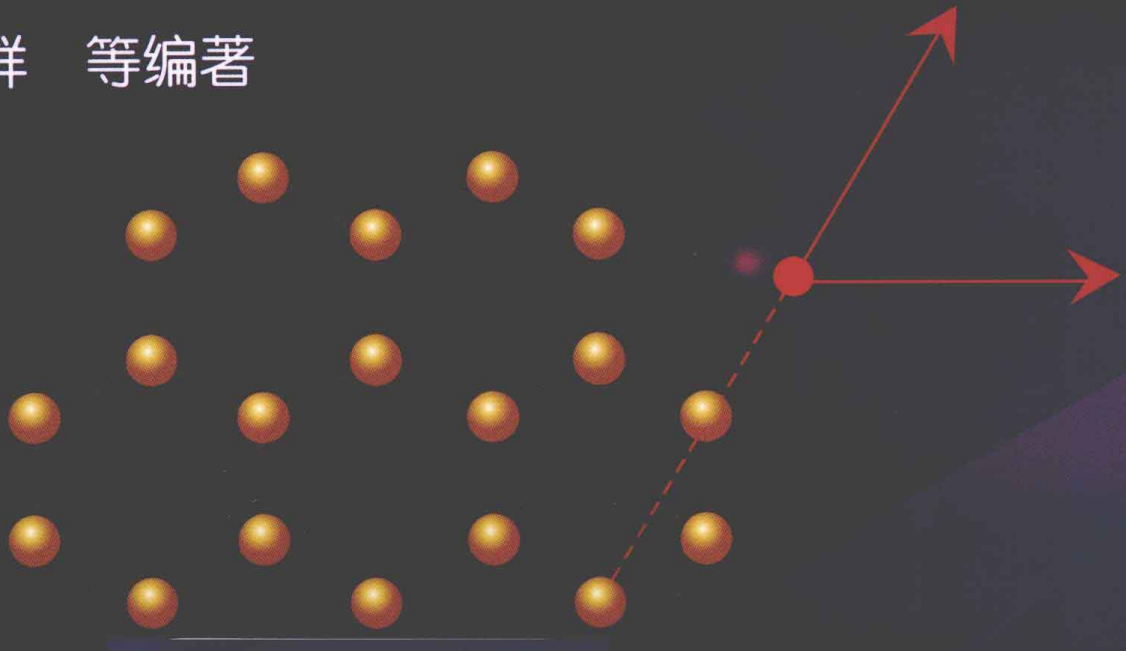
第二版

新型电子薄膜材料

XINXING DIANZI BOMO CAILIAO

陈光华　邓金祥　等编著



化学工业出版社

电子与电池材料应用系列新书介绍

- **新型电子薄膜材料（第二版）**

陶瓷-金属材料实用封接技术（第二版）

无机光致发光材料及应用（第二版）

锂离子电池——应用与实践（第二版）

绿色电源材料

动力电池技术与应用

单晶硅与多晶硅生产技术问答

太阳电池加工技术问答

太阳电池材料

纳米太阳电池技术

作为特殊形态材料的薄膜，已成为微电子学、光电子学、磁电子学、刀具超硬化、传感器、太阳能利用等新兴学科的材料基础，并已涉及电子、计算机、磁记录、信息、传感器、能源、机械、光学、航空、航天、核工业等各个部门。本书内容既介绍各类固体薄膜的研究和发展情况，也包括国内学者和著者的研究成果，反映了当前学科的先进水平。

本书第二版基本上保持了原《新型电子薄膜材料》第一版的原貌。与第一版相比，增加了III-V族化合物太阳能电池、聚光太阳能电池和有机薄膜太阳能电池，反映了有关薄膜太阳能电池材料和技术研究的最新成果。另外，还对碳基薄膜材料，包括富勒烯薄膜、碳纳米管薄膜和石墨烯薄膜等内容进行了重点介绍。

本书可供广大从事薄膜科学与技术的工程技术人员、科技工作者参考，也可作为相关专业高年级大学生及研究生的教学参考书。

ISBN 978-7-122-13181-2

9 787122 131812 >

www.cip.com.cn
读科技图书　上化工社网

销售分类建议：材料/电子材料

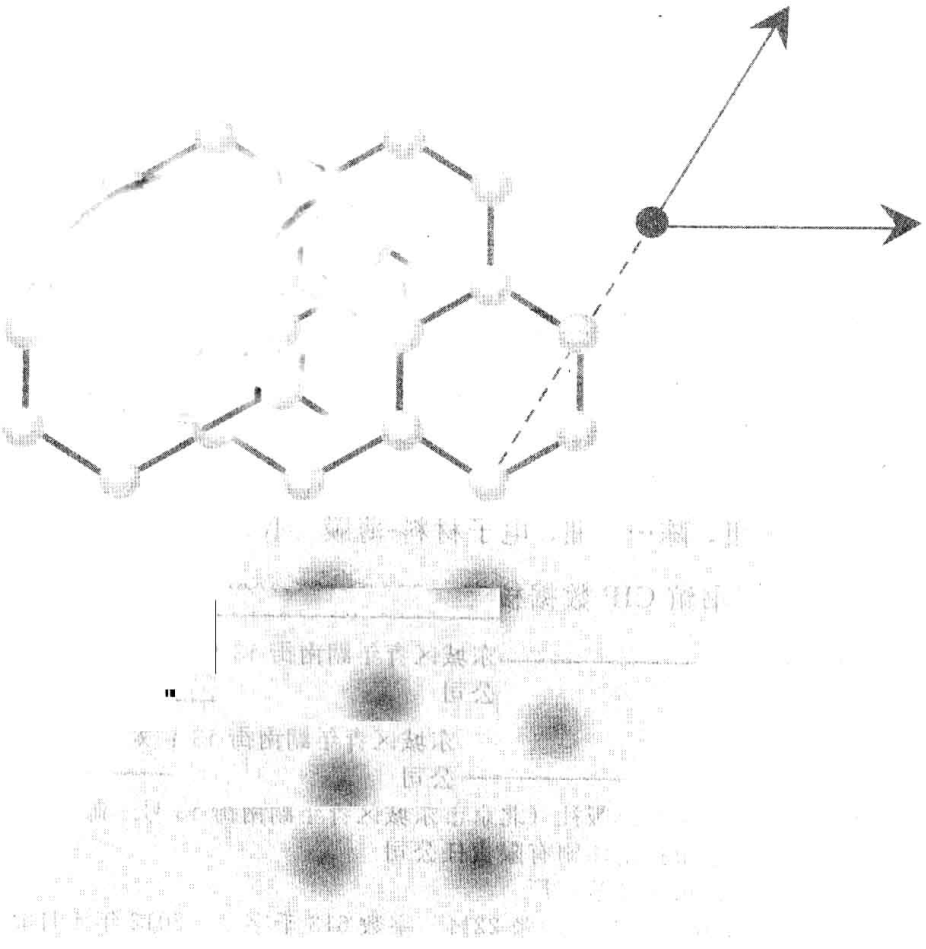
定价：78.00元

第二版

新型电子薄膜材料

XINXING DIANZI BOMO CAILIAO

陈光华　邓金祥　等编著



化学工业出版社

·北京·

能源、材料、信息科学是新技术革命的先导和支柱。作为特殊形态材料的薄膜，已成为微电子学、光电子学、磁电子学、刀具超硬化、传感器、太阳能利用等新兴学科的材料基础，并已涉及电子、计算机、磁记录、信息、传感器、能源、机械、光学、航空、航天、核工业等各个部门。本书内容既介绍各类固体薄膜的研究和发展情况，也包括国内学者和著者的研究成果，反映了当前学科的先进水平。

本书第二版基本上保持了《新型电子薄膜材料》第一版的原貌。与第一版相比，增加了第ⅢA～ⅤA族化合物太阳能电池、聚光太阳能电池和有机薄膜太阳能电池，反映了有关薄膜太阳能电池材料和技术研究的最新成果。另外，还对碳基薄膜材料，包括富勒烯薄膜、碳纳米管薄膜和石墨烯薄膜等内容进行了重点介绍。

本书既可作为相关专业高年级大学生及研究生的教学参考书，也可供广大从事薄膜科学与技术的工程技术人员、科技工作者参考。

图书在版编目（CIP）数据

新型电子薄膜材料/陈光华等编著．—2版．—北京：化学工业出版社，2012.1
ISBN 978-7-122-13181-2

Ⅰ．新… Ⅱ．陈… Ⅲ．电子材料-薄膜 Ⅳ．TN04

中国版本图书馆CIP数据核字（2012）第000205号

责任编辑：朱 彤　　文字编辑：糜家铃
责任校对：郑 捷　　装帧设计：刘丽华

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）
印　　刷：北京市振南印刷有限责任公司
装　　订：三河市宇新装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张22¼ 字数613千字　　2012年4月北京第2版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网　　址：http://www.cip.com.cn
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定　　价：78.00元

版权所有 违者必究

第二版前言

21世纪是新材料的时代。能源、材料、信息科学是新技术革命的先导和支柱。作为特殊形态材料的薄膜，已成为微电子学、光电子学、磁电子学、刀具超硬化、传感器、太阳能利用等新兴交叉学科的材料基础，并广泛渗透到当代科技的各个领域，而且特殊功能、特殊用途的电子薄膜材料的开发本身就是材料高技术学科的重要组成部分。

《新型电子薄膜材料》第一版是2002年9月出版的，距今已近十年，随着薄膜制备技术与分析手段的发展，编者受化学工业出版社之邀，在基本保持第一版原貌的基础上，重新编写了《新型电子薄膜材料》第二版。

太阳能电池材料和技术是新能源领域的重要研究课题，而“薄膜太阳能电池材料”作为太阳能电池的主要研究领域之一，近几年来发展迅猛。在第二版中，“薄膜太阳能电池材料”作为单独一章列出。本章将第一版中有关太阳能电池的内容集中在一起，并增加了第ⅢA～ⅤA族化合物太阳能电池、聚光太阳能电池和有机薄膜太阳能电池的内容，反映了有关薄膜太阳能电池材料和技术研究的最新成果。碳基薄膜材料，包括富勒烯薄膜、碳纳米管薄膜和石墨烯薄膜，也是近年来光电子薄膜材料的主要研究热点之一，应用前景广阔。在第二版中，碳基薄膜材料为新增内容，也作为独立的一章列出。由于增加了新的章节，原书的部分章节编号在第二版中做了变动。

本书所增加的内容，除了包括编著者自己近年来的研究成果和综述文章外，还编入了当前有关薄膜材料科学与技术的前沿资料。本书第1章～第3章、第5章、第7章、第11章由陈光华编写；第4章和第8章～第10章由邓金祥编写；第6章由陈光华、邓金祥和崔敏编写；第12章由宋雪梅编写。研究生满超、杨学良和陈亮为本书的编写提供了帮助，特此表示感谢。

由于编者水平和时间有限，书中疏漏在所难免，恳请读者批评指正。

编著者

2011年12月

第一版前言

能源、材料、信息科学是新技术革命的先导和支柱。作为特殊形态材料的薄膜，已成为微电子学、光电子学、磁电子学、刀具超硬化、传感器、太阳能利用等新兴交叉学科的材料基础，并广泛渗透到当代科技的各个领域，而且特殊功能、特殊用途的电子薄膜材料的开发本身就是高技术的重要组成部分。随着电子薄膜科学与技术的迅速发展，各种新的成膜方法不断涌现，特别是以等离子体反应法为代表的新技术得到开发，制膜质量也得到大大改善。传统的所谓镀膜，已从单一的真空蒸镀发展到包括蒸镀、离子镀、溅射镀膜、化学气相沉积、PCVD、MOCVD、分子束外延、液相生长、微波法及MWECR法等在内的成膜技术；包括离子刻蚀、反应离子刻蚀、离子注入和离子束混合改性等在内的微细加工技术，以及薄膜沉积过程监测控制、薄膜检测、薄膜应用在内的，内容十分丰富的电子薄膜技术，并正逐渐成为一门高新技术产业。

近年来，各国都投入了大量人力、物力、资金来研究材料的薄膜化。国际上有关真空技术、表面科学、薄膜、材料科学、应用物理、固体物理、电子技术等方面的专刊、论文、专题报告多不胜收、比比皆是。每年都要举行多次国际会议，并为此专门出版了《Thin Solid Films》期刊。

电子薄膜技术与电子薄膜材料属于边缘学科，它的发展涉及几乎所有前沿学科，而它的应用与推广又渗透到各个学科以及应用技术的领域。至今，薄膜技术与薄膜材料已涉及电子、计算机、磁记录、信息、传感器、能源、机械、光学、航空、航天、核工业等各个部门。不同专业的科学工作者，不同行业的技术人员已经或正在打破学科的界限，开展薄膜技术与薄膜材料的研究开发工作。

在我国，电子薄膜行业已具有相当的规模。目前直接或间接从事薄膜科学与技术的工程技术人员、科技工作者人数很多，跨越机械、电子、能源、材料、信息、航空航天等各个行业，而且这支队伍正在迅速扩大。目前在许多高校都开设有“薄膜科学与技术”方面的课程，加强高水平人才的培养。在膜系开发、工艺研究、设备研制、检测与机理研究等方面都取得了可喜的成绩。相信在不远的将来，中国将会成为薄膜科学与技术领域研究和开发的大国。

本书所编著的内容，是介绍当前各类固体薄膜科学与技术研究和发展的前沿资料，其中也包括国内学者和我们自己的研究成果和综述文章。在编著中我们力图做到：基本概念清楚和易于理解，尽可能反映当前的学科先进水平，简明、系统地介绍各类电子薄膜的微观结构，各种特性、制备方法和应用情况。

本书共分10章，主要内容如下。

① 新型半导体薄膜材料　包括非晶态半导体多晶Si、微晶Si、太阳电池、薄膜晶体管和大面积液晶显示器。

② 各种超硬和宽带隙薄膜材料　包括金刚石和类金刚石薄膜、立方氮化硼薄膜、β-C_3N_4薄膜、BCN膜及其他硬质薄膜。

③ 纳米薄膜和可见光发射膜　包括多孔Si、氮化镓、硅中掺铒、薄膜发光显示器等。

④ 硫系及其他多元化合物薄膜　包括硫系化物、CdTe 和 $CuInSe_2$ 太阳能电池、静电复印机。

⑤ 介质膜、高温超导膜、巨磁阻薄膜。

⑥ 超晶格和量子阱膜、有机发光膜、透明导电膜、红外膜、变色膜、防伪膜等。

⑦ 介绍多种制膜方法和检测手段等。

本书可作为有关专业高年级大学生及研究生的教学参考书，对于从事电子薄膜研制、生产和使用的专业人员有重要参考价值。

本书第 1～5 章由陈光华编写；第 6～8 章由邓金祥编写；第 9 章由陈鹏和陈光华编写；第 10 章由宋雪梅编写。

由于我们水平有限，本书中的错误和缺点在所难免，我们衷心希望得到读者的指正。

陈光华

2002 年 3 月

目录

第1章 绪论 …… 1
1.1 薄膜的定义及特性 …… 1
1.1.1 薄膜的定义 …… 1
1.1.2 薄膜材料的分类 …… 2
1.1.3 薄膜材料的特殊性 …… 4
1.1.4 薄膜结构的缺陷 …… 7
1.1.5 薄膜的光学特性 …… 8
1.2 薄膜材料研究现状 …… 11
1.3 新型薄膜材料发展前景 …… 12
参考文献 …… 14

第2章 硅基半导体薄膜材料 …… 15
2.1 概述 …… 15
2.2 硅基非晶态半导体薄膜 …… 15
2.2.1 非晶半导体薄膜材料的结构特点 …… 15
2.2.2 非晶态半导体薄膜材料的制备方法 …… 16
2.2.3 非晶态半导体薄膜材料的能带模型 …… 21
2.2.4 非晶态半导体薄膜材料的电学特性 …… 24
2.2.5 非晶态半导体的光学性质 …… 32
2.2.6 非晶半导体薄膜材料在光电器件方面的独特性能 …… 36
2.2.7 非晶半导体薄膜材料质量的研究近况 …… 36
2.3 多晶硅和微晶硅薄膜 …… 37
2.3.1 μc-Si∶H 薄膜 …… 38
2.3.2 多晶 Si 薄膜 …… 41
2.4 薄膜晶体管与大面积液晶显示器 …… 46
2.4.1 a-Si∶H TFT 的结构、制备和工艺 …… 47
2.4.2 a-Si∶H TFT 的工作特性 …… 49
2.4.3 新型 μc-Si∶H /a-Si∶H 双有源层结构的薄膜晶体管 …… 49
2.4.4 a-Si∶H TFT 在有源矩阵中的应用 …… 51
参考文献 …… 54

第3章 金刚石薄膜及相关材料 …… 56
3.1 概述 …… 56
3.2 金刚石薄膜 …… 56
3.2.1 金刚石薄膜的结构 …… 57

3.2.2 金刚石薄膜的优异特性…… 58
3.2.3 金刚石薄膜的制备方法…… 61
3.2.4 强碳化物形成元素衬底上金刚石薄膜的生长特性及过渡层的研究…… 66
3.2.5 织构金刚石薄膜的制备…… 69
3.3 类金刚石膜（DLC）…… 71
3.3.1 类金刚石薄膜的相结构…… 71
3.3.2 类金刚石膜的制备方法…… 71
3.3.3 类金刚石薄膜直流电导特性的研究…… 73
3.3.4 类金刚石膜的光学特性…… 76
3.3.5 类金刚石薄膜的力学特性…… 79
3.3.6 类金刚石膜的其他特性…… 79
3.3.7 类金刚石膜的应用…… 80
3.4 立方氮化硼薄膜…… 81
3.4.1 氮化硼的四种异构体…… 81
3.4.2 立方氮化硼的性质和应用前景…… 83
3.4.3 立方氮化硼薄膜的制备方法…… 84
3.4.4 氮化硼薄膜的 n 型掺杂 …… 87
3.4.5 氮化硼薄膜的 p 型掺杂 …… 90
3.4.6 立方氮化硼薄膜的研究现状及面临的问题…… 93
3.5 β-C_3N_4 薄膜 …… 94
3.5.1 β-CN_x 薄膜的原子结构…… 94
3.5.2 β-C_3N_4 薄膜的制备与特性表征 …… 96
3.5.3 β-C_3N_4 的应用前景 …… 97
3.6 BCN 薄膜 …… 98
3.6.1 BCN 薄膜的结构 …… 98
3.6.2 BCN 薄膜的制备 …… 99
3.6.3 BCN 薄膜的电学性质 …… 100
3.6.4 BCN 薄膜的光学带隙 …… 100
3.7 其他硬质薄膜 …… 101
3.7.1 氮化物、磷化物、硼化物及氧化物 …… 101
3.7.2 硬质薄膜材料的物性 …… 102
3.7.3 硬质复合薄膜材料 …… 104
3.7.4 固体润滑膜 …… 105
3.8 宽带隙薄膜材料场电子发射研究的现状和问题 …… 106
3.8.1 概述 …… 106
3.8.2 金刚石薄膜的场电子发射 …… 107
3.8.3 类金刚石(DLC)薄膜的场发射 …… 109
3.8.4 其他宽带隙材料薄膜的场发射 …… 110
3.8.5 存在的问题 …… 110
参考文献…… 111

第4章 碳基薄膜材料…… 113
4.1 概述 …… 113
4.2 碳的价键结构 …… 113

4.2.1 碳的价键结构 …… 113
4.2.2 碳的同素异构体 …… 114
4.3 富勒烯薄膜材料 …… 116
4.3.1 碳富勒烯的结构 …… 116
4.3.2 C_{60}富勒烯薄膜的表征 …… 119
4.3.3 C_{60}富勒烯薄膜的制备 …… 121
4.3.4 富勒烯的性质 …… 122
4.3.5 C_{60}富勒烯薄膜在有机电致发光器件中的应用 …… 129
4.3.6 C_{60}单电子管 …… 129
4.4 碳纳米管薄膜材料 …… 132
4.4.1 碳纳米管的结构 …… 132
4.4.2 碳纳米管的性质 …… 132
4.4.3 碳纳米管薄膜的制备方法 …… 134
4.4.4 取向生长碳纳米管薄膜的制备及场致电子发射特性 …… 136
4.4.5 单壁碳纳米管三极管 …… 140
4.5 石墨烯薄膜材料 …… 142
4.5.1 石墨烯的结构和性质 …… 142
4.5.2 石墨烯薄膜的制备与表征方法 …… 145
4.5.3 氧化石墨还原法制备石墨烯薄膜 …… 146
4.5.4 化学气相沉积法制备石墨烯 …… 149
4.5.5 功能化石墨烯的应用 …… 153
4.5.6 石墨烯场效应管 …… 156
参考文献 …… 156

第5章 硫系及其他多元化合物薄膜 …… 158
5.1 概述 …… 158
5.2 硫系化合物半导体 …… 158
5.2.1 硫系化合物半导体材料的形成能力 …… 158
5.2.2 硫系化合物材料的制备方法 …… 159
5.2.3 硫系化合物掺杂的特点 …… 161
5.2.4 硫系非晶态半导体的电学性质 …… 161
5.2.5 硫系半导体的光致结构变化效应 …… 163
5.3 薄膜静电成像——复印鼓 …… 165
5.3.1 静电成像原理 …… 165
5.3.2 静电成像的基本过程 …… 166
5.3.3 薄膜静电成像的材料 …… 167
5.3.4 复印机 …… 168
5.4 纳米 Sn 太阳能吸热膜 …… 168
5.4.1 太阳能吸热膜的基本原理 …… 168
5.4.2 纳米 Sn 吸热膜的制备方法和特性 …… 169
参考文献 …… 170

第6章 薄膜太阳能电池材料 …… 171
6.1 概述 …… 171

6.2 a-Si：H 太阳能电池 …… 172
6.2.1 单晶太阳能电池与非晶硅太阳能电池的优缺点 …… 172
6.2.2 a-Si：H 太阳能电池的工作原理和参数 …… 173
6.2.3 a-Si：H 太阳能电池的结构和性能 …… 175
6.2.4 a-Si：H 太阳能电池的制造 …… 179
6.2.5 提高 a-Si：H 太阳能电池效率和降低成本的一些措施 …… 180
6.2.6 a-Si：H 薄膜太阳能电池的研究进展 …… 184
6.2.7 其他硅基薄膜太阳能电池 …… 185
6.3 第ⅢA～ⅤA 族化合物太阳能电池 …… 186
6.3.1 第ⅢA～ⅤA 族化合物材料 …… 186
6.3.2 第ⅢA～ⅤA 族化合物太阳能电池 …… 187
6.3.3 第ⅢA～ⅤA 族化合物太阳能电池的发展趋势 …… 189
6.4 聚光太阳能电池 …… 190
6.4.1 聚光太阳能电池的优势 …… 190
6.4.2 多结太阳能电池在聚光光伏中的应用 …… 191
6.4.3 聚光光伏系统的发展 …… 192
6.5 CdTe 太阳能电池 …… 192
6.5.1 多晶薄膜 CdTe 太阳能电池的出现与发展 …… 192
6.5.2 大面积多晶薄膜 CdTe 太阳能电池 …… 193
6.5.3 CdTe 太阳能电池的研究进展 …… 193
6.6 铜铟硒(CIS)及铜铟镓硒（CIGS）薄膜太阳能电池 …… 194
6.6.1 CIS 和 CIGS 薄膜太阳能电池 …… 194
6.6.2 制备 CIGS 薄膜过程中的掺镓技术 …… 194
6.6.3 CIGS 薄膜太阳能电池的研究进展 …… 195
6.7 有机薄膜太阳能电池 …… 197
6.7.1 有机小分子太阳能电池和聚合物太阳能电池 …… 197
6.7.2 染料敏化太阳能电池 …… 201
6.7.3 有机太阳能电池能量转化效率（η_p）的研究 …… 206
6.7.4 有机太阳能电池稳定性的研究 …… 209
参考文献 …… 209

第 7 章 纳米薄膜材料与可见光发射 …… 212
7.1 概述 …… 212
7.1.1 半导体纳米材料的特殊性质及研究意义 …… 212
7.1.2 半导体量子点 …… 213
7.2 发光机理及 Si 发光面临的问题 …… 213
7.2.1 发光机理及发光类型 …… 213
7.2.2 可见发光材料 …… 215
7.2.3 人眼的视感度与 LED 的视感度 …… 215
7.2.4 Si 发光面临的问题 …… 215
7.3 Ge/Si 超晶格和量子阱结构材料 …… 216
7.3.1 Ge/Si 超晶格 …… 217
7.3.2 $Si/Si_{1-x}Ge_x$ 超晶格 …… 217
7.3.3 Si/SiO_2 超晶格 …… 217

7.4 Ge/SiO_2、Si/SiO_2 纳米膜发光 …… 217
7.4.1 Ge 纳米发光膜的制备 …… 218
7.4.2 Ge 纳米晶的发光特性 …… 219
7.4.3 Ge 纳米晶发光机理 …… 220
7.4.4 硅纳米晶激光器初现端倪 …… 220
7.5 多孔硅发光 …… 221
7.5.1 多孔硅的结构 …… 222
7.5.2 多孔硅的光学性质 …… 223
7.5.3 多孔硅的形成机理 …… 224
7.5.4 多孔硅的制作及其钝化 …… 225
7.6 氮化镓基薄膜材料发光 …… 226
7.6.1 氮化镓基材料的特点及其应用 …… 226
7.6.2 氮化镓基材料的制备 …… 228
7.6.3 氮化镓基器件 …… 230
7.7 薄膜发光显示器（第ⅡA～ⅥA族化合物） …… 232
7.7.1 薄膜电致发光显示器件的制备方法及结构 …… 233
7.7.2 薄膜电致发光的物理过程 …… 233
7.7.3 薄膜电致发光材料 …… 235
7.7.4 薄膜电致发光器件 …… 236
7.8 硅中掺铒的发光特性及机理 …… 237
7.8.1 铒在 Si 中的原子构型 …… 237
7.8.2 铒在 Si 中的电子态 …… 237
7.8.3 掺铒硅的发光机理 …… 239
7.8.4 掺铒硅发光管与 Si 集成电路的集成 …… 240
7.9 ZnO 量子点——半导体激光器新材料 …… 241
7.9.1 ZnSe 基激光器存在的问题 …… 241
7.9.2 ZnO 材料的基本特性 …… 242
7.9.3 ZnO 的外延生长 …… 242
7.9.4 ZnO 量子点的光学特性 …… 243
参考文献 …… 244

第 8 章 介质薄膜材料 …… 246
8.1 概述 …… 246
8.2 电介质薄膜及应用 …… 246
8.2.1 氧化物电介质薄膜的制备及应用 …… 247
8.2.2 低介电常数含氟氧化硅薄膜 …… 249
8.3 铁电薄膜及应用 …… 251
8.3.1 铁电薄膜的结构制备和特性 …… 251
8.3.2 铁电薄膜的应用 …… 255
8.4 压电薄膜及应用 …… 256
8.4.1 压电薄膜的制造技术 …… 258
8.4.2 压电薄膜的压电性能 …… 260
8.4.3 压电薄膜的应用 …… 262
参考文献 …… 263

第9章 高温超导薄膜材料 …… 264
9.1 概述 …… 264
9.2 高温超导薄膜的制备 …… 266
9.2.1 对制膜技术的要求 …… 266
9.2.2 高温超导薄膜的制备方法 …… 266
9.2.3 阻挡层技术 …… 268
9.3 高温超导薄膜材料的结构和性质 …… 269
9.3.1 高温超导薄膜材料的结构 …… 269
9.3.2 高温超导薄膜材料的性质 …… 271
9.4 高温超导薄膜材料的应用 …… 272
9.4.1 概述 …… 272
9.4.2 高温超导约瑟夫森结技术及其应用 …… 273
9.4.3 高温超导探测器的研究进展与应用前景 …… 277
9.4.4 高温超导薄膜无源器件及应用 …… 280
参考文献 …… 281

第10章 巨磁阻薄膜材料 …… 282
10.1 概述 …… 282
10.2 磁性多层膜的巨磁阻效应 …… 283
10.2.1 GMR效应的发现和简单原理 …… 283
10.2.2 GMR及层间耦合的振荡现象 …… 283
10.2.3 GMR与多层膜结构的依赖关系 …… 284
10.2.4 GMR材料的应用 …… 284
10.3 颗粒膜的巨磁阻效应 …… 284
10.3.1 颗粒膜及其制备 …… 285
10.3.2 颗粒膜的巨磁电阻效应 …… 285
10.3.3 间断膜和混合膜的巨磁电阻效应 …… 286
10.4 自旋阀多层膜的巨磁阻效应 …… 287
10.4.1 自旋阀多层结构和巨磁阻效应 …… 287
10.4.2 磁控溅射法制备自旋阀多层膜 …… 288
10.5 掺杂稀土锰氧化物的巨磁电阻效应 …… 289
10.5.1 掺杂稀土锰氧化物的巨磁电阻效应 …… 289
10.5.2 掺杂稀土锰氧化物材料的结构和早期的研究结果 …… 291
10.5.3 锰氧化物的巨磁电阻机制的研究 …… 291
参考文献 …… 292

第11章 其他薄膜材料 …… 293
11.1 概述 …… 293
11.2 超晶格和量子阱薄膜材料 …… 293
11.2.1 超晶格概念的提出、发展及其意义 …… 293
11.2.2 不同类型的半导体超晶格材料及其主要特征 …… 294
11.2.3 半导体超晶格材料的生长技术 …… 298
11.2.4 超晶格微结构材料的主要性能及应用 …… 299
11.3 有机电致发光薄膜 …… 300

11.3.1 有机电致发光的特点…… 300
11.3.2 器件的结构和制备…… 301
11.3.3 有机电致发光膜材料…… 302
11.3.4 蓝色有机电致发光…… 303
11.4 透明导电膜及其在电子工业方面的应用…… 304
11.4.1 透明导电膜的种类与特性…… 304
11.4.2 透明导电膜的制备方法…… 304
11.4.3 透明导电膜的用途…… 305
11.5 窄带隙红外光导薄膜材料（HgCdTe）…… 306
11.5.1 红外探测器与 HgCdTe …… 306
11.5.2 HgCdTe 薄膜材料的制备方法和特性…… 306
11.6 变色薄膜材料…… 308
11.6.1 电致变色膜…… 308
11.6.2 光学变色膜…… 309
11.6.3 热致变色膜…… 310
11.7 防伪技术和光学防伪膜…… 311
11.7.1 防伪技术的现状与薄膜防伪技术的发展…… 311
11.7.2 光学防伪膜的基本原理…… 312
11.7.3 整膜防伪膜的设计与工艺…… 313
11.7.4 碎膜防伪技术要点…… 313
11.7.5 防伪膜防伪效果的加强…… 313
参考文献…… 314

第12章 薄膜制备的新技术和检测手段 …… 315
12.1 概述…… 315
12.2 溅射法…… 315
12.2.1 基本原理…… 316
12.2.2 射频溅射…… 317
12.2.3 磁控溅射…… 318
12.3 微波电子回旋共振化学气相沉积法…… 319
12.3.1 原理…… 319
12.3.2 特点…… 320
12.3.3 系统…… 320
12.4 分子束外延法…… 321
12.4.1 基本概念…… 321
12.4.2 生长原理及方法…… 321
12.4.3 生长特点…… 322
12.5 金属有机化学气相沉积法…… 323
12.5.1 原理…… 323
12.5.2 制膜系统…… 323
12.5.3 特点…… 325
12.6 直流电弧等离子体喷射化学气相淀积法…… 325
12.7 溶胶-凝胶法 …… 326
12.7.1 概述…… 326

12.7.2 溶胶-凝胶方法制备薄膜工艺 …… 326
12.8 电沉积法 …… **327**
12.8.1 概述 …… 327
12.8.2 特点 …… 328
12.9 脉冲激光沉积法 …… **328**
12.9.1 基本原理及物理过程 …… 328
12.9.2 特点 …… 330
12.10 触媒化学气相沉积法 …… **330**
12.11 薄膜检测手段 …… **331**
12.11.1 薄膜厚度测量 …… 331
12.11.2 扫描电子显微镜分析 …… 332
12.11.3 原子力显微镜分析 …… 334
12.11.4 X射线衍射（XRD）分析 …… 335
12.11.5 傅里叶变换红外光谱分析 …… 335
12.11.6 激光拉曼光谱（Raman）分析 …… 336
12.11.7 X射线光电子能谱分析 …… 337
12.11.8 俄歇电子能谱分析 …… 338
12.11.9 二次离子质谱分析 …… 339
12.11.10 卢瑟福背散射分析 …… 339
参考文献 …… **340**

第1章

绪论

1.1 薄膜的定义及特性

1.1.1 薄膜的定义

说起薄膜的历史，要追溯到一千多年以前，而真正作为一门新型的薄膜科学与技术，还是近30年来的事情。时至今日，薄膜材料已是材料学领域中的一个重要分支，它已涉及物理、化学、电子、冶金等学科，有着十分广泛的应用，尤其是在国防、通讯、航空、航天、电子工业、光学工业等方面有着特殊的应用，它已成为材料学中最为活跃的领域之一，并逐步形成为一门独立的学科——薄膜学。

薄膜材料可用各种单质元素及无机化合物或有机材料来制作膜，也可用固体、液体或气体物质来合成。薄膜与块状物体一样，可以是单晶、多晶、微晶、纳米晶、多层膜、超晶格膜等。

在讨论薄膜材料之前，首先说明一下薄膜的定义，即什么是“薄膜”（thin film），多“薄”的膜才算薄膜？我们知道薄膜这个词是随着科学和技术的发展而自然出现的，有时与类似的词汇“涂层”（coating）、“层”（layer）、“箔”（foil）等有相同的意义，但有时又有些差别。人们常常是用厚度对薄膜加以描写，通常是把膜层无基片而能独立成形的厚度作为薄膜厚度的一个大致的标准，规定其厚度约在1μm左右。随着科技工作的不断发展和深入，薄膜领域也在不断扩展，不同应用领域对薄膜厚度有不同要求，所以有时把厚度为几十微米的膜层也称为薄膜。从日常生活角度看，几十微米也是非常薄的，它和薄膜这个词并不矛盾。本书所涉及的薄膜是指固体薄膜。

从表面科学的角度来说，它研究的范围通常是涉及材料表面几个至几十个原子层，在这个范围内的原子和电子结构与块体内部有较大差别。若涉及原子层数量更大一些，且表面和界面特性仍起重要作用的范围，通常是几个纳米到几十个微米，这也就是薄膜物理所研究的范围。

从微电子器件的角度来说，随着高新技术的迅猛发展，要求微电子器件的集成度越来越高，管芯面积越大，器件尺寸越小，其发展趋势如表1-1所示[1,2]，器件尺寸的缩小与发展年代呈指数关系。20世纪40年代的真空器件呈几十厘米大小，60年代的固体器件呈毫米大小，80年代的超大规模集成电路（VLSI或ULSI）中的器件呈微米大小，90年代VLSI呈亚微米大小，2000年的分子电子器件是纳米量级的。如此发展趋势要求研究亚微米和纳米的薄膜制

备技术和利用亚微米、纳米结构的薄膜制造各种功能器件。这类薄膜包括单晶薄膜、微晶薄膜、小晶粒的多晶薄膜、纳米薄膜、非晶薄膜和有机分子膜。当制备分子器件时，尺寸还要缩小。这些器件的制造要求人们懂得物理、化学、电子和生物等学科知识。这是科学技术发展的趋势，因此我们必须适应这种发展形势，扩展我们的知识领域，加强学科的横向联系。

表 1-1 集成电路与硅单晶的发展趋势

年 份	1958	1965	1973	1978	1987	1995	1998	2001	2007	2010	2013	2016
集成度	SSI ($10^1\sim10^2$)	MSI ($10^2\sim10^3$)	LSI ($10^3\sim10^5$)	VLSI ($10^5\sim10^6$)	ULSI ($>10^5$)	($10^9\sim10^{10}$)						
存储器(兆位)						64	256	1000	16G			
特征尺寸/μm		10	7	2～3	0.8～1	0.35	0.25	0.18	0.10	0.045	0.032	0.022
硅单晶/in	1	2	4	5	7	8	12	>12	18			
直径/mm	25	50	100	127	178	200	300		457			

注：1in=0.0254m。

薄膜的制备，绝不是将块体材料（如金属）压薄而成的，而是通过特殊方法（如物理气相沉积 PVD、化学气相沉积 CVD）制备而成的。实际上在真空薄膜沉积过程中，可以看成是原子量级的铸造工艺，它是将单个原子一个一个地凝结在衬底表面上（通过成核与生长过程）形成薄膜。其原子结构类似于它的块状形式，但也发生了很大的变化，不仅存在多晶、表面、界面结构缺陷态及结构的无序性，而且还有薄膜同衬底的黏附性等问题。

从基本理论上看，现在人们往往把块状固体理论的结论硬往薄膜上套用，但这是不全面的，因为他们没有考虑到薄膜的结构特征。薄膜结构中的原子排列都存在一定的无序性和一定的缺陷态，而块状固体理论是以原子周期性排列为基本依据，电子在晶体内的运动是服从布洛赫定理的，它的电子迁移率很大。但在薄膜材料中，由于无序性和薄膜缺陷态的存在，电子在晶体中将受到晶格原子的散射，迁移率变小（除部分近单晶薄膜外），将使薄膜材料的电学、光学、力学等性能受到很大影响。

薄膜材料科学与技术就是研究：

① 如何使某一物质（可以是块状、液态等物质）能成为薄膜形状，即研究该材料的制备工艺（合成）技术；

② 研究该薄膜具有哪些新的特性（包括光、热、电、磁力等方面），研究这些特性的物理本质；

③ 如何把这些薄膜材料应用于各个领域，尤其是用于高新科技领域。

1.1.2 薄膜材料的分类

按薄膜的功能及其应用领域大致可分类如下[3]。

(1) 电学薄膜

① 半导体器件与集成电路中使用的导电材料与介质薄膜材料 Al、Cr、Pt、Au、多晶硅、硅化物、SiO_2、Si_3N_4、Al_2O_3 等的薄膜。

② 超导薄膜：特别是近年来国内外普遍重视的高温超导薄膜，例如 YBaCuO 系稀土元素氧化物超导薄膜以及 BiSrCaCuO 系和TlBaCuO系非稀土元素氧化物超导薄膜。

③ 光电子器件中使用的功能薄膜：特别是近年来开发研究成功的 GaAs/GaAlAs、HgTe/CdTe、a-Si：H、a-SiGe：H、a-SiC：H、a-SiN：H、a-Si/a-SiC 等一系列晶态与非晶态超晶格薄膜。

④ 薄膜敏感元件与固态传感器：例如 SnO_2 薄膜可燃性气体传感器、ZrO_2 薄膜氧敏传感器、薄膜应变电阻与压力传感器、Pt、Ni 等金属薄膜与 Co-Mn-Ni 等氧化物薄膜及 SiC 薄膜的热敏电阻和 Si_3N_4、Ta_2O_5 薄膜的离子敏传感器等。

⑤ 薄膜电阻、薄膜电容、薄膜阻容网络与混合集成电路：例如用 Ni-Cr 系列低电阻率和 Cr-SiO 系列高电阻率的金属膜电阻；以涤纶薄膜或聚丙烯薄膜为基材（介质），以镀铝膜或镀锌膜为电极制造的薄膜电容等。

⑥ 薄膜太阳能电池：特别是非晶硅、$CuInSe_2$ 和 CdSe 薄膜太阳电池。

⑦ 平板显示器件：液晶显示、等离子体显示和电致发光显示三大类平板显示器件所用的透明导电电极（氧化铟锡薄膜）。特别是薄膜电致发光屏是一种多层功能薄膜（包括氧化铟锡透明导电膜，Y_2O_3、Ta_2O_5 等介质膜，ZnS：Mn 等发光膜，Al 电极膜等）组成的全固态平板显示器件。

⑧ 用 ZnO、Ta_2O_5、AlN 等薄膜制成的声表面波滤波器。

⑨ 磁记录薄膜与薄膜磁头：如用于高质量录音和录像的磁性材料薄膜录音带与录像带；用于计算机数据储存的 CoCrTa、CoCrNi 等的薄膜软盘和硬盘；用于垂直磁记录中 FeSiAl 的薄膜磁头等。

⑩ 静电复印鼓用的 Se-Te、SeTeAs 合金膜及非晶硅薄膜。

（2）光学薄膜

① 减反射膜：例如照相机、幻灯机、投影仪、电影放映机、望远镜、瞄准镜以及各种光学仪器透镜和棱镜上所镀的单层 MgF_2 薄膜和双层或多层（SiO_2、ZrO_2、Al_2O_3、TiO_2 等）薄膜组成的宽带减反射膜；夜视仪和红外设备的镜头上所用的 ZnS、CeO_2、SiO、Y_2O_3 等红外减反射膜。

② 反射膜：例如用于民用镜和太阳灶中抛物面太阳能接收器的镀铝膜；用于大型天文仪器和精密光学仪器中的镀膜反射镜；用于各类激光器的高反射率膜（反射率可达 99% 以上）等。

③ 分光镜和滤光片：例如彩色扩印与放大设备中所用红、绿、蓝三原色滤光片上镀的多层膜。

④ 照明光源中所用的反热镜与冷光镜薄膜。

⑤ 建筑物、汽车等交通工具所用的镀膜玻璃：包括用于热带地区的太阳能控制膜（Cr、Ti、不锈钢、Ag 等）和用于寒带地区的低辐射率薄膜（TiO_2-Ag-TiO_2、ITO 膜等）。

⑥ 激光唱片与光盘中的光存储薄膜：如 $Te_{81}Ge_{15}S_2Sb_2$ 硫系半导体化合物薄膜、TbFeCo 非晶膜。

⑦ 集成光学元件与光波导中所用的介质薄膜与半导体薄膜。

（3）硬质膜、耐蚀膜、润滑膜

① 硬质膜：用于工具、模具、量具、刀具表面的 TiN、TiC、TiB_2、(Ti，Al) N、Ti(C，N)等硬质膜，以及金刚石薄膜、C_3N_4 薄膜和 c-BN 薄膜。

② 耐蚀膜：例如用于化工容器表面耐化学腐蚀的非晶镍膜和非晶与微晶不锈钢膜；用于涡轮发动机叶片表面抗热腐蚀的 NiCrAlY 膜等。

③润滑膜：例如使用于真空、高温、低温、辐射等特殊场合的 MoS_2、MoS_2-Au、MoS_2-Ni 等固体润滑膜和 Au、Ag、Pb 等软金属膜。

（4）有机分子薄膜

有机分子薄膜也称 LB（langmuir-blodgett）膜，它是有机物，如羧酸及其盐、脂肪酸烷基族和染料、蛋白质等构成的分子薄膜，其厚度可以是一个分子层的单分子膜，也可以是多分子层叠加的多层分子膜。多层分子膜可以是同一材料组成的，也可以是多种材料的调制分子膜，或称超分子结构薄膜。

（5）装饰膜

装饰膜指广泛用于灯具、玩具及汽车等交通运输工具、家用电气用具、钟表、工艺美术品、“金”线、“银”线、日用小商品等的铝膜、黄铜膜、不锈钢膜和仿金 TiN 膜与黑色

TiC 膜。

（6）包装膜

用于香烟包装的镀铝纸；用于食品、糖果、茶叶、咖啡、药品、化妆品等包装的镀铝涤纶薄膜；用于取代电镀或热涂 Sn 钢带的真空镀铝钢带等。

本书着重介绍几种新型薄膜材料：①新型非晶态半导体薄膜；②金刚石薄膜及超硬宽带隙薄膜；③纳米薄膜及发光薄膜；④硫系及多元化合物薄膜；⑤各种介质薄膜（包括介电、铁电、压电薄膜）；⑥超导薄膜；⑦巨磁阻薄膜；⑧透明导电膜、超晶格、红外膜、变色膜、防伪薄膜等。

1.1.3 薄膜材料的特殊性[4]

同块体材料相比，由于薄膜材料的厚度很薄，很容易产生尺寸效应，就是说薄膜材料的物性会受到薄膜厚度的影响。其次，由于薄膜材料的表面积同体积之比很大，所以表面效应很显著，表面能、表面态、表面散射和表面干涉对它的物性影响很大。另外在薄膜材料中还包含有大量的表面晶粒间界和缺陷态，对电子输运性能也影响较大。由于薄膜多是在某种基片之上生成的，所以在基片和薄膜之间还存在有一定的相互作用，因而就会出现薄膜与基片之间的黏附性和附着力问题，以及内应力的问题。下面对这些问题进行简单的介绍。

（1）表面能级很大

由于薄膜表面积与体积之比很大，致使薄膜材料的表面效应十分突出。

表面能级指在固体的表面，原子周期排列的连续性发生中断。在这种情况下，电子波函数的周期性当然也要受到影响，把表面考虑在内的电子波函数已由塔姆（Tamm）在 1932 年进行了计算，得到了电子表面能级或称塔姆能级。一般情况下，这些能级位于该物质体内能带结构的禁带之中，因此是处于束缚状态（起受主作用）。表面态的数目和表面原子的数目具有同一数量级，对 Si 原子面密度约为 $10^{15}\,cm^{-2}$ 数量级，实验值为 $10^{14}\sim10^{15}\,cm^{-2}$ 左右。像薄膜这种表面面积很大的固体，表面能级将会对膜内电子输运状况有很大的影响。尤其是对薄膜半导体表面电导和场效应产生很大的影响，从而影响半导体器件的性能。

（2）薄膜和基片的黏附性

既然薄膜是在基片之上生成的，基片和薄膜之间就会存在着一定的相互作用，这种相互作用通常的表现形式是附着（adhesion）。薄膜的一个面附着在基片上并受到约束作用，因此薄膜内容易产生应变。若考虑与薄膜膜面垂直的任一断面，断面两侧就会产生相互作用力，这种相互作用力称为内应力，附着和内应力是薄膜极为重要的固有特征。

该基片和薄膜属于不同种物质，附着现象所考虑的对象是二者间的边界和界面。

二者之间的相互作用能就是附着能，附着能可看成是界面能的一种。附着能对基片与薄膜间的距离微分，微分最大值就是附着力。

不同种物质原子之间最普遍的相互作用是范德华力。这种力是永久偶极子、感应偶极子之间的作用力以及其他色散力的总称。设两个分子间的上述相互作用能为 U，则 U 可用下式表示：

$$U=-\frac{3a_Aa_B}{2r^6}\cdot\frac{I_AI_B}{I_A+I_B} \tag{1-1}$$

式中，r 为分子间距离；a 为分子的极化率；I 为分子的离化能，下标 A、B 分别表示 A 分子和 B 分子。用范德华力成功地解释了许多附着现象。

设薄膜、基片都是导体，而且二者的费米能级不同，由于薄膜的形成，从一方到另一方会发生电荷转移，在界面上会形成带电的双层。此时，薄膜和基片之间相互作用的静电力 F 为：

$$F=\frac{\sigma^2}{2\varepsilon_0} \tag{1-2}$$

式中，σ 为界面上出现的电荷密度；ε_0 为真空中的介电常数。要充分考虑这种力对附着的贡献。

除此之外，与附着相关的因素中还应考虑相互扩散。这种扩散在薄膜、基片的两种原子间相互作用大的情况下发生。由于两种原子的混合或化合，造成界面消失，附着能变成混合物或化合物的凝聚能。凝聚能要比附着能大。

基片的表面并非完全平整，从微观尺度讲，当基片为粗糙状态时，薄膜的原子会进入基片中，像打入一个钉子一样使薄膜附在基片上，也就是说可以产生锚连作用，一般认为这种作用类似于胶黏剂等所起的作用。

实验结果表明：

① 在金属薄膜-玻璃基片系统中，Au 薄膜的附着力最弱；

② 易氧化元素的薄膜，一般说来附着力较大；

③ 在很多情况下，对薄膜加热（或沉积过程中或沉积完成之后），会使附着力以及附着能增加；

④ 基片经离子照射会使附着力增加。

如果从宏观的角度研究附着问题，则和浸润问题相等同，从热力学角度看属于表面能或界面能问题。分析薄膜在基片上是否能很好地附着，可以看二者能否很好地互相浸润。这意味着，由于薄膜附着的结果，系统的表面能应该降低。

一般来说，表面能是指建立一个新的表面所需要的能量。金属是高表面能材料，而氧化物是低表面能材料。表面能的相对大小决定一种材料是否和另一种材料相湿润并形成均匀的黏附层。具有非常低表面能的材料容易和具有较高表面能的材料相湿润。反之，如果淀积材料具有较高表面能，则它容易在具有较低表面能衬底上形成原子团（俗称“起球”）。

试图使附着力增加的方法有几种，已见到的多数是设法增加基片的活性。例如，用洗涤剂对基片进行清洗，也相当于活化的效果。除此之外，利用腐蚀液（例如 HF）等进行刻蚀及离子轰击，某些机械的研磨等也许既有活性化的作用又有锚连作用。

加热会使相互扩散增加，可想而知，由此会使表观附着力增加。

氧化物具有特殊的作用。即使对一般的金属来说不能牢固附着在塑料等基片上，SiO、SiO_2 等氧化物以及 Si、Cr、Ti、W 等易氧化（氧化物生成能大）物质的薄膜都能比较牢固地附着。若在上述这些物质的薄膜上再沉积金属等，可以获得附着力非常大的薄膜。为增加附着力而沉积在中间的过渡层薄膜称为胶黏层（glue），合理地选择胶黏层在薄膜的实际应用是极为重要的。

（3）薄膜中的内应力

一般说来，薄膜往往是在非常薄的基片上沉积的。在这种情况下，几乎对所有物质的薄膜，基片都会发生弯曲，尽管程度有所差别。其原因是薄膜中有内应力存在。弯曲有两种类型：一种是弯曲的结果使薄膜成为弯曲面的内侧；另一种是弯曲的结果使薄膜成为弯曲面的外侧。前一种情况使薄膜的某些部分与其他部分之间处于拉伸状态，而后一种情况处于压缩状态。前一种内应力称为拉应力，后一种内应力称为压应力。

内应力就其原因来说分为两大类，即固有应力（或本征应力）和非固有应力。固有应力来自于薄膜中的缺陷，如位错。薄膜中非固有的应力主要来自薄膜对衬底的附着力。由于薄膜和衬底间不同的热膨胀系数和晶格失配能够把应力引进薄膜，或者由于金属薄膜与衬底发生化学反应时，在薄膜和衬底之间形成的金属化合物同薄膜紧密结合，但有轻微的晶格失配也能把应力引进薄膜。另外，我们还可设想在薄膜中晶粒生长时，移走了部分晶粒间界，因此减少了晶粒间界中多余的体积，也使薄膜和衬底间引入应力。

对超硬宽带隙薄膜：如金刚石薄膜、c-BN 膜和 C_3N_4 膜，其内应力很大，在制备过程中容易发生薄膜的龟裂或卷皮现象。

当薄膜的膜厚很小时，应力值的情况很复杂，但膜厚超过 100nm 时，绝大多数情况下其应力取确定的值。如果拉应力用正数表示，压应力用负数表示，则金属薄膜中的应力值大部分在$-10^8 \sim +10^7$Pa 之间。但是，对于 Fe、Ti、Al 等易氧化物质的薄膜，按形成条件不同，其应力情况比较复杂。一般说来，氧化使应力向负（压缩力）方向移动。许多物质（包括化合物）表现为拉应力，而 C、B、TiC 和 ZnS 等薄膜为压应力，这已被实验所证实，其应力值为$-10^8 \sim -10^7$Pa。在这些物质中为什么会出现压应力，尚未完全搞清楚。Bi、Ga 等也显示出不太大的压应力，已经知道，Bi、Ga 从液相到固相的相变过程中会发生体积膨胀，因此，使这些薄膜在形成过程中产生了压应力。

以上所述主要是针对真空蒸镀膜层的应力而言。众所周知，在溅射成膜过程中，薄膜的表面经常处于高速离子以及中性粒子的轰击之下，在其他参数相同的条件下，放电气压越低，这些高速粒子的能量越大。与薄膜相碰撞的高速粒子会把薄膜中的原子从阵点位置碰撞离位，并进入间隙位置，产生钉扎效应（pinning effect）；或者这些高速粒子自己进入晶格之中。这些都是产生压应力的原因。因此，溅射薄膜中的内应力与溅射条件的关系很密切。

薄膜中存在内应力意味着存在应变能。设薄膜的内应力为 σ，弹性模量为 E，则单位体积薄膜中储存的应变能 $u(10^{-7}\mathrm{J/cm^3})$为：

$$u=\frac{\sigma^2}{2E} \tag{1-3}$$

因此，单位面积基片上附着的薄膜，若其膜厚为 d，则该部分薄膜所具有的应变能为：

$$u=\frac{\sigma^2 d}{2E} \tag{1-4}$$

如果 u、d 超过了薄膜与基片间的界面能，薄膜就会从基片上剥离。对于 C 或 MgF_2 等基片上的蒸镀膜，如果膜层太厚，在常温下就会发生剥离，其界面能大约为 $10^{-5}\mathrm{J/cm^2}$，从而说明内应力大时，应变能容易超过界面能。

（4）异常结构和非理想化学计量比特性

薄膜的制法多数属于非平衡状态的制取过程，薄膜的结构不一定和相图相符合。在这里规定把与相图不相符合的结构称为异常结构，不过这是一种准稳（亚稳）态结构，但由于固体的黏性大，实际上把它看成稳态也是可以的，通过加热退火和长时间的放置还会慢慢地变为稳定状态。

最明显的异常结构是第ⅣA 族元素的非晶态结构。在 300℃以下生成的 C、Si、Ge 为非晶态结构，但在实用上把它们看成稳态结构并不会引起什么问题。在物性方面，能带边缘形成带尾态。在实用上，非晶态结构材料除了具有优良的抗腐蚀性能之外，其强度非常高，而且具有普通晶态材料无法比拟的电、磁、光、热性能，具有十分重要的应用价值。目前，非晶固体材料已成为固体物理、材料科学的热门课题，而薄膜技术就是制取这些非晶态材料的最主要手段。由于非晶态膜的结构是长程无序而短程有序，失去了结构周期性。因此，只要基片的温度足够低，许多物质都能实现非晶态。例如，当基片的温度为 4K 时，对 Bi 进行蒸镀就能获得非晶态，而且这种结构具有超导性。如果对这种薄膜加热，在 10～15K 会发生结晶化，同时超导性也自行消失。

在常温时，Ni 的晶体为面心立方（*fcc*）结构，在非常低的气压下对其进行溅射时，制取的薄膜都是密排六方（*hcp*）结构。同样，和 Ta 具有体心立方（*bcc*）结构相对应，当溅射时若 N_2 等杂质多就会形成正方晶系的 β-Ta。和 *bcc* 结构的 Ta 相比，β-Ta 的电阻率高，电阻温度系数却非常低。BN 晶体是六方结构，但低温时形成的 BN 却是立方结构，称为立方氮化硼（c-BN）。c-BN 是非常硬的物质，其努普显微硬度超过 TiC，仅次于金刚石。

化合物的计量比，一般来说是完全确定的。但是多组元薄膜成分的计量比就未必如此了。当 Ta 在 N_2 的放电气体中被溅射时，对应于一定的 N_2 分压，其生成薄膜 TaN_x（$0<x\leqslant 1$）的

成分却是任意的。另外，若 Si 或 SiO 在 O_2 的放电中真空蒸镀或溅射，所得到的薄膜 SiO_x ($0<x\leqslant 1$)的计量比也可能是任意的。由于化合物薄膜的生长一般都包括化合与分解，所以按照薄膜的生长条件，其计量往往变化相当大。又如辉光放电法得到的 a-$Si_{1-x}N_x$: H、a-$Si_{1-x}O_x$: H 等，其 x 可在很大范围内变化 ($0\leqslant x<1$)，因此，把这样的成分偏离叫做非理想化学计量比。

(5) 量子尺寸效应和界面隧道穿透效应

传导电子的德布罗依波长，在普通金属中为小于 1nm，在金属铋 (Bi) 中为几十纳米。在这些物质的薄膜中，由于电子波的干涉，与膜面垂直运动相关的能量将取分立的数值，由此会对电子的输运现象产生影响。与德布罗依波的干涉相关连的效应一般称为量子尺寸效应。

取 x、y 轴在薄膜面内，取 z 轴与膜面垂直，薄膜的长度和宽度为 l_x、l_y，厚度为 d。可把这种薄膜看成是对电子起束缚作用的扁平的盒子形态，此盒中电子的波函数和能量为：

$$\Psi=\left(\frac{2}{U}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{n\pi}{d}\right)\exp i(k_x x+k_y y) \tag{1-5}$$

$$E=E_0 n^2+\frac{h^2(k_x^2+k_y^2)}{2m} \tag{1-6}$$

式中，$E_0=\dfrac{h^2\pi^2}{2md^2}$；$k_{x(y)}=\dfrac{2\pi}{l_{x(y)}}n_{x(y)}$，$n_{x(y)}=\pm 1$，$\pm 2$，…；$h$ 为普朗克常数除以 2π；m 为电子质量；$n=1$，2，3，…

当 n_x、n_y 确定时，电子的能量取决于由 n 决定的分立值，即能带中出现的亚能带。特别是膜厚 d 较小时，能带的交叠消失，产生能隙。

另外，表面中含有大量的晶粒界面，而界面势垒 U_0 比电子能量 E 要大得多，根据量子力学知识，这些电子有一定的概率，穿过这个势垒，称为隧道效应。这种现象在一定条件下比较明显。电子穿透这个势垒的概率为：

$$T=\frac{16E(U_0-E)}{U_0^2}\exp\left[-\frac{2a}{h}\sqrt{2m(U_0-E)}\right] \tag{1-7}$$

其中 a 为界面势垒的宽度。当 $U_0=E$ 时，则 $T=0$，不发生隧道效应，在非晶态半导体薄膜的电子导电方面和金刚石薄膜的场电子发射中都起重要作用。

(6) 容易实现多层膜

多层膜是将两种以上的不同材料先后沉积在同一个衬底上（也称为复合膜），以改善薄膜同衬底间的黏附性。如金刚石超硬刀具膜、金刚石膜/TiC/WC-钢衬底，欧姆接触膜如 An/Al/c-BN/Ni 膜/WC 钢衬底。

多功能薄膜：各膜均有一定的电子功能，如非晶硅太阳能电池；玻璃衬底/ITO（透明导电膜)/p-SiC/i-μc-Si/n-μc-Si/Al 和 a-Si/a-SiGe 叠层太阳能电池，如玻璃/ITO/n-a-Si/i-a-Si/p-a-Si/n-a-Si/i-a-SiGe/p-a-Si/Al 至少在 8 层以上，总膜厚在 0.5μm 左右。

超晶格膜：是将两种以上不同晶态物质薄膜按 ABAB…排列相互重在一起，人为地制成周期性结构后，会显示出一些不寻常的物理性质。如势阱层的宽度减小到和载流子的德布罗依波长相当时，能带中的电子能级将被量子化，会使光学带隙变宽，这种一维超薄层周期结构就称为超晶格结构。当和不同组分或不同掺杂层的非晶态材料（如非晶态半导体）也能组成这样的结构，并具有类似的量子化特性，如 a-Si : H/a-$Si_{1-x}N_x$: H，a-Si : H/a-$Si_{1-x}C_x$: H…应用薄膜制备的方法，很容易获得各种多层膜和超晶格。

1.1.4 薄膜结构的缺陷

由于薄膜制备方法多种多样，而不同制膜方法所获得的薄膜结构也随之不同。如用分子束外延法（MBE）和有机金属氧化物化学气相沉积法（MO-CVD）所制备的薄膜接近单晶膜，

而用其他方法，如溅射法、蒸发法、微波法、热丝法等制作的薄膜，有不少的多晶和微晶，其中也含有一定的非晶态膜。在薄膜的生长过程中还存在有大量的晶格缺陷态和局部的内应力。

薄膜生成时的基板温度越低，薄膜中的点缺陷，特别是空位的密度越大，有的达到0.1%（原子分数）。由于空位密度非常大，而且由于杂质和应变的存在，薄膜内空位的状态不一定是确定的，因此空位的产生、消失和移动的激活能分布在能谱上的跨越是相当宽的。例如，薄膜的温度即使保持在室温，但慢慢消失的空位仍然是存在的。这意味着，受空位影响的物质，例如电导率等会随着时间而发生变化。如此，空位的存在和物性的不稳定性密切相关。

空位在产生、移动的过程中，由于和其他空位合并会生长成大的空位。由2个、3个单空位合并而形成的空位称为双空位和三空位。更大尺寸的空位称为空洞，多见于由PVD法制作的无机化合物薄膜中。

点缺陷的另一种类型是杂质。在薄膜的生成过程中，杂质多数是由周围环境气氛混入薄膜之中的。特别是在溅射镀膜法中，放电气体混入膜层的量很大。如果在基片上加负偏压，就会促进放电气体向薄膜中混入。实验结果表明，对于Ar、Kr等惰性气体，混入量（原子分数）可达百分之几，氧等活性气体可达10%。在高温下，大部分惰性气体会通过扩散越过薄膜表面而释放掉。另外，薄膜中的气体是否以点缺陷的形式存在还没有确实的证据，也可能形成空洞，也可能存在于晶粒边界。

和点缺陷相比，薄膜中也存在有大量的位错。实验结果表明：薄膜中的位错容易发生在岛状膜的凝结过程，最大位错密度为$10^{10}\,cm^{-2}$左右，位错容易发生相互缠绕现象，不可螺旋位错能贯通至薄膜表面。位错穿过表面的部分，在表面上产生运动所需的能量很高，从而处于所谓钉扎状态。因此，和大块材料中的位错相比，薄膜中的位错相对来说难以运动，在力学、热力学上是较为稳定的，由此，薄膜的抗拉强度比大块材料要略高一些。而且，位错也难以通过退火来消除，与位错相关的内耗也难以通过加热而发生变化。

薄膜在与它自身不同的物质上生成时，多数要发生成核过程。在通常的情况下，基片上的点缺陷、线缺陷、吸附物、生成薄膜的原子发生碰撞形成的原子对等都会成为形核的核心，再由这些晶核生长而成为薄膜的晶粒。一般情况下，由于晶核的数量非常大，所以薄膜中的晶粒和大块材料中的晶粒相比要小些。假如薄膜生成时的温度升高，由于晶粒长大和再结晶等引起原子重新排布，从而使晶粒的尺寸也会增加。但由于薄膜中比大块材料中的杂质多，会妨碍上述原子的重新排布，所以一般说来，薄膜中的晶粒达不到大块材料中晶粒的大小。薄膜中晶粒的大小，最大也只不过和膜层的厚度相近。因此薄膜中的晶界多，这种情况对物性造成的影响能引起电导率增加、原子扩散系数增加等。

除了上述缺陷之外，在薄膜中还发现了层错四面体、位错环等几种不同特征的缺陷。

1.1.5 薄膜的光学特性[5]

当光照在薄膜上时，一部分光会被薄膜物质所吸收，一部分光在薄膜表面被反射，也有一部分光会穿过薄膜而透射出去。如果是多层薄膜还会发生多重反射效应，其计算结果很复杂。

固体材料的光学性质是由复折射率的频率关系$\tilde{n}(\omega)$确定的，而$\tilde{n}(\omega)$有下列关系：

$$\tilde{n}(\omega)=n(\omega)+iK(\omega) \tag{1-8}$$

$$\tilde{n}(\omega)^2=\tilde{\varepsilon}(\omega) \tag{1-9}$$

$$\tilde{\varepsilon}(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+i\varepsilon_2(\omega) \tag{1-10}$$

这里$K(\omega)$称为消光系数，$\varepsilon_1(\omega)$是介电常数的实部，$\varepsilon_2(\omega)$是介电常数的虚部，它与固体中的基本跃迁有关。以上结果可用于讨论薄膜材料的光学常数关系。

以生长在石英衬底上厚度为$3\times10^{-8}\sim5\times10^{-6}\mu m$的a-Si：H薄膜为例。入射光子能量在1.3～4.0eV范围内。

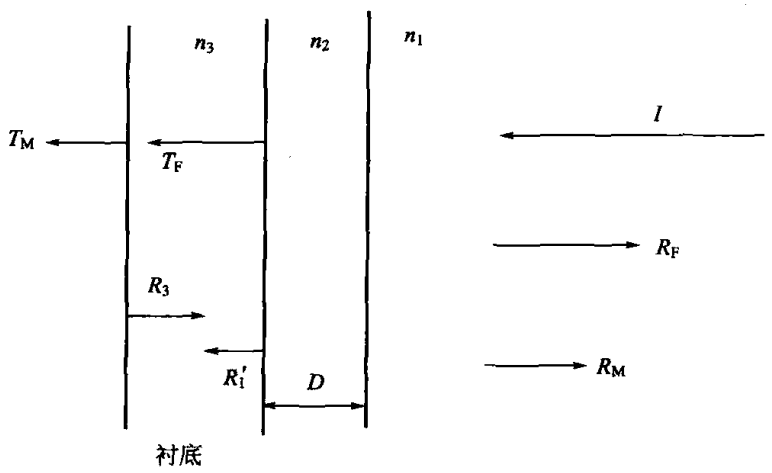


图 1-1 光透射、反射示意图

如图 1-1 所示，假设光垂直入射，薄膜的厚度为 D，折射率为 $\tilde{n}_2=\tilde{n}$，它被限制在 2 个具有实折射率 n_1(对于空气，$n_1=1$)和 n_3(对于石英，$n_3=1.5$)的界面之间。由反射系数 R_F(=反射光强/入射光强)、透射系数 T_F (=透射强度/入射强度) 和吸收系数 A_F 的定义，并根据能量守恒定律，有如下公式：

$$T_F+R_F+A_F=1 \tag{1-11}$$

R_F 和 T_F 还可用复透射振幅 $\bar{t}$ 和复反射振幅 $\tilde{r}$ 表示：

$$T_F=\frac{n_1}{n_3}|\bar{t}|^2 \tag{1-12}$$

$$R_F=|\tilde{r}|^2 \tag{1-13}$$

$$\bar{t}=\bar{t}_{12}\bar{t}_{23}\exp(-i\tilde{Q})\tilde{z} \tag{1-14}$$

$$\tilde{r}=\tilde{r}_{12}+\bar{t}_{12}\bar{t}_{23}\bar{t}_{23}\exp(-2i\tilde{Q})\tilde{z} \tag{1-15}$$

其中式(1-12) 和式(1-13) 是从坡印廷矢量按时间求平均推导出来的。式(1-14) 和式(1-15) 是通过检测透过薄膜的光强得到的，$\tilde{Q}$ 由下式给出：

$$\tilde{Q}=2\pi\tilde{n}_2D/\lambda \tag{1-16}$$

$\tilde{z}$ 是考虑到光在薄膜中位相的变化而引入的量：

$$\tilde{z}=[1-\tilde{r}_{21}\tilde{r}_{23}\exp(-2i\tilde{Q})]^{-1} \tag{1-17}$$

考虑到光在薄膜中的多次反射，系数 $\tilde{r}_{ij}$ 和 $\bar{t}_{ij}$ 为：

$$\tilde{r}_{ij}=1-\bar{t}_{ij}=(\tilde{n}_i-\tilde{n}_j)/(\tilde{n}_i+\tilde{n}_j) \tag{1-18}$$

$$\bar{t}_{ij}=2\tilde{n}_i/(\tilde{n}_i+\tilde{n}_j) \tag{1-19}$$

下面分别分析各种极端条件下的情况。

(1) 相干条件下的低吸收区 ($h\omega\ll Eg$)

这时，$\tilde{n}_2=\tilde{n}$ 的实部 n 和虚部 K 之间，$n\gg K$，且 $n>n_3$、n_1。如果 $\Delta\lambda$ 是波长为 λ 时光源的频宽，那么 $\Delta\lambda\pi nD/\lambda^2\ll1$，定义 $R_0^{1/2}=r_{21}$，$R_1^{1/2}=r_{23}$，这里反射系数和透射系数都是实数，$a=\frac{4\pi k}{\lambda}$，则当满足下列位相条件时，

$$\exp(2iQ)=\pm\exp(-aD) \tag{1-20}$$

由于干涉效应，在薄膜的界面处 T 和 R 出现极大值和极小值。在这样的条件下，若 $aD\to0$，则：

$$T_F\binom{\max}{\min}+R_F\binom{\mathrm{mix}}{\max}=1$$

而 $T_F\binom{max}{min}$ 和 $R_F\binom{min}{max}$ 分别为：

$$T_F\binom{max}{min}=\frac{(1-R_0)(1-R_1)\exp(-aD)}{[1\mp(R_0R_1)^{1/2}\exp(-aD)]^2} \tag{1-21}$$

$$R_F\binom{min}{max}=\frac{[R_0^{1/2}\mp R_1^{1/2}\exp(-aD)]^2}{[1\mp(R_0R_1)^{1/2}\exp(-aD)]^2} \tag{1-22}$$

再由式(1-20)，当 $\frac{4\pi nD}{\lambda}$ 是 π 的偶数或奇数倍时，发生 $T_F\binom{max}{min}$ 和 $R_F\binom{min}{max}$ 极大或极小。由于 D 是已知的，所以，通常可以由干涉条纹导出 n 值。薄膜的吸收由下式给出：

$$A_F\binom{max}{min}=1-T_F\binom{max}{min}-R_F\binom{min}{max} \tag{1-23}$$

当 $aD\ll1$ 时：

$$A_F\binom{max}{min}=aD\frac{(1-R_0)(1+R_1)}{[1\mp(R_0R_1)^{1/2}]^2} \tag{1-24}$$

若在 $\lg T$-λ 和 $\lg R$-λ 图中对干涉条纹求几何平均值，就相当于进行了对数的平均：

$$[R_F(\min)R_F(\max)]^{1/2}=\frac{R_0-R_1\exp(-2aD)}{1-R_0R_1\exp(-2aD)} \tag{1-25}$$

$$[T_F(\min)T_F(\max)]^{1/2}=\frac{(1-R_0)(1-R_1)\exp(-aD)}{1-R_0R_1\exp(-2aD)} \tag{1-26}$$

对于低的 R_0R_1 方程式(1-25) 和方程式(1-26)，它们比方程式(1-21) 和方程式(1-22) 更接近于 $\exp(-aD)$ 的形式。

(2) 没有干涉的低吸收区 $\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\frac{\pi nD}{\geqslant}1\right)$

同上述情况类似，这时仍有 $n\gg k$，$n>n_1$、n_3。但由于不存在干涉，故应在各种表达式中删去干涉的部分：

$$T_F=\frac{(1-R_0)(1-R_1)\exp(-aD)}{1-R_0R_1\exp(-2aD)} \tag{1-27}$$

$$R_F=R_0+\frac{R_1(1+R_0)^2\exp(-2aD)}{1-R_0R_1\exp(-2aD)} \tag{1-28}$$

对于 $aD\ll1$，则：

$$A_F=aD\frac{(1-R_0)(1+R_1)}{1-R_0R_1} \tag{1-29}$$

有趣的是，与上述情况相比，这时：

$$T_F=[T_F(\max)T_F(\min)]^{1/2}$$

$$A_F=[A_F(\max)A_F(\min)]^{1/2}$$

就是说，如果在所满足干涉的条件下，将低吸收区的 T_F 与 λ 和 R_F 与 λ 关系按对数作图，则相邻干涉条纹可按方程式(1-27)和方程式(1-28)的乘积求平均。这种方法可以减小误差。

