat treatment time and hydrogen concentration^[41]

$4.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 在400~1200 nm的波长范围内光学透过率超过80%。他们认为氧空位和锌间隙的电子离化到导带,产生了自由电子。随着厚度的增大,AFZO薄膜的结晶质量提高,晶粒边界散射减小,载流子迁移率提高。通过500°C氩气条件退火,可以有效提高Al的掺杂效率,同时不改变Zn和F的化合态。与AZO相比,AFZO薄膜的迁移率、载流子浓度和电阻率明显提高,分别达到 $53.97 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $5.18 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $2.23 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$,平均光透过率超过90%,如图4(b)所示。AFZO薄膜用作钙钛矿太阳能电池的窗口电极时,获得了16.24%的能量转换效率。

Kim等人^[41]则选用AZO靶材,采用射频磁控溅射法,以 $\text{CF}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合气为溅射反应气体,制备了H-F共掺杂的AZO(AFZO:H)薄膜,研究了150°C生长与300°C真空退火的AFZO:H薄膜结构、光学和电学性质,并对

比了该薄膜在真空和空气退火环境下的热稳定性。研究发现,150°C的条件下生长的AFZO:H薄膜的电阻率为 $3.9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$,霍尔迁移率高达 $36 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,可见光平均吸收系数为 900 cm^{-1} 。在300°C真空退火后,薄膜的电阻率减小到 $2.9 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 。对于150°C的条件下生长的AFZO:H薄膜,H起到了增加载流子浓度的作用,而F并没有形成有效的施主掺杂。300°C真空退火后,F被激活成施主杂质,而H则从薄膜中去除。此外,F通过钝化多晶ZnO薄膜的悬挂键,抑制空气退火过程中ZnO薄膜晶界对氧的吸附,从而起到了提高ZnO薄膜的热稳定性的作用,如图4(c)所示。

Pan等人^[42]采用溶胶-凝胶法,以乙酸锌、氯化铝和氟化铵为原料,在不同退火温度下制备了Al-F共掺杂ZnO(AFZO)薄膜。研究发现,随退火温度升高,AFZO薄膜的载流子浓度和迁移率均有所提高,500°C

空气退火处理后电阻率达到最低为 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. 当退火温度继续增加时, 电阻率开始增大, 他们将其归因为热应变导致的薄膜晶体质量的降低. 此外, 光致发光光谱和拉曼光谱表明, 在 500°C 空气中退火的AFZO薄膜具有最大的紫外可见发光强度比(I_{387}/I_{517})和较弱的 A_1 (纵轴光学声子)振动峰, 说明该薄膜中具有较少的氧空位、锌间隙或者它们的复合缺陷.

Zhou研究组^[43]利用 Ga_2O_3 、 ZnF_2 和 ZnO 粉末混合制成陶瓷靶, 采用磁控溅射法在石英玻璃基底上制备了Ga-F共掺杂ZnO(GFZO)薄膜, 研究了压强和溅射功率的影响. 实验发现, 在 0.1 Pa 、 1300 W 下沉积的薄膜的电阻率可达 $6.4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, 可见光透射率大于90%, 如图5(a)和(b)所示. Wang等人^[44]采用相同的方法制备了GFZO薄膜, 发现随着衬底温度从室温升高到 200°C , GFZO薄膜的电阻率下降至 $6.47 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, 载流子浓度为 $6.10 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $15.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 光学带隙从 3.39 eV 增大到 3.62 eV , 可见光透过率超过91%.

