

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-17

ZnO 基透明导电薄膜

史钧达, 杨汝琪, 胡杜楠, 刘如敏, 余 涛, 吕建国*

(浙江大学 材料科学与工程学院, 硅及先进半导体材料全国重点实验室, 浙江 杭州 310058)

摘要: ZnO 是一种典型的第三代半导体材料, 宽禁宽度 3.37 eV。本征 ZnO 是一种 n 型半导体, 采用施主元素掺杂技术可以显著提升其 n 型导电特性。ZnO 基透明导电薄膜具有原料来源丰富、制备方法多样、可室温生长等优势, 可应用于光电、传感、光热等诸多领域。其中, Al 掺杂 ZnO (AZO) 是一种典型的透明导电氧化物 (TCO), 备受关注。本文以 AZO 薄膜为主要代表, 综述了 ZnO 基透明导电薄膜的最新研究进展, 包括掺杂 ZnO 单层薄膜、ZnO 基多层薄膜、柔性 ZnO 基薄膜等不同类型透明导电薄膜的物理化学性质, 重点探讨了 ZnO 基透明导电薄膜的迁移率、禁带宽度、透射率/吸收率/反射率等光电特性及其内在关系, 详细介绍了 ZnO 基透明导电薄膜在发光二极管、太阳能电池、传感器、半导体加热等领域的应用情况, 最后我们对存在的挑战和未来发展趋势进行了展望。

关键词: 氧化锌; 透明导电薄膜; 施主掺杂; AZO; 光电特性

中图分类号: O472 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240271 CSTR: 32170.14.CJL.20240271

ZnO-based transparent conductive films

SHI Junda, YANG Ruqi, HU Dunan, LIU Rumin, YU Tao, LU Jianguo*

(State Key Laboratory of Silicon and Advanced Semiconductor Materials, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

* Corresponding Author, E-mail: lujianguo@zju.edu.cn

Abstract: ZnO is a typical third-generation semiconductor with a wide bandgap of 3.37 eV. Intrinsic ZnO is an n-type semiconductor, and the use of donor element doping technology can significantly enhance its n-type conductivity. ZnO-based transparent conductive thin films have the advantages of abundant raw material sources, diverse preparation methods, and room temperature growth, which can be applied in many fields such as optoelectronics, sensing, photothermal, etc. Among them, Al doped ZnO (AZO) is a typical transparent conductive oxide (TCO), which has attracted much attention in recent years. This article takes AZO thin film as the main representative and summarizes the latest research progress of ZnO based transparent conductive films, including the physical and chemical properties of different types of transparent conductive thin films such as doped ZnO single-layer thin films, ZnO based multi-layer thin films, and flexible ZnO based thin films. We focus on the optoelectronic properties (e.g., mobility, bandgap width, transmittance/absorption/reflectivity) of ZnO based transparent conductive films, exploring their inherent relationships. The practical applications are introduced in detail for ZnO based transparent conductive films in the fields of light-emitting diodes, solar cells, sensors, semiconductor heating, and so on. The existing challenges and future development trends are also discussed.

Key words: Zinc oxide; Transparent conductive film; Donor doping; AZO; Optoelectronic properties

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 浙江省“尖兵领雁+X”研发攻关计划(2024C01252(SD2))

Supported by Zhejiang Provincial “Pioneer/Leading Goose + X” R&D Program (2024C01252(SD2))

1 引 言

ZnO 是一种宽禁带氧化物半导体,具有 3.37 eV 的直接带隙,是典型的第三代半导体材料。ZnO 的晶体结构包括六方纤锌矿、闪锌矿和岩盐矿三种^[1],其中以六方纤锌矿(wurtzite)相最为常见,属于空间群 $C_{6v}^4(P63mc)$,Zn-O 键介于共价键与离子键之间,ZnO 在 c 轴方向上表现出较强的极性。ZnO 的激子结合能高达 60 meV,在室温下能够实现稳定的激子复合发光,显著优于 GaN 材料(25 meV),这一特性使 ZnO 在光电领域中极具应用潜力^[2-4]。ZnO 半导体材料的优势包括:宽禁带,可见光透明,是透明电子技术的重要材料;电阻率大范围可控调节,不仅可用于陶瓷,还可用于电极等不同的电子领域;可在室温下高质量生长,与柔性基板兼容,在柔性电子技术领域极具潜力;有丰富的纳米结构,包括一维的量子点,二维的纳米线、纳米棒、纳米管、纳米片、纳米环、纳米梭,三维的纳米梳、纳米树等,在新型能源、智能传感、抗拒杀毒等领域应用广泛。此外,ZnO 还具有优异的热导率、较强的化学稳定性和优异的电学耦合性能,使其在复杂环境下也能保持良好的性能稳定性^[5,6]。

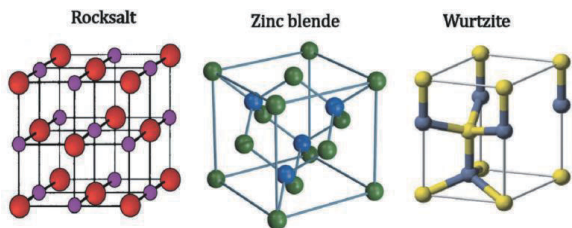


图1 ZnO 晶体结构:岩盐矿、闪锌矿和六方纤锌矿^[1]

Fig.1 Crystal structures of ZnO: cubic rocksalt, zinc blende, and hexagonal wurtzite phases^[1]

ZnO 是一种本征 n 型半导体,通过掺杂 Al^[7]、Ga^[8]、In^[9]等元素,可以有效提高 ZnO 的导电性能,使其成为一种高透明、高导电的材料,进一步拓展在透明电子领域中的应用。其中,Al 掺杂 ZnO 简称为 AZO,与 ITO(In₂O₃:Sn)、FTO(SnO₂:F)并称为三种典型的透明导电氧化物(TCO)材料。相比于 ITO 和 FTO,AZO 在成本上具有显著优势,AZO 薄膜可通过多种沉积技术制备,如磁控溅射^[10]、化学气相沉积^[11]、脉冲激光沉积^[12]、溶胶-凝胶法^[13]等。综合来看,ZnO 基透明导电薄膜具有原料丰富、无毒环保、成本低廉等优势,是一种极具潜力的 TCO 薄膜,在未来的应用中必将占有非常重要的地位。

本文总结了 ZnO 基透明导电薄膜的研究进

展,包括 ZnO 掺杂单层薄膜、ZnO 基复合薄膜、柔性 ZnO 薄膜等不同类型的 ZnO 基透明导电薄膜的制备及其物理化学性质。我们以 AZO 薄膜为主要代表,重点讨论和介绍了 ZnO 透明导电薄膜的光电特性,包括电阻率、电子浓度和迁移率等电学性能,光学透过率、吸收率和反射率等光学性能,探讨了载流子浓度对禁带宽度、等离子共振频率等特性的影响规律。我们详细介绍了 ZnO 基透明导电薄膜在发光二极管、太阳能电池、气体传感、柔性加热等领域的应用研究,并对其存在的主要挑战进行了说明,展望了未来发展的前景。

2 ZnO 基透明导电薄膜

ZnO 基体内的缺陷与杂质对其光学和电学等性能起到重要甚至决定性的影响,由于 ZnO 是二元化合物半导体,其晶格中可能产生的本征点缺陷有 6 种,即氧空位(V_O)、锌空位(V_{Zn})、氧间隙(O_i)、锌间隙(Zn_i)、氧反位(O_{Zn})以及锌反位(Zn_O),其中 V_O 、 Zn_i 和 Zn_O 是施主型缺陷,而 V_{Zn} 、 O_i 和 O_{Zn} 是受主型缺陷。ZnO 电导率主要依赖于 V_O 和 Zn_i 等施主型缺陷^[14-16]。此外,氢作为一种非故意掺杂的杂质,在 ZnO 中掺入是不可避免的。Van der Walle 的理论计算表明^[17]:在 ZnO 中,仅有 H^+ 是稳定的,即 H 总是作为一种施主存在,且形成能很低,具有足够高的固溶度。因而,H 施主缺陷也是 ZnO 具有 n 型导电的一个重要因素。

2.1 掺杂 ZnO 透明导电薄膜

ZnO 透明导电薄膜原则上需要达到的指标为:可见光区域透过率大于 70%,且电阻率低于 $10^{-3} \Omega \text{ cm}$,一般均是 n 型导电的 ZnO 薄膜。为达到上述指标,通常需要对 ZnO 进行 n 型掺杂,在 ZnO 基体中掺入施主元素,主要包括两类:其一是 IIIA、IIIB、IVA、VB、VIB 族元素,取代 Zn 格位,如 Al、Y、Si、V、Cr;其二是 VIIA 族元素,取代 O 格位,如 F、Cl。在上述施主掺杂元素中,以 Al 最为典型,Al 在 ZnO 中的离化能为 15.1 meV、施主结合能为 51.55 meV^[18],AZO 是一种典型的 TCO 薄膜。

AZO 具有六方纤锌矿结构。图 2(a)是 AZO 薄膜典型的 x 射线衍射(XRD)图^[19],通常具有 c 轴择优取向,采用磁控溅射生长的 AZO 薄膜择优取向显著,只观察到(002)晶面的衍射峰;采用雾化化学气相沉积(CVD)合成的 AZO 薄膜择优取向稍弱,除了(002)晶面的衍射峰外,还观察到(100)和(101)晶面的衍射峰。图 2(b)为 AZO 薄膜的 XPS

能谱图^[20], Al 2p 峰位于 74.0-74.2 eV, 为+3 价氧化态, 证明其在 ZnO 晶格中以施主态存在, 而 73.6 eV 的 Al 为金属态, 在晶格中往往会造成载流子的散射, 不利于导电。图 2(c)和 2(d)为 AZO 薄膜表面和截面的扫描电子显微镜(SEM)图^[21], 表现为柱状的多晶结构。图 2(e)和 2(f)为 AZO 薄膜

的电子显微镜(TEM)和高分辨 TEM(HRTEM)图^[22], 其中的堆垛层错归因于薄膜中空位或间隙的偏析和聚集, 从而导致(002)晶面缺失或额外生成, 这些由 Al 掺杂诱导的额外堆垛层错可为薄膜中的电子迁移提供良好的路径, 从而降低 AZO 薄膜电阻率。

