

掺杂 ZnO 应用领域与表征方法研究进展

赵明^{1,2} 王俊萍^{1,2} 武慧敏^{1,2} 王辉^{1,2} 赵伟光^{1,2}, 于晨³

(1. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160; 2. 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628;
3. 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580)

摘 要 ZnO 是第三代宽禁带半导体的代表性材料之一, 广泛应用于光电子领域。对 ZnO 进行选择性的掺杂能够实现对其性能的调控与优化。对掺杂 ZnO 在光催化、太阳能电池与显示面板领域的应用进行了综述; 重点介绍了掺杂元素的定性、定量表征方法, 并系统分析了每种表征方法的优势和局限性; 最后展望了 ZnO 掺杂技术与表征方法的发展前景。

关键词 ZnO; 掺杂; 应用; 表征方法

中图分类号: O655 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2022)03-0075-06

Review of Application and Characterization Method of Doped ZnO

ZHAO Ming^{1,2}, WANG Junping^{1,2}, WU Huimin^{1,2}, WANG Hui^{1,2}, ZHAO Weiguang^{1,2}, YU Chen³

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;

2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102628, China;

3. China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China)

Abstract ZnO is one of the representative materials of the third-generation wide-bandgap semiconductors and is widely used in the optoelectronics field. Selective doping of ZnO can control and optimize its performance. This article reviews the application of doped ZnO in the fields of photocatalysis, solar cells and display screens, and focuses on the qualitative and quantitative characterization methods for doping elements, and systematically analyzes the advantages and disadvantages of each characterization methods, and finally looks forward to the development prospects of the doping technology and characterization methods of ZnO.

Keywords ZnO; doping; application; characterization method

21 世纪以来, 第三代宽禁带半导体在能源、光电子、5G 通讯等领域展现出了巨大应用前景。其中 ZnO 是最重要的第三代半导体材料之一, 相比于 SiC、GaN、TiO₂ 等第三代宽禁带半导体, ZnO 因其具有较高的激子结合能 (60 meV) 而表现出优异的

光电性能^[1], 并且其价格低廉、环境友好、储量丰富、热稳定性和化学稳定性好、透明度高、常温发光性能好^[2], 因而在光电子领域应用广泛^[3]。

ZnO 是一种 n 型宽禁带半导体, 未掺杂的 ZnO 在室温下禁带宽度为 3.37 eV^[4], 电子浓度在 10¹⁷ cm⁻³

收稿日期: 2021-04-02 修回日期: 2021-09-11

基金项目: 矿冶科技集团有限公司青年科技创新基金项目 (04-2012)

作者简介: 赵明, 女, 工程师, 主要从事材料分析研究。E-mail: zhaoming@bgrimm.com

引用格式: 赵明, 王俊萍, 武慧敏, 等. 掺杂 ZnO 应用领域与表征方法研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(3): 75-80.
ZHAO Ming, WANG Junping, WU Huimin, et al. Review of Application and Characterization Method of Doped ZnO[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3): 75-80.

量级,室温下电子迁移率约为 $150 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})^{[5]}$, 远远不能满足光电器件的要求。因此,人为引入杂质元素是调控 ZnO 半导体载流子浓度的必要手段。在科学研究及产业化过程中,常见的掺杂方法包括:水热合成法^[6-7]、高温烧结法^[8]、分子束外延法^[9-10]、化学气相沉积法^[11-12]、离子溅射法^[13-14]等。目前,关于掺杂 ZnO 的元素已高达 60 多种^[15],根据类型不同,将掺杂元素主要归为Ⅲ族(Al、Ga、In),V 族(N、P、As),I 族(Li、Na),过渡族(Co、Ni、V、Cu 等)^[5]。

随着掺杂 ZnO 在科学研究领域的不断深入以及产业化的迅猛发展,对掺杂情况进行准确有效评估的需求日渐迫切。由于掺杂元素的状态和含量对材料及器件特性影响重大,因此掺杂元素的定性、定量分析检测方法至关重要。现有的表征手段多种多样,可从不同角度对掺杂情况给予解析评估,但每一种表征方法都有不同程度的局限性,因而在实际应用中需要科研工作者将多种表征方法相互结合,才能对掺杂情况进行多角度、全方位的准确评价。本文主要从应用领域以及表征方法研究两方面对掺杂 ZnO 进行综述。