Park研究组^[45]用原子层沉积(ALD)的方法, 以48%~51%浓度的HF水溶液为F源和O源, 在 150°C 的Si和玻璃衬底上制备了GFZO薄膜. 通过控制F和O的生长周期占比, 调节薄膜中F的掺杂比例. 实验发现, 随F和O的生长周期占比从0增加到19/20, GFZO薄膜由(002)择优取向转变为(100)择优取向, 带隙宽度从 3.29 eV 增加到 3.43 eV , 载流子浓度从 2.45×10^{20} 逐渐升高到 $3.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率从 15.15 降到 $7.11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 当Zn-F/O的生长周期占比为4/20时, 迁移率达到最高, 电阻率也达到最低的 $8.4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, 如图6所示. 他们认为Ga和F原子分别取代晶格位置中的Zn和O均起到施主作用, 提高了薄膜的载流子浓度. 当F掺杂量较少时, F首先占据氧空位位置, 起到抑制氧空位缺陷对电子散

射的作用. 当大量的F掺入GZO后, F会替代ZnO晶格中的O成为施主, 此时会增强离子杂质散射和降低电子迁移率.

Li等人^[30]利用高纯度 ZnO 、 ZnF_2 和 B_2O_3 粉末按照 Zn:F:B 原子比 $0.96:0.03:0.01$ 混合制成BFZO靶材, 采用磁控溅射方法在柔性PC和玻璃衬底上制备的F-B共掺杂ZnO, 生长温度为 60°C , 溅射功率为 120 W . 与FZO薄膜相比, PC衬底上沉积的BFZO薄膜的载流子浓度升高了1个数量级, 最高到 $7.99 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率提高了1倍, 最高达到 $5.18 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 电阻下降1个数量级达到 $1.64 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, 但可见光和近红外光透过率下降了约10%(略小于80%). 而相同条件玻璃衬底上的BFZO的迁移率达到了 $12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 由此判断BFZO透过率和迁移率较低原因可能与衬底温度较低和柔性衬底的使用有关.

Mahmood和Park^[46]以乙酸锌、氟化铵和硼酸为前驱体溶液, 采用电喷雾法制备了B-F共掺杂ZnO(BFZO)薄膜, 研究了B和F的掺杂浓度对BFZO薄膜光电性质的影响. 研究发现, 当B和F的掺杂浓度分别为2 at%和6 at%(原子百分量), 在 415°C 退火后, BFZO薄膜的电阻率为 $1.01 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, 迁移率为 $18.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 载流子浓度高达 $3.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 且在整个可见光范围内, 薄膜的透光率为98%. 作者认为B和F分别替代了ZnO晶格中Zn和O, 对提高薄膜的载流子密度和结晶度有积极的作用. 然而, BFZO的光学带隙并没有因能带填充而向高能侧移动, 他们并未做出解释.

Mzerd研究组^[47]利用化学喷雾法, 以氯化锌、氯化铟和氟化铵为原料, 在 350°C 的石英玻璃上制备了In-F共掺杂ZnO(IFZO)薄膜. 实验发现, 在 350°C 退火后, IFZO薄膜的电阻率最低为 $6.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, 可见光平均

图5 (网络版彩色)GFZO薄膜的电阻率随溅射功率和气压强度的变化关系. (a) 溅射功率; (b) 气体压强^[43]

Figure 5 (Color online) The dependence of the resistivity of GFZO films on sputtering power and pressure. (a) Sputtering power, (b) pressure^[43]

图6 (网络版彩色)GFZO薄膜光电性质随Ga/F掺杂比例的变化关系^[45]. (a) 紫外-可见光(UV-Vis)透过率; (b) 光学带隙 E_g ; (c) 电学参数
Figure 6 (Color online) The dependences of optical and electrical properties of GFZO films on Ga/F doping ratios^[45]. (a) UV-Vis transmittance, (b) E_g , (c) electrical properties

透射率高达80%。而相同条件下, IZO薄膜的电阻率仅为 $1.9 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, 可见光平均透过率为78%。