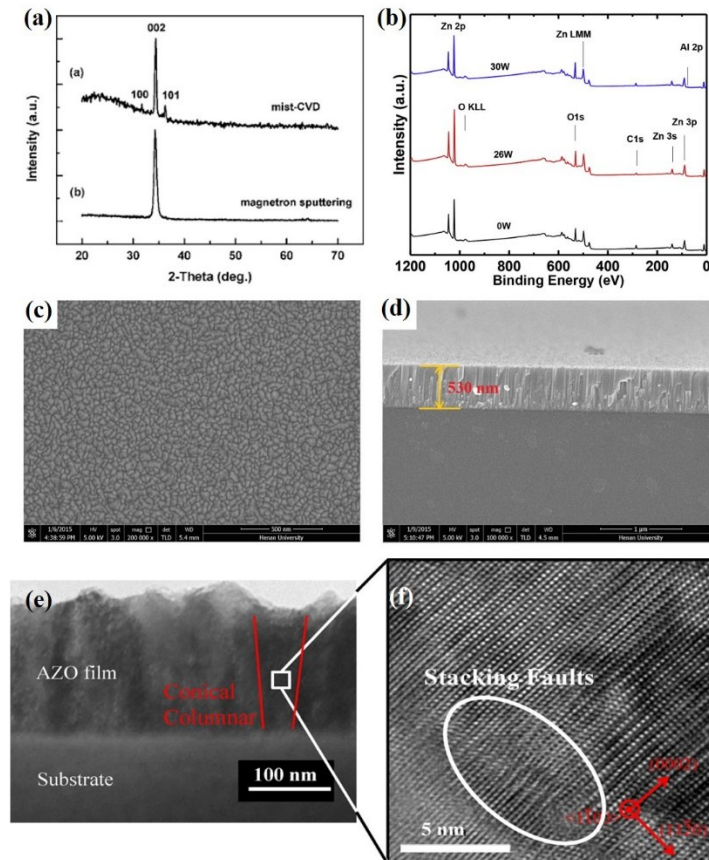


图 2 (a) 不同 Al 含量 AZO 薄膜的 XRD 图谱^[19](b) 不同溅射功率生长的 AZO 薄膜的 XPS 谱^[20](c) AZO 薄膜的 (c) 平面和 (d) 断面 SEM 图^[21](e) AZO 薄膜的 (e) TEM 和对应的 (f) HRTEM 图^[22]。

Fig.2 (a) XRD spectra of AZO films with different Al contents^[19] (b) XPS spectra of AZO films grown at different sputtering powers^[20] (c) surface and (d) cross-sectional SEM images of AZO films^[21] (e) TEM cross-sectional image and (f) corresponding HRTEM image of AZO film^[22].

AZO 薄膜有多种生长方法, 不同的生长方法有不同的工艺参数, AZO 薄膜的结构和光电性能会随着工艺参数的不同有很大变化, 其中有两个参数在各种生长方法中都是存在的, 也是非常重要的, 那就是 Al 掺杂含量和生长温度。AZO 薄膜的电阻率随 Al 含量的增加通常为先减后增, 当薄膜中 Al 含量为 2~7 at. % 时, 电阻率最低, 这一结论对于各种生长技术而言基本都是适用的, 具体数值因生长技术和工艺参数的不同而有所区别。AZO 薄膜可以在室温至 700℃ 的温度范围内生长, 通常选用的温度为 300-500℃, 在该温度下薄

膜结晶质量优异。

图 3(a)所示为 AZO 薄膜电阻率随 Al 含量的典型变化关系^[23], 薄膜由直流反应磁控溅射技术制备, 生长温度为 400℃。未掺杂 ZnO 薄膜的电阻率为 70.7 Ωcm; Al 的掺入大大降低了薄膜的电阻率, 掺入 1 at. % Al 时, 电阻率降至 1.45×10^{-3} Ωcm; 当 Al 含量为 4 at. % 时, AZO 薄膜的电阻率进一步降低至 8.21×10^{-4} Ωcm; 当进一步增加 Al 的含量时, AZO 薄膜的电阻率反而增加, 7 at. % Al 时为 3.03×10^{-3} Ωcm, 10 at. % Al 时为 8.35×10^{-2} Ωcm; 当 Al 含量在 15 at. % 以上时, 电阻率便

变得很高,为 $1.39 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$, 20 at. % Al时则高达 $6.69 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ 。很明显, Al的掺入量有一个最佳值(比如 4 at. %), 因而在 AZO 薄膜的生长过程中, 控制 Al的掺杂含量至关重要。AZO 薄膜电阻率(ρ)的变化是由载流子浓度(n)和 Hall 迁移率(μ)的变化综合引起的, 关系式为 $\rho=1/(ne\mu)$, 其中 e 为单位电荷。

图 3(b)给出了 AZO 薄膜载流子浓度随 Al 含量的典型变化关系^[23]。Al 的掺入大幅度增加了薄膜的电子浓度, 在低 Al 端较大范围的 Al 含量(1~7 at. %)下, AZO 薄膜的电子浓度均在 10^{20} cm^{-3} 以上, 且基本保持恒定, 说明此时 AZO 薄膜为简并半导体; AZO 薄膜的电子浓度在 4 at. % 的 Al 含量下取得最大值为 $6.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 之后随着 Al 含量的增加, 电子浓度开始降低, 特别是当 Al 含量由

10 at. % 增加至 15 at. % 时, 电子浓度由 $3.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 锐减为 $4.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。上述情况表明 Al 在 ZnO 薄膜中并非总是充当施主, 而是有两种存在状态: 当 Al 适量掺入时, Al 大多置换 Zn 处于晶格位置, 此时 Al 作为施主存在, 一些处于间隙位置的 Al 由于浓度较低而彼此没有接触, 也作为施主存在; 但是当 Al 的掺入浓度超过一定值时, Al 会在晶界处析出, 也会在晶粒内部形成 Al 的聚集团簇, 这种析出的 Al 原子或团簇中的 Al 原子不再充当活性施主, 而且会“钝化”另一部分作为活性施主的 Al 提供的电子, 从而引起电子浓度的降低。图 2(b)中所显示的 Al 含量由 4 at. % 增加至 20 at. % 时载流子浓度的降低便是由此引起的, 过量的 Al 掺杂会使掺入的 Al 原子出现偏析和聚集, AZO 薄膜质量降低。

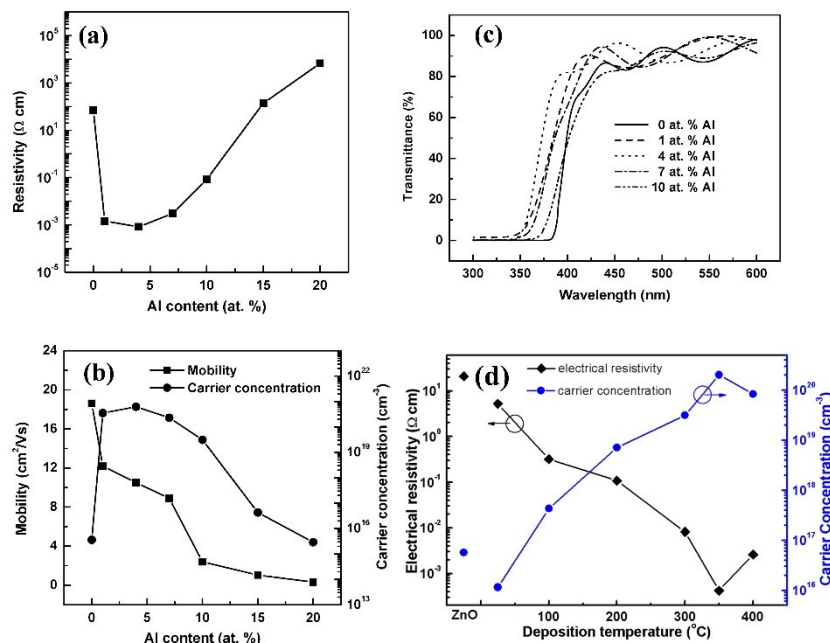


图 3 AZO 薄膜在不同 Al 掺杂含量下的 (a) 电阻率变化, (b) 迁移率和载流子浓度变化, (c) 紫外-可见光透射图谱^[23]; (d) AZO 薄膜在不同沉积温度下的电学参数^[24]。

Fig 3 (a) Resistivity, (b) mobility and carrier concentration, and (c) optical bandgap of AZO films as function of the Al contents^[23]. (d) Electrical parameters of AZO films under different deposition temperatures^[24].

图 3(c)为 AZO 薄膜在紫外-可见光(UV-VIS)区域的光学透射图谱^[23], 其中 AZO 薄膜中的 Al 含量为 0 - 10 at. %。AZO 薄膜透射光谱的波动主要是由于界面反射引起的干涉效应。在所有透射谱中都观察到尖锐的基本吸收边, 说明 AZO 薄膜具有高晶体质量, 带尾态密度较低。AZO 薄膜在可见光区域均具有约 90% 的高透射率, 在紫外区域具有接近 100% 的高吸收率, Al 的适量掺杂对

AZO 薄膜的光学透明特性几乎无影响, AZO 薄膜均具有高的可见光透明度。

生长温度对 AZO 薄膜的电学性能影响也很显著。图 3(d)显示了 AZO 薄膜在不同生长温度下的电阻率和载流子浓度变化情况^[24], AZO 薄膜由金属有机物化学气相沉积(MOCVD)生长。一般而言, 当沉积温度升高时, 原子扩散的动能增强, 从而导致晶粒尺寸的增加和晶界缺陷的减少, 因

此可降低散射, 提高迁移率。随着沉积温度的升高, 更多的 Al^{3+} 能够取代 Zn^{2+} 进入晶格, 因此形成更多的自由电子; 晶格氧的层间扩散能力随温度升高也会得到增强, 因而会有越来越多的氧原子从晶格中逃逸, 形成氧空位缺陷, 增加电子浓度。但当沉积温度过高时, 氧空位浓度会急剧增加, Al 杂质的聚集也会加剧, 这些都会显著降低薄膜质量, 增加散射中心, 降低电子迁移率, 从而增加 AZO 薄膜电阻率。因而, AZO 薄膜需要选择适中的生长温度, 图中所显示的 AZO 薄膜最佳沉积温度为 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

IIIA 族元素是 ZnO 最为主要的施主掺杂元素, 除了 Al 外^[14, 16, 20, 25], 还包括 B、Ga、In, 相应的掺杂 ZnO 薄膜分别简称为 BZO^[26]、GZO^[27]、IZO^[28], 这类透明导电薄膜与 AZO 的性质大体类似, 但由于引入的施主原子本身的性质如离化能、施主结合能的不同, 制备的薄膜会存在一定的差异, 例如 GZO 由于 Ga 原子半径更接近 Zn, 因而掺杂引起的晶格失配更小, 薄膜晶体质量较好; 而 IZO 中掺入 In, 在工艺上更容易实现高电导率和透明度的 ZnO 薄膜。在 IVB 族元素中, Nb 和 V 的掺杂同样有效, Nb 掺杂 ZnO 薄膜电阻率可降至 $4.37 \times 10^{-4}\text{ }\Omega\text{ cm}^{[29]}$, 而 V 掺杂 ZnO 薄膜电阻率可低至 $1.60 \times 10^{-3}\text{ }\Omega\text{ cm}^{[30]}$, 且具有约 90% 的高可见光透过率。Mo 作为 VIB 族掺杂元素^[31], 因其较高价态 (+5 或 +6 价), 能够提供更多的自由电子, 从而形成高导电特性。F 和 Cl 等 VIIA 族元素也被认为是 n 型掺杂的优选^[32, 33], F 掺杂 ZnO 能够保持高电子迁移率, 电阻率也可达到 $10^{-4}\text{ }\Omega\text{ cm}$ 量级, 可见光透过率 90% 以上。

