第 39 卷 第 3 期 2003 年 3 月 332—336 页
金属学报 ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.39 No.3 Mar. 2003 pp.332-336

透明导电薄膜 ZnO : Al (ZAO) 的性能及其在有机发光二极管中的应用 *

曹鸿涛 裴志亮 孙 超 黄荣芳 闻立时
(中国科学院金属研究所，沈阳 110016)
白 峰 邓振波
(北方交通大学光电子研究所，北京 100044)

摘 要 研究了 ZAO 透明导电薄膜的微观组织结构、化学成分及其电学光学特性. 结果表明，多晶 ZAO 薄膜呈柱状晶并具有 (002) 面择优取向，c 轴晶格常数大于 0.52000 nm; ZAO 薄膜不同微区之间的成分不均匀导致了电学性能的不均匀; ZAO 薄膜的电阻率和在可见光区的平均透射率分别为 1.39×10^{-4} Ω· cm 和 80.8%，其透射率和吸收率曲线均具有明显的波动性，该波动性影响以 ZAO 为阳极的有机发光二极管的发射光谱，在 5.38 A/m^2 电流密度下二极管的发光效率大于 2 cd/A.

关键词 ZnO : Al 薄膜，电学、光学性能，电致发光，有机发光二极管
中图法分类号 O484.4 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)03-0332-05

PROPERTIES OF TRANSPARENT CONDUCTING ZnO : Al (ZAO) OXIDE THIN FILM AND ITS APPLICATION FOR ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES (OLEDs)

CAO Hongtao, PEI Zhiliang, SUN Chao, HUANG Rongfang, WEN Lishi
Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016
BAI Feng, DENG Zhenbo
Institute of Photoelectron Research, Northern Jiaotong University, Beijing 100044
Correspondent: CAO Hongtao, Tel: (024) 83978231, Fax: (024)23843436, E-mail: htcao@imr.ac.cn
Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50172051)
Manuscript received 2002-05-31, in revised form 2002-09-03

ABSTRACT The micro-structural, electrical and optical properties as well as half-quantitative micro-compositional analysis of aluminum-doped zinc oxide (ZAO) films were investigated. It was revealed that the polycrystalline film is (002) preferred texture and columnar structure, and the c-axis is larger than 0.52000 nm. Nonuniformity of component through micro-zones was also observed. The resistivity and average transmittance in the visible region were measured to be 1.39×10^{-4} Ω·cm and 80.8%, respectively. The optical oscillatory character of ZAO films was verified to impact the electroluminescent (EL) spectra of EL devices. ZAO films were used as the transparent anode to fabricate the organic light emitting devices with a luminance efficiency more than 2 cd/A at a current density 5.38 A/m^2.

KEY WORDS ZnO : Al film, electrical and optical property, electroluminescent, organic light emitting diode (OLED)

透明导电氧化物 (TCO) 半导体薄膜同时具有独特的电学性能和光学性能. 其基本特性包括：较大的禁带宽度 (>3 eV)，具有紫外截止特性，可见光区有较高的透射率 (>80%)，近、中红外具有高的反射率，以及对微波具有较强的衰减性等. 因而，在各种光电器件以及防辐射方面应用广泛 [1-3]. 主要应用于太阳能薄膜电池和平板显示器的透明电极、气敏传感器、光波导、建筑窗口材料的红外减反射涂层及电磁防护层等. 其中，透明导电膜在电致发光平板显示器 (FPDs) 方面的应用尤其引人注目. 有机发光二极管 (OLEDs) 的基本结构由阳极、阴极以及夹在

* 国家自然科学基金资助项目 50172051
收到初稿日期：2002-05-31，收到修改稿日期：2002-09-03
作者简介：曹鸿涛，男，1974 年生，博士生

表 1　复合材料界面反应产物成分

Table 1 Chemical compositions of the interfacial reaction products (C content can not be measured)

(atomic fraction, %)

Product	Si	Ti	Al	Mn
TiC_{1-x}	2.4	92.7	4.6	0.3
Ti_2AlC	5.8	66.7	27.0	0.5
Ti_5Si_3	29.5	60.5	8.5	1.5