2.2 F与其他金属阳离子共掺杂ZnO

杜小龙课题组^[48]采用射频分子束外延方法(rf-MBE), 以 ZnF_2 和 NaOH 为F和Na掺杂源, 在ZnO单晶衬底上生长了F掺杂ZnO(FZO)和Na-F共掺杂ZnO(NFZO)单晶薄膜。对比研究了Na-F共掺杂对ZnO薄膜当中钠间隙(Na_i)和Na替Zn(Na_{Zn})的影响, 发现大剂量的Na-F共掺杂对ZnO单晶薄膜的晶格常数没有产生明显影响。Na-F共掺杂提高了NFZO薄膜的费米能级, 使 Na_i 缺陷的形成能提高, 而 V_{Zn} 和 Na_{Zn} 的形成能降低。光致发光结果表明, NFZO薄膜中深能级光发射的增强, 是由于NFZO薄膜中 V_{Zn} 的大量出现导致的。产生大量 V_{Zn} 的原因是NFZO薄膜费米能级的升高以及电中性 $(\text{F}_o^- - \text{Na}_{\text{Zn}}^+)^0$ 复合缺陷的形成。此外, 由于FZO薄膜中形成的 $(\text{F}_o^- - \text{V}_{\text{Zn}}^{2+})^-$ 复合缺陷耗尽了 $\text{V}_{\text{Zn}}^{2+}$ 缺陷, 因此 V_{Zn} 相关的深能级光发射峰强度随之降低。霍尔测试结果中,

FZO单晶薄膜的电阻率为 $7.9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, 载流子浓度为 $1.15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $70 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 而NFZO薄膜的电阻率为 $7.5 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, 载流子浓度为 $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $63.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 但是文中没有给出光透过率数据。

Basak研究组^[49]利用ZnO、金属Sn和 NH_4F 充分混合后压制成片状, 再经过 1000°C 高温烧结制成陶瓷靶, 采用脉冲激光沉积法制备了Sn-F共掺杂ZnO(TFZO)薄膜。实验发现, 当F和Sn的掺杂浓度均为0.5%时, TFZO的电阻率为 $6.24 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, 载流子浓度为 $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $8.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 光学带隙为3.29 eV, 可见光平均透过率约为75%。

Pan等人^[50]采用溶胶-凝胶法, 以乙酸锌、四氯化锡、氟化铵为前驱体, 制备了TFZO薄膜; 并研究了TFZO薄膜中F掺杂浓度对其薄膜结构、形貌、光学和电学性质的影响。当F掺杂浓度为3%时, TFZO薄膜的电阻率为 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, 可见光透过率为90.7%。他们认为由于F取代了 O^{2-} , 产生了1个自由电子, 从而提高了载流子浓度和迁移率, 降低了薄膜的电阻率。

表 2 阴阳离子共掺杂 ZnO 的光电性能比较

Table 2 Comparison of photoelectric properties of ZnO co-doped with anions and cations