1 掺杂 ZnO 的应用领域

1.1 光催化领域

ZnO 是经典的无机半导体光催化材料之一。半导体光催化是一种解决能源和环境问题的前沿技术,能够应用于水分解制氢、污水处理、空气净化、人工光合成以及杀菌消毒等领域^[16]。作为光催化剂,ZnO 的优势在于具有较高的导带和较低的价带,其光生电子和空穴具有较强的氧化还原能力。然而,由于 ZnO 禁带宽度为 3.37 eV,只能被紫外光激发^[17],而这部分光能只占太阳光谱的 5% 左右。因此,为了提高其光获取效率,充分利用可见光(约占太阳光全谱 43%)^[18],对氧化锌引入杂质元素掺杂是提高其光催化效率的重要手段^[19]。

1.2 太阳能电池领域

随着能源短缺日益凸显,对于清洁能源的需求越来越迫切,因此,清洁、高效的太阳能电池成为全球研究的热点。自从 2009 年 Tsutomu Miyasaka 首次利用有机-无机杂化钙钛矿材料制备出钙钛矿太阳能电池以来^[20],历经十余年的发展,钙钛矿太阳能电池取得重大进展,最高效率已突破 25%^[21],接近硅基太阳能电池水平,表现出巨大的商业应用潜力。在太阳能电池中,ZnO 作为电子传输层,在器件中起传输电子和阻拦空穴作用,能够抑

制载流子复合,进而提升电池性能^[22-23]。对 ZnO 电子传输层进行掺杂能够有效改善界面传输能力和电荷提取能力,进而提高太阳能电池器件的性能^[24]。

1.3 显示面板领域

在显示面板领域,ZnO 基透明氧化物半导体用于薄膜晶体管技术中的沟道层材料^[25-26],由于本征 ZnO 晶体的电子浓度仅为 10^{17} cm^{-3} ,需采用Ⅲ族元素(Al、Ga、In)对 ZnO 进行 n 型掺杂,可将 ZnO 的电子浓度提升到 10^{20} cm^{-3} 量级^[4]。2004 年,日本东京工业大学细野秀雄团队首次在室温下制备出 IGZO 材料(In、Ga 共掺杂 ZnO),应用于薄膜晶体管中^[27],目前这项技术已经在显示面板领域实现批量化生产。

2 掺杂 ZnO 的表征方法

在半导体掺杂领域中,对掺杂元素的定性分析和定量分析同等重要。定性分析主要分析元素的掺杂状态,对掺杂位置、电子状态以及化合价状态等多方面进行定性判断。而定量分析主要检测掺杂含量,可根据不同需求从宏观和微观两个维度对掺杂元素含量进行检测。

2.1 定性表征方法

定性表征是评估掺杂元素的第一阶段,因此定性检测方法需要具备常用、简便、快速等特征。结合 X-射线衍射、紫外-可见吸收光谱、X-射线光电子能谱三种分析方法,简述对掺杂元素进行不同维度的定性分析表征方法。

2.1.1 X-射线衍射光谱法

X-射线衍射(X-ray Diffractometer, XRD)法是一种常用的物相表征方法。在晶体掺杂过程中,由于外来原子与本征晶体的离子半径有所差异,会引发某些晶格增大或缩小,这种畸变将会使某些衍射峰向较高或较低角度偏移。谢明睿等^[28]用不同含量的 Ag、In 掺杂 ZnO 晶体,其 XRD 结果表明,当 Ag 掺杂量从 2.5% 提升至 10% 时,31.76°、34.51° 和 36.34° 处的衍射峰向高角度偏移;当 In 含量从 1% 提升到 4% 时,衍射峰也呈现高角度偏移的趋势,证明 Ag、In 原子已经掺杂到 ZnO 的晶体结构中。吴本泽^[29]在 Mn 掺杂 ZnO 样品中,发现掺杂后的样品仍处于纤锌矿结构,而随着掺杂含量的提高,(002)衍射峰向小角度略有偏移,证明 Mn 离子易于取代 ZnO 晶格中的 Zn 离子,而不改变 ZnO 自身的晶体结构。XRD 是一种快速的掺杂检测方式,但其缺点在于不够直观,需要和未掺杂样品进行对比来发现衍射峰变化情况,因此,XRD 通常还需要配合