(3) 高吸收区

这时，$n\approx k$，$aD\geqslant1$，薄膜和衬底的干涉均可忽略。式(1-12)简化为：

$$T_F=|\bar{t}_{12}|^2|\bar{t}_{23}|^2\frac{\exp(-aD)}{n_3} \tag{1-30}$$

式(1-13) 简化为：

$$R_F=|\bar{r}_{21}|^2=R_0 \tag{1-31}$$

(4) 衬底的光学性质

实际上还应考虑衬底的透射和反射。假设衬底是很厚的，则无干涉现象。在衬底-空气界面处引入反射系数 R_3，薄膜-空气界面处引入反射系数 R_1' (见图 1-1)，则衬底的透射 T_S 为：

$$T_S=(1-R_3)/(1-R_1'R_3)$$

总的透射为：

$$T_M = T_S T_F = \frac{1-R_3}{1-R_1' R_3} \cdot T_F \tag{1-32}$$

对于低折射率的衬底材料，如石英，$n_3=1.5$，$R_3=0.04$，故 $T_S=0.97$。总反射率为：

$$R_M = R_F + T_F^2 R_3/(1-R_1' R_3) \tag{1-33}$$

在低吸收区，$R_M=R_F$。

上述各表达式是十分有用的。通过测量样品的总透射率和反射率，可以推出吸收系数 α，又通过 $\alpha=\frac{4\pi k}{\lambda}$，可以推出 k，同时可以求出 $\varepsilon_2=2nk$。

1.2 薄膜材料研究现状

材料是人类物质生活和人类文明进步的基础，新材料是支撑现代文明社会的基石和高新技术发展的先导。

在近几十年里，材料科学取得了长足的进展。具备各种优异性能的新材料层出不穷，在材料科学的各分支中，薄膜材料科学的发展一直占据了极为重要的地位。薄膜材料是相对于体材料而言的，是人们采用特殊的方法，在体材料的表面沉积或制备的一层性质与体材料性质完全不同的物质层。薄膜材料受到重视的原因在于它往往具有特殊的材料性能或性能组合。现在可以说，几乎任何物质都可以制成薄膜（可在不同形状的衬底上）。

新型薄膜材料对当代高新技术起着重要的作用，是国际上科学技术研究的热门学科之一。开展新型薄膜材料的基础研究直接关系到信息技术、微电子技术、计算机科学等领域的发展方向和进程。新型薄膜的发展取决于人们对先进薄膜材料、先进成膜技术和薄膜结构的控制，以及对薄膜的物理、化学行为的深入研究。目前，对薄膜材料的研究正在向多种类、高性能、新工艺等方面发展，其基础研究也在向分子层次、原子层次、纳米尺度、介观结构等方向深入，新型薄膜材料的应用范围正在不断扩大。

当前薄膜科学与技术得到迅猛发展的主要原因是，新型薄膜材料的研究工作，始终同现代高新技术相联系，并得到广泛的应用。近10年来，新型薄膜材料在以下几个方面的发展更为突出。

① 新型半导体薄膜：以非晶硅氢合金薄膜（a-Si：H）和非晶硅基化物薄膜（a-SiGe：H、a-SiC：H、a-SiN：H 等）为代表。它有良好的光电特性，可以应用于太阳能电池，其特点是：廉价、高效率和大面积化（对 a-Si/poly-Si 叠层电池，尺寸为 5cm×5cm，其光电转换效率 $\eta=14\%$）。另外，a-Si：H 膜可制作薄膜晶体管（TFT）及大面积液晶显示器。为了改善这些器件的性能，又研制了多晶硅膜、微晶硅膜及纳米晶硅薄膜。这些器件已列入各国发展计划中，如日本的“阳光计划”，欧洲的“焦耳-热量计划”，美国的“百万屋顶计划”，中国的“973计划”和“863计划”，并已发展成为高新技术产业。另一项有发展前途的是 $Cu(InGa)Se_2$（小面积效率>18.8%）及 η 为 16.4%的 CdTe 薄膜太阳电池也列入国家“863计划”。

② 超硬宽带隙薄膜：目前认为最硬的三种物质是金刚石、c-BN和 β-C_3N_4 都已合成了薄膜材料，还有 BCN 化合物膜和类金刚石膜（DLC）也被制出。这些超硬薄膜已进入应用开发阶段。以金刚石膜为例，涂层刀具已商业化，已制成 ϕ300mm 的大面积金刚石膜。在 X 射线能谱仪窗口、红外成像窗口、强激光窗口、高功率微波窗口等方面已被成功使用。它的高热导率特性已在半导体巨大规模集成电路及高功率半导体激光二极管等方面用作高效散热片。由于该膜具有负的电子亲和势，因而具有优良的场电子发射特性，可用于制作大面积冷阴极显示器。

③ 纳米薄膜材料具有量子尺寸效应和宏观量子隧道效应，在发光方面有特殊作用，有可能使间接带隙的 Si 和 SiGe 合金膜发出可见光来，使 Si 成为光电一体化的新型光电储存材料。也有人预言，可能用硅纳米晶取代 GaAs 制造微型激光器。有关纳米工作目前正受到国家重点

支持。

④ 在超晶格和量子阱薄膜方面，应用 MBE、MOCVD 和 CBE 技术已制备出了大量的优质薄膜材料，包括第ⅢA～ⅤA 族、第ⅡA～ⅥA 族、第ⅣA～ⅥA 族、第ⅣA 族和非晶态等多种材料体系。将获得具有新颖结构和优异特性的新型半导体器件，开拓出一代新的半导体科学技术。这方面的工作一直得到国家重点支持，发展十分迅速。

⑤ 薄膜发光材料也是近年来研究的热点，并已取得了令人瞩目的成就。薄膜发光分为电致发光和光致发光，但真正有实用价值的主要是电致发光。在电致发光材料中，又分为无机电致发光膜和有机电致发光膜。早期可见发光材料为 GaAsP 发红光，以后又向高亮度和多色化发展。目前 GaAlAs 发的红光，亮度已达数千毫坎［德拉］(1 坎[德拉]=1cd=1000mcd)，可直接用于室外广告牌显示。最近 InGaAlP 发光二极管，可发射橙色、黄色及黄绿色，其亮度很高，已用于车站、新闻、股票的广告牌显示。只有蓝色发射器件强度很小，这是目前半导体发光界攻克的重点目标。

1987 年美国 Kodak 公司采用超薄膜技术及空穴传输效果更好的 TPD 有机空穴传输层，制成了直流电压（小于 10V）驱动的高亮度（大于 1000cd/m^2）、高效率（1.5lm/W，1lm＝1cd·sr）的有机薄膜电致发光器件，使有机 EL 获得了划时代的发展。随后日本九州大学的 Saito 小组报道了采用多层结构制成的稳定、低驱动电压、高亮度的器件。1990 年英国剑桥大学首次提出用共轭高分子 PPV 制成聚合物有机 EL 器件，使得有机 EL 的研究向纵深发展，并成为世界的研究热点。

⑥ 对介质薄膜、高温超导薄膜和巨磁阻薄膜，近年来人们进行了广泛的研究。随着超大规模集成电路的尺寸逐渐缩小，为了降低信号传输延迟和串扰以及由于介电损失而导致功耗的增加，采用低介电常数材料是必要的。目前，人们对有可能在集成电路中应用的低介电常数含氟氧化硅薄膜的淀积方法和特性进行了大量的研究，取得了一定的进展。铁电薄膜可以和硅或 GaAs 电路相集成，大大地促进了铁电薄膜的制备与器件应用研究的发展。具有高分辨率的二维列阵薄膜型热释电红外探测器，可在室温下实现红外凝视成像及跟踪，从根本上改变目前红外光电子学的面貌。另外，铁电薄膜存取存储器（FeRAM）目前已有 64K 位的产品。在压电薄膜中，便于制造、性能最好、研究得比较深入的有 ZnO 和 AlN 两种薄膜，其中 ZnO 薄膜可广泛用于制造多种压电器件，有的已投入大量生产。AlN 薄膜的制备技术已比较成熟，预计将很快用于多种超高频压电器件。高温超导薄膜的超导转变温度已可超过100 K。现在利用高温超导薄膜已能制造多种超导元件，有的已可实际应用。巨磁阻薄膜材料的制备和应用研究也比较深入。利用具有巨磁电阻效应的多层金属膜制成的硬磁盘磁头，可大大提高磁记录密度，引发了世界范围的巨磁电阻材料和器件的研究热潮。对高温超导薄膜和巨磁阻薄膜的广泛研究，促进了超导电子学和磁电子学的发展。

1.3 新型薄膜材料发展前景

能源、材料、信息科学是新技术革命的先导和支柱。作为特殊形态材料的薄膜，已成为微电子、信息、传感器、光学、太阳能利用等技术的基础，并广泛渗透到当代科技的各个领域，而且特殊功能、特殊用途的薄膜材料的开发本身就是高技术的重要组成部分。在新材料发展最活跃的一些领域，如新材料的合成与制备，材料表面与界面的研究，低维材料和纳米技术的开发、非晶态、准晶态的形成，材料的各向异性研究，亚稳态材料的探索，晶体中杂质原子及微观缺陷的行为与影响，粒子束、光束与物质表面、交界面的相互作用，物质特异性能的开发等无一不和薄膜科学与技术有关。20 世纪 70～80 年代由于真空技术、薄膜材料与技术和表面物理相结合，促进了薄膜科学与技术的迅速发展，也推动了薄膜产品的开发与应用。目前薄膜科学与技术正以其旺盛的生命力日新月异地向前发展。

当今世界薄膜产业飞速崛起。一些发达国家在卷镀薄膜产品、塑料金属化制品、建筑玻璃镀膜制品、光学薄膜、集成电路薄膜、太阳能用薄膜、液晶显示膜、刀具硬化膜、光盘、磁盘等方面都已具有相当大的生产规模。这充分表明国际上薄膜产业方兴未艾，前景光明。近年来，国际上有关真空技术、表面科学、薄膜、材料科学、应用物理、固体物理、电子技术等方面的专刊、论文、专题报告多不胜收、比比皆是，每年都要举行多次国际会议，并为此专门出版了《Thin Solid Films》期刊。

近年来，薄膜技术得到很大的发展，各种新的成膜方法不断涌现，特别是以等离子体反应法为代表的新技术得到开发，制膜质量也得到大大改善。传统的所谓镀膜，已从单一的真空蒸镀发展到包括蒸镀、离子镀、溅射镀膜、化学气相沉积、P-CVD、MO-CVD、分子束外延、液相生长、微波法及 MW-ECR 法等在内的成膜技术；包括离子刻蚀、反应离子刻蚀、离子注入和离子束混合改性等在内的微细加工技术；以及薄膜沉积过程监测控制、薄膜检测、薄膜应用在内的、内容十分丰富的薄膜技术，并正逐渐成为一门高新技术产业。从发展趋势看，薄膜技术在近期内将有较大的突破，必将带来更大的发展。

从薄膜形成及生长机理上来说，真空蒸镀、溅射镀膜、离子镀等包含物质的气化和急冷过程，此过程在非平衡状态下进行，可以制取在平衡状态下不存在的物质。特别是溅射镀膜、离子镀和等离子增强化学气相沉积，由于气体放电形成的低温等离子体使原子或分子电离，促进化学反应，与热平衡过程相比，可以在更低的温度下进行物质的合成，如金刚石膜、c-BN 膜、β-CN_x 膜等。就薄膜材料而论，除原来真空蒸镀法能制取的金属膜、合金膜以外，还包括各种各样的化合物、非金属、半导体、陶瓷、非晶态化合物、塑料膜等。现在可以按照使用要求，几乎在任何基体上沉积任何物质的薄膜。由于薄膜很薄，加之结构因素和表面效应，因此会产生许多大块材料所不具备的新特性、新功能。特别是随着电子电路的小型化，薄膜的实际体积接近零这一特点就显得更加重要。今天在 LSI、VLSI 电路中，几乎难以找到没有薄膜的部分。总之，十几年来，在薄膜技术飞速发展、工艺上有许多重大突破的同时，伴随有各种类型的新材料的开发及新功能的发现。所有这些都蕴藏着极大的发展潜力，并为新的技术革命提供可靠的基础。现在，薄膜技术和薄膜材料除大量用于电子器件和大规模集成电路之外，还可用于制取巨磁膜、绝缘膜、电介质膜、压电和铁电膜、光学膜、发光膜、光导膜、超导膜、纳米膜、传感器膜、超硬膜、抗蚀和自润滑膜、装饰膜以及各种特殊需要的功能膜等。

随着制膜技术的进展，新型薄膜材料的开发，对薄膜制作工艺基本过程的理解也进一步加深，从而能更有指导性地制取质量更高的薄膜。为了对所制薄膜的结构、成分、形貌、特性等有更深入的了解和更精确的控制，近年来对薄膜的分析、评价、检测技术也有飞速的发展。

薄膜技术与薄膜材料属于边缘学科，它的发展涉及几乎所有前沿学科，而它的应用与推广又渗透到各个学科以及应用技术的领域。至今，薄膜技术与薄膜材料已涉及电子、计算机、磁记录、信息、传感器、能源、机械、光学、航空、航天、核工业等各个部门。不同专业的科学工作者，不同行业的技术人员已经或正在打破学科的界限，开展薄膜技术与薄膜材料的研究开发工作。

现今薄膜技术与薄膜材料所涉及的理论基础，无论从广度和深度上都远不同于十余年前，除涉及真空技术与材料科学之外，还有气体放电、等离子体物理、离子溅射、表面科学、薄膜生长理论、半导体物理、电磁理论、光电子学、固体物理等范围十分广泛的学科领域。

随着科学技术的发展，各种特殊用途对薄膜技术与薄膜材料提出了各种各样的要求。从尺寸上讲，厚度从几纳米到几十微米，长度从纳米、微米级（如超大规模集成电路的图形宽度）到成千上万米（如磁带）。有的要求样品表面尺寸稳定，有的要求严格控制厚度；从成分讲，包括金属、合金、非金属、半导体、化合物、陶瓷、塑料。有些对纯度、合金的配比，化合物的组分比有严格的要求。从膜的结构讲，有多晶的、单晶的、非晶态的、纳米晶的、超晶格的、多层膜的、按特定方向取向的、外延生长的；从表面形貌讲，有的对表面凹凸有极高的要

求，如光导膜表面要控制在小于 1nm 之内。同时，有的还要求膜层和基体的结合十分牢固，膜层质量高等。为满足这些要求，利用整体大块的材料，采用常规工艺显然是不可能的，用一般的非真空技术也是不现实的。实际上，真空薄膜沉积过程可以看成是原子量级的铸造工艺，干法刻蚀可以看成是原子量级的表面加工工艺，离子注入、离子束混合等可以看成是发生在近表面层的原子量级的材料改性工艺。显然，要满足上述复杂而严格的要求，非取此而不能求其他。

我国的薄膜行业已具有相当的规模。目前直接或间接从事薄膜科学与技术的工程技术人员、科技工作者的人数很多，他们跨越机械、电子、能源、材料、信息、航空航天等各个行业，而且这支队伍正在迅速扩大。目前在许多高校都开设有“薄膜科学与技术”方面的课程，加强高水平人才的培养。在膜系开发、工艺研究、设备研制、检测与机理研究等方面都取得了可喜的成绩。相信在不远的将来，中国将会成为薄膜科学与技术领域研究和开发的大国。

参 考 文 献

[1] 蒋民华．功能材料（增刊），2001，18.
[2] 王光伟．天津工程师范学院学报，2007，(2)：5-10.
[3] 陈国民．薄膜物理与技术．南京：东南大学出版社，1993.
[4] 田民波，刘德令．薄膜科学与技术手册（上）．北京：机械工业出版社，1991.
[5] 何宇亮，陈光华，张仿清．非晶态半导体物理学．北京：高等教育出版社，1989.

第2章

硅基半导体薄膜材料

2.1 概述

硅基半导体薄膜材料的研究与发展，主要是以研究和发展非晶态半导体薄膜材料制备与器件应用最为活跃，已成为材料学科的一个重要组成部分。随着非晶态半导体在科学和技术上的飞速发展，它已在高新技术领域中得到广泛应用，并正在形成一类新兴产业。例如，用高效、大面积非晶硅（a-Si：H）薄膜太阳电池制作的发电站已并网发电（它是无任何污染的绿色电源）；用a-Si薄膜晶管制成的大屏幕液晶显示器和平面显像电视机已作为商品出售；非晶硅复印机鼓早已使用；a-Si传感器和摄像管、非晶硅电致发光器件和高记录速度大容量光盘等，也正在向实际应用和商品化方向发展。大量事实说明，研究非晶态半导体薄膜材料的意义不仅在于技术上能够产生新材料、新器件和新工艺，而且对于认识固体理论中的许多基本问题也会产生深远的影响。

从应用的角度来看，非晶态半导体薄膜材料具有以下特点：

① 可以在任意衬底上形成薄膜材料；

② 容易实现大面积化，而且不受形状的限制；

③ 制备工艺简单，造价低廉；

④ 有优异的光学和电学性能，尤其是光吸收系数比较大。

本章主要介绍硅基非晶半导体薄膜材料的结构特点、制备方法、光学和电学特性以及这些材料的研究现状。同时还将介绍最近发展起来的微晶Si薄膜和多晶Si薄膜的结构特点、制备方法及其应用。在应用方面，将重点介绍高效率、长寿命、低价格、大面积非晶硅（a-Si：H）太阳能电池的工作原理及发展现状；也介绍非晶硅薄膜晶体管（a-Si：H TFT）的工作原理及在大面积液晶显示器中作为有源驱动器件，不仅为平板显示技术增添了新的色彩，而且更重要的是在今天构筑了大面积微电子学的基础。

2.2 硅基非晶态半导体薄膜

2.2.1 非晶半导体薄膜材料的结构特点[1]

非晶硅（amorphous silicon或non-crystalline silicon，简称a-Si）是当前非晶半导体材料

和器件的研究重点和核心。由于 a-Si 薄膜具有十分独特的物理性能和在制作工艺方面的加工优点，使它可用作大面积、高效率太阳能电池材料、大屏幕液晶显示和平面显像电视机，以及用于制作 a-Si 传感器和摄像管、非晶电致发光器件等。由于 a-Si 有很大的应用前景和极为丰富的物理内容，因而已受到科技界和工业界的高度重视。大量事实说明，研究非晶半导体的意义不仅在技术上能够产生新材料、新器件和新工艺，而且对于进一步认识固体理论中的许多基本问题也会产生深远影响。

非晶半导体按其特性可分为两大类：硅系化合物（C、Si、Ge 及其合金）和硫系化合物（S、Se、Te 及其合金）。从目前研究和应用情况看，这些材料都能以薄膜形式呈现出来，研究最多、应用最为广泛的是氢化非晶硅膜（a-Si：H）及硅基合金膜（如a-SiC：H、a-SiN：H、a-SiGe：H 等）。

由于在 a-Si 中存在有大量的氢，饱和了硅中的悬挂键，使 a-Si 光电性能得到大大的改善，故一般所说的非晶硅均指含氢的非晶硅，或称氢化非晶硅（a-Si：H）。随着对非晶硅薄膜的深入研究，已获得了一系列新的薄膜材料，包括非晶硅基合金薄膜材料（如 a-SiC：H、a-SiN：H、a-SiGe：H、a-SiO：H 和 a-SiSn：H）、超晶格材料（如 a-Si：H/a-Ge：H、a-Si：H/a-SiC：H、a-Si：H/a-SiN：H，a-Si：H/a-C：H）、微晶硅薄膜（μc-Si：H）、多晶硅薄膜（poly-Si：H）以及最近刚刚研制出的纳米硅薄膜材料（nano-Si），这些材料都有着十分重要的应用前景。

非晶硅及非晶硅基薄膜材料是非晶半导体研究的重点和核心，它同晶体材料虽有类似之处，但却有很大的差别，其结构特点如下。

① 在结构上，非晶半导体的组成原子没有长程有序性。但由于原子间的键合力十分类似于晶体，通常仍保持着几个晶格常数范围内的短程序。简单地说，非晶半导体结构上是长程无序、短程有序。反映在它的能带结构上，不只是有导带、禁带和价带，还有导带尾态、价带尾态和带中缺陷，而这些尾态及带中缺陷态是定域化的。在电子输运中增加了跳跃导电机制，因此它的迁移率已变得十分小，室温下电阻率很高。

② 对于大多数非晶半导体，其组成原子都是由共价键结合在一起的，形成一种连续的共价键无规网络，所有的价电子都束缚在键内而满足最大成键数目的（8－N）规则，N 是原子的价电子数。a-Si 具有 4 个共价键，是四面体结构。

③ 非晶态半导体可以部分实现连续的物性控制。当连续改变组成非晶半导体的化学组分时，其密度、相变温度、电导率、禁带宽度等随之连续变化，这为探索新材料提供了广阔的天地，非晶硅基合金材料就是重要的一例。

④ 非晶半导体在热力学上处于亚稳状态，在一定条件下可以转变为晶态（如热退火和激光退火使非晶硅变为多晶或单晶硅）。这是因为非晶态半导体比其相应的晶态材料有更高的晶格位能，因此处于亚稳状态。

⑤ 非晶硅及其合金膜的结构、电学和光学性质，都十分灵敏地依赖于它们的制备条件和制备方法，因此它们的性能重复性比它的晶态材料要差些。

⑥ 非晶半导体的物理性能是各向同性的，这是因为它的结构是一种共价键无规网络结构，不受周期性结构的约束。

2.2.2 非晶态半导体薄膜材料的制备方法[1]

非晶态材料的结构不同于完美的单晶体，它的原子结构是一种共价无规网络，长程无序、短程有序，没有晶格周期性。根据非晶半导体材料的形成能力理论可知：不同材料有不同的形成能力，在制备时需要不同的冷却速度。对于某些形成能力大的材料可采用熔体快速冷却法来制备，如硫系非晶材料（a-As_2S_3、a-As_2Se_3、a-As_2Te_3等），其冷却速度在 $10^3 \sim 10^4$ ℃/s。在这样的冷却速度下，该熔体已来不及成核和生长。在已获得的固

体材料中完全保持了熔体状态下的结构。但对硅系半导体（如 a-Si、a-Ge、a-C 等）来说，它的非晶形成能力十分低，需要更高的冷却速度（例如大于 10^5℃/s）才能形成非晶体。要实现这样高的冷却速度，只能用真空蒸发法、辉光放电法和溅射法等，也只能生成非晶薄膜。这时的生成过程是一个原子、一个原子的冷却过程。这就是非晶半导体薄膜材料形成和制备的基本思想。

目前，由于非晶硅基薄膜材料（如 a-Si：H、a-Ge：H、a-C：H、a-SiGe：H、a-SiN：H、a-SiC：H、a-GN：H，以及 μc-Si、poly-Si、nano-Si 等）在高新技术领域有着十分重要的应用（如大面积太阳电池、薄膜晶体管和大面积液晶显示器等），因而这种薄膜材料在制备技术和基础理论研究方面都得到迅速发展，目前已能制出大面积、高质量的薄膜材料。

早先制备非晶硅基薄膜材料的主要方法为硅烷(SiH_4)气体的辉光放电分解法(GD-CVD)、溅射法(SP-CVD)、光-化学气相沉积法(光-CVD)等。目前，为了提高沉积速度常采用：甚高频或超高频法(VHF-CVD)、等离子增强 CVD 法(PE-CVD)、微波法(MW-CVD)、微波电子回旋共振 CVD 法(MW-ECR-CVD 法)。另外，近年来为了制备多晶硅（poly-Si：H）及微晶硅(μc-Si：H)而采用热丝 CVD(HF-CVD 或 Cat-CVD)。由于非晶半导体薄膜材料是一种亚稳状态（在一定条件下是很稳定的），因而薄膜的物性密切地依赖于制备工艺（如反应气体流量、反应室气体总量、反应室的背景真空度、衬底温度、反应电极所加功率、生长速度、反应时间等）。在制备过程中选出最佳的工艺条件。下面仅介绍辉光放电等离子体 CVD 方法。

（1）辉光放电装置

根据辉光放电功率源频率的不同，辉光放电可分为直流辉光放电、低频（几十万赫兹）交流辉光放电、射频（RF，13.56kHz）辉光放电和微波辉光放电。就功率源的耦合形式(即电极形式）而言，辉光放电装置又分为外耦合电感式、外耦合电容式和内耦合平行板电容式，还有外加磁场式等。目前多采用射频电容式。

图 2-1 是一种典型的制备 a-Si：H 薄膜的外耦合电容式射频辉光放电装置示意图。被 H_2 稀释了的 SiH_4 气体或纯的 SiH_4 气体，经过流量调节阀进入预先抽到高真空度（0.0133Pa 以下）的反应室内，也可以同时通入其他气体或微量的乙硼烷（B_2H_6）和磷化氢（PH_3）气体，以获得其他硅基合金或掺杂的非晶态半导体薄膜。与此同时，利用机械泵和扩散泵排除这些气体。调节气体流量，可以使反应室的总气压达到所要求的值（13.3～1333.3Pa）。当在系统的两个电极之间加上电压时，由阴极发射出的电子从电场中得到能量，与反应室中的气体原子或分子碰撞，使其分解、激发或电离。这一方面产生辉光，另一方面在反应室中形成很多电子、离子、活性基以及亚稳的原子和分子等，其中电子的密度高达10^9～10^{12} cm^{-3}。由于这些粒子

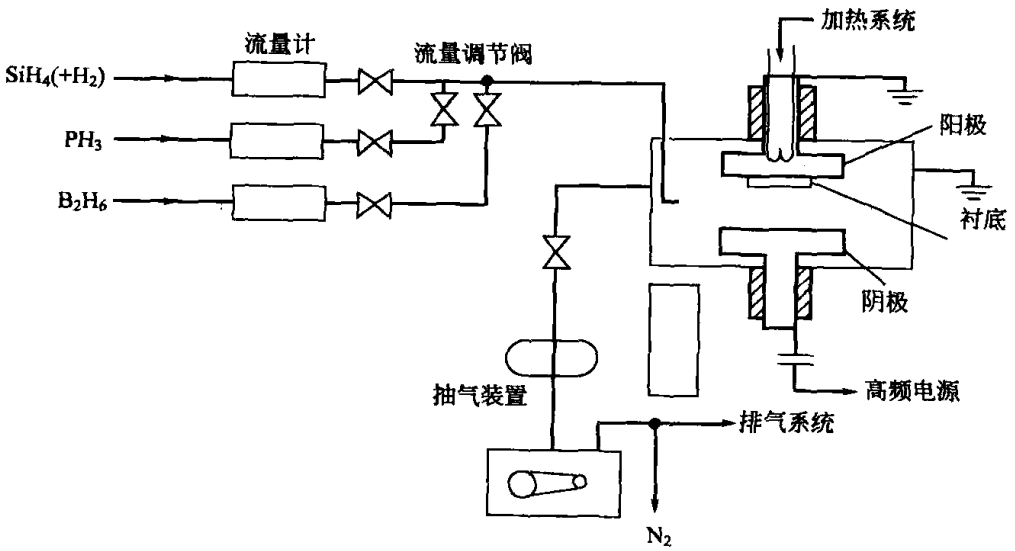


图 2-1　制备 a-Si：H 薄膜的辉光放电装置示意图

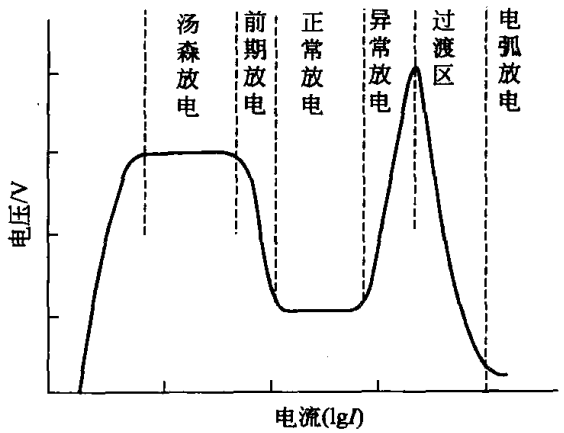


图 2-2 辉光放电的 *I-U* 特性曲线

所带的正电荷和负电荷总数相等，所以是一种等离子体。辉光放电也称为等离子体辉光放电。组成等离子体的这些粒子，经过一个复杂的物理-化学反应过程，就会沉积在衬底上而形成薄膜。

（2）辉光放电原理

当通入辉光放电系统中的稀薄气体产生放电现象时，在系统的两个电极之间就会形成放电电流。对图 2-1 所示的装置，放电时两个电极之间的电流-电压（*I-U*）特性曲线如图 2-2 所示。相应的辉光区的外观、光强度和电位的分布如图 2-3 所示。根据图 2-2 的 *I-U* 特性曲线，辉光放电分为有恒定电压特性的正常辉光放电和有电流饱和特性的异常辉光放电。在实际样品制备过程中，经常选择满足异常辉光放电的工艺条件。

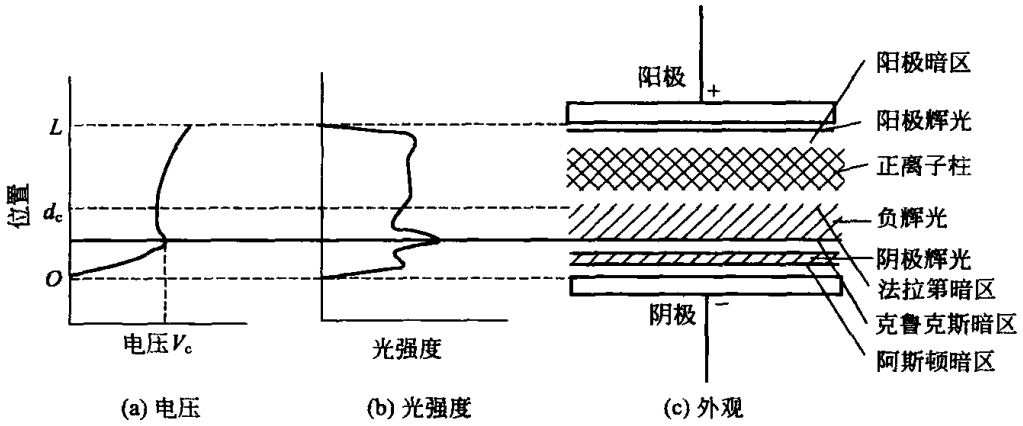


图 2-3 辉光放电的电压、光强度和外观分布

从辉光放电现象的外观［见图 2-3(c)］来看，辉光区可分成许多小区域，每一个小区域的辉光度及其宽度差别很大。由于从阴极发射出的电子只有约 1eV 的能量，很难对气体分子发生作用，所以，在非常靠近阴极的地方形成一暗区，称为阿斯顿暗区。对于氖和氩一类的气体，这个暗区是很明显的，但对其他气体，它却很窄而难以观察。从阴极发射出的电子，在穿过阿斯顿暗区的过程中，受到电场的加速。因此，当它们与气体分子作用时，就会使气体分子激发而发光，形成阴极辉光区。与气体分子没有发生作用的电子，穿过阴极辉光区后被进一步加速，再与气体分子作用时，就会使其分解、电离，从而产生大量的离子和低速电子，形成了几乎不发光的克鲁克斯暗区。克鲁克斯暗区中形成的大量的低速电子受到加速后，进而激励气体分子，使其发光，这就是负辉光区。气体分子从阴极到负辉光区的放电状态如图 2-4 所示。类似地，在阳极附近也出现了阳极暗区和阳极辉光区。

在两个电极之间存在一个明显的发光区，称为阳极光柱区。在这个区中，电子和正离子基本上满足电中性条件，即处于等离子体状态。当两极间的电压不变而改变两极间的距离时，主要是阳极光柱的长度在变化，而从阴极到负辉光区的距离并不改变。这是由于两电极间电压的变化都发生在负辉光区以下（$0\sim d_c$）的区域，如图 2-3(a)所示。

在图 2-1 所示的射频辉光放电装置中，当在两电极之间加上射频电压后，只有电子（质量小）能跟上射频电场的变化，而离子（质量大）基本上不动，在电场中获得的能量也少。这样，正的离子电荷被积累在克鲁克斯区一侧，使得电极呈现出一个负的自偏压。自偏压的形成，对所制备的非晶态半导体薄膜的性质具有明显的影响，如在上极板和在下极板沉积的 a-Si：H 薄膜，其中 H 含量、H 的键合方式和光学性质都有显著的差别。

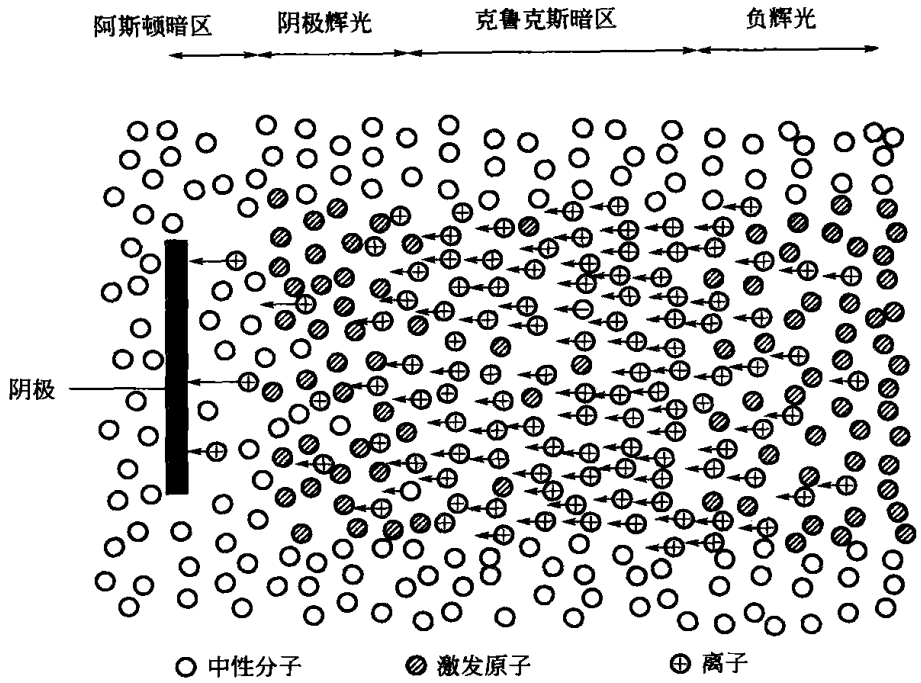


图 2-4　辉光放电过程中阴极附近分子状态的示意图

值得一提的是，上述辉光放电原理也适用于溅射系统中的等离子体，所不同的只是组成等离子体的粒子不同。在溅射系统的辉光放电等离子体中，还存在有溅射原子。

（3）电子温度

在辉光放电等离子体中，电子带有 1～10eV 的能量，相应的电子温度高达 10^4～10^5K，而反应气体温度一般只有几百开尔文甚至常温。所以，发生在辉光放电等离子体中的反应就是一种非平衡过程，电子温度 T_e 就成为表征这种过程的重要物理量。假定电子服从麦克斯韦分布，则电子温度可表示为：

$$T_e = \frac{c}{\sqrt{k}} \frac{E}{\sqrt{P}} \tag{2-1}$$

式中，c 是常数；E 是电场强度；P 是气体压力；k 为电子因碰撞而损失能量的损失系数。因此，T_e 主要和气体压力和输入功率有关。在异常辉光放电条件下，随气体压力的变化，T_e 有明显的变化。

辉光放电等离子体中典型的电子浓度 n_e、电子温度 T_e 和等离子体温度 T_p 一起列在表 2-1 中。实际上，为了使中性分子能够变为激发态或电离，必须存在能量为 10eV 以上的电子。因此，等离子体中的电子能量分布范围很宽，一部分电子的温度可以很高。

表 2-1　辉光放电等离子体中的电子浓度 n_e、电子温度 T_e 和等离子体温度 T_p

等离子体产生方式	n_e/cm^{-3}	T_e/K	T_p/K	等离子体产生方式	n_e/cm^{-3}	T_e/K	T_p/K
直流辉光	10^9～10^{12}	约 10^4	约 7×10^2	微波辉光	10^{11}	约 10^4	约 10^3
高频辉光	10^8～10^{10}	约 10^4	约 7×10^2				

（4）SiH_4 的分解过程

如上所述，硅系非晶态半导体薄膜主要是用气体的辉光放电分解法制备的。在制备薄膜的过程中，系统的电极之间都要产生等离子体。在等离子体内部及其薄膜表面，发生着一个非常复杂的物理化学反应过程，直到目前，还没有完全弄清楚这一过程的反应动力学原理。所以，在这里，我们仅介绍存在于辉光放电分解 SiH_4 制备 a-Si：H 薄膜过程中一些已被人们认识了的规律。即使这样一些规律，当前还有不同的看法。

在用辉光放电分解 SiH_4 制备 a-Si：H 薄膜的过程中，可能发生以下反应。

① SiH_4 和稀释 SiH_4 用的 H_2 分解，生成激活型的原子或分子团。

② 这些激活型的原子或分子团向衬底或反应室器壁表面扩散。

③ 在衬底表面上发生吸附原子或分子团的反应，同时还伴随着其他气相分子团的产生和再放出。

要使 SiH_4 气体和稀释 SiH_4 用的 H_2 气体分解，则需要一定的能量：

$$H_2 \xrightarrow{4.6eV} H+H \tag{2-2}$$

$$SiH_4 \xrightarrow{4.4eV} Si+2H_2 \tag{2-3}$$

$$SiH_4 \xrightarrow{5.9eV} SiH+H_2+H \tag{2-4}$$

这是因为反应式的右边各生成物的标准生成热之和大于左边分子的标准生成热。在辉光放电分解 SiH_4 形成的等离子体中，有关物质的标准生成热列在表 2-2 中。

表 2-2 SiH_4 等离子体中反应物的标准生成热

反应物类型	标准生成热 ΔH/eV	反应物类型	标准生成热 ΔH/eV
SiH_4	0.3	H_2	0
Si	4.7	SiH	3.9
H	2.3		

$$SiH_4+e(\text{高速}) \longrightarrow SiH_4^* +e(\text{低速}) \tag{2-5}$$

$$SiH_4^* \longrightarrow Si^* +2H_2 \tag{2-6}$$

(5) 生长机理

如上所述，在 SiH_4 的辉光放电等离子体中，作为分解生成物的除了有 Si、SiH、H、H_2 等这些原子团或分子外，还有微量的 $Si_iH_j^+$（i，$j \geqslant 1$）型离子，也可能存在有 SiH_2 和 SiH_3 这样的中性原子团。虽然这些分解生成物同时存在，但它们的浓度却相差很大。可以认为在 a-Si：H薄膜的生长过程中，等离子体中的 SiH 和 H 原子团是最为重要的反应物。这样，生成 a-Si：H 薄膜的主要反应应该是：

$$SiH(\text{气})+H(\text{气}) \longrightarrow Si(\text{固})+H_2(\text{气}) \tag{2-7}$$

其次，在不同的条件下，也可能发生如下的反应：

$$SiH(\text{气}) \longrightarrow SiH(\text{固}) \tag{2-8}$$

$$SiH(\text{气})+H(\text{气}) \longrightarrow SiH_2(\text{固}) \tag{2-9}$$

显然，式(2-7)所反应的过程决定着 a-Si：H 的沉积速率，而式(2-8)和式(2-9)一起支配着 a-Si：H 薄膜中的 H 含量及 H 的存在方式。正是由于上述这些反应的进行同工艺条件密切相关，所以，a-Si：H 薄膜的性能对制备条件十分敏感。

对于用 H_2 稀释了的 SiH_4 来说，等离子体中 SiH 的浓度很低。因此，式(2-8)和式(2-9)的对应很难发生，薄膜中的 H 含量显著减小。这时，当在等离子体和衬底界面之间建立起一种化学平衡时，会形成稳定的成核，因而可以在薄膜中形成微晶粒（几纳米）。

氢一方面是形成 a-Si：H 薄膜的重要反应物，另一方面，在a-Si：H薄膜的生成过程中，它也可以破坏生成表面，通过刻蚀过程：

$$Si(\text{固})+H(\text{气}) \longrightarrow SiH(\text{气}) \tag{2-10}$$

来消除薄膜表面上弱的 Si—Si 键合而重新建立起较稳定的 Si—Si 键合。

a-Si：H 薄膜在衬底表面上的生长情况如图 2-5 所示。

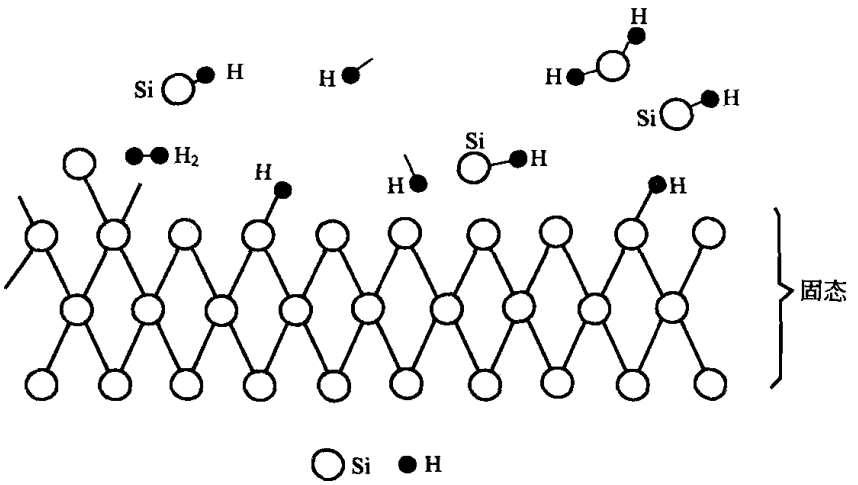


图 2-5　a-Si：H 薄膜的形成过程示意图

2.2.3　非晶态半导体薄膜材料的能带模型

为了阐明非晶态半导体的电学、光学性质，人们积极探索非晶态半导体的能带模型。首先由 N. F. Mott 以及 M. H. Cohen、H. Fritzsehe 和 S. R. Ovshinsky 等人提出了所谓的 Mott-CFO 模型[2]。随后，N. F. Mott 和 E. A. Davis 又提出了 Mott-Davis 模型[2]。本节将概括地介绍这两个最基本的模型。

（1）Mott-CFO 模型

Mott-CFO 模型是在晶体能带理论的基础上建立起来的。从紧束缚近似的观点看，固体中电子的状态主要决定于该电子所属的原子及其最近邻原子的性质。由于在非晶态半导体中，存在有短程序，所以非晶态半导体应该有与晶态类似的能带结构。原子最近邻位置上的微小变化，以及次近邻和更远近邻较大的变化，都可看成是对能带中电子态密度的一种微扰。这种微扰对带尾的电子态作用最强，它们使得带尾态成为定域态并一直延伸到能隙深处，甚至互相交叠起来，如图 2-6 所示。由于带尾结构是能带边缘区域的能态受到无序势场干扰后延伸出来的，所以对于价带带尾，当它被电子占据时是电中性的，未被电子占据时呈正电性而起施主中心作用。对导带带尾，当它未被电子占据时是电中性的，占据一个电子时呈负电性起受主中心作用。

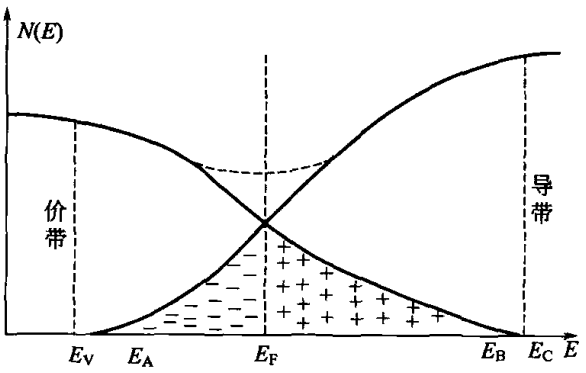


图 2-6　Mott-CFO 能带模型

在图 2-6 中，当两个带尾交叠后，部分价带带尾深入到导带带尾中，而部分导带带尾又深入到价带带尾中，因而使费米能级 E_F 钉扎在交叠的带尾的中央。这时，处于 E_F 下面的导带带尾是被电子占据着，带有负电荷；而位于 E_F 上面的价带带尾则是空着的，带有正电荷。这一过程类似于晶态半导体中施主能级上的电子填充到空着的受主能级上的补偿作用，只是在非晶半导体中施主带在下面而受主带在上面而已。这些正负电荷在非晶态半导体中造成陷阱，起复合中心作用。

按照 Mott 等人的观点，在能带中存在有迁移率边（E_C 和 E_V），它把扩展态和定域态区分开来。这意味着在扩展态中（$E>E_C$ 或 $E<E_V$ 区域），电子和空穴仍然像晶态半导体中导带和价带中的自由载流子那样有一定的迁移率值 $\mu(E)$。但是由于长程无序的干扰，使得非晶态半导体中电子和空穴的迁移率比晶态半导体小得多。如对电子的迁移率 μ_n 约为 10^0 ～

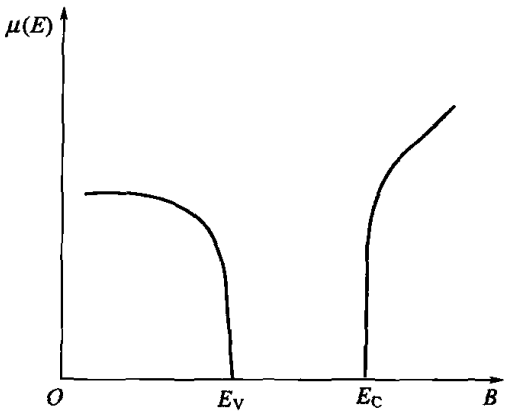


图 2-7 迁移率边缘

$10^1\,cm^2/(s\cdot V)$，对空穴的迁移率 μ_p 约为 $10^{-2}\sim10^{-1}\,cm^2/(s\cdot V)$。在带尾定域态中，电子和空穴是依靠热辅助跃迁式的隧穿运动，在定域化能级之间移动。特别是当 $T=0$ K 时，$\sigma(E_C)\equiv0$，因而有 $\mu(E)\to0$ 的陡变（见图 2-7）。

显然，在 Mott-CFO 模型中，E_C-E_V 不再具有禁带宽度的含义，而称之为迁移率隙或能隙。由于在通常的半导体中，能隙中只存在少量的状态，因此，尤其在低温下费米能级对杂质的浓度和类型是非常敏感的。而在 Mott-CFO 模型中，在整个能隙中都有较高的态密度，其结果是使费米能级 E_F 被钉扎，不随组分或缺陷浓度的变化而变化。由于掺杂而引入的电子浓度变化 Δn，只能使费米能级发生微小的变化：

$$\Delta E_F=\Delta n/N(E_F) \tag{2-11}$$

这样微小的变化不可能使其电导率发生明显的改变，这就意味着在 Mott-CFO 模型中掺杂是失效的。

Mott-CFO 模型是基于单电子近似的，忽略了电子之间的相关作用，然而当电荷发生重新分布时，电子之间的相关作用却是非常重要的。

（2）Mott-Davis 模型

如图 2-8 所示，Mott 和 Davis 认为，在非晶态半导体中，带尾定域态的能量范围较窄（约为十分之几电子伏特），并未深入到能隙中央。但由于非晶态半导体中存在着大量的缺陷，这些缺陷在能隙深处造成缺陷定域带。如果是补偿能级（来自于无规网络中的缺陷、悬挂键、空位等），在能隙中央处引起一未填满的定域能带，这时费米能级 E_F 位于定域能带中，如图 2-8(a)。当不具有补偿能级时，缺陷带将分裂成两个施主带和受主带，而这时费米能级位于两个缺陷能带的中央。

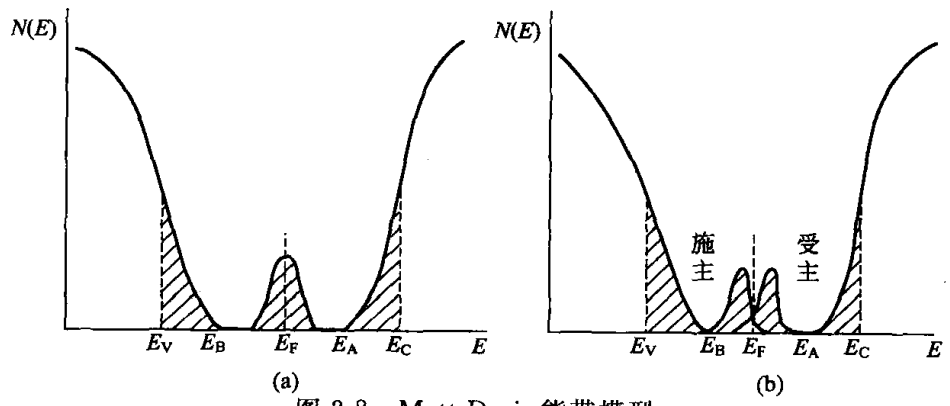


图 2-8 Mott-Davis 能带模型

定域带中电子的传导首先是费米能级附近电子的热辅助跃迁或是越过费米能级的热激活动，所以，E_F 所处的位置以及费米能级附近的态密宽分布 $N(E_F)$对非晶态半导体有重要作用。如果 $N(E_F)$较高，则轻微的掺杂或是升高温度不能引起 E_F 的变化，亦即费米能级处于被钉扎的状态而不易受到人为的控制。只有当$N(E_F)$处于低密度状态时，轻微的掺杂或温度变化能使 E_F 明显移动。

1972 年，W. E. Spear 等[3]最先采用场效应法（FE）研究了a-Si中的隙态密度并得出如图 2-9所示的典型实验曲线。几乎同时发展起来的还有 G. L. Miller 等[4]提出的电容-电压法。进入 20 世纪 80 年代以来，由于 D. V. Lang 等[5]提出的深能级瞬态谱法（DLTS）在晶态半导体深能级的研究中取得了很大的成功，因此，人们开始注意到如何把这一实验方法引用到非晶态

半导体中来，这是一项深受国内外注意的课题。另外，采用空间电荷限制电流法（SCLS）、光声谱法（PAS）以及电子自旋共振法（ESR）也是近几年新发展起来的测量非晶态半导体隙态密度的实验手段。

大量的实验结果指出，不同的实验室制备的非晶态半导体样品，采用不同的实验方法得到的隙态密度是很不一样的。

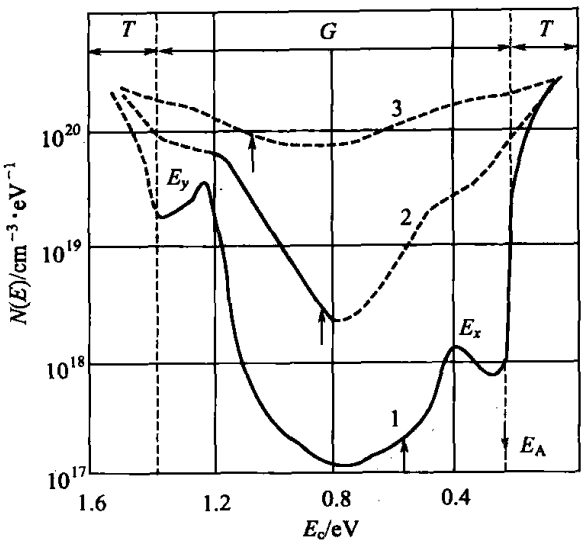


图 2-9　a-Si 缺陷定域态密度与制备条件的依赖关系

1—辉光放电，衬底温度 T_S=520K；

2—辉光放电，T_S=350K；

3—真空蒸发

（3）a-Si：H 合金薄膜能带

对 a-Si 薄膜材料来说，它存在有大量的结构缺陷态，这些缺陷态主要是硅的悬挂键。为了减少 Si 中的悬挂键，就采用辉光放电法（GD-CVD）将 H 原子去饱和非晶硅中的悬挂键，使 a-Si 变成 a-Si：H合金。H 的掺入使 a-Si 的光电特性发生了根本性的变化，使非晶硅成为一种十分重要的光电材料，可用于制作太阳能电池和薄膜晶体管（用于大面积显示器）。由于 a-Si 中有 H，不仅它的光电性能大大改善，而且它的带隙也变宽了（由 a-Si 的 1.5eV 增加到 1.68eV 以上）。从化学键原理来说，Si 是金刚石结构，经 sp^3 杂化后成键，构成正四面体配位，4 个价电子全部参与化学键，既没有空的价电子轨道，也没有孤对电子。对于 1 个 Si 原子被 3 个 Si 原子和 1 个 H 原子以四面体方式包围的情况，其正常的结构成键和所构成的能带如图 2-10 所示，图中 Si—H 成键轨道处于价带内，而 Si—H 成键轨道处于导带底附近。由于 Si—H 键的强度（3.4eV）大于 Si—Si 键的强度（2.4eV），因此，同不掺 H 的 a-Si 情况相比，在 a-Si：H 中引起了较大的成键-抗键分裂。另外，由于 H 的电位负性（2.15）比 Si 的电位负性（1.8）大，因而 H 的 1s 轨道能量比 Si 的 sp^3 轨道能量要低，这意味着 H 原子的存在不会引起 a-Si：H 价带顶附近某些状态能量变低，从而使 a-Si：H 的带隙随 H 含量的增加而变宽，这同实验结果相一致。实验结果和理论计算还表明，Si-H 的成键轨道十分接近 a-Si：H 合金的导带底。

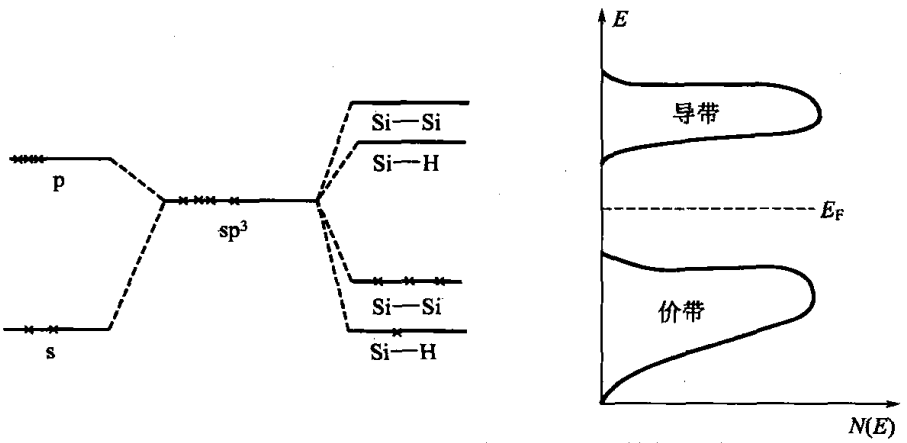


图 2-10　a-Si：H 中的成键状态和能带结构示意图

（4）硅中 H 的作用和亚稳缺陷态

大量实验结果表明，非晶硅的光电特性是同 a-Si：H 中 H 的存在有密切关系。H 原子饱和了非晶硅中的悬挂键，使它的缺陷密度大大下降，因而非晶硅成为一种十分重要的光电材料。然而 H 的存在也带来了不利的影响。由于 H 在 a-Si 中不只是以 Si—H 键方式存在，还有

饱和的 Si 悬挂键，并存在 $(SiHHSi)_n$、分子氢（H_2）及双原子氢（H_2^*）等键合方式(见图 2-11)。而不同的氢键合方式又具有不同的结合能（E）(见图 2-12)，因而它们在 Si 中起着不同的作用。在受到光照后它们会发生不同的作用，如 H 扩散、H 溢出，产生新的复合中心和陷阱中心，这样改变了光照前 Si 中 H 的键合方式、H 的分布状态和 H 的含量，从而使 a-Si：H 的光电特性变差，这就是大家熟悉的光诱导效应，或称为 S-W 效应[6]。目前对光诱导效应研究的人很多（我国学者也提出了自己的看法），提出了不少解释模型，在此不进行一一介绍。

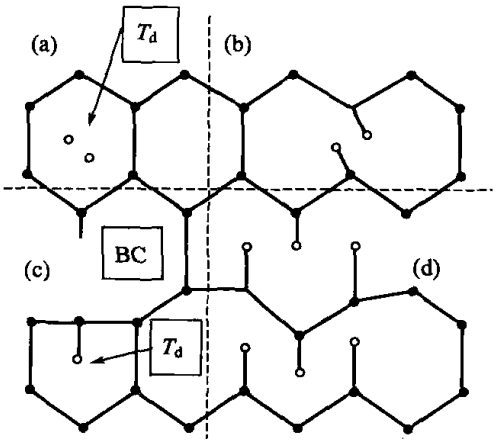


图 2-11 H 的成键方式

(a) H_2 分子；(b) SiHHSi；(c) 双 H 原子 H_{BC} 和 H_{Td} 复合体 H_2^*；(d) 几个 H_2^* 束缚在一起

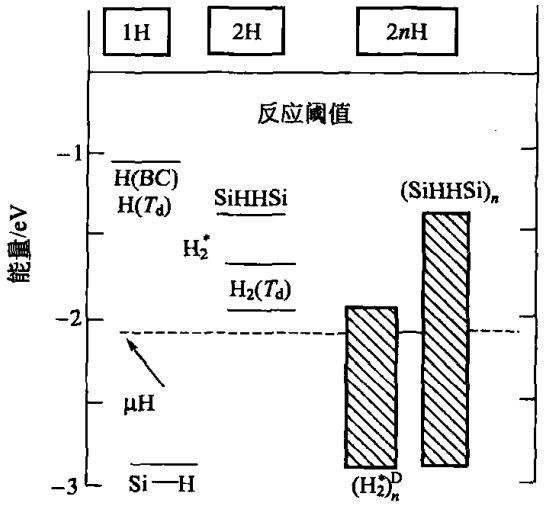


图 2-12 各种状态下的 H 原子能量

(μ_H 为 H 化学势的计算值)

2.2.4 非晶态半导体薄膜材料的电学特性

非晶态半导体的电学特性包括直流电导率、温差电动势率（热电功率）和霍尔效应。但由于非晶半导体中电子有定域化跳跃过程，因而它的霍尔效应变得十分复杂，也由于非晶半导体电阻率很高，霍尔效应不易测量，故许多非晶半导体材料的霍尔效应均未进行测量。

2.2.4.1 直流电导率

众所周知，晶态半导体中的输运过程主要依靠导带中的电子和价带中的空穴来进行。即使高掺杂的情况，也只有在极低温度下才出现所谓杂质带的传导问题。然而，对于非晶态半导体，由于无序性的存在，其能带结构除了存在类似于导带和价带的扩展态外，还存在带尾定域态以及带隙中的缺陷定域态。在这样的态密度分布下，电子不但可以处在导带和价带，而且分布在带尾以及带隙的定域态中，这些状态中的电子都可能对输运过程有贡献。但是，根据载流子的统计分布理论，处于不同能态中的电子，在输运过程中的作用以及起作用的温度范围是不同的。

对于强无序体系中定域态的电子波函数 $\varphi(r)\propto\exp(-ar)$ 被定域在一定的空间范围内，彼此没有交叠。因此，定域态中的电子不存在像晶体中的自由电子那样的扩散运动，电子只能通过隧穿过程由一个定域态中心转移到另一个定域态中心，或依靠热激发（发生声子互作用）跳跃到导带中去。

对非晶态半导体来说，直流电导由以下四部分组成。

(1) 费米能级附近的空域态跳跃传导

它又可分为近程跳跃传导和变程跳跃传导。

在非晶态半导体的能带结构中，设费米能级 E_F 处于带隙中央，因为带隙中各能量状态都是定域化的，这些定域态中的传导只有靠 E_F 能级附近电子的热辅助跃迁进行，如图 2-13 所

示。在 E_F 下面 A 态中的一个电子跳跃到空态 B 中去，单位时间内发生这种跳跃的概率（即跳跃频率）应正比于下列因素。

① 玻耳兹曼因子 $\exp(-W/k_BT)$，W 为 A、B 两态间的能量差。

② 电子在 A 态的热振动频率 ν_{ph}，即每秒钟该电子试图跳跃的次数（等于辅助声子的振动频率）。

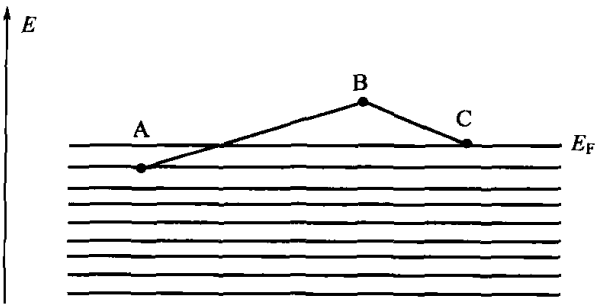


图 2-13　费米能级附近电子的跳跃传导示意图

③ A、B 两定域电子波函数的重叠参数。设 R 为两态间距离，α_a 为 A 态电子波函数的衰减因子，α_b 为 B 态电子波函数的衰减因子，并且认为 $\alpha_a=\alpha_b=\alpha$，则 A、B 两定域态电子波函数的重叠参数可以写成：$\exp(-2\alpha R)$。

根据上述分析，跳跃频率 P 可表示为：

$$P=\nu_{ph}\exp(-2\alpha R)\exp\left(-\frac{W}{k_BT}\right) \tag{2-12}$$

① 近程跳跃传导　如果定域化很强（$\alpha R\gg1$），则电子波函数被限制在很窄的范围内，$\exp(-2\alpha R)$因子随距离增加而很快地衰减，跳跃只能在最近邻的状态之间发生，这被称为是近程跳跃。

显然，当受到外电场 E 作用后，沿正反电场方向，式(2-12) 所表示的电子跳跃频率产生了差别，可很容易地得到在电场作用方向上净的跳跃频率为：

$$P_{正}-P_{反}=2\nu_{ph}\exp\left(-2\alpha R-\frac{W}{k_BT}\right)\mathrm{sh}\left(\frac{eRE}{k_BT}\right) \tag{2-13}$$

其中 eRE 是外电场引起的附加能量项。式(2-13) 表明电子的跳跃频率被外加电场 E 所调制。由于我们研究的是 E_F 附近定域态中电子的跳跃行为，因此，如同在金属中的电导一样，只有在 E_F 附近 k_BT 能量范围内的电子，具有足够的跳跃频率而对电导有贡献。对电导有贡献的电子浓度可表示为：

$$n=N(E_F)k_BT \tag{2-14}$$

其中 $N(E_F)$是 E_F 附近的状态密度。根据通常电流密度的定义，定域态中跳跃传导引起的电流密度是：

$$\begin{aligned}j&=neV=N(E_F)k_BTeR(P_{正}-P_{反})\\&=2eRk_BTN(E_F)\nu_{ph}\exp\left[-2\alpha R-\frac{\omega}{k_BT}\right]\mathrm{sh}\left(\frac{eRE}{k_BT}\right)\end{aligned} \tag{2-15}$$

对于弱电场情况，$eRE\ll k_BT$，则跳跃传导的电导率可以近似表示为：

$$\sigma=j/E=2e^2R^2N(E_F)\nu_{ph}\exp\left[-2\alpha R-\frac{W}{k_BT}\right] \tag{2-16}$$

对应于该过程的迁移率为：

$$\mu=\frac{\sigma}{eN(E_F)k_BT}=\frac{2eR^2}{k_BT}\nu_{ph}\exp\left[-2\alpha R-\frac{W}{k_BT}\right] \tag{2-17}$$

由式(2-17) 可见，在跳跃传导过程中，迁移率的内容起了本质的变化。在迁移过程中呈现出热激活能，故又称为热辅助跳跃传导，能量 W 称为跳跃激活能。

通常把式(2-16) 和式(2-17) 写成：

$$\sigma_{hop}=\sigma_2\exp(-W_2/k_BT) \tag{2-18}$$

$$\mu_{hop}=\mu_0\exp(-W_2/k_BT) \tag{2-19}$$

对于强定域化状态，电子的运动被限制在最近邻位置上，这时跳跃激活能 W 可近似表示成：

$$W\sim\frac{1}{R_0^3N(E_F)}\text{●} \tag{2-20}$$

R_0 是最近邻之间的平均距离，这样的 W 值大约有定域能带宽度大小，这说明在定域带中，电子依靠热辅助可以跳跃到任何一个能态中去。

② 变程跳跃传导　当温度足够低时（10K），声子的数量和能量都是非常小的。这时，如果 $\alpha R\leqslant 1$（弱定域化），将出现跳跃的距离 R 随温度 T 降低而增加的现象。N. F. Mott 认为，这是由于在极低温度下，发生近程跳跃的概率减弱，但 $\alpha R\leqslant 1$ 使得电子可能出现在相距较远而能量相差又较小的定域态中。这就是 Mott 的变程跳跃导电过程。经分析可得到变程跳跃的最可几概率是：

$$\begin{aligned}P&=\nu_{ph}\exp\left\{-2\alpha\left[\frac{9}{8\pi\alpha N(E_F)k_BT}\right]^{1/4}\right\}\\&=\nu_{ph}\exp(-B/T^{1/4})\end{aligned} \tag{2-21}$$

其中：

$$B=B_0\left(\frac{\alpha^3}{k_BN(E_F)}\right)^{1/4};B_0=2\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/4}=1.66$$

再将式(2-21) 代入电导率表达式(2-16)，很容易得到：

$$\sigma=\sigma_3\exp(-B/T^{1/4}) \tag{2-22}$$

上式反映了在低温下的变程跳跃导电的特点，通常叫做 mott 的四分之一定律。

许多人在对非晶态半导体的电导率进行了研究后指出，只有具有四面体结构的非晶态半导体（如 a-Si、a-Ge等）在低温下才呈现出四分之一规律的传导特性，而对通常的硫系玻璃半导体没有观察到这种变程跳跃传导。这是因为对于具有四面体结构的 a-Si 和a-Ge，其电子有效相关能为正值（$U>0$），能带如图 2-14（a）所示。两个缺陷态能级 E_x（双电子占据）和 E_y（单电子占据）有一定程度的交叠，所以 $N(E_F)\neq 0$，在低温下呈现变程跳跃传导特性。对于通常的硫系玻璃半导体，具有负的电子有效相关能（$U<0$）。其能带结构如图 2-14（b）所示。

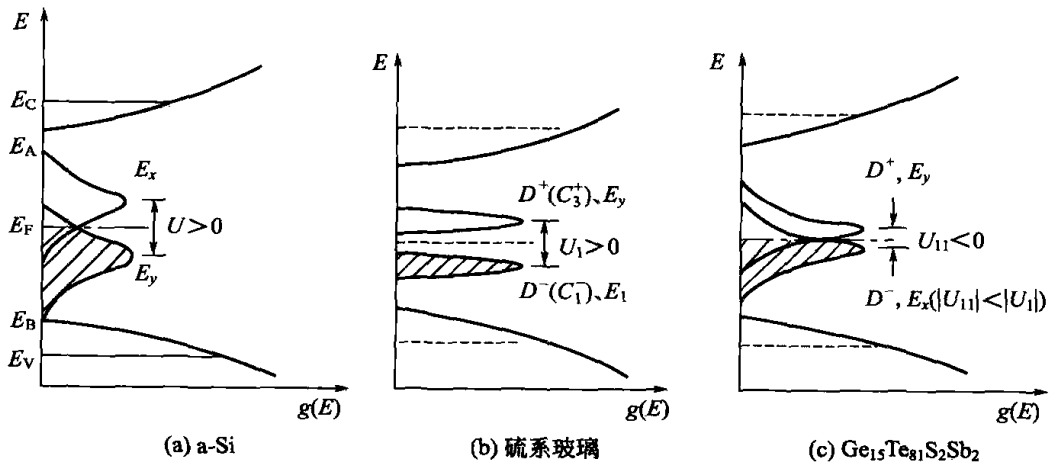


图 2-14　非晶态半导体的能带示意图

● 本文中 $W\sim$ 表示 W 与后面的关系式呈线性关系，这是参照国际上的表示方法，以下类推。

这时不仅 E_x 能级处在 E_y 能级之下，而且两带不互相交叠，费米能级处于两带中央，所以 $N(E_F)=0$。这就使硫系非晶态半导体中不出现变程跳跃传导过程。陈光华等[7]根据这种思想，对用硫系元素和硅系元素形成的非晶态合金材料（如非晶态 $Ge_{15}Te_{81}S_2Sb_2$）的低温电导特性进行了解释，认为这些材料的能带如图 2-14(c)所示。由于 $N(E_F)\neq 0$，故在 130～240K 之间，呈现 $\lg\sigma$ 与 $T^{1/4}$ 的关系。

(2) 带尾定域态中的跳跃传导

由于带尾定域态是弱定域化的（$\alpha R\ll 1$），对它的讨论可采用跳跃传导模型。按上面的讨论，这时的电导率可直接写成：

$$\sigma_{带尾}=en(E)\mu(E)\exp\left(-\frac{E_A-E_F}{k_BT}\right) \tag{2-23}$$

式中，$n(E)$ 为带尾中传导电子数。

$$n(E)=\int_0^{k_BT}N(E)\mathrm{d}E\approx N(E_A)k_BT \tag{2-24}$$

由于带尾态尚不是强局域化的，当 αR 值不很大时，可认为 $e^{-2\alpha R}$ 近似为 1，因此带尾中的迁移率表达式简化为：

$$\mu=\frac{2eR^2}{k_BT}\nu_{ph}\exp\left(-\frac{W}{k_BT}\right) \tag{2-25}$$

将式(2-24)、式(2-25)代入式(2-23)中，得到带尾中传导的电导率为：

$$\sigma_{带尾}=\sigma_1\exp[-(E_A-E_F+W_1)/k_BT] \tag{2-26}$$

式(2-25) 中的跳跃激活能 W_1 仍可表示成：

$$W_1=\left[\frac{4}{3}\pi R^3N\ (E)\right]^{-1} \tag{2-27}$$

若取 $N(E)$ 约为 $10^{21}\,\mathrm{cm^{-3}\cdot eV^{-1}}$，$R$ 约为 3 nm，当 $T=300$K 时可估计得到 $W_1\approx 0.05$ eV。实验测得的 W 值为 0.07～0.08 eV。

如果取 ν_{ph} 约为 $10^{13}\,\mathrm{s^{-1}}$，由式(2-25) 还可估计出带尾定域态中电子的迁移率 μ 约为 $10^{-2}\mathrm{cm^2/(s\cdot V)}$。这个值要比扩展态中的迁移率低 2～3 个数量级。所以说带尾定域态和扩展态对应是截然不同的两种传导过程。

(3) 扩展态中的传导

当温度升高后，电子将被激发到迁移率边 E_C 能量以上，状态中发生扩展态的传导。由于迁移率在 E_C 处发生陡变，所以当传导电子越过 E_C 时，传导机制也陡然发生变化。

在扩展态中，电子的迁移率为：

$$\mu=\frac{eD}{k_BT} \tag{2-28}$$

而 $D=\frac{1}{6}\nu a^2$。

式中，ν 为传导电子的振动频率（约为 h/ma^2）；a 是平均原子间距。在 $T=300$K 时有：

$$\mu\sim\frac{1}{6}\left(\frac{e}{k_BT}\right)\frac{h}{m}\sim 6\mathrm{cm^2/(s\cdot V)}$$

另一方面，由最小金属电导率的定义：

$$\sigma_{min}=N(E_C)k_BTe\mu\approx 0.026e^2/ha \tag{2-29}$$

所以：

$$\mu=\sigma_{min}/eN(E_C)k_BT \tag{2-30}$$

对于多数无序材料，σ_{min} 在 $100\sim 600\Omega^{-1}/\mathrm{cm^{-1}}$ 之间。如果取 $\sigma_{min}=150\Omega^{-1}/\mathrm{cm^{-1}}$、$T=300$K、$N(E_C)\approx 2\times 10^{21}\,\mathrm{cm^{-3}\cdot eV^{-1}}$、$a=0.4$nm，由式(2-18) 得 μ 约为 $20\mathrm{cm^2/(s\cdot V)}$。与带尾态中电子的迁移率相比高出 10^3 倍。

电子进入扩展态后，电导率可取下面的形式：

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right)$$
$$= \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) \tag{2-31}$$

（4）总直流电导率表示式

按以上讨论，在不同的温度范围起主要作用的是导电机制的不同。电导率的综合表示式是：

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) + \sigma_1 \exp\left(-\frac{E_A - E_F + W_1}{k_B T}\right)$$
$$+ \sigma_2 \exp\left(-\frac{W_2}{k_B T}\right) + \sigma_3 \exp(-B/T^{1/4}) \tag{2-32}$$