2.2 ZnO 基复合透明导电薄膜

采用施主元素掺杂的单层 ZnO 透明导电薄膜无法根本上克服电阻率-透明度相互制约的关系, 为了解决这一问题, 人们提出来了 TCO/金属/TCO 多层结构体系, 包括 TCO/金属/TCO、TCO/金属/金属/TCO 等三种复合透明导电薄膜。在 TCO/金属/TCO 多层结构中, 金属层的作用在于改善堆叠的电学性能; 底部介电膜的作用是屏蔽基板缺陷, 为金属层沉积提供光滑的表面, 并改善金属层的附着力; 顶部介电膜则保护金属层免受化学和机械的侵蚀, 这样薄膜既能保持良好的导电, 又可以保证一定的透过率。ZnO 基的 TCO/金属/TCO 多层复合薄膜中, 金属一般为 Au、Ag、Cu, TCO 可为本

征 ZnO 以及 AZO、GZO 等掺杂 ZnO^[34], 其中 AZO/金属/AZO 复合薄膜表现出优异的热稳定性, 尤其在较高温度下仍能维持良好的性能^[35, 36]。

Wang 等人^[37]系统研究了 AZO/Cu/AZO、AZO/Cu 和 Cu/AZO 三种结构的性能。图 4(a)为三种结构复合薄膜的方阻随着 Cu 层厚度的变化, 在 2 nm 厚度时, 方阻达到最大, 这是由于 Cu 层此时的不连续生长所引起。在 5-23 nm 厚度范围内, 薄膜方阻均随厚度增加而下降, 其中 AZO/Cu 结构最优。AZO/Cu/AZO 中界面更加复杂, 引起散射更为严重, 而 Cu/AZO 结构中由于 Cu 无氧化物的保护, 更容易被氧化, 加之氧化层增加了薄膜和探针之间的接触电阻, 表现出最高的方阻。图 4(b)为复合薄膜平均可见光透过率随 Cu 层厚度变化的关系, 其中 AZO/Cu 薄膜表现出相对较高的透过率, AZO/Cu/AZO 与之变化趋势相同, 但透明度略低; 而 Cu/AZO 薄膜的透过率随着 Cu 厚度的增加单调下降。图 4(c)是不同厚度 Cu 层时 AZO/Cu 复合薄膜的光学透射谱, 当 Cu 层厚度 5 nm 时, 复合薄膜可见光透过率达到峰值, 后续随着 Cu 厚度增加而降低, 在 450-600 nm 区域透射率的下降是由于金属层中的电子跃迁引起, 而 650-700 nm 区域的下降则是由于金属层对入射光反射率增强所导致的。为了综合评价透明导电薄膜的导电率和透过率, 人们引入了品质因子 (Φ) 作为指标: $\Phi = T_{av}^{10}/R_{sh}$, 其中, T_{av} 为薄膜可见光区域平均透过率, R_{sh} 为薄膜方阻。根据图 4(c)和 4(b)计算所得的各薄膜品质因子如图 4(d)所示, AZO/Cu 双层薄膜具有最高的品质因子, 且在 $Cu_d = 7\text{ nm}$ 时达到最高值 $4.82 \times 10^{-3}\text{ }\Omega^{-1}$ 。单层 AZO 薄膜的品质因子比 AZO/Cu 低了两个数量级, 因此具有连续铜层的 AZO/Cu 双层薄膜可以更好满足透明导电应用的要求。

对于 TCO/金属/TCO 多层结构体系的复合透明导电薄膜, 通常具有比较独特的红外光学特性。图 4(e)为不同 Cu 层厚度的 AZO/Cu 双层薄膜在 300-2500 nm 波段的近红外反射光谱, 当 Cu 层厚度小于 5 nm 时, 薄膜表现出较小的近红外反射率; 当厚度增加到 7 nm 时, 可以观察到明显的近红外反射率; 随着膜厚的进一步增加, 性能逐渐提高, 当 Cu 厚度为 23 nm 时, AZO/Cu 双层膜在较宽的近红外区可获得接近 80% 的较高反射率。Huang 等人^[38]的研究也同样展现出类似的结果。

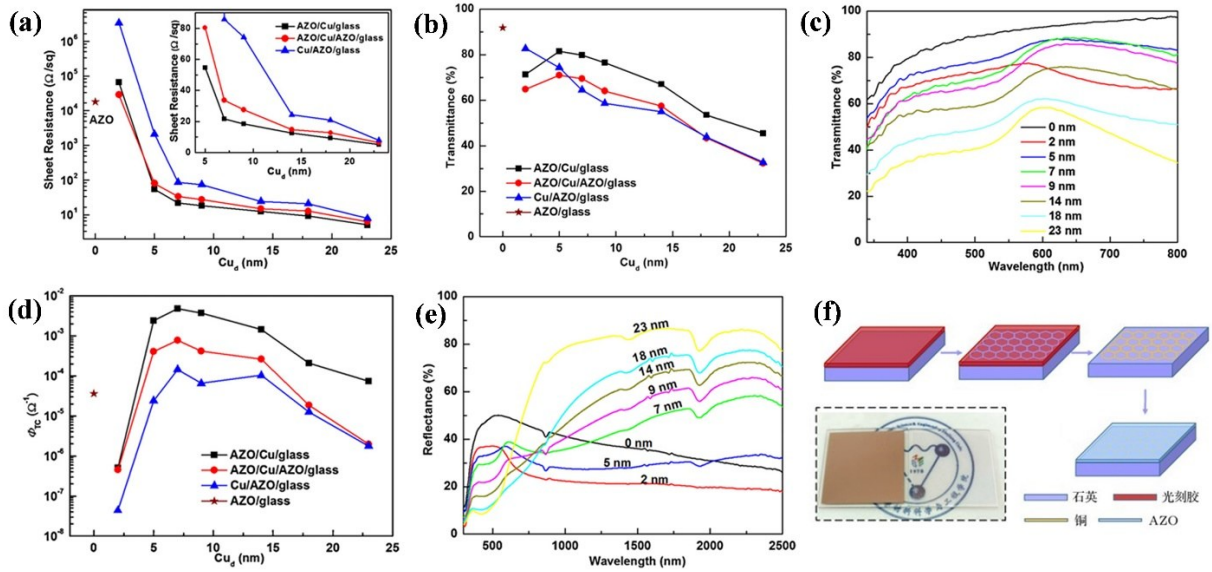


图4 AZO/Cu/AZO、AZO/Cu和Cu/AZO三种多层结构复合薄膜的(a)方阻和(b)可见光透过率随着Cu层厚度的变化,(c)不同Cu层厚度下AZO/Cu薄膜的光学透射谱,(d)三种结构薄膜的品质因子随Cu层厚度的变化关系,(e)不同Cu层厚度AZO/Cu薄膜的近红外反射谱^[37];(f)AZO/Cu网络复合薄膜制备过程示意图^[39],图中左下插图显示了采用网格Cu层和连续Cu膜制备的复合薄膜的透明度有显著区别

Figure 4 (a) Sheet resistance and (b) visible light transmittance of AZO/Cu/AZO, AZO/Cu, and Cu/AZO multilayer films as a function of Cu layer thickness, (c) transmittance spectra of AZO/Cu films with different Cu layer thickness, (d) figure of merit values of three kinds of multilayer films as a function of Cu layer thickness, (e) near-infrared reflectance spectra of AZO/Cu/glass film with different Cu layer thickness^[37]; (f) Fabrication process of AZO/Cu mesh film^[39], where the inset shows evident difference of transparency of AZO/Cu films with Cu mesh layer and Cu film layer.

为了提高多层结构复合薄膜的透明度,可以对金属层进行图案化处理,形成网格。图4(f)为采用Cu网格层制备AZO/Cu mesh复合薄膜的流程示意图^[39],图4(f)插图中的右侧样品为AZO/Cu网络复合膜的照片,相同厚度的Cu膜不能透过可见光,而经优化后蜂窝状的正六边形Cu网格/AZO复合膜具有较高的透明度,膜层后方的图案清晰可见。通过进一步优化六边形的尺寸等图案设计,制备出的复合薄膜的可见光透过率达到86.4%,方块电阻降低至4.9 Ω/sq 。除了AZO外,采用GZO的GZO/金属/GZO多层薄膜也可以在较低电阻率和良好透光性之间实现平衡^[40],GZO/Cu/GZO多层薄膜在最佳厚度下的电阻率为 $2.17 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^{[41]}$ 。

2.3 ZnO基柔性透明导电薄膜

高质量ZnO基透明导电薄膜可以实现室温制备^[42,43],室温条件扩展了薄膜生长的衬底选择,使得一些有机柔性衬底如PET、PEN、PDMS等也可用于生长ZnO薄膜,大大推动了柔性器件应用的发展。浙江大学Gong等人^[44]采用磁控溅射法在PC衬底上室温生长了GZO薄膜,透光率在可见光

波段达80%,电阻率降至 $7.8 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ 。Wang等人^[45]通过反应磁控溅射调节氧分压,成功制备了透过率超过90%的AZO透明导电薄膜,载流子浓度超过 10^{20} cm^{-3} ,但薄膜导电性仍需进一步提升。近期研究表明^[46],在室温沉积的AZO表面生长一层超薄Zn层有利于AZO的电导率提升及其在空气中的稳定性。Zn扩散至AZO内会抑制锌空位(V_{Zn})的产生,同时增加锌间隙(Zn_i)以及 Zn_i-V_0 复合物作为施主,电导率降至 $2.4 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$,为进一步理解和提高室温下AZO的生长质量提供了思路。

室温下沉积的单层ZnO透明导电薄膜性能仍然不能完全满足实际应用的需求,这是由于室温条件下薄膜任然面临电阻率和透过率的相互制约的问题,而ZnO/metal/ZnO结构可以很好地克服这个缺点,因此构建ZnO/metal/ZnO多层膜结构对于扩展室温沉积的ZnO有着重要意义^[47]。Thabit等人^[48]提出了一种基于AZO/Ag/AZO结构的剂量计,通过调控Ag层的厚度,在10 nm厚度的Ag层下实现了最优的探测性能,剂量-响应曲线在0.01 - 4 Gy的剂量范围内表现出良好的线性关系。Liu等

人^[5]研究了不同层数 AZO/Ag/AZO 柔性电极的稳定性问题,发现当五层薄膜时电阻率 $5.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, Ag 层连续且薄膜稳定性最好,在弯曲角度 $\pm 172^\circ$ 性能保持稳定,证明了 ZnO 透明导电薄膜在柔性电子设备的应用潜力。

在柔性电子设备中,TCO 薄膜常沉积在柔性聚合物衬底上,容易因弯曲而产生裂纹,导致电阻显著增加。为了解决这一问题,石墨烯层被引入到 TCO 薄膜结构中。石墨烯具有优异的机械和电学性能,与 ZnO 或 GZO 结合后,能够有效提高薄膜的柔韧性和导电性。例如,Zhang 等人^[49]在 PET 基板上制备的 GZO/石墨烯多层薄膜在拉伸变形过程中表现出稳定的电阻特性。石墨烯的引入不仅改善了薄膜的机械性能,还在 LED 等器件中展现出优越的光电性能^[50]。

3 光学与电学特性

3.1 载流子迁移率

ZnO 基透明导电薄膜的光学和电学性能的调控是至关重要的。电学性能主要考量的是电阻率(电导率)、载流子浓度、迁移率,而电阻率是由载流子浓度和迁移率共同决定的,在载流子浓度到达一定程度后,降低电阻率的主要策略就在于提高迁移率。随着 Al 等施主元素的掺入,迁移率逐渐降低(图 3(b)),载流子迁移率的降低是由散射引起的,因此,要提高 Hall 迁移率,减少散射中心是关键思路。对于多晶 ZnO 而言,主要有以下几个散射机制,它们对迁移率的贡献可以表示为:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_n} + \frac{1}{\mu_g} + \frac{1}{\mu_c} + \frac{1}{\mu_l} \quad (1)$$