掺杂剂	制备方法	原料(比例, wt%)	衬底	生长温度(°C)	退火温度(°C)	透过率 (%)	电阻率 ($\Omega \text{ cm}$)	载流子迁移率 ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	品质因子 FOM(H) ($\times 10^{-3} \Omega^{-1}$)	品质因子 FOM(G) ($\times 10^{-3} \Omega^{-1}$)	能带宽度(eV)	文献
Al-F	PLD	ZnO, Al_2O_3 或 AlF_3 (Al:Zn=3:97)	c-蓝宝石	300	400~700	88	2.1×10^{-4}	60	86.2	2421.3	3.4	**
Al-F	磁控溅射	$\text{ZnO}(97.5); \text{Al}_2\text{O}_3(1); \text{ZnF}_2(1.5)$	石英玻璃	200	—	>92	2.88×10^{-4}	22	52.8	1457.5	3.768~3.795	[38]
		$\text{ZnO}(98); \text{ZnF}_2(1); \text{Al}_2\text{O}_3(1)$	石英玻璃	320	—	>80	3.53×10^{-4}	39.3	30.4	1269.5	3.47	[39]
		$\text{ZnO}(98); \text{ZnF}_2(1); \text{Al}_2\text{O}_3(1)$	石英玻璃	320	—	>90	2.23×10^{-4}	53.97	127.7	3476.9	—	[40]
		$\text{ZnO}; \text{Al}_2\text{O}_3(1); \text{CF}_4/\text{H}_2/\text{Ar}(\text{F:H}=0.4:4)$	石英玻璃	150	—	>83	2.9×10^{-4}	—	13.8~17.0	475.8~586.5	—	[41]
Al-F	溶胶-凝胶	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}; \text{NH}_4\text{F}(\text{Al } 1 \text{ at}\%, \text{F } 3 \text{ at}\%)$	石英玻璃	—	500	—	1×10^{-3}	—	—	—	—	[42]
Ga-F	磁控溅射	$\text{ZnO}(95); \text{Ga}_2\text{O}_3(3); \text{ZnF}_2(2)$	石英玻璃	—	—	90	6.4×10^{-4}	13.4	—	—	3.67	[43]
		$\text{ZnO}(97); \text{Ga}_2\text{O}_3(3); \text{CF}_4 \text{ \& Ar} (\text{CF}_4:\text{Ar} = 2:98)$	石英玻璃	30~200	—	>91	6.47×10^{-4}	15.4	19.9	540.8	3.39~3.62	[44]
		$\text{ZnO}; \text{HF}(\text{F } 0\sim 95); \text{H}_2\text{O}; \text{Ga}_2\text{O}_3(0.05)$	液晶玻璃衬底	150	—	>80	8.42×10^{-4}	15.15	—	—	3.29~3.43	[45]
B-F	电喷雾法	$\text{ZnO}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2; \text{NH}_4\text{F}; \text{B}(\text{OH})_3(\text{B } 2 \text{ at}\%, \text{F } 6 \text{ at}\%)$	石英玻璃	—	415	98	1.01×10^{-4}	18.1	—	—	3.34	[46]
In-F	化学喷雾法	$\text{ZnCl}_2; \text{InCl}_3; \text{NH}_4\text{F}(\text{In } 3 \text{ at}\%, \text{F } 5 \text{ at}\%)$	石英玻璃	—	350	80	6.3×10^{-3}	3.4	—	—	—	[47]
Na-F	分子束外延生长	$\text{ZnF}_2(5\text{N}); \text{NaOH}(5\text{N})$	—	450	—	—	7.533×10^{-2}	63.07	—	—	—	[48]
Sn-F	脉冲激光沉积	$\text{ZnO}; \text{Sn}; \text{NH}_4\text{F}(\text{Sn } 1 \text{ at}\%, \text{F } 1 \text{ at}\%)$	石英玻璃	300	—	<50	2.6×10^{-3}	5.5	0.007	11.1	3.36	[49]
		$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2; \text{NH}_4\text{F}; \text{SnCl}_4; \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2(\text{Sn } 2 \text{ at}\%, \text{F } 1 \text{ at}\% \sim 5 \text{ at}\%)$	石英玻璃	—	500	90.70	1×10^{-3}	—	15.1	409.8	—	[50]

**待发表

3 结论和展望

研制和开发高质量透明导电薄膜材料对提高光电器件的性能极为重要. 为缓解现有单掺杂ZnO透明导电薄膜载流子浓度和迁移率之间的矛盾, 进一步提高其导电性, 人们广泛开展了阴阳离子共掺杂ZnO透明导电薄膜的研究工作. 由于F掺杂对ZnO晶格和导带电子扰动较小, 已成为主要的阴离子掺杂剂, 而阳离子主要选择IIIA族金属离子 B^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} . 理论和实验结果均表明, 无论采用物理沉积或化学合成技术, 阴阳离子共掺杂策略均可有效提高ZnO薄膜的电导率和可见-近红外光透过率. 一方面, 阴阳离子共掺杂ZnO的载流子浓度在高于 10^{20} cm^{-3} 的条件下, 迁移率明显高于IIIA族金属离子单独掺杂ZnO. 高载流子迁移率被归因于F离子对表面缺陷的钝化作用和对受主型复合缺陷的抑制作用. 另一方面, F离子较高的电负性和化学键能使阴阳离子共掺杂ZnO表现出优异的热稳定性, 在 600°C 退火后仍保持良好的光电性能. 上述两点均表明阴阳离子共掺杂有望显著提高ZnO透明导电薄膜的光电性能, 并拓宽ZnO基透明导电薄膜在信息和能源等领域的应用范围.