图 2-15 画出了非晶态半导体导电过程中可能的 $\lg\sigma$ 与 $1/T$ 的关系曲线。a、b、c 三段分别对应扩展态电导率、带尾定域态电导率和带隙中缺陷定域态电导率三种不同的导电机构，即在不同的温度区间往往表现出以某种导电机构为主。极低温度的 d 段反映了带隙定域态的变程跳跃导电的情况。

图 2-16 给出了辉光放电沉积的 a-Si：H 的电导率与温度的关系的实验曲线[8]，从该图中可以看出各个电导率随温度的变化区域。当温度高于 240K 时，主要导电机构转向扩展态导电。

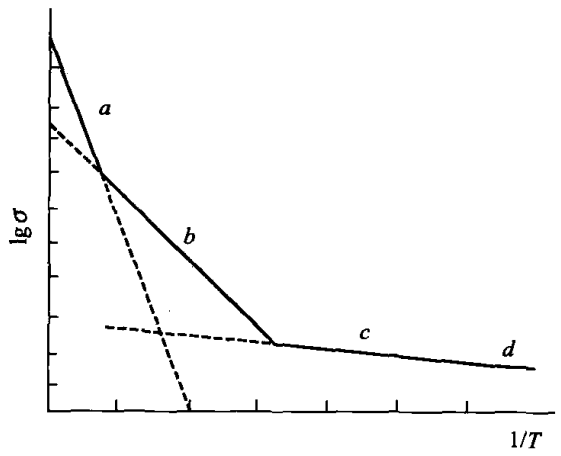


图 2-15 非晶态半导体电导率 $\lg\sigma$ 与温度 $1/T$ 的关系

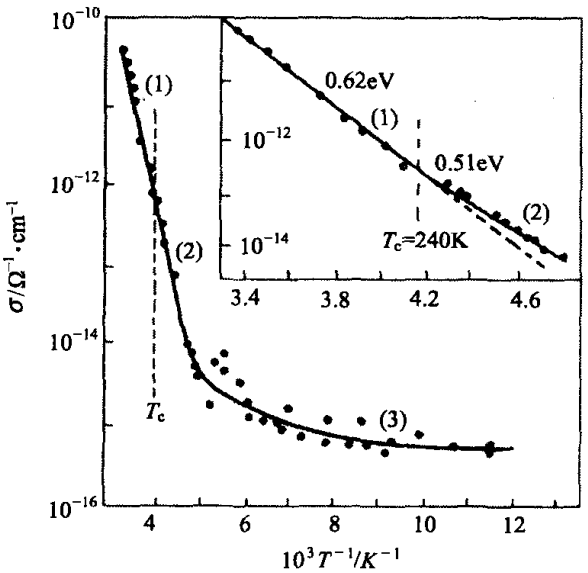


图 2-16 a-Si：H 的电导率与温度的关系的实验曲线

上述各种导电机构不一定在一种材料中同时表现出来。在室温附近究竟是哪种导电机构在起作用，这取决于不同导电机构中各参量之间的关系。

2.2.4.2 温差电动势率

对非晶态半导体温差电动势率的测量分析比对晶态半导体有更大的意义。这不仅在确定非晶态半导体输运机制和缺陷理论方面是很有用的，而且，当霍尔效应失去了它的正常作用的时候，温差电动势率的测量也是确定非晶态半导体导电类型的一种简单而可靠的方法。

所谓温差电现象就是指当样品两端有温度差时，样品内部将形成电场。若把两端相接，形成闭合线路，则在线路中将有电流通过。产生电流的电动势称为温差电动势，单位温度差所引

起的电动势就称为温差电动势率。

对于非晶态半导体，H. Fritzsche[9]曾给出温差电动势率 S 的一般表示式为：

$$S=-\frac{k_B}{e}\int\frac{E-E_F}{k_BT}\frac{\sigma(E)}{\sigma}dE \tag{2-33}$$

和直流电导率一样，非晶态半导体的温差电动势率也具有几种不同的传导机制。下面将分别进行讨论。

(1) 扩展态中的传导

在扩展态传导中，若只考虑一种载流子的作用，对式(2-33) 积分给出：

$$S=-\frac{k_B}{e}\left(\frac{E_C-E_F}{k_BT}+A_0\right) \tag{2-34}$$

而

$$A_0=\int_0^\infty\frac{E-E_C}{k_BT}\sigma(E)dE\Big/\int_0^\infty\sigma(E)dE。$$

若假定扩展态中态密度是恒定的，且在迁移率边 E_C 附近的迁移率与能量无关，则根据式(2-34)，可取 $A_C\approx1$；当扩展态中态密度分布 $N(E)$及迁移率 $\mu(E)$随 E 是线性变化时，可取 $A_C\approx3$。A_C 的准确值是通过实验分析给出的。

比较式(2-34) 与扩展态电导率的表示式(2-31) 会发现，$\frac{Se}{k_B}$与 $1/T$ 曲线的斜率与 $\lg\sigma$ 与 $1/T$曲线的斜率都是$(E_C-E_F)/k_B$，但实验结果指出，由 $\lg\sigma$ 与 $1/T$ 曲线给出的斜率大于由$\frac{Se}{k_B}$与 $1/T$ 曲线给出的斜率，如图 2-17 和图 2-18 所示。造成两曲线斜率不同的原因有各种解释，早期认为是由于电导率 $\sigma(E)$或迁移率 $\mu(E)$ 的表示式中还含有热激活项 $\exp\left(\frac{W}{k_BT}\right)$，$W$ 为热辅助跳跃激活能。因此，通过对电导率和温差电动势率的测量，就可求得跳跃激活能。对 As_2Te_3 材料得出的实验结果列在表 2-3 中。

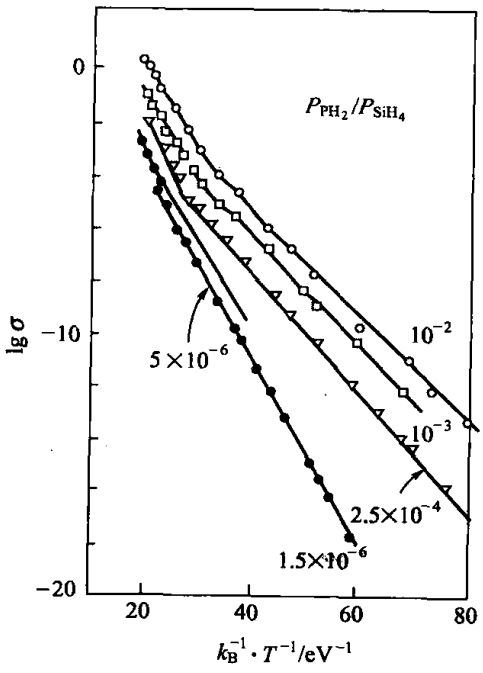


图 2-17　掺磷 a-Si：H 薄膜电导率与温度的关系曲线

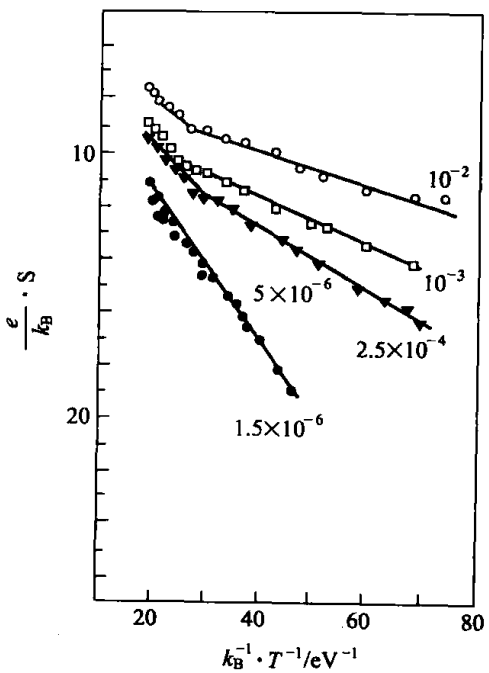


图 2-18　掺磷 a-Si：H 薄膜温差电动势率与温度的关系曲线

表 2-3 As_2Te_3 材料电导激活能与温差电动势率激活能的比较

作　者	E_σ/eV	E_S/eV	W/eV	S(300K)/(μV/K)
VanderPlas	0.48	0.34	0.14	1200
Moustakas	0.44	0.30	0.14	1100
Rockstad	0.43	0.29	0.14	1200
Seager①	0.46	0.29	0.17	1200

① 块状样品。

如果忽略费米能级 E_F 的温度漂移，由公式(2-31) 及式(2-34) 可以给出电导率与温差电动势率之间的关系式：

$$\ln\sigma(T)-\frac{e}{k_B}S(T)=\ln\sigma_0(T)+A_c(T) \tag{2-35}$$

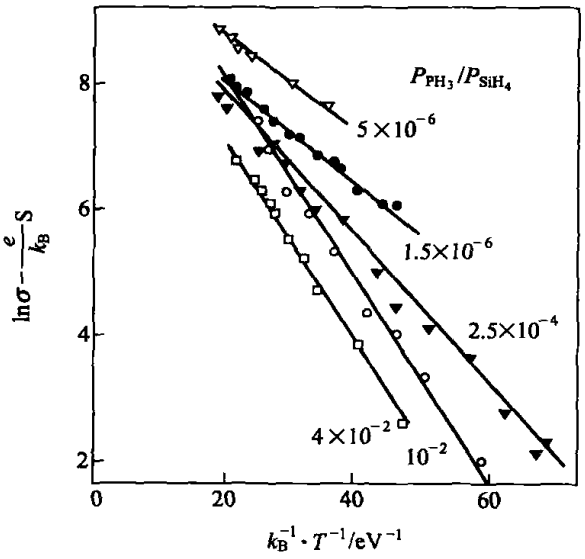


图 2-19 掺磷 a-Si：H-薄膜 $\ln\sigma-\frac{e}{k_B}S$ 与温度的关系曲线

可见，$\ln\sigma(T)-\frac{e}{k_B}S(T)$同传导激活能 $E(T)$ 及费米能级$E_F(T)$的变化无关，仅通过 $\sigma_0(T)$和 $A(T)$与参量 $\mu(E,T)$及$N(E)$发生联系。W. Beyer 对掺有磷的不同含量的 a-Si：H 薄膜测量了$\sigma(T)$和 $S(T)$曲线（见图 2-17 和图 2-18）。对于每一种掺杂样品，$\ln\sigma-\frac{e}{k_B}S$曲线在整个测量温度范围内皆为一直线关系，如图 2-19 所示，其斜率正好反映着激活能迁移率。

当有两种载流子传导机制同时起作用时，温差电动势率表示式具有与晶态半导体相同的形式，即：

$$S=(S_n\sigma_n+S_p\sigma_p)/(\sigma_n\sigma_p) \tag{2-36}$$

(2) 带尾定域态中的传导

对于由带尾定域态中载流子传导所引起的温差电动势率，其表示为：

$$S=-\frac{k_B}{e}\left[\frac{E_A-E_F}{k_BT}+A\right] \tag{2-37}$$

在定域态传导中，一般情况下 A 值是很小的，可近似取为零。

在实验上所观察到的现象常常主要是扩展态传导和带尾态传导两种机制。当这两种机制同时起作用时，对实验结果的分析应该依赖于下式，即：

$$S=(\sigma_CS_C+\sigma_AS_A)/(\sigma_C+\sigma_A) \tag{2-38}$$

式中，下标 C 表示扩展态；下标 A 代表带尾态。

图 2-20 对比了 $\lg\sigma$ 与 $1/T$、$\frac{eS}{k_B}$与 $1/T$ 的关系。可以看出，在相同的温度附近发生了斜率的变化。在高温区，对应于扩展态导电，无论是电导率还是温差电动势率，它们的曲线的斜率是相同的，都是$(E_C-E_F)/k_B$，见式(2-31) 和式(2-34)。而在较低温区，相应于带尾态导电，根据式(2-26)，$\lg\sigma$ 与 $1/T$ 的斜率为$(E_A-E_F+W_1)/k_B$，而由式(2-37)，$\frac{eS}{k_n}$与 $1/T$ 的斜率为$(E_A-E_F)/k_B$，两者之差即为W_1/k_B。由上面分析可得，如果同时测得 $\lg\sigma$ 与 $1/T$ 和 S 与 $1/T$ 的曲线，则根据实验结果可以确定带尾宽度 (E_C-E_A)、费米能级位置 (E_A-E_F)、带尾定域态的跳跃激活能 W_1。

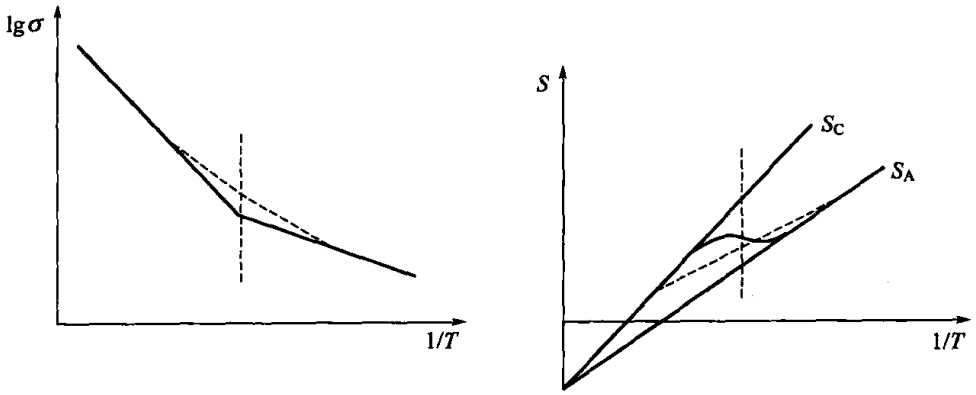


图 2-20　在扩展态传导转变到带尾态传导的温度范围 $\lg\sigma$ 和 S 与 $1/T$ 的关系曲线

D. I. Jones 等[10]研究了辉光放电法制备的 a-Ge 薄膜的温差电动势率。图 2-21 是温差电动势率与温度的关系曲线，所得的实验数据列在表 2-4 中。可见，在所测量的温度范围发生了传导机制的转变，由带尾态传导变成扩展态传导。配合电导率的测量得出的 a-Ge 薄膜的带尾宽度、费米能级位置和带尾定域态的跳跃激活能等数据列在表 2-4 中。

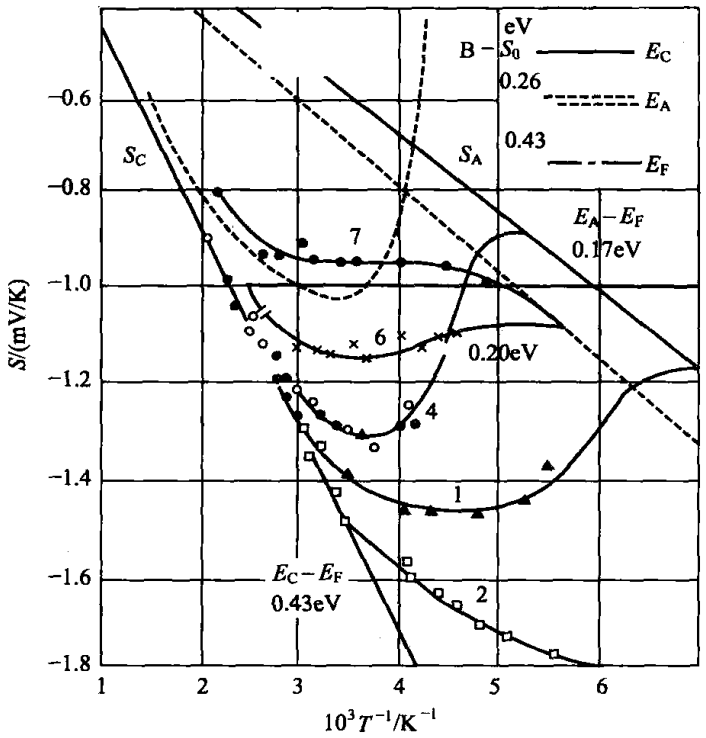


图 2-21　a-Ge 薄膜的温差电动势率与温度的关系曲线（数字为样品编号）

表 2-4　图 2-21 各样品的实验数据

样品号	衬底温度 T_s/K	$E_S(T>300K)$/eV	$E_\sigma(T>300K)$/eV	E_A-E_F+W /eV	E_A-E_F /eV	E_C-E_A /eV	W /eV
1	500	0.41	0.43	0.28	0.18	0.23	0.10
2	500	0.43	0.43	0.27	0.16	0.27	0.11
3	500	0.41	0.41	0.26	0.17	0.24	0.09
4	500	0.43	0.45	0.29	0.17	0.26	0.12
5	500	0.40	0.44	0.28	0.18	0.26	0.10
6	400		0.43	0.25	0.20	0.23	0.05
7	300		0.42	0.26	0.21	0.21	0.05

(3) 费米能级附近的定域态传导

在低温下，电子在费米能级 E_F 附近的能态之间的隧道穿透可以产生电荷输运。M. Cutler 和 N. F. Mott 认为[11]，因为费米能级是处于态密度有限的区域，以这种方式传导的温差电动势率应该用与金属传导相同的方程来描述，即：

$$S=\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e}\left[\frac{d\ln\sigma(E)}{dE}\right]_{E_F} \tag{2-39}$$

这样的温差电动势率是非常小的。温差电动势率的正负决定于起传导作用的载流子是处于 E_F 的上边还是下边。还有一些作者计算了变程跳跃范围内的温差电动势率，但得出的结论很不一致。

2.2.5 非晶态半导体的光学性质

由于光学性质是非晶态半导体的基本性质之一，所以，下面就非晶态半导体的光吸收特点，影响光学带隙的诸因素、光学常数几方面的内容给予介绍。

(1) 吸收光谱

当光进入固体时，与固体发生相互作用，在相互作用过程中交换能量。用 I 表示光强度，即通过垂直于光传播方向上单位横截面的总光能量。进入固体的光被固体吸收，光强度的衰减遵守 Bouguer-Lambert 定律：

$$I=I_0(1-R)\exp^{-\alpha x} \tag{2-40}$$

式中，x 是从固体边界沿光线到所研究点的距离；I_0 为入射光强度；α 是吸收系数，当 $x=1/\alpha$ 时，光强度衰减到入射光强度的 1/e。吸收系数对频率的依赖关系 $\alpha(\omega)$ 或对波长的依赖关系 $\alpha(\lambda)$ 称为固体的吸收光谱。固体中的电子由于吸收光子由价带跃迁到导带产生了电子-空穴对，这个过程称为本征吸收。它是晶态半导体材料最重要的吸收过程，又叫做基本吸收。许多非晶态半导体也有类似的吸收过程，也称为本征吸收。大多数非晶态半导体材料的本征吸收谱如图 2-22 所示。J. Tauc[12]将此吸收谱分为 A、B、C 三个区域。A 区为高吸收区 ($\alpha>10^4\,cm^{-1}$)，且 α 与光子能量 $h\omega$ 的关系可用下式表示：

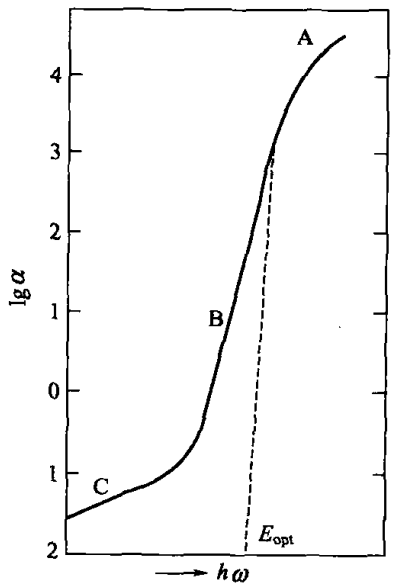


图 2-22 非晶态半导体材料的吸收谱

$$\alpha h\omega\sim(h\omega-E_{opt})^r \tag{2-41}$$

其中 r 是 1 的数量级。E_{opt} 是光学带隙。B 区为指数吸收区，此区的典型特征是 α 与 $h\omega$ 的关系呈指数形式：

$$\alpha(\omega)\sim\exp\left(\frac{h\omega}{\Delta}\right) \tag{2-42}$$

Δ 值表征了这个吸收边的斜率。对于大多数材料，Δ 值同温度关系不密切，其大小为 0.05～0.2eV。但是，Δ 值却同材料中原子的平均配位数有关。平均配位数愈大，Δ 值也愈大。这种指数吸收现象首先是由 F. Urbach[13]于 1953 年在 CaS 碱卤化物及三角碱中观察到的，故又称为 Urbach 吸收边。在 B 区，α 值在 $1\sim10^4\,cm^{-1}$ 范围变化，这可能与价带扩展态到导带带尾定域态之间的跃迁有关。C 区为弱吸收区，实验发现它的强度和形状与材料的成分、材料的制备方法与工艺、隙态密度以及热历史有关。C 区直接来源于缺陷态的跃迁。C 区以及 B 区的吸收是特别复杂的，这使得对许多材料吸收边的起因不能做出唯一的解释。

(2) 吸收边和光学带隙

在本征吸收过程中，光子能量必须满足下列条件：

$$h\omega\geqslant E_g \tag{2-43}$$

E_g 为禁带宽度。这就是说，对应着本征吸收，在低频方面必然存在一个吸收边界 ω_0，这个边界称为本征吸收边，也叫长波限。显然，可以通过本征吸收边的测量和分析得到禁带宽度 E_g。对于晶态半导体来说，本征吸收严格遵从选择定则。如果电子初始状态的波矢量为 $\boldsymbol{k}$，欲跃迁到波矢量为 $\boldsymbol{k}'$的状态时，$\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$必须满足动量守恒定则：

$$h\boldsymbol{k}'-h\boldsymbol{k}=h\boldsymbol{q} \tag{2-44}$$

$h\boldsymbol{q}$ 为光子的动量。由于通常所吸收的光子的动量是很小的，可以近似看成零，则有 $\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}$，这时的跃迁称为竖直跃迁。然而，某些晶态半导体材料导带和价带的极值不是同时位于 $\boldsymbol{k}=0$ 处，如 c-Si 的价带顶位于 $\boldsymbol{k}=0$ 处，而导带底却在 [100] 轴上，如图 2-23 所示。

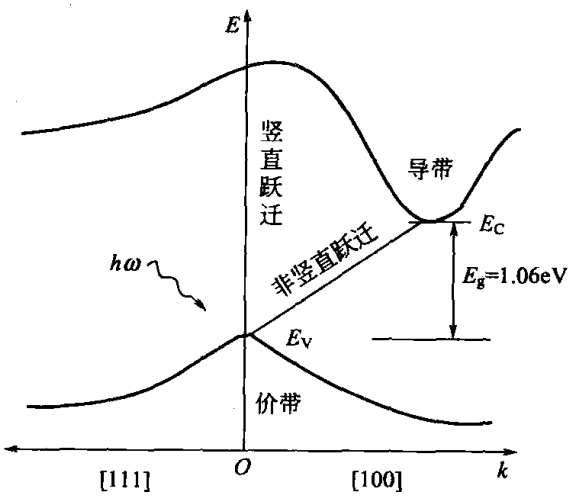


图 2-23　c-Si 的光跃迁示意图

这时价带顶的电子跃迁到导带底，在吸收光子能量的同时必须吸收或发射一个声子。光子将引起能量的变化，而声子则引起动量的变化，这个跃迁过程称为非竖直跃迁，它是一个二级过程，因此也是一个更微弱的过程，这一点可以从本征吸收系数随频率的变化关系中得到证实。

对于非晶态半导体，也有类似的本征吸收。但由于非晶态半导体不具有长程的周期性，简约波矢量 $\boldsymbol{k}$ 不再是很好的量子数，跃迁过程也不再受动量守恒定律的限制，也没有“竖直跃迁”和“非竖直跃迁”之分。由于在非晶半导体中存在着定域化的电子波函数，当电子在不同的定域态之间跃迁时，跃迁概率依赖于初态和末态波函数的交叠。如果忽略相互作用，仅仅考虑一个定域态和另一个扩展态之间的跃迁，或者两者都是弱定域的以致于波函数的交叠足够大，这时的吸收系数为：

$$\alpha=\frac{2\pi^2e^2}{m^2cn\omega}P^2\int V(E)N_V(E)N_C(E+h\omega)\mathrm{d}E \tag{2-45}$$

式中，n 是折射率；$N_V(E)$、$N_C(E)$ 分别是初态和末态态密度；$V(E)$是能量为 E 的定域态波函数的定域范围（体积）；P 是光学矩阵元，假设它是常数。如果定域态的波函数能由与晶态对应的相同带的扩展态波数的线性组合构成，则 P 就可取晶态的值（$\approx\frac{h}{a}$，a 为晶格常数）。如果初态和末态是弱定域的，则可认为跃迁是发生在接近于布洛赫函数之间，但是，在这种情况下，波矢量 $\boldsymbol{k}$ 是不守恒的，$V(E)$等于晶格原胞的体积。

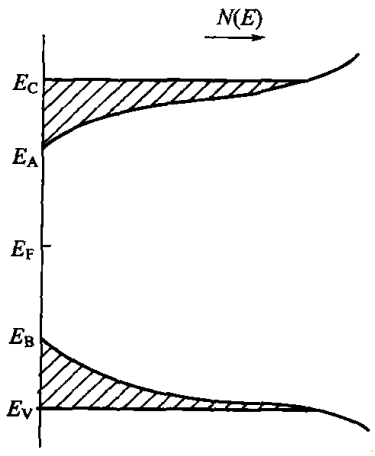


图 2-24　理想非晶态半导体的能带模型

对于理想的非晶态半导体材料，具有如图 2-24 所示的真实带隙。如果导带底和价带顶附近的隙态密度 N_C、N_V 与能量的关系服从简单的幂指数规律：

$$N_C(E)=A_1(E-E_A)^s \tag{2-46}$$

$$N_V(E)=A_2(E_B-E)^p \tag{2-47}$$

A_1 和 A_2 为常数，且引入一符号 y：

$$y=(E_A-h\omega-E)/(E_A-h\omega-E_B) \tag{2-48}$$

则这时的带隙 E_{opt}可表示为：

$$E_{opt}=E_A-E_B \tag{2-49}$$

吸收系数为

$$\alpha(\omega)=B\left[\int_0^1(1-y)^py^s\mathrm{d}y\right]\frac{(h\omega-E_{opt})^{p+s+1}}{h\omega} \tag{2-50}$$

中括号中的量是已知的积分。

如果知道 $N(E)$的具体形式，即可求出吸收系数并得到吸收边。从式(2-50) 可以算出禁带宽度 E_{opt}。然而，$N(E)$的值往往是未知的，因此，通常用实验的方法先得到某材料的本征吸收谱，然后再分析计算得到的禁带宽度 E_{opt}。为了区别于从电导率得到的禁带宽度，所以从光吸收求得的 E_{opt} 又叫光学带隙。

J. Tauc[14] 等人假设在导带和价带带边附近，隙态密度与能量的关系是抛物线形状，即在式(2-46) 和式(2-47) 中，$s=p=1/2$。并假设与光子能量有关的跃迁矩阵元对所有跃迁过程都是相等的，即跃迁矩阵元为常数，则这时 $E_{opt}=E_A-E_B$。

$$\alpha(\omega)h\omega=B(h\omega-E_{opt})^2 \tag{2-51}$$

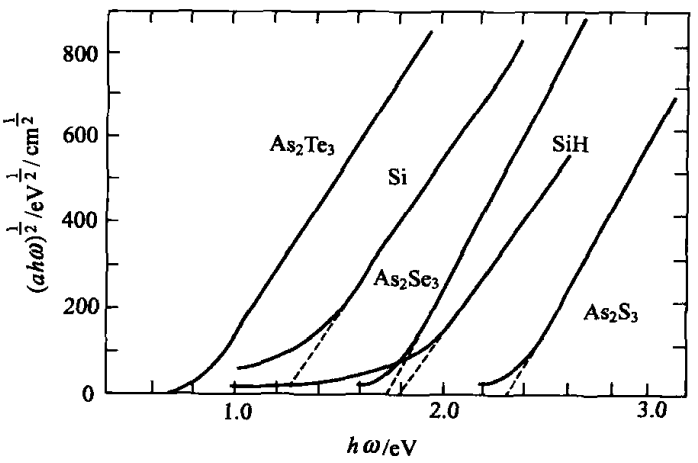


图 2-25 几种非晶态半导体材料 $(\alpha h\omega)^{1/2}$ 与 $h\omega$ 的关系

B 是与材料性质有关的常数，一般在 $10^5\sim10^6$ cm 之间。式(2-51)也称为 Tauc 公式，由该公式计算的 E_{opt} 与许多材料符合得很好，如 a-As_2S_3、a-As_2Se_3、a-As_2Te_3、a-Ge、a-Si 等。$(ah\omega)^{1/2}$ 与 $h\omega$ 的关系曲线基本上是一条直线。把这个直线外推到 $h\omega$ 轴上，其截距就是光学带数 E_{opt}，如图 2-25 所示。对于某一材料，关系曲线的形状和截距的大小随制备方法和工艺条件的不同而不同。

与 J. Tauc 等人的假设不同，N. F. Mott 和 E. A. Davis[15] 假设在导带和价带边附近定域态密度 $N(E)$ 和能量的关系是线性的，即：

$$N(E_C)=N(E_V) \tag{2-52}$$

$$E_C-E_A=E_B-E_V=\Delta E \tag{2-53}$$

并且忽略掉初态和末态均为定域态之间的跃迁，则吸收系数的频率变化关系为：

$$\alpha(\omega)=\left(\frac{4\pi}{n_0c}\right)\sigma_{min}(h\omega-E_{opt})^2/h\omega\Delta E \tag{2-54}$$

其中 n_0 是折射率（忽略了 n_0 随 $h\omega$ 的变化）；σ_{min}是最小金属电导率，E_{opt}可表达为：

$$E_{opt}=E_A-E_V \tag{2-55}$$

或

$$E_{opt}=E_C-E_B \tag{2-56}$$

通过计算得到与式(2-51) 相同的关系式。若取 $\Delta E\approx0.2$eV，$n_0=4$，$\sigma_{min}\approx200\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$，能量用 eV 为单位，则 $B\approx10^5\ cm^{-1}\cdot eV^{-1}$。

对于某些多元材料，如 a-$Ge_{15}Te_{81}Sb_2S_2$、a-$Si_{11}Ge_{11}As_{35}P_3Te_{40}$ 等，E. A. Fagan 和 H. Fritzsche[16] 认为吸收系数遵从下列关系：

$$\alpha(\omega)h\omega=常数(h\omega-E_{opt})^3 \tag{2-57}$$

其中 $E_{opt}=E_A-E_B$。这个关系也忽略了定域态之间的跃迁，并假设所有的跃迁具有相同的跃迁矩阵元。

R. H. Klazes 等[17,18] 发现对不同方法制备的 a-Si：H 薄膜，在计算光学带隙时，用式(2-57) 比式(2-51) 更符合实际。并且，用三次方关系算出的 E_{opt} 值比用二次方算出的 E_{opt} 值小了0.2～0.3 eV。

还有一些例外的情况，如对 a-Se，遵从下列关系：

$$\alpha h\omega=常数(h\omega-E_{opt}) \tag{2-58}$$

R. A. Street 等还建议用光吸收系数为 $10^4\,cm^{-1}$ 时的光子能量作为光学带隙的值，记为 E_{04}。还有人建议把吸收系数为 $10^3\,cm^{-1}$ 时的光子能量定为光学带隙，记为 E_{03}。

总之，对于许多非晶态半导体材料，$\alpha h\omega$ 与 $h\omega$ 的关系似乎可以用简单的幂指数规律来描述，并可由此能够确定光学带隙 E_{opt}。由于 E_{opt} 有不同的定义，所以，对 E_{opt} 意义的解释也是不同的。然而，从实验中确定的 E_{opt} 仍然是一个重要的物理参数，并且作为衡量材料光学性质的一个相对标准。

目前，人们普遍使用式(2-51) 来确定光学带隙。

值得注意的是式(2-51) 中的 B 值也是与材料性质有关的参数。它与导带和价带边尾态的大小 ΔE 成反比：

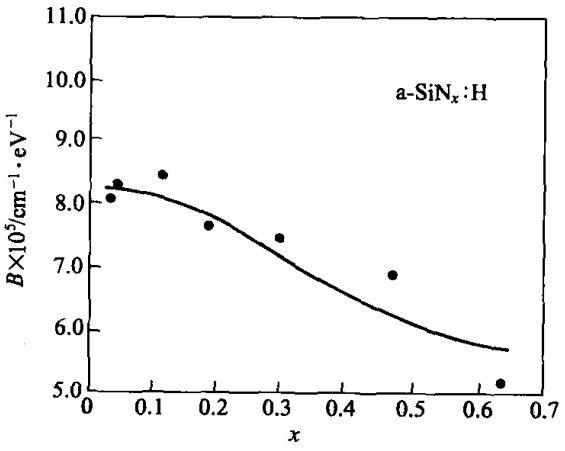
$$B=\frac{4\pi}{C}\times\frac{\sigma_{min}}{n_0\Delta E} \tag{2-59}$$

其值一般在 $10^5\sim10^6\,cm^{-1}\cdot eV^{-1}$。表 2-5 给出几种材料的 B 值。

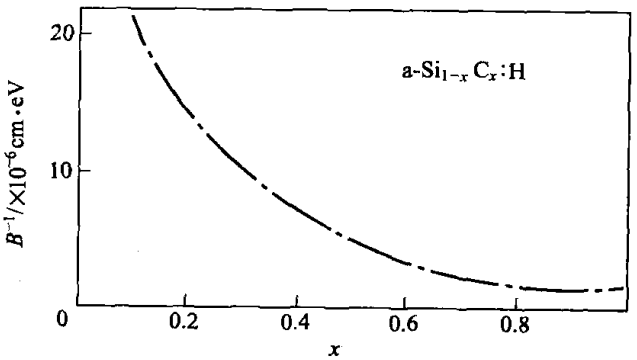
表 2-5　几种典型非晶态半导体材料的 B 值

项目	Si	Si：H	As_2S_3	As_2Se_3	As_2Te_3	
E_{opt}/eV	1.26	1.82	2.32	1.76	0.83	0.82
$B/cm^{-1}\cdot eV^{-1}$	5.3×10^5	4.6×10^5	4×10^5	8.3×10^5	4.7×10^5	5.4×10^5

对于 Si 基合金（如 a-$Si_{1-x}N_x$：H、a-$Si_{1-x}C_x$：H）薄膜，当组分发生变化时，B 值也跟着变化。图 2-26 (a)、(b) 分别给出a-$Si_{1-x}N_x$：H 和 a-$Si_{1-x}C_x$：H 薄膜的 B 值与组分的关系。可见，N 或 C 含量增加时，B 值减小，带尾态的能量范围 ΔE 变大。



(a) a-$Si_{1-x}N_x$:H薄膜的B值



(b) a-$Si_{1-x}C_x$:H薄膜的B值的倒数

图 2-26　a-$Si_{1-x}N_x$：H 薄膜的 B 值和 a-$Si_{1-x}C_x$：H 薄膜的 B 值的倒数与组分的关系

(3) 弱吸收区

在弱吸收区，吸收系数很低，而且吸收谱的形状像是一个台肩，台肩的大小依赖于制备条件和材料的组分。由于弱吸收来源于隙态之间的跃迁，因此也叫亚隙吸收，反映了样品中隙态密度的大小及分布状况。最近，人们分别用光热偏转谱（PDS）、光声光谱和光电导方法测量了弱吸收区的吸收系数。W. B. Jackson 等[19]用 PDS 方法测量了 a-Si：H 薄膜的吸收台肩，发现对未掺杂的 a-Si：H 薄膜，衬底温度一定，亚隙吸收的强度随射频功率密度的增强单调增加，而指数吸收边的斜率随功率密度的增加逐渐减小，当射频功率密度一定时，亚隙吸收的强度随衬底温度的下降而增加。

(4) 影响光学带隙的因素

① 组分对光学带隙的影响　对于不同的非晶态半导体材料，即使是在相同的条件下制备的，其光学带隙常常有很大的差异。实验表明，对于硅基合金(如a-$Si_{1-x}C_x$：H、a-$Si_{1-x}N_x$：H、a-$Si_{1-x}Ge_x$：H、a-$Si_{1-x}Sn_x$：H等)，当化学组分不同时，其结构、光学性质（特别是光学带隙）有很大不同。所以，人们可以根据不同的应用目的，制备出各种带隙宽度的材料，这为非晶态半导体的应用开拓了新的领域。

② 工艺条件对光学带隙的影响　在硅系非晶半导体中，大都含有一定量的 H 原子，随着氢含量的增加，光学带隙也会发生很大的变化。这是由于 Si—H 键能（3.4eV）比 Si—Si 键能（2.4eV）大的结果。而样品中的 H 含量又受沉积工艺条件（如制备方法、衬底温度、射频功率等）的控制，特别是衬底温度明显影响样品中的 H 含量，衬底温度愈高 H 含量愈少。

③ 掺杂对光学带隙的影响　掺杂也能影响非晶半导体的光学带隙 E_{opt}。例如，对于 GD 法制备的 a-Si：H 薄膜中，当掺入微量的 B 原子后，可使 E_{opt} 减小，而掺入微量的 P 却对 E_{opt} 影响不大，这可能是由于 B 的掺入使 H 原子浓度减少。另外，a-Si：H 在本征情况下略显 n 型，在掺入微量 B 原子后，使之补偿，使 a-Si：H 的本征电阻率上升。

2.2.6 非晶半导体薄膜材料在光电器件方面的独特性能

非晶半导体薄膜材料在光电器件方面的独特性能如下。

① 非晶硅及硅基合金材料，对太阳光有很高的吸收系数，并产生最佳的光电导值。例如，a-Si：H 的光吸收系数要比单晶硅（c-Si）高 50～100 倍，它的光电导率与暗电导率之比可达 10^6 以上。

② 很容易实现高浓度可控掺杂，并能获得优良的 p-n 结，这是非晶材料在器件应用方面最重要和最基本的特性。

③ 可以在很宽的组分范围内控制它的能隙变化，如 a-Si 及其合金的能隙 E_g 可以从 1.0eV 变到 3.6eV（对应于 a-SiGe：H ⟶a-Si：H ⟶a-SiC：H）。

④ 很容易形成异质结，并有十分低的界面态。

⑤ 沉积温度低，100℃＜T_s＜300℃。

⑥ 薄膜制作的工艺简单，仅通过各种气体源就可一次性连续完成复杂器件的制作，而且可获得大面积均匀的薄膜（50cm×100cm），所以成本低，易实现大生产。

⑦ 对衬底材料要求不高，可沉积于玻璃、石英、钢片、陶瓷等类物质上；另外，完全与半导体微电子技术中的各种集成化技术相兼容。

2.2.7 非晶半导体薄膜材料质量的研究近况

要想获得稳定的高质量的a-Si薄膜器件，就必须有高质量的a-Si薄膜。高质量的 a-Si 薄膜的标志，就是要求有最低的缺陷态密度（即载流子的迁移率 μ 和寿命 τ 要大）和稳定的光电导特性（即光照后性能不变）。

(1) S-W 效应和 H 在 a-Si 中的作用

大量实验结果表明，用一般方法制备的 a-Si：H 薄膜，在经过长时间的强光照射后，它的光电导特性出现明显的衰退现象，称为光诱导效应或 Staebler-Wronski（S-W）效应[6]。由于光诱导效应的存在，会使 a-Si 器件性能下降，稳定性变差。针对这个问题，近年来各国科学家都在研究这种效应产生的原因和如何消除或降低 S-W 效应的工艺措施。目前，在理论方面和制膜技术方面已获得了新的进展。普遍认为强光照射会在 a-Si 中产生新的亚稳缺陷态，而且认为这种缺陷态是同 a-Si：H 中 H 的存在有密切关系。

众所周知，H 原子饱和了非晶硅中的悬挂键，使它的缺陷密度大大下降，因而使非晶硅成为一种十分重要的光电材料。然而 H 的存在也带来了不利影响。由于 H 在 a-Si 中不只是以 Si—H 键方式存在，还有饱和 Si 悬挂键及存在有 $(SiHHSi)_n$、分子氢（H_2）及双原氢（H_{BC} 和 H_{Td}）的复合体等键合方式(见图 2-11)，而不同的氢键合方式又具有不同的结合能（E）(见图 2-12)，因而它们在 Si 中起着不同的作用。在受到光照后它们会发生不同的作用，如 H-扩散、H-溢出、产生新的复合中心和陷阱中心，这样改变了光照前 Si 中 H 的键合方式、H 的分布状态和 H 的含量，从而使a-Si：H的光电特性变差。

（2）化学退火和分层多次制膜技术[20]

为了获得高质量和光电性能稳定的 a-Si 薄膜，以减少或消除S-W效应，经过近几年的努力，人们已摸索到了一些新的制膜技术。例如在等离子体化学汽相沉积（P-CVD）反应中，提高衬底温度（直到 450℃），使 a-Si 中含有少量的 H；在制备太阳电池中将P-a-SiC：H膜改为 a-Si/a-SiC，或改为a-Si/a-C：H多层膜，或改为a-SiO：H膜，也可将 a-Si 的 p-n 结改为 a-SiO：H 的 p-n 结；将射频功率源改为超高频功率源、微波功率源或微波电子回旋共振（MW-ECR）功率源。

在这些技术中，最引人注目的是日本东京工业大学清水勇（I. Shimizu）教授提出了一种新的制膜技术，称为化学退火和分层多次（layer by layer）制膜技术，已获得了光电性能稳定的高质量 a-Si 和 poly-Si 薄膜，并受到各国学者的重视。他们所制备的a-Si：H膜的参数为：缺陷密度 N_d 约为$(1\sim3)\times10^{15}\,cm^{-3}$，暗电导率为 $10^{-13}\,s/cm$，有高的光电导（$\eta\mu\tau$ 约为 $10^{-6}\,cm^2/V$），而且 H 含量约为 2%，基本上消除了 S-W 效应。

这种化学退火和分层多次制膜技术的基本思想和工艺过程如下：他们使用的气源分别为 SiH_4、SiF_4 和 SiH_2Cl_2，微波源加在 ECR 装置上。他们认为：①由于 H 的特殊化学性能，使 H 和 Cl 之间（对于用 SiH_2Cl_2）或 H 和 F 之间（用 SiF_4）会发生强烈的化学反应，从而有效地增强了生长膜表面上的结构弛豫（重构），使表面能生成一层硬的 Si-网络（而不是弱的 Si—Si 键）；②在制膜的过程中，不断地用原子 H 进行处理，即在沉积了一薄层 a-Si 膜后，立即通入 H_2 并穿过 ECR 系统，经过处理后的 H 进行处理，然后再继续沉积下一层 a-Si 膜，再进行 H 处理……此方法中的①强调了 H 的化学反应使生长表面重构（称化学退火），此法中的②强调了原子 H 对生长面的处理是要多次和反复进行。

（3）制膜设备和缺陷密度测量的进展

为了获得高质量的薄膜材料和高性能的薄膜器件，就必须有高水准的制膜技术和设备，也必须有高精度测量薄膜质量的手段。目前在这方面的发展十分迅速，已不是多年前的单室辉光放电系统了。在制膜方面的进展主要有：

①反应室已由单室改为多室分离连续操作，对 a-SiC：H，掺磷、掺硼、未掺杂的 i-a-Si：H、a-SiGe：H 等薄层均分别单开进行，以免相互污染。另外，这些工艺是连续进行的，全部在密闭高真空条件下操作。

②气源是高纯的。

③制膜系统有很高的真空度，一般真空度达 $10^{-5}\sim10^{-6}\,Pa$。另外采用无油系统，不用油扩散泵。

④在制备大面积太阳电池和薄膜晶体管中，一般采用半导体微电子技术中的集成技术，用激光刻蚀，大大提高了成品率。

缺陷态密度的测量是衡量非晶薄膜质量的重要手段之一，目前已有 10 多种测量方法，但对同一样品用不同方法测量，有不同的值，有时相差还很大，引起了国际上的关注。最近瑞士的 Wysch 和 Finger、美国的 Mcmahon 和捷克的 Vanecek 联合提出了如何采用更精确的测量 a-Si：H 中的缺陷态密度的方法[21]。他们是用光热偏转谱法（PDS）和恒定光电流法（CPM）测量，用 ESR 方法来标定缺陷态密度的精确值，又应用三种不同手段来确定“亚带隙吸收谱”，即重叠法、积分过剩吸收和在一个单能量处的吸收系数，最后找出了一个较简单和有足够精确度的定标值。

2.3　多晶硅和微晶硅薄膜

随着科学与技术的发展，人们发现 a-Si：H 薄膜在光学方面有很大的优点，如有很大的光吸收系数，但在电学性质方面因载流子的迁移率很低，这就极大地限制了它的应用范围，如 a-

Si：H 薄膜晶体管（TFT）不能用来制作驱动电路。因而人们就研制出氢化微晶硅和多晶硅（poly-Si：H）薄膜。这些薄膜具有一些优于非晶硅和单晶硅材料的性质，可在低温下大面积生长，容易重掺杂，可制作欧姆接触层。具有较高的电导率，在太阳电池和薄膜晶体管中得到广泛的应用。

2.3.1 μc-Si：H 薄膜[22]

μc-Si：H 是 a-Si：H 材料中含有一些微小晶粒，晶体的大小在纳米～微米（nm～μm）量级。近年来，随着纳米材料的出现，μc-Si：H也被纳入到纳米材料范畴，被称为纳米硅材料（nc-Si：H）。

（1）μc-Si：H 薄膜的生长机理

μc-Si：H 薄膜的制备方法主要有：①基于高氢气稀释比，高功率密度的 PE-CVD 技术；②用氢等离子体退火处理 a-Si：H 薄膜；③电子回旋共振（ECR）等离子体淀积技术；④用热丝法（WH 或 Cat）技术。

对 μc-Si：H 薄膜的生长机理已提出了各种生长模型，并从不同的出发点来分析 μc-Si：H 薄膜的生长过程。一般认为，μc-Si：H 薄膜的生长大致可分为 4 个阶段，如图 2-27 所示。

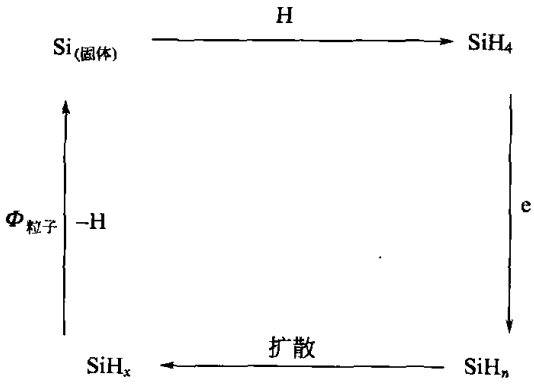


图 2-27 μc-Si：H 薄膜生长机理分析示意图

SiH_4 在辉光放电过程中，在高能电子的激发下，反应产生各种活性基团（如 Si、SiH_2、SiH_3），这些活性基团在衬底表面经过吸附、扩散等作用互相交联，形成更大的 $(SiH_n)_x$ 团簇，在热能或离子轰击的作用下，$(SiH_n)_x$ 发生分解、合成等反应沉积在衬底表面，形成亚稳定的 Si—Si 键网络。而反应气体中大量的活性 H 原子也与这些非稳定的、弱的 Si—Si 键发生反应，生成挥发性的 SiH_4。这些反应过程是非常复杂而且互相关联的。当达到一个动态的化学准平衡时，一些非晶的无序的 Si—Si 键网络将转化为能量更低的和较稳定的 Si 原子的晶核，进而生长为微晶粒，最终生长出μc-Si：H薄膜。Veprek 把 μc-Si：H 薄膜的生长归结为下面的反应：

$$SiH_4 \xrightarrow{等离子体} [SiH_4] \underset{\gamma_2}{\overset{\gamma_1}{\rightleftharpoons}} Si\downarrow + m[H] \tag{2-60}$$

式中，γ_1、γ_2 分别表示反应式的正向（由左向右）和逆向（由右向左）的反应速率，它们分别对应着“淀积”和“刻蚀”两个过程。当 $\gamma_1 \gg \gamma_2$ 时，这就是 a-Si：H 的淀积反应；当 $\gamma_1 \geqslant \gamma_2$ 时，即式(2-60)达到化学动态平衡时，对应的就是 μc-Si：H 薄膜的淀积。

在 μc-Si：H 薄膜的生长过程中，氢的刻蚀效应起着非常关键的作用。氢的这种刻蚀效应我们也可以用氢等离子的冶金效应来描述。实验研究表明，氢等离子体对薄膜的杂质具有提纯作用，称之为“冶金效应”，氢在 μc-Si：H 薄膜的生长过程中，与弱的 Si—Si 键的反应，也可看做是一种提纯反应，即对弱的 Si—Si 键纯化，使非晶网络向稳定的晶体网络转变，氢原子的这种纯化反应需经多次的反应碰撞才能完成。

实验结果表明：μc-Si：H 薄膜的生长速率与 $SiH_4/(SiH_4+H_2)$流量比是直接相关的，如图 2-28 所示。随着 $SiH_4/(SiH_4+H_2)$减小，H_2 稀释比增大，薄膜的淀积速率减小。薄膜的淀积速率 R 可用反应气体的分压来表示，即：

$$R \sim \frac{[SiH_4]}{[SiH_4]+[H_2]} \tag{2-61}$$

气体的流量与反应气体的分压是直接相关的。H_2 流量的增大，即提高 H_2 的分压，有利于氢的碰撞反应，加速氢等离子体的冶金纯化反应，使薄膜的淀积速率减小。

（2）μc-Si：H 薄膜的制备

高掺杂 μc-Si：H 薄膜的制备已有很多的报道。近年来，非掺杂及近本征的 μc-Si：H 薄膜的制备的研究也越来越受到重视，一方面，μc-Si：H 薄膜在新型薄膜器件中的应用潜力越来越得到人们的认可；另一方面，当在 μc-Si：H 材料中的微晶粒的尺度在纳米（nm）量级，晶态与非晶态的组分体积比达到约 50%时，这种 μc-Si：H 表现出了许多新颖的特性，如高电导率、发光、压阻效应等。这些特性被认为与材料中的量子效应有关，可应用于新一代的量子点器件的研究。

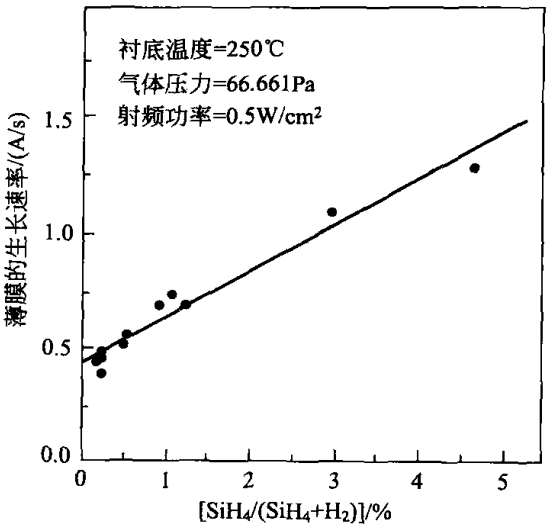


图 2-28　μc-Si：H 薄膜淀积速率与 $SiH_4/(SiH_4+H_2)$稀释比的关系曲线

下面介绍用 PE-CVD 技术、高氢气稀释比和高功率密度的方法制备 μc-Si：H 薄膜。所用气体为高纯氢气 H_2 和用 H_2 稀释到 10%的硅烷（SiH_4），气体的流量用质量流量计控制。详细的淀积工艺参数在表 2-6 中列出。

表 2-6　μc-Si：H 薄膜淀积条件

性　质	数　值	性　质	数　值
SiH_4 流量/sccm①	1～5	衬底温度/℃	150～300
H_2 流量/sccm	60～100	反应气压/Pa	39.99～79.99
R_f 功率密度/(W/cm²)	0.3～0.8	本底真空/Pa	5×10^{-5}

① sccm 表示在标准状况下的质量流量，单位为 mL/min，以下类推。

（3）μc-Si：H 薄膜的特性

图 2-29 是 μc-Si：H 的拉曼（Raman）散射谱，图中同时画出了a-Si：H和单晶 Si(c-Si)的 Raman 散射谱。由图可见，μc-Si：H 在 485cm^{-1} 和 516cm^{-1} 处分别有一个散射峰，其中，485cm^{-1}的散射峰与 a-Si：H 的散射峰相同，表示μc-Si：H仍具有非晶相结构；516cm^{-1}处的散射峰靠近 c-Si 的散射峰（521.5cm^{-1}），表示薄膜具有晶相结构。根据 μc-Si：H 的晶相散射峰与 c-Si 散射峰的偏移量，可以估算出晶粒的大小。关系式为：

$$d=2\pi\left(\frac{B}{\Delta\omega}\right)^{1/2} \tag{2-62}$$

其中，B 为比例常数。$\Delta\omega$ 为 μc-Si：H 晶相散射峰相对于 c-Si 散射峰的偏移量。由 μc-Si：H 的 2 个散射峰的积分面积，并由下面关系式：

$$X_c=\frac{I_c}{I_c+\eta I_a} \tag{2-63}$$

可以估算出 μc-Si：H 的晶相与非晶相的组分体积比 X_c，式中 I_c、I_a 分别为晶相和微晶相散射峰的积分面积；η 为比例因子。

图 2-30 是 H_2 稀释比对 μc-Si：H 的 Raman 光谱的影响，其中 $SiH_4/(SiH_4+H_2)$分别为 a（0.2%）、b（0.57%）。根据式(2-60) 和式(2-61) 计算出的 d 和 X_c 分别为：a 的 d 约为 4nm，X_c 为 32%；b 的 d 约为 2nm，X_c 为 21%。实验结果表明，随着 H_2 的稀释比增加，μc-Si：H 薄膜的微晶粒尺寸和晶相组分体积比都增加。

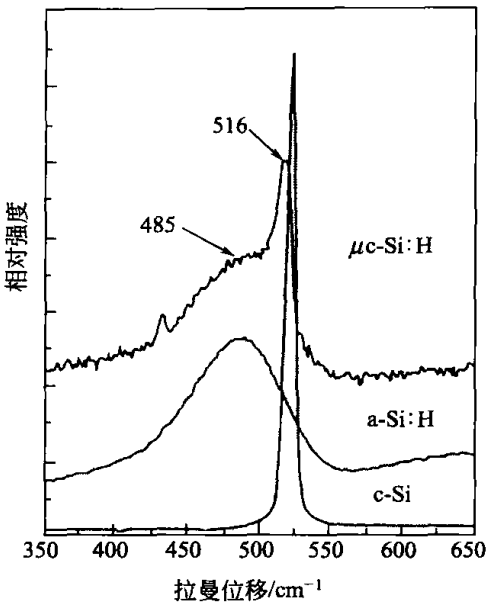


图 2-29 μc-Si：H、a-Si：H 和 c-Si 的 Raman 散射谱

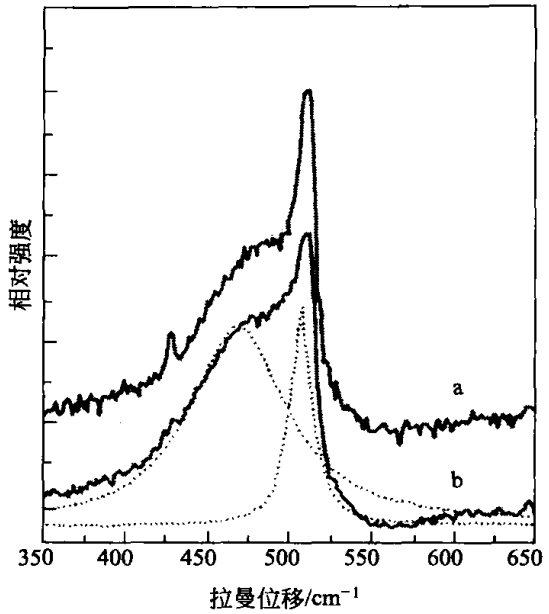


图 2-30 μc-Si：H 的 Raman 光谱
a—$SiH_4/(SiH_4+H_2)$为 0.2%；
b—$SiH_4/(SiH_4+H_2)$为 0.57%

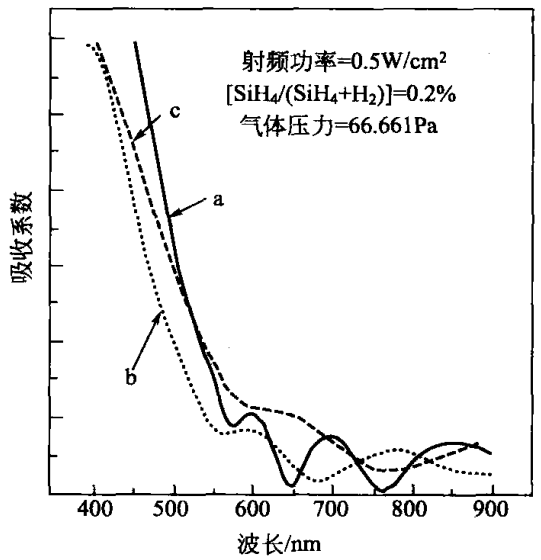


图 2-31 不同的淀积温度下 μc-Si：H 薄膜的吸收光谱
a—175℃；b—200℃；c—300℃

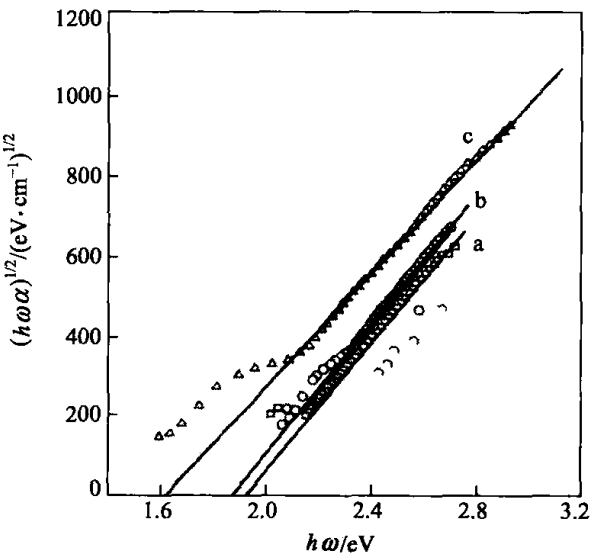


图 2-32 不同淀积温度下 μc-Si：H 薄膜的 $(h\omega\alpha)^{1/2}$ 与 $h\omega$ 的关系曲线
a—175℃，$E_{opt}=1.94$eV；
b—200℃，$E_{opt}=1.88$eV；c—300℃，$E_{opt}=1.63$eV

图 2-31 是不同衬底温度制备的 μc-Si：H 薄膜的吸收光谱。吸收光谱的测量是用 UV/Visible 光谱仪(Philips，7802 型)进行的，薄膜厚度用台阶仪测量。由薄膜的吸收光谱，根据 Tauc 关系式(2-51)：

$$\alpha(h\omega)^{1/2}\sim(h\omega-E_{opt})$$

式中，α 为吸收系数，可以确定薄膜的光学能隙宽度 E_{opt}。图 2-32 是由图 2-31 计算出的 $(h\omega\alpha)^{1/2}$ 与 $h\omega$ 的关系曲线，曲线与横坐标的交点即为 E_{opt}。

图 2-33 是 μc-Si：H 的暗电导率 σ 及 E_{opt} 与衬底温度 T_s 的关系曲线。随着衬底温度的减小，E_{opt} 将会增加，暗电导率会减小。这是与 μc-Si：H 薄膜中的 H 含量有关，衬底温度的减小，H 含量增加，有利于 E_{opt} 的增加。但衬底温度的减小，不利于微晶相成分的形成，暗电

导率减小。在图 2-33 中可见，射频功率密度的增加，使 E_{opt} 减小，暗电导率增加。图 2-34 是 μc-Si：H 的暗电导率 σ 及 E_{opt} 与 $SiH_4/(SiH_4+H_2)$ 的关系曲线。随着 SiH_4 含量的减小，E_{opt} 增加，暗电导率略有增加。这是因为 H_2 稀释比的增加，即 H 含量增加，有利于 E_{opt} 的增加。

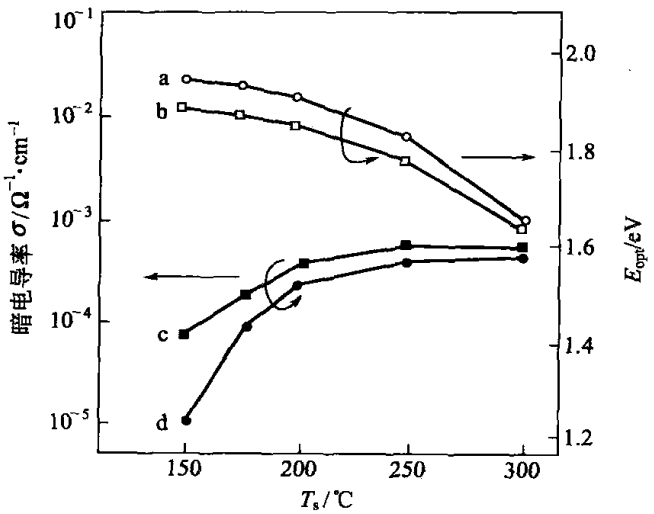


图 2-33 μc-Si：H 的暗电导率 σ 及 E_{opt} 与衬底温度 T_s 的关系曲线

a、d—射频功率为 0.40W/cm²；

b、c—射频功率为 0.65W/cm²

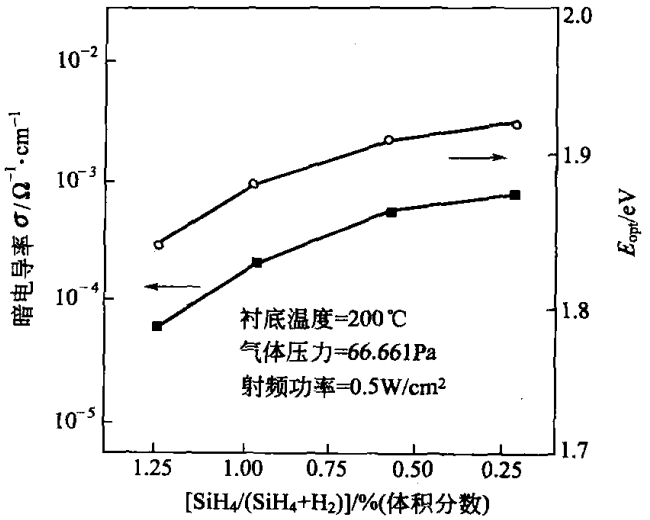


图 2-34 μc-Si：H 的暗电导率 σ 及 E_{opt} 与 $SiH_4/(SiH_4+H_2)$ 的关系曲线

实验结果表明，μc-Si：H 的材料特性与制备工艺条件是密切相关的，这也说明了 μc-Si：H 淀积过程的准化学动态平衡反应的特点。

2.3.2 多晶 Si 薄膜[23]

多晶硅（poly-Si）薄膜是综合了晶体硅材料和非晶硅合金薄膜的优点，在能源科学、信息科学的微电子技术中有广泛应用的一种新型功能薄膜材料。

（1）多晶硅薄膜的特点

多晶硅薄膜是由许多大小不等和具有不同晶面取向的小晶粒构成的（晶粒尺寸一般约在几十至几百纳米量级，大颗粒尺寸可达微米量级）。高质量半导体多晶硅薄膜的许多性能参数，都可用单晶硅（c-Si）和非晶硅氢合金（a-Si：H）薄膜的参数来代替。多晶硅薄膜在长波段具有高光敏性，对可见光能有效吸收，又具有与晶体硅一样的光照稳定性，所以公认为是高效、低耗的最理想的光伏器件材料。另一方面，大晶粒的多晶硅薄膜具有与晶体硅相比拟的高迁移率，可以做成大面积、具有快速响应的场效应薄膜晶体管、传感器等光电器件，从而在开辟新一代大阵列的液晶显示技术及微电子技术中具有广阔的应用前景，尤其是在太阳能电池中的应用更为明显。

a-Si 太阳能电池由于具有制造成本低、工艺简单、便于大面积连续自动化生产等优点，在降低成本方面有很大优势，一直受到人们的重视，并在研究水平和产业化方面得到持续发展。然而，由于a-Si太阳能电池本征吸收层的带隙较宽（1.7～1.8eV），仅能吸收波长小于 700nm 的太阳光谱，对太阳光谱能的利用率不足 48%，使其效率的增加受到限制，其理论转换效率最大为 15%。另外，a-Si 太阳能电池还存在效率的光致衰退效应。为了更充分地利用太阳光谱，以进一步提高电池效率和稳定性，人们普遍采用了叠层电池结构。目前最成熟的电池结构为 a-Si/a-SiGe 双结叠层，或 a-Si/a-SiGe/a-SiGe三结叠层结构。然而，a-SiGe 薄膜材料的质量随 Ge 含量的增加而变差，使其带隙的减小受到薄膜质量要求的限制。目前，具有器件质量的 a-SiGe 的带隙在 1.35eV 以上，效率最高的 a-Si/a-SiGe/a-SiGe 三结叠层电池的光谱响应长波

限仅为900nm，只利用了太阳光谱能的68%。

近年来，制备poly-Si薄膜材料的技术得到很大发展，用poly-Si薄膜代替a-SiGe作为底部电池在进一步提高硅基薄膜太阳能电池性能方面显示出更多的优势：① poly-Si薄膜的带隙可做到1.12eV，因此，与a-Si/a-SiGe/a-SiGe电池相比，a-Si/poly-Si薄膜叠层电池能吸收更小能量的太阳光子，具有更高的转换效率极限；② poly-Si薄膜没有光致衰退效应，故此受到国内外的关注。日本“阳光计划”中对多晶硅薄膜电池有很高的目标（见表2-9），例如对a-Si/poly-Si电池的近期目标为：光电转换效率为12%；远期目标为光电转换效率达14%～15%[24]。

理论计算表明，a-Si/poly-Si叠层太阳能电池效率可达28%。Kaneka公司设计的STAR结构的多晶硅太阳能电池，效率已达10.7%（$<5\mu m$），且没有光致衰变现象。而另一种SOI结构的多晶硅薄膜太阳能电池（面积10cm×10cm）获得了高达14.22%的效率。H. Morikawa等更是制造了效率高达16%的多晶硅薄膜太阳能电池[25]。理论和实验都表明，多晶硅薄膜太阳能电池有可能成为21世纪比非晶硅更为优越的民用太阳能电池。

（2）制备方法

目前制备多晶硅薄膜的方法有很多，如化学气相沉积法、液相生长法、激光再晶化法、固相晶化法和热丝法等。每种方法各有特色。下面主要介绍用于以玻璃为衬底的太阳能电池的多晶硅薄膜。近几年发展起来的低温（<600℃）制膜技术，按其成膜过程分为两大类：一类是先制备非晶态材料，再用固相晶化成多晶硅；另一类是直接在衬底上沉积多晶硅薄膜。

① 固相晶化法　所谓的固相晶化（SPC）法，是指非晶固体发生晶化的温度低于其熔融后结晶的温度。作为低造价用的太阳能电池薄膜材料，一般用廉价的玻璃作为衬底，硅烷气体作为原材料，用PE-CVD方法生长a-Si：H薄膜，然后用热处理的方法使其转化为多晶硅薄膜。这种技术的优点是能制备大面积的薄膜，成本低，可进行原位掺杂，工艺简单，易于形成生产线。三洋公司用改进的SPC方法制成了高质量的n型多晶硅薄膜，第一次发展了poly-Si薄膜太阳能电池[26]。下面简述三种改进型的SPC技术。

a. 部分掺杂法　为了增加大晶粒的尺寸，必须在SPC的初始阶段降低核的数目，并使大晶粒从已形成的核的位置成长，以促进大晶粒多晶硅薄膜的生长。所谓部分掺杂法是把薄膜的生长分离成成核层和晶体成长层，如把a-Si薄膜分成两部分——掺杂层（成核层）和非掺杂层（生长层）。他们通过控制成核层核的数目，使SPC温度降低到500℃，多晶硅晶粒为2～3μm，载流子浓度为$1\times10^{18}cm^{-3}$，迁移率$196cm^2/(V\cdot s)$，从而获得了改良的多晶硅薄膜。当厚度为200nm的非晶态成核层埋藏于含有100nm大量晶粒的微晶层中时，晶粒生长取向垂直于衬底表面，从衬底表面到膜表面没有晶界，所制成的poly-Si薄膜的电子迁移率达到$808cm^2/(V\cdot s)$，用这种膜制成的多晶硅薄膜太阳能电池获得了9.2%的高效率。

改变PE-CVD工艺条件，控制a-Si：H薄膜的初始结构，同样可以增大晶粒的尺寸。有人用PE-CVD方法高速（沉积速率>1.0nm/s）生长a-Si：H的薄膜，实验证明沉积速率与网络的无序化成正比，而且在无序网络中含有分散的小晶核，可以在550℃低温退火下生长优质多晶硅薄膜，最大晶粒尺寸为2μm，电阻率为1.62Ω·cm。

b. 采用织构衬底　1993年，Takao Matsuyama第一次发现，与平板衬底相比，在织构衬底生长的poly-Si薄膜，它的晶粒尺寸可以增大1倍，达到4～6μm，迁移率增大7倍，薄膜性能得到很大改善[27]。如果在镀膜之前，对衬底进行适当的等离子体预处理，同样能收到与织构衬底一样的效果。

c. 金属诱导固相晶化　金属诱导固相晶化（MISPC）法是在沉积a-Si薄膜之前或之后，用热蒸发镀上一层金属（Al、Ni、Pd）膜，然后再用热处理的方法使其转化为多晶硅薄膜。目前用得最多的是用铝诱导晶化（AIC）。

对于发生低温晶化的原因，比较一致的解释是在a-Si：H与铝金属层界面处，金属原子扩

散到非晶硅中，形成间隙原子，使 Si—Si 共价键转变为金属键 Si—Al，极大地降低了激发能。界面处的这种硅化物加速了 Al 和 Si 原子的相互扩散，导致 Al-Si 混合层的形成。由 Al-Si 相图可知，低温（<300℃）下，硅在铝中的固溶度几乎可以忽略，因此铝中的超饱和的硅以核的形式在 a-Si：H 和 Al 界面析出，这些固体沉淀物逐渐长大，最后形成了晶体硅和铝的混合物。也可以用 Ni 和 Pd 作为诱导金属，一般 Ni 金属诱导晶化后薄膜的晶粒可以达到微米级，而对于 Pd，由于其在硅中的溶解度比镍大几个数量级，所以生长的晶粒比较均匀，但颗粒很小，约为 20nm 左右。

MISPC poly-Si 薄膜的晶化时间、微结构和晶粒的大小与用 PE-CVD 沉积的 a-Si：H 薄膜的沉积温度、金属层厚度以及衬底的涂覆状态无关。因此，MISPC 对非晶膜的原始状态要求不高，可以大大降低沉积薄膜的工艺条件。然而，它们强烈依赖于所选用的金属种类和退火温度。结果表明，如果退火温度达到固溶温度（约 577℃），晶化速度急剧增加，10min 即可使晶粒长到 1.5μm。

对于 Al/SiO_2/a-Si 类型结构，也能在较短的时间（30min）、较低温度（500℃）的工艺条件下发生完全晶化。

金属诱导固相晶化法可分别形成纳米硅、多孔硅和多晶硅，这是近年来固相晶化温度最低（200～350℃）、时间最短（30min 左右）、晶粒可长到微米级的一种晶化方法。但是，MISPC 法一个很致命的缺点就是形成的多晶硅中含有金属原子，这很大程度破坏了作为太阳能电池材料的半导体薄膜的性能，甚至使整块电池短路。在什么样的工艺条件下，多晶硅薄膜中可不含金属原子，涉及非常复杂的各种热动力学机制和硅与诱导金属之间的关系，这是至今为止还无法解决的问题。目前有人报道，他们可以控制工艺条件，使金属 Al 膜最后在顶层析出，并用刻蚀或腐蚀技术把铝膜去掉，从而在玻璃上获得了连续的多晶硅层。