式中, μ_i 为电离杂质散射迁移率, μ_n 为中性杂质散射迁移率, μ_g 为晶界散射迁移率, μ_c 为晶内团簇散射迁移率, μ_l 为晶格振动散射迁移率。

对于重掺 ZnO 等简并半导体而言,电离杂质散射在较低的温度(如室温)下是其主要的散射机制,与温度无关,此时载流子和迁移率基本保持恒定。在 $n_e = 10^{19} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 的区域,电离杂质散射是 TCO 主要的散射机制。由图 3(b)可以看到,当 ZnO 中掺入 Al 时,相对于本征 ZnO,迁移率有很大降低,这就是由于 Al 的掺入而引起的电离杂质散射所致,之后在 1~7at. % Al 掺杂范围内,载流子浓度和迁移率变化不大,这也是电离杂质散射的一个特征。对于掺杂和未掺杂的氧化物薄膜,薄膜中中性杂质的浓度要远远小于电离杂质的浓度,

因而中性杂质散射在 AZO 薄膜中可以忽略不计。对于高质量的 ZnO 薄膜而言,一般晶粒尺寸较大,载流子浓度较高,因而相对于其它散射机制而言,晶界散射的贡献比较小。由图 3(b)可知,当 Al 含量由 7 at. % 增加至 10 at. % 时,AZO 薄膜的迁移率由 $8.9 \text{ cm}^2/\text{V s}$ 突降至 $2.4 \text{ cm}^2/\text{V s}$,这是由晶内团簇的散射造成的,在 Al 重掺的 ZnO 薄膜中,会有 Al 的氧化物和亚氧化物形成,以 Al-O 团簇的形式存在于晶粒内部。当 Al 含量较多时,Al 也会以原子的形式在晶粒内部形成 Al-Al 团簇。这些 Al-O 或 Al-Al 团簇本身不能作为活性施主,这会减少 Al 作为施主的浓度,而且还会引起 ZnO 结构的局部变化,充当散射中心,影响施主的电学活性,从而降低载流子浓度和迁移率,晶粒内部的团簇散射对电子的传输起到很重要的作用,这种团簇散射是上述迁移率大幅降低的原因。晶格振动散射仅仅在高温区域才起到主导的作用,在室温下,晶格振动散射对迁移率的贡献不大;Al 含量不是非常高时,室温下晶格振动散射对 AZO 薄膜的影响基本上是恒定的,不会因 Al 含量的不同而产生明显的变化。

3.2 禁带宽度

作为一种直接带隙的化合物半导体材料,ZnO 基透明导电薄膜的禁带宽度对其光电性能也有着重要影响。Lu 等人系统研究了 AZO 薄膜中载流子浓度对禁带宽度的影响,图 5(a)显示的是 AZO 薄膜光学带宽随电子浓度的变化关系^[19],其总的关系式可以表示为^[51]:

$$E_g = E_{g_0} + \Delta E^{BM} - \Delta E^{BCN} \quad (2)$$

其中, E_g 为 AZO 薄膜禁带宽度, E_{g_0} 为本征 ZnO 禁带宽度, ΔE^{BM} 是由 Burstein-Moss(BM)效应引起的带宽增加项, ΔE^{BCN} 为带宽重整化引起的带宽减小项。

AZO 薄膜光学带宽与载流子浓度的内在关系与样品制备方法无关,因而是 AZO 的本质属性。当 $n_e \leq 4.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时,光学带隙随着电子浓度的增加而增加,近似为 $n_e^{2/3}$ 关系,这一变化可以通过修正后的 BM 移动效应来进行解释,该模型考虑了导带的非抛物线特性,如图 5(b)所示。当电子浓度为 $5.4 \sim 8.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时,光学带宽突然降低,该处的电子浓度对应于半导体-金属转变的 Mott 阈值。当电子浓度超过 Mott 阈值后,光学带宽重新开始增加,但与 Mott 阈值前带宽的增加速

率不同,这是由BM效应和带宽重整化效应综合引起的,二者是互相竞争的关系,BM效应使带宽增加,而重整化效应则使带宽减小。理论分析表明,AZO薄膜中的带宽重整化效应不满足弱交互电子气模型的 $n_e^{1/3}$ 指数关系,但可以用考虑到多体效应的“刺穿”理论来解释,满足 $An_e^{1/3} + Bn_e^{1/4} + Cn_e^{1/2}$ 的多指数关系,也可以利用一个经验公式($P[(n_c - n_e)/n_c]^Y$)很好地描述AZO的带隙变窄效应,如图5(c)所示。在Al掺杂的ZnMgO薄膜中,同样可以观察到这种现象^[52]。

3.3 光学性能

对于TCO薄膜而言,除了电学性能之外,另一个重要的参数就是光学性能,如可见光区域的透射率、红外区域的反射率、光学带宽等。对于AZO等ZnO基单层透明导电薄膜而言,在可见光区域的透射率均可以达到90%左右,在紫外区域的吸收率接近100%,而且有很陡的基本吸收边。这种紫外吸收、可见光透射的基本特性可由图3(c)和图5(d)很明显观察到,透射谱可见光区域的波动是由于干涉造成的。此外,AZO等ZnO基透明导电薄膜的红外反射特性也值得关注。

图5(d)为AZO薄膜在不同生长温度下的紫外-可见光-红外光学谱图^[53]。在不同的生长温度下,AZO薄膜在可见光区域的透射率均高于87%,所有薄膜在300-400 nm的紫外区域都有明显的吸收边缘。在近红外区域,透射率下降,主要是由于导带中电子气体的等离子体共振效应引起的反射率增加,在2000 nm处,薄膜的反射率约为50%。透明导电薄膜的红外反射性能来源于材料中高浓度电子所形成的等离子体。薄膜的红外反射截止频率 ω_c 和等离子体共振频率 ω_p 由以下公式确定:

$$\omega_c = \omega_p (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)^{1/2} \quad (3)$$

其中,等离子共振频率 ω_p 取决于电子浓度 n_e 、有效电子质量 m_e^* 和电子迁移率 μ ,关系如下:

$$\omega_p^2 = n_e e^2 / \left[\varepsilon_0 m_e^* (\varepsilon_\infty - 1) \right] - \left(e / (m_e^* \mu) \right)^2 \quad (4)$$

其中, $m_e^* = 0.38 m_e$, ε_0 是自由空间的介电常数, ε_∞ 是高频下的介电常数。等离子体波长 λ_p 表示为:

$$\lambda_p = 2\pi c_0 / \omega_p \quad (5)$$

因此,为了获得具有高近红外反射的ZnO薄膜,应增强等离子体频率 ω_p^2 或减小等离子体波长 λ_p 。根据上述方程,增加电子浓度 n_e 和迁移率 μ 能够

提高AZO薄膜的近红外反射率。在350 °C生长温度下,AZO薄膜具有较高的载流子浓度($\sim 6.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)和较高的霍尔迁移率($\sim 24.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$),因此具有较高的近红外反射率,计算得到的等离子体波长为1750 nm。

4 ZnO透明导电薄膜的应用

4.1 发光二极管

在各种LED中,Au是常用的金属电极;为提高LED的外量子效率,人们开始采用ITO等透明电极,然而由于铟是一种稀有贵重金属,因而采用无铟的透明电极具有重要意义。ZnO基透明导电薄膜有着接近于ITO的性能,是一种理想的候选材料^[2,54]。Chen等人^[55]设计了一种AZO/ITO双层透明接触层(TCL),用于GaN基LED的透明电极,其中AZO薄膜作为电流扩展层(CSL),ITO薄膜作为欧姆接触层(OCL),二者共同构成TCL电极,与p型GaN层之间形成良好的欧姆接触,如图6(a)所示。图6(b)为GaN基LED的EL光谱,透明电极包括300-nm ITO以及300 - 750 nm AZO/20-nm ITO等不同的TCL层,所有器件均表现出相似的EL发光,发光峰位于526 nm处,随着AZO膜厚度的增加,EL峰强先增后减,在500 nm处取得最大值。对于GaN基LED,500-nm AZO/20-nm ITO TCL和300-nm ITO TCL两类透明电极具有同样的效果,在可见光透明度高达92.4%,都具有很强的EL发光,均可实现绿光LED的均匀发光,如图6(c)所示,这为节约和代替ITO薄膜提供了可行的思路。

AZO薄膜也可用于OLED透明电极^[56],该透明电极由AZO/Ag/AZO复合薄膜组成,可实现红光照明,如图6(d)所示,在4 V左右电压下,发光强度可达300 cd/m²。图6(e)则展示了在室温下磁控溅射沉积于Al/Alq/ β -NPB/CuPc/AZO/glass结构OLED的AZO透明电极^[57],电阻率达到 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 量级,已非常接近商用ITO的水平。在量子点器件中引入局域表面等离子体共振(LSPR)是提高光电器件的重要手段,可提高其内量子效率和发光强度,Ma等人^[58]报道了一种基于AZO/Ag NWs/AZO复合薄膜阴极来增强ZnO QLED的发光性能,机理如图6(f)所示。从ZnO量子点层发射的光子将激发复合薄膜阴极中AgNWs周围的局部表面等离子体,从而产生局域表面等离子体共振,LSPR产生的强局部电场将加速ZnO量子点中激

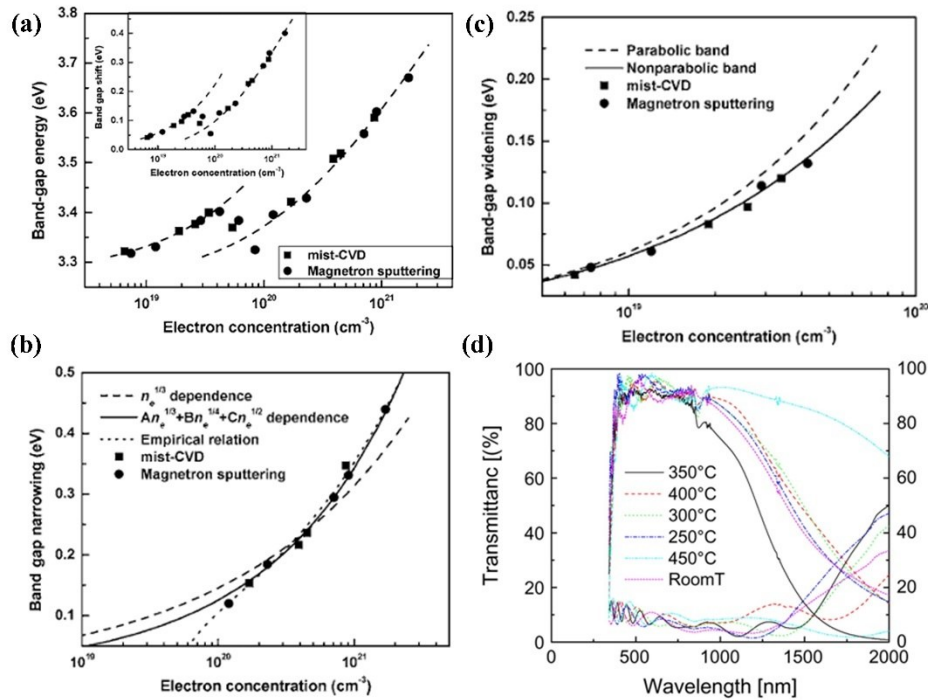


图5 (a) AZO薄膜禁带宽度与电子浓度的关系,插图所示为带宽变化与电子浓度的关系, (b) 在低电子浓度($\leq 4.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)区域禁带宽度与载流子浓度的变化关系, (c) 在高电子浓度区域($\geq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)禁带窄化与带宽重整化效应的内在关系^[19]; (d) 不同生长温度下AZO薄膜的光学透射谱与反射谱^[53]。

Figure 5 (a) Band gap energy as a function of electron concentration in AZO, where the inset shows the band gap shift as a function of electron concentration, (b) dependence of band gap shift on carrier concentration in the relatively low concentration regions ($\leq 4.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), (c) Band gap narrowing derived from the band gap renormalization effect in the high concentration regions ($\geq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)^[19]; (d) Transmittance and reflectance spectra of AZO films deposited at various temperatures^[53].