此外, 阴阳离子共掺杂ZnO研究仍存在一些有待解决的问题:

(1) 共掺杂ZnO透明导电薄膜的商用靶材和制备技术尚需实现标准化. 目前, 我国商用化ITO透明导电薄膜和溅射靶材都有现行的国家标准《液晶显示器用氧化铟锡透明导电玻璃GB/T 18680-2002》和《氧化铟锡靶材GB/T 20510-2017》. 部分商用化AZO透明导电薄膜也已经有了相应的行业标准《掺铝氧化铟透明

导电氧化物玻璃J/T 11484-2015》. 参考ITO和AZO薄膜成功商业化的历程, 他们认为靶材的标准化是共掺杂ZnO透明导电薄膜制备技术走出实验室的必要条件. 从表2中的参数对比可见, 即使是采用了相同磁控溅射或PLD方法, 得到的实验结果仍存在较大的差异. 这极有可能与自制靶材的密度、组分和均匀性等性质有紧密联系. 而现有文献缺少对靶材性质的详细的介绍, 导致实验结果缺乏可比性, 这在一定程度上阻碍了阴阳离子共掺杂ZnO薄膜的研究进程.

(2) 虽然F与IIIA族共掺杂ZnO表现出较好的性能, 但F掺杂剂的前驱物选择相对有限. 而且F离子本身具有较强的腐蚀性, 对工艺设备的耐腐蚀和安全系数要求相对较高, 给研究带来了一定的困难. 虽然 CF_4 和 NH_4F 已经成功用于FTO中的F的掺杂来源, 但是还没有关于化学气相沉积方法制备阴阳离子共掺杂ZnO的报道. 实践证明, 选用 AlF_3 作为Al和F的共同掺杂源, 利用激光脉冲沉积制备AFZO薄膜的方法简便易行, F掺杂效果良好, 是一个比较理想的选择. 但实验室所用PLD设备制备的样品尺寸较小, 而大面积均匀沉积的生产型PLD设备的成熟度依然有待提高. 因此, 探索安全、高效的掺杂方法以及工业化制备技术是未来努力的方向.

(3) 阴阳离子共掺杂的作用机理尚未完全明确. 主要原因是ZnO带隙宽, 本征缺陷的形成能较低, 因此共掺杂引入了的杂质与本征缺陷形成复合缺陷的情况比较复杂. 而目前尚缺乏对复合型缺陷有效的宏观和微观表征分析技术, 理论研究方法又存在一定的局限性. 因此, 探索新的理论与新的实验研究方法就显得格外重要.

参考文献

- 1 Bädcker K. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. *Ann Phys*, 1907, 327: 749–766
- 2 Cid C C P, Spada E R, Sartorelli M L. Effect of the cathodic polarization on structural and morphological proprieties of FTO and ITO thin films. *Appl Surf Sci*, 2013, 273: 603–606
- 3 Zhu B L, Liu F, Li K, et al. Sputtering deposition of transparent conductive F-doped SnO_2 (FTO) thin films in hydrogen-containing atmosphere. *Ceram Int*, 2017, 43: 10288–10298
- 4 De S, Higgins T M, Lyons P E, et al. Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: Extremely high dc to optical conductivity ratios. *ACS Nano*, 2009, 3: 1767–1774
- 5 Lipomi D J, Lee J A, Vosgueritchian M, et al. Electronic properties of transparent conductive films of PEDOT:PSS on stretchable substrates. *Chem Mater*, 2012, 24: 373–382
- 6 Wang X, Zhi L, Müllen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett*, 2008, 8: 323–327
- 7 Wu Z. Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science*, 2004, 305: 1273–1276
- 8 Hu J, Gordon R G. Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition. *J Appl Phys*, 1992, 71: 880–890