② 在衬底上直接沉积多晶硅薄膜　一般固相晶化的方法必须分两步制备多晶硅薄膜，所用时间较长。而且如果沉积非晶硅薄膜和热处理不在同一系统中，则在迁移刚沉积的非晶硅薄膜的过程中，容易造成薄膜的氧化（SiO_2），或引入其他杂质，这都会对薄膜的性能产生不良的影响。近几年来，科研工作者正在探索不要经过退火过程，在同一个系统中直接制备多晶硅薄膜的新技术，目前已见报道的主要有两种。

a. 热丝化学气相沉积法　热丝化学气相沉积（HW-CVD）法制备多晶硅薄膜是近几年备受关注的一种新技术。HW-CVD 过程简单，当硅烷或其他源气体通过装在衬底附近、温度高达 2000℃的钨丝时，源气体的分子键发生断裂，形成各种中性基团，在衬底上沉积成多晶硅薄膜。用 HW-CVD 方法沉积的薄膜沉积速度较快，约为 1nm/s。沉积过程中衬底温度仅为 175～400℃，可用廉价玻璃作为衬底；晶粒尺寸为 0.3～1.0μm，具有柱状结构，择优取向于（110）晶面，可应用于光伏器件。

b. 采用新的气体源　PE-CVD 沉积的非晶硅薄膜固相晶化技术较为成熟，而通过 PE-CVD 沉积的非晶硅薄膜太阳电池在工业上已有完整的生产线，所以近两年来，研究工作者把注意力转向直接用 PE-CVD 系统制备多晶硅薄膜。为了克服固相晶化需要高温退火过程，人们研究的重点是寻找适合 PE-CVD 低温生长的新的源气体，目前用得最多的是卤硅化合物（如 SiF_4）作为源气体，代替原来的硅烷气体。有的用混合气体（$SiF_4/SiH_4/H_2$）作为源气体，采用 PE-CVD 技术直接沉积多晶硅薄膜。由于 F—H 和 Si—F 的化学键能比 Si—Si 和 Si—H 大得多（见表 2-7），所以整个表面反应过程将释放大量的能量，从而诱导低温成核。用 SiF_4 作为气源时，沉积温度可以下降到 200℃，所获得的多晶硅薄膜的晶粒具有择优取向，最大晶粒可达 4～6μm。

显然，卤（F）元素在薄膜成长和降低衬底温度中起了决定性的作用。它具有原位化学腐蚀作用，即 F 基粒子能原位腐蚀掉正在成长的薄膜表面的弱 Si—Si 键；F 基粒子还通过腐蚀衬底表面来控制衬底的表面粗糙度，形成符合晶粒择优取向的织构衬底。另一方面，卤元素具

有原位化学清洁作用，F 基粒子能除去反应室中阻碍晶体硅网络形成的各种杂质（如氧等）。同时，F 基粒子能吸引薄膜表面的键合氢，从而改变薄膜表面氢的分布，影响硅基粒子的迁移。

另外，SiF_4 气体具有强烈的腐蚀性，特别是在沉积过程中形成的 HF 对金属仪器的腐蚀性较大。最近，有人用 $SiCl_4$ 材料代替 SiF_4，在 200℃低温下也可以晶化。虽然 $SiCl_4$ 也具有一定程度上的腐蚀性，但比起 HF 要小得多。而 Cl—H 和 Si—Cl 的化学键能比 Si—Si 和 Si—H 仍然大得多（见表 2-7），同样可以达到低温成膜的目的。

表 2-7 F、Cl 元素与 H、Si 化学键键能

化学键	F—H	Cl—H	Si—F	Si—Cl	Si—H	Si—Si
键能/eV	5.90	4.48	5.60	4.73	3.09	3.39

（3）多晶 Si 的光、电特性

下面以固相晶化法为例，介绍多晶 Si 薄膜的晶粒尺寸同光电特性的关系。

① 晶粒尺寸与工艺条件的关系　多晶硅薄膜的平均晶粒尺寸直接影响多晶硅薄膜的性能，而平均晶粒尺寸又与工艺条件有着较大的关系。一般而言，多晶硅薄膜的晶化是一个热激活的过程，包括成核和生长两个过程。怎样制得大晶粒的多晶硅薄膜以及制备工艺对光吸收和电导率有何影响，都是人们关心的问题。

以硅片、石英为衬底，置于 PE-CVD 系统中，射频辉光放电分解 SiH_4+H_2 及 $B_2H_6+SiH_4$，以制备本征和掺杂 a-Si∶H 样品。预真空为 1.8×10^{-3}Pa，动态压强为 66.7Pa，放电功率为 16W，衬底温度为 200～350℃。样品再置入充 N_2 环境下退火，退火温度为500～750℃，退火时间为 1～3h。相同条件下的沉积样品均一次制作多个，以后在不同条件下退火，可获得不同性能的多晶薄膜。

退火后样品进行了 X 射线衍射（XRD）分析，可得到晶粒尺寸与沉积条件及退火条件的关系。

1#、2#及 3#样品是分别在 550℃、600℃及 650℃退火 3h，然后进行 X 射线衍射分析的。

图 2-35 中的 a 和 b 分别为沉积在硅衬底和石英衬底上的 2# 样品经 SPC 后的 X 射线衍射谱，其他样品的 X 射线衍射谱皆与图2-35类似，只有在（111）与（220）方向有衍射峰，未发现其他晶面的衍射峰，说明晶化主要发生在（111）方向和（220）方向。通过测量衍射峰的半高宽 β，利用 Debye-Scherer 公式 $A=K\lambda/\beta\cos\theta$，可以估算平均晶粒的大小 A。其中 K 是常数 0.1～1.0，β 是衍射峰的半高宽，θ 是衍射角。实验结果见图 2-36。由图 2-36 可见，对于给定的沉积温度，较低的沉积温度得到较大的晶粒；在沉积温度为 250℃时得到的晶粒尺寸最大。

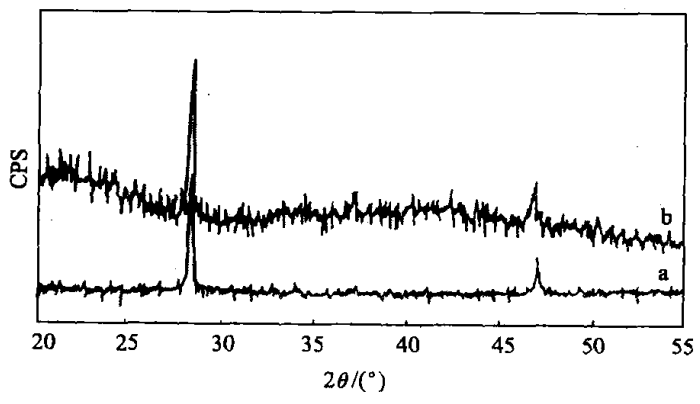


图 2-35 多晶硅薄膜的 X 射线衍射谱

a—硅衬底；b—石英衬底

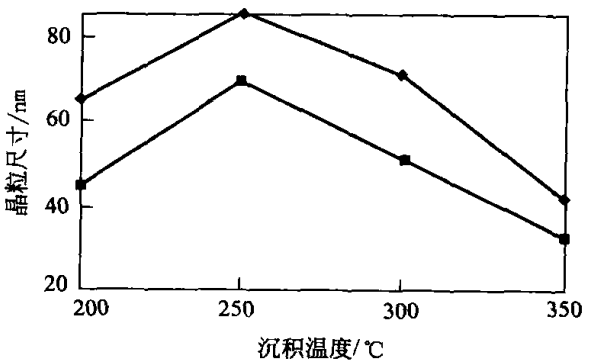


图 2-36 晶粒尺寸与沉积温度的关系

◆—600℃退火；■—650℃退火

为了了解沉积速率对晶粒尺寸的影响，在 250℃的沉积温度下，制作不同的沉积速率样品，结果如图 2-37 所示：沉积速率越高，则多晶硅薄膜的晶粒越大，且沉积速率较高的样品晶化所需的时间也越长，如图 2-38 所示。

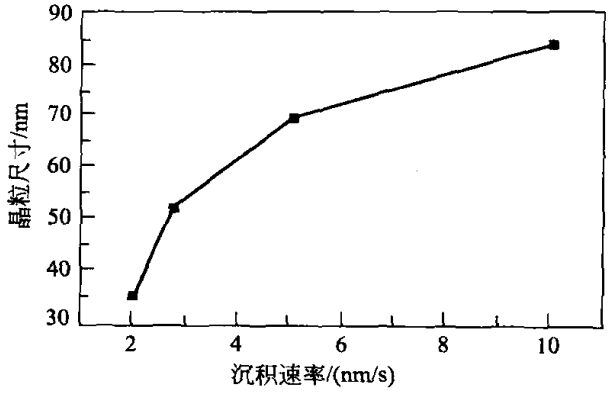


图 2-37　晶粒尺寸与沉积速率的关系

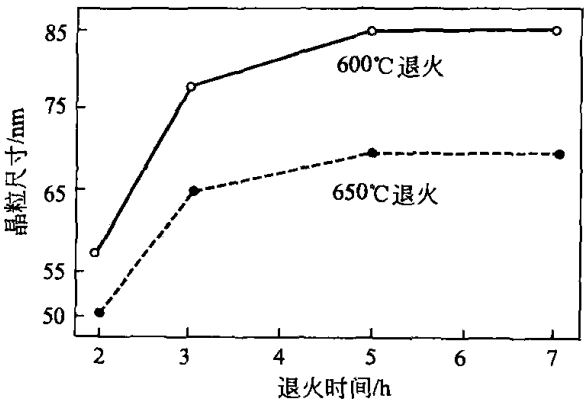


图 2-38　晶粒尺寸与退火时间的关系

一般而言，非晶硅晶化是因为晶体硅比非晶硅有更低的自由能，这是一种单向的不可逆的过程。非晶硅的晶化与大多数固体相变一样，需经历成核与生长过程，且这两个过程均是热激活的。非晶材料的短程有序、长程无序受沉积条件的影响，随着沉积温度的升高，等离子基团在衬底表面沉积形成的局域的四面体结构排列可能会更紧密，具有类似单晶硅的排列；这些有序化的区域在退火时很易成为成核的点，因而导致较高的成核率，不利于晶核的进一步长大，所以在沉积温度为 250℃时得到最大的晶粒尺寸。并且，随着退火温度的升高，晶粒尺寸减小，这是因为晶粒尺寸 G 与退火温度 T 满足关系：

$$G=G_0\exp[(E_n-E_g)/3KT] \tag{2-64}$$

另一方面，提高沉积速率使得 Si 原子没有足够的时间来排列，有一个较高的无序度，从而导致一个较低的成核率。一方面由于晶核较少，晶核在它们彼此紧密接触之前可以生长得比较大，故随着沉积速率提高，晶粒尺寸增大（见图 2-37），另一方面需要较高的退火温度和较长的退火时间使无序的 Si 原子重新排列而晶化（见图 2-38）。

② 暗电导率　电学性能的好坏是衡量多晶硅薄膜的重要指标。表 2-8 给出了晶化前后样品的暗电导率比较。可以看到，晶化后样品的暗电导率提高 2～3 个数量级（非掺杂样品）或 3～4 个数量级（掺杂样品）。一般来讲，非掺杂的多晶硅薄膜的电阻率很高，通常在 $10^5\Omega\cdot$cm 以上。多晶硅薄膜是由许多大小不等且晶向不同的小晶粒组成，晶粒之间是原子作为无序排列的过渡区，即晶粒间界。经 SPC 后，晶化的本征多晶硅薄膜的暗电导率有较大幅度的提高。这是由于晶核的长大与热激活过程有关，是由原子通过晶粒间界的扩散运动所造成的，主要取决于促使原子运动的驱动力和原子的自扩散系数。驱动力主要由晶粒之间的界面能所引起，晶粒间界有使其面积变得最小的趋势。这样，退火的结果使得晶粒进一步长大，结晶度提高，暗电导率提高。

表 2-8　晶化前后样品的暗电导率比较

样　品	SPC 前暗电导率 σ_d^a/(S/cm)	SPC 后暗电导率 σ_d^b/(S/cm)	σ_d^b/σ_d^a
1	3.59×10^{-7}	1.10×10^{-4}	3.06×10^{2}
2	4.54×10^{-7}	1.36×10^{-4}	2.99×10^{2}
3	5.16×10^{-5}	6.67×10^{-3}	1.29×10^{2}
4	1.96×10^{-4}	2.32×10^{-1}	1.18×10^{3}
5	2.71×10^{-5}	3.16×10^{-1}	1.16×10^{4}
6	2.42×10^{-3}	1.62	6.69×10^{2}

注：1S=1Ω^{-1}，即 1 西门子=1 欧姆$^{-1}$，下同。

对于掺杂样品而言，晶粒间界的存在对于掺杂多晶硅薄膜有两方面的影响。一方面会发生杂质在晶粒间界处的分凝，这是由于晶粒和晶粒间界的结构不同；相应地，晶粒内和晶粒间界处的原子化学势也不同而引起的。杂质分凝的结果使所掺杂质中的一部分沉积于晶粒间界处，且分凝在晶粒间界处的杂质原子在电学上是不活动的，因此载流子浓度低于掺杂浓度，多晶硅薄膜的电阻率高于在同样掺杂浓度下的单晶硅薄膜的电阻率。另一方面，在晶粒间界处的原子是无序排列的，因此存在着大量的悬挂键和缺陷态，形成了大量的载流子陷阱，这些载流子陷阱一方面俘获载流子使得参加导电的自由载流子数目减少，另一方面这些陷阱俘获载流子后在其周围形成多子势垒区，它阻挡载流子从一个晶粒向另一个晶粒的运动，使载流子的迁移率降低。这样，也使得多晶硅薄膜的电阻率比同样掺杂浓度的单晶硅薄膜更高。由于晶粒和晶粒间界的存在，使得多晶硅薄膜存在一个临界掺杂浓度。在实验中，掺杂浓度较高，势垒随掺杂浓度的增加反比地降低，因此，电导率随掺杂浓度的增加迅速地由 6.67×10^{-3} S/cm 提高到 1.62S/cm，增大了 3 个数量级。样品经 SPC 后，电导率也提高了 2～4 个数量级。

③ 光能隙和光吸收　对于多晶硅薄膜，光吸收系数和光能隙是其最重要的光学性能。测量了沉积在石英上的样品的光吸收系数（见图 2-39），并计算出光能隙，如图 2-40 所示。对于未晶化的 a-Si：H 薄膜而言，其吸收系数曲线包含 3 个吸收区，而单晶硅是一种间接带隙半导体，吸收系数较低，吸收限约在 1.1eV 处。但对于非晶硅来讲，由于缺乏长程有序，非晶硅中的电子带间跃迁概率具有与直接带隙半导体相似的特点。这是非晶硅与单晶硅在光学性质上最重要的不同。而多晶硅的特点，由于其结构的特殊性，使得既不同于单晶硅，又不同于非晶硅，多晶硅薄膜的吸收系数基本趋势仍与非晶硅薄膜一致，保留了与直接带隙半导体相近似的特点，并且吸收系数比单晶硅薄膜要高。从光能隙图上可以看到，多晶硅的吸收限介于两者之间，且随着退火温度的升高，H 大量释出的结果使光能隙减小，吸收限向长波方向移动。

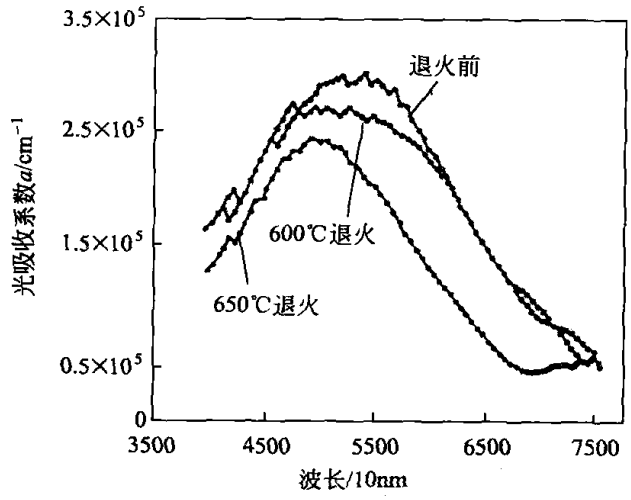


图 2-39　2# 样品经 SPC 前后的光吸收曲线

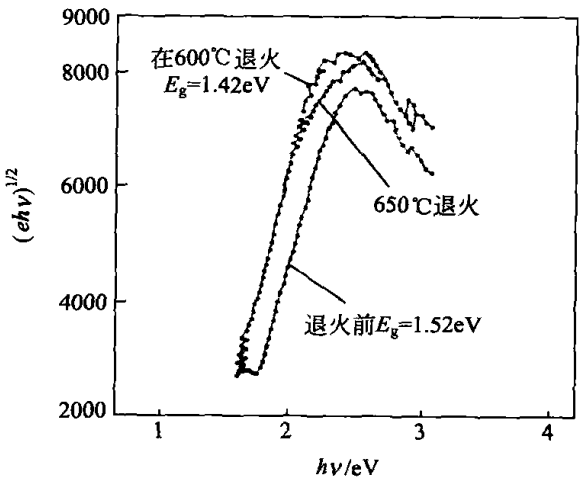


图 2-40　2# 样品经 SPC 前后的光能隙

2.4　薄膜晶体管与大面积液晶显示器[22]

早在 20 世纪 70 年代，W. E. Spear 和 P. G. LeComber 使用场效应方法测量了各种 a-Si 薄膜的隙态密度。在对薄膜隙态密度进行场效应测量时，他们发现薄膜的电导率可受到调制栅压的控制，能在几个数量级范围内变化，因此，他们设想利用这种场效应结构设计出 a-Si 场效应晶体管(FET)，现在统称非晶硅薄膜晶体管(a-Si：H TFT)。1979 年，P. G. LeComber 等人首次使用 a-Si 场效应晶体管驱动了有源矩阵寻址的液晶显示器(AM-LCD)[28]。随后，M. Matsumura 等[29]、A. J. Snell 等[30]先后设计出集成式 a-Si 倒相器和集成式图像传感器，

把 a-Si 的应用引向了除太阳电池以外又一个新的方面。

2.4.1　a-Si：H TFT 的结构、制备和工艺

(1) a-Si：H TFT 的基本结构

各种结构的 a-Si：H TFT 都有大量的报道，图 2-41 列出了 5 种基本的 a-Si：H TFT 的结构示意图。图 2-41 中，(a)～(c)为底栅形结构；(d)和(e)中，TFT 的栅极在顶部，源漏电极在底部，称为顶栅型 TFT。顶栅型 TFT 制造工艺简单，所需光刻版数量少。图 2-41(e)所示的 TFT 只需 2 块光刻版，是迄今为止所有报道的 TFT 器件中所需光刻版数量最少的。

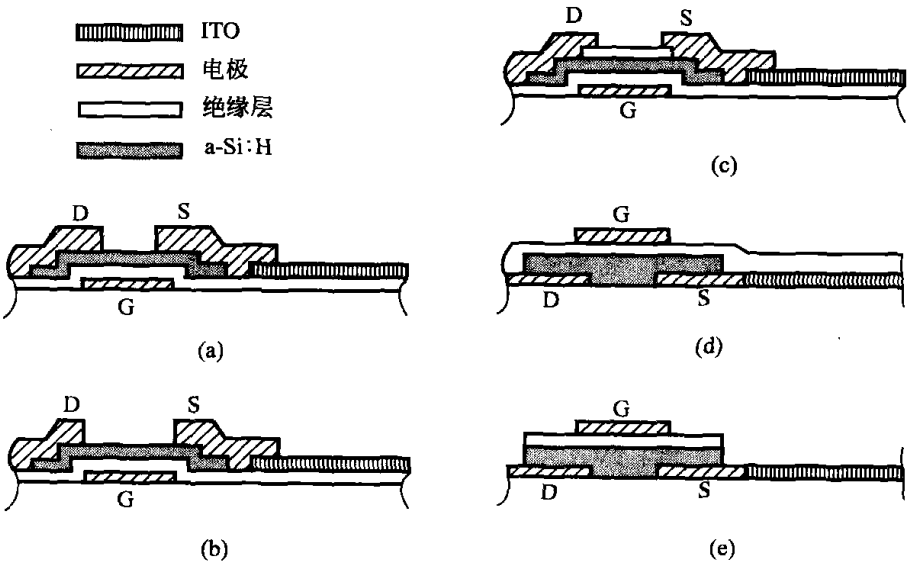


图 2-41　各种 a-Si：H TFT 结构示意图

图 2-41(a)、(b)、(c)都是底栅型 TFT，即栅电极在底部，源漏电极在顶部。这种结构的 TFT 在制造过程中，栅绝缘层 a-SiN_x、本征 a-Si：H 和 n^+ a-Si：H 可采用等离子体化学气相淀积(PE-CVD)技术，在真空条件下连续淀积，避免了工艺过程中的交叉污染，改善了栅绝缘层/a-Si：H 界面的质量，提高了器件的性能。此外，高性能栅绝缘层的生长一般需要较高的淀积温度，底栅型 TFT 首先在较高温度下淀积栅绝缘层，对随后在相对较低温度下淀积的 a-Si：H和 n^+ a-Si：H 性能的影响也很小。在图 2-41(c)中，a-Si：H 的顶部钝化绝缘层 a-SiN_x 还起着刻蚀阻挡层的作用，克服了沟道区 n^+a-Si：H 刻蚀过程中，对有源层 a-Si：H 的离子损伤和过刻蚀问题，可以制备出比 a-Si：H 层厚度更薄的 a-Si：H TFT。

图 2-41(a)～(c)所示的结构 a-Si：H TFT 的制造所需光刻版数量一般为 5～6 块。光刻版数量越多，制造成本越高。光刻版数量与器件结构和特性参数的要求直接相关。例如用于驱动简单液晶显示器时，对 TFT 的性能要求不高，可以采用图 2-41(d)或(e)所示的 TFT 结构。而对于高质量彩色图像信号(VGA)的显示应用，就需要制造高性能的 a-Si：H TFT，见图 2-41(a)～(c)，光刻版的数量也就需要较多，例如 6～7 块或更多。

a-Si：H 是具有高光敏性的材料，光照对 a-Si：H TFT 的性能参数，特别是对关断漏电流的影响是非常显著的。因此，在实际的 TFT 制造中，采用了多种工艺措施，以及各种新的器件结构来消除光照的影响。如减少有源层 a-Si：H 的厚度，在沟道区上增加遮光层，采用自对准工艺制造自对准的 a-Si：H TFT 等。

栅绝缘层在场效应器件中的作用无疑是非常重要的。a-SiN_x 薄膜的 N/Si 组分比对材料的性能有很大的影响，N/Si 比越高，N 含量越高，对降低 a-SiN_x 的缺陷，改善 a-SiN_x/a-Si：H 的界面质量是非常有益的。选用高介电特性的绝缘膜，如 Ta_2O_5、Al_2O_3 等，对获得高性能的 a-Si：H TFT、提高矩阵的绝缘性能、降低缺陷也是有必要的。

a-Si：H 材料的一个重要特征是在能隙中存在大量的局域态。因此，传统的晶体硅场效应晶体管(MOSFET)理论不能直接用来分析 a-Si：H TFT 的器件特性。各种研究 a-Si：H TFT 器件电学特性的物理模型及计算机模拟模型已有大量的研究报道。M. Hack 和 M. Shur 等人从分析 a-Si：H 局域态密度分布出发，从理论上研究了 a-Si：H TFT 电流-电压特性和物理过程，取得较满意的结果。这些研究工作从理论上为 a-Si：H TFT 器件结构设计和制备工艺的优化提供了保证。

稳定性是困扰 a-Si：H 器件实际推广应用中的一个重要问题。M. J. Powell 等人率先研究了在长时间栅偏压的条件下，a-Si：H TFT 阈值电压的漂移现象，并用一种所谓的缺陷池模型(defect-pool)较好地解释了 a-Si：H 中场致亚稳态缺陷产生的机制[31]。这不仅为有关 a-Si：H TFT 应用中稳定性的研究提供了实验依据，同时也为深入了解 a-Si：H 材料中亚稳态缺陷产生的机制提供了一种新的研究方法。

a-Si：H TFT 的应用领域主要是二维器件如有源 LCD 平面器件，整页宽的面阵或线阵图像器等。未来的图像传感器要求更高速度及更多的灰度等级。典型的用于 VGA 显示的 AM-LCD 及高性能传感器的 a-Si：H TFT 的特性参数列于表 2-9 中。

表 2-9 各种应用领域的 TFT 特性参数指标

参数 \ 应用领域	400 spi 线性彩色图像传感器	VGA-LCD
I_{on}	约 1μA(V_G=5V,W/L=10～12)	约 1μA(V_G=20V,W/L=2～4)
I_{off}	约 1pA	约 1pA
V_{th}	约 1.5V	约 1.5V
灰度	256 级	256 级
单元面积	60μm 宽，长度不限	约 80μm×240μm/像素

(2) a-Si：H TFT 的制备工艺

氢化非晶硅可在各种不同材料上制备，如玻璃、金属等。常用的制备方法是等离子体化学气相淀积法(PE-CVD)，反应气体是甲硅烷(SiH_4)(常常用氢气稀释到一定的比例)。在反应过程中，如果加入磷化氢(PH_3)就可得到 n^+ a-Si：H；加入氨气(NH_3)可得到a-SiN_x：H合金薄膜材料。

对于图 2-42 中的底栅交叠型 a-Si：H TFT，制造工艺流程为：首先在玻璃衬底上制作金属栅电极，然后用 PE-CVD 方法连续淀积栅绝缘层 a-SiN_x(约 300nm)、有源层 a-Si：H(约 200nm)、欧姆接触层 n^+ a-Si：H (约 10nm)，经过光刻，等离子刻蚀形成 a-Si：H 岛。随后，淀积源漏电极的金属膜，经光刻、湿法刻蚀形成源漏电极和沟道区，用等离子体选择刻蚀技术去掉沟道区 n^+ a-Si：H，最后淀积钝化层 a-SiN_x。这些制造工序似乎很简单，事实上，在 TFT-LCD中，成千上万个这样的 TFT 必须准确无误地集成在一个几十平方厘米的大面积衬底上，对制备设备、工艺环境和工艺技术的要求是非常高的。

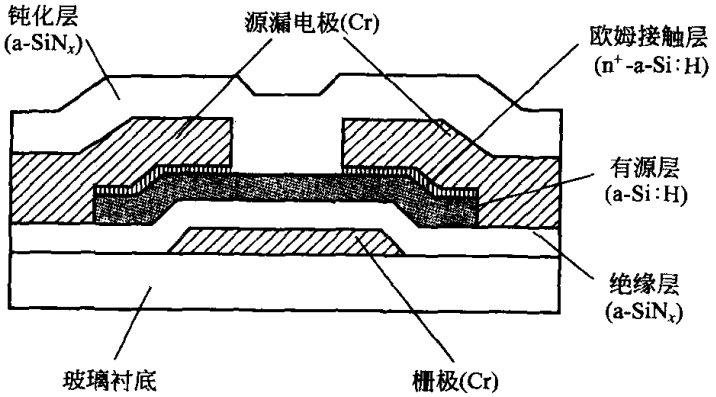


图 2-42 a-Si：H 的结构示意图

2.4.2　a-Si：H TFT 的工作特性[1]

未掺杂的 a-Si 绝缘栅场效应管在 n 沟道和 p 沟道两种情况下都能工作。当栅偏压为正时，电子在工作层中被积累；当栅偏压为负时，空穴在工作层中被积累，其特性曲线分别如图 2-43～图 2-45 所示。a-Si 场效应管的这两种沟道工作状态在实验上均已被观测到。

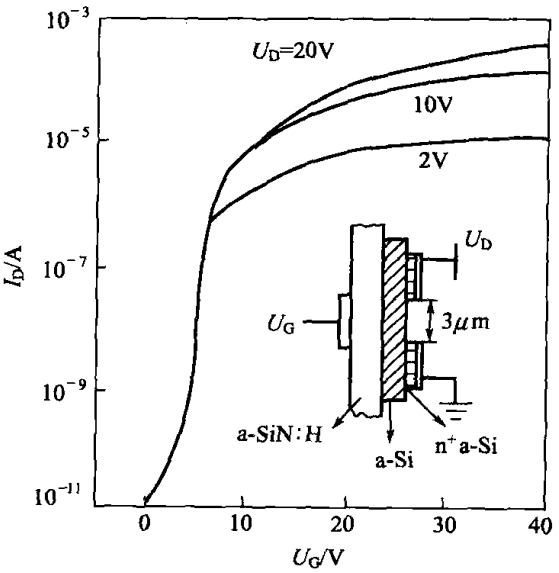


图 2-43　a-Si 场效应管的转移特性

图 2-43 示出结构为底栅型 a-Si：H TFT 的转移特性。当 U_G 在10～15V 电压范围内工作时，可获得 20μA 的漏电流，而把 U_G 升高到 30～40V 时，输出电流有可能达到毫安量级，其漏电流的开关电流比可超过 10^4，这就可以使它作为液晶显示器中的开关元件使用。为了提高 a-Si 场效应管的开关速度，在器件结构中需要具有高介电常数的薄绝缘层，因此，常采用 Si_3N_4 薄膜。

以 a-Si：H 薄膜作为薄膜晶体管的工作层虽然已显示出其应用价值，但是这种材料即使在低到 350℃的温度，薄膜中的氢也会逸出，这就直接影响到器件的稳定性。有人用 a-Si：F 材料制成场效应管器件，其性能与 a-Si：H 场效应管相同，但 a-Si：F 场效应管经过 500℃和 600℃退火后，其特性基本不变，开关电流比高达 10^5。

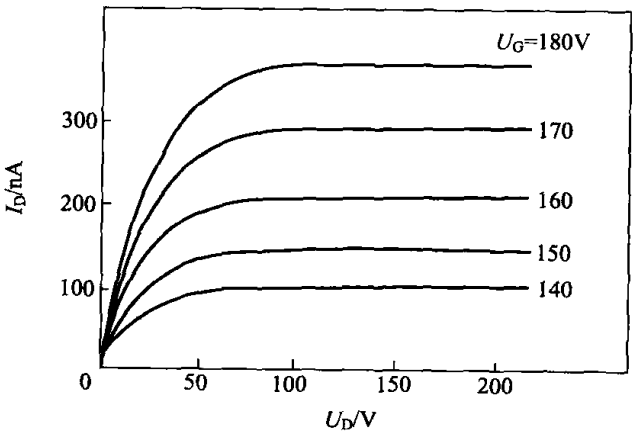


图 2-44　n 沟道的 I_D 与 U_D 的特性曲线(正栅压)

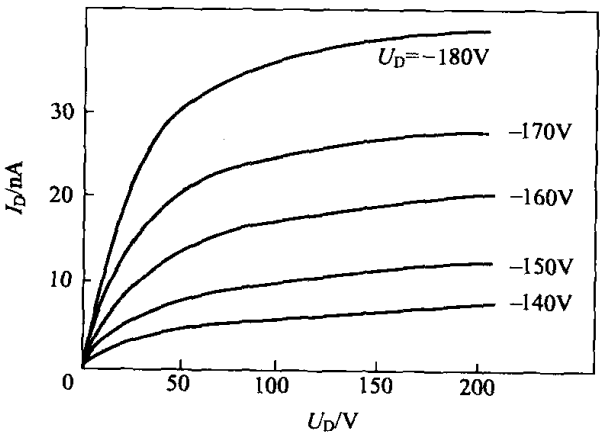


图 2-45　p 沟道的 I_D 与 U_D 的特性曲线(负栅压)

2.4.3　新型μc-Si：H /a-Si：H 双有源层结构的薄膜晶体管

a-Si：H TFT 作为一种有源开关器件，在 TFT-LCD 中得到广泛的应用。但是，a-Si：H TFT 的一个最大缺点是场效应迁移率较低，这就极大地限制了 a-Si：H TFT 的应用范围，尤其是 a-Si：H TFT 不能用来制作驱动电路，TFT-LCD 需要配置专用的外围驱动电路，提高了制造成本，降低了可靠性。

近年来，人们对氢化微晶硅(μc-Si：H)的研究兴趣日益增大，并将它用于 TFT 中，使其特性得到了改善。μc-Si：H 是 a-Si：H 材料中含有的一些微小晶粒，晶粒的大小在纳米～微米量级。近年来，随着纳米半导体材料的研究升温，μc-Si：H 也被归入到纳米材料范畴，也称为纳米硅材料(nc-Si：H)。μc-Si：H 材料具有一些优于非晶硅和单晶硅材料的性质，如可在低温下大面积生长，容易实现重掺杂，可制作欧姆接触层；具有较高的电导率，非掺杂的

nc-Si：H 电导率可达到约 10^{-1} S/cm，比晶体硅还高。因此，μc-Si：H 在太阳能电池和薄膜晶体管中得到广泛应用。

由于 μc-Si：H 材料中包含有微晶粒，而晶粒内载流子的输运仍具有晶体硅的特征，迁移率较高，所以可用非掺杂的 μc-Si：H 代替 a-Si：H 作为有源层制作 μc-Si：H TFT。利用 μc-Si：H 载流子迁移率较高的优点，可提高 TFT 的导通电流，改善 TFT 对液晶电容的驱动能力，已获得了高迁移率的 TFT。正是从这样的设想出发，近年来有关 μc-Si：H TFT 的研究受到越来越多的重视。然而，在以往的 μc-Si：H 的研究报道中，得到的 I_{on}/I_{off}之比并不高（约 10^3 量级），主要是因为 μc-Si：H 体积电阻小，使 I_{off}较大，降低了 I_{on}/I_{off}之比。有人提出了一种新型 μc-Si：H /a-Si：H 双有源层结构 TFT 的制备方法[32]，它是把 a-Si：H 作为垂直方向的“隔断区”，降低了 I_{off}，可提高 I_{on}/I_{off}之比。

（1）μc-Si：H /a-Si：H 双有源层 TFT 的结构和制备工艺

μc-Si：H /a-Si：H 双有源层 TFT 的结构为底栅交叠型，如图 2-46 所示。与常规的 a-Si：H TFT结构相比(见图 2-42)，新器件的有源层由 μc-Si：H /a-Si：H 双层结构组成。当外加正的栅压时，TFT 的导电沟道主要将在 μc-Si：H 层内形成。利用 μc-Si：H 层较高的迁移率，可提高开态电流。而且，霍尔效应对非掺杂的 μc-Si：H 薄膜的测量结果表明，非掺杂的 μc-Si：H 是 n 型半导体，载流子霍尔迁移率约为 5～8cm^2/(V·s)。这对于工作在积累模式的 n 沟道 TFT 来说，n 型的 μc-Si：H 对导电沟道的形成、降低阈值电压、提高导电沟道的自由载流子(电子)的浓度都是非常有利的。在关断状态下，I_{off}主要由 a-Si：H 层的体积电阻决定，由于 a-Si：H 的体积电阻较高，在一定厚度的 a-Si：H 的“隔断”下，I_{off}电流可大大减小，所以，a-Si：H 层实际上起着一个垂直方向的“隔断区”的作用。因此，μc-Si：H /a-Si：H TFT 可得到较高的 I_{on}/I_{off}之比。

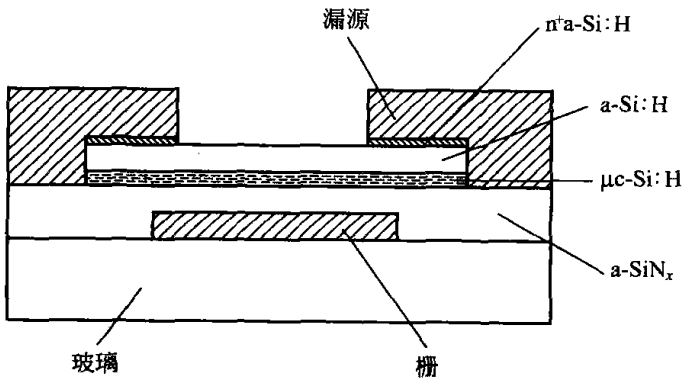


图 2-46 μc-Si：H/a-Si：H 双有源层 TFT 的结构示意图

μc-Si：H/a-Si：H TFT 的制造工艺为：在栅极制作完成以后，用 PECVD 技术首先淀积 a-SiN_x 膜，厚度为 300nm，然后淀积μc-Si：H膜。μc-Si：H 的典型制备工艺条件为：衬底温度 250℃，射频功率密度 0.5W/cm^2，SiH_4 的流量为 1～5 sccm，H_2 的流量为60 sccm，H_2 稀释比为 0.2%～0.7%，反应气压为 66.65Pa。最后再淀积 a-Si：H 和 n^+ a-Si：H，其中 a-Si：H 和 n^+ a-Si：H 的厚度分别为 150nm 和 10nm。μc-Si：H 的厚度为 30～60nm，以研究 μc-Si：H 的厚度对 TFT 性能的影响。

众所周知，用 H_2 等离子体后处理 a-SiN_x/a-Si：H 界面的过渡层，可以降低界面态密度。在 a-SiN_x/μc-Si：H TFT 的制造中，可用 H_2 等离子体处理 a-SiN_x/μc-Si：H 界面。其方法为：当 μc-Si：H 薄膜淀积以后，立即用 H_2 等离子体处理 μc-Si：H 薄膜，条件为：射频功率密度为 0.5W/cm^2，反应气压为 133.3Pa，H_2 流量为50 sccm，时间为 20min，然后再完成后道工序。

（2）μc-Si：H /a-Si：H 双有源层 TFT 的特性分析

图 2-47 是 μc-Si：H/a-Si：H TFT 的转移特性曲线。结果表明，当加入 μc-Si：H 层以后，TFT 的导通电流增加了，随着 μc-Si：H 层厚度的增加，I_{on}也增加。但是，尽管 μc-Si：H 层厚度增加了，关断电流 I_{off}并没有明显增加，表明这种新型的器件结构对关断电流的抑制是非常有效的。从 μc-Si：H/a-Si：H TFT 的 $I_D^{1/2}$ 与 U_G 关系曲线(其中 μc-Si：H 厚度为 50nm)的计算结果得到：阈值电压 V_{th}为 5.1V，场效应迁移率为 1.2cm²/(V·s)。

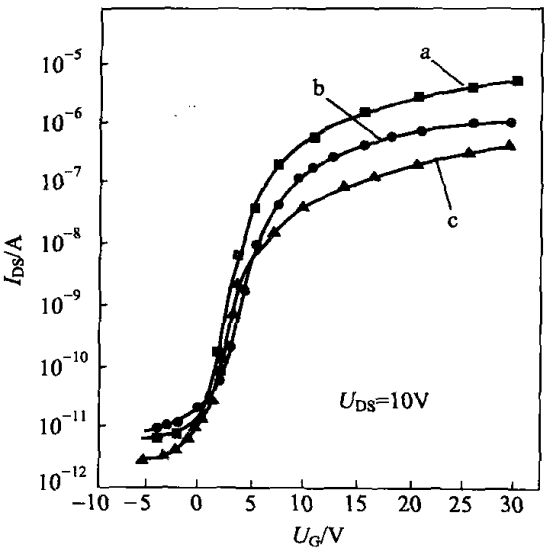


图 2-47　μc-Si：H/a-Si：H TFT 的转移特性曲线
a—μc-Si：H 层厚度 50nm；
b—μc-Si：H 层厚度 30nm；
c—μc-Si：H 层厚度为 0

从 H_2 等离子体处理对 μc-Si：H/a-Si：H TFT 转移特性的影响可知：H_2 等离子体处理以后，TFT 的导通电流增加了，曲线也变得更加陡峭，亚阈特征参数 S 减小了，表明界面态密度下降了。可能的解释是：H_2 等离子体处理通过饱和悬挂键缺陷，降低了a-SiN_x/μc-Si：H界面的缺陷态密度；另外，氢等离子体处理还有可能促进微晶粒的生长。有人在 μc-Si：H 薄膜生长机理的研究中发现，用氢等离子体处理 a-Si：H 薄膜，可以将 a-Si：H 转变为 μc-Si：H，并认为这是因为活性 H 原子使薄膜的 SiH_n 基团发生重构，将部分无序的非晶相转变为微晶相。

2.4.4　a-Si：H TFT 在有源矩阵中的应用

a-Si：H TFT 最重要的应用是属 AM-LCD 中的有源寻址矩阵。尽管目前各种新型平板显示技术不断涌现，然而技术最成熟并实际投放市场的产品中仍以 a-Si：H TFT 为寻址开关元件的有源矩阵液晶显示屏为主，在便携式电视、笔记本电脑、投影电视等领域得到广泛应用。

有关 a-Si：H TFT 有源矩阵的研究已有大量的报道，然而高性能、低成本、宽视角和大面积的 a-Si：H TFT 有源矩阵的制备仍有许多问题有待解决。随着像素密度的增加，a-Si：H TFT 的尺寸必须减小，提高 TFT 器件的导通电流和降低阈值电压就显得很重要了。另外，为了解决光敏性问题，应尽量减小钝化层对薄有源层 TFT 器件性能的影响。

(1) a-Si：H TFT 集成电路(逻辑电路)[1]

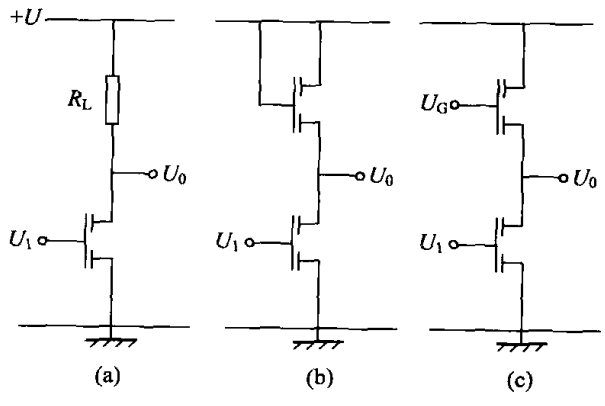


图 2-48　3 种倒相器的电路图

逻辑电路的基本单元是倒相器。图 2-48 给出了 3 种倒相器的电路，其中(a)的负载电阻是 a-Si 薄膜，这比用 a-Si TFT 作为负载管［见图(b)］需要的面积小。图 2-49 给出了集成 a-Si 倒相器的剖面图和平面图，其他的设计和使用与 c-Si MOS 倒相器电路相同，在此就不必介绍了。图 2-50 中的虚线给出这种倒相器的转移特性，负载电阻约为 30MΩ，电源电压为 15V，实线是 3 个这样的倒相器串联起来的特性，可以看出曲线更加陡峭，这就意味着一个器件的输出可以作为下一级的输入使用，这在实际应用中是十分重要的。

上述基本电路的简单组成就可以构成与非门、或非门、双稳态触发器等，再由这些门电路就可构成一个具有复杂功能的大规模集成电路。

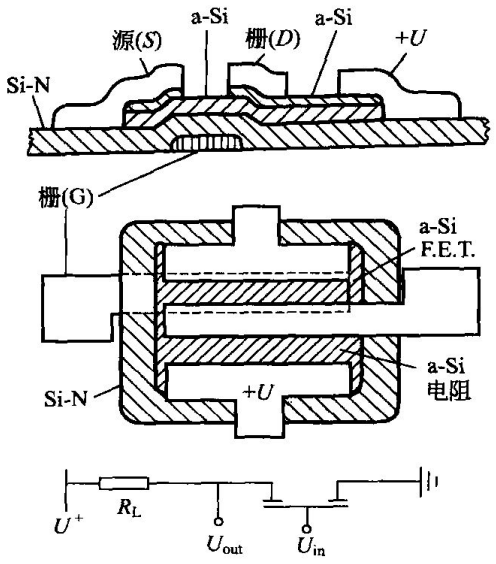


图 2-49 集成型 a-Si 倒相器的剖面图与平面图

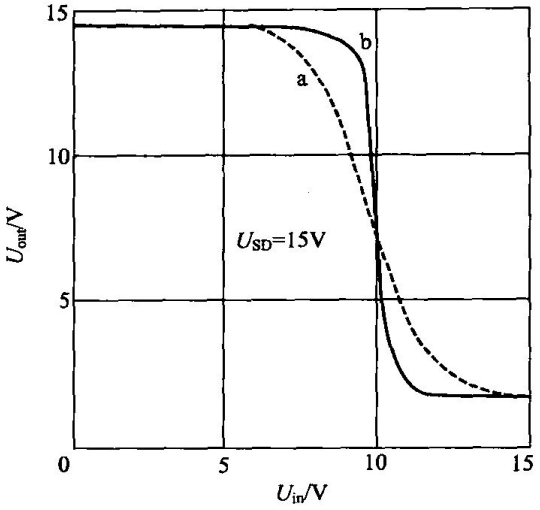


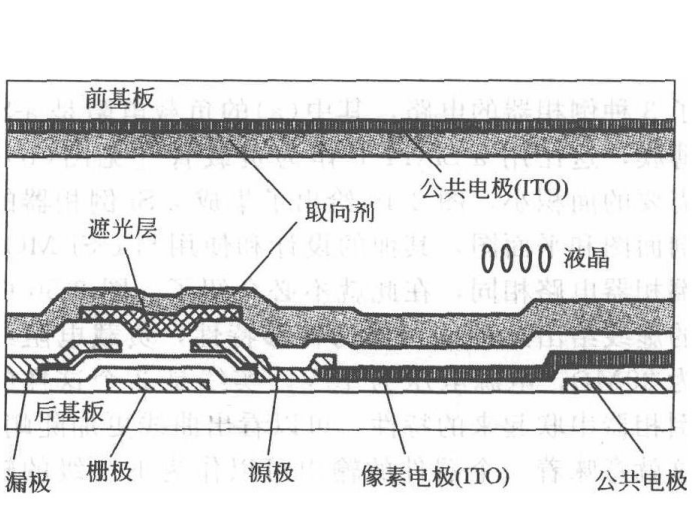
图 2-50 倒相器转移特性
a—1 个倒相器的转移特性；
b—3 个倒相器串联后的转移特性

(2) a-Si：H TFT 在液晶显示板中的应用

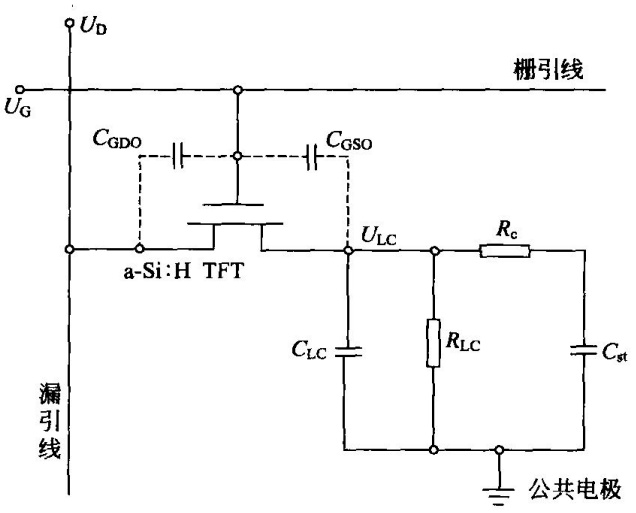
a-Si：H TFT 具有通断电流比高($>10^6$)，并可在廉价的透明玻璃衬底上低温、大面积制造等优点，在有源矩阵寻址的液晶显示器(AM-LCD)上的应用可以说极为成功。借助彩色滤色膜很容易实现透射模式的彩色图像信号显示。自 1983 年第一台 TFT-LCD 样机推出以来，现在各种尺寸规格的 TFT-LCD 已经在市场上面世。目前，最大的 a-Si：H TFT AM-LCD 的对角线尺寸已达 21in。在袖珍电视、壁挂电视、投影电视以及便携式计算机等诸多方面得到了广泛应用。

事实上，a-Si：H TFT 的应用不仅仅限于 AM-LCD，其应用领域已扩展到其他的大面积线阵和面阵光电器件，如整页的紧贴型图像传感器、医用 X 射线图像传感器等。如果说几年以前人们所关心的问题是这些复杂器件能否制造出来及能否被市场接受，而现在的问题则是如何降低成本和价格，以及如何提高性能和如何更快地占领市场。

在有源矩阵液晶显示器中，每个液晶单元都有一个 a-Si：H TFT 作为有源驱动元件，图 2-51 是液晶单元结构剖面图及等效电路图。其中 C_{LC}、R_{LC}分别为液晶电容和电阻，C_{st}为存储



(a) 结构剖面图



(b) 等效电路图

图 2-51 液晶单元结构剖面图

电容，C_{GSO}、C_{GDO}分别为栅源、栅漏的覆盖电容，U_D、U_G分别是漏极和栅极电压，R_e 为像素电极的电阻。

表 2-10 为某种有源液晶显示器单元 TFT 和元器件参数；表 2-11 为 376×276 单元 a-Si：H TFT 有源矩阵的结构参数。

表 2-10　液晶单元 TFT 和元器件参数

参　数	数值	参　数	数值
沟道长度/μm	8	源极引线电阻 r_{SO}/Ω	75
沟道宽度 $W/\mu m$	60	漏极引线电阻 r_{DO}/Ω	75
绝缘层厚度 $t_{ox}/\mu m$	0.3	像素电极分布电阻 $R_e/k\Omega$	1.28
比例系数 n_0/cm^{-2}	10^{12}	液晶电阻 $R_{LC}/G\Omega$	10
电子迁移率 $\mu_0/[cm^2/(V\cdot s)]$	0.5	液晶电容 C_{LC}/pF	0.5
单位沟道长度栅源覆盖电容 $C_{GSO}/(pF/m)$	10	存储电容 C_{st}/pF	0.5
单位沟道长度栅漏覆盖电容 $C_{GDO}/(pF/m)$	10		

表 2-11　376×276 单元 a-Si：H TFT 有源矩阵的结构参数

参　数	数值	参　数	数值
显示面积/mm	45×60	栅漏总线宽度/μm	11
单元数	376×276	栅源、栅漏覆盖/μm	1.5
单元节距/μm	163×161	存储电容面积/μm^2	1800
$W/L/(\mu m/\mu m)$	60/8	开口率/%	55.2

a-Si：H TFT 有源矩阵制造工艺如下。

① 在清洁干净的玻璃基片上，用电子束蒸发法淀积金属 Cr 膜，然后光刻形成栅极和栅总线。

② 用 PE-CVD 法连续淀积 a-SiN_x、a-Si：H 和 n^+ a-Si：H 的 3 层膜，厚度分别为 300nm、250nm、10nm，然后，用等离子体刻蚀形成硅岛。

③ 用电子束蒸发法制备透明导电薄膜(ITO 膜)，光刻、湿法腐蚀形成像素电极。

④ 用电子束蒸发制备金属 Cr 膜，光刻形成源-漏电极和漏总线。用等离子体刻蚀方法去掉沟道区 n^+ a-Si：H。

⑤ 用 PE-CVD 淀积钝化层，用电子束蒸发淀积 Cr 膜，光刻形成遮光层，反刻引线孔，测试。

a-Si：H TFT 有源矩阵经液晶封盒以后，就可以制造出有源矩阵 LCD。液晶封盒后的有源矩阵寻址液晶显示器(AM-LCD)的结构如图 2-52 所示。

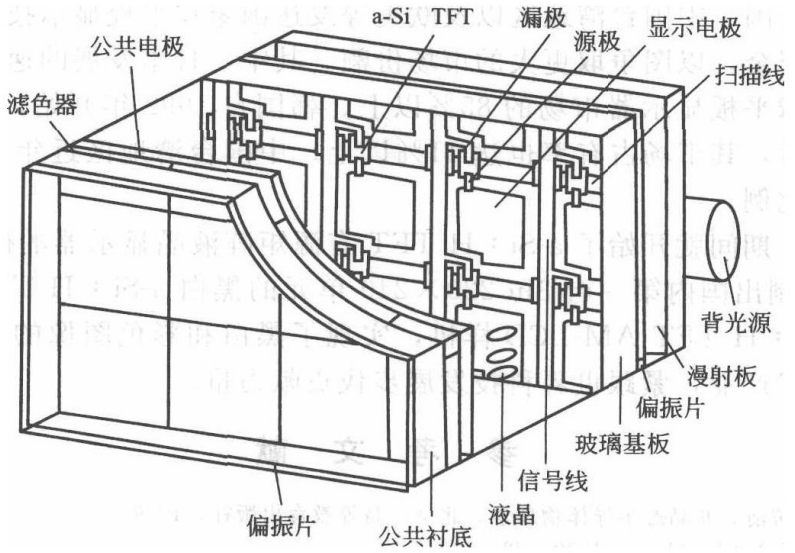


图 2-52　AM-LCD 的结构示意图

（3）五彩缤纷的平板显示世界

多年以来，人们一直忍受着粗、大、笨的阴极射线管(CRT)显示器，当轻、薄、灵巧的AM-LCD平板显示器忽然展现到你的面前时，它所带来的惊喜和观念上的冲击是巨大的。平板显示器作为一种新的信息显示技术，提供了更好的人机界面，给当今信息社会注入新的活力，对人们的生活习惯、工作方式和思维模式有深远的影响。

在这五彩缤纷的平板显示世界中，除了AM-LCD以外，还有等离子体显示(PDP)、电致发光(EL)、场致发射(FEL)、发光二极管(LED)和真空荧光显示(VF)等其他的平板显示技术，可谓“八仙过海，各显神通”，其竞争也达到白热化程度。AM-LCD以其色彩丰富、图像逼真、响应速度快、功耗低、携带方便等优点率先占领了大部分平板显示器市场，在袖珍式电视、笔记本电脑、壁挂电视及投影电视等领域获得广泛的应用。目前在20 in以下的平板显示器市场上，AM-LCD仍占据着绝大部分的市场份额。在激烈的市场竞争面前，AM-LCD也在不断发展，日本NEC在1997年的显示器博览会上推出的20in、1280×1024像素的AM-LCD，其水平、垂直方向的视角已达到80°，用poly-Si TFT制造的AM-LCD在投影电视上也具有很强的竞争力[33]。

等离子体(PDP)是近年来发展最快的平板显示技术。它是利用两个极板间等离子体放电产生的辉光来显示图像信息的。具有亮度高、视角宽、显示尺寸大等优点，引起了人们的浓厚兴趣，在37in以上各种平板显示器中最具有竞争力。在家用壁挂电视这一最大市场上与AM-LCD的竞争尤为激烈。

其他的显示技术，各自具有不同的优势，也有不同的应用领域。表2-12列出各种显示技术的特点和优缺点。可以预计，到21世纪中期，各种平板显示技术将发展得更加迅速，应用领域更广，性能也更优良。平板显示技术的发展可谓方兴未艾、前途无量。

表2-12 平板显示技术的比较[34]

技 术	优 点	缺 点
有源矩阵LCD(AM-LCD)	全彩色,优良的图像质量,视频速度	有限的显示角度,需要背光源
无源矩阵LCD	廉价,设计简单	分辨率低,响应速度慢
电致发光(EL)	非常坚固,高分辨率,宽视角,长寿命	全彩色问题,无有效的驱动电路
等离子体显示(PDP)	大尺寸,高亮度	电磁场的干扰
场致发射(FEL)	高亮度,高能量,高效率	可靠性问题,需要高电压
发光二极管(LED)	廉价	色彩不完整,需要高功率
真空荧光显示(VF)	高亮度,宽视角	分辨率低

目前，日本、韩国、中国台湾地区以及欧美等发达国家在平板显示技术的研究、开发和生产上都投入了巨额资金，以图争取更大的市场份额。其中，日本发展的速度最快，技术也最先进，其销售额占全球平板显示器市场的85%以上。韩国自1992年开始，投入巨资开发TFT-LCD，发展势头很猛，其市场占有率也达11%以上。中国台湾地区近年来发展较快，在市场上也占到了一定的比例。

我国在“八五”期间就开始了a-Si：H TFT有源矩阵液晶显示器的研制工作，并于1994年、1997年分别研制出国内第一台3in 220×240单元的黑白a-Si：H TFT AM-LCD、276×372单元的彩色a-Si：H TFT AM-LCD样机，实现了黑白和彩色图像的视频动态显示，为发展我国平板显示技术产业，紧跟世界科技发展步伐贡献力量。

参 考 文 献

[1] 何宇亮，陈光华，张仿清．非晶态半导体物理学．北京：高等教育出版社，1979.
[2] Mott N F and Davis E A. Phil Mag.，1970，22：903.
[3] Spear W E and Lecomber P G. J Non-Cryst Solids，1972，8～10：727；Phil Mag.，1976，33：935.

[4] Miller G L Lang D V and Kimerling L G. Ann. Rev. Meter. Sci. , 1977, 7: 377.
[5] Lang DV. Phys. , Rev. , 1982, B25: 5285.
[6] Stabler DL and Wronski. Appl Phys. Lett. , 1977, 31: 292.
[7] 陈光华，王印月，吴锦华，甘润今，张仿清等．半导体学报，1980，1：187.
[8] LeComber P G and Spear. W E Phys Rev Lett. , 1970, 25: 509.
[9] Fritzsche H. Solid State Commun. , 1971, 9: 1813.
[10] Jones D I, Spear W E and LeComber. P G J Non-Cryst Solids, 1976, 20: 259; Phil Mag. , 1977, 36: 541.
[11] Cutler M and Mott N F, Phys Rev. , 1969, 181: 1336.
[12] Tauc J. Amorphous and Liquid Semiconductors. London and New York: Plenum Press, 1974: 172.
[13] Urbach F. Phys Rev. , 1953, 92: 1324.
[14] TaucJ, Grigorovici R and Vancu A. Phys Status Solidi. , 1966, 15: 627.
[15] Mott N F and Davis E A . Electronic Processes in Non-Cryst Materials. Oxford: Clarendon Press. , 1979. 290; 279; 269; 273..
[16] Fagen E A and Fritzsche H. J Non-Cryst Solids, 1970, 2: 180.
[17] Klazes R H, Van Den Broek M H L M, Bezemer J and Radelaar S. Phil Mag. , 1982, B45: 377.
[18] Street R A, Knights J C and Biegelsen D K. Phys Rev. , 1880, B18: 1880.
[19] Jackson W B and Amer N M. Phys Rev. , 1982, B25: 5559.
[20] 7th International PVSEC Technical Digest. Nagoya, Japan: Nov, 1993. 22～26.
[21] Wysch N, Finger F and Mcmabon T J, et al. J Non-Cryss Solids, 1991, 137～138: 347.
[22] 张少强．华中理工大学博士论文．1998.
[23] 林旋英，黄创君，林揆训等．金属功能材料(增刊)，2001，8：179.
[24] Konagai M. Technical Digest of Inter PVSEC-11, Japan. 1999, PL2-3.
[25] Morikawa H, et al. Sol Energy Mater & Sol Cells. , 1998, 53: 23.
[26] Takao Matsuyama, et al. Jpn J Appl Phys. , 1990, 29: 2327.
[27] Takao Matsuyama, et al. Jpn J Appl Phys. , 1993, 32.
[28] LeComber P G. Electron Lett. , 1979, 15: 179.
[29] Matsumura M and H Hayama. IEEE Tran. Electron, Dtvices, 1980, ED-27: 2194.
[30] Snell A J and Spear W E. J Appl Phys. A. , 1981, A26: 83.
[31] Powell M J, et al. Phyl Mag. , 1991, B-63: 325.
[32] Graff F D, et al. Phys Rev. , 1995, B-52: 4680.
[33] Sobel. Information Display, 1997, 4～5: 26.
[34] Girolamo H J, et al. Information Display, 1997, 3: 10.

第3章

金刚石薄膜及相关材料

3.1 概述

金刚石薄膜及相关材料基本上都是属于超硬和宽能带隙材料。超硬材料的硬度一般是大于40GPa，由第ⅢA、ⅣA、ⅤA族共价键化合物（碳化物、氮化物）和单质（金刚石）组成，有单晶、多晶、非晶等多种，如金刚石、立方氮化硼（c-BN）、氮化碳（C_3N_4、CN_x）、硼碳氮（BCN）及类金刚石碳（DLC）等。除金刚石外，这些材料都是人工合成的，没有天然对应物。这些材料一般有多种形态，其中的一种或几种具有超硬性质。超硬材料可分为一元系（单质）、二元系化合物、三元系化合物及可能的更多元系化合物。这些超硬材料的主要特点是：①化学键以共价键为主，离子键成分少；②由元素周期表中第2、3周期的第ⅢA、ⅣA族碳/氮化物及单质组成，组成元素的原子半径很小。超硬材料具有高受压强度、高热导率、优良光学透过性、高空穴迁移率、高声速、低热膨胀系数等物理性质。超硬薄膜是目前超硬材料的主要研究课题。现状是：金刚石薄膜的制备技术已日趋成熟，其产品正在走向市场；高温高压c-BN的产品早已投入市场，其薄膜化的研究虽然也有很多可喜的成果，但却没有像金刚石那样令人振奋；氮化碳（CN_x）、硼碳氮（BCN）、硅硼(碳)氮[SiB(C)N]等薄膜的研究还处于初始阶段，主要研究内容是生长机理、工艺参数、结晶状态、硬度和其他物理性质。由于制备技术的限制，研究程度仍无法与金刚石薄膜相比。从国际上的研究状况看：金刚石薄膜在刀具方面的应用已经商品化，在红外光学窗口、电子器件及作为热沉材料方面已有重要应用；c-BN薄膜前景更诱人，但难以制备；BCN薄膜正在积极研究中，已成为一个新的亮点；DLC薄膜已在各方面得到应用，如用非晶碳膜作为10nm以下的超薄层光盘的保护涂层等。

本章将介绍这些主要超硬薄膜材料的制备方法、微观结构、优异特性及应用。

3.2 金刚石薄膜

许多世纪以来，金刚石以其绚丽的色彩给自己披上了神秘的外衣，一直受到人们的珍视。直至今天，由于各种需求，金刚石对人们的诱惑依然很强。

众所周知，金刚石是所有天然物质中最硬的材料，而且金刚石在热、电、声、光等其他方面所显示出的优越性能早已为人们所熟知，正是由于它具有特殊的物理、化学性质，才激起了

人们对它的研究兴趣。然而天然金刚石在自然界却非常稀少，而且价格昂贵，不可能把大量的金刚石用于工业用途上，因而人们的研究兴趣很快就转移到人工合成金刚石上来。

在 20 世纪 50 年代的中期，人们用高压[(50～100)×10^8Pa]、高温（1500～2000℃）技术（HPHT）首次成功地合成了金刚石，并达到商业化应用的水平。1990 年在工业上所消费的金刚石中，90%（约 60t）以上是用 HPHT 方法制造的。但是 HPHT 方法合成的金刚石呈离散的单晶粒状态，使其应用范围也受到限制，主要用于制造切割、切削工具和首饰。

在 HPHT 方法发展的同时，前苏联、美国等国的科学家已先后在低压下利用热解 CBr_4 或 CH_4 的方法实现了金刚石多晶薄膜的沉积。虽然这种方法生长金刚石的速度非常缓慢(0.1nm/h)，但却使人们看到了在低压下合成金刚石的可能。20 世纪 60 年代末期，人们又发展了化学输运反应法（chemical transport reaction），使金刚石的合成速度提高了几个数量级至 1μm/h，从而激发了世界各国科研人员的研究兴趣，使金刚石的合成方法有了很大的改进。到 20 世纪 80 年代已形成全球金刚石膜热，不仅使发达国家，如日本、美国、德国等投入了大量的人力、物力，而且使发展中国家，如中国、印度等国家也相继卷入。经全球范围的研究，至今取得令人瞩目的发展，已经研究出多种金刚石膜制备方法并制备出性能优异的大面积金刚石膜。

目前，合成金刚石的方法有：热丝 CVD 法、射频等离子体 CVD 法、直流弧光等离子体 CVD 法、微波等离子体 CVD 法和火焰燃烧法等，可得到质量很高的金刚石膜，而且最高的沉积速率可达 930μm/h。

3.2.1　金刚石薄膜的结构

金刚石虽是由一种原子构成的，但是它的晶格却是一个复式格子。金刚石结构的结晶学原胞如图 3-1 所示，在 1 个面心立方原胞内有 4 个原子，这 4 个原子分别位于 4 个空间对角线的 1/4 处。金刚石中碳原子的结合是由于碳原子外壳层的 4 个价电子 2s、$2p^3$ 的杂化而形成共价键。每个碳原子和周围 4 个原子共价，1 个碳原子在正四面体的中心，另外 4 个同它共价的碳原子在正四面体的顶角上，中心的碳原子和顶角上每个碳原子共享 2 个价电子。图 3-1 中，棒状线条即代表共价键。可以想象，在正四面体中心的碳原子价键的取向，同顶角上的碳原子是不同的，若一个价键指向左上方，则另一个价键必指向右下方。由于价键的取向不同，这两种碳原子的周围情况也不同，即图 3-1 中立方体的顶角及面心上碳原子的周围情况，是不同于在对角线上 4 个碳原子的情况。因此，金刚石结构是个复式格子，由 2 个面心立方的布喇菲原胞沿其空间对角线位移 1/4 的长度套构而成。

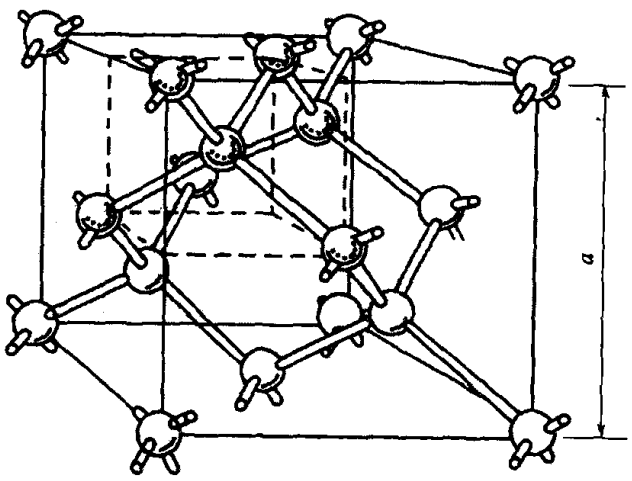


图 3-1　金刚石结构

主要的半导体材料，如锗、硅等都有 4 个价电子，它们的晶体结构和金刚石的结构相同。立方系的硫化锌也具有和金刚石类似的结构，其中硫和锌分别组成面心立方的布喇菲格子而沿空间对角线位移 1/4 的长度套构而成，这样的结构统称闪锌矿结构。许多重要的化合物半导体，如锑化铟、砷化镓等都是闪锌矿结构，在集成光学上很重要的磷化铟材料也是闪锌矿结构。宽带隙立方氮化硼和氮化镓也是闪锌矿结构。

金刚石结构的特点如下[1]。

① 金刚石结构是属于面心立方点阵，它的结晶学元胞可以看成是两个面心立方晶胞沿空间对角线位移 1/4 套构成的。

② 金刚石结构的晶胞是由 18 个原子组成的（见图 3-1），等效看来，1 个惯用晶胞只独占了 8 个原子，这 8 个原子的坐标是：(000)，$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$，$\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)$，$\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$，$\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$，$\left(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\right)$，$\left(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}\right)$，$\left(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}\right)$。

③ 原子体密度为 $8/a^3$。

④ 最小重复单元是正四面体，围成正四面体的四个面属于{1 1 1}，六条交线为<110>向，晶面之间的夹角为 70°32′。固体物理学中原胞的取法同面心立方的布喇菲原胞的取法相同，原胞中包含两个不等同的碳原子：(000)，$\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$。

⑤ 金刚石结构排列较空，原子填充的有效空间约占晶胞总体积的 34%，有较大的空隙（由 4 个体对角线上的原子组成的正四面体）；另一种是六角形空隙（由 4 个面心原子和 2 个体对角线上原子构成）。

⑥ 具有层状结构的特点：沿<111>方向，可以显示出一系列 {1 1 1} 晶面簇 A-α-B-β-C-γ-A，A、B、C 属于一个面心立方，α、β、γ 属于另一个面心立方（为双原子层）。

⑦ 晶面间距：面心立方中，{100} 为 $\frac{a}{2}$；{110} 为 $\frac{\sqrt{2}}{4}a$；{1 1 1} 为 $\frac{\sqrt{3}}{3}a$。金刚石中，{1 0 0} 为 $\frac{a}{4}$；{1 1 0} 为 $\frac{\sqrt{2}}{4}a$；{1 1 1} 为双原子层，面间距分别为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ 和 $\frac{\sqrt{3}}{12}a$。

⑧ 密排面、密排向：对于一定晶体，单位体积内的原子数是一定的。如果把双原子层的 {1 1 1} 作为 {1 1 1} 看，{1 1 1} 的面间距最大，所以 {1 1 1} 上原子的面密度最大，这说明 {1 1 1} 是能量最低面，最稳定，{1 1 1} 是密排面。当晶体沿<111>方向生长时，{1 1 1} 面上由于要排更多的原子，所以沿<111>方向晶体生长很慢，便于控制，容易制备完整的晶体，由于 {1 1 1} 是密排面，此面上的化学腐蚀速度慢，便于控制；另外由于 {1 1 1} 面间距大，键作用弱，垂直<111>方向容易切割，{1 1 1} 是天然解理面。

可以算出<110>方向原子排列最密，是密排向。

金刚石的宏观晶体形态是多种多样的，通常所见的晶型是八面体、菱形十二面体，其次是立方体。在气相沉积金刚石薄膜的显微形貌中，常出现多种的晶体形态。不同形态的出现，完全与气相沉积过程中的工艺参数密切相关。由于金刚石特殊的晶体结构，就使金刚石具有许多优异的性能。

3.2.2 金刚石薄膜的优异特性

人们通常知道金刚石是自然界中最硬的物质，其实，除此之外，金刚石在力学、电学、热学、光学等方面还有许多独特的性质，如表 3-1 所示[2]。表 3-1 中还同时给出了 β-SiC、GaAs 及 Si 的性质以便比较。

CVD 金刚石的许多潜在应用是非常诱人的，而且是可以实现的，因为它在纯度和性质上与 HPHT 及天然金刚石是可以比拟的。利用金刚石的硬度及 CVD 膜的均匀性，可以用来制造刀具涂层。多晶金刚石膜在室温下的热导率约是铜的 5 倍，可以作为高温、大功率半导体器件的热沉，而且金刚石具有和聚四氟乙烯相当的滑动摩擦系数，所以光滑的金刚石膜在摩擦学方面有许多应用。

在金刚石膜的应用前景中最为重要的一个领域是，金刚石膜作为半导体材料在高频、大功率和高温电子器件材料中的使用。

表 3-1　金刚石和 β-SiC、GaAs 及 Si 性质的比较

性　质	金刚石	β-SiC	GaAs	Si
晶格常数/nm	0.3567	0.4358	0.565	0.543
热膨胀系数/(10^{-6}/℃)	1.1	4.7	5.9	2.6
密度/(g/cm^3)	3.515	3.216		2.328
熔点/℃	4000	2540	1238	1420
带隙/eV	5.54	3.0	1.43	1.1
饱和电子速率/(10^7cm/s)	2.7	2.5	1.0	1.0
电子迁移率/[cm^2/(V·s)]	2200	400	8500	1500
空穴迁移率/[cm^2/(V·s)]	1600	50	400	600
击穿电压/(10^5V/cm)	100	40	60	3
相对介电常数	5.5	9.7	12.5	11.8
电阻率/Ω·cm	10^{13}	150	10^8	10^3
热导率/[W/(cm·K)]	20	5	0.46	1.5
吸收带边/μm	0.2	0.4		1.4
折射率	2.42	2.65	3.4	3.5
硬度/MPa	980000	34300	5880	9800
Johnson 系数/(10^{23}W·Ω/s^2)	73856	10240	62.5	9.0
Keyse 系数/[10^2W·℃/(cm·s)]	444	90.3	6.3	13.8