子的自发辐射速率,从而提高其内量子效率,使得该器件的近紫外发光强度增加了81%,有效提高了LED的发光性能。

4.2 太阳能电池

ZnO基透明导电薄膜可以作为太阳能电池的透明电极^[59,60],绒面AZO及其复合结构可以有效提高硅基太阳能电池的光电转换效率^[61]。Jiang等人^[62]研究了利用盐溶液刻蚀AZO薄膜形成绒面结构的过程,采用1.0-7.0 wt.%醋酸铵溶液对AZO进行刻蚀,优化的溶液浓度为5.0 wt.%。图7(a)是在该浓度下分别刻蚀10、15、20、30分钟的AZO薄膜SEM图,在5分钟时可以看到初生的坑洞;10分钟以后,完全的坑洞状结构开始显现;到20分钟时,形成尺寸大约为400 nm的典型坑洞结构;30分钟时,薄膜的形貌与20分钟时相似,但坑洞的大小分布更为广泛。图7(b)为不同刻蚀时间下AZO薄膜的雾度,随着蚀刻时间的增加,雾度逐渐增加,在20分钟和30分钟时分别达到27.7%和28.8%,最佳刻蚀时间为20 min。分别采用上

述绒面AZO薄膜与商用FTO薄膜作为透明电极,制备出非晶硅单结太阳能电池,图7(c)和(d)为相应的外量子效率和J-V特性曲线。对于非晶硅太阳能电池,AZO电极在长波长($>550 \text{ nm}$)区域的外量子效率明显优于FTO电极,这是由于AZO薄膜表面的周期性绒面结构改善了长波长的耦合能力,同时短波长($<400 \text{ nm}$)区域,增强了入射光的吸收。采用AZO电极的非晶硅太阳能电池,优化后的性能指标为:短路电流 17.62 mA/cm^2 ,开路电压 0.87 V ,填充因子 0.70 ,光电转换效率 10.75% ,优于市售基于FTO玻璃的非晶硅太阳能电池。绒面AZO玻璃有不同的制备方法,例如多步湿法刻蚀和氢等离子体干法刻蚀^[63,64],经过性能调控的AZO电极表现已提升至与ITO相当的水平^[65]。

CdTe薄膜太阳能电池是第二代太阳能电池,具有强的光吸收能力和高的转换效率等特点^[66],AZO可与CdTe形成异质结电池,如图7(e)所示,AZO/CdTe结构的电池的理论效率已可达到

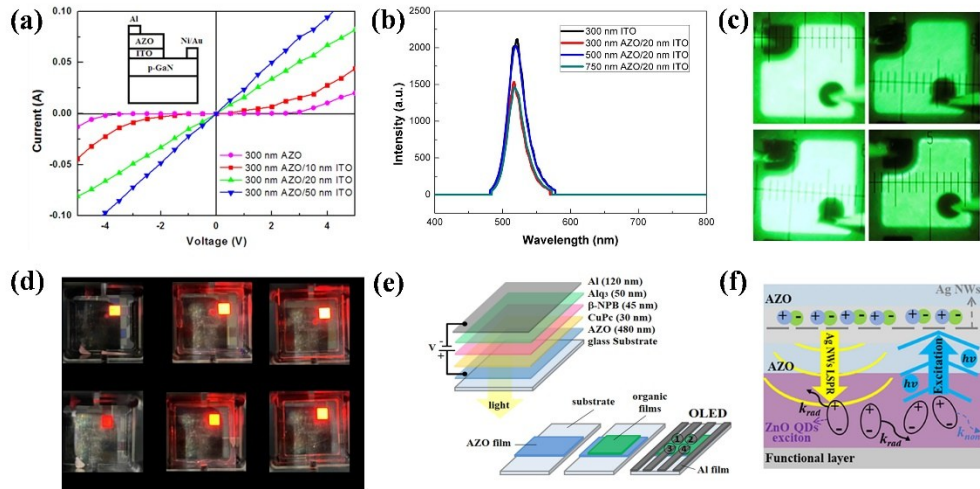


图6 (a) AZO/ITO 作为 GaN 基 LED 透明电极的 I-V 曲线, 插图为器件结构示意图, (b) 采用 AZO/ITO 透明电极的 GaN 基 LED 的 EL 光谱, (c) 绿光 GaN 基 LED 的光学照片^[55]; (d) AZO/Ag/AZO 作为透明电极的红光 OLED 发光照片^[56]; (e) OLED 结构示意图及 AZO 电极在沉积中的布局^[57]; (f) 复合薄膜增强 ZnO QLED 电致发光机理图^[58]

Fig 6 (a) I-V curves of GaN-based LEDs with AZO/ITO transparent electrodes, with the inset of device structures, (b) EL spectra of GaN-based LEDs with AZO/ITO transparent electrodes, (c) Optical pictures of emissions from GaN-based green LEDs^[55]; (d) Optical pictures of red OLEDs with AZO/Ag/AZO transparent electrodes^[56]; (e) Schematic of OLED structure and AZO layout pattern^[57]; (f) Mechanism of enhanced EL intensity from ZnO QLED with composite film cathode^[58].

27%^[67]。CIGS 薄膜太阳能电池也是第二代光伏器件, 具备高的光电转换效率及良好的柔性^[68, 69], 如图 7(f) 所示。在 CIGS 电池中, 采用 $i\text{-ZnO}/n\text{-AZO}$ 薄膜组成的窗口层/缓冲层能有效降低漏电流, 同样可以进一步提高电池的透明度和稳定性^[70]。AZO 在染料敏化电池中也有应用, 以 $\text{TiO}_2/\text{AZO}/\text{TiO}_2$ 为光阳极的 DSSC 电池, 比起无 AZO 结构, 器件效率提升了 40%^[71], 展现了其在太阳能电池领域的应用潜力。

4.3 传感器

在传感器领域, 通常利用到 ZnO 基透明导电薄膜电阻的改变实现探测, 也就是所谓的电阻式传感器。这类传感器可以为触摸屏^[72]、气体传感器^[73]、湿度传感器^[74]等, 通过外界产生的力或是改变 AZO 表面耗尽层的宽度实现薄膜电阻率的变化, 进而探测到信号变化。图 8(a) 和 8(b) 所示为 AZO/ WO_3 气体传感器在空气和异丙醇中的传感原理示意图^[75], 空气中的吸附氧会带走 AZO 和 WO_3 表面的电子形成耗尽层, 当出现异丙醇后, 会把电子传递给 AZO 层, 减小耗尽区宽度, 发生电阻的改变, 在 300 °C 下对 100×10^{-6} 浓度的异丙醇响应和恢复速度可达 5 s/20 s。同样的, Chen 等人^[76]也报道了一种基于 AZO/Pd 的氢气传感器, 由于 Pd 的催化作用, 传感器响应能力得到了较好的

提升, 在 300 °C 下对 1 mol % 浓度的 H_2 响应度可达 10^4 量级, 响应时间 23 s。通过化学吸附和物理吸附过程, 基于电子捕获机制, 可以解释多孔 AZO 薄膜的湿度传感器的工作机理, 如图 8(c) 所示^[77], 掺杂 5 at. % Al 的 AZO 薄膜在 90% 湿度下具有 820% 的最高响应度, 如图 8(d) 所示。这些表明了 AZO 薄膜在气体和湿度等传感器件上的成功应用。

4.4 半导体加热器件

ZnO 基透明导电薄膜可以作为一种半导体加热材料, 用于制作半导体加热器件, 而且具有透明可视化的优势。基于 AZO/Cu 网络复合薄膜, 可以制作全透明柔性加热器, 图 9(a) 为利用红外相机拍摄的透明加热器的温度分布^[39], 高温区主要集中在薄膜中间部分。图 9(b) 展示了 AZO 单层薄膜、Cu 网格单层薄膜和 AZO/Cu 网格双层复合薄膜的加热情况, 双层复合薄膜可在 1 min 内快速升温, 最终稳定至 175 °C, 由于复合薄膜电阻最低, 能够在较低的电压下加热至较高的温度, 表现出远优于单层膜的快速电热响应特性。图 9(c) 为循环电热测试, 接通 5 V 电压 300 s, 然后断电 300 s, 循环 5 次, AZO 单层薄膜膜始终仅升温至 21 °C, Cu 网格单层薄膜仅能升温至 30 °C, 而 AZO/Cu 网格双层复合薄膜升温快速, 始终能稳定加热至

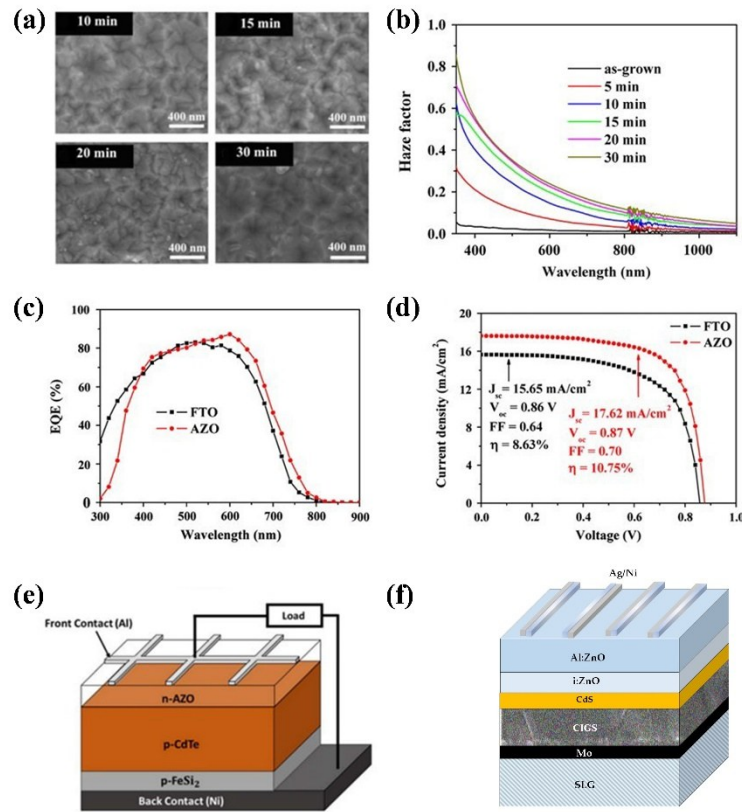


图 7 AZO 薄膜经醋酸铵不同时间刻蚀后的 (a)SEM 图和 (b)雾度变化曲线, 基于 AZO 和 FTO 玻璃基板的非晶硅单结太阳能电池的 (c)外量子效率和 (d)J-V 曲线^[62]; (e)AZO 作为透明窗口层应用于 CdTe 太阳能电池的器件结构示意图^[67]; (f)ZnO 透明电极在 CIGS 太阳能电池中的应用^[70]。

Fig 7 (a) SEM images and (b) Haze spectra of AZO films etched with ammonium acetate for different time, (c) External quantum efficiency and (d) J-V curves of single-junction a-Si:H solar cells with AZO and FTO transparent electrodes^[62]; (e) CdTe solar cells with AZO as the window layer^[67]; (f) CIGS solar cells with ZnO-based transparent conductive films^[70].