其他检测手段来综合判断元素的掺杂状态。

2.1.2 紫外-可见吸收光谱法

紫外-可见吸收光谱(UV-Visible Absorption Spectra)法是一种检测材料或器件光物理性质的表征手段。当半导体被光激发时,能量大于禁带宽度的入射光子才能被吸收,因此,紫外-可见吸收光谱可以表征半导体的禁带宽度。ZnO 中引入杂质原子将导致其电子云发生畸变,进而引起能带结构发生变化,并在紫外-可见吸收光谱中产生明显差异。张媛等^[30]用 Gd^{3+} 对 ZnO 进行掺杂,当 Gd^{3+} 的掺杂量从 0 至 10% 升高时,紫外-可见吸收光谱显示出样品的吸收边逐渐红移,禁带宽度相应地从 3.14 eV 减少到 2.98 eV。王利忠^[31]采用 Ga、N 共掺杂 ZnO,通过烧结温度来调节 Zn/Ga 比例,当烧结温度从 900 °C 提升至 1 050 °C 时,Zn 挥发量增高,导致 p-d 轨道排斥作用减弱,进而引起禁带宽度升高,在紫外-可见吸收光谱中出现吸收边蓝移的现象。紫外-可见吸收光谱法也是一种非直观表征方法,需要通过对掺杂/未掺杂样品吸收带边之间的差异来判定掺杂状态。

2.1.3 X-射线光电子能谱法

X-射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy,XPS)法是一种分析固体材料表面元素组成及化学状态的检测技术。XPS 根据精确测量原子内层电子结合能和化学位移,对掺杂元素进行价态分析。李侠等^[32]利用 XPS 分析了 Ag 在 Ag/ZnO 复合抗菌剂中的存在状态,结果表明 Ag 的 $3d_{5/2}$ 结合能为 367.906 eV,非常接近 Ag_2O 的结合能(367.8 eV),证明 Ag 以 Ag_2O 的化学态存在于 Ag/ZnO 中,即 Ag 在 ZnO 中形成了有效掺杂。谢玉玉^[33]分别用过渡金属 Fe、Co、Cu 对 ZnO 进行掺杂,其 XPS 结果表明三种过渡族元素分别以 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 形式存在,说明三种元素已成功掺杂到 ZnO 晶格中,并进一步影响其光学性质及磁学性质。XPS 技术的优势在于可以对样品进行全面快速扫描,能够检测出除氢、氦以外的全部元素,并且通过精确检测元素的结合能来分析掺杂元素的化学价态,进而直接判断元素的掺杂状态。

2.2 定量表征方法

分别从宏观化学分析法和微观原位分析法两个角度简述掺杂元素的定量表征方法。

2.2.1 化学定量表征法

从宏观上,化学分析是测量元素含量最精确的方法。化学分析通常采用电感耦合等离子质谱仪

(ICP-MS)或电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-OES(ICP-OES)对掺杂元素进行定量分析。二者都是通过 ICP 进样系统将样品溶液雾化,通过 ICP 火焰与高频线圈形成等离子体,区别在于 ICP-MS 用质谱仪作为等离子体的检测器,溶液检出限大部分在 ng/L 级,并且可以对同位素进行检定;而 ICP-OES 用发射光谱仪作为等离子体的检测器,溶液检出限大部分在 $\mu g/L$ 级,适用于常量和痕量分析。两种测试方法都需要将样品在测试前进行溶液化前处理,将清洁干燥的待测样品消解于的 HNO_3 中,并稀释到适当的浓度范围,利用工作曲线法或内标法对待测元素进行定量检测。任玉萍^[34]通过 ICP-OES 对 In 掺杂 ZnO 纳米晶样品进行 In 含量的检测,检测结果表明,在初始 In 添加量为 2%、5%、10%、20% 的 In 掺杂 ZnO 样品中,最终掺杂进 ZnO 晶格内的 In 的精确含量为 2.7%、5.2%、14.6%、25.6%。化学分析法的优势在于具有整体代表性,较为准确;缺点在于不能反映样品在局部微区的成分含量,并且需要将待测样品溶解为离子态,对样品造成不可逆的破坏。