2.2　界面反应机制

从以上的分析结果中可以看出，SiC/TiAl 复合材料在高温制备过程中形成了复杂的界面反应产物. 在高温下，SiC_f 中的 C 和 Si 原子向基体中扩散，基体中的 Ti, Al 和 Mn 合金元素原子向 SiC_f 扩散. 由于 C 原子的扩散速率比其他原子快得多，故 TiC_{1-x} 最容易在界面上形成. 从 Ti–Al–C 三元相图 [11] 可以推断，Ti_2AlC 是在 γ–TiAl 基体中的 C 原子浓度达到饱和时形成的. Goo 等 [8] 对 SCS–6/Ti–48Al 复合材料的界面反应产物的分析表明，除了形成上述产物以外，还形成了钙钛矿结构的 Ti_3AlC 相，这与本文的结果不一致. 文献 [11] 表明，在 Ti–Al–C 体系中，Ti_2AlC 是 Ti–48Al 合金中的平衡相，而 Ti_3AlC 则是 Ti_3Al 成分的平衡相. Goo 等人 [8] 认为，Ti–48Al 合金中析出的 Ti_3Al 相可能改变了相平衡，从而促进了 Ti_3AlC 的形成. 本文作者认为，由于基体与 SiC_f 反应要消耗大量的 Ti, 而消耗的 Al 却很少，而且本文的复合材料制备温度比文献 [8] 的低 120 ℃，原子扩散较慢，在反应区附近的基体中 Al 浓度增加，不能析出 Ti_3Al 相，因此在复合材料的制备过程中没有形成 Ti_3AlC. 在 Baker 等人 [9] 对 SCS–6/Ti–50Al 以及 Djanarthany 等人 [10] 对 SiC/Ti–48Al–2V 复合材料的分析中也没有发现 Ti_3AlC 形成.

在反应区内形成的硅化物是 Ti_5Si_3 相. 由于基体内添加了 Mn 元素，因此，Mn 原子也进入硅化物中. 从热力学上分析，Al 原子取代 Si 原子位置比取代 Ti 原子位置更稳定 [12]. 因此，部分 Al 原子占据了 Si 原子位置. 从成分分析结果看到，Ti 和 Mn 所占的原子比之和是 62%, Si 和 Al 所占的原子比之和是 38%, 两者之比接近 5 ： 3, 而且 Ti 与 Mn 同属过渡族元素，均可形成 M_5Si_3 型化合物，因此 Mn 原子占据了部分 Ti 原子位置. 可以推断，在 Si 扩散进入基体并达到一定浓度后，形成了 $(Ti, Mn)_5(Si, Al)_3$ 相.

根据以上分析可以推测，SiC/Ti–48Al–1.5Mn 复合材料的界面反应过程如下：在复合材料的制备过程中，在高温热激活的作用下，SiC_f 中的 C 以及 Si 原子向基体中扩散，基体中的合金元素原子向纤维扩散. C 原子与 TiAl 基体发生化学反应生成 TiC_{1-x}, 并把反应产物中的 Al 和 Mn 原子向基体中排出，但是仍然有少量 Al 和 Mn 原子通过扩散进入 SiC_f; C 原子继续通过反应区向基体中扩散，由于基体中 Al 浓度增加，当 C 原子浓度达到饱和时，形成了 Ti_2AlC; Si 原子也向基体中扩散，随着高温保持时间的延长，Si 在靠近反应区的基体中的浓度逐渐增加，达到一定浓度后，在 TiC_{1-x} 层与 γ–TiAl 基体之间形成 $(Ti, Mn)_5(Si, Al)_3$ 化合物.

3　结论

(1) 对 SiC/Ti–48Al–1.5Mn 复合材料的分析表明，复合材料在 980 ℃的制备过程中，SiC_f 与 γ–TiAl 基体发生了界面化学反应.