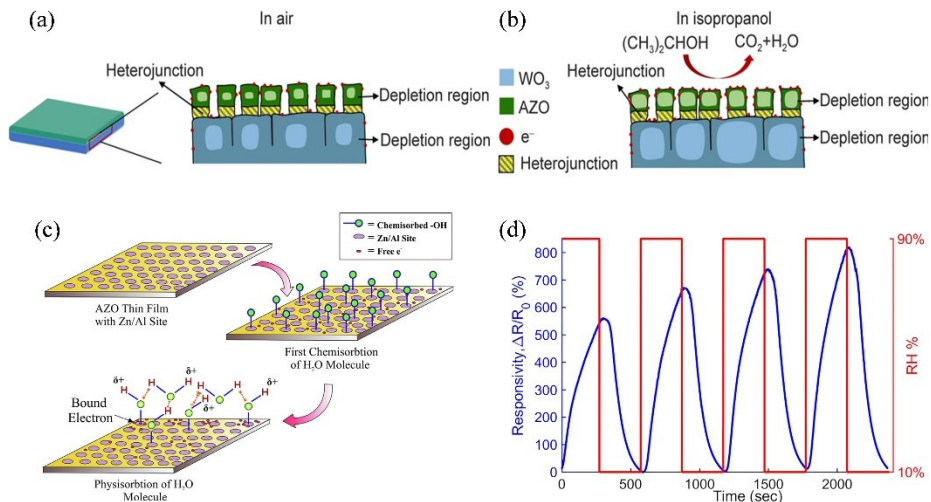


图 8 AZO/WO₃ 气体传感器在 (a)空气和 (b)异丙醇中的工作机理图^[75]; 多孔 AZO 薄膜湿度传感器的 (c)原理图以及 (d)连续 5 个循环的响应图^[77]。

Fig 8 Working mechanism diagram of AZO/WO₃ gas sensor in (a) air and (b) isopropanol atmosphere^[75]; (c) schematic of porous AZO humidity sensor, and (d) response graph of AZO humidity sensor in five consecutive cycles^[77].

175 °C,表现出循环稳定的电加热性能。

Kim 等人^[78]研发了一款基于 CPI 衬底的 AZO/Ag/AZO 的透明柔性加热器 (图 9(d)), 该器件兼具良好的柔性、导电性和透明度,可实现大面积制备 (图 9(e))。通过施加 10 V 直流电压,加热器在 120 秒内温度可上升至 160 °C,实验结果与基于热力学模型的模拟结果高度一致。将复合薄膜与 ITO 薄膜进行通电升温,ITO 薄膜仅能达到 100 °C 饱和温度,而 AZO/Ag/AZO 复合薄膜由于其较低的热传递系数,在较低电压和较大

薄膜面积下能够达到超过 150 °C 的饱和温度。为了验证其稳定性,研究人员进行了连续 10 个周期的加热-冷却测试和 1 小时持续加热稳定性测试,分别如图 9(f)和 9(g)所示。结果表明,AZO/Ag/AZO 复合薄膜加热器在反复加热过程中保持了稳定的饱和温度,表现出优于传统 ITO 薄膜加热器的耐久性。基于有机基板的 AZO 基薄膜兼具透明、导电、柔性等特质,而且具有良好的热稳定性,可适用于高效柔性加热器和其它柔性电子器件的应用。

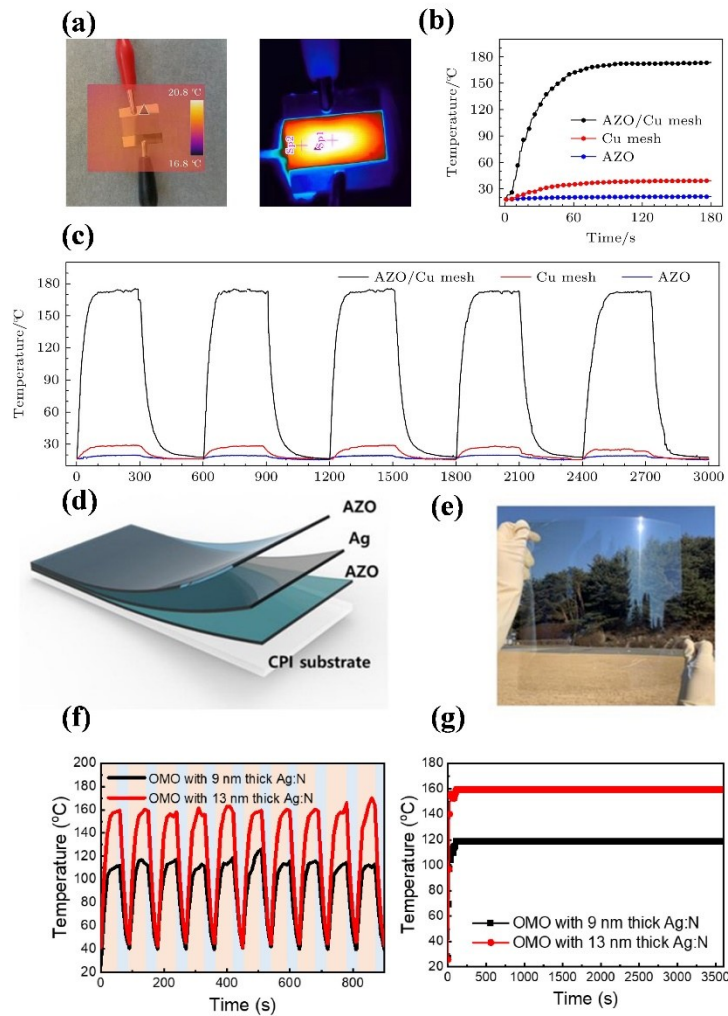


图 9 (a) AZO/Cu 网格双层复合薄膜的加热测试装置图及红外热分布图; AZO 单层薄膜、Cu 网格单层薄膜、AZO/Cu 网格双层复合薄膜在 5 V 下的 (b) 温度响应和 (c) 循环性能^[39]。(d) 沉积在 CPI 基板上的 AZO/Ag/AZO 多层薄膜结构; (e) $200 \times 200 \text{ cm}^2$ 的柔性透明 AZO/Ag/AZO 薄膜照片; (f) AZO/Ag/AZO 薄膜加热器 10 周期的加热-冷却温度曲线; (g) 加热器在 1 小时加热过程中的饱和温度保持能力^[78]。

Fig 9 (a) Measurement setup and thermal radiation of AZO/Cu mesh composite film; (b) temperature response and (c) cyclic performance of AZO, Cu mech, and AZO/Cu mesh composite films at 5 V^[39]. (d) Structure of AZO/Ag/AZO multilayered film on CPI substrate. (e) Photograph of a flexible and transparent AZO/Ag/AZO film with dimensions of $200 \times 200 \text{ cm}^2$. (f) Heating-cooling temperature profile of the multilayered film heaters over 10 cycles. (g) ability to maintain saturation temperatures for multilayered film heaters during 1-hour heating^[78].

4.5 其它应用

ZnO 基透明导电薄膜除上述应用外, 还可应用于其它多个领域。ZnO 基透明导电薄膜对微波具有衰减性, 对电磁干扰具有很好的屏蔽效果, 可应用于电子仪表、计算机和雷达等仪器设施, 以及隐身航空飞行器上, 用于电磁屏蔽^[79]。ZnO 透明导电薄膜因具有高的导电特性和高的可见光透射率, 涂覆在器件表面用作抗静电屏蔽材料, 可以消除由于静电引起的各种危害^[80]。ZnO 基透明导电薄膜还可应用于电致变色智能窗^[81], 在电致变色玻璃成本中, TCO 薄膜的成本占比很大, AZO 的普及可以制造出高质量、低成本的电致变色智能窗。

随着人工智能的发展, 触摸屏作为一种简单、便捷、人性化的人机交互方式, 已得到了广泛应用。对于触摸屏上的 TCO 薄膜, 主要靠其电阻和电容的变化来反映触摸点的位置, 因而要求薄膜具有良好的耐磨性和稳定性, 如今触摸屏上的 TCO 薄膜通常使用 ITO 薄膜。ZnO 基透明导电薄膜在触摸屏领域也具有巨大的应用潜力^[82]。

ZnO 基透明导电薄膜在可见光区域具有很高的透射率, 而红外区域具有较高的反射率, 这种特性可以降低红外发射率, 有效地抑制由于温度升高所带来的附加红外辐射, 这在航空航天、国防、军事等领域有着潜在的应用价值。目前, ZnO 基 TCO 薄膜的红外发射率可以在 0.3~0.9 范围内实现调节, 可显著降低红外发射率, 实现红外隐身^[83]。ZnO 基 TCO 薄膜的这些特性使其还可用于寒冷地区的建筑玻璃窗, 可以有效地反射室温物体的热辐射^[84], 用于冬天室内保温, 起热屏蔽作用, 节约能源消耗。ZnO 基 TCO 薄膜在电子照相、静电复印、光记录、磁记录等领域也可获得应用。ZnO 基 TCO 薄膜可在室温下生长^[85], 与柔性衬底兼容, 所以在各种柔性器件领域具有广泛的应用前景, 促进柔性电子学的发展。

参 考 文 献:

- [1] KIM I, VISWANATHAN K, KASI G, *et al.*, ZnO Nanostructures in Active Antibacterial Food Packaging: Preparation Methods, Antimicrobial Mechanisms, Safety Issues, Future Prospects, and Challenges [J], *Food Rev. Int.* 2020, 38 (4): 537-565.
- [2] SONG K K, DAE Y K, JAE W P, *et al.*, Work function-tunable ZnO/Ag/ZnO film as an effective hole injection electrode

5 总 结

ZnO 基透明导电薄膜兼具高透明和高导电特性, 而且可在室温下进行大面积沉积, 具有优异的光电、传感、热电、电磁、生物兼容等特性。特别是 AZO 薄膜, 作为一种典型的 TCO 材料, 在透明电子和柔性电子等领域具有广泛的应用前景。人们对 ZnO 基透明导电薄膜进行了长期和深入的研究, 也进行了大量的应用尝试, 但在许多领域仍存在挑战, 亟需进一步深入研发。在这些问题解决后, ZnO 基透明导电薄膜作为一种典型的第三代半导体材料, 必将因其自身独特的优势而获得广泛的应用, 服务于国计民生。