- 9 Vidya R, Ravindran P, Fjellvåg H, et al. Energetics of intrinsic defects and their complexes in ZnO investigated by density functional calculations. *Phys Rev B*, 2011, 83: 045206
- 10 Zhang S B, Wei S H, Zunger A. Intrinsic *n*-type versus *p*-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Phys Rev B*, 2001, 63: 075205
- 11 Oba F, Togo A, Tanaka I, et al. Defect energetics in ZnO: A hybrid hartree-fock density functional study. *Phys Rev B*, 2008, 77: 245202
- 12 Haacke G. New figure of merit for transparent conductors. *J Appl Phys*, 1976, 47: 4086–4089
- 13 Gordon R G. Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bull*, 2000, 25: 52–57
- 14 Bethe H A. Theory of the boundary layer of crystal rectifiers. In: Sze S M, ed. *Semiconductor devices: Pioneering papers*. Hong Kong: World Scientific Publishing Co Pte Ltd., 1991. 387–399
- 15 Mridha S, Basak D. Aluminium doped ZnO films: Electrical, optical and photoresponse studies. *J Phys D-Appl Phys*, 2007, 40: 6902–6907
- 16 Ghosh T, Basak D. Controlling the electrical property of highly transparent conducting film of Zn coated Al doped ZnO by mechano-chemical pathway of face-to-face annealing. *Chem Phys Lett*, 2012, 528: 68–71
- 17 Shukla R K, Srivastava A, Srivastava A, et al. Growth of transparent conducting nanocrystalline Al doped ZnO thin films by pulsed laser deposition. *J Cryst Growth*, 2006, 294: 427–431
- 18 Song P K, Watanabe M, Kon M, et al. Electrical and optical properties of gallium-doped zinc oxide films deposited by dc magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2002, 411: 82–86
- 19 Fortunato E, Assunção V, Gonçalves A, et al. High quality conductive gallium-doped zinc oxide films deposited at room temperature. *Thin Solid Films*, 2004, 451–452: 443–447
- 20 Fortunato E, Raniero L, Silva L, et al. Highly stable transparent and conducting gallium-doped zinc oxide thin films for photovoltaic applications. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2008, 92: 1605–1610
- 21 Nayak P K, Kim J, Chung S, et al. Spin-coated Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes. *J Phys D-Appl Phys*, 2009, 42: 139801
- 22 Park S M, Ikegami T, Ebihara K. Effects of substrate temperature on the properties of Ga-doped ZnO by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2006, 513: 90–94
- 23 Gao L, Zhang Y, Zhang J M, et al. Boron doped ZnO thin films fabricated by RF-magnetron sputtering. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 2498–2502
- 24 Tsai Y Z, Wang N F, Tsai C L. Fluorine-doped ZnO transparent conducting thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2010, 518: 4955–4959
- 25 Wang F H, Yang C F, Lee Y H. Deposition of F-doped ZnO transparent thin films using ZnF₂-doped ZnO target under different sputtering substrate temperatures. *Nanoscale Res Lett*, 2014, 9: 97
- 26 Xu H Y, Liu Y C, Mu R, et al. F-doping effects on electrical and optical properties of ZnO nanocrystalline films. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 123107
- 27 Asl H Z, Rozati S M. High-quality spray-deposited fluorine-doped tin oxide: Effect of film thickness on structural, morphological, electrical, and optical properties. *Appl Phys A*, 2019, 125: 689
- 28 Mallick A, Basak D. Revisiting the electrical and optical transmission properties of co-doped ZnO thin films as *n*-type TCOs. *Prog Polym Sci*, 2018, 96: 86–110
- 29 Cao L, Zhu L, Jiang J, et al. Highly transparent and conducting fluorine-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 894–898
- 30 Li Q, Zhu L, Li Y, et al. Highly conductive thin films of nonmetal F and B co-doped ZnO on flexible substrates: Experiment and first-principles calculations. *J Alloys Compd*, 2017, 697: 156–160
- 31 Wang L, Zhu X, Bai L, et al. Study of electronic band structure and optical properties Al-F co-doped ZnO. *CNANO*, 2018, 14: 520–527
- 32 He J, Wu Y, Shi R, et al. First-principles calculation on the conductivity and optical transmittance of ZnO codoped with Ga-F. *Chin J Inorg Chem*, 2015, 31: 15–22
- 33 Ma J, Zhang W, Lin J, et al. Theoretical study on group III elements and F co-doped ZnO. *J Alloys Compd*, 2020, 819: 153012
- 34 Look D C, Droubay T C, Chambers S A. Stable highly conductive ZnO via reduction of Zn vacancies. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 102101
- 35 Ma J, Li D. Physical properties of F and Al co-doped ZnO thin films prepared by laser molecular beam epitaxy. *Phys Exp*, 2012, 36: 4–8
- 36 Look D C, Leedy K D, Vines L, et al. Self-compensation in semiconductors: The Zn vacancy in Ga-doped ZnO. *Phys Rev B*, 2011, 84: 115202
- 37 Khan E H, Weber M H, McCluskey M D. Formation of isolated Zn vacancies in ZnO single crystals by absorption of ultraviolet radiation: A combined study using positron annihilation, photoluminescence, and mass spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 017401
- 38 Wang F H, Chang C L. Effect of substrate temperature on transparent conducting Al and F co-doped ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering. *Appl Surf Sci*, 2016, 370: 83–91
- 39 Ji X, Song J, Wu T, et al. Fabrication of high-performance F and Al co-doped ZnO transparent conductive films for use in perovskite solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2019, 190: 6–11
- 40 Wang Y, Song J, Song W, et al. Effects of thickness on photoelectric properties and perovskite solar cells application of transparent conductive F