(2) 界面反应的产物是 TiC_{1-x}, Ti_2AlC 和 $(Ti, Mn)_5(Si, Al)_3$. SiC_f 一侧形成的是 TiC_{1-x}, 基体一侧的产物是 Ti_2AlC 和 $(Ti, Mn)_5(Si, Al)_3$, 构成了纤维 – 基体的界面反应区.

(3) 在制备复合材料的高温条件下，SiC_f 中的 C 和 Si 原子向 γ–TiAl 基体扩散，基体中的 Ti, Al 和 Mn 等合金元素原子则向 SiC_f 扩散，首先形成 TiC_{1-x}, 然后形成 Ti_2AlC 和 $(Ti, Mn)_5(Si, Al)_3$.

参考文献

[1] Kim Y–M. *JOM*, 1981; 41(7): 24

[2] Brindley P. In: Stoloff N S, Koch C C, Liu C T, Izumi O eds., *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, Pittsburg, PA: Materials Research Society, 1987: 149

[3] Guo Z X, Derby B. *Progr Mater Sci*, 1995; 39: 411

[4] Smith P R, Froes F H. *JOM*, 1984; 36(3): 19

[5] Sandhu S, Trakiropoulos P, Wood M J, Ward–Close C M. *Key Eng Mater*, 1997; 127–131: 671

[6] Mizuhara Y, Hashimoto K, Nakatani H, Shimada Y. In: Nathal M V, Darolia R, Liu C T, Martin O L, Miracle D B, Wagner R, Yamagushi M eds., *Structural Intermetallics 1997*, Warrendale, PA: The Minerals, Metals & Materials Society, 1997: 929

[7] Tanaka Y, Kagawa Y, Liu Y F, Masuda C. *Mater Sci Eng*, 2001; 314A: 110

[8] Goo G K, Graves J A, Mecartney M L. *Scr Metall Mater*, 1992; 26: 1043

[9] Baker D R, Doorbau P J, Loretto M H. In: Pantano C G, Chen E J H, eds., *Interfaces in Composites*, Pittsburg, PA: Materials Research Society, 1990: 85

[10] Djanarthany S, Viala J C, Bouix J. *Mater Sci Eng*, 2001; 300A: 211

[11] Schuster J C, Nowotny H, Vaccaro C. *J Solid State Chem*, 1980; 32: 213

[12] Wu J S, Beaven P A, Wagner R. *Scr Metall Mater*, 1990; 24: 207

两者之间的有机荧光物质组成 [4,5]. 在这种三明治式结构中，阳极不仅是空穴注入层，而且还是透光面，因此要求阳极材料同时兼有高的电导率和透射率，阳极材料电学及光学性能的优劣直接影响整个器件的性能. 目前，氧化铟锡 (ITO) 是广为应用的阳极材料. 作为另一种透明导电氧化物，氧化锌铝 (ZAO) 不仅具有与 ITO 可比拟的光电性能 (电阻率可达 1×10^{-4} Ω·cm, 可见光透射率 >80%)，而且由于 Zn 和 Al 元素储量丰富、价格便宜，ZAO 制备成本低，同时对环境也没有毒副作用 [6,7]; 此外，锌氧化物在还原气氛下化学性能稳定 [8], 而 ITO 的表面在潮湿的环境下容易受到化学侵蚀 [9]; 锌氧化物比铟、锡氧化物更易于室温下制备，加工时也容易刻蚀；实验 [10] 发现，In 元素在有机发光材料中发生扩散，影响了器件的使用寿命. 因此，ZAO 薄膜作为有机发光器件的底阳极已引起了人们的广泛重视.

本文研究了 ZAO 薄膜的晶体结构、表面形貌、化学组成及它的光电特性，并作为底阳极制备了有机发光二极管，同时对器件的性能进行了测试和分析.

1　实验方法

利用中频反应磁控溅射将 ZAO 薄膜沉积在玻璃片上，基片温度为 150 ℃，本底真空度低于 4×10^{-4} Pa，氧分压为 0.033 Pa，合金靶中 Al 含量 (质量分数) 为 1.5%. 详细工艺参数见文献 [11].