(1) 力学性能

金刚石具有极优异的力学性能。表 3-2 是天然金刚石和金刚石薄膜的主要力学性能。从表 3-2 列出的主要力学性能数据中可知，金刚石是目前已知材料中硬度最高的材料。现今，研究出的金刚石薄膜的硬度已基本达到天然金刚石的硬度，加之其低的摩擦系数，因此金刚石膜可作为优异的切削刀具、模具的涂镀材料和真空条件下需用的干摩擦材料。现今，用切割的金刚石厚膜制成的镶嵌刀具和金刚石膜涂层刀具已成功地用于切削有色金属、稀有金属、石墨及复合材料，特别适合汽车、摩托车用高硅铝合金缸体材料的车削加工。金刚石刀具产业随着低成本生产工艺的突破将会得到发展和广泛的应用。

表 3-2　金刚石的主要力学性能[3]

力　学　性　能	天然金刚石	CVD 金刚石	力　学　性　能	天然金刚石	CVD 金刚石
硬度/GPa	100	70～100	摩擦系数	0.08～0.1	
密度/(g/cm^3)	3.515	2.8～3.5	断裂韧性/MPa·m$^{1/2}$	约 3.4	1～8
熔点/℃	4000	接近 4000	抗拉强度 σ_b/GPa	约 3	0.2～0.4
弹性模量/Pa	1.04×10^{12}			1.0(300K)	1.0(300K)
杨氏模量/GPa	1200	1050	线膨胀系数/$\times10^{-6}$K^{-1}	2.7(500K)	2.7(500K)
泊松比	0.2			4.4(1000K)	4.4(1000K)
热冲击系数/(W/m)	10^7				

低的密度、高的弹性模量以及在声音中传播速度大，又可作为高保真扬声器高音单元的振膜，是高档音响扬声器的优选材料。

金刚石摩擦系数低、散热快，可作为宇航高速旋转的特殊轴承，加上它优良的抗辐射性能和碳原子在金刚石中的键能密度高于其他所有物质，因此能承受高能加速器内接近光速移动的基本粒子的撞击，当带电粒子进入金刚石膜时，其电荷可由仪器测知，因此，它又是高能加速器粒子的控测材料；它的高散热率、低摩擦系数和透光性，还可作为军用导弹的整流罩材料。

(2) 电学性能

金刚石具有优异的电学性能，表 3-3 列出了天然金刚石和金刚石薄膜的主要电学性能。

表 3-3 金刚石的主要电学性能[3]

电学性能	天然金刚石	CVD金刚石	电学性能	天然金刚石	CVD金刚石
禁带宽度/eV	5.54	5.45	相对介电常数	5.5	5.5
电阻率/Ω·cm	10^{16}	$>10^{12}$		3.2	
击穿电压/(V/cm)	3.5×10^{5}		产生电子空穴对能量/eV	13	
电子迁移率/[$cm^2/(V\cdot s)$]	2200		质量密度/(g/cm^3)	3.515	2.8～3.5
空穴迁移率/[$cm^2/(V\cdot s)$]	1600		热导率/[W/(cm·K)]	20	10～20
饱和电子漂移速度/(cm/s)	2.5×10^{7}				

金刚石具有宽的带隙（5.5eV）；高的击穿电压（10^6～10^7 V/cm），击穿电压比 Si 和 GaAs 高 2 个量级；高的电子、空穴迁移率 [2000$cm^2/(V\cdot s)$ 和 1800$cm^2/(V\cdot s)$]，特别是空穴迁移率比单晶硅、GaAs 高得多；高的电子饱和速度($2\times10^7 cm^2/s$)；小的相对介电常数（5～7）；约翰逊（Johnson）指标（$E_bV_{sat}/2\pi$）和 Keyse 指标 $\sigma_T(V_{sat}/K)^{1/2}$ 均高于 Si 和 GaAs10 倍以上，这两个指标是衡量大功率高频器件应用和高频、高开关、高集成度应用性能的参数。另外，金刚石薄膜也是优异的宽带隙半导体电子材料。已用 CVD 法掺硼制成 p 型金刚石薄膜，其电阻率可达 $10^{-2}\Omega\cdot cm$，而 n 型掺杂比较困难，电阻率仅可改变几个数量级，达 $10^2\Omega\cdot cm$。目前已研制出金刚石薄膜场效应晶体管和逻辑电路。这些器件可在高温（600℃）下正常工作，成为高温半导体器件，具有极大的应用前途。然而，金刚石薄膜要想在半导体电子学上应用还必须要解决两个关键技术：控制掺杂和单晶异质外延。在这些方面的研究都取得了一定的进展，但还存在着不少问题。如 n 型掺杂机理及掺杂技术，异质外延方面只能用微波法加直流偏压法得到高度取向膜，使 96%的金刚石晶粒均保持在 [100] 取向。金刚石还具有十分强的抗辐射能力，作为耐强辐射材料和器件，可在宇宙飞船和原子能反应堆等强辐射环境中正常工作。

（3）热学性能

金刚石具有最高的热导率。表 3-4 是金刚石的热学性能。金刚石膜的热导率现今已基本上接近天然金刚石的热导率。金刚石由于电阻率高，可作为集成电路基片和绝缘层以及固体激光器的导热绝缘层。近几年来，高导热金刚石薄膜制备技术的发展，使金刚石热沉积在大功率激光器、微波器件和集成电路上的应用变成现实。金刚石热导率高、比热容小，尤其是高温时的散热效能更为显著，是散热极好的热沉积材料，现在已有金刚石膜的热沉积产品出售。

表 3-4 金刚石和几种高导热材料的热学性能

材料		热导率/[W/(cm·K)]			热膨胀系数	电阻率	相对介
		理论	单晶	多晶	/$\times10^{-3}℃^{-1}$	/Ω·cm	电常数
金刚石	人造Ⅰb	20	20		2.3	10^{16}左右	5.7
	天然Ⅱa	20	20		2.3	10^{16}左右	5.7
	天然Ⅰb		10		2.3	10^{16}左右	5.7
c-BN		13		6.0	3.7	$>10^{11}$	7
SiC		4.4	4.9			10^{13}	10
BeO		3.7		2.4	8.0	10^{4}	2～6
AlN		3.2	2.0	2.0	4.0	10^{14}	
Ag				4.3	19.1	1.6×10^{-6}	
Au				3.2	14.1	2.3×10^{-6}	
Cu				4.0	17.0	1.7×10^{-6}	
Mo				1.4	5.0	5.7×10^{-6}	

（4）光学性能

金刚石也具有很优异的光学性质（见表 3-5），除大约在 3～5μm 位置存在微小吸收峰（由声子振动所引起）外，从紫外（0.22μm）到远红外（毫米波段）整个波段，金刚石都具有高

的透过率，是大功率红外激光器和探测器的理想窗口材料。其折射率高，可作为太阳能电池的防反射膜；金刚石的高透过率、高热导、优良的力学性能、发光特性和化学惰性，可作为光学上的最佳应用材料，诸如各种光学透镜的保护膜；利用雷达波在穿透金刚石膜不易失真的特性，可用作雷达罩；飞机和导弹在超音速飞行时，头部锥形的雷达无法承受高温，且难以耐高速雨点和尘埃的撞击，用金刚石膜来制作雷达罩，不仅散热快，耐磨性好，还可解决雷达罩在高速飞行中同时承受高温的骤变问题。如美国已制成 ϕ150mm、厚度为 2～3mm 的金刚石导弹头罩。金刚石有独特的发光特性，经暴晒的金刚石在暗室中可发出淡蓝色的磷光，在天蓝色紫外线照射下，可发出较强的亮光。Collins 用阴极荧光对金刚石薄膜发射的蓝色光进行研究，结果表明，其发射能量为 1.68eV，这可能与金刚石膜中的杂质有关；同时还发现对应于 1.68eV 光发射的光吸收现象。测量结果表明，其光吸收的位置及形状与合成金刚石的 C/H 比（体积分数）有关。

表 3-5 金刚石的光学性能[3]

光学性能	性 能	光学性能	性 能
透明性	225nm→远红外	禁带宽度/eV	5.45
光吸收	0.22	热导率/[W/(cm·K)]	20
折射率	0.241(5900nm)		

（5）金刚石的其他优异性能

金刚石具有好的化学稳定性，能耐各种温度下的非氧化性酸。金刚石的成分是碳，无毒，对含有大量碳的人体不起排异反应；加上它的惰性，又与血液和其他流体不起反应，因此，它又是理想的医学生物体植入材料，可制作心脏瓣膜。

从现今已知的材料而言，金刚石能集如此多的优异性于一身，这正是科技工作者所期望的，而且也正是吸引如此众多跨学科的科技工作者投入研究的原因。金刚石膜是 21 世纪有发展前途的新型材料，日本、美国及欧洲工业界正在大力开发金刚石膜的应用。在发达国家比较成熟且能形成产业的产品已有金刚石膜涂层切削刀具、金刚石膜热沉片、高保真扬声器高音单元用金刚石振膜和金刚石膜窗口材料等。据美国 Yoder 博士对 CVD 金刚石薄膜世界市场的预测，用于扬声器、磁盘、光盘、工具、刀具、激光器、光学的金刚石涂层及保护层和民用、军用半导体器件和军事光学用的金刚石涂层及保护层的产值：1988 年为 17 亿美元，1990 年为 118 亿～122 亿美元，1995 年为 1175 亿～1465 亿美元[4]。可以说金刚石薄膜材料是 21 世纪最具有发展前途的新型功能薄膜材料之一[3]。

3.2.3 金刚石薄膜的制备方法

（1）金刚石薄膜生长的基本原理

低压制备金刚石膜的基本思想是：低压沉积的金刚石薄膜是以石墨相为稳态，金刚石在非稳态的区域进行。基于石墨相和金刚石相化学位十分接近，两相都能生成。为了促进金刚石相的生长和抑制石墨相的生长，最有效的手段就是用原子态氢去除石墨。

金刚石的气相生长实际上是一个动力学控制的过程。从热力学的角度上讲，在化学气相沉积金刚石的温度和压力范围（800～1000℃，$\leqslant 1.013\times10^5$Pa）内，石墨是热力学稳定相，而金刚石是热力学不稳定相。但由于动力学的因素，含碳化合物在等离子体或高温热源作用下形成的活化基团在和衬底接触时将同时生成金刚石和石墨，由于原子态氢刻蚀石墨的速率远远大于金刚石，所以在有足量原子氢存在的情况下，在衬底上沉积的最终将是热力学不稳定的金刚石，而不是热力学稳定的石墨。最初（20 世纪 80 年代初）由日本学者用热丝 CVD 法制备出高质量多晶金刚石膜后，立即引起巨大反响。除热丝 CVD（HF-CVD）外，微波等离子体 CVD（MW-CVD）、直流等离子体弧光、直流等离子体喷射，以及燃烧火焰法等一系列金刚石

膜化学气相沉积方法很快发展起来。目前已能用包括这几种主要方法及其派生方法在内的十几种方法实现金刚石的低压气相沉积。所有这些方法的共同特点是：需要一个能够使含碳化合物裂解形成活化含碳基团和使氢离解成为原子氢的等离子体或高温热源，同时还必须使衬底保持适合于金刚石气相生长的温度范围（800～1000℃）。活化源（等离子体或高温热源）的温度（或等离子体密度）越高，金刚石膜沉积速率越高，而太高或太低的衬底温度都不利于金刚石膜的沉积。近年来的研究发现，原子氧同样具有对石墨碳的选择性刻蚀作用，因此能够在 C-H-O 三元系中实现金刚石膜的沉积。Bachman 等在总结了大量的实验数据后发现，金刚石只能在 C、H、O 三个组分的一个特定的成分范围沉积，这就是所谓的金刚石气相生长相图（见图 3-2）。有意思的是在 C-H-O 相图中的碳与其来源没有什么关系，无论是采用甲烷、乙炔、甲醇、乙醇、丙酮、CO 等，只有 C、H、O 的成分落在金刚石沉积的相区，在合适的条件下都能沉积金刚石。更新的研究结果发现，卤素同样也具有对石墨的选择性刻蚀作用，用碳的卤素化合物也能沉积高质量的金刚石膜。目前化学气相沉积金刚石膜的纯度已达到用光谱方法检测不出杂质的程度，超过了Ⅱa 型高质量天然金刚石；热导率可高达 20W/(cm·K) 以上；光学透过特性也与天然Ⅱa 型金刚石晶体相当。金刚石膜工业化应用已经开始。

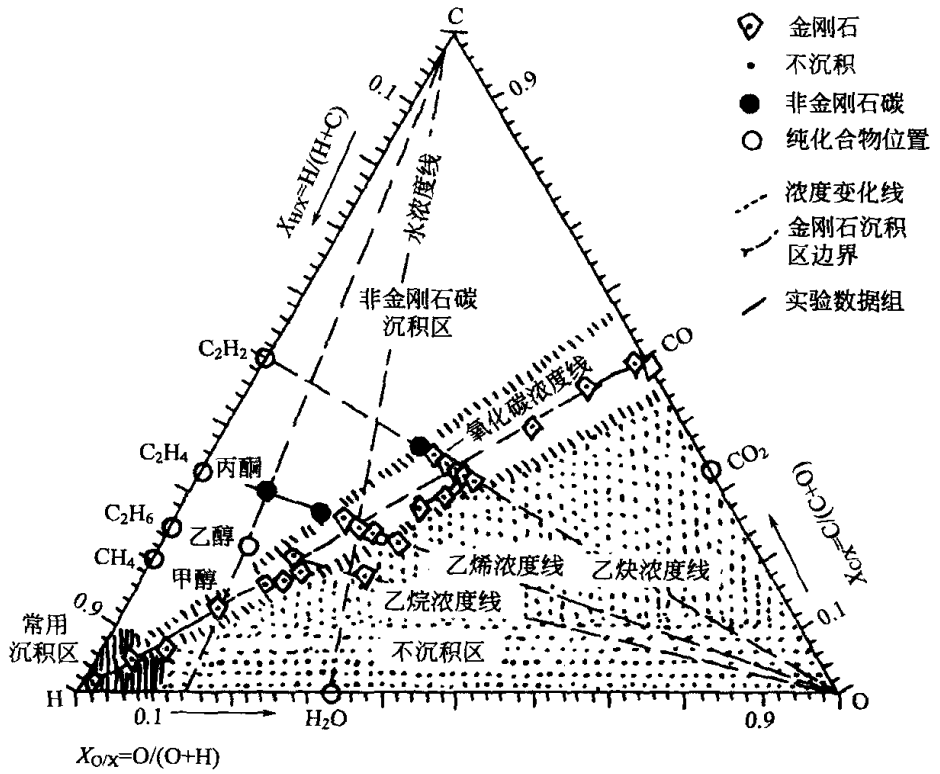


图 3-2 低压化学气相沉积金刚石膜相图

下面主要介绍几种金刚石薄膜的典型制备方法。

(2) 直流弧光法生长金刚石膜[4]

直流弧光放电等离子体 CVD 法（简称直流弧光法），气源为 CH_4+H_2 或 $C_2H_2+H_2$ 的混合气体，也有人用 H_2+Ar 的混合气体携带乙醇作为气源。实验装置如图 3-3 所示，反应室由石英玻璃制成，用一对 W 电极作为弧光放电的阴极和阳极，弧光放电电流为 4～5A，放电电压为 200～300V。混合气体 CH_4 和 H_2 的流量比为 0.5%和 1%，气体总流量为 300mL/min。反应室气压为 $(2.4\sim2.7)\times10^4$Pa。衬底用水冷却，温度控制在 800～1000℃。衬底分别用 (100)、(111) 面的 Si 单晶和 Mo 片。

所得样品晶粒尺寸很大，用肉眼可以直接看到金刚石晶粒，用低倍显微镜即可清晰地观察到金刚石晶粒的形貌。由 SEM 测量结果表明：晶粒尺寸为 40～60μm，晶粒大多为十二面体

和八面体，平均生长速率为 40～60μm/h。

图 3-4 给出 CH_4/H_2 流量比分别为 0.5%和 1%的两个样品的 Raman 谱图。两条谱线在 1332cm^{-1}处均有一尖锐的金刚石特征峰，与天然金刚石的峰位一致。CH_4/H_2 流量比为 0.5%的样品没有出现石墨和非晶碳的散射信号，可以认为该样品是纯的金刚石膜。而当 CH_4/H_2 流量比为 1%时，在 1550cm^{-1}附近还有一个很宽的 Raman 散射包相应于石墨的散射，但由于石墨的一级 Raman 散射强度比金刚石高两个数量级，由图 3-5 所呈现的石墨成分是很少的，可以忽略。

图 3-5 给出 CH_4/H_2 流量比为 1%，衬底为(100)面的单晶 Si 金刚石膜的 X 射线衍射谱图。图 3-5 中 2θ 为 43°94′、75°22′、91°42′和 119°58′的衍射峰，分别为金刚石晶体(111)、(220)、(311)和(400)晶面的特征峰，该实验得到的特征峰的相对强度、晶面间距与天然金刚石的标准数据（ASTM 6—675 卡）基本上一致，如表 3-6 所示。从表 3-6 中可以看出，该实验所得到的样品是具有与天然立方金刚石相同晶体结构的多晶薄膜。另外，从图 3-5 中还能看到，在 2θ 为 48°26′处有一衍射峰，其面间距为 0.1884nm。

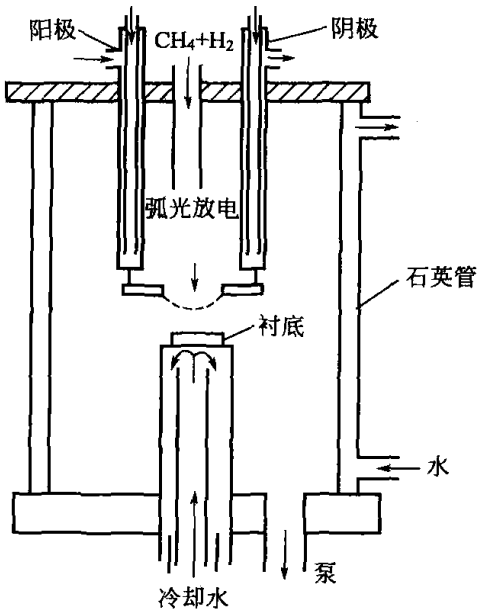


图 3-3　弧光放电等离子体 CVD 法装置示意图

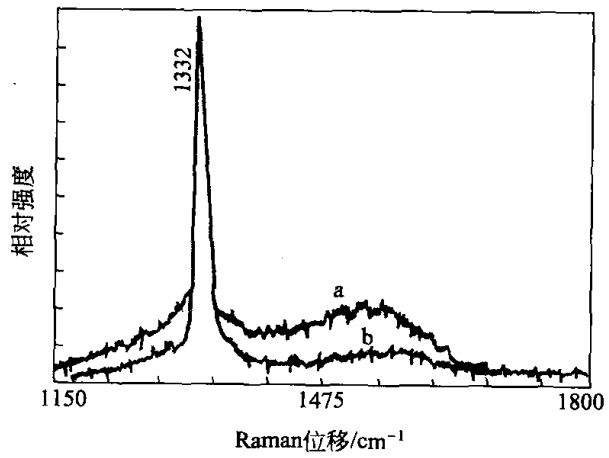


图 3-4　金刚石膜的 Raman 谱
a—$CH_4/H_2=1\%$；b—$CH_4/H_2=0.5\%$

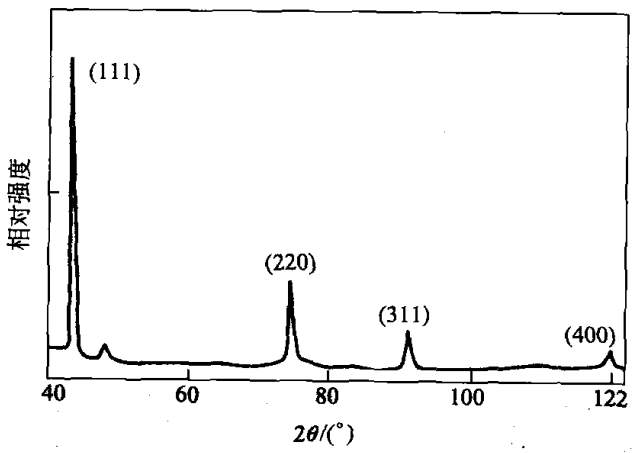


图 3-5　金刚石膜 X 射线衍射谱

表 3-6　金刚石薄膜样品的 XRD 测量数据与天然立方金刚石的 ASTM 6—675 数值比较

样品测量数值		ASTM 6—675 数值		晶面指数
晶面间距 d/nm	X 射线衍射峰相对强度 I/I_0	晶面间距 d/nm	X 射线衍射峰相对强度 I/I_0	
0.2059	100	0.206	100	(100)
0.1262	30		25	(220)
0.1076	15	0.10754	16	(311)
0.891	8	0.08916	8	(400)

上述结果说明弧光法制备金刚石膜有以下特色：沉积速率高，石墨和非晶碳的成分少，晶粒大。为了弄清楚弧光放电等离子体的产物，在实际生长条件下测量了光发射谱，实验中弧到衬底的距离是 4mm，弧光稳定 20min 后，发现在 Mo 衬底上有金刚石颗粒出现，之后再测量光发射谱，测量位置在弧上 4mm，结果如图 3-6 所示。该谱图与微波等离子体 CVD 法所得结果类似。在 656nm 处有一很强的氢原子 H_α 光发射峰；在 486nm、434nm 处有 H_β、H_γ 氢原子的发射峰；

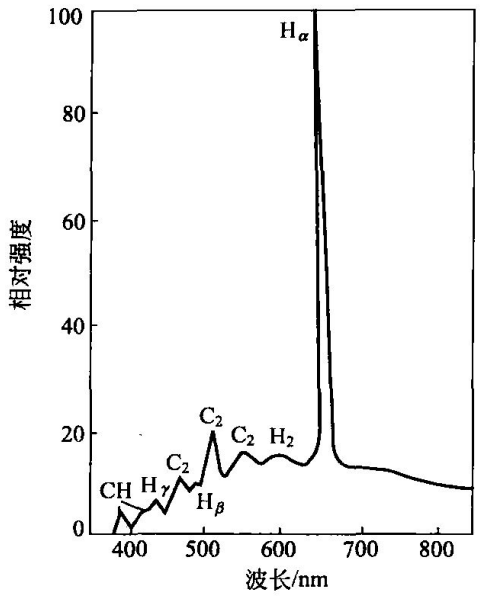


图 3-6 直流弧光等离子体的 OES 谱

在 422nm、389nm 处有烃原子团 CH 的发射峰；在 511nm、560nm、477nm 处有双碳原子团 C_2 的发射峰；在 500～600nm 处有氢分子（H_2）连续的发射带。另外，在 477nm 处有一较强的发射峰，可能是碳原子的贡献。假设光发射峰的相对强度正比于该产物的相对浓度，那么由图 3-6 可以看出：等离子体中氢原子含量极高，这可能是由弧光放电具有很高温度（约为 5000K）导致的。氢原子可以除去石墨非晶碳，使生长速度大大提高。在典型的激发条件下，氢刻蚀速率对石墨为 0.13mg/(cm² · h)，非晶碳为 0.11mg/(cm² · h)，对金刚石为 0.006mg/(cm² · h)。对石墨的刻蚀速率比对金刚石的大 20 多倍，这样合成的金刚石膜中石墨、非晶碳成分很少。也许非金刚石产物的生长速度比金刚石大，但它们更加容易和氢原子起反应，所以生长的膜是金刚石结构。

弧光放电等离子体 CVD 的工艺条件强烈地影响着金刚石膜晶体的生长。碳源的种类及同 H_2 的比率对能否生成金刚石及金刚石膜的质量有很大影响。非平衡态的氢原子的产生对低压下金刚石膜的合成起决定性的作用，而 C_2 主要对石墨形成有贡献，这些实验事实与金刚石膜 Raman 谱的测量结果一致。这个事实说明：要想高速度、高质量地合成金刚石膜，必须有大量的非平衡态氢原子。氢原子可清除非金刚石成分，抑制气相中芳香烃的生成，加快气相反应速度，同时稳定生长在衬底表面的 sp^3 键合的金刚石，还可以对衬底表面状态进行预处理。因此，可以认为氢原子的存在是高速度、高质量合成金刚石所必要的条件。

但是，直到目前，金刚石生成过程中衬底表面状态及等离子体 CVD 气相反应的产物还不完全清楚，金刚石膜生长机理还没有弄明白，这些问题还需要进一步的研究。

为了用场离子显微镜直接观察超薄金刚石的原子像，在非常细的钨尖上沉积了金刚石，沉积时间约 10～20min，同时还用扫描电镜观察了钨尖上的金刚石形貌图，看到了晶型完好的金刚石单晶，如图 3-7 所示。

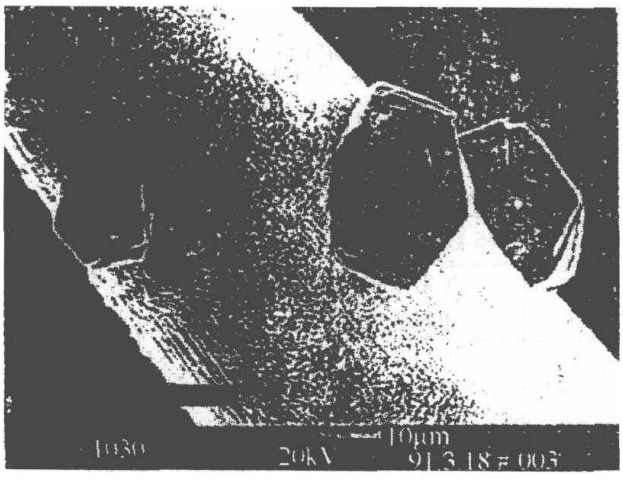


图 3-7 钨尖作为衬底的金刚石的 SEM 像

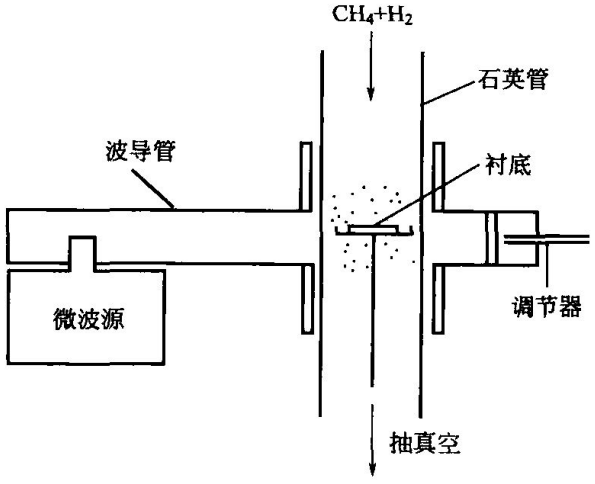


图 3-8 微波等离子化学气相沉积法实验装置简图

（3）微波法和微波 ECR 法

图 3-8 是功率为 0.5～1kW、频率为 2.45GHz 的微波等离子体化学气相沉积装置的示意图。矩形的波导管把微波传到石英放电管中。当放电管真空达到 6.5×10^{-2} Pa 时，通入 CH_4(5%)+H_2、CH_4(5%)+Ar 或 CH_4(1%～10%)+H_2O(0～7%)+H_2 等混合气体，混合

氢流量为 15cm³/s，压力为 13～530Pa，放电功率为 150W，放电管温度为 600～900℃，沉积基体为单晶 Si，沉积时间为 3h。当通入 CH_4-H_2 时，产生粒状金刚石；通入 CH_4-Ar 沉积出膜状金刚石，同时伴随有石墨。在 CH_4-H_2 中，加入水蒸气，可明显提高沉积速率，这是因为水蒸气的存在加速了分解，等离子体中产生的 OH^- 加速对石墨的刻蚀，从而把沉积的石墨清除。微波 CVD 法是制备优质金刚石薄膜的一种好方法。其主要缺点是难以在大面积衬底上沉积金刚石膜，这是因为大直径的“驻波腔”难以设计制作，而且由于器壁被等离子体腐蚀，造成对金刚石膜层的污染。若对该装置进行改进设计，也可以实现在大面积上沉积金刚石膜，如有人在5～15kPa 低压下，生长速率为 0.5～3μm/h。若工作在常压下，可获得 30μm/h 的生长速率[3]。运用磁场增强的磁化和电子回旋共振（ECR）微波等离子体法，可在低温下沉积金刚石膜，装置示意如图 3-9 所示。该装置主要由磁控管微波源、环行器、调配销钉和等离子体耦合器组成。这些组件通过 3.8cm×7.6cm 的波导管连接在一起。由微波源产生的微波经波导传输到等离子体耦合腔，被负载吸收。环行器把反射功率导入暗负载而被吸收掉，以保护磁控管。调配销钉使等离子体的负载与总阻抗达到最佳匹配，以更有效地利用微波能。

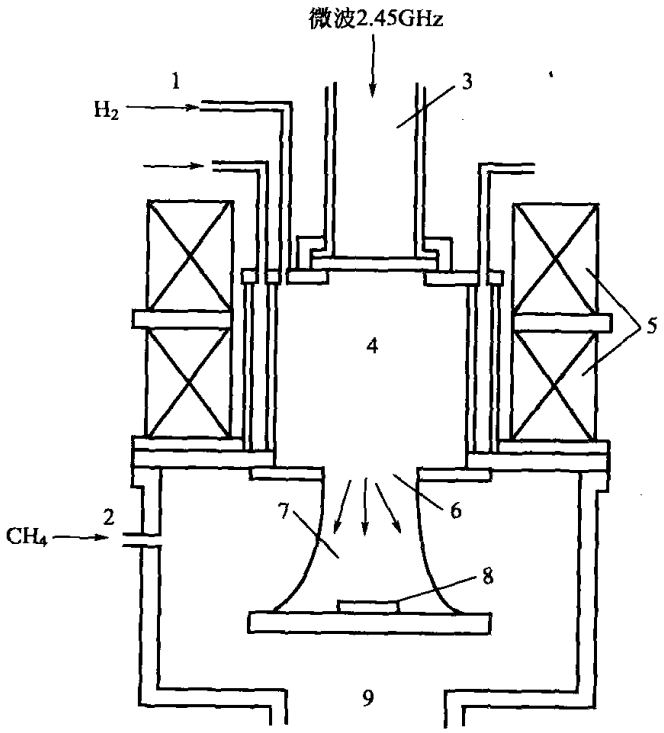


图 3-9　电子回旋共振（ECR）微波 CVD 装置示意图
1，2—工作气体；3—波导管；4—等离子体；5—磁场线圈；
6—等离子引出窗；7—等离子射流；8—衬底；9—接真空泵

所谓 ECR 是指当输入的微波频率 ω 等于电子回旋频率时，微波能量可以共振耦合给电子，获得能量的电子电离中性气体，产生放电。电子回旋频率 ω_{ce} 为：

$$\omega_{ce}=eB/m_e \tag{3-1}$$

式中，e 和 m_e 分别是电子电荷及其质量；B 是磁场强度。当微波频率是 2.45 GHz 时，满足 ECR 条件的磁通密度是 0.0875 T（1T=1Wb/m²）。

（4）火焰燃烧法[3]

火焰燃烧沉积金刚石膜，最早是由日本广濑泽一等人于 1988 年首先制成的。它是在烃中预先混入部分氧气后再扩散燃烧。工艺上一个主要技术关键是混氧需适量，其目的是形成由焰心-内焰（形成还原性）-外焰（形成氧化焰）构成本生火焰。把衬底置放于内焰中，内焰的温度在 2000～3000℃，用热电偶测定衬底温度，设法使衬底温度控制在 800～950℃，可用 C_2H_2

作为碳源，助燃用氧气，混合比（体积分数）可选 $O_2/C_2H_2 \approx 0.85$，内焰长度约控制在 15～50mm，衬底可用单晶 Si 片，其中 O_2/C_2H_2 混合比、衬底的温度和内焰中存在的—OH、—CH═、R_2C═O、—CN 等基团，要保证有足够的—OH 基团，以便有效、及时地去除非金刚石膜，这样才能完整地生长出金刚石晶体。这种方法最大的优点是设备简单，在大气下即可沉积，而且沉积速率较高（30～100μm/h）。它的缺点是工艺较难控制，特别是内焰覆盖区域。非金刚石碳如不能及时去除，就会造成非金刚石含碳量较高，得不到纯金刚石膜。

3.2.4 强碳化物形成元素衬底上金刚石薄膜的生长特性及过渡层的研究[4,5]

在过去几年中，人们利用不同的低压化学气相沉积技术在不同的衬底上（如天然金刚石 Si、Mo、Ta、WC、SiC、SiO_2、Al_2O_3 等）合成出了金刚石薄膜，沉积技术已经有了很大的发展。然而，金刚石薄膜的成核和生长机理至今还不完全清楚，所以研究金刚石薄膜的成核、生长过程、形貌和结构仍是非常重要的。本节介绍利用直流弧光放电等离子体 CVD、热丝 CVD 及微波等离子体 CVD 技术，用 10 种不同的强碳化物形成元素（Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Si）作为衬底成功地合成了多晶金刚石薄膜。实验证实在衬底与金刚石膜之间均存在着多晶结构的单一或非单一的衬底元素碳化物过渡层，不同合成方法得到的样品过渡层的组成有所不同。金刚石膜和 Zr 衬底之间不仅存在 ZrC，而且还有氢化物 ZrH、$ZrC_{0.32}H_{1.2}$。氢原子在衬底中的扩散系数和溶解度影响过渡层的成分及金刚石膜的生长特性。不同衬底上金刚石膜的形貌和生长习性不同。

用这些材料作为衬底，研究金刚石薄膜的生长特性将对金刚石薄膜在金属衬底、刀具等方面的应用提供实验依据。对 10 种强碳化物元素同时进行研究，并比较其生长特性，将对金刚石膜生长机理的研究有重要的学术价值。

（1）不同衬底上金刚石膜的生长特性及过渡层研究

这里所用的样品是用直流弧光放电等离子体 CVD 方法合成的。用 CH_4 和 H_2 的混合气体作为反应气体，CH_4 和 H_2 的流量比为 1%。10 种衬底为 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和 Si 片，沉积前用金刚砂对衬底进行研磨预处理。衬底温度为 800～1000℃。为了便于比较，对 10 种衬底控制在大体相同的生长条件下沉积。

从 SEM 照片可以看出，晶粒大小和晶体形貌上存在一些不同。Ti、Zr、Hf、V、Mo 上的金刚石晶面以三角形为主，在其他衬底上同时有三角形和方形晶面。Ti 衬底上的金刚石颗粒表面有均匀的麻点，而在别的衬底上没有发现这种现象。

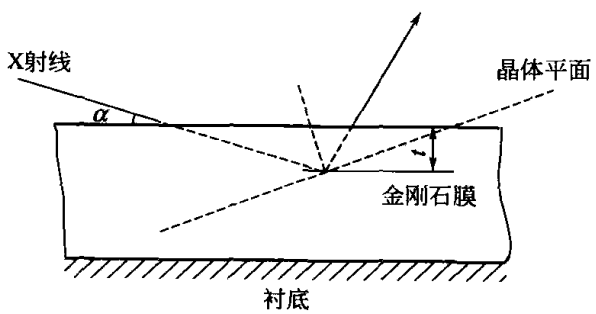


图 3-10 样品倾斜 X 射线衍射的原理示意图

为了研究金刚石膜的结构，又利用样品倾斜 X 射线衍射的方法。样品倾斜 X 射线衍射的原理如图 3-10 所示。图中 α 角是入射 X 射线和样品表面的夹角。当 α 角小的时候，X 射线在样品中的穿透深度 t 由 α 角和吸收系数决定。由于散射和吸收，X 射线的强度连续降低，只能通过样品中的一个确定深度。这样，X 射线的穿透深度随着 α 的减小而减小，所以，通过不同 α 角的 X 射线衍射谱，可以得到晶体结构和样品不同深度成分的信息，所用的靶子是 Cu。

利用 XRD 的不同倾角技术研究了金刚石和这 10 种衬底之间的过渡层，其结果列于表 3-7 中。从表 3-7 可以看出，Si、Ti、Cr、Mo 衬底上的过渡层分别为 SiC、TiC、Cr_7C_3 和 Mo_2C；V、Nb、Ta、W 衬底上的过渡层分别为 VC、V_2C、NbC、Nb_2C、TaC、Ta_2C 以及 WC、W_2C，形成了单一碳化物和非单一碳化物的过渡层。

表 3-7　衬底材料及其相应 XRD 的衍射成分

衬底	XRD 衍射成分		其　他
	金　刚　石	碳　化　物	
Si	√	SiC	ZrH、$ZrC_{0.32}H_{1.2}$有几个未归性峰
Ti	√	TiC	
Zr	√	ZrC	
Hf	√	HfC	
V	√	VC、V_2C	
Nb	√	NbC、Nb_2C	
Ta	√	TaC、Ta_2C	
Cr	√	Cr_7C_3	
Mo	√	Mo_2C	
W	√	WC、W_2C	

注：√表示有金刚石成分。

在上述大体相同的生长条件下，Si、W、Mo、Cr、Ta、Nb、V、Hf、Zr、Ti 等 10 种强碳化物形成元素作为衬底都能形成多晶金刚石薄膜。表 3-7 中的 XRD 分析已经证明了这个结果。然而，不同衬底上金刚石膜的生长很不相同，明显地表现在黏结性上。Si 与金刚石膜的黏结性好，W 和 Mo 的黏结性也好，不易剥落。这可能由于 Si、Mo、W 与金刚石的线膨胀系数比较接近。对于其他衬底材料，在沉积过程中也能形成金刚石膜，但黏结性差，甚至在沉积过程结束的一小段时间内，即冷却过程中，由于金刚石和衬底线膨胀系数差异很大，金刚石从衬底上剥落或龟裂。从表 3-8 看出，Si、W、Mo 和金刚石的线膨胀系数在 1200K 温度下相差不大，在室温下虽有差异也因其几种衬底差异小，因此黏结性好、不龟裂和剥落。实验表明 V 和 Ti 上膜龟裂最为明显，在反应室生长时可以清楚地看到，金刚石成膜过程（反应室是石英管制备的，因而可以清楚地看见生长过程）已形成了大约 $1cm^2$ 的金刚石膜，然而尽管在缓慢冷却过程中（冷却大约 2～4h），金刚石膜仍然从衬底上崩裂，在衬底上仅余下几个区域的金刚石膜和金刚石颗粒。

表 3-8　金刚石、衬底元素的结构、线膨胀系数 α 及其与金刚石的比

名　称	晶体结构	线膨胀系数 α (1200K)/($\times10^{-6}K^{-1}$)	线膨胀系数 $\alpha^{②}$/($\times10^{-6}K^{-1}$)	线膨胀系数 $\alpha^{②}/\alpha^{②}_{金刚石}$
金刚石	Diamond	5.0(1.0)①	3.0	1.0
Ti	HCP	9.9(8.5)	9.2	3.1
Zr	HCP	—(5.9)	—	—
Hf	HCP	6.0(6.1)	6.1	2.0
V	BCC	10.4(7.8)	9.1	3.0
Nb	BCC	7.8(7.0)	7.4	2.5
Ta	BCC	7.4(6.3)	6.9	2.3
Cr	BCC	6.5(—)	—	—
Mo	BCC	6.7(4.8)	5.8	1.9
W	BCC	5.3(4.5)	4.9	1.7
Si	Diamond	4.6(2.6)	3.6	1.2

①括号内数据为线膨胀系数 α 在 293K 的值。

②线膨胀系数 α 在 1200K 和 293K 的平均值。

另外，由于在金刚石膜沉积过程中首先形成衬底碳化物，然后才生长金刚石膜，因此衬底碳化物的线膨胀系数也影响着金刚石膜和衬底的黏结性。如 SiC、Mo_2C、WC、W_2C 的线膨胀系数分别为 $5.77\times10^{-6}K^{-1}$、$4.40\times10^{-6}K^{-1}$、$5.82\times10^{-6}K^{-1}$、$4.72\times10^{-6}K^{-1}$，与金刚石的比较接近，金刚石膜和它们的粘结性较好；而 HfC、NbC、TaC、TiC、ZrC 的线膨胀系数分别为 $6.25\times10^{-6}K^{-1}$、$7.46\times10^{-6}K^{-1}$、$8.40\times10^{-6}K^{-1}$、$7.90\times10^{-6}K^{-1}$、$7.65\times$

$10^{-6}K^{-1}$，与金刚石的差异较大，金刚石膜容易龟裂和剥落。甚至样品在室温空气中保存时，金刚石膜也会从衬底上剥落，这可能是在沉积金刚石膜时膜中产生的内应力造成的。

(2) 氢原子对金刚石膜及衬底间过渡层的影响

对于金刚石薄膜和 Zr 衬底之间的过渡层，实验发现，不仅存在着 ZrC，而且还证实有 ZrH 和 $ZrC_{0.32}H_{1.2}$存在。而对于金刚石薄膜和 Hf 衬底之间的过渡层，实验发现有 HfC 存在。

在金刚石薄膜沉积过程中，首先在衬底上形成一层碳化物，碳化物的形成主要决定于碳在衬底材料中的扩散系数、溶解度及它的形成能，而在等离子体 CVD 过程中，存在着大量的 H 原子，它们也进入衬底中，对碳化物形成也会有影响。表 3-9 列出了不同衬底中 C 原子的扩散系数（D_C）、H 原子的扩散系数（D_H）及 H 原子的溶解度（S_H）。可以看出，H 的扩散系数比 C 的大几个数量级，那么 H 原子比 C 原子更容易扩散进入衬底材料中。如果 H 的溶解度高，那么合成的样品中衬底和过渡层中 H 的含量就高，它对碳化物的形成影响就大，从而影响金刚石膜的成核、生长及黏结性。R. Furukawa 等人在 Ti、Nb、Mo 上合成金刚石膜时也发现了这个现象[6]。

综上所述，10 种强碳化物形成元素作为衬底都能合成金刚石膜。在 Si、Mo、W 衬底上，由于它们的线膨胀系数与金刚石差异较小，H 原子在其中的溶解度也较小，不易受 H 原子的影响，所以容易形成金刚石膜，并且黏结性好；而其他几种衬底的线膨胀系数与金刚石差异较大，H 在其中的溶解度也大，易受 H 原子的影响，所以不易形成均匀的金刚石膜，黏结性也不好。金刚石膜与衬底之间存在着单一的或非单一的衬底元素的碳化物过渡层。对于 Zr 和 Hf 衬底，不仅存在着碳化物组分，而且还存在着氢化物及烃组分。

表 3-9 不同衬底材料中碳原子的扩散系数 D_C、氢原子的扩散系数 D_H 以及氢原子的溶解度 S_H

衬底	碳原子的扩散系数 D_C(1200K)/(cm²/s)	氢原子的扩散系数 D_H(1200K)/(cm²/s)	氢原子的溶解度 S_H(原子分数)/%
Si	—	0.93×10^{-4}(1400K)	2×10^{-6}(1500K,1.013×10^5Pa)
Ti	6.04×10^{-8}(1000K)	1.0×10^{-4}(1100K)	20(1200K,2.6×10^4Pa)
Zr	6.58×10^{-8}	2.05×10^{-4}(900K)	40(1200K,2.6×10^4Pa)
Hf	—	—	28(1.013×10^5Pa)
V	7.64×10^{-8}	2.16×10^{-4}(600K)	—
Nb	2.16×10^{-9}(2000K)	1.79×10^{-4}(600K)	2.0(1200K,2.6×10^4Pa)
Ta	6.24×10^{-10}	1.14×10^{-4}(600K)	—
Cr	—	—	4.0×10^{-3}(1.013×10^5Pa)
Mo	1.16×10^{-9}(2000K)	2.85×10^{-5}	7.1×10^{-3}(1.013×10^5Pa)
W	—	0.94×10^{-4}(1400K)	—

注：1. D_C、D_H 由公式 $D=Ae^{-Q/RT}$，$R=8.314J/(mol\cdot K)$ 得出。

2. 括号内的温度表示在实际测量 A、Q 时的温度范围内最接近 1200K 的值。

3. S_H 括号内的数据表示实际测量时的条件。

(3) 不同的 CVD 合成方法对过渡层的影响

为了研究合成方法对金刚石膜及衬底间过渡层的影响，这里还用 X 射线衍射分析了用热丝 CVD（HF-CVD）和微波等离子体 CVD（MW-CVD）法在不同衬底上沉积的金刚石样品。

对 HF-CVD 样品，反应气体为 CH_4 和 H_2 的混合气体，CH_4 的含量为 1%，反应时的气体总流量为 200sccm，反应室的气压为 1999.8Pa，衬底温度为 800～900℃，生长时间约为 8h。

对 MW-CVD 样品，用 CH_4 和 H_2 为反应气体，气体总流量为 100sccm，反应室气压为 1999.8～3999.7Pa，衬底温度控制在 700～800℃。

表 3-10 给出了不同 CVD 法合成的金刚石膜和衬底间的过渡层的成分。可以看出，直流弧

光 CVD 和热丝 CVD 法合成的样品过渡层相同，可能是由于这两种方法都是利用加热反应气体使之分解后沉积在衬底上形成金刚石膜。但也不难看出，用 MW-CVD 法合成的样品中的过渡层的成分却有所不同，对于 Nb 和 W 衬底上直流弧光 CVD 和 HF-CVD 法合成的样品，NbC 和 WC 在过渡层中占主要成分；MW-CVD 法合成的样品 Nb_2C 和 W_2C 占主要成分。特别是对于 Cr 衬底，前两种方法样品的过渡层为 Cr_7C_3，而 MW-CVD 法样品的过渡层为 Cr_3C_2。这可能是由于 MW-CVD 法有不同于前两种方法的激发机制，而且 MW-CVD 法中衬底温度较低（T_s=700～800℃）。这个实验和金刚石颗粒表面金属化的实验中观察到的现象一致。在单晶金刚石表面 Cr 金属化的实验中发现，在 700～1000℃的温度范围内，在高温区和低温区分别形成 Cr_7C_3 和 Cr_3C_2 的过渡层。

表 3-10　不同 CVD 法合成的金刚石膜和衬底间的过渡层成分

衬　底	直流弧光 CVD (T_s=900～1000℃)	HF-CVD (T_s=800～900℃)	MW-CVD (T_s=700～800℃)
Si	SiC	SiC	SiC
Ti	TiC	TiC	
V	V_2C(主要成分)，VC	V_2C(主要成分)，VC	V_2C(主要成分)，VC
Cr	Cr_7C_3	Cr_7C_3	Cr_3C_2
Zr	ZrC，ZrH，$ZrC_{0.32}H_{1.2}$	ZrC，ZrH，$ZrC_{0.32}H_{1.2}$	
Nb	NbC(主要成分)，Nb_2C	NbC(主要成分)，Nb_2C	NbC，Nb_2C(主要成分)
Mo	Mo_2C	Mo_2C	
Hf	HfC	HfC	
Ta	TaC(主要成分)，Ta_2C	TaC(主要成分)，Ta_2C	
W	WC(主要成分)，W_2C	WC(主要成分)，W_2C	WC，W_2C(主要成分)

3.2.5　织构金刚石薄膜的制备

人工合成金刚石薄膜最重要的应用前景之一是有可能成为新一代高温、高频、大功率半导体器件的材料，但由于多晶金刚石膜中颗粒的晶向分布杂乱，而且存在大量的晶粒间界和缺陷，大大影响了膜的质量，不可能用于制造高性能的电子器件，所以人们一直在寻求一种新的价格便宜而且工艺成熟的材料作为外延金刚石膜的衬底。1988 年，J. Narayan 等人[7]在 Si 上外延出了金刚石，但质量不高。1992 年，姜辛[8]和 J. T. Glass[9]等人分别在 Si（001）和β-SiC（100）衬底上加衬底偏压用 MW-CVD 方法成功地得到了外延金刚石膜，使人们距离电子学应用的目标更近了一步，又一次激起了人们的研究兴趣。兰州大学金刚石薄膜小组[10]在国内首次用 MW-CVD 法在没有衬底偏压和加衬底偏压两种情况下，在（100）Si 衬底上成功地合成了织构金刚石膜，用扫描电子显微镜（SEM）和 X 射线取向分析技术，证实所得样品为织构的金刚石膜。后来中科院物理所等单位也用 MW-CVD 法合成了织构金刚石膜。

（1）利用不加衬底偏压的 MW-CVD 方法合成织构金刚石膜

在 MW-CVD 方法中，用 CH_4 和 H_2 为反应气体合成金刚石膜，实验装置为普通的 MW-CVD 设备，装置如图 3-8 所示。衬底为单晶（100）Si 片。衬底在放入反应室前，先用丙酮清洗，再用 0.5μm 的金刚砂抛光，然后用去离子水清洗并烘干。衬底在反应室中放在用 Al_2O_3 制成的衬底托上。在反应过程中微波输入功率为 400～600W，CH_4：H_2=1%：99%，反应室气压为 3999.7Pa，衬底温度控制在 800～1000℃，一般在反应 5～6h 后发现有金刚石核生成。

图 3-11 是在不加衬底偏压的情况下合成的金刚石膜的 SEM 形貌。样品的生长时间为 30h。从图中可以看出，样品上金刚石颗粒已经连成了薄膜，每个晶粒顶部呈现和衬底面平行

的（100）面，而四周是和衬底面呈一定倾角的（111）面。因（111）面生长速率慢，所以首先暴露出来。控制生长条件，可使平行于衬底的金刚石（100）面暴露出来。从照片上还可以看见由于衬底抛光而留下的少许划痕上形成了比其他地方更密的金刚石颗粒，它们的边互相平行，同时也平行于衬底上其他区域颗粒的边。这个现象以前没有观察到。图 3-12 示出单个金刚石颗粒的晶面取向示意图。

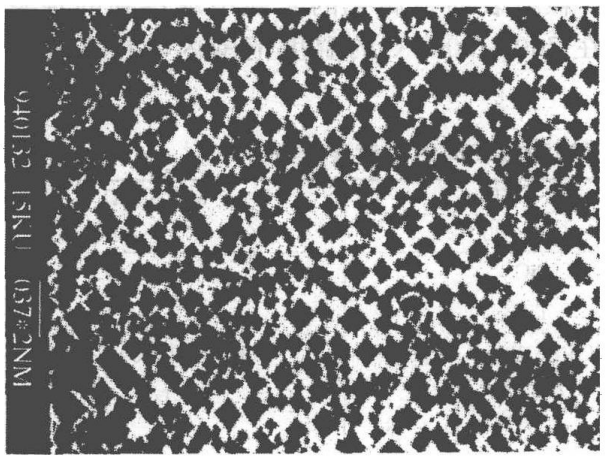


图 3-11 在不加衬底偏压的情况下合成的金刚石膜的 SEM 形貌

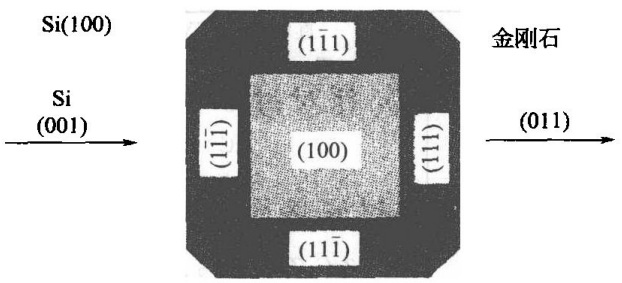


图 3-12 单个金刚石颗粒的晶面取向示意图

在这以前人们一直认为在不加偏压的情况下是无法实现金刚石膜在 Si 上的织构生长的，因为金刚石和 Si 之间不仅有较大的晶格失配（约 52%），而且金刚石有比 Si 高得多的表面能，金刚石为 6J/m^2，Si（111）面为 1.5J/m^2。现在人们了解到这么大的晶格失配并不是异质外延的主要障碍。但由于金刚石具有比衬底高得多的表面能，它直接影响异质外延的可能，所以人们用加偏压的方法来提高衬底表面能，成功地实现了外延金刚石膜。可是令人惊奇的是：在不加偏压的情况下在 Si 衬底上也合成了织构金刚石膜，和生长多晶金刚石膜的主要区别是该实验中所用的衬底托为 Al_2O_3。它可能起到了一个微波能量沉的作用，提高了衬底的表面能，从而得到了织构的金刚石膜。B. L. Jones 用氮化合物（如氮化硅、氮化铝等）作为衬底托，发现它起到了微波能量沉的作用，能够提高衬底温度，促进反应气体分解，从而得到了晶态金刚石。

（2）利用加衬底偏压的 MW-CVD 方法合成织构金刚石膜

在同一个 MW-CVD 系统中，利用加衬底偏压的方法合成了织构金刚石膜，但在等离子体区上面附加一个用 Ta 卷制成的电极与地线连接。衬底为抛光的（100）单晶 Si 片。衬底在放入反应室前，先用丙酮清洗，然后用去离子水清洗并烘干。衬底在反应室中放在由石墨制成的衬底托上，石墨托接偏压负极。在反应过程中，衬底先用 H 等离子体原位刻蚀 20min，以除去表面上的氧化层。然后，向反应室内通入 CH_4（$CH_4/H_2=0.05$），微波输入功率为 500W，反应室气压为 1999.8Pa，衬底温度控制在 800℃左右。在此过程中，给衬底加上相对于 Ta 电极为－100～－300V 的偏压，偏压电流一般在－50～－150mA 范围内，30min 关掉偏压，将 CH_4/H_2 降至 1%，反应室气压升到 3999.7Pa，衬底温度控制在 800～1000℃，进行长时间生长，也得到了织构金刚石膜。

对两种方法得到的样品进行比较，发现两种方法的主要区别在于金刚石膜的成核速率上。在不加衬底偏压的情况下需反应 5～6h 后才发现有核生成；而对于加衬底偏压的样品，仅在 0.5～1h 即可发现成核，这可能是由于偏压使正电离子轰击衬底，提高了衬底的表面能和成核速率。而 Al_2O_3 托对衬底表面能的提高作用可能低于正离子的轰击。

结果证明，在没有施加衬底偏压的情况下，在抛光的 Si 衬底上也能得到织构的金刚石膜，但成核速率较慢，大约在 5～6h 后才发现有核的生成。对于外延金刚石膜的沉积，加衬底偏压并不是必要条件，在不加偏压的情况下改变实验装置及调整实验参数也可以得到很好的织构膜。

3.3　类金刚石膜（DLC）

类金刚石膜（diamond-like carbon films，DLC）是含有金刚石结构（sp^3 键）的非晶碳膜，有许多与金刚石膜相似的性能，沉积温度较低，沉积面积大，膜面平整光滑，工艺比较成熟，因而已经在很多领域得到应用，如抗磨损涂层、高频扬声器振膜、光学保护膜等。特别是在某些要求沉积温度低、膜面光洁度高的场合，如计算机磁盘、光盘等的保护膜，只有 DLC 膜才能胜任。因此，在 10 多年前，DLC 膜的开发研究就已引起了许多材料工作者的极大关注，并已走向工业化。

3.3.1　类金刚石薄膜的相结构[11]

非晶碳膜因其碳杂化态和含氢量的不同，有多种名称，如 a-C、Ta-C、a-C∶H、DLC 等。在非晶碳薄膜的研究中，主要是关心碳的 sp^3、sp^2、sp^1 三种杂化态的含量（见图 3-13）。含 H 的薄膜往往又称为 a-C∶H，其 sp^3 键含量一般小于 50%。Ta-C 往往指不含 H，且 sp^3 键含量高于 70%的薄膜（见图 3-14）。而 DLC 膜指含 H 的 sp^3 键含量可达 75%的非晶碳膜。DLC 为低迁移率半导体，其带隙可变（1～4eV），具有室温下的光荧光效应和低电子亲和势，良好的抗磨损性能、低摩擦系数，良好的热导性、红外透过性及高硬度，其性质主要由 sp^3∶sp^2 含量决定。此外，DLC 还是很好的生物兼容性材料。DLC 中 sp^3 键与金刚石中的键相似，形成四面体配位，sp^2 键与石墨中的键相似，形成面内三角形配位的强 σ 键，电子在垂直 σ 键面的 p_z 轨道，形成弱的 π 键。对于 sp^1 键，两电子形成强 σ 键；另两个电子在 p_y、p_z 轨道形成弱 π 键。不同的制备方法和不同的工艺条件对 DLC 的性能影响较大。

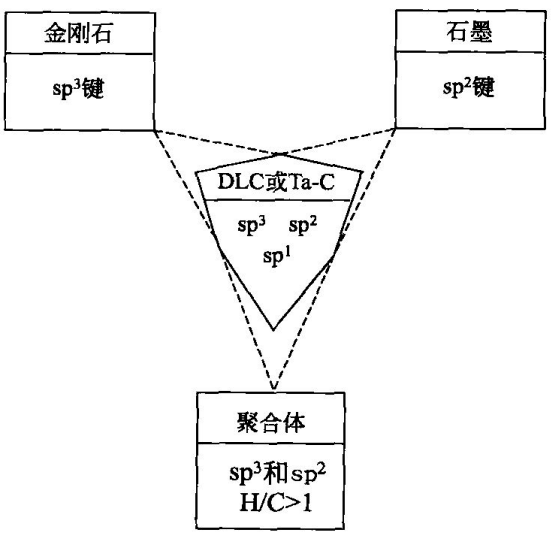


图 3-13　碳的三种杂化态

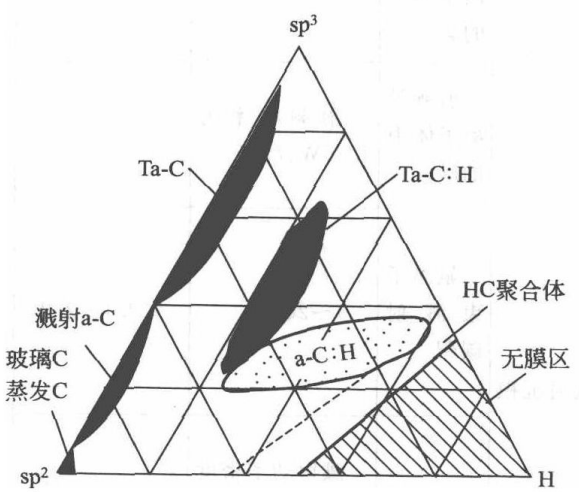


图 3-14　DLC 的相图

3.3.2　类金刚石膜的制备方法[12]

类金刚石膜的制备方法很多，比金刚石膜容易制备，衬底温度不高，而且可在各种衬底上

沉积。这些方法有以下几种。

① 直流（DC）和射频（RF）辉光放电等离子体化学气相沉积（GD-CVD）法：通过射频辉光放电分解烃类气体（如甲烷 CH_4），再沉积到衬底材料上。该方法的优点是：沉积温度低、膜层质量好、设备简单，是目前最常用的 DLC 膜沉积方法。

② 离子束沉积（IRD）法：它是将离子源生成的碳离子，经质量分析磁场后，单一价态的碳离子沉积到衬底上。

③离子束辅助沉积（IBED）法：它是将蒸发或溅射镀膜与离子注入技术相结合，兼有两者的优点。物料可由热蒸发或离子束溅射提供，该方法有沉积温度低和膜/衬底结合力强的特点。

④射频溅射（RFS）法，靶材是石墨。

⑤磁控溅射（MS）法，靶材是石墨。

⑥真空阴极电弧沉积（VCAD）法：该方法的优点是：设备操作方法简单，沉积速度快，沉积温度低，膜/基结合强度高，易于工作化等。

⑦高强度直流电弧（HCDCA）法：在柱状的高强度直流电弧内产生氢原子和碳类物质，并迅速离解且飞向工件，生成类金刚石膜，可进行大尺寸工件生产。该膜中可含 sp^3 键的碳达 80%，维氏硬度达 78400 MPa。

目前各种方法制备的 DLC 膜的性能见表 3-11 和表 3-12。

表 3-11 离子束及溅射沉积的硬膜 a-C：H 的性能

沉积条件		a-C：H 硬膜的性能					
沉积方法	碳源	离子能量/eV	密度/(g/cm³)	电阻率/Ω·cm	光学性能	硬度/MPa	化学稳定性
碳离子的凝聚（离子束沉积）	射频等离子体中的碳	40～100		约 10^{10}	折射率 2.0	＞玻璃	耐 HF腐蚀(40h)
	电弧中的碳	50～100		＞10^{12}	折射率约 2.0		
	直流等离子体中的碳	50～100		相对介电常数约为 6（金刚石为 5.7）	折射率 2.3，波长 5μm	18130(努氏，金刚石为 68600)	
溅射沉积	射频等离子体中的碳	射频功率为 2.25W、75W		10^{-3}～10^{-2}	光学能隙 E_0 约 0.8eV		
	氩离子束溅射碳靶	1～20	2.1～2.2	＞10^{11}	反射率 0.2，吸收率 0.7，线性吸收系数 $\alpha=6.7\times10^4 cm^{-1}$，透过率 0.1		
	直流磁控溅射碳靶	溅射功率密度 0.25W·cm² 溅射功率密度 2.5W·cm² 溅射功率密度 25W·cm²	2.1～2.2 1.9 1.6	2.5×10^3 (300K) 1.0×10^3 (300K) 0.2×10^3 (300K)	光学能隙 E_0 0.74eV 光学能隙 E_0 0.50eV 光学能隙 E_0 0.40eV	(折射率 2.4，波长 1μm)，2400(维氏) (折射率 2.73，波长 1μm)，2095(维氏) (折射率 2.95，波长 1μm)，740(维氏)	

表 3-12 含氢非晶碳膜的性能

沉积系统	密度/(g/cm³)	光学性能	电阻率/Ω·cm	氢含量	硬度/MPa
C_2H_2 的直流辉光放电	1.35	$E_0=1.2$①	$>10^8$		
CH_4-Ar 离子束(摩尔比=0.28)	1.8	$E_0=0.34$(双离子束 0.34)	8.7×10^6	H/C=1.0	
CH_4、C_2H_2、C_3H_8、C_3H_6 的射频辉光放电		$E_0=2.7$	$>10^{13}$	5～6(莫氏)	
C_2H_2 的直流辉光放电	1.2～1.3	$E_0=1.8$	$>10^8$		
CH_4 的射频放电(50～500W)		$E_0=2.7$	$<10^{13}$		
4%～30%(体积分数)的 C_2H_2-Ar 辉光放电(1.33～13.3Pa)		$E_0=0.75$	$10^2\sim10^5$	很低	23520～27440(维氏)
CH_4 或 C_4H_{10} 的射频辉光放电	2.0～2.67		10^{12}	H/C=(0.29～0.42)	
Ar-C_2H_2 等离子体中的直流磁控溅射	1.12～1.27	$E_0=1.15\sim2.0$	$>10^7$	H/C=(0.25～0.84)	
C_6H_6 的射频辉光放电	1.5～1.8	$E_0=0.8\sim1.8$	10^{12}	H/C=0.5	112250～16170(努氏)
C_6H_6 的射频辉光放电	1.55	$E_0=1.2$	$>10^{12}$	H/C=0.65	12250～16170(努氏)
C_2H_2 的直流辉光放电			$>2\times10^5$		27440(努氏)
C_2H_2 的射频辉光放电	1.7	$E_0=1.5\sim2.6$	10^{12}		
烃的射频辉光放电	1.9～2.0		10^9		33320(努氏)
苯、四氢化苯直流离子分解离子能量	>2.0(离子能量为100～250eV时)	2.8(λ=546.1nm时的折射率,250eV) 2.3(λ=546.1nm时的折射率,800eV)	$>10^{10}$		49000(维氏,250eV) 29400(维氏,800eV)
C_2H_2 的直流辉光放电		$E_0=0.9\sim2.1$	$10^6\sim10^{16}$		18130(努氏)
CH_4 的直流辉光放电			$10^9\sim10^{14}$		16660～26460(努氏)
CH_4 带自偏压的射频放电		相对介电常数2～4(<100V) 相对介电常数6～10(100～800V)	$10^9\sim10^{13}$(<100V) $10^6\sim10^9$(100～800V)		
CH_4-Ar(比例为0.25)的单离子束或双离子束		$E_0=0.9\sim1.1$,相对介电常数3.0	8.1×10^6	7%H(原子分数)	
2%CH_4(体积分数)在823K的 CH_4-H_2 的电子增强化学气相沉积	2.8	热导率约为1100 W/(m·K)	10^{13}	在IR谱的伸缩振动模式中含有小的C—H峰	约198000(维氏)

① E_0 为光学能隙,单位为 eV。

3.3.3 类金刚石薄膜直流电导特性的研究[13]

由于硬质 a-C：H 薄膜表现出一系列类金刚石材料的特性，如硬度高，热传导率高、化学惰性强、带隙宽，因而在光学、高温电子学及对 Si 器件的表面钝化等方面有着十分重要的应用前景。

C 元素虽然与 Si 和 Ge 元素同属于周期表中第ⅣA 族元素，但由于 C 的电子结构不同于 Si 和 Ge，因而使其结构和物理性能发生复杂变化，在光学、电学和力学方面都表现出很大的差异。在 a-C（或 a-C∶H）膜中，C 具有 sp^3（四面体金刚石结构）和 sp^2（层状石墨结构）两种不同的成键方式。sp^3 中的 4 个价电子形成 σ 键，而 sp^2 中的 3 个价电子形成 σ 键。第 4 个价电子则在 π 轨道上，形成了 π 键（该轨道垂直于 σ 键平面）。π 键的重要特点是：它是一个弱键，通常位于费米能级（E_F）附近，并使带隙变窄（即 sp^3 键是一种宽带隙的强键，sp^2 键是一种窄带隙的弱键）。对于 a-C 和a-C∶H 膜，其原子结构应是 σ 和 π 键的混合网络。

另外，由于不同的制作方法使所得的薄膜中也必然含有不同的 sp^2 与 sp^3 比例，即在 a-C（或 a-C∶H）膜中有不同数量的 σ 和 π 键，所以 a-C 和 a-C∶H 膜的物理和化学性能强烈地依赖于它的制备工艺和 H 的含量。

这里介绍类金刚石 a-C∶H 膜的直流电导率随温度的变化并研究该膜的导电机理和微观结构，应用 Robertson 提出的同 σ、π 键相关的两相模型[14]说明实验结果。

（1）a-C∶H 膜样品的制备

a-C∶H 膜样品是采用电容耦合射频辉光放电法制备的。碳源为高纯甲烷（CH_4），射频频率为 13.6MHz，平行板电极距离为 4.5cm，阳极接地，衬底置于负偏置阴极底板上。衬底为玻璃，沉积速度约为 0.15nm/s，膜厚为 300～500nm。一般情况下，衬底温度在 170～250℃之间，反应室气压约为 66～133Pa，负偏压约为 900～1000V。

直流电导率是用高阻仪测量的，样品放在抽为真空的测试盒内，并置于液氮冷却的杜瓦瓶中，电极为共面型，电极间距为 2mm。为保证电极和样品表面有良好的欧姆接触，在测量过程中，整个系统加金属罩接地屏蔽，以提高测量的精确度。

（2）a-C∶H 膜的直流电导率随温度的变化

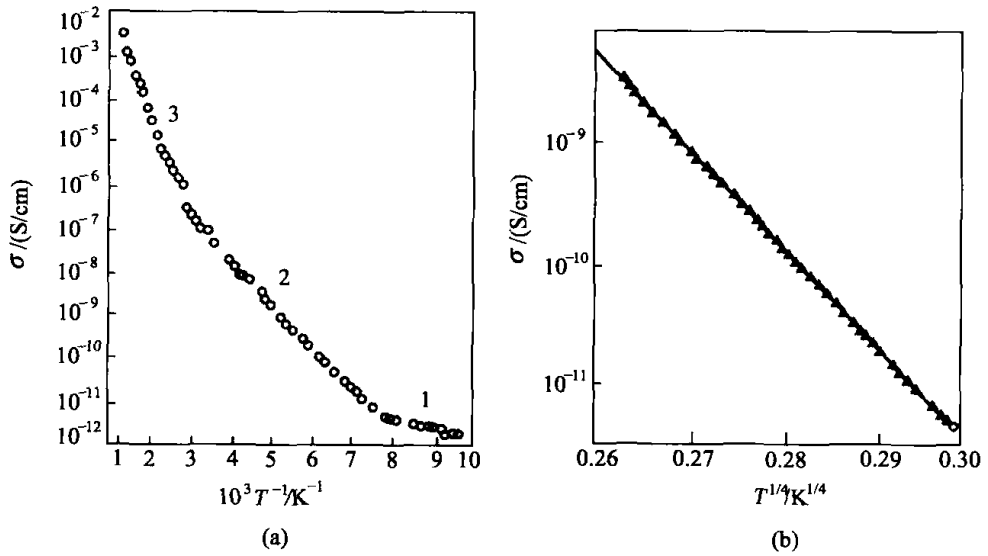


图 3-15 a-C∶H 膜样品的直流电导率随测试温度的变化

图 3-15 为 a-C∶H 膜样品的直流电导率对测量温度的依赖关系曲线。从图 3-15（a）可以看出，该曲线明显地分为低温、室温和高温三个区域（图中分别标以 1、2、3）。对图 3-15（a）中的第 1 段（低温区）按 $\ln\sigma - T^{-1/4}$ 示于图 3-15（b）中，为一条直线。这正符合著名的 Mott 的变程跳跃电导理论[15,16]，即：

$$\sigma(T)=\sigma_1\exp(-B/T^{1/4}) \tag{3-2}$$

$$B=1.66[\alpha^3/kN(E_F)]^{1/4} \tag{3-3}$$

式中，$N(E_F)$为费米能级 E_F 附近的态密度，α^{-1}为局域化电子有效玻尔半径。由图 3-15（b）可得出：$B=199K^{1/4}$。若取$\alpha^{-1}=1nm$，可估算出费米能级 E_F 附近的态密度 $N(E_F)=1.2$

$\times 10^{17}eV^{-1}\cdot cm^{-3}$。这同用 ESR 方法得到的有关数据在 $10^{17}\sim 10^{19}eV^{-1}\cdot cm^{-3}$ 范围内基本一致。Robertson 也得到：在优质 a-C∶H 膜中 H 可饱和 C 的悬挂键，使缺陷密度降至 $10^{16}eV^{-1}\cdot cm^{-3}$ 的数量级。

图中第 2 段对应室温区的电导率，它基本为直线，这是带尾定域态的电导，可表示为：

$$\sigma(T)=\sigma_2\exp(-\Delta E/kT) \tag{3-4}$$

由该直线的斜率得出热激活能 $\Delta E=0.2eV$。

高温区对应于图中的第 3 段，亦为直线，这对应于扩展态电导理论，可表示为：

$$\sigma(T)=\sigma_3\exp[-(E_C-E_F)/kT] \tag{3-5}$$

给出的热激活能 $\Delta E=0.48eV$。从这些实验结果看，a-C∶H 膜是 σ 和 π 键的混合结构。这种混合结构相当于把 sp^2 类石墨态镶嵌于 sp^3 类金刚石网络中（即为两相结构），因此它的能带结构也应为两种能带的叠加，即 σ—σ* 型键（sp^3，强键，宽带隙）和 π—π* 型键（sp^2，弱键，窄带隙），而且 π 电子态对称地分布在 E_F 能级的两侧，并使 $N(E_F)\neq 0$，因而在低温下能产生 Mott 型的 $T^{-1/4}$ 变程跳跃电导。图 3-16为 Robertson 提出的两相结构的能带图。

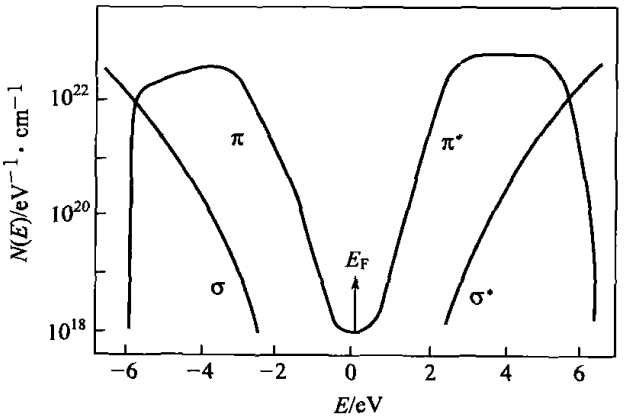


图 3-16　a-C∶H 膜隙态密度 $N(E)$ 随能量 E 的分布示意图

（3）沉积参数对 a-C∶H 膜直流电导率的影响

① 衬底温度对 a-C∶H 膜室温直流电导率的影响　当衬底温度从 110℃上升到 300℃时，样品的室温直流电导率上升了近 6 个数量级，按照室温下电导率随温度变化的指数规律式(3-4)，可以认为：在此过程中电导率的急剧变化主要是由其指数系数 σ_2 的变化引起的。