- and Al co-doped ZnO films. [Sol Energy](#), 2019, 186: 126–135
- 41 Kim Y H, Jeong J, Lee K S, et al. Characteristics of ZnO:Al thin films co-doped with hydrogen and fluorine. [Appl Surf Sci](#), 2010, 256: 5102–5107
 - 42 Pan Z, Xiao Y, Tian X, et al. Effect of annealing on the structures and properties of Al and F co-doped ZnO nanostructures. [Mater Sci Semicond Proc](#), 2014, 17: 162–167
 - 43 Shi Q, Zhou K, Dai M, et al. Growth of high-quality Ga–F codoped ZnO thin films by mid-frequency sputtering. [Ceram Int](#), 2014, 40: 211–216
 - 44 Wang F H, Jhuang H S, Liu H W, et al. Radio frequency sputter deposition of Ga and F co-doped ZnO thin films: Effects of substrate temperature. [IOP Conf Ser-Mater Sci Eng](#), 2018, 381: 012057
 - 45 Kang K M, Wang Y, Kim M, et al. Study on properties of Ga/F-co-doped ZnO thin films prepared using atomic layer deposition. [Thin Solid Films](#), 2018, 660: 913–919
 - 46 Mahmood K, Park S B. Conductivity enhancement by fluorine doping in boron-doped ZnO thin films deposited by the electrospraying method. [J Cryst Growth](#), 2012, 361: 30–37
 - 47 Hadri A, Taibi M, Iloghmarti M, et al. Development of transparent conductive indium and fluorine co-doped ZnO thin films: Effect of F concentration and post-annealing temperature. [Thin Solid Films](#), 2016, 601: 7–12
 - 48 Huo W, Mei Z, Tang A, et al. Suppression of Na interstitials in Na-F codoped ZnO. [J Appl Phys](#), 2018, 123: 161403
 - 49 Mallick A, Sarkar S, Ghosh T, et al. An insight into doping mechanism in Sn-F co-doped transparent conducting ZnO films by correlating structural, electrical and optical properties. [J Alloys Compd](#), 2015, 646: 56–62
 - 50 Pan Z, Zhang P, Tian X, et al. Properties of fluorine and tin co-doped ZnO thin films deposited by sol-gel method. [J Alloys Compd](#), 2013, 576: 31–37