利用日本理学 Rigaku D/max-2500PC 18 kW 的 X 射线双晶衍射仪进行结构分析. 用日立电子公司的 JSM 6301F 扫描电镜 (SEM) 观察表面形貌，该电镜配备有 Oxford ISIS 300 型 X 射线能量色散谱仪 (EDXS), 用于分析试样表面的化学成分 (分析时用钴片来标定峰位), 测量误差为 0.5% 左右. 分别用德国 Option Dinr-22 型自动记录光谱光度计和 UV-3101PC 型吸收光谱仪测量薄膜在可见光区的透射率和吸收率. 用 Van de Pauw 方法测量了试样的电阻率，Hall 迁移率和载流子浓度，测试中所用的磁场强度为 0.3423 T.

在制备有机发光二极管之前，将沉积有 ZAO 的玻璃切成 25 mm× 25 mm 的正方形，用洗涤剂清洗后浸泡在蒸馏水中清洗多次，再将样品放在装有无水乙醇的烧杯中进行超声波清洗 (每次 10 min 共进行 3 次，而且每次都更换无水乙醇). 然后将样品放入烘干箱烘干. 试样清洗后，以 ZAO 薄膜为阳极制备有机发光二极管. 本实验二极管结构如图 1 所示. 将 ZAO 薄膜放在 ZZX-500 型光学镀膜机里，依次沉积 NPB(45 nm), Alq_3(40 nm), LiF(约为 2 nm) 和 Al(约为 1000 nm). 其中 NPB 和 Alq_3 分别作为空穴传输层和电子传输层. 在 Al 阴极和 Alq_3 层之间镀有很薄的 LiF 层，LiF 作为缓冲层可以调整两者之间的功函数，以使二者更好地匹配. 每一个二极管发光面积为 13 mm^2. 器件制备后未封装即进行器件性能测试. 用直流电压源系统测试二极管的伏安特性. 分别用 Fluorolog-3 型荧光光谱仪和 PR650 型光度计测试电致发光光谱和二极管的亮度. 所有的二极管性能测试都在大气环境下进行.

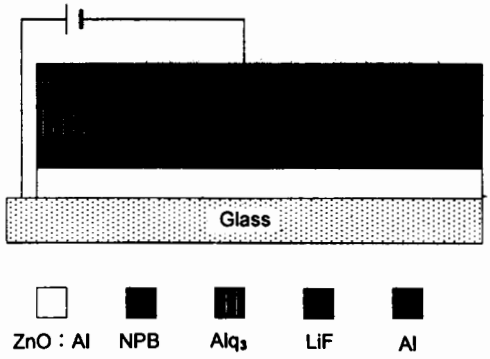

图 1　有机发光二极管截面示意图

Fig.1　Side view of organic light-emitting diode (OLED) configuration

2　实验结果与讨论

2.1　结构形貌表征和化学成分分析

图 2 给出沉积在玻璃衬底上 ZAO 薄膜典型的 X 射线衍射图. 从图可知，薄膜具有 (002) 晶面择优取向. ZnO 及其掺杂物都是六方纤锌矿结构，在这种结构中，(002) 是最密排面，该面上的表面能最低 [12], 薄膜沉积过程中，激元团倾向于在此面上优先生长. 然而通过调整工艺参数，可以改变激元团的能量状态及分布，从而获得 ZAO 的不同择优取向. 陈猛等人 [13] 在用直流磁控溅射制备 ZAO 薄膜时，在其衍射图谱中曾观察到除 (002) 衍射峰外，还有 (101), (102) 和 (110) 等强峰的出现. 不同的择优取向会影响薄膜的电学性能 [8,14].