2.2.2 微束原位定量表征法

在半导体行业中,器件特性与特定微区掺杂含量密切相关,随着区域掺杂技术的发展,掺杂微区的原位定量检测需求越来越大,本文主要简述二次离子质谱、能谱以及电子探针三种原位表征技术。

二次离子质谱(SIMS)是一种具有极高灵敏度的表面成分分析技术,具有较高的纵深分辨率,能够揭示材料近表面的化学组成。通过对固体样品表面进行高能离子束轰击,样品表面的分子吸收能量溅射生成二次离子,利用质谱仪分析样品表面的元素组成,并通过标准样品测得的转换系数换算出元素含量。SIMS 能够检测包含 H 在内的所有元素以及化合物的信息,检测精度可达 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ ^[35]。MCCLUSKEY 等^[36]为了研究 ZnO 中 n 型电导率的来源,利用 SIMS 对 ZnO 中的 Al、B、C、Ca、Cd、Cl、Cu、F、Ga、H、In、K、Li、Mg、N、Na、Si 元素进行定量分析,结果表明 Cermet 公司生产的 ZnO 单晶中 Al 元素含量约为 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,与该样品的自由电子浓度相当,表明 Al 杂质原子是该 ZnO 样品的主要供体。此外,动态 SIMS 能够对试样表面进行不断剥离,是检测半导体器件掺杂元素深度分布状态的有效方法。GHOSH 等^[37]利用 SIMS 评估 Al 掺杂元素在 ZnO 基底中的扩散行为,SIMS 深度分布表明低温氮气退火将引起 Al 在 ZnO 表面大量堆

积,有助于提高光电流增益。SIMS 的优势是一种有标样定量分析方法,能够精确定量低含量的掺杂元素。然而 SIMS 是一种有损检测,经过 SIMS 检测的区域会留有明显的剥蚀坑,并且,相较于能谱和电子探针而言,SIMS 的作用体积较大^[38]。

能谱(EDS)以待测元素特征 X 射线能量为依据进行展谱,分析样品微区的元素种类与含量,通常配合透射电子显微镜和扫描电子显微镜使用。能谱是一种原位无损的微区成分分析方法。REN 等^[39]在研究化学气相沉积温度对 Ga、N 共掺杂 ZnO 晶体生长的影响时,利用能谱检测到当生长温度从 900 °C 升高到 1 000 °C 时,Zn/(Zn+Ga)的原子比从 0.31 下降到 0.09,导致其纳米线的形貌从之字形转变成直线形。于超等^[40]利用透射电子显微镜上配置的能谱仪观测到 Cu 掺杂 ZnO 纳米号角中主要元素为 Zn 和 O,并含有少量的 Cu;又利用扫描电子显微镜配置的能谱仪观察 Cu 在纳米号角和周边区域的分布,结果表明:纳米号角上 Cu 的摩尔比约占 10%~16%,而在球形颗粒表面 Cu 的摩尔比约为 2%。SHEN 等^[41]在研究 Al 掺杂 ZnO 薄膜时,利用扫描电子显微镜配置的能谱仪发现:当合成环境中的氧分压为 7、15、35、45、60 和 65 Pa 时,薄膜样品中 Zn/O 的比值分别为 1.29、1.22、1.2、1.17、1.09、1.03 和 1,该比值对 Al 掺杂 ZnO 薄膜的厚度和形态都产生重要影响。能谱是一种最常见的快速成分分析方法,但目前大部分能谱是一种无标样半定量检测,较为适合高含量常规元素分析,并且能谱检测会对定量结果进行归一化处理,这种处理方式仅仅反映待测元素之间的相对比例。

电子探针(EPMA)采用波长色散谱仪作为检测器,将高能电子束激发出来的样品特征 X 射线以波长为依据进行展谱,适用于固体表面的元素组成及分布分析,能够对微区样品实现无损无污染的原位定量分析。相较于能谱而言,EPMA 具有高的分辨率和较低的检出限,尤为重要,EPMA 是一种有标样定量检测方法^[38]。刘雪珍^[42]采用 EPMA 技术分析了 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 薄膜中 Co 的掺杂比例,当沉积环境中氧气压力从 1.0×10^{-4} Pa 增加到 5.0 Pa 时,其 Co 原子的摩尔含量从 2.618% 下降到 1.134%,揭示了在薄膜形成过程中,生长环境中氧气的压力对 Co 掺杂至关重要,并进一步影响薄膜的磁学性能。董武军^[43]利用 EPMA 测试了 ZnO:P 薄膜中 Zn 和 P 的比例,结果表明,当沉积气压从 0.01 Pa 升至 1 Pa 时,P 的掺杂量从 5.2%