(1) ZnO 基透明导电薄膜, 无论是单层的还是多层的, 高透明和高导电依然存在着冲突之处, 如何实现方块电阻低于 $5 \Omega/\text{sq}$, 同时可见光透明度大于 90%, 这依然是个技术难题, 需要人们着力解决。

(2) ZnO 基透明导电薄膜的大面积均匀沉积, 特别是室温下在有机基板上的大面积均匀沉积, 依然具有很大的挑战。这是一个系统的工程, 不仅依赖于真空生长设备, 还依赖于工艺技术, 需要在氧化物薄膜生长设备上开展更多的研发。

(3) ZnO 基透明导电薄膜在辐射环境中具有很好的稳定性, 但在潮湿和高温环境中容易出现性能下降的现象, 因而 ZnO 基透明导电薄膜在外加应力、湿热环境和化学腐蚀等综合条件下的稳定性有待深入研究, 并采用技术手段进一步提升其稳定性和耐候性。

(4) ZnO 基透明导电薄膜主要采用物理沉积方法制备, 需要掺杂 ZnO 靶材, 但国内还缺少高质量掺杂 ZnO 靶材的制造公司, 这是制约 ZnO 基薄膜发展的一个重要原因。

(5) ZnO 基透明导电薄膜在实验室里能实现非常优异的性能, 但小试量产阶段性能下降较为严重, 实际的产业化应用进展缓慢, 需要加大产业化研发力度, 着力解决量产放大效应, 实现在商业中的应用。

- prepared via nickel doping for thermally activated delayed fluorescence-based flexible blue organic light-emitting diodes [J], *Appl. Surf. Sci.* 2021, 538: 148202.
- [3] MAGRIN MAFFEI R, DI BONA A, SYGLETU M, *et al.*, Suppression of grain boundary contributions on carrier mobility in thin Al-doped ZnO epitaxial films [J], *Appl. Surf. Sci.* 2023, 624: 157133.
- [4] IDRIS M S, SUBRAMANI S, Nanostructures multilayer MgO/ZnO thin film thermal interface material for LED applications: Thermal, optical, and surface temperature performance [J], *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* 2021, 32 (12): 16008-16023.
- [5] LIU X N, GAO J, GONG J H, *et al.*, Optoelectronic properties of an AZO/Ag multilayer employed as a flexible electrode [J], *Ceram. Int.* 2021, 47 (4): 5671-5676.
- [6] XU K, LI P, WANG S, *et al.*, Passivation of oxygen vacancy defects in conductive ZnO nanoparticles via low-temperature annealing in NF₃ [J], *J. Phys. D-Appl. Phys.* 2023, 56 (8): 085301.
- [7] LI J, SATHASIVAM S, TAYLOR A, *et al.*, Single step route to highly transparent, conductive and hazy aluminium doped zinc oxide films [J], *RSC Adv.* 2018, 8 (74): 42300-42307.
- [8] CHAABOUNI F, KHALFALLAH B, ABAAB M, Doping Ga effect on ZnO radio frequency sputtered films from a powder target [J], *Thin Solid Films* 2016, 617: 95-102.
- [9] SUN H, JEN S U, CHEN S C, *et al.*, The electrical stability of In-doped ZnO thin films deposited by RF sputtering [J], *J. Phys. D-Appl. Phys.* 2017, 50 (4): 045102.
- [10] CHO W J, JOUNG Y H, KANG S J, Effect of Ga doping concentrations, substrate temperatures and working pressures on the electrical and optical properties of ZnO thin films [J], *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* 2014, 25 (9): 3901-3906.
- [11] LU J, KAWAHARAMURA T, NISHINAKA H, *et al.*, ZnO-based thin films synthesized by atmospheric pressure mist chemical vapor deposition [J], *J. Cryst. Growth* 2007, 299 (1): 1-10.
- [12] LIN C F, LIN M S, CHEN C C, *et al.*, Characterization of the well-aligned ZnO nanorod structure on a pulsed laser deposited AlZnO seed layer [J], *Surf. Coat. Technol.* 2013, 231: 161-165.
- [13] WANG M, LIANG W, YANG Y, *et al.*, Sol-gel derived transparent conducting ZnO:Al thin films: Effect of crystallite orientation on conductivity and self-assembled network texture [J], *Mater. Chem. Phys.* 2012, 134 (2-3): 845-850.
- [14] HIRAHARA N, ONWONA A B, NAKAO M, Preparation of Al-doped ZnO thin films as transparent conductive substrate in dye-sensitized solar cell [J], *Thin Solid Films* 2012, 520 (6): 2123-2127.
- [15] LIN Y S, LIEN S Y, HUANG Y C, *et al.*, Effect of oxygen to argon flow ratio on the properties of Al-doped ZnO films for amorphous silicon thin film solar cell applications [J], *Thin Solid Films* 2013, 529: 50-53.
- [16] REZEK J, NOVÁK P, HOUŠKA J, *et al.*, High-rate reactive high-power impulse magnetron sputtering of transparent conductive Al-doped ZnO thin films prepared at ambient temperature [J], *Thin Solid Films* 2019, 679: 35-41.
- [17] VAN DE WALLE C G, Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide [J], *Phys. Rev. Lett.* 2000, 85 (5): 1012-1015.
- [18] MEYER B K, ALVES H, HOFMANN D M, *et al.*, Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO [J], *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.* 2004, 241 (2): 231-260.
- [19] LU J, FUJITA S, KAWAHARAMURA T, *et al.*, Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO:Al films [J], *J. Appl. Phys.* 2007, 101 (8): 083705.
- [20] SUN L, GRANT J T, JONES J G, *et al.*, Tailoring electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films grown at room temperature by reactive magnetron co-sputtering: From band gap to near infrared [J], *Opt. Mater.* 2018, 84: 146-157.
- [21] CHENG K, LIU J, JIN R, *et al.*, Surface microstructure evolution of highly transparent and conductive Al-doped ZnO thin films and its application in CIGS solar cells [J], *Appl. Surf. Sci.* 2017, 409: 124-131.
- [22] C-ATSENG, LIN J-C, CHANG Y-F, *et al.*, Microstructure and characterization of Al-doped ZnO films prepared by RF power sputtering on Al and ZnO targets [J], *Appl. Surf. Sci.* 2012, 258 (16): 5996-6002.
- [23] LU J G, YE Z Z, ZENG Y J, *et al.*, Structural, optical, and electrical properties of (Zn, Al)O films over a wide range of compositions [J], *J. Appl. Phys.* 2006, 100 (7): 073714.
- [24] YANG Y, LI S, LIU F, *et al.*, Optimization design of transparent conductive Al-doped ZnO and mechanism for performance-enhancing GaN light emitting diodes [J], *Mater. Res. Express* 2018, 5 (1): 015906.
- [25] KIM D S, PARK J H, LEE S J, *et al.*, Effects of oxygen concentration on the properties of Al-doped ZnO transparent con-

- ductive films deposited by pulsed DC magnetron sputtering [J], *Mater. Sci. Semicond. Process* 2013, 16 (3): 997-1001.
- [26] WEN B, LIU C, FEI W, *et al.*, Effect of doped boron on the properties of ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating [J], *Chem. Res. Chin. Univ.* 2014, 30 (3): 509-512.
- [27] CHEN Y, MENG F, GE F, *et al.*, Ga-doped ZnO films by magnetron sputtering at ultralow discharge voltages: Effects of defect annihilation [J], *Thin Solid Films* 2017, 644: 16-22.
- [28] SINGH A, CHAUDHARY S, PANDYA D K, High conductivity indium doped ZnO films by metal target reactive co-sputtering [J], *Acta Mater.* 2016, 111: 1-9.
- [29] WU M, YU S, HE L, *et al.*, Influence of oxygen pressure on the structural, electrical and optical properties of Nb-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition [J], *Appl. Surf. Sci.* 2014, 292: 219-224.
- [30] EL MIR L, GHRIBI F, HAJIRI M, *et al.*, Multifunctional ZnO:V thin films deposited by rf-magnetron sputtering from aerogel nanopowder target material [J], *Thin Solid Films* 2011, 519 (17): 5787-5791.
- [31] TIRUMALAREDDYGARI S R, GUDDETI P R, RAMAKRISHNA REDDY K T, A critical study of the optical and electrical properties of transparent and conductive Mo-doped ZnO films by adjustment of Mo concentration [J], *Appl. Surf. Sci.* 2018, 458: 333-343.
- [32] JIAMPRASERTBOON A, POWELL M J, DIXON S C, *et al.*, Photocatalytic and electrically conductive transparent Cl-doped ZnO thin films via aerosol-assisted chemical vapour deposition [J], *J. Mater. Chem. A* 2018, 6 (26): 12682-12692.
- [33] ROUSSET J, SAUCEDO E, LINCOT D, Extrinsic Doping of Electrodeposited Zinc Oxide Films by Chlorine for Transparent Conductive Oxide Applications [J], *Chem. Mat.* 2009, 21 (3): 534-540.
- [34] BINGEL A, STEGLICH M, NAUJOK P, *et al.*, Influence of the ZnO:Al dispersion on the performance of ZnO:Al/Ag/ZnO:Al transparent electrodes [J], *Thin Solid Films* 2016, 616: 594-600.
- [35] VAN E S, YAN X, LI W, *et al.*, Investigation of material properties and thermal stabilities of magnetron-sputter-deposited ZnO:Al/Ag/ZnO:Al transparent conductive coatings for thin-film solar cell applications [J], *Jpn. J. Appl. Phys.* 2017, 56 (8S2): 08MA12.
- [36] CHU C H, WU H W, HUANG J L, Effect of annealing temperature and atmosphere on aluminum-doped ZnO/Au/aluminum-doped ZnO thin film properties [J], *Thin Solid Films* 2016, 605: 121-128.
- [37] WANG Y, LU J, BIE X, *et al.*, Transparent conductive and near-infrared reflective Cu-based Al-doped ZnO multilayer films grown by magnetron sputtering at room temperature [J], *Appl. Surf. Sci.* 2011, 257 (14): 5966-5971.
- [38] HUANG J, WANG Y, LU J, *et al.*, Transparent Conductive Al-Doped ZnO/Cu Bilayer Films Grown on Polymer Substrates at Room Temperature [J], *Chin. Phys. Lett.* 2011, 28 (12): 127306.
- [39] LU Y, LU J, YANG R, *et al.*, Transparent conductive ZnO:Al/Cu mesh composite film and its electric heating performance [J], *Acta Phys. Sin.* 2022, 71 (18): 187304.
- [40] JANG C, YE Z, LU J, Highly transparent low resistance Ga doped ZnO/Cu grid double layers prepared at room temperature [J], *J. Semicond.* 2015, 36 (12): 123003.
- [41] JANG C, JIANG Q, LU J, *et al.*, Structural, Optical and Electrical Properties of Ga Doped ZnO/Cu grid/Ga Doped ZnO Transparent Electrodes [J], *J. Mater. Sci. Technol.* 2015, 31 (11): 1108-1110.
- [42] GONG L, LU J, YE Z, Study on the structural, electrical, optical, adhesive properties and stability of Ga-doped ZnO transparent conductive films deposited on polymer substrates at room temperature [J], *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* 2013, 24 (1): 148-152.
- [43] GONG L, LU J, YE Z, Room-temperature growth and optoelectronic properties of GZO/ZnO bilayer films on polycarbonate substrates by magnetron sputtering [J], *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2010, 94 (7): 1282-1285.
- [44] GONG L, LU J, YE Z, Transparent and conductive Ga-doped ZnO films grown by RF magnetron sputtering on polycarbonate substrates [J], *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2010, 94 (6): 937-941.
- [45] WANG Y, LU J, BIE X, *et al.*, Transparent conductive Al-doped ZnO thin films grown at room temperature [J], *J. Vac. Sci. Technol. A* 2011, 29 (3): 031505.
- [46] PAL S, BASAK D, Interaction of an Ultrathin Zinc Surface Passivation Layer with a Room Temperature-Deposited Al-Doped ZnO Film Leading to Highly Improved Electrical Transport Properties [J], *J. Phys. Chem. C* 2023, 127 (29):