Summary for “阴阳离子共掺杂ZnO透明导电薄膜的研究进展”

ZnO transparent conducting thin films codoped with anions and cations

Jiangang Ma, Dong Lin, Peng Li, Guochun Yang & Yichun Liu^{*}

Key Laboratory of Ultraviolet Emission Materials and Technology of Ministry of Education, School of Physics, Northeast Normal University, Changchun 130024, China

^{*} Corresponding author, E-mail: ycliu@nenu.edu.cn

In the past two decades, ZnO related materials and devices are widely used for various applications, such as thin-film transistors, photodetectors, light-emitting diodes, and transparent conductors because ZnO has several appealing features like abundant raw materials, environmental friendliness, wide and direct band gap, high electron mobility, and large exciton bonding energy. Especially, ZnO has been recognized as one of the most promising candidates for substituting commercial transparent conductors ITO which is exploited as transparent electrodes in solar cells and flat planar display and transparent heaters etc. For example, aluminum doped ZnO (AZO) transparent conducting films have been commercialized successfully. However, the figure of merits and stability of ZnO transparent conducting films still need to be further improved in order to meet the strict demands of practical large-scale applications. So far, various techniques have been developed to alleviate that contradiction between conductivity and visible light transmittance. In the past few years, a new strategy called anion and cation co-doping in ZnO has been widely implemented to improve the figure of merit, in which IIIA group elements are used as cation dopants and fluorine is used as anion dopants. It is worth noting that F has several advantages as anion dopant in ZnO. First, fluorine has a similar ionic radius with oxygen, which will avoid large lattice distortion. Second, the substitution for oxygen with fluorine only disturbs the valence band of ZnO and leaves the conduction band unaffected, which is beneficial for achieving high electron mobility.

In this review, the latest researches of F and boron, or aluminum, or gallium, or indium co-doped ZnO thin films are summarized from both the theoretical and the experimental aspects. Effects of anion and cation co-doping on the optical and electrical properties and thermal stability of ZnO thin films are systematically discussed. Both theoretical and experimental results show that cation and anion co-doping can effectively improve the conductivity and visible light transmittance, no matter ZnO thin films were prepared by physical vapor deposition or synthesized by chemical solution processes. Taking Al and F co-doped ZnO (AFZO) thin films prepared with pulse laser deposition as an example, the mobility of AFZO thin film was apparently higher than that of Al-doped ZnO at the same carrier concentration. The high carrier mobility of AFZO is due to that the F can passivate the surface defects and acceptor-like complex defects in ZnO. In addition, the highly electronegative F makes the AFZO thin films exhibit excellent thermal stability, e.g. maintaining high conductivity even after air-annealing at 600°C. These results indicate that anion and cation co-doping can effectively improve the performance of ZnO transparent conductive thin films and broaden their applications.

Despite these exciting achievements, challenges still remain in the field of anion and cation co-doped ZnO thin films. For example, the mechanism of the co-doping strategy has not been clarified because the formation energy of intrinsic defects in ZnO is relatively low and the defects configurations for anion and cation co-doping are more complicated than single element doping case. Besides, we are still short of effective techniques and theoretical methods to reveal and simulate the behavior of defect clusters in co-doped ZnO. It is also urgent to establish the industrial standard of ceramic targets for co-doped ZnO to eliminate the discrepancies between different groups. More efforts should also be made in developing new equipment for large-scale manufacturing co-doped ZnO thin films. We hope this paper will provide reference to the readers who are interested in transparent conducting oxides.

transparent conducting films, zinc oxide, anion and cation co-doping, defects, thermal stability

doi: [10.1360/TB-2020-0262](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0262)