提高到 16.0%,该结果证实了沉积气压的增加有利于薄膜中 P 含量的增加。然而,电子探针在低浓度掺杂方面还面临巨大挑战,最重要的原因是低浓度掺杂标准样品的缺失。电子探针依据待测样品与标准样品的目标元素特征 X 射线信号强度来进行精准定量。在选取标准样品时,需选择与待测样品成分和结构相近的标准样品作为参考,否则会造成测试结果不准确。目前,国家标准样品大多是天然矿物、人造晶体或金属,远远不能满足低浓度掺杂元素定量检测的需求,而目标元素掺杂半导体的标准样品基本处于空白状态。

3 结语

作为第三代半导体的代表性材料,ZnO 因其优异的光电性能在光电子领域优势显著。由于 ZnO 是宽禁带半导体,掺杂 ZnO 能够调控其载流子的浓度和导电类型,进而实现特性调控的目的,为其在各个应用领域的发展带来巨大空间。因此,掺杂 ZnO 无论是在科学研究还是工业化生产中都具有重要意义与价值。随着掺杂 ZnO 技术的不断发展,对掺杂元素的定性、定量检测需求在逐渐提升,这种需求将不断地对检测手段提出更新、更高的要求与挑战,对掺杂元素进行准确、全面评估需要多种表征方法的进一步联用、完善与发展。掺杂技术与表征方法的共同发展将促进半导体科研深度与应用场景的不断提升,进一步促进半导体产业的升级迭代。

参考文献

- [1] ÖZGÜR Ü. A comprehensive review of ZnO materials and devices[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(4):041301.
- [2] 任勃帆. $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ 固溶体纳米线成分和晶面调控及光催化性能研究[D]. 天津:天津大学,2018.
REN Bofan. Significant enhancement in photo electrochemical and photocatalytic activities of $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ nanowires via solubility and crystallographic facet tailoring[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018.
- [3] 吴云峰. 氧化锌材料的微区电学特性分析及其光电特性研究[D]. 大连:大连理工大学,2019.
WU Yunfeng. The study on local electrical characteristics analysis and photoelectricity properties of ZnO materials [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.
- [4] 霍文星. 氧化锌共掺杂研究及薄膜晶体管研制[D]. 北京:中国科学院大学,2019.
HUO Wenxing. Study on the Co-doping of ZnO films and fabrication of ZnO based thin-film transistors[D].

- Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [5] MCCLUSKEY M D, JOKELA S J. Defects in ZnO[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(7): 071101.
- [6] 柳成荫, 卢福华, 王金亮, 等. 水热法合成 Ga/Sc 共掺杂氧化锌晶体[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(2): 321-325.
- LIU Chengyin, LU Fuhua, WANG Jinliang, et al. Synthesis of Ga/Sc Co-doped zinc oxide crystal by hydrothermal method[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2018, 47(2): 321-325.
- [7] 容萍. 不同元素掺杂 ZnO 薄膜的水热制备及光催化性能研究[D]. 汉中: 陕西理工大学, 2020.
- RONG Ping. Hydrothermal preparation and photocatalytic performance of different elements doping ZnO films[D]. Hanzhong: Shaanxi University of Technology, 2020.
- [8] 吴木营, 刘敏霞, 李洪涛, 等. 制备条件对镓掺杂氧化锌薄膜的透明导电性影响[J]. 河南大学学报(自然科学版), 2012, 42(6): 707-711.
- WU Muying, LIU Minxia, LI Hongtao, et al. Effect of process conditions on the transparent conductive properties Ga-doped thin films[J]. Journal of Henan University (Natural Science), 2012, 42(6): 707-711.
- [9] YAN T, TRINKLEL R, KORSAKS V, et al. Anisotropic photoluminescence of nonpolar ZnO epilayers and ZnO/Zn_{1-x}MgO multiple quantum wells grown on LiGaO₂ substrate[J]. Optics Express, 2020, 28(4): 5629-5638.
- [10] CHOU W C, TZOU A J, CHEN H S, et al. Optical and magnetic properties of Zn_{1-x}Mn_xO grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2014, 50(6): 1-4.
- [11] 娄猛, 张明光, 苏明明, 等. Ga-N 共掺杂氧化锌纳米线阵列制备及发光性能研究[J]. 电子元件与材料, 2017, 36(3): 42-47.
- LOU Meng, ZHANG Mingguang, SU Mingming, et al. Synthesis and optical properties of Ga-N codoped ZnO nanowire arrays[J]. Electronic Components and Materials, 2017, 36(3): 42-47.
- [12] 朱顺明, 叶建东, 顾书林, 等. Ga 掺杂 ZnO 薄膜的 MOCVD 生长及其特性[J]. 半导体学报, 2005, 26(8): 1567-1571.
- ZHU Shunming, YE Jiandong, GU Shulin, et al. MOCVD growth and properties of Ga-doped ZnO films[J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(8): 1567-1571.
- [13] GONCALVES R S, BARROZO P, BRITO G L, et al. The effect of thickness on optical, structural and growth mechanism of ZnO thin film prepared by magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2018, 661: 40-45.
- [14] LI X Y, LI H J, WANG Z J, et al. Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by DC magnetron sputtering [J]. Optics Communications, 2009, 282(2): 247-252.
- [15] 夏志美, 刘竹林. 氧化锌掺杂改性研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(21): 47-52.
- XIA Zhimei, LIU Zhulin. Research progress on doping modification of ZnO materials[J]. Materials Reports, 2014, 28(21): 47-52.
- [16] 赵明. TiO₂ 表/界面调控及其光催化性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2018.
- ZHAO Ming. Modulation of the surface/interface structure of TiO₂ and their photocatalytic reactivity[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018.
- [17] 林晓君, 司徒丹娜, 胡宁洋, 等. 掺杂 ZnO 微纳米材料的制备及应用研究[J]. 广州化工, 2020, 48(1): 20-22.
- LIN Xiaojun, SITU Danna, HU Ningyang, et al. Fabrication and application of doped ZnO micro-and nano-materials [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(1): 20-22.
- [18] XU H, OUYANG S, LIU L, et al. Recent advances in TiO₂-based photocatalysis[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(32): 12642-12661.
- [19] KUMAR S G, KOTESWARA RAO K S R. Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications[J]. RSC Advances, 2015, 5(5): 3306-3351.
- [20] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009 131(17): 6050-6051.
- [21] SAHLI F, WERNER J, KAMINO B A, et al. Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency [J]. Nature Materials, 2018, 17(9): 820-826.
- [22] 司浩楠, 张铮, 廖庆亮, 等. ZnO 纳米结构及其在钙钛矿光伏电池中的应用[J]. 科学通报, 2020, 65(25): 2721-2739.
- SI Haonan, ZHANG Zheng, LIAO Qingliang, et al. ZnO nanostructures and the application in perovskite solar cells[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(25): 2721-2739.
- [23] 刘星生, 董丽君. 基于太阳能电池中氧化锌柔性透明导电薄膜研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(11): 35-38.
- LIU Xingsheng, DONG Lijun. Research progress of zinc oxide flexible transparent conductive thin film for solar cell[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(11): 35-38.
- [24] THAMBIDURAI M, KIM J Y, KANG C M, et al.