- 14439-14449.
- [47] MENDIL D, CHALLALI F, TOUAM T, *et al.*, Preparation of RF sputtered AZO/Cu/AZO multilayer films and the investigation of Cu thickness and substrate effects on their microstructural and optoelectronic properties [J], *J. Alloy. Compd.* 2021, 860: 158470.
- [48] THABIT H A, KABIR N A, AHMED N M, Synthesis & thermoluminescence characteristics & structural and optical studies of ZnO/Ag/ZnO system for dosimetric applications [J], *J. Lumines.* 2021, 236: 118097.
- [49] MA Q, YE Z, HE H, *et al.*, Effects of deposition pressure on the properties of transparent conductive ZnO:Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering [J], *Mater. Sci. Semicond. Process* 2007, 10 (4-5): 167-172.
- [50] LI F, LIN Z, ZHANG B, *et al.*, Fabrication of flexible conductive graphene/Ag/Al-doped zinc oxide multilayer films for application in flexible organic light-emitting diodes [J], *Org. Electron.* 2013, 14 (9): 2139-2143.
- [51] LU J, FUJITA S, KAWAHARAMURA T, *et al.*, Carrier concentration induced band-gap shift in Al-doped Zn_{1-x}Mg_xO thin films [J], *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89 (26): 262107.
- [52] ZHUGE F, ZHU L, YE Z, *et al.*, Al concentration dependence of electrical and photoluminescent properties of co-doped ZnO films [J], *Chem. Phys. Lett.* 2007, 437 (4-6): 203-206.
- [53] GONG L, YE Z, LU J, *et al.*, Highly transparent conductive and near-infrared reflective ZnO:Al thin films [J], *Vacuum* 2010, 84 (7): 947-952.
- [54] CHEN X, WU D, WANG J, *et al.*, A highly transparent laminated composite cathode for organic light-emitting diodes [J], *Appl. Phys. Lett.* 2021, 119 (7): 073301.
- [55] CHEN D, LU J, LU R, *et al.*, High-Performance GaN-Based LEDs With AZO/ITO Thin Films as Transparent Contact Layers [J], *IEEE Trans. Electron Devices* 2017, 64 (6): 2549-2555.
- [56] LEE D, SONG M S, SEO Y H, *et al.*, Highly Transparent Red Organic Light-Emitting Diodes with AZO/Ag/AZO Multilayer Electrode [J], *Micromachines* 2024, 15 (1): 146.
- [57] SILVA H D O X, FARACO T A, MACIEL I O, *et al.*, High optoelectronic quality of AZO films grown by RF-magnetron sputtering for organic electronics applications [J], *Semicond. Sci. Technol.* 2023, 38 (6): 065004.
- [58] MA Z, CUI P, JIA Z, *et al.*, Enhanced electroluminescence from ZnO quantum dot light-emitting diodes by introducing AZO/Ag NWs/AZO composite film cathode [J], *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* 2023, 34 (18): 1431.
- [59] FANGSUWANNARAK T, LAOHAWIROJ S, RATTANAWICHAI P, *et al.*, Silicon dots films deposited by spin-coating as a generated carrier addition layer of third generation photovoltaics [J], *Prog. Nat. Sci.* 2021, 31 (2): 192-200.
- [60] PARAMANIK B, SAMANTA S, DAS D, Near room-temperature synthesis of transparent conducting fluorine-doped ZnO thin films as window layer for solar cells [J], *Opt. Mater.* 2022, 133: 112961.
- [61] JIANG Q, LU J, YUAN Y, *et al.*, Enhancement of the light trapping by double-layered surface texture of ITO/AZO and AZO/AZO transparent conductive films [J], *Mater. Lett.* 2014, 123: 14-18.
- [62] JIANG Q, LU J, ZHANG J, *et al.*, Texture surfaces and etching mechanism of ZnO:Al films by a neutral agent for solar cells [J], *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2014, 130: 264-271.
- [63] JIANG Q J, LU J G, ZHANG J, *et al.*, Texture-etched broad surface features of double-layered ZnO:Al transparent conductive films for high haze values [J], *J. Alloy. Compd.* 2014, 596: 107-112.
- [64] JIANG Q, LU J, YE Z, Plasma-induced surface textures of ZnO:Al transparent conductive films [J], *Vacuum* 2015, 111: 42-47.
- [65] WU Z, DUAN W, LAMBERTZ A, *et al.*, Low-resistivity p-type a-Si:H/AZO hole contact in high-efficiency silicon heterojunction solar cells [J], *Appl. Surf. Sci.* 2021, 542: 148749.
- [66] ZEPEDA MEDINA J C, ROSENDO ANDRÉS E, MORALES RUIZ C, *et al.*, Performance simulation of solar cell based on AZO/CdTe heterostructure by SCAPS 1D software [J], *Heliyon* 2023, 9 (3): e14547.
- [67] MEDINA J C Z, ANDRÉS E R, ESPINOSA E C, *et al.*, Theoretical improvement of the energy conversion efficiency of an AZO/CdTe heterojunction solar cell to over 27% by incorporating FeSi₂ as a second absorber layer [J], *Phys. Scr.* 2024, 99 (11): 115987.
- [68] MISRA P, ATCHUTA S R, MANDATI S, *et al.*, A non-vacuum dip coated SiO₂ interface layer for fabricating CIGS solar cells on stainless steel foil substrates [J], *Sol. Energy* 2021, 214: 471-477.
- [69] SELMANE N, CHEKNANE A, KHEMLLOUL F, *et al.*, Cost-saving and performance-enhancement of CuInGaSe solar

- cells by adding CuZnSnSe as a second absorber [J], *Sol. Energy* 2022, 234: 64-80.
- [70] PARK H, ALHAMMADI S, REDDY V R M, *et al.*, Influence of the Al-Doped ZnO Sputter-Deposition Temperature on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cell Performance [J], *Nanomaterials* 2022, 12 (19): 3326.
- [71] OZEL K, ATILGAN A, YILDIZ A, Multi-layered blocking layers for dye sensitized solar cells [J], *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 2024, 448: 115297.
- [72] LIN Y S, TENG C H, JAMES Y C T, Improving the Uniform Distribution of Nano-Ag in Al-Doped ZnO Film to Enhance Its Application in Soft Touch Sensing Electrodes [J], *J. Electron. Mater.* 2023, 52 (12): 7907-7919.
- [73] ALI D, MUNEEER I, BUTT M Z, Influence of aluminum precursor nature on the properties of AZO thin films and its potential application as oxygen sensor [J], *Opt. Mater.* 2021, 120: 111406.
- [74] YANG C C, HU C M, Influence of buffer layer on nitrogen doped AZO relative humidity sensor with p-n heterojunction structure [J], *Mater. Sci. Semicond. Process* 2023, 164: 107567.
- [75] GAO W, CHANG X, ZHU X, *et al.*, Al-doped ZnO/WO₃ heterostructure films prepared by magnetron sputtering for isopropanol sensors [J], *Rare Metals* 2024, 43 (1): 247-256.
- [76] CHEN W C, NIU J S, LIU I P, *et al.*, Study of a Palladium (Pd)/Aluminum-Doped Zinc Oxide (AZO) Hydrogen Sensor and the Kalman Algorithm for Internet-of-Things (IoT) Application [J], *IEEE Trans. Electron Devices* 2020, 67 (10): 4405-4412.
- [77] KUNDU S, MAJUMDER R, GHOSH R, *et al.*, Enhanced relative humidity sensing property of porous Al:ZnO thin films [J], *Mater. Today Proc.* 2020, 26: 138-141.
- [78] KIM G, LIM J W, LEE J, *et al.*, Flexible multilayered transparent electrodes with less than 50 nm thickness using nitrogen-doped silver layers for flexible heaters [J], *Mater. Res. Bull.* 2022, 149: 111703.
- [79] CHOI H J, PARK B J, EOM J H, *et al.*, Simultaneous realization of electromagnetic interference shielding, hydrophobic qualities, and strong antibacterial activity for transparent electronic devices [J], *Curr. Appl. Phys.* 2016, 16 (12): 1642-1648.
- [80] ZHANG C, XIONG D, XU S, *et al.*, Highly efficient field emission from indium-doped ZnO nanostructure on nanographene/macroporous electric conductive network [J], *Mater. Lett.* 2018, 222: 25-28.
- [81] G-BERASATEGUI E, ZUBIZARRETA C, MENDIZABAL L, *et al.*, TiO₂/AZO bilayer thin films by magnetron sputtering as transparent electrodes for electrochromic devices [J], *Vacuum* 2018, 151: 108-115.
- [82] LEE D H, RYU H, KWON S J, *et al.*, Process Optimization of Aluminum-Doped Zinc Oxide Films by In-Line Pulsed-DC Sputtering and Its Application to Resistive Touch Panels [J], *Sci. Adv. Mater.* 2020, 12 (11): 1607-1612.
- [83] WANG L, WANG L, HU L, *et al.*, Electrochromic and thermal-control broadband stealth device based on AZO/Ag/AZO configuration electrodes [J], *Chin. J. Phys.* 2024, 89: 1890-1898.
- [84] CINALI M B, COŞKUN Ö D, Improved infrared reflection properties of aluminum-doped zinc oxide thin films depending on sputtering pressure for low emissivity applications [J], *Mater. Sci. Eng. B* 2023, 288.
- [85] LI M, WANG Y, WANG Y, *et al.*, AZO/Ag/AZO transparent flexible electrodes on mica substrates for high temperature application [J], *Ceram. Int.* 2017, 43 (17): 15442-15446.



史钧达(2002—),男,湖北随州人,硕士研究生。2024年于南京理工大学获得学士学位,现在浙江大学材料学院攻读硕士学位,主要从事 ZnO 基透明导电薄膜的研究。

E-mail: 22426076@zju.edu.cn



吕建国(1978—),男,山东滕州人,副研究员,博士生导师。2005年于浙江大学获工学博士学位,现在浙江大学材料学院、硅及先进半导体材料国家重点实验室工作,主要从事半导体薄膜与光电器件、电化学储能与能源系统、纳米材料与智能涂层的研究工作。

E-mail: lujianguo@zju.edu.cn