这用一般的非晶半导体带尾定域态导电模型得不到合理的解释，导电机制的主要因素应取决于 sp^2 与 sp^3 键的比例。当这一比例超过某一值（阈值）时，电导率由费米能级附近的变程跳跃机制决定（即由 π 电子控制），但当其比值低于这一阈值时，传导电子就由 σ 电子起主要作用，它的电导过程类似于近程跳跃电导机制。不同的衬底温度，在所制膜中将会含有不同比例的 sp^2 与 sp^3 之比，因此也就有不同的能带结构。这也说明了在 a-C∶H 膜中，需要用两相结构（sp^2 和 sp^3 相）的叠加式能带模型，见图 3-16。

为了半定量地讨论这个问题，还是采用跳跃电导公式(3-4)，其中 σ_2 为[16]：

$$\sigma_2=2e^2R^2N(E_F)\nu_{ph}\exp(-2\alpha R) \tag{3-6}$$

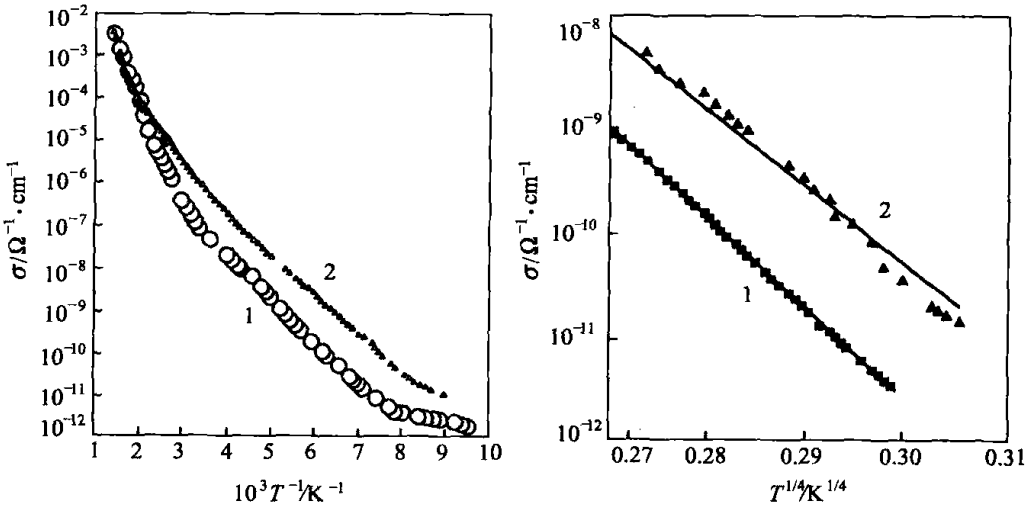
其中 R 为电子在两态间跳跃的距离。对实验曲线进行计算机模拟得到：R 约为 2nm，α^{-1} 约为 0.4nm，$N(E_F)$ 约为 $10^9eV^{-1}\cdot cm^{-3}$，$\sigma_2=5.8\times 10^{-4}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$。为了解释 σ_2 在数量级上的急剧变化，可进行模拟计算，结果表明：σ_2 的变化主要来自 R。当 R 从 1.5nm 增至 4.5nm 时，σ_2 将从 $4\times 10^{-3}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ 降至 $1.1\times 10^{-8}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$，约为 5 个数量级。

② 室气压对 a-C∶H 膜的室温直流电导率的影响　样品的室温直流电导率随着反应室气压的升高而指数式地下降。在低气压区（$p<100Pa$ 时），气压升高仅 50Pa，而其室温直流电导率下降了近 3 个数量级。但当反应室气压进一步升高时，电导率的下降变得较为缓慢，这可能与大量含 H 的类聚合物软膜的形成有关。随着反应室气压的增加，膜中的含 H 量也相应增加，开始时有助于 sp^3 键的稳定，但当反应室气压 p 超过一定值时，H 将以 $(CH)_n$ 基团为主的形式在衬底上沉积，形成浅黄色的类聚合物软膜。

③ 底偏压对 a-C∶H 膜室温直流电导率的影响　在衬底偏压由 400V 升至 900V 的过程中，其电导率略有增加，但仍在同一个数量级内。当衬底偏压由 900V 升至 1000V 时，样品的电导率急剧上升了近 4 个数量级。这是由于射频偏压 U 增加到一定值后，产生了很高的加速电场，

不仅使得等离子体具有较高的能量，而且对衬底产生强大轰击，从而改变了表面生长条件和状态，使亚稳的 sp^3 键向稳态的 sp^2 键转变，这有助于增大 sp^2 键的比例和大 π 键原子基团的形成，使薄膜室温直流电导率急剧上升。

④ 退火对 a-C：H 膜直流电导率的影响　图 3-17(a) 给出 a-C：H膜样品分别在温度上升（曲线 1）和下降（曲线 2）过程中直流电导率随温度变化的曲线。将两条曲线的低温部分按 $\lg\sigma T^{-1/4}$ 方式重示于图 3-17（b）中，发现两条曲线基本上为直线。在电导率的测量过程中，温度缓慢上升和下降前后持续近 4h，最高温度达 370℃。可以看出，除了在高温区退火前后的电导率基本接近外，在低温和室温区两者相差约 1 个数量级。



(a) 温度上升(曲线1)和下降(曲线2)过程中样品的直流电导率变化

(b) 低温区的$\lg\sigma$与$T^{-1/4}$的线性关系

图 3-17　退火对 a-C：H 膜直流电导率的影响

在室温区，它们具有基本相同的斜率，即电导率热激活能 ΔE 的值基本相同，由此说明样品退火未改变它的导电模式，而仅使 sp^2 类键有所增加。

在低温区，由图 3-17（b）可以看出，它们仍满足 $\lg\sigma$ 与 $T^{-1/4}$ 的线性关系，而且具有基本相同的斜率，即相同的 B 值，但电导率在退火后却上升了近 1 个数量级。这表明：下降过程中样品电导率的升高，可能是高温退火时使部分饱和 C 悬挂键的 H 溢出，致使 C 悬挂键缺陷态有所增加。

3.3.4 类金刚石膜的光学特性[12,17]

DLC 膜的光隙带宽度 E_{opt} 一般在 2.7eV 以下，E_{opt} 对沉积方法及工艺参数比较敏感。下面详细介绍 DLC 膜的光射特性，包括光吸收系数 α、光学带隙 E_{opt} 和带尾宽度 E_0 随制备工艺和退火温度的变化，这里的 DLC 膜是用射频辉光放电分解 CH_4 方法沉积的。

根据 J. Tauc 理论[18]，假设在导带和价带边附近态密度与能量的关系式为抛物线，并设与光子能量有关的跃迁矩阵元为常数，即有：

$$(\alpha h\nu)^{1/2}=B_0(h\nu-E_{opt}) \tag{3-7}$$

式中，B_0 为与材料性质有关的常数，一般在 $10^5\sim10^6$ 之间；E_{opt} 为光学带隙。由式(3-7)可知，在 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 图上基本为一直线。将它推到 $h\nu$ 轴上，其截距即为光学带隙 E_{opt}。由斜率 B_0 值可以得到带尾宽度 E_0：

$$E_0=(4\pi/c)(\sigma_{min}/n_0B_0) \tag{3-8}$$

式中，σ_{min} 为最小金属电导率；n_0 为材料的折射率。

(1) 吸收系数 α 随沉积参数的变化

从 a-C：H 膜的吸收系数随射频自负偏压 U 和反应室压强 p 的变化规律可以看出，随着偏压 U 的升高，吸收系数在增加；而随着反应室压强 p 的升高，α 呈下降趋势。这可能与薄膜中的氢含量有关。因为氢的掺入有利于 sp^3 比例的增加，同时会形成各种形态的 C—H 键，这两个因素都会使其电子能带带隙变宽，因而使相应的吸收系数下降。同时还可以看出，吸收系数随反应室压强 p 的变化幅度比对射频偏压 U 的变化幅度要小些。这可以由成膜的等离子体能量同负偏压和反应压强的关系 $E\text{-}UP^{-1/2}$ 得到说明。E 通过改变膜中 sp^2 与 sp^3 的比例和氢含量，使其吸收系数 α 随 E 的增大而上升。因此，U 的改变对吸收系数 α 的贡献比反应压强 p 的贡献大得多。

（2）光学带隙随沉积参数的变化

由实验结果得出，a-C：H 膜样品的光学带隙 E_{opt} 随着反应室压强 p 的增加而急剧上升，随着衬底温度的升高而呈线性下降趋势，以及随着射频偏压 U 的增加而急剧下降。

由以上 E_{opt} 的变化规律可知，影响 E_{opt} 的直接原因是膜中的含氢量 sp^2 与 sp^3 的比例及其分布。氢含量的增加，一方面通过钝化悬挂键，减少膜中的内应力，补偿缺陷态，有助于 sp^3 键的增加，从而使光学带隙变宽；另一方面，氢与碳原子形成各种形态的 C—H 键，则它的带隙必然受到 C 的 π 态的影响，使带隙变窄，缺陷态增多[14]。氢正是通过这两个方面的作用来影响 a-C：H 膜的能带宽度及其隙态密度的。同时 sp^2 与 sp^3 比例的增加会以 π—π 键的形式形成窄带隙。只要将完全 sp^2 结构的零带隙石墨和完全 sp^3 结构的 5.5eV 宽带隙的金刚石进行一个类似的比较，就不难理解这一点。

（3）退火对 a-C：H 膜光吸收的影响

通过测量样品的吸收光谱，可以确定样品的光吸收系数 α 和光子能量 $h\nu$ 的关系（见图 3-18）。吸收系数在所测量的光子能量的范围内，一致地随着衬底温度的升高而增大。对 $\alpha > 10^4\,cm^{-1}$ 的范围为高能（Tauc）吸收区，对应于电子从价带向导带的激发而进行的吸收过程。其他的 α 范围，从 $5\times10^2 \sim 5\times10^3\,cm^{-1}$ 为低能吸收带尾区，可按下式表达：

$$\alpha(h\nu) = \alpha_\infty \exp[(h\nu - E_\infty)/E_0(T)] \tag{3-9}$$

这就是 Urbach 带尾吸收。其中 $E_0(T)$ 为带尾宽度。$\ln\alpha$-$h\nu$ 在 Urbach 带尾区应为一直线。而且，对不同的衬底温度 T_a，这些直线交于一点，即 Urbach 焦点 E_∞。由图 3-18 可得到 $E_\infty = 5.6$eV 和 $\alpha_\infty = 2.15\times10^5\,cm^{-1}$，与 Datta 等人的数据一致[19]。

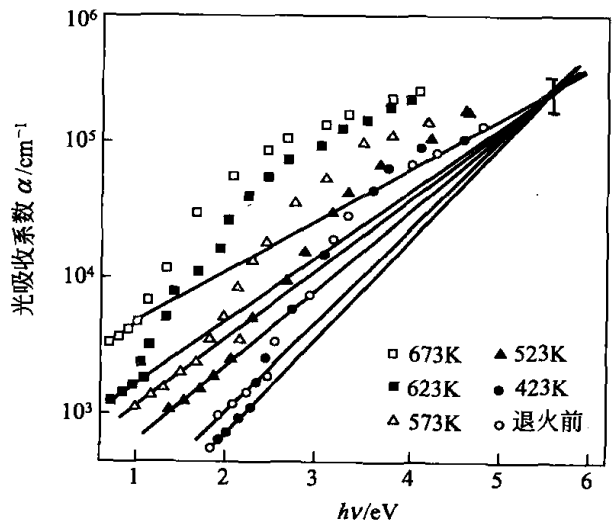


图 3-18　不同温度退火后，样品的光吸收系数 α 和入射光子能量 $h\nu$ 的关系

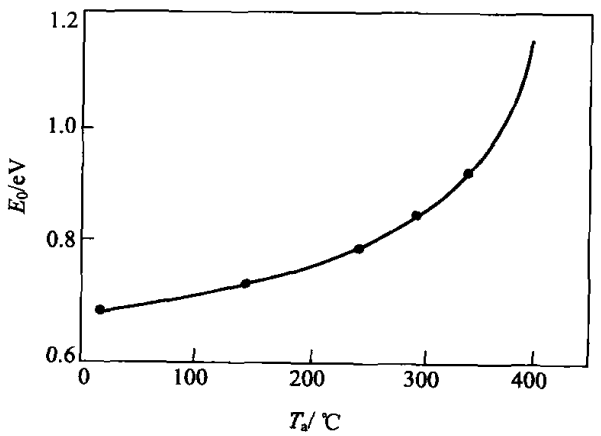


图 3-19　带尾宽度 E_0 和退火温度 T_a 的关系

由图 3-19 和式(3-9) 得到 E_0 和 T_a 的关系，如图 3-19 所示。随 T_a 的升高，带尾宽度在扩展，即退火有助于增加无序结构的定域态密度。我们知道，在低能部分对包含 sp^2 和 sp^3 键

的 a-C：H 膜来说，其光吸收机制主要是由带尾定域态中的 π 电子激发跃迁引起的，而 σ 电子跃迁对应光吸收的高能部分。因此带尾宽度 E_0 的增加，反映了 sp^2 与 sp^3 比例的上升。

由图 3-18 中的数据，按照不同的光子能量，将吸收系数对 T_a 的关系重画 α-T_a^{-1} 线，即等能线，如图 3-20 所示。不同的等能线有一个共同的交点，即 $T_0=950K$。这个值相应于石墨的形成温度，Datta 等人也得到过相似的结论。

图 3-21 为 $(\alpha h\nu)^{1/2}$-$h\nu$ 的变化关系。从图中可以看出，在高能 Tauc 吸收区符合式(3-7)的线性规律。

由图 3-22 可以得到样品的光学带隙 E_{opt} 随退火温度 T_a 的变化关系。光学带隙 E_{opt} 随着退火温度 T_a 的升高而降低。B_0 随 T_a 的变化也有类似的关系。当 T_a 为 0～300℃的范围内，E_{opt} 随衬底温度的上升缓慢下降，而在 T_a 超过 300℃以后的 100℃内，E_{opt} 急剧下降了约 1eV，这可能与高温退火条件下氢从膜中的逸出有关。

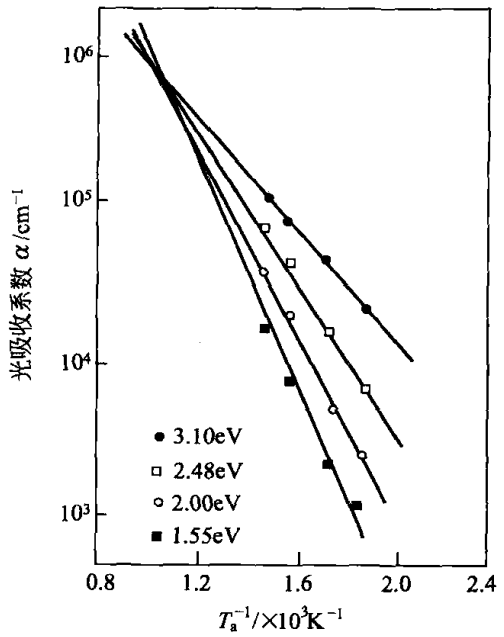


图 3-20 吸收系数 α-T_a^{-1} 等能线

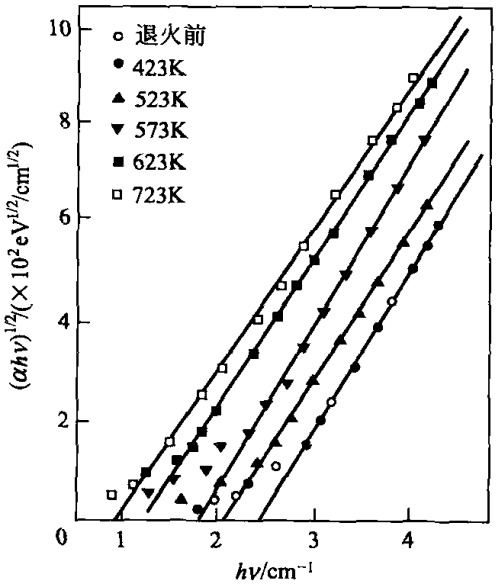


图 3-21 不同温度退火后，$(\alpha h\nu)^{1/2}$-$h\nu$ 的变化关系

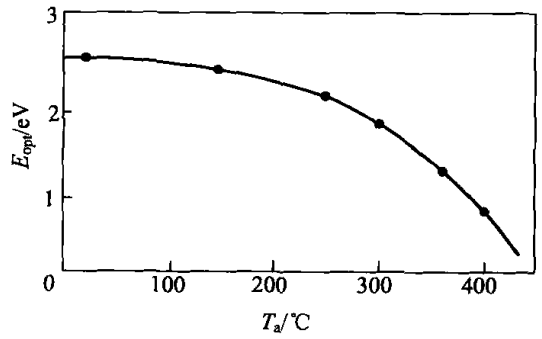


图 3-22 光学带隙 E_{opt} 随退火温度 T_a 的变化

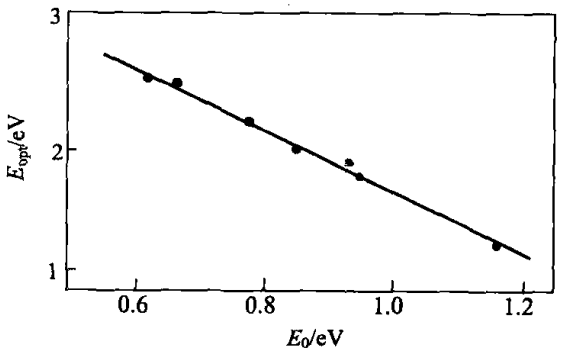


图 3-23 光学带隙 E_{opt} 与带尾宽度 E_0 的关系

重新绘制图 3-20 和图 3-22 中的实验数据，得到光学带隙 E_{opt} 与带尾宽度 E_0 的关系，如图 3-23 所示。E_{opt} 随 E_0 的增加线性下降，并且其数据可近似地表达为：

$$E_{opt}=3.76eV-2.2E_0 \tag{3-10}$$

这也表明在退火过程中，因氢的逸出使缺陷态密度增大，也使 E_0 增大，使带隙变窄。目前有关文献资料报道的 a-C：H 膜的光学带隙范围在 0.8～2.5eV 之间，这意味着式(3-10) 中

的 E_0 不可能趋于零，说明在 a-C：H 膜中总存在一定的带尾宽度。

3.3.5　类金刚石薄膜的力学特性[20]

由于类金刚石薄膜（DLC）具有高硬、低摩擦系数、耐磨性好、热传导率高及化学惰性强等一系列优越的力学性能和化学性能，具有很大的研究价值和广泛的应用前景，近年来引起了科技界的极大兴趣。其应用研究工作已经在切削工具、太空机械、光学组件、计算机磁头保护和生物医学等诸多领域中取得了很大进展，正显示出方兴未艾的势头。

类金刚石薄膜（DLC）的硬度，和其结构中的 sp^3 与 sp^2 的比例和氢含量密切相关。其硬度的提高有赖于 sp^3 键比例的提高，但这将使共价键的碳原子平均配位数也相应提高，不可避免地使薄膜结构处于过约束状态，产生很大的内应力，高达 1.5GPa，使其易于从衬底表面爆裂或脱落。特别是在金属衬底材料表面的附着，由于存在着不同的热膨胀系数和界面原子的亲和性能等方面因素的影响，使之往往不易保持良好的附着。因此如何适当地选择工艺条件，同时提高薄膜的硬度和对衬底表面的附着强度，成了 DLC 膜在机械和材料表面保护等方面应用的关键性技术问题。已经有人采用过不同的金属衬底或过渡层的办法，如 Ni、Mo、Co、Cu、Fe、TiN 等，以提高膜基附着力；也有人采用了不同的工艺方法，研究工艺条件对其结构性能和硬度的影响。

DLC 膜的制备主要是以高纯甲烷（99.99%）气体为碳源，采用射频辉光放电法，适当地选择工艺参数，对衬底表面进行严格的预处理，在不锈钢衬底上沉积了具有良好附着性能的类金刚石薄膜；利用显微硬度计测试了薄膜与衬底的复合硬度和不锈钢衬底硬度，并用 B. Jonsson 和 S. Hogmark 方法[21]将薄膜硬度分离出来，得到了硬度值与制备参数间的关系，作为寻找在不锈钢衬底上沉积具有较高硬度和良好附着的类金刚石薄膜的更理想的工艺条件的一种新的途径。

随着制备方法和工艺参数选择的不同，加之薄膜微硬度测试精度本身的困难，不同作者的数据表现出很大的分散性，如表 3-13 所示。尽管如此，所有各种方法制备的 DLC 膜的微硬度值总体上在一个较高的范围内，一般超过 19.6GPa。

表 3-13　各种不同工艺条件下制备的 DLC 膜的显微硬度值[20]

材　料	制备方法	维氏硬度/GPa	材　料	制备方法	维氏硬度/GPa
a-C：H	射频	19.6～44.1	a-C：H	磁控溅射	24.50～42.14
a-C：H	射频	29.4～49.0	a-C：H	直流	约 29.4
a-C：H	离子束	29.4～49.0	致密碳	离子束	≤58.8

3.3.6　类金刚石膜的其他特性[3]

① 介电性能　DLC 膜的击穿电压一般在 10^5～10^7 V/cm 之间，工艺参数对其有一定的影响，相对介电常数一般在 5～11 之间；损耗角正切在 1～100kHz 范围内很小，仅为 0.5%～1%。

② 场发射性能　DLC 膜具有较低的电子亲和势，是一种优异的冷阴极场发射材料。一般不含氢的 DLC 膜阈值为 10～20V/μm，掺 N 或掺 B 后 DLC 膜的阈值场明显降低。当电场为 20V/μm 时，DLC 膜的发射电流密度为 80μA/cm²，而掺 B 后则增加到2500μA/cm²，掺 N 后 DLC 膜的发射电流密度也明显增大。

③ 润湿性　DLC 膜的表面能较低，F 的加入将进一步降低其表面能，但含 F 的 DLC 膜化学稳定性差。在 DLC 膜中掺入 SiO_2 可以在保持化学稳定性的同时降低其表面能。

④ 热稳定性　热稳定性差是限制 DLC 膜应用的一个重要因素，人们进行了大量的工作试图提高其热稳定性。研究发现 Si 的加入可以明显改善 DLC 膜的热稳定性，纯 DLC 膜在 300℃

以上退火时即出现了 sp^3 键向 sp^2 键的转变，含 20%（摩尔分数）Si 的 DLC 膜则在 740℃退火时才出现 sp^3 键向 sp^2 键的转变。

⑤ 摩擦性能　DLC 膜具有优异的耐磨性和低的摩擦系数，是一种优异的表面抗磨损改性膜。有研究发现：环境对 DLC 膜的摩擦性能影响很大，在干燥氮气中，DLC 膜的摩擦系数为 0.02（对磨件材料为金刚石或 Si_3N_4），温度提高使摩擦系数增大（对磨件为 Si_3N_4）；这种情况在与钢铁材料对磨时更为明显。DLC 膜中氢的存在和含量的增加将增大磨损率，但有助于减弱温度对摩擦性能的影响；当 DLC 膜中 Si 含量小于 5%（摩尔分数）时，起始磨损瞬间的摩擦系数较大，然后摩擦系数随着时间的延长而下降到稳定值，Si 含量增大，起始瞬间变短，最大摩擦系数下降；掺入 SiO_2 网格物的 DLC 膜的耐磨性低于纯 DLC 膜，但明显减弱了温度对 DLC 膜摩擦性能的影响；掺金属的 DLC 膜也可以明显改善其耐磨性。

⑥ 折射率　DLC 膜的折射率一般在 1.5～2.3 之间，磁控溅射制备 DLC 膜时，折射率随溅射功率的增加而缓慢增加，随溅射氩气压力的升高而降低，随靶/基距的增加而降低；在 500℃以下退火时，折射率基本保持不变；在 500℃以上退火时，折射率随退火温度升高而上升。

3.3.7 类金刚石膜的应用[3]

① 机械加工行业及耐磨件　DLC 膜具有低摩擦系数、高硬度及良好的抗磨粒磨损性能，因而非常适合用于工具涂层。美国 IBM 公司近年来努力发展镀制 DLC 膜的微型钻头，用于线路板钻微细的孔。镀制的 DLC 膜的微型钻头在线路板的钻孔中，钻孔速度提高 50%，使用寿命增加 5 倍，钻孔加工成本降低 50%。日本在微电子工业精密冲剪模具的硬质合金基体上采用 DLC/Ti、Si 涂层的专利技术，可提高模具寿命，并已推广应用，其膜层厚度 DLC 为 1.0～1.2μm，Ti 和 Si 为 0.4μm，维氏硬度值在 39.2～44.1GPa。国内有人在硬质合金上沉积了厚 1μm 的 DLC 膜，在切削共晶铝硅合金时可提高寿命 1.5 倍，在切削耐磨铝青铜时可提高寿命 8 倍。

② 高保真扬声器振膜　电声领域是金刚石和 DLC 膜最早应用的领域，重点是扬声器振膜。1986 年，日本住友公司在钛膜上沉积 DLC 膜，生产高频扬声器，高频响应可达 30kHz；随后，爱华公司推出含有 DLC 膜的小型高保真耳机，频率响应范围为 10～30000 Hz。

③ 场发射平面显示器件　由于 DLC 膜有较低的电子亲和势，电子容易发射，可用于制作场发射平面显示器（FED），并将成为新一代性能优良的显示器件。含 DLC 膜的 FED 称为钻石场发射平面显示器（DFED）。

④ 掩膜　用 DLC 膜作为掩膜制备台阶衬底，最后制成台阶结，结果表明 DLC 膜耐蚀性好，制成的 YBCO 台阶结具有较好的高频特性；Sun 等人利用 DLC 膜为掩膜在 $SrTiO_3$ 基体上制备台阶结，也收到了很好的效果。也可用 DLC 膜制作 Si 平面器件的光刻掩膜板。

⑤ 磁介质保护膜　随着计算机技术的发展，硬磁盘存储密度越来越高，这要求磁头与磁盘的间隙很小，磁头与磁盘在使用中频繁接触、碰撞产生磨损。为了保护磁性介质，要求在磁盘上沉积一层既耐磨又足够薄，不会影响其存储密度的膜层。用 RF-PCVD 在硬磁盘上沉积了 40nm 的 DLC 膜，发现有 Si 过渡层的膜层与基体结合强度高，具有良好的保护效果，且对硬磁盘的电磁特性无不良影响。有人在录像带上沉积了一层 DLC 膜也收到了良好的保护效果。

⑥ 增透保护膜　Ge 是在 8～13μm 范围内最通用的窗口和透镜材料，但容易被砂粒划伤和被海水侵蚀。采用 DLC 膜作为减反射膜，就可以同时获得良好的光学性能和耐蚀性。

对于 MgF_2 红外探测窗口，DLC 膜也是良好的红外增透和保护膜。由于 MgF_2 的折射率仅为 1.37，单层 DLC 膜会不同程度地降低 MgF_2 的透过率，采用适当的双层或梯度 DLC 膜可以提高其光学透过率（最高峰值透过率可达 99%），并具有优良的耐腐蚀性能[22]。另外，国内也有单位在 ZnS 基体上沉积 DLC 膜，使其红外透过率有所提高。

⑦ 光学保护膜　无色透明的 DLC 膜可以在保证光学组件的光学性能的同时，明显地改善

其耐磨性和抗蚀性，现在已被应用于光学透镜保护膜、光盘保护膜、手表玻璃面保护膜、眼镜片（玻璃、树脂）保护膜以及汽车挡风玻璃保护膜等，具有巨大的市场潜力。

⑧ 心脏瓣膜 由于DLC膜有优良的生物兼容性，因而在人工心脏瓣膜金属环上沉积一层DLC膜，可大大改善它的生物兼容性。

⑨ 高频手术刀 目前高频手术刀一般用不锈钢制造，在使用时会与肌肉粘在一起并在电加热作用下发出难闻的臭味。美国ART公司利用DLC膜表面能小和不润湿的特点，通过掺入SiO_2网状物并掺入过渡族金属元素以调节其导电性，生产出不粘肉的高频手术刀并推向市场，明显地改善了医务人员的工作条件。

3.4 立方氮化硼薄膜[23]

立方氮化硼（c-BN）并不是天然存在的，而是由人工合成的。1957年，美国GE公司首先用高温高压法人工合成了c-BN。迄今为止，c-BN单晶通常是用高温高压法（触媒法和直接转变法）合成的。c-BN具有高的硬度（仅次于金刚石）、宽带隙、高稳定性和高阻抗等特点，使其在力学、热学、电子学等方面有着广泛的应用前景。c-BN具有这么多的优异性能，使其一出现即引起人们的广泛关注与研究。目前，用高温高压法合成的c-BN刀具、磨具已应用于各种硬质合金材料的高速精密加工中；用c-BN晶体已经制成了高温二极管和紫外发光管。由于高温高压合成的c-BN颗粒很小（<1mm），其研究和应用都受到了很大的限制，这就促使人们去探索c-BN膜的合成方法。Sokolowski最早于1979年用反应性脉冲结晶法在低温、低压下制备出c-BN薄膜。在此之后，国际上兴起了在低温、低压下研制c-BN薄膜的热潮。目前，c-BN薄膜的制备和应用研究仍是国际上材料学界研究的热点之一。

3.4.1 氮化硼的四种异构体

第ⅢA～ⅤA族化合物氮化硼（BN）有四种异构体：①六角氮化硼（h-BN）；②菱形氮化硼(r-BN，可叫做三方氮化硼)；③纤锌矿氮化硼；(w-BN，也叫密排六方氮化硼)；④立方氮化硼（c-BN）。其中h-BN和r-BN中的硼氮原子以sp^2键键合，c-BN和w-BN中的硼氮原子以sp^3键键合，它们的结构如图3-24所示，结构参数如表3-14所示。不同的BN结构决定了它们具有不同的性质。

表3-14 氮化硼的结构参数

名 称	所属晶系	晶体结构	晶格常数/nm	杂化方式
六角氮化硼(h-BN)	六方晶系	石墨层状结构	$a=0.25043$ $c=0.066562$	sp^2
菱形氮化硼(r-BN)	三方晶系	石墨层状结构	$a=0.25042$ $c=0.999$	sp^2
立方氮化硼(c-BN)	立方晶系	闪锌矿结构	$a=0.36153$	sp^3
纤锌矿氮化硼(w-BN)	六方晶系	纤锌矿结构	$a=0.25503$ $c=0.4210$	sp^3

(1) 六角氮化硼的结构和性质

六角氮化硼（h-BN）属于六方晶系，它的结构类似于石墨，具有平面六角网层状晶体结构（见图3-24），每一层由B原子和N原子交替排列组成一个平面六圆环，沿c轴方向各层原子按ABAB…方式排列，晶格常数$a=0.25043$nm，$c=0.66562$nm。层内B、N原子间的作用是强的sp^2共价键，层间B、N原子间的作用是弱的范德华力，因而h-BN沿c轴方向键合力小，原子间距较大，层间易于滑动，是良好的润滑剂。h-BN呈白色，它具有高的熔点（升华

温度 $T_c=3000℃$），能耐 2000℃的高温，是优良的高温耐火材料。h-BN 有很高的电阻率，绝缘性好，加上其物理和化学的稳定性，h-BN 膜可作为电子器件中的绝缘膜。h-BN 在 X 射线及可见光区域透明，因而可作为透明绝缘层用于电致发光器件，以及在制造亚纳米量级的超大规模集成电路中制作 X 射线掩膜。h-BN 具有不易吸附气体的特性，还可用作高真空室内壁涂层。在大约 1000℃的温度下，h-BN 可以通过下面的反应合成：

$$B_2O_3+2NH_3 \longrightarrow 2BN+3H_2O \tag{3-11}$$

h-BN 的密度为 2.28g/cm³。h-BN 在平行于 c 轴的方向上折射率为 2.05，而在垂直于 c 轴的方向上折射率为 1.65。多晶和非晶 h-BN 的折射率为 1.71。

（2）菱形氮化硼的结构和性质

菱形氮化硼即三方氮化硼（r-BN）属于三方晶系，具有菱面体结构，它的结构和 h-BN 非常类似，只是沿 c 轴方向原子层以 ABCABC…方式排列（见图 3-25），晶格常数 $a=0.25042nm$，$c=0.999nm$，它的密度为 2.276g/cm³。

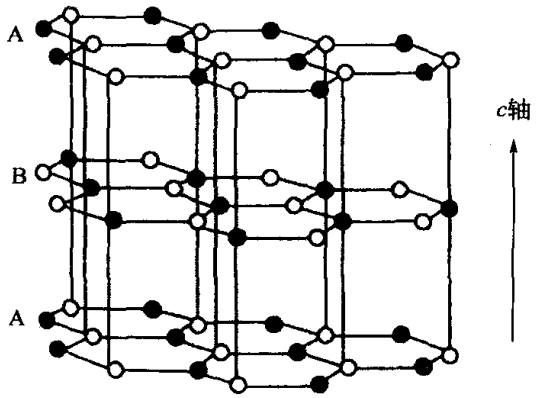


图 3-24 六角氮化硼（h-BN）的结构示意图

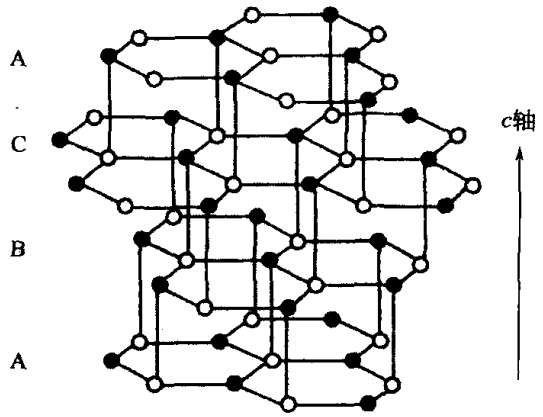


图 3-25 菱形氮化硼（r-BN）的结构示意图

（3）纤锌矿氮化硼的结构和性质

纤锌矿氮化硼即密排六方氮化硼（w-BN）属于六方晶系，具有纤锌矿结构，沿 c 轴方向，它的原子层按 ABAB…方式排列（见图 3-26），晶格常数 $a=0.25503nm$，$c=0.4210nm$，它的密度为 3.470g/cm³。B、N 原子间以 sp^3 杂化方式成键，具有很高的硬度（仅次于立方氮化硼），也是一种超硬材料，可以用于切削刀具。w-BN 可以用六角氮化硼通过高温、高压合成。

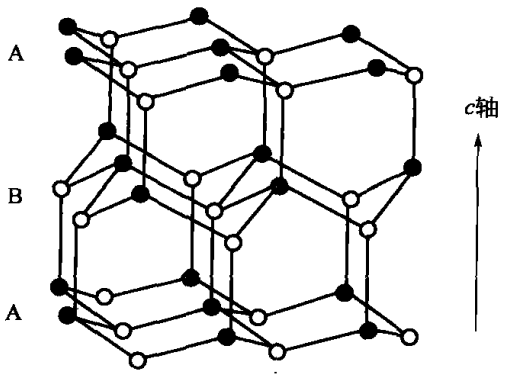


图 3-26 纤锌矿氮化硼（w-BN）的结构示意图

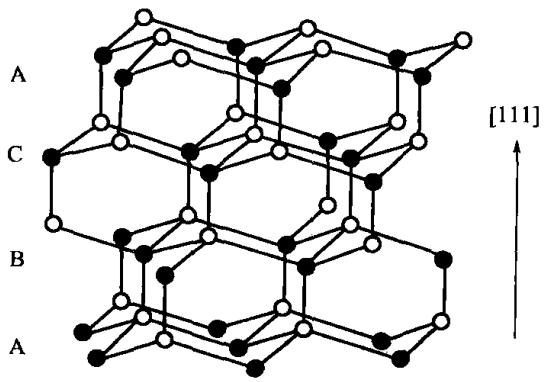


图 3-27 立方氮化硼（c-BN）的结构示意图

（4）立方氮化硼的结构和性质

立方氮化硼（c-BN）属于立方晶系，具有闪锌矿结构，在［111］方向上，原子层以 ABCABC…方式排列，如图 3-27 所示。与 w-BN 一样，B、N 原子间也以 sp^3 杂化方式成键。

立方氮化硼（c-BN）是人工合成的具有多种应用前景的新型第ⅢA～ⅤA族化合物。其结构和性质将在后面详细介绍。

（5）立方相和六角相的稳定性及相图

早期人们把 sp^2 氮化硼、sp^3 氮化硼系统类比于石墨-金刚石系统，在室温和大气压力下，h-BN 是热力学稳定相，而 c-BN 只有在高温、高压下才是热力学稳定相，并由此解释为什么在高温、高压下 h-BN 可以转化为 c-BN。然而，近期的实验和计算表明，在室温和大气压力下，c-BN是热力学稳定相。在室温和大气压力下，c-BN 不论是热力学稳定相还是亚稳相，若想在室温低气压或者在高温高压下形成 c-BN，必须克服足够高的能量势垒，这是为什么 c-BN 难以合成的原因之一。图 3-28 给出了几种 BN 的相图关系图[24]。

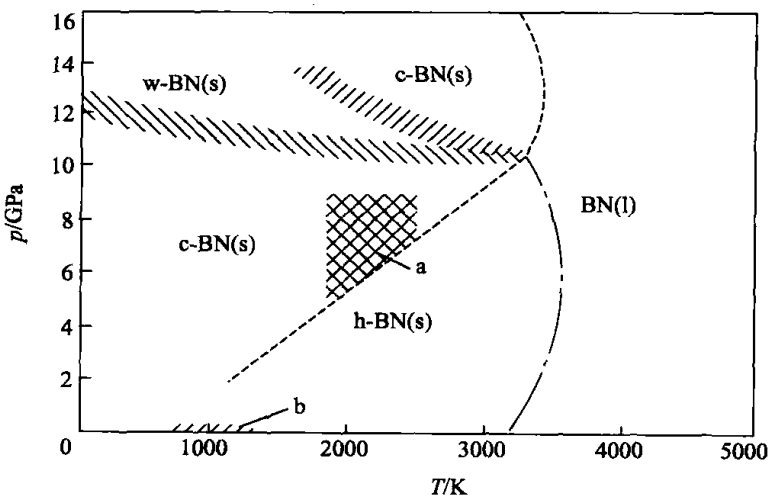


图 3-28　BN 相关系图

在立方氮化硼的结构中，每个 B 原子被 4 个 N 原子所包围，同样每个 N 原子也被 4 个 B 原子所包围。每个原子周围都有 4 个最邻近的原子，这 4 个原子分别处在正四面体的顶角上，任意顶角上的原子和中心原子各贡献 1 个价电子为 2 个原子所共有而形成共价键，四面体顶角上的原子又可以通过 4 个共价键组成 4 个正四面体。在四面体结构的共价晶体中，4 个共价键是以 s 态和 p 态波函数的线性组合为基础，构成了所谓“杂化轨道”，即以 1 个 s 态和 3 个 p 态组成的 sp^3 杂化轨道为基础形成的，它们之间具有相同的夹角 109°28′。

3.4.2　立方氮化硼的性质和应用前景

人们通常把 c-BN 和金刚石的性质进行比较，c-BN 和金刚石的主要性质比较见表 3-15。

表 3-15　c-BN 和金刚石的主要性质比较

性质或参数	c-BN	金刚石	性质或参数	c-BN	金刚石
晶体结构	闪锌矿型	金刚石型	电阻率/Ω·cm	10^{10}	10^{16}
晶格常数/nm	0.3615	0.3567	相对介电常数	4.5	5.58
密度/(g/cm³)	3.48	3.52	硬度/GPa	44.1	88.2
带隙/eV	>6.4	5.47	热膨胀系数/$\times10^{-6}$℃$^{-1}$	4.7	3.1
掺杂类型	p 型,n 型	p 型	热导率(25℃)/[W/(cm·K)]	8(多晶)	20
折射率(589.3nm)	2.117	2.417		13(计算)	

c-BN 在硬度和热导率方面仅次于金刚石，且热稳定性极好。这一方面是因为 B—N 之间的结合具有离子性（约 22%）；另一方面是由于该离子在热激发时产生稍微大的晶格自由度，提高了向 h-BN 转变所需的温度。c-BN 在大气中直到 1000℃也不发生氧化（金刚石在 600℃以

上要发生氧化）；在真空中对c-BN加热，直到1550℃才发生向h-BN的相变（金刚石向石墨的开始转变温度为1300～1400℃）。而且，c-BN对于铁族金属具有极为稳定的化学性能，与金刚石不宜用于加工钢铁材料不同，c-BN可广泛用于钢铁制品的精密加工、研磨等。c-BN除具有优良的耐磨损性能之外，耐热性也极为优良，在相当高的切削温度下也能切削耐热钢、钛合金及淬火钢等。国外早有c-BN涂层刀具的实验报道[25]。

c-BN的应用不仅在力学方面而且在光学和电子学方面也有着广阔的前景。在光学方面，因为c-BN有高的硬度，并且在宽的波长范围内（约从200nm开始）有很好的透光性，因而很适合作为一些光学组件的表面涂层，特别是一些光学窗口的涂层，如硒化锌、硫化锌窗口材料的涂层。此外，c-BN还具有良好的抗热冲击性能。

c-BN通过掺入特定的杂质可获得半导体特性。例如，在高温、高压合成过程中，添加Be可得到p型半导体；添加S、C、Si等可得到n型半导体。c-BN的电学性质如表3-16所示。Mishima等人最早报道了在高温、高压下，c-BN能够制成p-n结，并且可以在650℃的温度下工作，为c-BN应用于电子学领域展现出了美好的前景。作为宽带隙半导体材料，c-BN可应用于高温、高频、大功率、抗辐射电子器件方面。高温、高压下制备的c-BN p-n结二极管的发光波长是215nm（5.8eV）。c-BN具有高的热导率，具有与GaAs、Si相近的热膨胀系数和低介电常数，绝缘性能好，化学稳定性好，又使它成为良好的集成电路的热沉积材料和绝缘涂覆层。最近，实验发现c-BN膜的电子亲和势也为负值（和金刚石膜类似），并获得了有效的电子发射，使c-BN成为冷阴极电子发射材料。

表3-16 c-BN的电学性质[26,27]

电导率/(S/cm)	掺杂剂	导电类型	激活能/eV	晶体结构
$(1\sim5)\times10^{-3}$	Be	p	0.19～0.23	单晶
$(1\sim10)\times10^{-4}$	S	n	0.05	单晶
$10^{-7}\sim10^{-5}$	C	n	0.28～0.41	单晶
$10^{-2}\sim1$	Be	p	0.23	单晶
$10^{-3}\sim10^{-1}$	Si	n	0.24	单晶

3.4.3 立方氮化硼薄膜的制备方法

（1）物理气相沉积（PVD）

典型的制备c-BN薄膜的物理气相沉积方法有溅射、离子镀和脉冲激光沉积。

① 溅射法 溅射法有射频溅射、射频磁控溅射或离子束增强溅射，靶材有h-BN和B，以氩气、氮气或二者的混合气体作为工作气体，可以制备c-BN薄膜。用不同的溅射设备获得c-BN薄膜的条件有所不同。S. Kidner等人[28]用射频溅射方法制备c-BN薄膜，以h-BN为靶材，Si（100）衬底上加以负偏压；工作气体为氩气，作为辅助离子的氮离子由ECR等离子体源产生，实验发现当衬底负偏压低于105 V时，立方相不能形成，薄膜的成分只有六角相；当衬底负偏压高于105V时，薄膜中立方相的含量相当高。Osamu Tsuda等人[29]用射频溅射方法制备c-BN薄膜，以h-BN为靶材，Si(100）衬底上加以射频偏压；以纯氩作为工作气体，靶的输入功率为2000W，衬底偏压信号的输入频率为100～500W。实验发现：若想得到立方氮化硼薄膜，衬底负偏压必须高于200V。Dmitri Litvinov等人[30]用离子辅助溅射，采用两步沉积方法，得到含纯立方相的氮化硼薄膜，他们以ECR等离子体源产生的氮离子轰击衬底Si(100)，衬底加热高于1000℃并加直流负偏压。这里所谓两步沉积法即高偏压成核、低偏压生长，这里的成核负偏压为－96V，生长偏压为－56V。Bewilogua等人[31]研究了溅射气体成分对射频溅射h-BN靶制备立方氮化硼薄膜的影响，结果发现若溅射气体为纯氩气，则不能形成立方氮化硼；而溅射气体为纯氮气或由氮气和氩气组成的混合气体时，薄膜中才能有立方氮

化硼形成。N. Tanabe 等人[32]用离子束（氩离子和氮离子混合而成）增强溅射 B 靶，得到了较高立方相含量的氮化硼薄膜。陈光华小组用射频溅射法制备的 c-BN 膜（在衬底上加有负偏压），其中立方相超过 96%。

直流溅射也可以用来制备立方氮化硼薄膜。当靶为绝缘材料（如 h-BN）时，必须要用射频溅射，但是射频溅射镀膜的沉积速率较低。直流溅射镀膜的速率相对较高，但靶材必须是导电的。B_4C 的电阻率$<10^2\Omega\cdot cm$，它的导电能力远大于 h-BN（它的电阻率$>10^{10}\Omega\cdot cm$），B_4C 可以用作直流溅射的靶材。在温度高于 800℃时，B 具有足够的导电性，亦可用作直流溅射的靶材。Johansson 等人[33]和 Kouptsidis 等人[34]用直流溅射方法溅射 B_4C 靶，Hahn 等人[35]用直流溅射方法溅射热的 B 靶，并且工作气体都含有氮气或氮离子，他们都得到了高立方相含量的氮化硼薄膜。

② 离子镀 Murakawa 等人[36]用磁场增强离子镀，在硅衬底上合成了较高含量的立方氮化硼薄膜。他们发现立方相的形成与偏压大小有关，而且成膜过程中必须有离子的轰击。McKenzie 等人[37]也用同样的离子镀技术合成了立方氮化硼薄膜，并且发现立方氮化硼薄膜具有层状结构，是由纯的 c-BN 层和纯的 h-BN 层构成的。

作为一种离子镀技术，离子辅助电子束蒸发也是人们早期用于合成立方氮化硼薄膜的方法之一。1987 年，Inagawa 等人[38]用这种技术合成了几乎只含有立方相的立方氮化硼薄膜。从此，许多研究小组通过电子束蒸发，合成了高立方相含量的立方氮化硼薄膜。在他们的报道中，有的在衬底上加直流或射频偏压，有的则不加；衬底的温度则从 200～600℃不等。

③ 脉冲激光沉积（PLD） Doll 等人[39]最早报道了以 PLD 方法成功制备出立方氮化硼薄膜，膜厚 100～120nm，XRD 分析表明立方氮化硼薄膜内立方相的［100］方向与 Si 衬底表面平行，HRTEM 图像分析得到 c-BN(100) 面的晶面间距为 0.361nm。之后，便陆续有文献报道 PLD 沉积立方氮化硼薄膜。近几年仍有不少这方面的文献报道。Angleraud 等人[40]用氮离子束借助 PLD 在硅衬底上沉积氮化硼薄膜，在纯氮离子束的作用下获得的薄膜的立方相含量达 80%。如果再在离子束中加入氩离子，则没有观察到立方相的明显变化。

Dmitri Litvinov 等人[41]用 ECR 等离子体借助磁控溅射得到的立方氮化硼薄膜，厚度达 2μm，立方相含量为 100%，晶粒线度约 100nm。这是到目前为止，文献所报道的以 PVD 制备立方氮化硼薄膜的最好结果。

（2）化学气相沉积 CVD 法

化学气相沉积 CVD 法主要是通过分解含 B、N 元素的化合物在衬底上生长立方氮化硼薄膜的方法。根据分解方式的不同，CVD 法又可分为：射频辉光放电等离子体 CVD、热丝辅助射频辉光放电等离子体 CVD、电子回旋共振(ECR)CVD 等。这些方法制膜都是在等离子体的气氛中进行的，它们又通常称为等离子体辅助 CVD(PA-CVD) 法。所用原料工作气体有 B_2H_6 与 N_2、B_2H_6 与 NH_3、BH_3-NH_3 与 H_2、$NaBH_4$ 与 NH_3、$HBN(CH_3)_3$ 与 N_2 等。用这些原料在适当的工作气压、衬底温度和衬底负偏压等条件下，均能获得一定含量的立方氮化硼薄膜。

至今为止，CVD 立方氮化硼薄膜的最好结果为文献[42，43]所报道的，在 Ni 衬底上得到高质量及取向生长的 c-BN 薄膜（立方相含量达 100%）。

最近，Matsumoto 和张文军[44]用直流喷射（DC jet）等离子体 CVD 技术，在 1040℃的衬底温度下制备了厚度达 3μm 的 c-BN 薄膜，立方相含量达 70%以上。

（3）两种生长方法的比较

从 PVD 和 CVD 两种方法制备立方氮化硼薄膜的研究进展可以知道，它们制备的立方氮化硼薄膜大都为立方相和六角相的混合膜。与 PVD 一样，不同作者以 CVD 方法制备立方氮化硼薄膜所用的条件参数往往不同。为了得到含有立方相的氮化硼薄膜，CVD 和 PVD 都要用

一定能量的离子（或中性粒子）轰击正在生长的氮化硼薄膜表面，从而导致薄膜都有较大的应力。

CVD 制备立方氮化硼薄膜和 PVD 相比，有如下不足之处：①薄膜中含有的杂质较多（来源于 B、N 元素的化合物气体）；②通常情况下，所获得的立方相的含量较低；③工作气体通常为有毒气体（如 B_2H_6）。

用 PVD 制备的立方氮化硼薄膜，颗粒尺寸小。由于一般情况下 CVD 沉积的薄膜比较均匀、致密，并且容易形成材料的定向结晶生长，因此要想获得结晶好的高质量立方氮化硼薄膜，应当寄希望于 CVD。

（4）立方氮化硼薄膜的质量检测

标识立方氮化硼薄膜的质量有：立方相（sp^3 键合）和六角相（sp^2 键合）的含量，薄膜的化学配比分析手段主要有：红外谱、X 射线衍射谱、电子能谱以及电子显微镜。

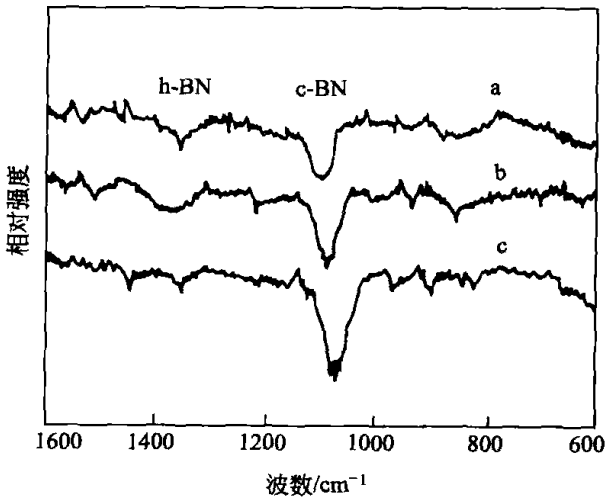


图 3-29 热丝 CVD 法在相同条件下 Si、Ni 和不锈钢衬底上生长的 c-BN 薄膜的红外光谱
a—Si；b—不锈钢；c—Ni

① 傅里叶变换红外谱（FTIR） 氮化硼的晶格振动模式是红外活性的，氮化硼的几种相都有其红外谱的特征峰，因此人们通常用红外谱来标识氮化硼的各种不同的相，并且利用红外谱可以计算氮化硼薄膜中不同相的相对含量。

六角氮化硼的红外吸收特征峰有两个（横光学波 TO 模式），其中一个是六角平面内的 B—N 键伸长振动模式，峰位约为 $1380cm^{-1}$；另一个是六角面间 B—N—B 的弯曲振动模式，峰位约为 $780cm^{-1}$。立方氮化硼在 $1065cm^{-1}$ 附近有一个红外吸收特征峰，横光学波 TO 模式，见图 3-29。

Friedmann 等人的研究表明：衬底上立方氮化硼（c-BN）和六角氮化硼（h-BN）有着相近的红外灵敏度因子，因而，立方氮化硼薄膜中每个组分 i(c-BN 和 h-BN)的含量 C_i 可根据下列公式计算：

$$C_i=\frac{I_i}{I_{1065}+I_{1380}} \tag{3-12}$$

式中，I_{1065} 和 I_{1380} 分别表示样品红外吸收谱中 $1065cm^{-1}$ 和 $1380cm^{-1}$ 处的吸收峰的强度。

红外谱中吸收峰的微小移动反映了薄膜中应力的变化，吸收峰位随着应力的增大而增大。研究表明：立方氮化硼薄膜中的应力每增加 1GPa，其红外特征峰的峰位增加 $4.5cm^{-1}$。

② X 射线光电子谱（XPS） 用 X 射线光电子谱也可以区分氮化硼的立方相（sp^3 键合）和六角相（sp^2 键合）。尽管在 sp^3 键合的氮化硼和 sp^2 键合的氮化硼的 XPS 谱图中的峰位非常接近，(均约为 191eV)，但是在 sp^2 键合的氮化硼的 XPS 谱图的 198.5eV 处有 π 键振动的伴峰，而 sp^3 键合的氮化硼的 XPS 谱图中没有该峰。因此，利用氮化硼的 XPS 谱图可以把氮化硼的立方相（sp^3 相）和六角相（sp^2 相）区别开来。

③ 确定薄膜的化学配比 用电子能量损失谱（EELS）、X 射线光电子谱（XPS）和俄歇电子能谱（AES），通过计算 B、N 原子的峰强度或峰面积之比，可以确定氮化硼薄膜的化学配比。XPS 和 AES 能检测膜表面 1～5nm 的信息，EELS 则能检测 100nm 厚的薄膜。用这些技术做定量分析的不确定度为 5%～30%。XPS 和 AES 结合离子溅射技术可以做薄膜的深度断面分析。

④ 薄膜的形貌观测　和其他薄膜一样，立方氮化硼薄膜的形貌观测可以用扫描电子显微镜（SEM）和原子力显微镜（AFM）完成。

3.4.4　氮化硼薄膜的 n 型掺杂

氮化硼作为宽带隙材料，可以用于制备高温微电子器件和短波光电子器件，而制作这些器件的前提是首先实现氮化硼的 n 型掺杂和 p 型掺杂。为了得到硼氮薄膜的 n 型掺杂，人们曾以 S、C 和 Si 为掺杂剂进行实验，结果只有 S 的效果较明显。Takashi Sugino 等人[45]将 S 掺入六角氮化硼薄膜，使薄膜的电阻率下降了 8 个数量级。Szmidt 等人[46]在立方氮化硼薄膜中掺入 S，使薄膜的电阻率有所下降，实现了 n 型掺杂；并且发现若要在立方氮化硼薄膜中实现 n 型掺杂，必须有较大的晶粒尺寸。关于氮化硼薄膜的 p 型掺杂，至今尚未见文献报道。本节介绍以 S 为掺杂剂，实现了硼氮薄膜的 n 型掺杂，并成功地制备出 BN(n 型)/Si(p 型)异质结。

（1）掺杂方法

用双靶射频溅射设备制备氮化硼薄膜。靶材为六角氮化硼，溅射气体为氩和氮的混合气体，衬底为 p 型 Si，衬底可以加直流负偏压，并有加热装置以改变衬底温度。所使用的实验条件与 2.3 节所述条件基本相同，所不同的是在溅射气体气氛中加入了硫（S）。在溅射室内的载物平台上放置一电炉，电炉上放一钼舟，舟内放置化学纯的固体状的 S，通过改变电炉的加热温度改变固态 S 的蒸发（升华）速率，从而改变掺杂剂的用量。

为了计算薄膜的电阻率，用真空蒸发镀膜法在氮化硼表面蒸镀了矩形铝电极，用高阻仪测量薄膜的电阻，然后计算电阻率。

我们通过改变衬底的加热温度、衬底负偏压、掺杂剂用量，以获得最佳掺杂效果。实验发现，衬底温度和掺杂剂用量对掺杂效果影响较大，而衬底负偏压对掺杂效果影响不大。图 3-30 给出了氮化硼薄膜的电阻率随硫加热电压的变化。当硫的加热电压为 0 时，薄膜中没有硫存在，为纯氮化硼，其电阻率为 $1.8\times10^{11}\ \Omega\cdot cm$，和 Takashi[45]测得的 $2\times10^{11}\ \Omega\cdot cm$ 非常接近。随着硫加热电压的增加，氮化硼薄膜的电阻率下降，当加热电压为 20V 时，电阻率为 $2.5\times10^{9}\ \Omega\cdot cm$，比没掺硫的氮化硼薄膜下降了 2 个数量级。

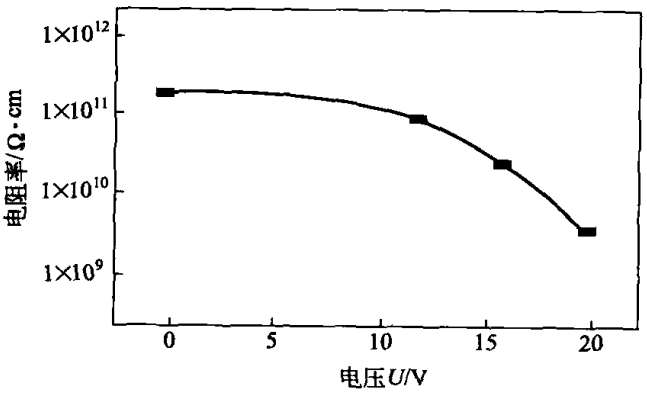


图 3-30　氮化硼薄膜的电阻率随硫加热电压 U 的变化

（2）掺杂机理探讨

在 BN 薄膜中如果掺入少量的 S，在掺杂条件适当的情况下，S 原子将代替 N 原子。B、N 和 S 的基态电子组态分别为 $1s^2 2s^2 2p^1$、$1s^2 2s^2 2p^3$ 和 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$，显然 B、N 和 S 的价电子组态分别为 $2s^2 2p^1$、$2s^2 2p^3$ 和 $3s^2 3p^4$，它们的价电子数分别为 3、5 和 6。在 BN 中，B 的 3 个价电子和 N 的 5 个价电子都参与成键，S 有 6 个价电子，在 S 代替 N 原子后，多出来的 1 个价电子被 S 原子很微弱地束缚着，围绕着它运动。这个多余的电子没有参加到共价键中去，所以很容易从 S 原子周围挣脱出来，而在半导体中自由运动。这一过程即为杂质原子的电离。摆脱了 S 原子束缚的电子形成了一个可动的局部负电荷（−e）。它可以参与导电，变成了导带中的电子。而 S 原子电离后，留下的是一个固定不动的电荷为＋e 的正离子。

电子从 S 原子挣脱出来是个吸收能量的过程。它原来在 S 原子中被正的 S 离子所吸引，能量比较低；而自由化以后，是在正常的 BN 原子之间运动，能量比较高。

这个多余的电子没有参加到共价键中去，而只是被 S 原子微弱地束缚着，从类氢模型可知

其电离能很小。

从能谱的角度看，围绕着S原子运动的这个多余电子，它的运动状态同一个局部化的能级相对应。由于电离能很小，电子从这个能级激发到导带所需的能量也很小，所以该能级应在导带下面且离导带底很近的位置上。

能够向导带提供一个自由电子的杂质，被称为施主杂质。与施主杂质上的电子态相应的能级，被称为施主能级。用 E_d 表示施主能级，$E_c - E_d$ 的大小即为施主杂质的激活能。A. V. Butenko 等人[47]的研究表明，在低掺杂的情况下，氮化硼的激活能约为 0.2eV。而 R. H. Wentorf[48]的研究表明，在氮化硼中掺入S获得n型掺杂，其激活能为 0.05eV。我们知道室温下激活能约为 0.026eV，因此在室温下杂质S在热能的作用下只能少部分被电离。另外，实验测得氮化硼的光学带隙为 5.6～5.9eV，所以杂质S在氮化硼薄膜中可以看成是浅施主杂质。

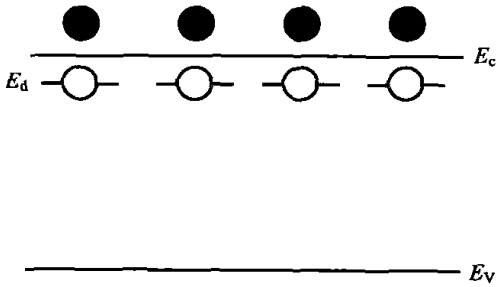


图 3-31 硫（S）施主能级在能带图中的位置

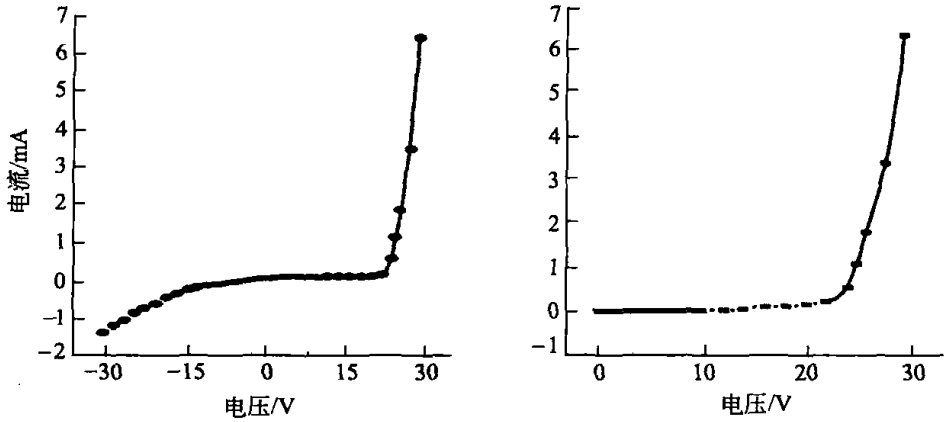
在低温下，杂质原子电离前，每个施主能级上有1个电子存在，施主杂质是电中性的。随着温度的升高，电子首先从施主能级激发到导带，留下一个局部化的空能级，它同正的施主离子相对应。杂质原子的数目与导带中的空状态相比，只是极少数，这就是说，施主杂质能提供的电子少，而导带的空状态又非常多。此外，施主能级上的电子又很容易激发到导带。因此在适当的温度下，施主杂质基本上都被电离，施主能级都是空着的。图 3-31 给出了硫（S）施主能级在能带图中的位置。

（3）BN(n型)/Si(p型)异质结

从广义来说，凡是两种不同质的材料构成的接触均称为异质结。一般所说的异质结通常是指两种不同半导体材料的接触构成的半导体异质结。同质结是异质结的一个特殊情况，而异质结则是同质结的引申和发展。由于组成异质结的两种材料的性质不同，在异质结界面处将形成奇特的势垒和界面态。因此，它与同质结相比，在电学、光学等性能上又具有新的特点。这表明含有异质结的器件将具有许多同质结所没有的特性，因此在器件设计上有更大的灵活性，更能发挥材料的特长。具体说来，异质结具有如下几个特点：①在异质结界面处出现能带的凸起和凹陷，它可以起促进电子和空穴的注入，也可以成为载流子的阻挡层；②在异质结界面处存在局域态，一方面它能起到载流子的复合中心和俘获中心的作用，另一方面，这些能级转运强电场下产生的隧道电流，起着助长隧道效应的媒介能级的作用；③异质结两侧的材料具有不同的禁带宽度，对于窄带材料而言，宽带材料就可以成为它的通光窗口；④由于异质结两侧材料折射率的不同，折射率小的材料就成为折射率大的材料的反射层，使光闭锁于折射率高的材料中。半导体异质结可按两种材料界面之间组分转变的情况分为突变异质结和缓变异质结，又可按构成异质结半导体材料的导电类型分为同型异质结和异型异质结。我们这里研究的 BN(n型)/Si(p型)异质结为异型突变异质结。我们将掺S的n型氮化硼薄膜沉积在p型Si衬底上，成功制备出 BN(n型)/Si(p型)异质结。下面主要讨论 BN(n型)/Si(p型)异质结的伏安特性和 *C-U* 特性。

① 伏安特性　图 3-32 给出了 BN(n型)/Si(p型)异质结的伏安特性曲线。从曲线可以看出，开始加正向电压时，电流几乎为零，而后才表现为正向电流随正向电压迅速增长；开始加反向电压时，电流也几乎为零，反向电流随反向电压的增长一直很缓慢。因此，BN(n型)/Si(p型)异质结的伏安特性曲线表现出明显的整流特性。由于Si的导电类型为p型，因此 BN/Si 异质结的伏安特性曲线存在的整流特性也从另一个侧面反映出 BN 薄膜实现了n型掺杂。

为了进一步研究 BN/Si 异质结的性质，我们对 BN/Si 异质结正向伏安特性进行拟合，结



(a) 正向和反向特性　(b) 正向特性

图 3-32　BN(n 型)/Si(p 型)异质结的伏安特性曲线
(a) 正向和反向特性；(b) 正向特性

果如图 3-33 所示，图中的圆点为原始数据点，曲线为拟合曲线。从图中可以看出，原始数据点与拟合曲线符合得较好。拟合曲线具有指数形式，方程为：

$$I=I_0 e^{\frac{U}{a}} \tag{3-13}$$

上式中 $I_0=1.44\times10^{-4}$mA，$a=2.81$V。

根据异质结电流输运的安德森理论[49]，异质结正向传输的电流电压特性为：

$$I=I_0 e^{\frac{qk_2U}{kT}} \tag{3-14}$$

式中，q 为电子的电量；k 为玻耳兹曼常数；T 为热力学温度；k_2 为与施主和受主杂质的数密度有关的常数，k_2 的表达式为：

$$k_2=\frac{N_D\varepsilon_n}{N_D\varepsilon_n+N_A\varepsilon_p} \tag{3-15}$$

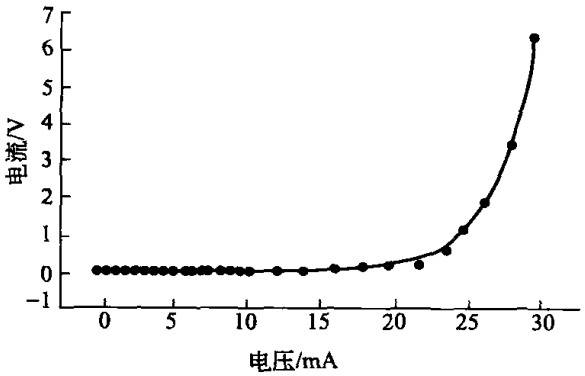


图 3-33　BN/Si 异质结正向伏安特性拟合曲线

式中，N_D 和 N_A 分别是 n 区和 p 区的掺杂浓度；ε_n 和 ε_p 分别是 n 型和 p 型材料的相对介电常数。考虑到室温下激活能为 0.026eV，比较方程（3-13）和方程（3-14）可以得到：

$$k_2=\frac{N_D\varepsilon_n}{N_D\varepsilon_n+N_A\varepsilon_p}=9.3\times10^{-3} \tag{3-16}$$

该公式在后面计算掺杂浓度时将用到。

② C-U 特性　异质结的电容和同质结情况一样，在反向偏压情况下，主要是势垒电容；在正向偏压情况下，则由势垒电容和扩散电容两部分组成。异质结的势垒电容 C 满足下式：

$$\frac{1}{C^2}=\frac{2(\varepsilon_nN_D+\varepsilon_pN_A)}{\varepsilon_n\varepsilon_p\varepsilon_0qN_DN_A}(U_D-U) \tag{3-17}$$

式中，V_D 为耗尽层中 n 区和 p 区的内建电场电压之和；U 为异质结两端的外加电压，p 端电位高于 n 端时，U 为正值。其余各量所代表的量与本节①中相同。很明显，$1/C^2$ 与 U 呈线性关系。我们测量了本节②中 BN/Si 异质结的 C-U 特性，结果如图 3-34 所示，图中方点为实验测量值，直线为拟合曲线。当异质结加反向电压时，实验结

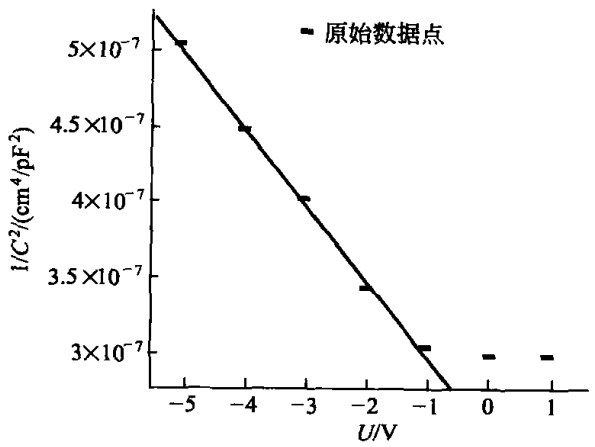


图 3-34　BN/Si 异质结的 C-U 特性

果与式(3-17) 可以符合得很好，说明我们得到的 BN/Si 结和理想的异质结非常接近。拟合直线的方程为：

$$\frac{1}{C^2}=5.16\times10^{-8}(4.71-U) \tag{3-18}$$

比较式(3-17)和式(3-18)可得：

$$\frac{2(\varepsilon_n N_D+\varepsilon_p N_A)}{\varepsilon_n\varepsilon_p\varepsilon_0 q N_D N_A}=5.16\times10^{-8}\,\mathrm{cm^4/(pF^2\cdot V)} \tag{3-19}$$

$$U_D=4.71V \tag{3-20}$$

由此我们得到耗尽层中 n 区和 p 区的内建电场电压之和 (U_D) 为 4.71V。由于 n 区的电导率远小于 p 区的电导率，所以 $N_D \ll N_A$。

$$\varepsilon_n N_D+\varepsilon_p N_A\approx\varepsilon_p N_A \tag{3-21}$$

利用 Si 的介电常数 $\varepsilon_p=11.9$，BN 的介电常数 $\varepsilon_n=4.21$，由式(3-16)、式 (3-19) 和式(3-21) 可得，$N_D=6.52\times10^{14}\,\mathrm{cm^{-3}}$，此即氮化硼薄膜中 S 的掺杂浓度。

3.4.5 氮化硼薄膜的 p 型掺杂[50]

3.4.5.1 多晶 c-BN 薄膜的 p 型掺杂

多晶 c-BN 薄膜采用 ECR-CVD 沉积在多晶的金刚石薄膜上，实验表明该工艺制备的高质量 c-BN 薄膜重复性很好，因此采用同一工艺沉积 4h，得到厚度为 1μm 的一批样品用于掺杂研究。图 3-35 给出其中一个薄膜截面的 SEM 图像，从中可看出 c-BN 薄膜的厚度约为 1μm。