- Enhanced photovoltaic performance of inverted organic solar cells with in-doped ZnO as an electron extraction layer[J]. *Renewable Energy*, 2014, 66: 433-442.
- [25] BOESEN G F, JACOBS J E. ZnO field-effect transistor [J]. *Proceedings of the IEEE*, 1968, 56(11): 2094-2095.
- [26] HOFFMAN R L, NORRIS B J, WAGER J F. ZnO-based transparent thin-film transistors[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(5): 733-735.
- [27] NOMURA K, OHTA H, TAKAGI A, et al. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors[J]. *Nature*, 2004, 432(7016): 488-492.
- [28] 解明睿, 王黎明, 沈勇, 等. Ag-In 共掺 ZnO 纳米棒的性能及其应用研究[J]. *功能材料*, 2020, 51(9): 9134-9139, 9150.
- XIE Mingrui, WANG Liming, SHEN Yong, et al. Preparation of Ag-In/ZnO nanorods on polyester fabric surface and durability finishing[J]. *Journal of Functional Materials*, 2020, 51(9): 9134-9139, 9150.
- [29] 吴本泽. 氧化锌的带隙调控及氧化锌/石墨烯复合材料的制备与研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2019.
- WU Benze. Band gap tuning in ZnO and research on ZnO/graphene composite[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2019.
- [30] 张媛, 徐嘉鑫, 邓洪权, 等. Gd^{3+} 掺杂 ZnO 的制备及其性能[J]. *应用化学*, 2020, 37(3): 340-349.
- ZHANG Yuan, XU Jiaxin, DENG Hongquan, et al. Preparation and performance of Gd^{3+} -doped ZnO[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2020, 37(3): 340-349.
- [31] 王利忠. GaN/ZnO 固溶体多级纳米结构的可控制备与光催化性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
- WANG Lizhong. Controlled synthesis and photocatalytic properties of GaN/ZnO solid solution hierarchical nanostructures[D]. Tianjin: Tianjin University, 2016.
- [32] 李侠, 张忠来, 薛涛. 银掺杂纳米氧化锌复合抗菌剂的制备及其性能研究[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(9): 107-109, 112.
- LI Xia, ZHANG Zhonglai, XUE Tao. Preparation and property of silver doped nano-zinc oxide compound antibacterial agent[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(9): 107-109, 112.
- [33] 谢玉玉. 过渡金属掺杂 ZnO 基稀磁半导体的结构和磁性研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- XIE Yuyu. Structures and magnetic properties of transition metal doped ZnO-based diluted magnetic semiconductors[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [34] 任玉萍. In 掺杂 ZnO 纳米晶的可控合成与表征[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- REN Yuping. Controlled synthesis and characterization of colloidal In-doped ZnO nanocrystals[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [35] 陈意, 胡兆初, 贾丽辉, 等. 微束分析测试技术十年(2011~2020)进展与展望[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2021, 40(1): 1-35, 253.
- CHEN Yi, HU Zhaochu, JIA Lihui, et al. Progress of microbeam analytical technologies in the past decade (2011-2020) and prospect[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2021, 40(1): 1-35, 253.
- [36] MCCLUSKEY M D, JOKELA S J. Sources of N-type conductivity in ZnO[J]. *Physica B*, 2007, 401: 355-357.
- [37] GHOSH B, DAS R, BANERJEE P, BASU G, DAS S. Argon annealing induced morphological transformation from nanowire to nanoflake and high photocurrent gain of ZnO: Al films [J]. *Thin Solid Films*, 2016, 612: 101-108.
- [38] 张迪, 陈意, 毛骞, 等. 电子探针分析技术进展及面临的挑战[J]. *岩石学报*, 2019, 35(1): 261-274.
- ZHANG Di, CHEN Yi, MAO Qian, et al. Progress and change of electron probe microanalysis technique[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2019, 35(1): 261-274.
- [39] REN B, ZHANG X, ZHAO M, et al. Significant enhancement in photocatalytic activity of $(GaN)_{1-x}(ZnO)_x$ nanowires via solubility and crystal facet tailoring[J]. *AIP Advances*, 2018, 8(1): 015206.
- [40] 于超, 章新政, 徐军, 等. Cu 掺杂的 ZnO 纳米号角的制备、表征和生长机制[J]. *电子显微学报*, 2008, 27(1): 1-4.
- YU Chao, ZHANG Xinzhen, XU Jun, et al. Synthesis, characterization and growth mechanism of Cu-doped ZnO nanohorns[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2008, 27(1): 1-4.
- [41] SHEN L, MA Z Q, SHEN C, et al. The mechanism of the oxygen-tuned morphology of Al-doped ZnO films prepared by pulsed-laser ablation[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2010, 268(17): 2679-2682.
- [42] 刘雪珍. Co 掺杂 ZnO 稀磁半导体的微观结构、光学及磁学性质[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- LIU Xuezhen. Structure, optical properties and magnetic origin of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
- [43] 董武军. ZnO 薄膜和 P 掺杂 ZnO 薄膜的制备与表征[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- DONG Wujun. Preparation and characterization of ZnO thin films and P doped ZnO thin films [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.