X 射线衍射测试数据和晶格常数计算结果见表 1, 其中 $c=2d_{(002)}$, $c=4d_{(004)}$. 粉末衍射标准协会 (JCPDS) 测得 ZnO 粉末的 c 轴为 0.51948 nm (卡号为 36-1451)[15], 本实验 c 轴大于 0.52000 nm, 表明 ZAO 薄膜单胞沿 c 轴方向拉长. 由于 Al^{3+} 的半径 (0.053 nm) 小于 Zn^{2+} 的半径 (0.075 nm), Al^{3+} 对 Zn^{2+} 的部分替

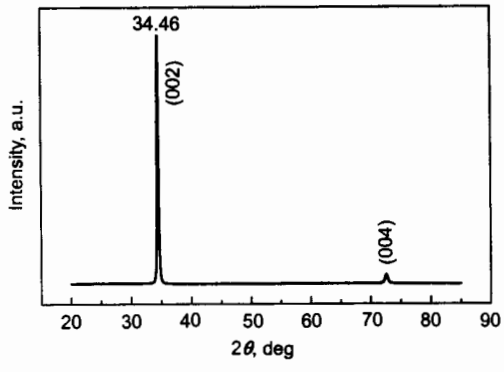

图 2　ZAO 薄膜的 X 射线衍射谱

Fig.2　Representative XRD pattern of ZAO film (CuK_α)

位会被认为将引起 c 轴晶格常数缩短，这显然与实验结果不符. 本文作者认为：由于 ZAO 薄膜 (002) 峰对应的衍射角较标准体材向低角度移动，薄膜内存在的残余拉应力使 (002) 晶面间距变大，即导致单胞拉长 [16]; 文献 [15] 则认为， ZAO 薄膜内处于缺氧状态 (Zn 与 O 的原子比大于 1), 所以，氧缺位以及间隙位置 Al^{3+} 的存在使 c 轴变长.

表 1 ZAO 薄膜的晶格常数

Table 1 The lattice parameter, c-axis=$2d_{(002)}$ = $4d_{(004)}$, measured by using Fig.2

(nm)

Sample	$d_{(002)}$	$d_{(004)}$	$2d_{(002)}$	$4d_{(004)}$
ZnO–1	0.26005	0.13012	0.52010	0.52048
ZnO–2	0.26023	0.13005	0.52046	0.52020

薄膜的表面形貌如图 3 所示. 晶粒呈柱状晶生长且比较均匀致密，晶界也很清晰. 用 EDXS 检测到 ZnO–1 样品 Al/(Zn+Al+O) 的原子比率分别为 2.82%, 3.01%, 3.21%; ZnO–2 样品的原子比率分别为 3.06%, 3.61%, 3.03%. 其中，每一个数据表示不同的测量点. 分析结果可见， Al/(Zn+Al+O) 原子比率有轻微的波动，这表明在不同微区范围内不同数量的 Al 元素进入了 ZnO 基体中. ZnO 具有相对开放式的晶体结构，它的所有八面体晶格位置和一半的四面体晶格位置是空余的，从而使外来掺杂原子能够进入 ZnO 晶格 [17]. 本文作者认为，由于溅射粒子能量在空间分布的不均匀性，导致原位制备的 ZAO 薄膜可能会存在微区成分波动，而后续热处理将有助于消除这种不均匀性.

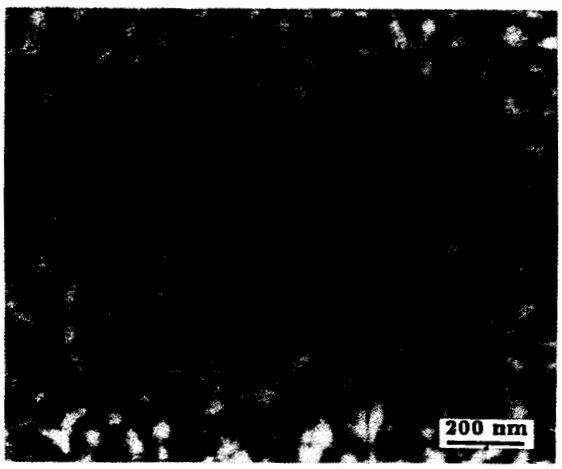

图 3 ZAO–1 试样的表面形貌

Fig.3 SEM micrograph of the ZAO–1 film sample

2.2 电学和光学性能

在 ZAO 薄膜中存在两种导电机制，即本征施主的存在或引入外来施主均对导电产生作用. 本征施主包括间隙 Zn 原子和氧缺位；外来施主即替位 Al 离子. Al 离子替位和氧缺位的作用可用以下两式表示

$$ZnO + xAl^{3+} \rightarrow Zn_{1-x}{}^{2+}(Al^{3+}\cdot e)_{x+x}Zn^{2+} \quad (1)$$

$$ZnO \rightarrow Zn_{1-x}{}^{2+}(Zn^{2+}\cdot 2e)_x O_{1-x}{}^{2+} + \frac{x}{2}O_2\uparrow \quad (2)$$