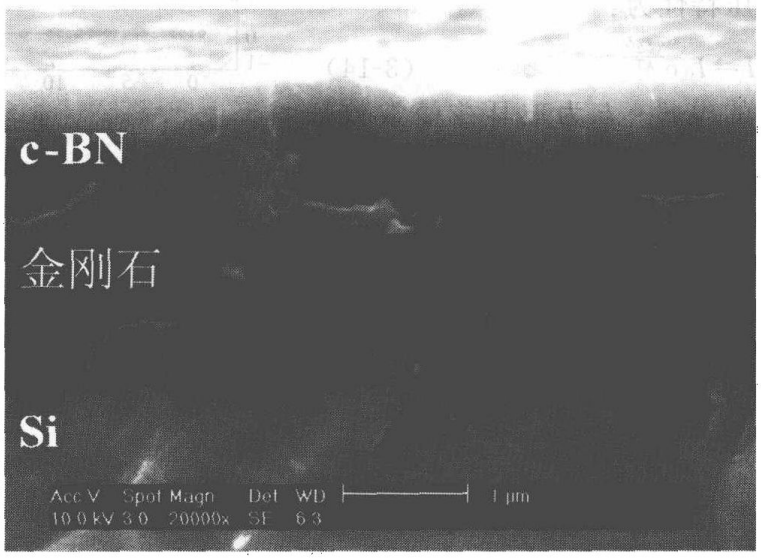


图 3-35 多晶 c-BN 薄膜的截面 SEM 图像

采用铍作为 p 型掺杂剂，对多晶 c-BN 薄膜进行 Be 离子注入来进行 p 型掺杂。

首先用单一能量配合不同的剂量在室温条件下进行了 Be 离子注入，注入后对样品进行了高温快速热退火处理 (RTA)，其注入条件及退火工艺见表 3-17。

表 3-17 不同剂量的 Be 离子注入多晶 c-BN 和退火工艺参数

样品	注入能量/keV	注入剂量/$\mathrm{cm^{-2}}$	RTA 处理		
			温度/℃	时间/min	保护气氛
A	50	10^{14}	1150	10	N_2(99.999%)
B	50	10^{15}	1150	10	N_2(99.999%)
C	—	—	1150	10	N_2(99.999%)

表中 C 样品是未注入的样品，经过同样的退火处理以作为比较。在样品表面采用直流溅

射沉积 Ti/Au 复合层作为电极，进行表面电阻测量。结果显示 B 样品的电阻值为 $10^5\Omega$ 量级，而 A 和 C 两样品的电阻分别是 $10^{10}\Omega$ 和 $10^{11}\Omega$ 量级，其中 C 样品本身和退火前的电阻同量级。从这一实验结果分析认为，未注入的样品经过退火电学性质稳定，而较小剂量注入的 A 样品电阻变化很小，掺杂效应很弱，较大剂量注入的 B 样品电学性能则有了很大改变，其电阻大大下降。由此我们认为合适的剂量是获得掺杂的必要条件。对此我们认为，在较大的剂量下，如果激活率相同，注入离子会有更大的概率被激活、进入经过参与导电，所以能够获得一定的掺杂效应。

由于单一能量的注入只能形成近高斯分布的离子浓度分布，离子沿深度方向不均匀，这种不均匀性显然会影响注入层的导电性能。为此就希望获得在深度方向较均匀的离子浓度分布，就要设定合适的能量和剂量条件进行离子注入。

采用 SRIM 程序对不同能量注入的离子深度分布进行模拟，将几个不同能量下的分布叠加，就可以获得在一定范围的均匀分布。设定剂量为 $2.5\times10^{15}\,cm^{-2}$ 且保持不变，将 20keV、30keV、42keV、50keV 和 60keV 五个能量下注入的离子浓度分布叠加的深度-浓度分布如图 3-36 所示，在 50～250nm 深度范围内，离子的浓度基本是均匀的，峰值浓度为 $1.65\times10^{20}\,cm^{-3}$。

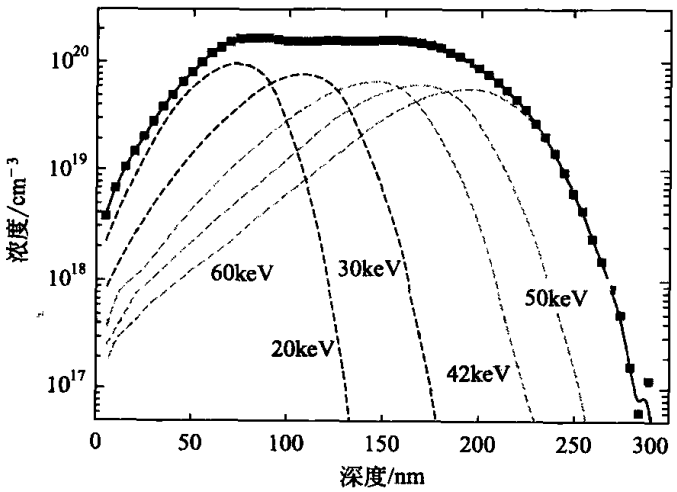


图 3-36　多能量离子注入的离子深度-浓度分布模拟

进行 Be 离子注入时，在样品表面放置一个铝制的掩模，使得注入区域限于样品中间约（8×8）mm^2 的区域。每个样品分五步进行注入，注入的能量依次为 20keV、30keV、42keV、50keV 和 60keV，对于同一样品，每一步的剂量不变，总剂量为各步剂量的总和，即每步剂量的五倍。为了研究不同剂量的效果，总剂量采用了由小到大的四个值：$5\times10^{12}\,cm^{-2}$，$5\times10^{13}\,cm^{-2}$，$5\times10^{14}\,cm^{-2}$，$2.5\times10^{15}\,cm^{-2}$。注入在室温下进行。作为电学测试的参考，在同样的条件下对相同的样品进行了 Ar 离子注入。

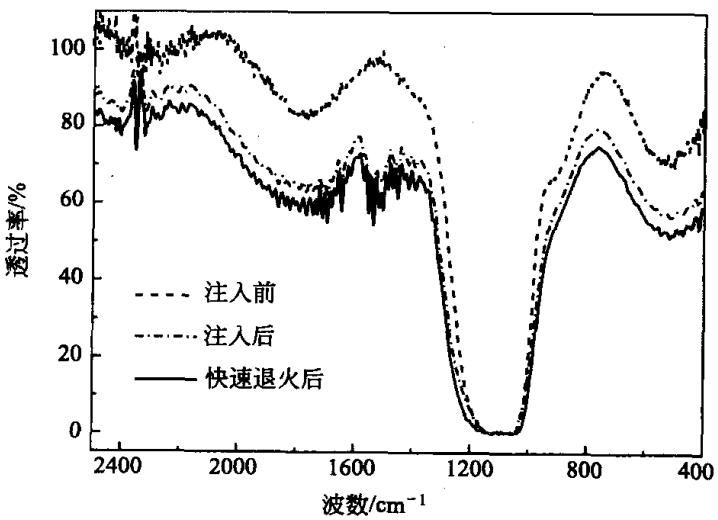


图 3-37　注入前、注入后和快速退火后的样品红外吸收光谱比较

注入后的样品进行了快速热退火处理（RTA）以激活注入离子，修复注入损伤，退火时间 10min，保护气为高纯氮气（99.999%）。为研究不同退火温度的影响，采用了 900～1150℃ 的不同退火温度。退火时，先对剂量为 $2.5\times10^{15}\,cm^{-2}$ 的样品进行不同温度的退火，温度分别为 900℃、1000℃、1150℃。而后对不同剂量的样品均进行 1150℃ 的退火，以检测不同剂量的影响。

对注入和退火前后的薄膜进行了红外吸收光谱测试，以检测其相结构的变化。图 3-37 是注入剂量为 $2.5\times10^{15}\,cm^{-2}$、退火温度为 1150℃ 的样品在实验不同阶段的红外光谱。注入前的薄膜红外光谱中只有一个强的吸收峰位于 1040～1170cm^{-1}，即 c-BN 的横光学模（TO），没有观测到 h-BN 的特征峰，说明薄膜是纯度高的 c-BN。经过注入及退火，没有明显的 sp^3 向 sp^2 的转变，红外光

谱基本一致，说明薄膜的相结构在实验过程中稳定性很好。

采用两探针法和四探针法对掺杂的 c-BN 薄膜进行电学测试，测试在室温、空气环境中进行，四个排成一条线的间距为 0.5mm 的银点位于样品中央作为电极。用两探针法测量了退火后各样品的表面 *I-U* 特性，发现注入剂量为 $2.5\times10^{15}cm^{-2}$ 的样品在经过 1150℃的高温快速退火处理后，其表面电流急剧上升了 7 个数量级，如图 3-38 所示。

然而对于其他较低剂量的样品测试，表明它们的电阻率在注入退火后没有明显变化。这说明一定的剂量对于离子注入掺杂 c-BN 而言是必须的，低于一定剂量则难以形成有效掺杂。对图 3-37 中样品也进行了 900℃及 1000℃的退火处理，结果表明这些低温下的退火没有使薄膜的电阻率下降，该薄膜的电阻率只有在进行了 1150℃的退火后，才发生急剧下降。对于 c-BN 的掺杂，必须有足够高的温度进行退火处理，才可以将掺杂剂离子激活。

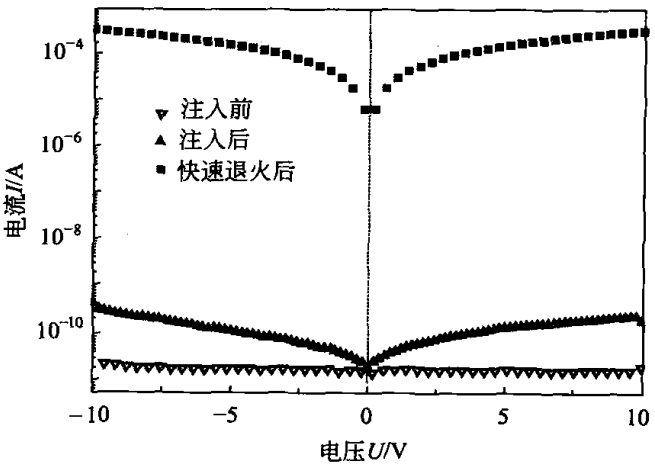


图 3-38 注入剂量 $2.5\times10^{15}cm^{-2}$ 且经过 1150℃快速退火处理的样品表面 *I-U* 特性的变化

为了消除金属-半导体接触势垒的影响，对样品的电阻进行了四探针法测量。以四个银点为电极，由外侧两点注入电流，内侧两点测电压，采用以下公式计算得到薄膜的薄层电阻（sheet resistance）：

$$R_s=\frac{\pi}{\ln 2}\times\frac{U}{I} \tag{3-22}$$

对于图 3-38 中样品的注入前、注入后和退火后电阻采用四探针法测试，得到的电阻分别是 $6.1\times10^{11}\Omega/□$、$5.8\times10^{10}\Omega/□$、$6.1\times10^{4}\Omega/□$。可见注入使得样品电阻轻微下降，而退火使得样品电阻大幅下降 7 个数量级，这显然与退火的激活作用相对应。另外，对于作为参考的氩离子注入的样品进行了同样的处理工艺，然而结果表明氩注入的薄膜电阻没有明显变化。这说明 Be 离子注入样品的电阻下降并非由注入导致的可能的损伤或缺陷引起，而确实是由 Be 离子的掺杂效应而产生，说明 Be 离子注入作为 c-BN 薄膜的 p 型掺杂方法是有效的。

3.4.5.2 多晶 c-BN 薄膜 p 型掺杂霍尔效应的测量

为进一步研究 Be 掺杂后薄膜的传输性能，对薄膜进行了霍尔效应测量。霍尔测量采用范德堡法，在室温下进行，应用的磁场强度为 5000G（$1G=10^{-4}T$）。霍尔测量表明，Be 掺杂的 c-BN 薄膜呈 p 型导电，载流子浓度为 $6.1\times10^{18}cm^{-3}$，迁移率为 $3cm^2/(V\cdot s)$。我们发现本文的 Be 掺杂 c-BN 薄膜和 Be 掺杂的高温高压 c-BN 单晶的迁移率 $[2cm^2/(V\cdot s)]$ 接近[51]。c-BN 的晶体结构是与金刚石类似的闪锌矿结构。在这种结构中原子仅占晶胞中 34%的体积，其他大部分是空隙。而 Be 离子的离子半径仅有 0.44Å，因此多数 Be 离子注入后停留在原子间隙处。另外，注入引起的级联碰撞会使 B、N 原子离开晶格点形成空位，所以沿注入离子轨迹会有一定程度的 B、N 空位存在。根据理论计算，Be 只有替代 B 原子进入格点，才能形成 c-BN 的 p 型导电[52]。然而，c-BN 格点之间有很强的键合，这使得 Be 的迁移非常困难，所以需要很高的温度来激活注入的离子。根据计算，即使经过 1150℃的快速退火处理后，图 3-37 中样品 Be 离子的激活率也只有 4%。不过略高于 B 离子注入多晶金刚石薄膜中的 B 离子[53]。

3.4.5.3 多晶 c-BN 薄膜 p 型掺杂的激活能

用四探针法对图 3-37 中的样品进行了变温电阻测量，温度范围为 300～400K（此温度下，电流超出皮安表的量程）。对得到的数据点进行拟合，拟合线如图 3-39 中实线所示。由该拟合线计算可得激活能为 0.2eV，这一数值与 Be 掺杂的 c-BN 单晶接近[54]，而小于 Be 掺杂的烧结得到的多晶 c-BN[55]。可见 Be 掺杂在价带上部约 0.2eV 的位置形成了一个受主能级，由于 c-

BN 的带隙宽达 6.3eV 左右，所以对于 c-BN 而言 Be 是一个浅能级杂质。

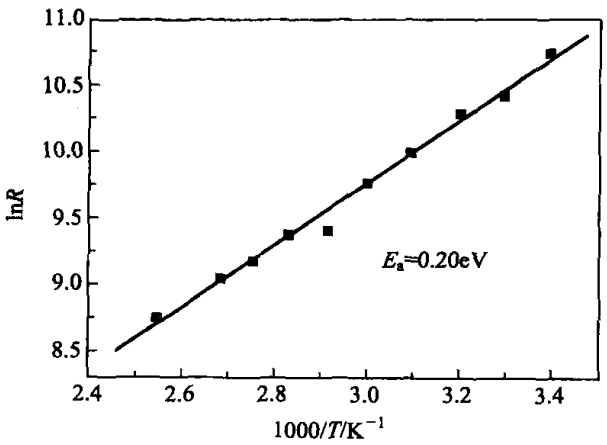


图 3-39　注入剂量 $2.5\times10^{15}\,cm^{-2}$ 且经过 1150℃ 快速退火处理的样品薄层电阻随温度的变化

3.4.6　立方氮化硼薄膜的研究现状及面临的问题

迄今为止，不论是用 PVD 还是用 CVD 制备立方氮化硼薄膜，都存在制备条件难以控制的问题。即使制备出立方氮化硼薄膜，也都存在着应力大和黏附性差的问题，而且膜中或多或少地含有六角氮化硼。作为一种第ⅢA～ⅤA 族化合物半导体材料，立方氮化硼薄膜的生长比作为第ⅣA 族元素半导体材料的金刚石薄膜的生长更加困难。至今还没有一种成功的方法外延立方氮化硼薄膜，使得立方氮化硼在电子学方面的研究和应用受到限制。

目前，有关立方氮化硼薄膜的研究主要存在如下几个问题。

① 成核和生长机理不清楚　目前立方氮化硼薄膜的生长机理尚不清楚。虽然存在一些模型，但都不能很好地说明立方氮化硼薄膜的生长机理。有 4 个模型较具代表性，它们是溅射模型、热峰模型、压应力模型和离子注入模型。各模型只能从某个侧面说明立方氮化硼薄膜生长的实验现象，而不能说明全部实验事实。人们对立方氮化硼的形成机理还没有形成清楚的、统一的认识，有待于进一步研究。

② 黏结性问题　立方氮化硼具有很高的化学稳定性及极强的内应力，因此其浸润性差，导致它与衬底的黏结性差，不仅生长的膜在空气中放置会引起脱落，有的在制备系统内即开始脱落。实验证明，在立方氮化硼薄膜的制备过程中，荷能粒子对衬底和膜的轰击是形成立方相的必要手段，而这必然增加了立方氮化硼薄膜的应力，从而导致立方氮化硼薄膜的黏结性更差。

研究发现，Si 与立方氮化硼之间存在 30%的晶格失配，导致立方氮化硼与 Si 衬底的黏结性很差，但是 Si 恰恰又是主要的半导体材料。为了改进 Si 衬底上立方氮化硼薄膜的黏结性，研究人员在 Si 衬底与立方氮化硼薄膜之间加入 GaN、富 B 层、Ti、Ni、金刚石和六角氮化硼等过度层以减小晶格失配，从而改善立方氮化硼薄膜的黏附性。

实验结果表明：暴露在大气中的立方氮化硼薄膜与环境中的水分发生反应后体积增大，促使薄膜从衬底上剥落，降低了立方氮化硼薄膜的黏结性。

另有研究表明，立方氮化硼薄膜中的应力随着膜厚的增加而增大，因此立方氮化硼的生长厚度也受到限制，目前一般只能到几百纳米。

③ 理想化学配比问题　理想的立方氮化硼薄膜，其 B 与 N 原子数比应等于 1，若制备薄膜时 B 与 N 的原子数比偏离此值，则会影响到立方氮化硼薄膜的质量。化学配比是第ⅢA～ⅤA 族化合物晶体生长所共有的关键问题。实验表明，对立方氮化硼这种超硬材料来说化学配比更是重要因素。

④ 非立方相氮化硼的存在　研究表明，PVD 和 CVD 制备的立方氮化硼薄膜都具有层状结构，立方相层上的界面层和立方相层与衬底之间都有一薄层 sp^2 键合的氮化硼。非立方相氮化硼层的存在，影响了立方氮化硼薄膜作为刀具超硬涂层材料的应用；对于外延生长立方氮化硼薄膜也是一个障碍，从而不能很好地应用于电子学领域。另外，要实现立方氮化硼薄膜在高温电子器件方面的应用，也要求完全消除这些非立方相。

⑤ 外延生长问题　目前用各种方法生长的立方氮化硼薄膜中，立方相的晶粒尺寸很小，

一般只有几十纳米，使其应用受到很大限制。应当探索大面积外延生长立方氮化硼薄膜的方法，以获得其在电子学领域的广泛研究和应用。

针对上述问题，今后有关立方氮化硼薄膜的研究工作，需不断地完善现有的合成方法和探索新的制备方法，严格控制和稳定立方相的生长条件，提高立方氮化硼薄膜的质量，消除薄膜中的非立方相，减小应力，改善黏结性，增加膜厚；弄清立方氮化硼薄膜的生长机制，实现立方相的结晶化生长；进一步研究如何控制立方相的结晶形状（粒状、膜状、纤维状）和结晶形态（单晶体、多晶体、非晶体）的技术，向大单晶化和大面积化的方向努力。在提高立方氮化硼薄膜质量的基础上，进一步研究其掺杂特性，并制备 p-n 结和场效应管等半导体器件。

3.5 β-C_3N_4 薄膜[56,57]

超硬材料的合成及其性质的研究，一直是凝聚态物理和材料科学研究的重点之一。众所周知，自然界存在的材料中金刚石的硬度最高。所以往往以金刚石设定硬度标准的上限，来衡量其他物质的强度。1985 年，这个概念首次受到了理论物理学家的挑战。美国伯克利大学物理系的 M. L. Cohen 教授以 β-Si_3N_4 的晶体结构为出发点，预言了新一代 C-N 化合物，即 β-C_3N_4[58]。在这一开创性的工作中，他利用具有一定普遍意义的经验公式，计算出这种 β-C_3N_4 的体弹性模量将超过金刚石。这是人类第一次从理论上预言的一种具有超硬性能的新材料。

显然这种材料的制取及其性质的讨论对凝聚态物理研究、材料科学基础研究和实际应用都具有重大意义。正因为如此，在随后的 10 年中，世界上许多著名的研究机构都投入了相当多的人力和物力来集中攻关。主要的制备方法包括：热解有机化合物气相沉积法；在氮/氢混合气体中射频溅射石墨靶法、直流磁控溅射沉积法、离子束辅助沉积法等。

1988 年 Han 等人[59]宣布获得了非晶态的 C-N 膜。1993 年美国哈佛大学的 Lieber 小组[60]和 1994 年美国伯克利 Lawrence 实验室的 Yu 等人[61]分别用氮离子辅助激光蒸发石墨靶法和射频等离子体溅射法在获得的非晶 C-N 膜中发现含量小于 5%的晶体颗粒。1995 年瑞典 Sjöström 等人[62]发现了一种具有类似 C_{60} 结构的 C-N 化合物。

与此同时，有不少单位对 C-N 材料的制备也进行了大量的研究，取得了很好的结果。

3.5.1 β-CN_x 薄膜的原子结构

众所周知，材料的硬度特性依赖于材料的微观和宏观结构性质。在宏观领域，材料的硬度由大的缺陷和位错决定，在微观领域，材料的硬度由体积模量决定，而体积模量又依赖于材料中化学键的特性，正是由于化学键的强度和压缩系数在材料的抗形变中起着决定性的作用。大家知道材料的最大体积模量存在于共价键固体中，对于共价键固体的体积模量来说，M. L. Cohen 提出了一个以 Phillips Van Vechten 体系为基础的经验模型，其体积模量关系式如下：

$$B=\frac{19.71-2.20\lambda}{d^{3.5}}\times\frac{N_c}{4} \tag{3-23}$$

式中，B 代表体积模量，10^{11} Pa；d 代表共价键长，Å(0.1nm)；λ 是化合物的离子性；N_c 为配位数（对于四面体系统，N_c 为 4，否则 N_c 为平均配位数）。

上述公式已经被一系列实验证实是有效的。

对于四面体固体来说，金刚石的 $\lambda=0$，$d=0.154$nm，上式给出 $B=4.35\times10^{11}$ Pa，而实验平均值为 4.43×10^{11} Pa；立方 BN 的 $\lambda=1$，$d=0.156$nm，上式给出 $B=3.69\times10^{11}$ Pa，而

实验平均值为 3.69×10^{11}Pa；对于 β-Si_3N_4 结构来说，平均配位数 N_c 为 3.42，$\lambda=0.5$，$d=0.174$nm，上式给出 $B=2.68\times10^{11}$Pa，而实验平均值为 2.5×10^{11}Pa。因此，上述关系式是比较精确的。上式告诉我们，要想得到大的体积模量的材料，必须寻找化合物中离子性较小的、共价键键长较短的、原子排列致密的共价键固体材料。小的 d 意味着小的原子半径，因此元素周期表中第一行原子成为寻找大 B 值的理想候选者。在 β-Si_3N_4 结构中，若以 C 代替 Si，形成 β-C_3N_4，由总能量关系式计算得平衡态的 C—N 键长等于 0.147nm。因为 $\lambda<1$，则由上式可估算出 β-C_3N_4 的体积模量为 $(4.10\sim4.40)\times10^{11}$Pa，金刚石的计算值在此范围内，M. L. Cohen 等认为，一方面 β-C_3N_4 与金刚石两种结构原子排列均很致密；另一方面，由于 β-C_3N_4 中的 C—N 键长小于金刚石中的 C—C 键长，而且 N 原子的半径小于 C 原子，使得 β-C_3N_4 材料原子密度比金刚石的大，从而导致 β-C_3N_4 的硬度可能比金刚石大。他们计算了 β-Si_3N_4 的晶格常数 $a=0.761$nm，与实验值（0.7608nm）符合得相当好。类似计算得到 β-C_3N_4 的晶格常数 a 为 0.644nm。图 3-40 为 β-C_3N_4 结构的示意图，每个 sp^3 杂化的 C 原子（黑色）与 4 个 N 原子（灰色）键合，形成一个四面体，而每个 sp^2 杂化的 N 原子与 3 个 C 原子键合，形成一个平面三角形，这种原子组合形成一个所有方向都键合牢固的三维共价体系。这样构成的原胞具有六棱体晶型，共含有 8 个 N 原子和 6 个 C 原子，属于 $P3$ 对称群。此外，C-N 化合物还有一个与此十分相近的 α 相结构，即 α-C_3N_4，它可以描写成一个由 ABAB…在 c 轴方向排列起来的空间结构。这里 A 代表一个 β-C_3N_4 的原胞，B 代表 β-C_3N_4 的镜面反演。这样一个 α-C_3N_4 的原胞比 β-C_3N_4 大一倍，共有 28 个原子组成。其中有 16 个氮原子和 12 个碳原子。它对应的空间群为 $P3_1C$。

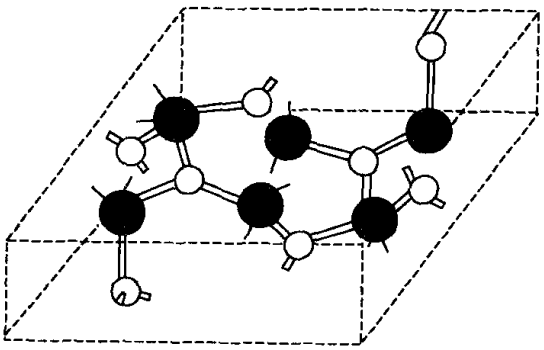


图 3-40　β-C_3N_4 结构示意图

M. L. Cohen 解释了为什么在 β-C_3N_4 里 C—N 键与金刚石中的 C—C 键相似。由赝势理论，Pauli 排斥势使价电子远离原子芯区，原子芯区由原子核和芯态电子组成，对于 β-Si_3N_4，Si 原子芯中的 p 电子排斥 p 价电子，而 N 原子芯中只有 s 电子，对 p 价电子并没有强烈的排斥，结果使得 Si 原子向 N 原子有较大的电荷转移，使得 β-Si_3N_4 中 Si—N 键有较强的离子性。而在 β-C_3N_4 中，C 与 N 原子有相同的原子芯结构，C、N 原子间没有电荷转移，形成很强的 C—N 共价键，类似于金刚石中的 C—C 键。

此外，1996 年，Teter 和 Hemley 使用周期性边界条件，仍然采用第一性原理赝势能带方法，计算得到 5 种结构的 C_3N_4：α 相、β 相、立方相、准立方相和类石墨相[63]。计算结果见表 3-18。在这 5 种结构的 C_3N_4 中，除了石墨相外，其他 4 种都具有超硬材料的结构。其中立方 C_3N_4 的晶体几何结构和 $ZnSiO_4$ 相同，只是用 C 代替 Zn 和 Si，用 N 代替 O。理论预言立方 C_3N_4 的体弹性模量为 496GPa，超过了金刚石，并且在 68GPa 的压强下会发生 α-C_3N_4 向立方-C_3N_4 的相变。理论预言立方-C_3N_4 是间接带隙材料，带隙宽度为 2.9eV，并具有良好的热导性。Teter 给出的 α-C_3N_4 体弹性模量与 Liu 和 Cohen 计算得到的数值相当，仅次于金刚石。

表 3-18　5 种 C_3N_4 晶体及金刚石的有关参数

结　构		α-C_3N_4	β-C_3N_4	类石墨-C_3N_4	立方-C_3N_4	准立方-C_3N_4	金刚石
空间群		$P3_1C(159)$	$P3(143)$	$P\bar{4}m2(187)$	$I\bar{4}3d(220)$	$P\bar{4}2m(111)$	$Fd3m$
晶格常数	a/nm	0.62665	0.64017	0.47420	0.053973	0.034232	0.035667
	c/nm	0.47097	0.24041	0.67205			
体弹性模量/GPa		425	451	—	496	448	468

3.5.2 β-C_3N_4 薄膜的制备与特性表征

(1) β-C_3N_4 薄膜的制备

主要的合成方法有离子束辅助合成、反应溅射、激光烧蚀、热丝化学气相沉积、电子回旋共振（ECR）等。也有少数人尝试离子注入、有机热解等方法。实验结果大多得到了非晶态的 CN_x 薄膜，少数实验得到纳米级尺寸的 C_3N_4 晶粒镶嵌于非晶薄膜中。薄膜中 N 的含量整体上都远小于理论上的 57%（C：N=3：4）。表 3-19 给出了国内外常用的人工合成 C_3N_4 的实验方法及结果表征。

表 3-19 国内外常用于合成 C_3N_4 的实验方法及结果表征

研 究 者	实验方法	结晶情况	N 含量/%	结果特征
H. X. Han	DC 反应磁控溅射	非晶		
哈佛大学 C. Niu 等	激光溅射＋N 离子束辅助沉积	多晶	24～41	TEM 获 β-C_3N_4 多晶环 6 道
加州大学 K. M. Yu 等	射频二极溅射	非晶中纳米晶粒	0～50	TEM 获 β-C_3N_4 多晶环 8 道
休斯敦大学 A. Bousetta	电子回旋共振 ECR-CVD	非晶	24～48	FTIR
伊利诺斯大学 M. Y. Chen	DC 反应磁控溅射	非晶中纳米晶粒	氮、碳原子比 0.4～0.8	薄膜电阻率＞$10^5\Omega \cdot cm$
日本 T. Okada 等	RF 反应磁控溅射	非晶	氮、碳原子比 1.20	FTIR 和 XPS 热稳定性达 900K
Okayama 大学 F. Fujimoto	电子束蒸发＋离子束辅助沉积	非晶	氮、碳原子比 1～2	最高约 63.7GPa（维氏）
清华大学崔斋福等	双离子束沉积	非晶中纳米晶粒	氮、碳原子比 0.25～0.54	TEM 获 β-C_3N_4 多晶环 4 道，最高约 51.0GPa（维氏）
中国科学院物理所王恩哥等	热丝 RF-CVD	多晶	氮、碳原子比 1.20～1.40	TEM、XRD 获 β-C_3N_4、α-C_3N_4 多晶，各 12 条

这里介绍用偏压辅助热丝 CVD 法，在 Si 衬底上合成晶态 β-C_3N_4 和 α-C_3N_4 薄膜。

反应气体为高纯的氮（99.999%）和甲烷（99.9%）的混合物。一个直流电源（500V×1A）用来向衬底上施加负偏压，使热丝与衬底之间形成一个稳定的等离子体区。表 3-20 给出了实验参数。

表 3-20 偏压辅助热丝化学气相沉积的实验参数

热丝温度/℃	衬底温度/℃	总气流量/(cm^3/s)	偏 压/V	压 强/Pa
2100	700～900	70	－300	66.66～1999.83

实验中把生长时间作为一个研究变量，系统地获得了10～60min生长过程下 C-N 材料的制备参数及结构性质。

(2) 特性表征

经过 10min 生长之后，在 Si（100）衬底上出现了一层反应物薄膜。用扫描电子显微镜进行了观察，可以看到许多由 C-N 球状晶核堆成的晶团（直径在 1000nm 左右），40min 可以看

出它是由许多单晶棒组成的。这些单晶棒具有明显的完整六棱体形态，其截面尺寸在 20～200nm 之间。这些单晶棒的横截面靠近衬底一端较大，而向顶端逐渐变小。它们聚集在一起形成向外辐射的花状晶团。这些花状 C-N 原子晶团在衬底表面的密度为 $10^6 \sim 10^7 cm^{-2}$。同时发现许多孤立的六棱柱单晶棒分布在这些大晶团之间的区域上。

可应用 XPS 能谱分析这种 C-N 晶态膜的化学成分。对不同样品、不同区域的分析结果表明，N 与 C 之比在 1.34～2.50 之间。样品中没有观察到其他杂质（如 W、Ta 等）。可以探测到 Si 的成分，它是来自没有被 C-N 覆盖上的衬底表面或 $C_{3-x}Si_xN_y$ 过渡层。这是在实验室条件下获得的高含氮量 C-N 晶态材料。

为了进一步确定这种 C-N 晶体的结构和排除其他化合物存在的可能性，又对样品进行了 X 射线衍射研究，并对生长前的衬底进行了同样分析。结果表明获得的 C-N 膜不存在非晶态。由实验结果确定它的晶格常数 $a=0.706nm$ 和 $c=0.272nm$，$c/a=0.385$，它与 Liu 和 Cohen 从第一性原理计算的结果（$c/a=0.383$）符合得非常好。

另外，吴现成等人[64]应用偏压辅助热丝 CVD 法，通入氮气和甲烷在 Si 衬底上获得了很硬的多晶 β-C_3N_4 膜，用红外谱和 X 射线衍射谱进行了分析。结果为：β-C_3N_4 的 $a=0.628nm$，$c=0.237nm$；α-C_3N_4 的 $a=0.637nm$，$c=0.465nm$。测得 CN_x 膜的 3 个红外吸收光谱（见图 3-41）：$2191cm^{-1}$，C≡N，三键；$1625cm^{-1}$，C ═N，双键；$1237cm^{-1}$，C—N，单键，并精确测量了该膜的硬度为 72.66GPa。

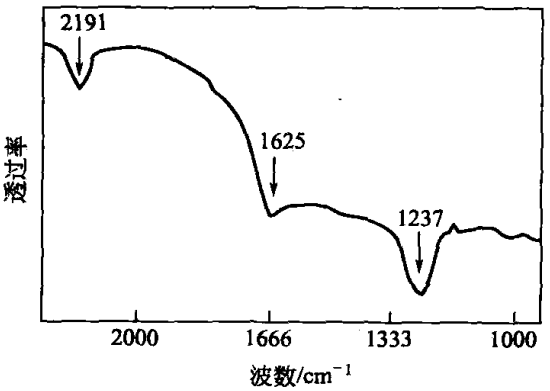


图 3-41　CN_x 傅里叶变换红外吸收光谱

（3）晶格匹配生长模型

为了解释 C_3N_4 晶团的生长机制，王恩哥等人提出“晶格匹配选择生长条件”，即首先在生长初期形成与 Si 衬底呈一定夹角 γ 的外延 $C_{3-x}Si_xN_y$ 过渡层单晶，然后围绕它的 6 个棱面再外延夹角 γ' 的 $C_{3-x'}Si_{x'}N_{y'}$。这个过程不断持续，形成一个具有中心的向外辐射的晶团。在这个过程中，那些不满足晶格匹配条件的晶粒被逐渐淹没。随着生长时间的增长和不断远离 Si 衬底，这些辐射的六棱体 $C_{3-x}Si_xN_y$ 逐渐变为纯的 C_3N_4 结构。这个生长模型的重要条件是要求晶格匹配（见图 3-42）。

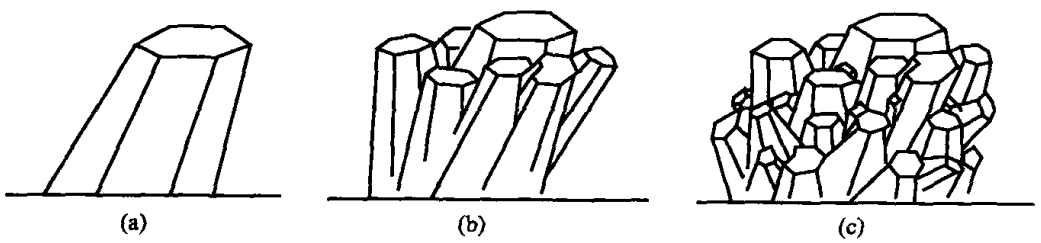


图 3-42　Si(100)衬底上 C_3N_4 晶团的“晶格匹配选择生长条件”模拟

3.5.3　β-C_3N_4 的应用前景

由于 β-C_3N_4 比金刚石的硬度可能更大，因而它作为一种超硬材料将具有更广泛的应用前景。另一方面，由于氮化碳化合物的高德拜温度，使得这种材料能成为一种极好的热导体，可作为短波长光电二极管上散热性良好的衬底材料。Bhart Bhushan 证明：当类金刚石的碳膜被 N 离子注入后，耐磨性有明显的提高，他们认为性能的改善是由于类金刚石膜中形成了 CN_x。若能得到厘米尺寸的 β-C_3N_4 晶体，则除了其超硬度特性外，还有许多应用。M. L. Chohen 等人计算得到 β-C_3N_4 的间接带隙为 6.4eV，其最小的直接带隙为

6.75eV，位于Γ点，因而可作为一种优质高温半导体材料，若用于激光器上将能得到一种从没得到过的波长的激光器。因 β-C_3N_4 不具有对称中心，加上它的许多特性，很可能是一种性能优异的非线性光学材料。

目前，超硬材料 β-C_3N_4 的研究已成为国际上材料科学研究的一个热点，相信在不久的将来，β-C_3N_4 将成为新一代的切削工具和新一代优质半导体光、电器件的介质膜材料。

3.6 BCN 薄膜

3.6.1 BCN 薄膜的结构

硼碳氮薄膜（BCN）是一种新型人工合成的超硬宽带隙材料，它具有许多优异的物理、化学特性，有着极广泛的应用前景。BCN 有两种结构，即立方-BCN（c-BCN）和六方-BCN（h-BCN）。立方相 BCN 的性质类似于金刚石和立方氮化硼，具有金刚石的硬度和 c-BN 的热稳定性。六方相 BCN 的性质介于石墨和六方氮化硼之间，可掺成 n 型和 p 型。通过控制不同 BN 和 C 的比例，可以制备出不同带隙的半导体薄膜。这种材料的高硬度，可能由于 B、C、N 3 原子本身的原子半径小而使键长变短，成键能量高。

近年来，人们采用各种方法制备 B-C-N 三元合金，如用 PVD、CVD 方法合成和高温高压法（HPHT）等。实验结果表明：除用高温高压法和磁控溅射法能得到 c-BCN 外，其他方法仅能得到h-BCN膜。例如：Badzian 用 h-BCN 和石墨，首次用 HPHT（14GPa，3000℃）获得了 c-BCN 和金刚石的固溶体，未能制出真正的立方合金相。后来 Sasaui 等人也用此法并加入了 Co 作为催化剂得到了 c-BCN 和金刚石的分离相；而 Bewilogua 等人采用反应磁控溅射法，靶材为 BC 化物，在 N 和 Ar 气氛下得到了含 C（5%～10%）的 c-BN 膜，该膜的硬度为 5～10GPa，也有人得到 10～25GPa的硬度。而 Vlrich 等人用磁控溅射法得到了相当于 B_5CN_3 的膜。

图 3-43 给出了文献[65]提供的 B-C-N 三元相图，并在图中标出了以前有关的 BCN 文献。目前有关 BCN 膜的研究，还处于初期阶段。在这里主要介绍部分学者的工作[66,67]。

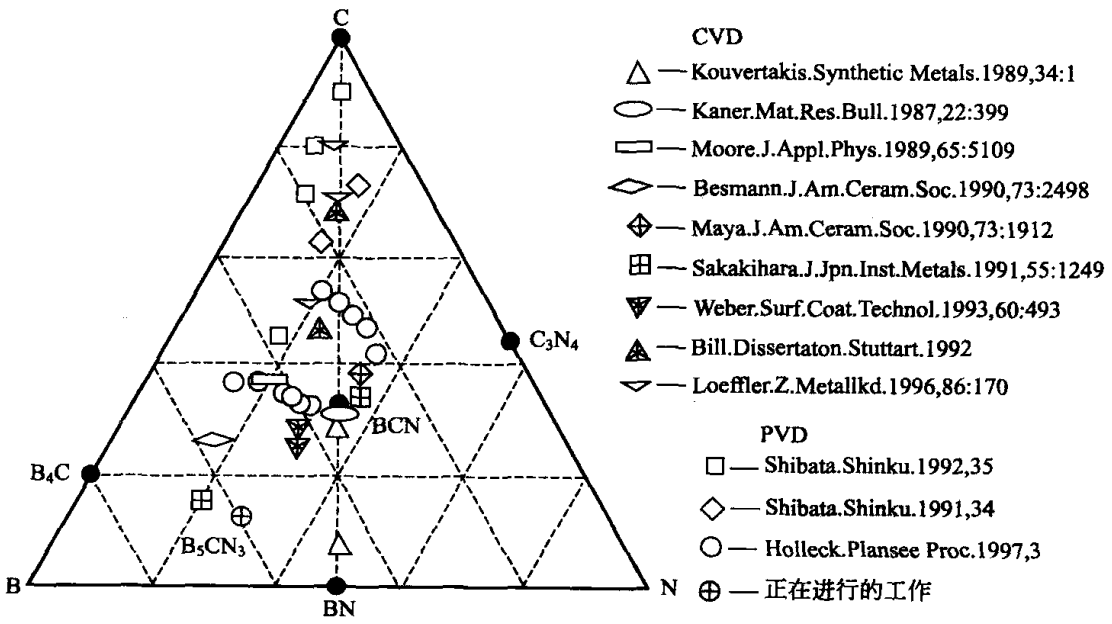


图 3-43 B-C-N 三元系相图

采用射频溅射技术，在 Si 和石英衬底上制备出六方相 BCN 薄膜，并应用 IR、XRD、XPS 等手段研究沉积参数对 BCN 膜生长及结构的影响。用电导法、霍尔效应法及光吸收等方法研

究了 BCN 薄膜的光学、电学、场电子发射及内应力等性能。本节着重介绍六方相 BCN 薄膜的制备及光、电性能。

3.6.2 BCN 薄膜的制备

（1）实验沉积参数

h-BCN 薄膜是在射频溅射系统中沉积的。工作频率为 13.56MHz，溅射靶直径为 10cm，靶材是烧结 h-BN（纯度为 99.9%）。反应气体是 CH_4 和 Ar，反应室预真空为 4×10^{-3}Pa，沉积气压为 4Pa。

衬底为单晶 Si 片和石英片。衬底温度为 100～600℃之间，沉积时间约为 2h。沉积薄膜的质量用红外谱（IR）、X 射线衍射谱（XRD）、X 射线光电子谱（XPS）等方法进行检测，详细资料见文献[66，67]。

（2）射频电压对薄膜生长速率的影响

在制备过程中，改变射频功率可以控制薄膜的生长速率。功率的变化是通过改变射频电压实现的，在射频电压低于 2400V 时，随着溅射电压的增加，薄膜的生长速率加大，在 2400V 时达到最大为 1.5μm/h。随着射频电压的进一步增加，生长速率呈现减小的趋势，可从等离子体形成和膜的生长过程给出定性解释。

（3）射频电压对薄膜组分的影响

应用 XPS 谱测量了样品中各元素的含量，随着射频电压的增加，N 元素含量减少。这是由于电压增大时等离子体中 CN_4 分解率高，使 H 离子浓度增加，而 H 离子很容易与 N 离子化合生成 NH_3 而从膜中逸出。另外发现薄膜中 B、C 元素含量受射频电压的影响不大，但 B 含量一直高于 N 元素含量。为了使薄膜中 B 元素与 N 元素的含量接近 1∶1，可在反应气体中加入 N_2。实验发现，在 2400V 的射频电压及 CN_4 分压为 10%的条件下，通入 5sccm 的 N_2 可以使 B∶N=1∶1。

（4）CH_4 流量与 C 含量关系

在一定射频功率下，可以通过质量流量计调节 CH_4 流量来改变薄膜中 C 元素的含量。这样制备出的膜均匀性和致密性基本一样。从实验结果得到：C 含量随 CH_4 分压增加而迅速增大，当 CH_4 分压为 15%时，C 含量高达 86%；当 CH_4 分压进一步增大时，C 含量的增加变得缓慢。C 元素在样品中是以与 B、N 元素化合的形式存在，这为改变薄膜中 C 元素含量提供了一条途径，可通过控制 C 含量来改变 BCN 的能隙宽度和电学性质。

（5）X 射线衍射谱和红外光谱

图 3-44 是 10%CH_4 分压下制备的 BCN 样品的 XRD 谱，从图可以看出，在衍射角 2θ 为 25.1°和 43.8°处呈现两个衍射峰。最强峰在 $2\theta=25.1°$处，根据石墨相似的衍射模式，这个衍射峰的指数可定为（002）。$2\theta=43.8°$为类石墨的涡旋结构。由此计算得出该六方化合物的面内晶格常数 a 及面间晶格常数 c 分别为 0.24nm 和 0.693nm。

图 3-45 为不同 CH_4 分压下制备的 BCN 样品的红外光谱图。当无 CH_4 通入时，样品在 1370cm^{-1}和 776cm^{-1}处有两个吸收峰，分别对应于 h-BCN 的 B-N 面内伸缩吸收和 B-N-B 的面外伸缩吸收[68]。随着 CH_4 分压的增加，可以看出 1370cm^{-1}附近的吸收峰变宽并向低波数方向移动。当 CH_4 分压增至 10%时，吸收峰移到 1365cm^{-1}处，并且在 1272cm^{-1}附近出现一个吸收峰，在 1110cm^{-1}附近出现一个弱的吸收峰。显然 1365cm^{-1}吸收依然来自 B—N 面内伸缩吸收，考虑到 C—N 伸缩振动吸收[69]位于 1250～1360cm^{-1}和 B—C 伸缩振动吸收[70]在 1090～1200cm^{-1}范围内，1272cm^{-1}吸收应归因于 C—N 振动，1110cm^{-1}吸收峰来自 B—C 振动。当 CH_4 分压达到 15%时，1110cm^{-1}吸收变得更明显，进一步证实该吸收来自 B—C 振动。由以上结果可见，在 CH_4 分压逐渐增大的过程中，C 原子首先同 N 原子键合，只有当

CH_4 分压较大时，C 原子才可能与 B 原子有明显的键合。当 CH_4 分压进一步增大到 20%时，C—C 吸收处于主导地位而掩盖了其他吸收。

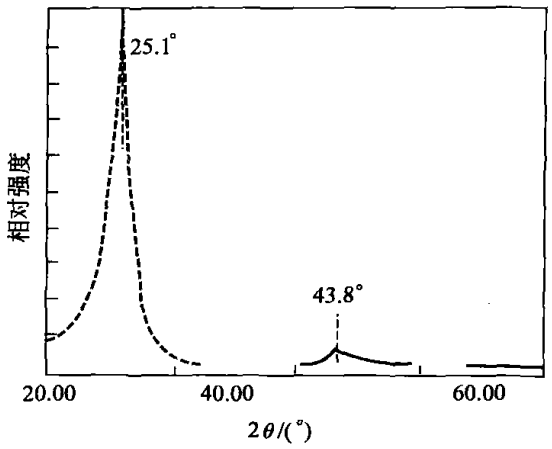


图 3-44 10%CH_4 分压下制备的 BCN 样品的 XRD 谱

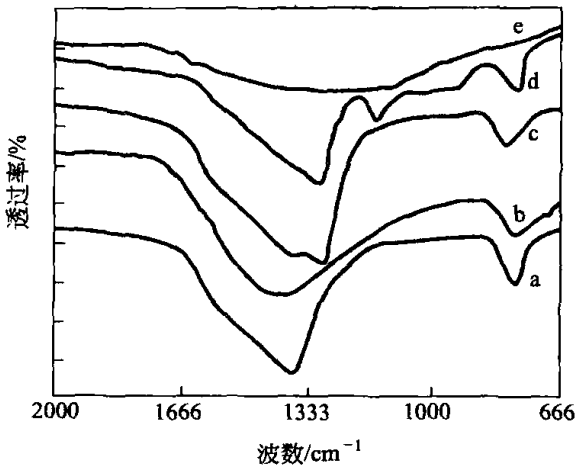


图 3-45 刚沉积的 BCN 薄膜样品的红外透过光谱
a—0%(CH_4 分压)；b—5%(CH_4 分压)；c—10%(CH_4 分压)；d—15%(CH_4 分压)；e—20%(CH_4 分压)

3.6.3 BCN 薄膜的电学性质

通过改变该化合物的组成和结构，其导电性将在绝缘体和导体之间变化。由于它们具有石墨和 h-BN 之间的过渡特性，所以可以通过控制原子组成而改变半导体的带隙宽度。下面讨论 C 含量对 BCN 三元化合物薄膜电导率的影响，薄膜中 C 含量是通过改变制备过程中的 CH_4 流量来控制的。

由测量不同 CH_4 分压下的 BCN 薄膜的电导率得到，在未加 CH_4 时，薄膜电阻超过 $1\times10^{17}\Omega$。当 CH_4 分压是 20%时，薄膜电导率高达 115S/cm，在这种情况下，薄膜的主要成分是石墨，其中只有少量的 C 原子被 B、N 原子代替。当 CH_4 分压低于 20%时，薄膜呈现出半导体特性。电导率测量结果同人们期望的相符，BCN 具有石墨（导体）和 h-BN（绝缘体）之间的过渡特性，并且其电学性质可以通过改变膜中的 C 含量来控制。

3.6.4 BCN 薄膜的光学带隙

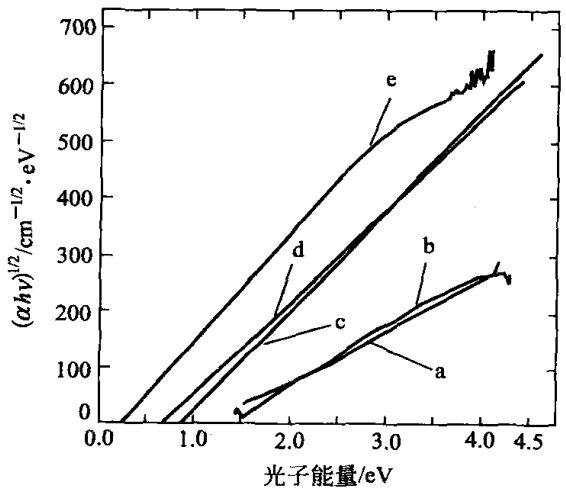


图 3-46 通过与光子能量的关系求得 BCN 薄膜的光学带隙

可应用双光束光谱仪 UV-Visible-3101 测量 BCN 薄膜的光吸收、光反射、光透射谱，得到 BCN 薄膜光学带隙（见图 3-46）。图 3-46 中的 a～e 曲线分别代表甲烷分压为 0、5%、10%、15%、20%的样品。从图可以看出，样品 c、d 和 e 的光学带隙分别为 0.87eV、0.70eV 和 0.27eV。A. Y. Liu 等人已经计算 BC_2N 的电学结构，他们的结果显示最稳定的 BC_2N 结构的光学带隙大约为 0.6eV[71]，该结果同样品 d 的值相符合。在前面讨论过，随着 CH_4 的分压增加，c、d、e 样品中碳元素含量依次增大。这表明 BCN 的光学带隙随它的组分而改变。低的碳元素含量可以导致宽的带隙。对样品 a 和 b，它们的 h-BN 含量很高，它们的光学带隙在 1.5eV 以上。

3.7　其他硬质薄膜[72]

3.7.1　氮化物、磷化物、硼化物及氧化物

在硬质薄膜中，除上面介绍的最硬的 3 种薄膜：金刚石膜、β-C_3N_4 膜和 c-BN 膜外，还有氮化物、碳化物以及氧化物（Al_2O_3）、硼化物等薄膜材料。表 3-21 给出了主要硬质镀层材料。

表 3-21　主要硬质镀层材料

分　类	镀　层　物　质	分　类	镀　层　物　质
碳化物	TiC，VC，TaC，WC，NbC，ZrC，MoC，UC，Cr_5C_2，Cr_3C_2，B_4C，SiC	硅化物	TiSi，MoSi，ZrSi，Usi
		氧化物	Al_2O_3，SiO_2，ZrO_2，Cr_2O_3
氮化物	TiN，VN，TaN，NbN，ZrN，HfN，Th_3N_4，BN，AlN	合金	Ta-N，Ti-Ta，Mo-W，Cr-Al
		金属	Cr，其他
硼化物	TiB，VB_2，TaB，WB，ZrB，AlB，SiB		

表 3-22 列出了某些典型硬质镀层材料及有关基体衬底材料的力学性能、热学性质，这些硬质薄膜主要应用在高速钢或硬质合金切削刀具、模具等部件上，以单层、多层或复合形式制备，对于改善耐磨性、提高耐用度效果十分明显。在实际工程中都已取得重大进展，并已得到广泛的应用。

表 3-22　某些典型硬质镀层材料及有关基体衬底材料的力学性能、热学性质

材料		弹性模量/GPa	泊松比	热膨胀系数/$\times10^{-6}℃^{-1}$	硬度/GPa	熔点或分解温度/℃
硬质镀层	TiC	450	0.19	7.4	28.42	3067
	HfC	464	0.18	6.6	26.46	3928
	TaC	285	0.24	6.3	24.5	3983
	WC	695	0.19	4.3	20.58	2776
	Cr_3C_2	370		10.3	12.74	1810
	TiN			9.35	19.6	2949
	Al_2O_3	400	0.23	9.0	19.6	2300
	TiB_2	480		8.0	33.03	2980
基体	94WC(−6℃)	640	0.26	5.4	14.7	
	高速钢	250	0.30	12～15	7.84～9.8	
	Al	70	0.35	23	0.294	658

表面的硬质层薄膜可以通过各种技术来制取。这些技术可以分成两大类，一类属于表面涂覆技术，另一类属于表面改性技术。一般采用的表面涂覆技术包括等离子喷涂和火焰喷涂、电镀和熔盐电解、CVD、PVD 等；表面改性技术包括电火花硬化、各种不同的激光表面处理、离子注入和各种氮化处理等。这些技术各有优缺点，每一种技术又都有各自的工艺问题。表 3-23 给出了主要工艺参数比较。

从目前国内外发展情况看，在硬质薄膜制备的各种方法中，PVD 法和 CVD 法生长的薄膜用得最为普遍。这两种技术都属于原子量级或分子量级的表面沉积技术，能很方便地制取各种难熔化合物膜，通过改变工艺参数能人为地控制膜层的化学成分、晶体结构和生长速率，可以制取单层膜、多层膜和复合镀层等，从而能满足各种使用要求；可以对外形复杂、结构各异的工件进行涂覆处理，膜层的附着情况好；由于是在真空系统中进行沉积，工艺过程干净、清洁，对膜层的污染少；由于许多难熔化合物对杂质极为敏感，采用 PVD、CVD 显然比其他技术要优越得多；膜层的质量较高，而且易于大规模生产和自动化生产。当然，这两种技术也正在发展之中，需要进一步改进与完善。例如，采用原位的分析手段监测生长过程，以便制取更符合性能要求的镀层；开发新型的薄膜；提高产品质量和产品的重复性；提高生产率，降低成本，提高经济效益等。

表 3-23 主要工艺参数比较

工艺		工作压力/Pa	沉积粒子能量/eV	生长速率/(μm/min)	电压/V	衬底温度/℃	负荷	靶-衬底距离/cm
蒸镀	真空蒸镀	10^{-3}～10^{-5}	0.1～0.4	0.2～75		10(主要来自蒸发源烘烤)		25
	压力镀	6～600						
离子镀	二极型	5×10^{-1}～1	1～数百	0.2～50	1～5000	约 500	0.1～0.3mA/cm²②	约 25
	ARE	10^{2}～10^{-1}			基板 0～数千 探极 20～100		1～3mA/cm²②	
	HCD	10^{-2}～1			0～数百			
	多弧型	约 10^{-1}			200～500		辉点内 10^{5}～10^{7}A/cm²①	
溅射镀膜	二极	10^{-2}～10	0～50	0.1～1	1～5000	50～250	5～10W/cm²①	2～5
	磁控			1～50	0.3～1000	≤250	10～30W/cm²①	
化学气相沉积	CVD	5×10^{4}～常压	0.1～0.2	0.01～0.02		900～1100		
	PCVD	10^{-2}～10	约 0.1	0.01～0.2	10^{3}～2.7×10^{6}Hz	室温～500	0～5mA/cm²②	
离子注入离子束混合		10^{-8}～10^{-3}	5～10×10^{5}		(5～20)$\times10^{5}$		10^{-11}～10^{-9}离子数/(cm²·s)②	50～500
离子氮化		10^{2}～10^{3}	10～200	1～10	2000	350～600	100～1000 mA/cm²②	25～50
离子碳化				10～50		900～1100		

① 靶上负荷；②衬底负荷。

3.7.2 硬质薄膜材料的物性

为数众多的硬质材料可以按照其原子间结合特性分成 3 个组：金属键、共价键和离子键，分别见表 3-24 和表 3-25。图 3-47 给出了这 3 组硬质材料性能的比较。由以上图表，我们可以得到关于上述 3 组材料的一般性规律。

表 3-24 金属键硬质材料的性能

相	密度/(g/cm³)	熔点/℃	维氏硬度/GPa	弹性模量/GPa	电阻率/μΩ·cm	热膨胀系数/$\times10^{-6}$℃$^{-1}$
TiB_2	4.50	3225	29.4	560	7	7.8
TiC	4.93	3067	27.44	470	52	8.0～8.6
TiN	5.40	2950	20.58	590	25	9.4
ZrB_2	6.11	3245	22.54	540	6	5.9
ZrC	6.63	3445	25.09	400	42	7.0～7.4
ZrN	7.32	2982	15.68	510	21	7.2
VB_2	5.05	2747	21.07	510	13	7.6
VC	5.41	2648	28.42	430	59	7.3
VN	6.11	2177	15.23	460	85	9.2
NbB_2	6.98	3036	25.48	630	12	8.0
NbC	7.78	3613	17.64	580	19	7.2
NbN	8.43	2204	13.72	480	58	10.1
TaB_2	12.58	3037	20.58	680	14	8.2
TaC	14.48	3985	15.19	560	15	7.1
CrB_2	5.58	2188	22.05	540	18	10.5
Cr_3C_2	6.68	1810	21.07	400	75	11.7
CrN	6.12	1050	10.78	400	640	(23)
Mo_2B_5	7.45	2140	2.30	670	18	8.6
Mo_2C	9.18	2517	16.27	540	57	7.8～9.3
W_2B_5	13.03	2365	26.46	770	19	7.8
WC	15.72	2776	23.03	720	17	3.8～3.9
LaB_6	4.73	2770	24.8	(400)	15	6.4

表 3-25　共价键硬质材料的性能

相	密度 /(g/cm³)	熔点 /℃	维氏硬度 /GPa	弹性模量 /GPa	电阻率 /μΩ·cm	热膨胀系数 /×10⁻⁶℃⁻¹
B_4C	2.52	2450	39.2	441	0.5×10^6	4.5(5.6)
立方 BN	3.48	2730	约 49	660	10^{18}	
C(金刚石)	3.52	3800	约 78.4	910	10^{20}	1.0
B	2.34	2100	26.46	490	10^{12}	8.3
AlB_{12}	2.58	2150	25.48	430	2×10^{12}	
SiC	3.22	2760	25.48	480	10^5	5.3
SiB_6	2.43	1900	22.54	330	10^7	5.4
Si_3N_4	3.19	1900	16.86	210	10^{18}	2.5
AlN	3.26	2250	12.05	350	10^{15}	5.7
Al_2O_3	3.98	2047	20.58	400	10^{20}	8.4
Al_2TiO_3	3.68	1894		13	10^{16}	0.8
TiO_2	4.25	1867	10.78	205		9.0
ZrO_2	5.76	2677	11.76	190	10^{16}	11(7.6)
HfO_2	10.2	2900	7.64			6.5
ThO_2	10.0	3300	9.31	240	10^{16}	9.3
BeO	3.03	2550	14.7	390	10^{23}	9.0
MgO	3.77	2827	7.35	320	10^{12}	13.0

① 共价键材料具有最高的硬度，金刚石、立方氮化硼和碳化硼均在此组内。

② 离子键材料具有较好的化学稳定性。

③ 金属键材料具有较好的综合性能。

过渡金属的氮化物、碳化物和硼化物在超硬材料中占有特别重要的地位。图 3-48 给出了这 3 类材料性能的比较。我们可以根据具体的使用要求，利用这些图表及有关相图来寻找最合适的材料和膜/基体组合。

	增加 →
硬　度	I　M　C
脆　性	M　C　I
熔　点	I　C　M
热膨胀系数	C　M　I
稳定性（$-\Delta G$）	C　M　I
膜/金属基体结合	C　I　M
交互作用趋势	I　C　M
多层匹配性	C　I　M

图 3-47　三组硬质材料性能的比较
I—离子键；C—共价键；M—金属键

	增加 →
硬　度	N　C　B
脆　性	B　C　N
熔　点	N　B　C
稳定性（$-\Delta G$）	B　C　N
热膨胀系数	B　C　N
膜/金属基体结合	N　C　B
交互作用趋势	N　C　B

图 3-48　氮化物（N）、碳化物（C）和硼化物（B）性能的比较

不同类型硬质薄膜材料的特殊性如下。

① 氮化物　按照 Hägg 规则[73]，过渡族金属碳化物、氮化物、硼化物以及氢化物等的结构是由间隙元素的原子半径 r_x 和过渡族金属原子半径 r_{Me} 之比即 $r=r_x/r_{Me}$ 决定的。如果 r 小于 0.59，则会形成简单结构，如 NaCl 结构或简单立方结构；如果 r 大于 0.59，过渡族金属原子和间隙原子会形成非常复杂的结构，其单位晶胞所含的原子可达 100 个。对于氮化物来说，几乎所有过渡族金属都满足 Hägg 规则，形成简单结构。第ⅣA 族和第ⅤA 族氮化物具有 Bl-NaCl 结构（TiN、ZrN、HfN 和 VN），或者具有六方结构（NbN 和 TaN）。

在过渡族金属氮化物中，对第ⅣA 族金属（Ti、Zr 和 Hf）氮化物的镀层研究得最充分，应用也最为广泛，其应用领域从刀具、模具的耐磨保护膜、装饰用膜（由于这些氮化物的金黄

色故称仿金镀）及集成电路作为扩散阻挡层。

② 碳化物　已经使用并正在研究的硬质碳化物镀层的类型和氮化物镀层极为相似。最常使用的过渡族金属的碳化物是第ⅣA族碳化物（TiC、ZrC、HfC）。除此之外，正在研究和使用的还有第ⅤA族（VC、NbC和TaC）、第ⅥA族（Cr-C、Mo-C和W-C）碳化物，以及硼和硅的碳化物等。这些材料的结构也与相应的氮化物相类似，第ⅣA族为一碳化物，第ⅤA族为Bl-NaCl结构，而第ⅥA族碳化物具有相当复杂的结构。碳化物的硬度一般说来高于相应的氮化物的硬度，这是由于碳化物有更加明显的共价键所致。

③ 硼化物　对硼化物镀层的研究远不如对碳化物和氮化物那样充分，尽管三者具有相似的性质。硼化物和相应的碳化物相比较，硬度不相上下，有些还略高一些（由于硼化物的共价键程度更高些）。但是，硼化物是相当脆的。硼化物惰性很强，化学性能稳定，因此在某些应用领域，如防护镀层等方面也得到应用。尽管TiB_2和ZrB_2性脆，但是人们还是力图把这些镀层用于碳化钨硬质合金刀具上，以达到耐磨的目的，到目前为止获得的成果还是很有限的。

硼化物也属于间隙化合物类，不过这样说也不太严格。因为硼原子的原子半径$r_B \approx 0.087nm$，Hägg规则适用于碳化物和氮化物，但不完全适用于硼化物，这是因为出现了直接的B—B键。只要硼原子彼此之间不直接成键，而只形成M_2B，则硼化物与碳化物、氮化物相类似。然而，对于高硼的硼化物，一旦B—B键建立起来并得到加强，共价键在整个键合中的贡献就变得越来越明显。开始，硼原子以不同的堆垛次序填充到六方金属原子点阵间隙中，当硼原子再增加时，硼原子会占据金属原子的位置，产生置换作用。一定程度的、独立的B—B键的存在就能解释为什么有些硼化物能够存在，对铁和铂类金属来说，尽管硼化物是不太稳定的，但相应于这些金属的碳化物和氮化物则是完全不稳定的。硼化物中硼原子共价键网络的形成，对于下述的性质是有贡献的：高硬度、高熔点、低电阻率等，后者是由于硼原子的电子转移到了金属晶格中。大多数硼化物镀层是CVD法制取的，但采用直接蒸发法、反应溅射法和直接溅射法也制取出了硼化物的薄膜。

④ 氧化物　目前已制备出了许多氧化物薄膜，但由于力学性能不理想，因而大部分薄膜材料未能广泛使用。其中一部分用作特殊的光学和电学薄膜，另外也有一些氧化物膜是相当硬的，已被用作硬质镀层，如AlO_3、ZrO_2、Ta_2O_5等。

氧化物用于耐磨损硬质镀层的一个严重问题是，与几种刀具材料相比较，其弯曲破坏强度很低。因此，材料发展的重点在于提高氧化物镀层的韧性，其方法是使氧化物和碳化物或氮化物混合制成复合镀层等。

3.7.3 硬质复合薄膜材料

过渡金属二元碳化物和氮化物在多数情况下都是能够互溶的。互溶特性使三元和四元固溶体成为可能，并可以通过调节其组成，得到最佳状态。

氮化钛是一种综合性能优良的超硬膜材料。至今为止，通过合金化途径改善化合物超硬膜特性的努力，大多集中在氮化钛基膜材上，见表3-26。这些多组元化合物超硬膜在提高耐磨性、改善附着强度和化学稳定性、降低沉积温度等方面，均取得了良好的效果。

表3-26　新型多组元化合物超硬膜

膜　材	特　点	膜　材	特　点
Ti(C、N)	高硬度，低的沉积温度	(Ti、Zr)N	能有效地防止月牙洼磨损
(Ti、Al)N	改善了高温抗氧化性和耐磨性	(Ti、Y)N	提高结合强度
(Ti、Al、V)N	改善了高温抗氧化性和耐磨性		

通过把各种氮化物、碳化物、氧化物和硼化物相组合，可以组成种类繁多的复合化合物和一系列的固溶体物质。采用混合镀层是一个很有意义和极有发展前途的领域，由此可以满足实际使用中的各种特殊要求。得到的镀层不仅具有像氧化物镀层那样好的化学稳定性，而且通过形成氧-氮化物或碳-氧-氮化物等而获得相当高的强度。

3.7.4 固体润滑膜

固体润滑剂真正作为润滑剂获得实际应用，是进入20世纪60年代之后，随着航天事业的迅速发展才开始的。以液态氧、液态氢为燃料的火箭发动机以及在超高真空中运行的人造卫星是不能使用液态润滑油的，因而必须使用固体润滑剂如 MoS_2。

固体润滑剂以薄膜的形式主要用于润滑油不能使用的特殊环境下的润滑。这些特殊环境包括：①－60℃以下的低温；②＋350℃以上的高温；③ 真空中；④ 射线照射之下；⑤ 难以形成润滑油膜的高负载、低速度条件下；⑥ 在酸、碱等不能使用润滑油的条件下。固体润滑膜的缺点是：寿命有限；不具有油的冷却作用，因此摩擦部分的温度升高等。

(1) 固体润滑剂的种类和特征

固体润滑剂可分为层状物质、高分子系、软金属系及其他类型等几大类。其中作为固体润滑膜而使用的、典型的固体润滑剂及其特征如表3-27所示。

表3-27 以覆膜形式应用的典型固体润滑剂的各种特性及附着方法

种类	名称	熔点或升华点/℃	摩擦系数		使用温度范围/℃		附着方法	其他
			大气中	真空中或惰性气体中	大气中	真空中或惰性气体中		
层状固体润滑剂	MoS_2、石墨	>1800 >3500	0.05～0.25 0.10～0.30	0.02～0.10 润滑性差	－80～350 约450	约800	利用结合剂，溅射法	耐湿性差，在一定的温度下较好
高分子润滑剂	尼龙、聚四氟乙烯、聚酰亚胺	260 327 460	0.05～0.15 0.02～0.15 0.02～0.10	— 0.02～0.15 0.02～0.10	约150 约268～200 约240～315	— 约268～200 约240～315	喷涂	环境气氛的影响小
软金属润滑剂	金、银、铅	1063 960 326	0.10～0.30 润滑性差 0.10～0.30	0.10～0.30 0.10～0.30 0.05～0.30	约200 — 约260～200	约200 约600 约260～200	离子镀电镀	在一定的湿度下较好，真空中专用
其他	CaF_2、BaF_2及PbO	888	0.10～0.25 0.10～0.25	0.10～0.25 0.05～0.20	250～900 约650	250～900 约250	等离子喷涂，喷涂法	

层状固体润滑剂的代表是二硫化钼及石墨。二硫化钼为六方层状晶体结构，硫层之间夹有钼层，形成S-Mo-S的层状重叠。这种结构的特点是：承受垂直于层方向作用力的能力很强，但当加有剪切力时，层间容易切断，即二硫化钼完全具备承受高载荷能力、低摩擦系数等固体润滑剂的特性。这类物质除二硫化钼之外，还有W、Ta、Nb等的二硫化物及二硒化物。

石墨也属于六方层状结构晶体；与二硫化钼相同，也具有层间容易剪断的特征。

二硫化钼与石墨的不同点在于：分别使用二者时，摩擦磨损特性与环境气氛（特别是湿度）具有相反的关系。

(2) 固体润滑膜的形成方法

固体润滑膜的形成方法分湿法和干法两大类，前者是在大气中通过溶剂成膜，后者是在真空中直接在基片上镀膜而成。

为发挥固体润滑膜的优势，要求固体润滑膜本身紧密地结合在一起，同时要求膜要牢固地附着在基体上。为此，除固体润滑剂之外，基体材料的选择、基体材料的表面处理方法等都是很重要的。而且，在干法工艺中，结合剂及其他添加剂也对膜的润滑性有很大的影响。

基体材料越硬，润滑膜的摩擦系数越低。摩擦系数与基体硬度的$-1/3$次方成比例。另一方法是膜的寿命随基体材料硬度的提高而延长。

MoS_2膜可采用射频溅射法和直流溅射法制备。

3.8 宽带隙薄膜材料场电子发射研究的现状和问题[74]

3.8.1 概述

20世纪90年代以来，真空微电子学的发展对作为众多器件核心的阴极在性能上提出了越来越高的要求，以金刚石为代表的宽带隙材料，如类金刚石（DLC）、立方氮化硼（c-BN）、氮化铝（AlN）、碳化硅（SiC）等场电子发射阴极的制备与性能研究应运而生，并已成为相关领域的热点课题而备受关注。

场电子发射阴极因具有一系列独特的优点，在显示器以及其他微电子学器件方面有极为重要的应用前景。例如作为人机交换信息的界面或窗口的显示器，一般要求具有好的可视性、快的响应速度和高的分辨率。目前广泛应用的热阴极射线管（CRT）显示器虽能满足这方面的要求，但因不能与集成电路的制造技术相兼容而很难实现结构上的小型化，且工作电压较高、能耗大。液晶显示器（LCD）虽能在低压、大电流下运行并能做到尺寸薄型化，也因显示的视角小、响应速度慢、工作温度范围窄、大面积制造工艺的困难，难以适应多方面应用的要求。现代多媒体技术的发展对显示器的性能提出了更高的要求，除了上述指标外，低的能耗、高度的稳定性与可靠性应成为显示器的必备性能。基于场发射阴极的场发射显示器（FED），既无需电子束的扫描可使其结构薄型化，同时还兼备CRT和LCD的所有优点，可实现低能耗、高清晰度、高稳定性大屏幕平面显示，还可通过使用高亮度和高色彩对比度的荧光物质而获得与CRT相同的像素质量。

场电子发射研究的课题包括：场发射阴极材料的性能、发射器的制备和发射性能等方面的研究。实际应用中对阴极材料的基本要求为：功函数小，电子容易逸出；良好的发射性能，易于开启且稳定可靠；材料经济实用，成本低易加工等。已使用的场发射阴极材料中，难熔金属（如W、Mo和Re等）虽具备易加工、发射电流大的优点，但因功函数大，为有效增强驱动电场不得不将阴极制造成微尖阵列式结构，这不仅要求用技术难度大的大面积微尖制备工艺，而且器件在运行中会很容易受到离子轰击和溅射等形式的侵害而丧失发射性能，同时还因易被氧化而对发射的稳定性产生影响。普通半导体（如Si、GaAs等）材料虽可用于与集成电路兼容的技术以制备大面积微尖发射阵列，但在大电流工作时会存在严重的散热问题，发射体的化学活性也使残留粒子在其表面容易吸附和脱附，从而抑制发射的稳定性。

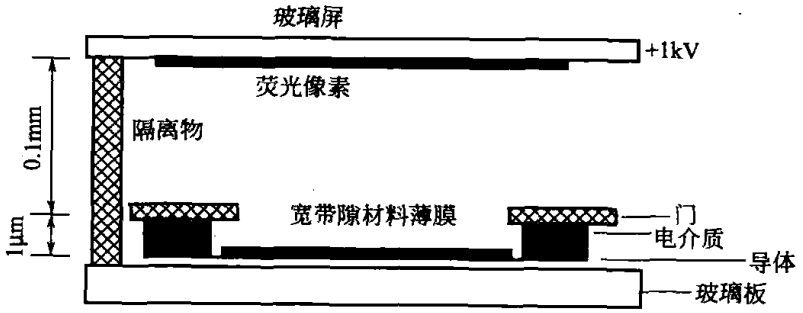
于是，人们将注意力转移到了宽带隙材料上，因为它们具有场发射阴极所要求的几乎所有性质：良好的化学与热稳定性，高的熔点和热导率，小的介电常数，大的载流子迁移率和高的击穿电压，特别是这些材料的电子亲和势（EA）很小甚至是负值。常见的一些宽带隙材料的性质归纳如表3-28所示，以便比较。很小或负的EA能使电子易于或自发地逸出表面；高热导率保证了器件特别是微波器件在运行时所产生的热量能及时散发；宽的带隙能满足在高温、