即理想状态下每个 Al 离子替位提供 1 个导电电子，而每个氧缺位提供 2 个导电电子.

ZAO 薄膜不同区域电学性能测试结果见表 2. 从表可以看出，同一原始样品的不同区域电学参数有变化，这与 2.1 节分析的成分不均匀性一致. 样品中最低电阻率达到 1.39×10^{-4} Ω·cm.

表 2 ZAO 薄膜的电学性能

Table 2 Electrical properties of ZAO films

Sample	Resistivity 10^{-4} Ω·cm	Carrier concentration 10^{20} cm^{-3}	Hall mobility cm^2/(V·s)
ZAO–1	1.39	15.8	28.2
ZAO–2	1.51	14.8	27.9

由于 ZnO 及其掺杂的禁带宽度大于可见光光子能量 (3.1 eV), 在可见光照射下不能引起本征激发，所以它们在可见光范围内是透明的. 纯玻璃基片和沉积有 ZAO 的玻璃基片在可见光区的透射率、吸收率光谱如图 4 所示. 沉积 ZAO 的玻璃基片在 380—770 nm 范围内的平均透射率为 80.8%(低于纯玻璃基片)，平均吸收率小于 10%. 文献 [18] 报道的 ITO 膜的透射率谱线比较光滑稳定，而在本实验中 ZAO 膜的透射率和吸收率谱线却显示出明显的波动性 (见图 4). 为比较，实验也测量了普通 ITO 薄膜的透射率和吸收率谱线，亦见图 4. 既然 ZAO 膜作为发光二极管的透光面，可以预见这种波动性将在一定程度上影响器件的发光光谱.

2.3 有机发光二极管的性能

以 ZAO 薄膜和 2.2 节所提及的普通 ITO 薄膜为底阳极的有机发光二极管的发射光谱如图 5 所示. ZAO 和

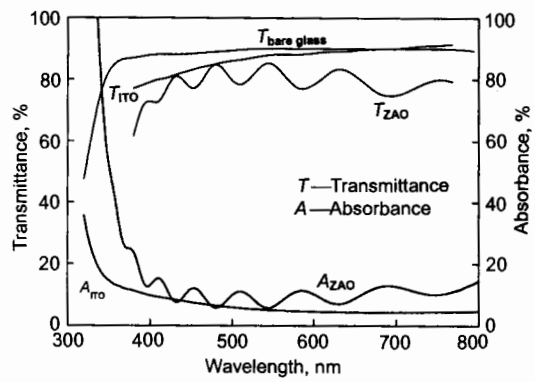

图 4 ZAO 和 ITO 薄膜在可见光区的透射率及吸收率

Fig.4 Optical transmittance and absorbance spectra of ZAO as well as ITO films in the visible range

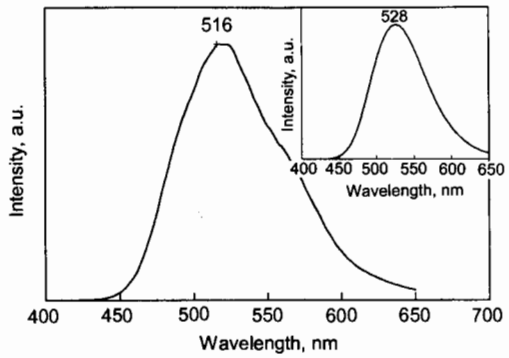

图 5　有机发光二极管的电致发光光谱

Fig.5 Electroluminescence spectrum of ZAO/NPB/ Alq_3/LiF/Al diode (inset: EL spectrum of ITO/ NPB/ Alq_3/LiF/Al diode)

和 ITO 薄膜的清洗过程以及二极管的制备工艺是在相同条件下进行的. 从图 5 可见, 以 ZAO 为阳极的二极管的发射光谱曲线具有不光滑趋势和非对称性, 这表明 ZAO 薄膜透射率在可见光区的波动性将在一定程度上影响器件的发射光谱. 二极管 (基于 ZAO 薄膜) 的发光光谱不依赖于驱动电压 (电流) 的大小而改变, 所发出的光为绿色, 光谱波峰所在位置是 516 nm, 半高宽为 88 nm. 理论上电致发光光谱与发光有机物的荧光光谱应是一致的 [5,19], 这表明光子是源于在发光层内相遇的空穴和电子的复合、辐射过程.

图 6 给出了基于 ZAO 薄膜的二极管的伏安特性和亮度 - 电压曲线. 从图中可以明显反映出器件具有典型的二极管或整流器的特征, 即电流和功率输出只有在正向偏压下才能得到. 该二极管的阀值电压介于 12—14 V 之间. 在较低电压区间内, 二极管发光效率较低; 但在较高电压区间, 它的发光效率相应提高. 根据图 6 的数据, 计算出当电流密度分别为 5.38, 10.77 和 26.92 A/m^2 时, 对应的发光效率分别是 2.09, 2.74 和 3.82 cd/A. 这种现象可归因于在低压范围内空穴注入和电子注入不能相互匹配, 这

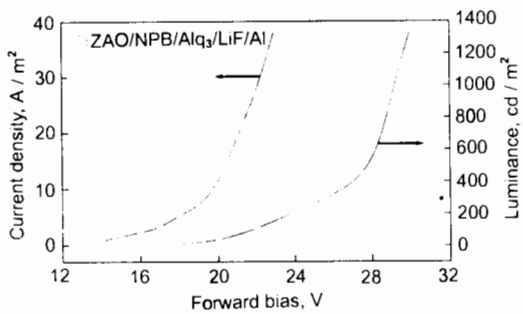

图 6　有机发光二极管的伏安特性曲线及电压 - 亮度曲线

Fig.6 Current density–luminance–voltage characteristics of devices based on ZAO films as bottom contact

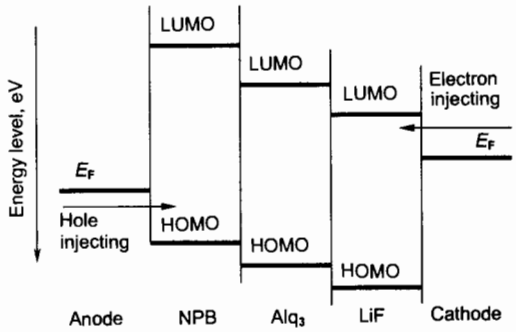

图 7　有机发光二极管的能级示意图

Fig.7 Schematic energy level diagram for the fabricated OLEDs (LUMO—the lowest unoccupied molecular orbital, HOMO–the highest occupied molecular orbital, E_F—Fermi energy level)

种不平衡直接导致电子空穴对的复合效率不高; 随着驱动电压的升高, 阴阳电荷注入的不平衡性得以改善, 引起激子复合效率和二极管发光效率的提高. 空穴 (电子) 越过界面势垒注入到另外一层通常有两种方式, 一种是热离子传播, 另一种是隧道注入. Sheats 等人 [5] 认为, 当势垒高度较大时 (几十电子伏特), 隧道注入为主; 而当势垒高度较低时, 空间电荷所限制的热离子注入占优. 在有机发光二极管构造中, 阴极 / 电子传输层和阳极 / 空穴传输层之间的界面势垒都小于 1 eV, 故热离子注入应该是主要方式. 如果 ZAO 薄膜与 NPB 层的最高被占用分子轨道 (HOMO) 之间的势垒高度跟 Al 膜与 LiF 层的分子最低空余轨道 (LUMO) 之间的势垒不相匹配 (即二者之间具有不适当的偏差量), 则某种类型的电荷注入占据优势将会直接导致电荷注入的不平衡. 二极管界面势示意图见图 7. 值得注意的是, 低的势垒高度无疑会提高电荷注入效率, 但是单方面提高空穴注入效率 (或电子注入效率) 并不能提高整个器件的发光效率. 在本实验中, 电子的注入效率在较高驱动电压下跟空穴注入效率较为匹配, 故发光效率较高.

3　结论

(1) 多晶 ZAO 薄膜以柱状晶方式生长并且具有 (002) 面择优取向, 它的 c 轴大于 0.52000 nm.

(2) ZAO 薄膜不同微区之间成分的不均匀导致电学性能的不均匀.

(3) ZAO 薄膜的电阻率和在可见光区的平均透射率分别为 1.39×10^{-4} Ω·cm 和 80.8%, 它的透射率和吸收率曲线均具有明显的波动性, 该波动性会影响以 ZAO 为阳极的有机发光二极管的发射光谱. 所制备的二极管具有 ZAO/NPB/Alq_3/LiF/Al 结构, 在 5.38 A/m^2 电流密度下二极管的发光效率大于 2 cd/A.

参考文献

[1] Kim J S, Granström M, Friend R H, Johansson N, Salaneck W R, Daik R, Feast W J, Cacialli F. *J Appl Phys*, 1998; 84: 6859

[2] Tabuchi K, Wenas W W, Yamada A, Konagai M, Kakahashi K. *Jpn J Appl Phys*, 1993; 32: 3764

[3] Lampe U, Muller J. *Sensors Actuators*, 1989; 18: 269

[4] Tang C W, Vanslyke S A. *Appl Phys Lett*, 1987; 51: 913

[5] Sheats J R, Antoniadis H, Hueschen M, Lenonard W, Miller J, Moon R, Roitman D, Stocking A. *Science*, 1996; 273: 884

[6] Chen M, Pei Z L, Wang X, Yu Y H, Liu X H, Sun C, Wen L S. *J Phys D: Appl Phys*, 2000; 33: 2538

[7] Ellmer K. *J Phys D: Appl Phys*, 2001; 34: 3097

[8] Pei Z L, Sun C, Tan M H, Xiao J Q, Guan D H, Huang R F, Wen L S. *J Appl Phys*, 2001; 90: 3432

[9] Park G S, Kwon J K. *J Mater Sci: Mater Electro*, 2001; 12: 497

[10] Liao L S, Miao X Y, Zhou X, Xiong Z H, He J, Deng Z B, Hou X Y. *Progr Nat Sci*, 1999; 9: 84
(廖良生, 缪熙月, 周 翔, 熊祖洪, 何 均, 邓振波, 侯晓远. 自然科学进展, 1999; 9: 84)

[11] Jiang X, Jia G L, Szyszka B. *Appl Phys Lett*, 2002; 80: 3090

[12] Lee Y E, Kim Y J, Kim H J. *J Mater Res*, 1998; 13: 1260

[13] Chen M, Bai X D, Huang R F, Wen L S. *Chin J Semiconduct*, 2000; 21: 394
(陈 猛, 白雪冬, 黄荣芳, 闻立时. 半导体学报, 2000; 21: 394)

[14] Tominaga K, Sueyoshi Y, Munfei C, Shintani Y. *Jpn J Appl Phys*, 1993; 32: 4131

[15] Kim H, Pique A, Horwitz J S, Murata H, Kafafi Z H, Gilmore C M, Chrisey D B. *Thin Solid Films*, 2000; 377–378: 798

[16] Chen M, Pei Z L, Wang X, Sun C, Wen L S. *J Vac Sci Technol*, 2001; 19A: 963

[17] Gupta T K. *J Am Ceram Soc*, 1990; 73: 1817

[18] Karasawa T, Miyata Y. *Thin Solid Films*, 1993; 223: 135

[19] Shirota Y, Kuwabara Y, Inada H, Wakimoto T, Nakada H, Yonemoto Y, Kawami S, Imai K. *Appl Phys Lett*, 1994; 65: 807