强辐射环境中工作的要求；化学稳定性为器件在低真空环境下运行提供了可能性；大的击穿场强和高的载流子迁移率则能使发射体以高响应速度在强电场作用下以大电流发射。利用宽带隙材料的这些独特特性，将发射器的结构由微尖阵列式简化为三极门式或二极式平面薄膜结构，如图 3-49 所示，也能形成符合要求的发射。

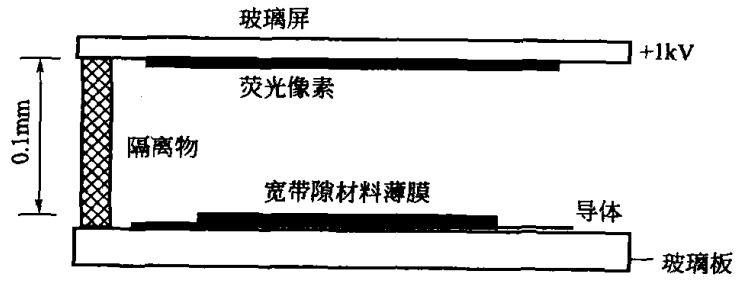
表 3-28　一些宽带隙材料有关性质的比较

材　料	熔点/℃	介电常数	带隙宽度/eV	电子亲和势/eV	热导率 /[W/(cm·K)]
C(金刚石)	3550	5.7	5.5	−0.7	20
c-BN	2700	7.1	约 6	负值	1
AlN	2400	9.1	6.2	负值	3
SiO_2(非晶)	1700	3.9	约 9	0.6～0.8	0.02
Al_2O_3	2030	9.4	8.3	0.88	0.46
LiF	870	9.3	14.2	−2.7	0.12
CaF_2	1423	8.4	12.1	−0.54	0.06
DLC(a-C∶H)[8]			1～3	负值(宽带隙时)	

目前的报道显示，宽带隙材料场发射的开启电场可达 10^{-1}～10^{-1} V/μm 数量级，稳定发射电流密度约为 10～10^4 μA/cm^2，具体取值虽然与材料的制备工艺和处理过程有关，但良好的发射性能已展示了诱人的应用前景。



(a) 三极门式



(b) 二极式

图 3-49　平面薄膜阴极场发射器示意图

3.8.2　金刚石薄膜的场电子发射

近年来对宽带隙材料场发射研究的热潮，发端于对金刚石表面负电子亲和势的认识和突出的二次电子发射与场发射性能的发现，因而对金刚石发射特性的研究最多也最充分。造成金刚石薄膜优异发射的可能机理，较具代表性的大致有如下几种。从理论上分析，金刚石低场大电流场电子发射的可能来源，只能来自于禁带中由杂质、缺陷或表面态所引入的子能级或子能带，但尚缺乏直接的实验证实。n 型金刚石的低场下大电流发射除替位式施主杂的贡献外，还

有表面的电子亲和势（NEA）使电子自发逸出，以及表面微小区域的凸起引起的场增强。由于目前对金刚石的有效 n 型掺杂尚未实现，薄膜中的传导电子只能从背接触处通过势垒的注入来获得，因此发射主要由背接触势垒的 Fowler-Nordheim 隧穿控制。经碳、氮、硼、钠和锂等的离子注入后，CVD 金刚石薄膜中的结构缺陷、杂质以及石墨等二次相对发射起主导作用，发射效率随薄膜结晶质量的提高而减小。多晶金刚石发射的主要贡献并非是表面的 NEA，而是来自于 sp^2 相的石墨区域，并且“富石墨的金刚石”与“富金刚石的石墨”应该具有相似的发射机理。我们认为，石墨的功函数很大，不考虑金刚石相的贡献，仅仅据此很难解释多晶金刚石的低压大电流发射。具有 NEA 特性的金刚石薄膜的发射由类似于金属-电介质结构的背接触势垒所决定，可用改进的隧穿模型对其进行解释[75]。

虽然金刚石的 n 型掺杂目前在技术上还远未成熟，还有很多不清楚的问题，但理论与实践都证明，它对于形成稳定的低场大电流场电子发射极为有利，该方面工作的确报道较少。氮杂质在金刚石中很难形成有效施主，对应的施主杂质能级虽然很深，但仍能处于背接触金属的费米能级 E_F 之上，这些施主态的电离和向金刚石的迁移能在背接触处形成一强耗尽层，因此金刚石中氮的作用主要在于通过提供电离施主的耗尽层来减小背接触的隧穿距离，外电场作用下的能级结构如图 3-50 所示。

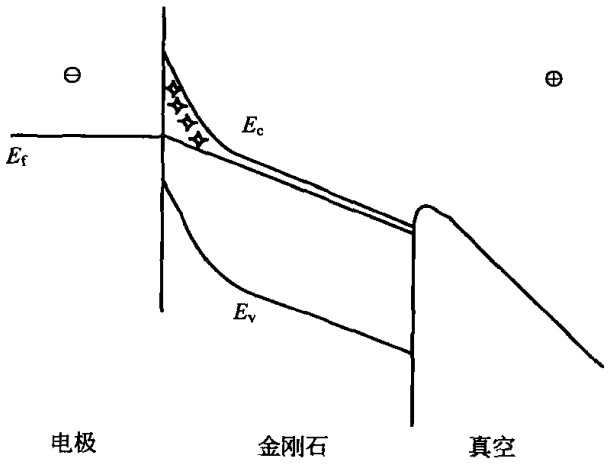


图 3-50 背接触处存在耗尽层时外电场作用下的能级结构示意图

基于这样的认识，陈光华小组在对微波等离子体 CVD 金刚石薄膜进行氮生长掺杂和离子注入掺杂后，比较系统地研究了制备样品的场电子发射特性，发现这两种掺杂方式均能显著增强 CVD 金刚石薄膜的场发射效率，使开启电压降低 1～2 个数量级，即由未掺杂样品的 20V/μm 降低到掺杂样品的 10^{-1}～10V/μm；还发现两类掺杂样品的发射行为存在明显的差异，注入样品的稳定发射存在一个损伤层的击穿、发射体的激活和稳定发射的开启所组成的三阶段形成过程，并建立了激活模型解释了实验结果。而生长掺杂样品显示出典型的 Fowler-Nordheim 式发射行为[76]，且发射效率与样品的结晶质量之间存在复杂的依赖关系，即样品的金刚石拉曼特征峰半高宽（FWHM）在临界值约 $11cm^{-1}$ 以下时，样品所含结构缺陷和杂质越多，对形成稳定发射越有利，超过此临界值，过多的缺陷与杂质则抑制发射。最近，该小组在场电子发射冷阴极制备方面，衬底采用功函数较低的金属片，在微波等离子体 CVD 中，气源为甲烷和氢气，获得了大电流和低阈值电压的冷阴极材料。冷阴极测试结构如图 3-51 所示。测试真空度为 6×10^{-5}Pa。当测试电压增加到 600V 时，观察到有发射电流，此时的场强为 1.09V/μm。随着场强增大，发射电流也增大。当电压增加至 1800V 时，发射电流达 2090μA，此时场强为 3.27V/μm，发射电流密度[77]达418mA/cm^2。

如果将阳极换为荧光屏（为普通单色 CRT-绿色），将它放入真空度高于 10^{-5}Pa 的真空室中，在阳极电压为 700V 时，即可看到荧光屏发出明亮的荧光，其发光强度随着电压的升高而增大。当电压增加至 1300V 时，已可看到耀眼的绿光。

图 3-52 是发射电流与外加电压的关系曲线，该图显示出很好的二极管特性。发射电流与阳极电压的关系近似于指数关系，其 F-N 曲线接近于直线。由此可以判定，金刚石薄膜的电流发射遵循场致电子发射特征规律，仍满足经典的 F-N 公式，见式(3-24)。同时，由该曲线的斜率和截距可求出金刚石薄膜的有效功函数Φ=0.025eV。

$$J=AE^2\exp(-B\Phi^{3/2}/E) \tag{3-24}$$

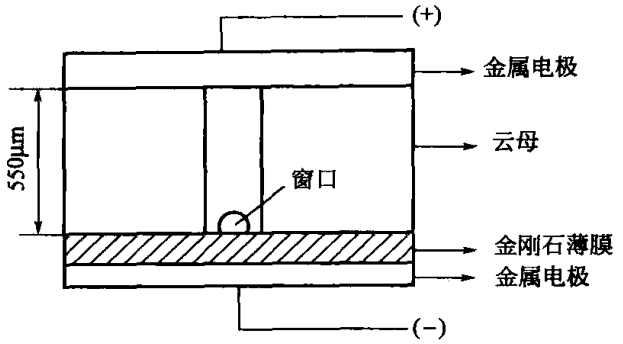


图 3-51　冷阴极测试原理图

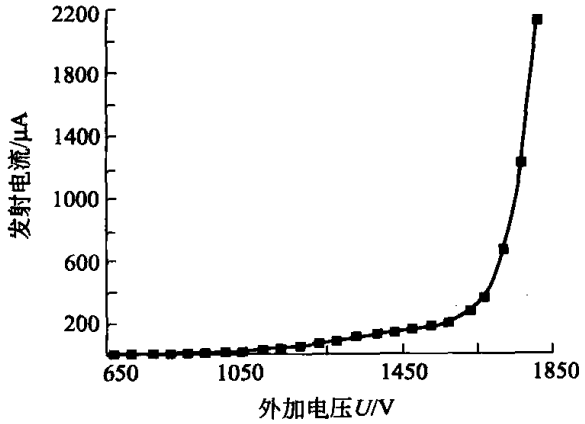


图 3-52　发射电流与外加电压的关系

式中，J 为场致发射电流密度，A/cm^2；E 为金属表面的电场强度，V/cm；Φ 为金属表面的功函数，eV；A、B 为常数。

3.8.3　类金刚石(DLC)薄膜的场发射

CVD 金刚石薄膜的生长温度较高（700℃以上），给发射器的制备尤其是用于隔离绝缘像素阵列的玻璃制造技术带来了困难。以 DLC 代替金刚石薄膜，不仅可以实现低温沉积而使此困难得到解决，还能对其进行有效的 p 型和 n 型掺杂，预期会在场发射阴极的应用方面大有作为，因而也受到极大的关注。

Robertson 在比较了金刚石与 DLC 膜的场发射后提出[78]，对于表面具有 NEA 特性的金刚石，发射主要由背接触和薄膜的电传导特性决定。而对不具备 NEA 的 DLC 膜则主要依赖于表面的势垒，并且表面的电子亲和势主要取决于原子的键合特性而不在膜的结晶度，当膜内的 sp^3 成分含量较高时，随着带隙的增大也会使表面的电子亲和势 EA 很小甚至为负值，对分析发射机理具有指导意义。氢化非晶碳（a-C∶H）薄膜的场发射服从 Fowler-Nordheim 方程，经原子分数为 11%的氮掺杂后，其场电子发射的开启电场由 26V/μm 降到 10V/μm，可用建立在 n^+-Si/a-C∶H∶N/真空/金属结构基础上的能带模型来解释[79]。经脉冲激光沉积法在 Mo 和 W 尖锥发射器上涂覆了 DLC 薄膜后，开启电压由原来的 40V 降低到 22V，最大发射电流由原来的 44μA 增加到 2.0mA；并且发射的退化与由 sp^3 代表的金刚石向 sp^2 表示的石墨结构的转化相联系。DLC 场电子发射的电流-电压（I-U）关系除服从 F-N 方程外，还发现了其他的发射规律，如空间电荷限制电流（SCLC）关系 I-U^n、肖特基发射 I-exp($aV^{1/2}/KT$)和 Poole-Frenkel 传导 I-Vsinh($aV^{1/2}/KT$)等多种机制。究其原因，F-N 关系由金属导出，对具有半导体特性的金刚石与类金刚石薄膜的场发射行为可能不很适用。并且薄膜中的杂质、缺陷和石墨等的作用相当复杂又远非仅用半导体模型能够简单表达，诸多因素的综合造成了较为复杂的 I-U 关系。

值得一提的是，纳米碳管作为碳的另一种特殊形态，近期不仅在制备上取得了很大进展，其场发射性能的研究也引起了极大的关注。现已发现，1μA/cm^2 的电流所需要的开启电压低至 1.5V/μm，稳定发射电流高达 10mA/cm^2（对应于 4.9V/μm 的电场时）；某些发射性能明显优于 Mo 和 Si 微尖、天然金刚石颗粒和多晶 CVD 金刚石薄膜等，而且制造技术又简便易行，如此优越的发射性能足以满足平板显示像素的控制和寻址的要求。

邵乐喜等人首次用普通炸药爆炸法制备的纳米尺寸金刚石粉，将其涂覆于硅片上作为场发射材料，初步研究了这种发射器的场发射性能，测量显示发射服从 F-N 方程，开启电压低（3.2V/μm），发射电流大（130μA/cm^2）；与其他块体和薄膜金刚石的发射相比较，发射更为

可靠和稳定。证明这种纳米金刚石是一种性能优良的场发射材料，它的另一突出优点是：以普通炸药为原料，造价低，通过炸药爆轰的制备方法简单，易于应用推广[80]。

类金刚石薄膜（包括 a-C 和 a-C：H，Ta-C 和 Ta-C：H：N）场电子发射的大量研究已经证实，这些材料虽然具有一些优越的场发射阴极所需要的特性，但在发射的可靠性和重复性等方面也表现出其固有的缺点，易受外界环境的影响；同时目前对这种并不具有表面 NEA 材料的发射机理尚存在不少争议，将它们作为实际场发射阴极材料使用，还有诸多问题需要解决。

3.8.4 其他宽带隙材料薄膜的场发射

许多研究者对宽带隙材料薄膜的场电子发射性能进行了研究，得到了不少数据结果，一些发射参数的结果归纳如表 3-29 所示。研究发现，Mo 和 W 等发射体在涂覆了宽带隙材料如立方氮化硼（c-BN）、氮化铝（AlN）、碳化硅（SiC）等薄膜后，由于该涂层能使发射体免受化学污染和轰击粒子溅射等方式的侵害而得到保护，从而改善发射体的可靠性，发射效率比涂覆前有明显增大。与前述几种材料相比较，这些发射体的显著特点是：普遍具有突出的发射滞后和涨落特性，发射的稳定性与可靠性也较高。这些材料场发射的 *I-U* 关系，除具有满足 F-N 方程外，还发现有强场下的大电流趋于饱和的准热场发射。用介电电泳法沉积的宽带隙材料薄膜，低温热退火处理后也能得到与 CVD 法制备样品相比拟的发射。从为数不多的关于这些材料场发射特性的研究报道来看，它由于具有一些金刚石难以达到的独特性质，如易于掺杂、高温稳定性和良好的红外透过性等，它们作为冷阴极发射材料在一些特殊领域中使用会发挥其独特功用。目前所见报道多偏重于对实验结果和数据的归纳总结，而对宽带隙材料的发射机理，特别是发射特性与材料的电学和其他性质间的关系，以及后处理对发射的影响等则缺乏了解，还有大量工作要做。

表 3-29 一些宽带隙材料薄膜场电子发射特性的实验结果

材 料	开启电压/(V/μm)	发射电流/(μA/cm²)	主 要 特 点
天然金刚石	30	10^4	稳定，可靠
CVD 金刚石	30	10^4	稳定，滞后
DLC	10	10^2	服从 F-N，稳定
AlN	3	10^{-1}	滞后，涨落
c-BN	6	10	强场饱和、
SiC	1	10	稳定

通过射频反应溅射在硅衬底上成功地沉积了多晶氮化铝薄膜，场电子发射实验表明：发射的稳定性与样品内碳与氧污染含量有强烈的依赖关系，适当温度的热退火后处理是改善发射稳定性的有效途径，700℃退火后使电流的涨落迅速下降。还对由热丝辅助射频等离子体 CVD 法制备的多晶 c-BN 薄膜进行了场电子发射研究，发现其发射性能良好，开启电压为 400V/μm，发射电流为56μA/cm²。

3.8.5 存在的问题

以金刚石为代表的宽带隙薄膜材料由于具有适于作为场电子发射阴极所需要的一系列性质，显示了在真空微电子学中应用的强大潜在优势和诱人的发展前景。从目前现有的研究报道来看，尚有如下几方面的问题需引起重视并逐步加以解决：①在重视实验现象和结果的归纳总结的同时，应注重从物理上探索各种发射现象的形成机理，特别是载流子传输特性和发射特性与材料的结构特点、杂质成分及其含量等之间的关系和作用机制，以期为实现发射性能的控制提供指导依据；②建立并完善在异质衬底上的宽带隙材料薄膜的沉积技术，包括可控制的结构、成分和掺杂薄膜的生长工艺，如金刚石薄膜在异质衬底上的取向或织构生长、可控的 p 型

和 n 型掺杂技术；③研究实用发射器件的制备技术，如相关的光刻、封装等工艺，以保证发射器具备实用的稳定性与可靠性。有理由相信，在不久的将来宽带隙材料场发射器件定会走出实验室并在微电子学的众多应用领域大显身手。

参 考 文 献

[1] 王印月．半导体物理．兰州：兰州大学出版社，1990，49.
[2] Buckley-GolderI M. Diamond and Related Mater，1991，1：43.
[3] 戴达煌，周克崧．金刚石薄膜沉积制备工艺与应用．北京：冶金工业出版社，2001，第 1 章.
[4] 张文军．CVD 金刚石薄膜的制备和性能研究：博士论文．兰州：兰州大学出版社，1994.
[5] 张文军，张仿清，陈光华．薄膜科学与技术，1994,7(2)：123.
[6] Furukawa R，Uyama H and Matsumoto O. IEEET raus on Plasma Science，1990，18：930.
[7] Narayan J，Srivatsa A R and Peters M. Appl Phys Lett，1988，53：1823.
[8] Jiang X，C—P，Klages，Zachai R. Appl Phys Lett，1993，62：3438.
[9] Stoner B R，Tglas J. Appl Phys Lett，1992，60：698.
[10] 张文军，张仿清，陈光华．科学通报，物理学报，1994，39(23)：2203；1996，45(1)：88.
[11] 张生俊，陈光华．物理，2001，30(10)：622.
[12] 戴达煌，周克崧．金刚石薄膜沉积制备工艺与应用．北京：冶金工业出版社，2001，第 6 章.
[13] 陈光华，卢阳华，马国斌．物理学报，1996，45(4)：661.
[14] Robertson J. Adv Phys，1986，35：317.
[15] Mott N F and Davis E A. Electronic Processes in Non-crystalline Materials. Oxford：Clarendon Press，1979.
[16] 何宇亮，陈光华，张仿清．非晶态半导体物理学．北京：高等教育出版社，1989，212.
[17] 陈光华，卢阳华．半导体学报，1996，17(11)：846.
[18] 何宇亮，陈光华，张仿清．非晶态半导体物理学．北京：高等教育出版社，1989，289.
[19] Datta T，Woollam JA and Notohamiprogjio W. Phys Rev，1989，B40：5956.
[20] 陈光华，卢阳华．无机材料学报，1996，11(4)：639.
[21] Jonsson B，Hogmark S. Thin Solid Films，1984，114：257.
[22] 张贵峰．光电子技术，1996，16(2)：113.
[23] 邓金祥．立方氮化硼薄膜的射频溅射制备和掺杂研究：博士论文．北京：北京工业大学，2001.
[24] Riedel R. Adv Mater.，1994，6：549.
[25] Murakawa M and Watanabe S. A pplication of Diamond Films and Related Materials，Edited by Tzeng，et al. Elsevier Seience Publishers B. V，1991. 661.
[26] Wentorf R H. J Chem Phys.，1962，36：1990-1991.
[27] Mishima O，et al. Appl Phys Lett.，1988，53：962.
[28] Kidner S，Taylor ll C A，Roy Clarke. Appl Phys Lett.，1994，64：1859.
[29] Osamu Tsuda，Yukiko Yamada，Tsuyoshi Fujii，Toyonobu Yoshida，J. Vac. Sci Technol，1995，A13：2843.
[30] Dmitri Litvinov，Roy Clarke. Appl phys Lett.，1997，71：1969.
[31] Bewilogua K，Buth J，Hübsch H，Grischke M. Diamond Relat Mater.，1993，2：883.
[32] Tanabe N，Iwaki M. Diamond Relat Mater.，1993，2：512.
[33] Johansson M P，Ivanoz I，Hultman L，Munger P，Schütze A. J Vac. Sci Technol.，1996，A14：3100.
[34] Kouptsidis S，Luthje H，Bewilogua K，Schutze A，Zhang P. Diamond Relat Mater，1998，7：26.
[35] HahnJ，Friedrich M，Pintaske R，Schaller M，Kahl N，Zahn D R T，Richter F. Diamond Relat Mater，1996，5：1103.
[36] Murakawa M，Watanabe S. Surf Coat Technol.，1990，43/44：128.
[37] McKenzie D R，H Cockayne D J，Muller D A，Murakawa M，Miyake S，Watanabe S，Fallon P，J Appl Phys，1991，70：3007.
[38] Inagawa K，Watanabe K，Ohsone H，Saitoh K，Itoh A. J Vac Sci Technol.，1987，A5：2696.
[39] Doll G L，Sell J A，Taylor Ⅱ C A，Clarke R. Phys. Rev.，1991，B43：6816.
[40] Angleraud B，Cahoreau M，JauberteauI，Aubreton J，CatherinotA. J Appl Phys.，1998，83：3398.
[41] Dmitri Litvinov，Charles A，TaylorII，Roy Clarke. Diamond Relat Mater.，1998，7：360.
[42] Zhang F，Chen G. Appl Phys Lett.，1994，65：971.
[43] Song Z，Chen G. Appl Phys Lett.，1994，65：1669.
[44] Matsumoto S，Zhang W J. jpn J Appl Phys.，2000，39：L442.
[45] Takashi Sugino，Kazuhiko Tanioka，Seiji Kawasaki，Junji Shirafuji. Diamond Relat Mater.，1998，7：632.
[46] Szmidt J，Werbowy A，Michalski A，OlszynaA，Sokolowska A，MituraS. Diamond Relat Mater.，1995，4：1131.
[47] Butenko A V，Lopatin V V，Chernenko V P. Inorg Mater.，1984，20：1428.
[48] Wentorf R H. JChem Phys.，1962，36：1990.
[49] 王家骅，李长健，牛文成．半导体器件物理．北京：科学出版社，1983，68-73.
[50] 何斌．宽带隙立方氮化硼薄膜的制备与掺杂研究：博士论文．北京：北京工业大学，2008.

[51] Taniguchi T, Koizumi S, Watanabe K, Sakaguchi I, Sekiguchi T and Yamaoka S, Diamond Relat. Mater., 2003, 12: 1098.
[52] Gubanov V A, Pentaleri E A, Fong C Y and Klein B M. Phys. Rev. B, 1997, 56: 13077.
[53] Kalish R, Uzan-Saguy C, Samoiloff A, Locher R, and Koidl P. Appl. Phys. Lett., 1994, 64: 2532.
[54] Mishima, Tanaka J, Yamaoka S, Fukunaga O. Science, 1987, 238: 181.
[55] Taniguchi T, Tanaka J, Mishima O, Ohsawa T and Yamaoka S. Appl. Phys. Lett, 1993, 62: 576.
[56] 王恩哥. 中国科学 (A), 1997, 27(1): 49.
[57] 王恩哥. 物理, 1997, 26(1): 1.
[58] Cohen M L. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids, Phys Rev. 1985, B32(12): 7988-7991.
[59] Han H, Feldman BJ. Solid State Commun., 1998, 65(9): 921-923.
[60] Niu C, Lu Y Z, Lieber C M. Science, 1993, 261: 334-336.
[61] Yu K M, Cohen M L, Haller E E, et al. Phys Rev., 1994, B49(7): 5034-5037.
[62] Sjöström H, Stafsröm M, Boman M, etal. Phys Rev Lett., 1995, 75(7): 1336-1339.
[63] Teter D M and Hemley R J. Science, 1996, 271: 53.
[64] 陈光华, 吴现成, 贺德衍. 无机材料学报, 2001, 16(2): 337.
[65] Ulrich S, et al. Diam Related Mater., 1998, 7: 839.
[66] Yue J, Cheng W, Chen G. Thin Soli Films., 2000, 375: 247.
[67] 陈光华. 金属功能材料, 2000.
[68] Geick R, et al. Phys Rev., 1996, B146: 544.
[69] Stenzel O, et al. Phys Stat Sol., 1993, (a)140: 179.
[70] Bellamy L J. The Infar-red Spectra of Complex Molecules, Chapman and Hall. London: 1995.
[71] Liu A Y, et al. Phys Rev., 1989, B39: 1760.
[72] 田民波, 刘德令. 薄膜科学与技术手册 (下). 北京: 机械工业出版社, 1991, 第 9 章.
[73] HäggG. Phys, Chem., 1931, B-12: 33.
[74] 陈光华, 邵乐喜, 贺德衍. 物理, 2000, 29(5): 278.
[75] Givargizov E I, Zhirnov V V, Kuznetsov A V, et al. J Vac Sci Technol., 1996, B14: 2030-2034.
[76] Fowler R H and Nordheim I W. Proc Roy Soc., 1928, A119: 173.
[77] Guanghua Chen, Yang Zhang. Proc of ICET., 2000, ISAM: 675.
[78] Robertson J. Thin Solid Films, 1997, 296: 61-65.
[79] Amaratunga G A J, and Silva S R P. Appl Phys Lett., 1996, 68: 2529-2531.
[80] 邵乐喜, 谢二庆, 陈光华. 兰州大学学报: 自然科学版, 1999, 35(2):160-162.

第4章

碳基薄膜材料

4.1 概述

碳基材料在当今科学技术领域扮演者至关重要的角色。碳是一种常见而用途广泛的元素，可以形成金刚石或石墨的晶体结构。随着富勒烯、碳纳米管和石墨烯等新型碳结构的发现，在纳米技术快速发展的研究领域内不断涌现出众多激动人心的研究成果。这些材料在场发射显示器、微波放大器、晶体管、超级电容器、结构复合材料和导电聚合物、储氢等领域都有着广阔的应用前景。同时也相继发现多种非晶的碳基材料，如人们所熟知的无定形碳和纳米结构碳(无定形碳和石墨以及碳纳米管和富勒烯的混合体)。类金刚石碳已成为日常被广泛应用的关键材料之一，在信息和汽车市场等方面扮演了重要角色。作为宽禁带半导体的金刚石，本身无论是块体还是纳米材料，都有着很广泛的应用潜力，特别是在微机电系统的应用前景更为广阔[1]。

金刚石薄膜、类金刚石薄膜、富勒烯薄膜、碳纳米管薄膜、石墨烯薄膜等碳基薄膜材料，由于其优异的电学、光学、力学、热学等性能，在电子工业、工具行业、军事工业、航空航天等领域具有广阔的应用前景。金刚石薄膜和类金刚石薄膜在第3章已有叙述，本章主要介绍富勒烯薄膜、碳纳米管薄膜、石墨烯薄膜的制备、特性及其在电子学领域的应用。

4.2 碳的价键结构

4.2.1 碳的价键结构[2]

碳位于化学元素周期表的第六位，电子轨道结构为 $1s^2 2s^2 2p^2$。根据原子杂化轨道理论，碳原子在与其他原子结合时，其外层电子 $2s^2 2p^2$ 在不同条件下，会产生不同形式的杂化，最常见的杂化形式为 sp^1、sp^2、sp^3 杂化，图4-1为碳原子中电子进行不同杂化时的轨道示意图。sp^3 杂化时，形成能态相同、空间均匀分布的4个杂化轨道，轨道之间的夹角为109.5°，4个外层电子分居其中，在与其他原子结合时，分别结合为σ键；sp^2 杂化时，形成的3个σ键杂化轨道，在一个平面上均匀分布，轨道之间的夹角为120°，剩余的一个电子处于垂直于杂化轨道的平面上的π键轨道上；sp^1 杂化时，形成的两个σ键轨道在一条线上，与两个π键轨道两两相互垂直。分子杂化轨道理论进一步认为，原子在结合为

分子时，所有轨道将共同形成成键轨道和反键轨道，图 4-2 为碳的 σ 键和 π 键轨道密度与能级之间的关系图。两个原子之间以 σ 键结合时，结合强度高于 π 键结合，两个原子之间结合键数越多，结合强度越高。

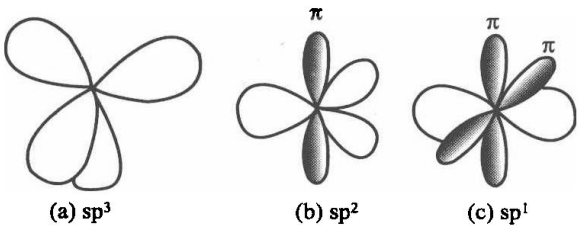


图 4-1 碳原子中电子进行不同杂化时的轨道示意图[3]

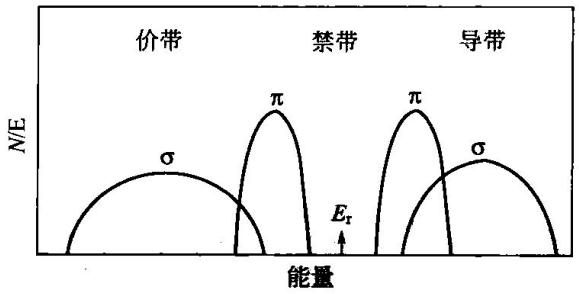


图 4-2 σ 键和 π 键轨道密度与能级关系图

4.2.2 碳的同素异构体[2,4,5]

碳的同素异构体如图 4-3 所示，包括 C_{60}[见图 4-3(a)]、石墨片卷成的碳纳米管[见图 4-3(b)]、平面结构的石墨烯[见图 4-3(c)]、层间弱耦合的石墨和金字塔结构的金刚石[见图 4-3(d)]。

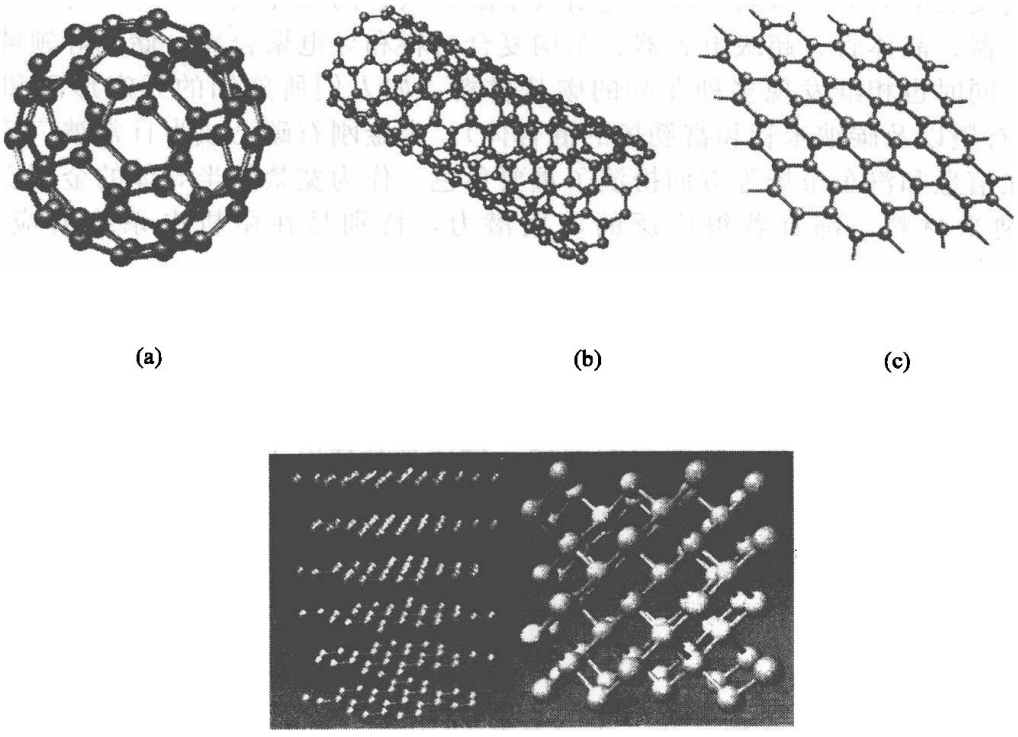


图 4-3 碳的同素异构体

在金刚石中，每个碳原子的四个价电子占据 sp^3 杂化轨道，形成四个等价的 σ 共价键，与另外四个碳原子沿四面体的四个顶角方向相连。这种三维网络结构使得金刚石成为已知的最硬材料。因为金刚石中的电子形成了 σ 共价键，没有离域的 π 键，所以金刚石是电的绝缘体。金刚石中的电子紧紧束缚于碳原子间的化学键上。这些电子吸收紫外光而不吸收可见光或红外

光，因此，纯金刚石看起来晶莹剔透。加之其高的折射率，因而大块金刚石单晶成为人们所喜爱的宝石。金刚石具有异常高的热导率。

在石墨中，每个碳原子的三个外层电子占据平面状 sp^3 杂化轨道，形成三个面内的 σ 键，余下一条面外 π 轨道（π 键）。这种成键方式导致形成一个平面六边形网格结构。范德华力将这些六边形网格片层互为平行地结合在一起，面间距为 0.34nm。sp^2 杂化轨道中 σ 键的键长为 0.14nm，键能为 420kcal/mol（1kcal = 4.1868kJ）。而在 sp^3 构型中，σ 键的键长为 0.15nm，键能为 360kcal/mol。因此，石墨在面内方向上比金刚石更稳固。此外，由于面外 π 轨道（π 电子）分布在石墨烯平面的上下，因此，石墨具有更高的热导率和电导率。较弱的 π 键与光相互作用使石墨呈黑色。而石墨片层间弱的范德华作用使得石墨相当柔软，加之层与层之间易于相对滑移，使其成为理想的润滑材料。

碳纳米管可以看做是石墨卷曲形成的空心圆柱体。碳纳米管中的成键主要是 sp^2。不过，这种圆桶状弯曲会导致量子限域和 σ-π 再杂化，其中三个 σ 键稍微偏离平面，而离域的 π 轨道则更加偏向管的外侧。这使得碳纳米管比石墨具有更高的机械强度、更为优良的导电性和导热性以及更高的化学和生物活性。另外，在六方形网格结构中也允许五元环和七元环等拓扑缺陷的存在，形成闭口的、弯曲的、环形和螺旋状碳纳米管。由于 π 电子的再分布，此时电子将定域在五元环和七元环上。习惯上，如果碳纳米管中只存在六方形网格结构，称之为无缺陷碳纳米管；反之，如果存在五元坏和七元环等拓扑缺陷或者其他化学和结构缺陷，称之为含缺陷碳纳米管。

富勒烯（C_{60}）由 20 个六元环和 12 个五元环构成[6]。碳原子的成键也属于 sp^2，尽管由于高度弯曲使其同样带有 sp^3 的特征。富勒烯分子中的特殊键合结构赋予其许多新奇的性质，如金属-绝缘体转变、异常的磁相关性、极为丰富的电子和光学能带结构与性质、化学功能化以及分子填充性质。正是由于这些特性，富勒烯已被广泛用于光、电、磁、化学、生物及医学研究领域。

与石墨材料相同，构成石墨烯的每个碳原子与其他三个碳原子通过 σ 键相连接。碳原子的排列也与石墨单原子层一样。换言之石墨烯就是由单层六角元胞碳原子组成的蜂窝状二维晶体，这些很强的 C—C 键（sp^2）使石墨烯成为已知最为牢固的材料之一：单层石墨烯的厚度只有 0.335nm，仅为头发丝直径的 1/200000。理论上，如果能够制作出厚度为 100nm 的石墨烯，那么需要施加约 200kN 的力才能够将其扯断。

有研究结果认为，富勒烯和纳米碳管中碳的杂化方式为 sp^{2+s}（$0<s<1$）。表 4-1 总结了碳的不同形式与碳原子中电子的杂化方式，表 4-2 为不同形态碳的能隙宽度等的总结。图 4-4 为不同 sp^3 键含量时的能态密度计算结果[2]。

表 4-1 电子杂化方式与碳的存在形式[7]

sp^3	sp^2	sp^1
金刚石	石墨 石墨烯	卡宾
$sp^3+sp^2+sp^1$	$sp^n(3>n>1,n\neq2)$	
混合物碳	中间态碳	
无定形碳 玻璃碳 炭黑 合金碳 其他	$3>n>2$ 富勒烯，C_x $x=60,70,84,\cdots$ （当 $x=\infty$ 时，$n=2$） 洋葱碳 纳米管碳	$2>n>1$ 循环碳（Cyclo[n]carbons） $n=18,24,30,\cdots$ （当[n]$=\infty$ 时，$n=1$）

表 4-2 碳的不同形式与碳原子中电子的杂化方式

形成态	sp^3/%	H/%	密度/(g/cm³)	能隙/eV	硬度/GPa
金刚石	100	0	3.515	5.5	100
石墨	0	0	2.267	0	
C_{60}	0	0		1.6	
玻璃碳	0	0	1.3～1.55	0.01	3
蒸发碳	0	0	1.9	0.4～0.7	3
溅射碳	5	0	2.2	0.5	
Ta-C	80～88	0	3.1	2.5	80
a-C：H(硬)	40	30～40	1.6～2.2	1.1～1.7	10～20
a-C：H(软)	60	40～50	1.2～1.6	1.7～4	<10
a-C：H	70	30	2.4	2.0～2.5	50
聚乙烯	100	67	0.92	6	0.01

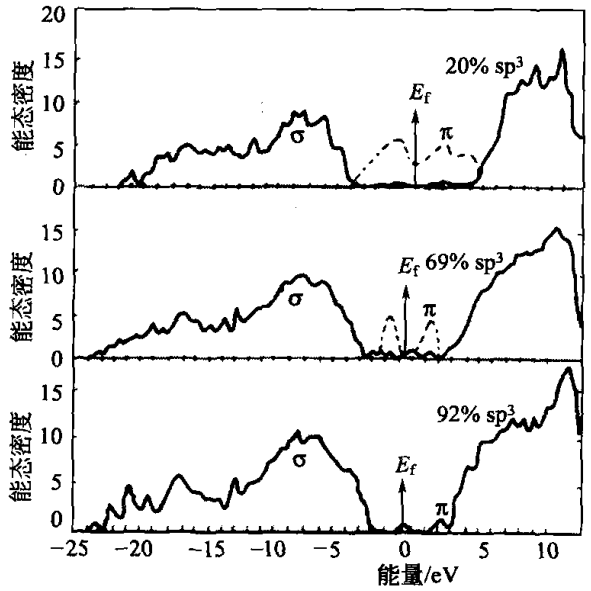


图 4-4 不同 sp^3 键含量时的能态密度计算结果

4.3 富勒烯薄膜材料

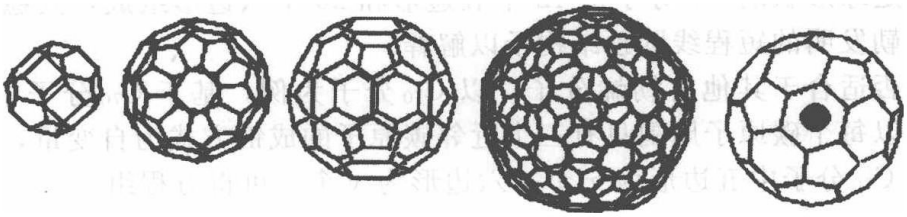
4.3.1 碳富勒烯的结构[8]

(1) 碳富勒烯的结构

① C_{60} 富勒烯的结构 C_{60} 是由 12 个正五边形和 20 个正六边形镶嵌而成，具有 32 个面和 60 个连接点的球形分子。在 C_{60} 中碳原子价都是饱和的，以两个单键和一个双键彼此相连，整个分子具有芳香性，直径约为 7.2nm。除了 C_{60} 外，碳富勒烯还有 C_{24}、C_{36}、C_{70}、C_{84}、…、C_{540} 等，部分如图 4-5 所示。其中 C_{70} 具有 12 个正五边形和 25 个六边形，和现在的橄榄球极其形似。图 4-5 为几种典型碳富勒烯的分子结构，可以看出富勒烯为零维体系。图 4-6 所示为 C_{60} 的结构图。

C_{60} 分子对称性很高，仅次于球对称。通过每个顶点存在 5 次对称轴，每个顶点为 2 个正六边形加 1 个正五边形的聚合点。两者的内角分别为 120°和 108°。C_{60} 分子中的每个碳原子都处于等价位置。

C_{60} 分子中的原子都分布在表面上，球的中心是空的。C—C 之间的连接是由相同的单键和双键组成，所以整个球形分子形成一个近似的三维大 π 键，具有较高的反应活性。这种成键与



(a) C_{24}　(b) C_{60}　(c) C_{80}　(d) C_{180}　(e) $M@C_{80}$

图 4-5　富勒烯分子

平面分子不同，但键结构可简单地表示为每个碳原子能和周围的 3 个碳原子形成两个单键和一个双键。组成五边形的边为单键，键长为 0.145nm，六边形与五边形所共有的边也为单键，而六边形所共有的边为双键，键长为 0.139nm。

② 富勒烯 C_n 结构的欧拉定律　实验表明，原子基团中的原子数目不是随意的，只有包含一定数目原子的团簇保持稳定，这一定数目的原子数则称为“幻数（magic number）”。当团簇中的原子数目等于幻数时较为稳定。

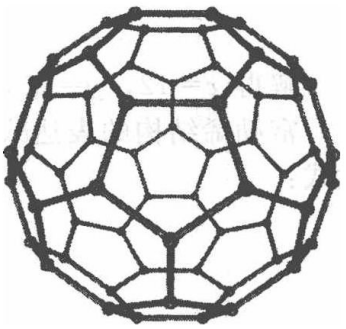


图 4-6　C_{60} 结构图

各种富勒烯为幻数时何以保持自身稳定，这与富勒烯分子结构有关。设想沿着克罗托等科学家发现的足迹，探讨 C_{60} 分子的三维结构。碳一般显示 4 价，必须与周围原子形成 4 条共价键。C_{60} 是一种单质，不与其他分子反应，意味着它不存在悬挂键，分子中有 60 个碳原子，每个碳原子必须通过 4 条共价键与其他碳原子成键。观察图 4-8 可知，C_{60} 每个碳原子周围只有三个近邻原子，而不是与四个碳原子相连，由此可推知 C_{60} 碳分子中碳的成键方式必然是像图 4-7 所示的那样。那么，每个碳原子拥有多少条 C—C 单键和多少条 C═C 双键呢？可作简单推算：每个 C—C 单键为 2 个碳原子拥有，故每个碳原子占有 $2\times1/2=1$ 条 C—C 单键，分子中共有 $1\times60=60$ 条 C—C 单键；每个 C═C 双键为 2 个碳原子拥有，故每个碳原子占有 $1\times1/2=1/2$ 条 C═C 双键，分子中共有 $1/2\times60=30$ 条 C═C 双键。C_{60} 碳分子中总键数即为：棱边数＝［$2\times1/2\times60$］＋［$1/2\times60$］＝$1/2\times3\times60=90$。

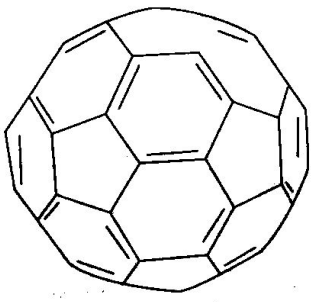


图 4-7　C_{60} 巴基球

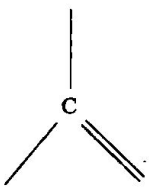


图 4-8　C_{60} 成键方式

观察图 4-7 可知，碳富勒烯分子中只含有五边形面和六边形面，设分子中有 x 个五边形，y 个六边形，共有总键数即为：

$$\text{棱边数}=\frac{1}{2}(5x+6y)=\frac{1}{2}\times3\times60=90 \tag{4-1}$$

又依据实验和克罗托描述 C_{60} 是空心多面体，则多面体的顶点数、面数和棱边数的关系遵循欧拉定理：顶点数＋面数－棱边数＝2，则可列式：

$$60+(x+y)-90=2 \tag{4-2}$$

式（4-2）和式（4-1）联立方程求解：$x=12$；$y=20$。

由此推算，足球形状的 C_{60} 分子由 12 个五边形和 20 个六边形组成，其稳定性可采用美国著名的建筑师富勒发明的短程线圆顶结构予以解释。

这个规律是否适合于其他富勒烯分子，以 C_{70} 分子为例，基于 C_{70} 分子中只含有五边形、六边形的事实。以每个碳原子周围只有三个近邻碳原子的成键方式为自变量，并遵循结构欧拉定理的方法，设 C_{70} 分子中五边形为 x 个，六边形为 y 个，可得方程组：

$$\frac{1}{2}(5x+6y)=\frac{1}{2}\times 3\times 70(\text{键数，即棱边数}) \tag{4-3}$$

$$70+(x+y)-\frac{1}{2}\times 3\times 70=2(\text{欧拉定律}) \tag{4-4}$$

解得 $x=12$，$y=25$，即分子由 70 个单键，35 个双键，12 个五边形，25 个六边形组成。

富勒烯结构的表达式根据以上推算，通过对式子的简化，不难得出富勒烯 C_n 结构的表达式：

$$x=12 \tag{4-5}$$

$$x+y=(n/2)+2 \tag{4-6}$$

这就是富勒烯 C_n 欧拉定律，即所有富勒烯原子团簇的幻数分子都可用此方法计算出结构的上述参数，推知其几何形状。

（2）碳富勒烯晶体的结构

C_{60} 晶体为面心立方结构，晶体常数为 1.42nm。C_{60} 之间主要是由范德华力结合，晶体不完整性明显。存在层错和因 C_{60} 的非球对称而引起的取向无序。相邻 C_{60} 的中心距为 0.98nm。图 4-9 是 C_{60} 晶体的（001）晶面结构模型。这些由笼形分子所组成的晶体结构因纯度不同而有所变化。在 C_{60}/ C_{70} 混合物（9∶1）中，由于少量的椭球形 C_{70} 的存在，导致晶体沿 c 轴方向的平面堆积出现错乱，因此 C_{60}/ C_{70} 固体没有很好的长程有序。纯净的 C_{60} 的晶体结构为面心立方排列，常温下晶格常数为（1.417±0.001）nm，密度为 1.68g/cm^3。面心立方结构的 C_{60} 晶体是靠范德华力结合的，团簇分子之间没有化学键存在，也就是说 C_{60} 晶体是一种分子晶体，C_{60} 分子中存在五重对称，因此 C_{60} 分子本身的对称性将影响其堆积方式。理论计算表明，在不同温度下，C_{60} 晶体可以从一种取向向另一种取向转变。Hawims 的研究表明 C_{60} 的晶体结构是可以改变的，并取决于结晶条件。此外，在压力作用下 C_{60} 的晶体结构也将发生显著的变化。图 4-10 显示了液相制备与气相制备的 C_{60} 单晶体。

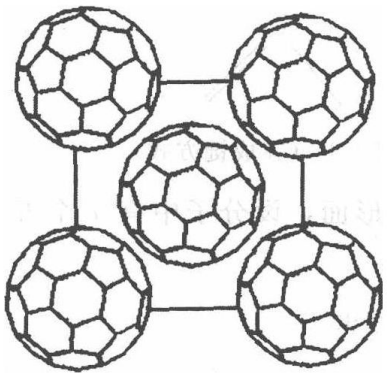
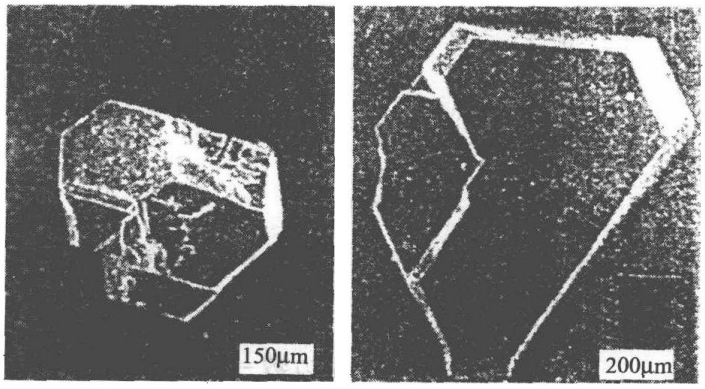


图 4-9 C_{60} 晶体的（001）晶面



(a) 液相制备　　(b) 气相制备

图 4-10 液相制备与气相制备的 C_{60} 单晶体

由气相法制得的 C_{70} 单晶体，做 X 射线四圆衍射，结果表明室温下 C_{70} 为理想的 hcp 结构，

晶格常数为 $a=b=1.062$nm，$c=1.725$nm，$c/a=1.625$，同理想的 hcp 的 $c/a=1.63$ 值一致。温度改变可引起晶格类型的转变。高温（340K）时为 fcc 结构，低温（270K）会变为单斜结构。这种相变同样是由于 C_{70} 分子转动受阻的结果。

目前，采用溶液法及气相传输法生长的 C_{60} 单晶体，长度已达毫米量级。C_{60}/ C_{70} 晶体的形貌为多边形棒状。在光学显微镜下，C_{60}/C_{70} 的薄片结晶体呈棕黄色，大多数为规则的多边形。较大的晶体在透射光作用下常伴有干涉现象。典型的晶体有四边形、五边形和八边形等。

4.3.2 C_{60} 富勒烯薄膜的表征[8]

现在，已应用于分析富勒烯及其晶体的手段有质谱检测技术、X 射线衍射技术、拉曼光谱技术、核磁共振技术、红外光谱技术、紫外-可见光谱技术、电子显微镜技术、STM（扫描隧道显微镜）技术、高效液相色谱、电子自旋共振等。这里仅简述其中的部分检测技术。

（1）质谱检测技术

质谱检测技术是最早被用来佐证 C_{60} 存在的，同时也是最为经典和成熟的碳富勒烯表征方法之一。Mei jer 等人首先采用时间飞行质谱仪直接检测了碳沉积物中的 C_{60} 和 C_{70} 分子。此外其他质谱技术，如电子碰撞技术和场解吸技术，也是鉴定 C_{60} 及其同族分子的灵敏、可靠的方法。

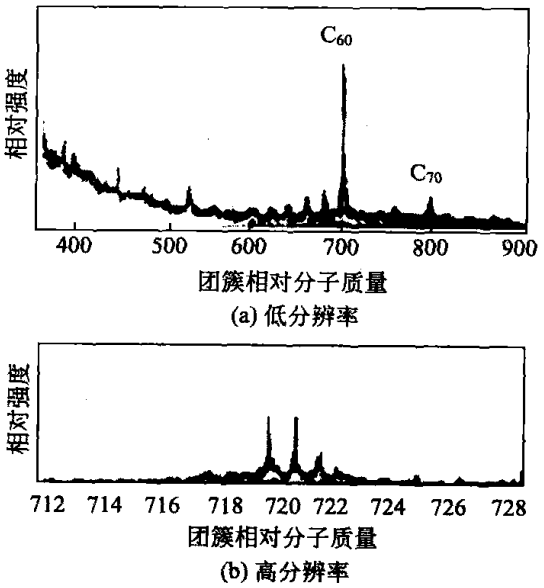


图 4-11　C_{60} 质谱

图 4-11 即为用低分辨和高分辨时质谱仪对不锈钢板上富勒烯样品的检测结果。图中，检测仪器为飞行时间二次离子质谱仪。在团簇相对分子质量为 720 处有强峰，表明样品为 C_{60}。而在团簇相对分子质量大于 300 的区间显现出了 C_{60}、碳原子的偶数团簇和 C_{70}。样品中 C_{70} ：C_{60} 等于 0.1。

（2）X 射线衍射技术

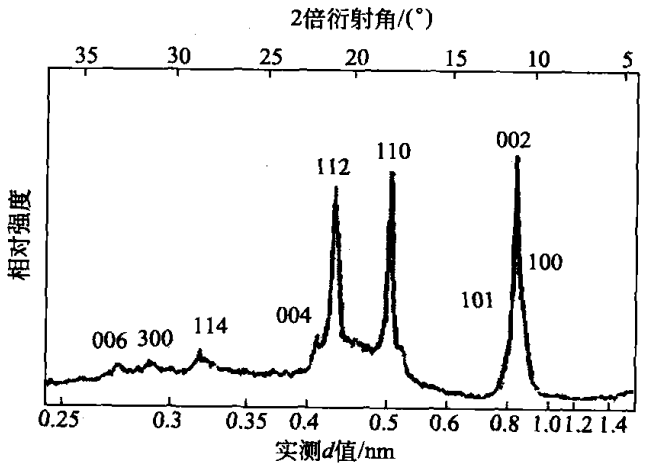


图 4-12　C_{60} 粉末的 X 射线衍射图

图 4-12 所示的为 C_{60} 粉末的 X 射线衍射图。由该图可知，与（100）对应的间距 d 为 0.87nm，与（110）对应的间距 d 为 0.50nm。如果呈紧密六方排列，且 $c/a=1.633$，则间距 d 就可以计算出来，其中 $a=1.002$nm，$c=1.636$nm，最近邻距离为 1.002nm。计算的晶体密度为 1.678g/cm^3，与悬浮在 $GaCl_3$ 水溶液的晶体密度（1.65±0.05）g/cm^3 基本一致。此外，如果用于 X 射线衍射的样品尺寸小于 500μm，不清的斑点将会扩展，则无法在所有方向上显示出周期性。

（3）拉曼光谱技术

C_{60}/C_{70} 混合物的拉曼光谱检测受实际条件影响很大。图 4-13 是相同样品在不同条件下的检测结果。图 4-13 中曲线 1 对应于沉积在 KBr 盐片上的固体薄膜，激光器的扫描功率为 10W。曲线 2 对应于正己烷的 C_{60}/C_{70} 溶液。图 4-13 中曲线 1 与曲线 2 的特征值截然不同。在不同功率的激光扫描下，C_{60}/C_{70} 的峰值变化很大，并且长时间强光照射将改变富勒烯的结构，使其发生异构体的转化。

（4）红外光谱技术

根据 C_{60} 球状结构的假设，理论计算表明对称性的 C_{60} 分子有 4 种红外活性的振动模式：（1600±200）cm^{-1}、（1300±200）cm^{-1}、（630±100）cm^{-1} 和（500±50）cm^{-1}。通过实验获得红外谱线图，并在谱线中寻找这 4 个振动模式，可以对 C_{60} 进行指认。

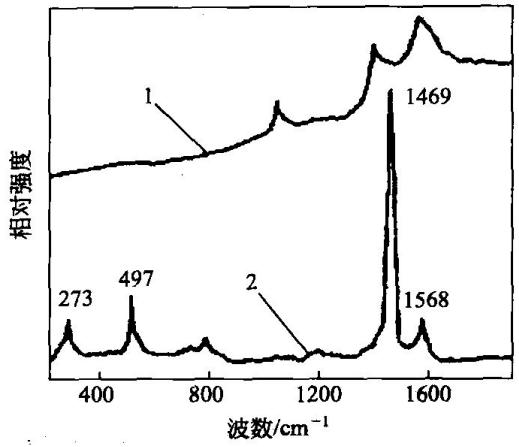


图 4-13 C_{60}/C_{70} 的拉曼光谱

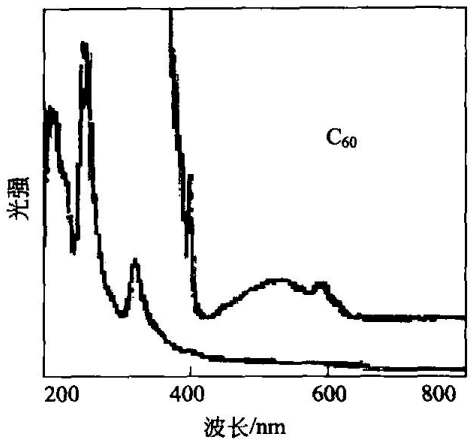


图 4-14 C_{60} 的紫外-可见吸收光谱

（5）紫外-可见吸收光谱技术

紫外-可见吸收光谱技术反映了分子中电子排布能级高低次序和电子跃迁情况，图 4-14 为 C_{60} 的紫外-可见吸收光谱。S. Saito 和 A. Oshiyama 计算了 C_{60} 分子能级，C_{60} 分子由于其高度对称性，分子能级高度简并，C_{60} 分子最高占据轨道（HOMO）的简并度为 5，最低非占有轨道（LUMO）是三重简并的，能隙宽度约 1.9eV。

（6）电子显微镜技术

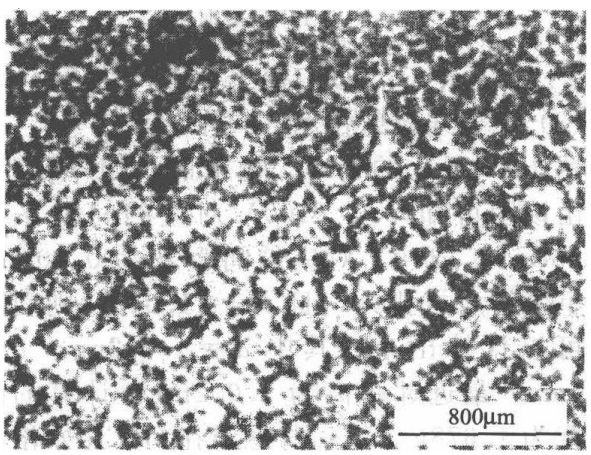


图 4-15 C_{60}/C_{70} 富勒烯的扫描电子显微光谱

光的衍射现象严重地限制了光学显微镜的分辨能力，以可见光照明的显微镜的最大分辨率约为 300nm，其放大倍率设计为 1000～1500 倍已是极限，再提高已无意义。利用在真空中高速运动的电子流代替光线来作为显微镜的照明，其波长约为可见光的十万分之一，分辨率就大大地提高了。电子显微镜包括扫描电镜和透射电镜，特别是透射电镜测试范围已经达到 1nm（最高达 0.3nm）。其测试方法的核心在于制出电镜适用的样品，具体说就是支持膜和粉末（或颗粒）样品的制备。首先在样品承载铜网上黏附一层连续的很薄的支持膜（如 10nm 厚的火棉胶膜），把待测的纳米粉末均匀地分散到支持膜上，再把纳米粉末制成分散性很好的悬浮液，滴在支持膜上，待静置干燥后即可供观测。扫描电镜分辨率较透射电镜低，图 4-15 给出了 C_{60}/C_{70} 富勒烯的扫描电子显微像。

（7）STM 探针技术

扫描隧道显微镜（STM）利用了隧道效应电流对隧道距离的极端敏感性。将被测样品作为一个电极，将作为另一个电极的极细探针靠近样品（通常距离应小于 1nm），就会发生隧道效应，产生隧道效应电流。当控制压电陶瓷使探针在样品表面扫描时，由于样品表面高低不平而使针尖与样品之间的距离发生变化，而距离的变化引起了隧道电流的变化，控制和记录隧道电流的变化，并把信号送入计算机进行处理，就可以得到样品表面高分辨率的形貌图像。因

此，可以把扫描隧道显微镜的工作过程总结为：利用探针针尖扫描样品，通过隧道电流获取信息，经计算机处理得到图像。

2001 年，《Nature》杂志发表了“C_{60}畴的二维拓扑学结构”研究成果[9]。在该项工作中，研究者将 C_{60} 分子组装在一个二维的单分子膜表面，以消除金属衬底对 C_{60} 分子电子结构的影响。在 −268℃下，将分子热运动冻结。利用扫描隧道显微镜首次“拍下”了能够分辨碳碳单键和双键的分子图像。这种单分子直接成像技术为确定团簇单分子的几何构型和探索其他有机分子的结构和特性开辟了一个具有潜力的途径。同时，利用这种直接成像技术，首次发现了二维 C_{60} 点阵的一种新型取向畴结构，见图 4-16。在低温时相邻的两个不同取向的二维畴，其整体的平动自由度和键取向自由度都得到了保持。

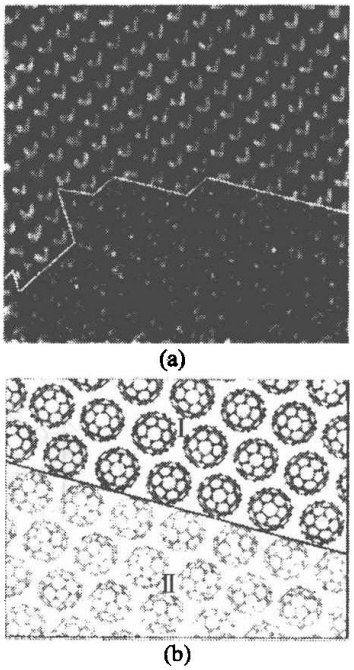


图 4-16　二维 C_{60} 点阵的一种新型取向畴结构

4.3.3　C_{60}富勒烯薄膜的制备[8]

富勒烯薄膜的制备方法相当多，而且随着科学技术的不断发展，制膜的方法也在不断地改进。富勒烯薄膜成膜方法大体上可以分为两类：物理淀积法和化学淀积法。富勒烯薄膜的物理淀积法主要有三种。

① 溶剂挥发成膜　将少量的 C_{60} 的苯溶液加到固体基质表面，让溶剂挥发形成 C_{60} 膜。

② LB（Langmuir-Blodgett）膜　将 C_{60} 的二硫化碳溶液加到 Lauda Model P 膜天平的空气-水界面上，让 CS_2 挥发形成 C_{60} 膜。

③ 真空沉积法　在高真空（10^{-5}～10^{-7}Pa）下，将 C_{60} 加热（>300℃）升华，将其沉积到固化基质上形成 C_{60} 膜。

化学淀积法则是通过沉淀形成共价键的膜。化学淀积膜的力学性和稳定性都相当好，而且还可以调节 C_{60} 的密度。

下面将简述 C_{60} 膜生长的真空沉积法和化学淀积法。

（1）真空沉积法

以下是文献［10］中 C_{60} 薄膜的真空沉积制备方法：首先采用直流电弧放电获取含 C_{60}/C_{70} 的碳烟灰，将其放入 Soxlet 提取器中用苯溶剂萃取后，得到黑红色溶液；蒸发掉此溶液的溶剂，得到黑色 C_{60}/C_{70} 的混合物粉末。然后将 C_{60}/C_{70} 的混合物置于清洁的石墨坩埚内，放到真空室内的加热舟片上，再将真空室抽到 3.3×10^{-5} Pa 真空，通过加热片间接加热坩埚内的混合物，部分混合物升华，升华物质在洁净的 KBr 晶体薄片上沉积形成薄膜。

对于真空沉积法制备 C_{60}/C_{70} 薄膜而言，影响薄膜结构的因素很多，诸如真空度、衬底温度、蒸发速率、衬底结构等。一般而言，其背景真空压强应控制在 10^{-4}～10^{-9}Pa 之间，真空压强越低越好，工作真空度应比背景真空度低半个或一个数量级。但对薄膜结构的产生影响最大的是衬底温度及衬底表面结构。

（2）化学淀积法

为了改善 C_{60} 膜的稳定性和机械强度，利用“分子绳线”将 C_{60} 分子通过共价键固定在基底上，是富勒烯薄膜研究新的发展方向。将 C_{60} 组装成有序的共价结合的二维或三维结构，是富勒烯薄膜到目前为止走向实用的重要关键所在。

把 C_{60} 自组装到基体表面有两种途径：一是先将 C_{60} 用具有特殊功能的基团修饰后再在基体表面自组装；二是先将基体表面用具有特殊功能的基团修饰后，再在溶液中与 C_{60} 发生反应，从而形成 C_{60} 衍生膜。

Mirkin 等人[11]用 $NH_2CH_2CH_2SH$ 作为分子绳索在 Au 的表面上形成了以化学键相连的 C_{60} 单层膜。这种膜排列得很紧密，比在氧化物表面形成的单层膜更有序。通过调节 $NH_2CH_2CH_2SH$ 和 CH_3CH_2SH 的分子比例，可以控制薄膜中 C_{60} 分子的密度。Masenelli 等人[12]报道了 C_{60} 在 Si 表面形成共价键得到最稳定的 C_{60} 薄膜，而且其几何构型相当好，同时还可得到 $(C_{60})_mSi_n$ 簇化合物。

Zhang 等人[13]报道了 C_{60} 自组装单层膜。他们将 $(MeO)_3Si(CH_2)_3NH_2$ 固定到铟锡氧化物基体表面，然后再与 C_{60} 反应形成 C_{60} 单层膜。C_{60} 的单层膜可被不同的胺或者硫化物进一步修饰，例如通过 $(MeO)_3Si(CH_2)_3NH_2$(APES)、四硫富瓦烯(TTF)进行富勒烯修饰（见图 4-17）。自组装形成了三维结构的 C_{60} 膜。

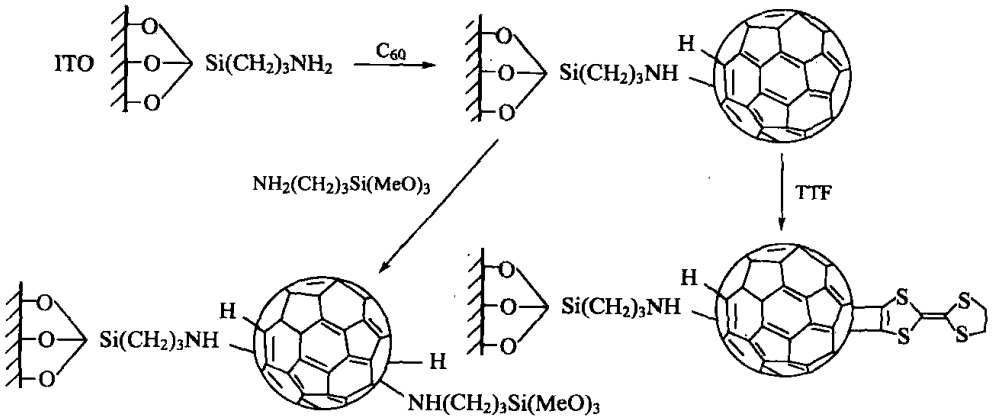


图 4-17 $(MeO)_3Si(CH_2)_3NH_2$ 及 TTF 对 C_{60} 单层膜的表面修饰过程

4.3.4 富勒烯的性质

(1) 富勒烯的一般性质[8]

石墨蒸发得到的碳烟溶于苯或甲苯中得到红葡萄酒色或褐色液体。将此液体和固体分开后，蒸干溶剂得到棕黑色固体产物。在显微镜下观察，发现有三种形状的结晶：截面为正六边形的柱状，轮廓呈拉长的六角星形的薄片和六角星形的晶体。这一样品中 C_{60}/C_{70} 为 10/1。经色谱分离得到的纯 C_{60} 为深黄色固体，薄膜加厚时转成棕色，在有机溶剂中则呈洋红色。C_{70} 为红棕色固体，厚膜时为灰黑色，在溶液中为红葡萄酒色。

C_{60} 的密度为 $(1.65\pm0.05)\ g/cm^3$。它能在不裂解情况下升华。C_{60} 晶体的生成焓为 2280kJ/mol，电离势为 7.61eV，电子亲和能为 2.6～2.8eV。因为 C_{60} 分子在常温下处于堆积状态，它在苯及其他已实验过的溶剂中的溶解度都不很大，溶解速率也较慢。

法国 Gronble 极低温研究中心的 Regueiro 等人发现，在室温条件下，对在大气压下为窄频带半导体的固态 C_{60} 施加极高压力时会发生突然的相变成为绝缘态。已知使半导体成为金属质的方法之一就是加压，例如硅在极高压下会变成超导体。但相反，石墨在高压下，由于碳轨道的杂化从 sp^2 变为 sp^3，而变成金刚石。据报道，当压力从 5～15GPa 时，固态 C_{60} 的电阻率下降到了原来的 1/10 左右，当压力介于 15～20GPa 时，就产生绝缘态 C_{60}。当快速施加 20GPa 的压力时，大量的 C_{60} 即刻转变为多晶金刚石。产生这种行为的原因可能和石墨加压类似，由于 C_{60} 分子之间出现 sp^3 键键合而形成共价固体。这种转变极有可能用于制造金刚石，同时反映了金刚石、石墨、C_{60} 这三种碳单质间的某种联系。

在室温下用粉末 X 射线测定的 C_{60} 的体积可压缩率为 $7.0\times10^{-12}\ cm^2/dyn$。这个值是金刚石的 40 倍，石墨的 3 倍。这表明 C_{60} 可能是已知固体碳中最软的。金刚石、石墨及富勒烯三种碳单质，其结构形态和性质都具有明显的差别。表 4-3 列出了形成这些差别的一些基本结构参数。

(2) C_{60} 的溶解性[8]

表 4-3　三种单质碳的比较

性　质	金刚石	石墨	C_{60}	性　质	金刚石	石墨	C_{60}
碳原子结构	四面体	平面三角形	球面	单原子所占体积/ $10^{-3}nm^3$	5.672	5.744	11.87
C—C—C 键角（平均）	109.5°	120°	116°	密度/(g/cm^3)	3.514	2.266	1.678
轨道杂化方式	sp^3	sp^2	$sp^{2.28}$	晶体形式	原子晶体	介于原子与分子晶体之间	分子晶体
C—C 键长/nm	0.1544	0.1418	(6/6)0.1391 (5/6)0.1455				

1992 年，Sivaramanl 等首次于 300K 下考察了 C_{60} 在不同有机溶剂中的溶解性，发现在芳香溶剂中的溶解度明显优于脂肪族，之后 Ruoff 等在室温下考察了 C_{60} 在 47 种有机溶剂中的溶解度后发现 C_{60} 不溶于强极性溶剂。由于 C_{60} 分子有高度的对称性，是非极性分子，根据相似相溶的原理，芳香溶剂的溶解性大一些，但溶解速率并不快。研究还发现：C_{60} 在环己烷中溶解度随温度的升高而增大，在己烷、甲苯、二甲苯中随温度升高而降低。这说明可能还有其他重要的相互作用。

生物化学方面的研究表明，C_{60} 分子与生物系统相互作用可得到一些具有特殊意义的结果，如功能化的 C_{60} 衍生物呈现出光诱导剪切 DNA 的特性，并能提供有特殊功能的光诱导电子运输的载体，更重要的是，被取代的 C_{60} 衍生物能抑制 HIV-1 蛋白酶（艾滋病病毒）的活性。但是，由于 C_{60} 是一种非极性分子，仅能溶于对生物体有害的非极性有机溶剂如苯、甲苯、环己烷、氯仿中，所以阻碍了它在生物化学和医学方面的研究和应用。因此研究一种水溶性的 C_{60} 衍生物便显得极为重要，如 Priyadarsini 等人研究了水溶性的 γ-环糊精-C_{60} 掺杂复合物的制备；Scrivenes 等人报道了一种稳定的水溶性 C_{60} 悬浮液，可以稳定达 3 个月之久，通过扫描电子显微镜观察其平均粒径为 0.3μm。

由于富勒烯碳笼结构中有 30 个六元碳环与六元碳环相连的边所对应的双键（C═C），导致其电子的离域化，这使得 C_{60} 分子更为活泼，因此，C_{60} 分子表现出的化学性质更像缺电子烯而不像芳香族化合物。其他原子或基团很容易被加到 C_{60} 分子笼外，如极性分子、烃基、氨基等或用于代替笼上的碳原子，其结果都可以合成出许多具有水溶性的富勒烯衍生物。

（3）富勒烯的波谱性质[8]

在给出富勒烯分子的结构之后，便可以利用量子力学理论计算它们的电子结构和性能，进而预测其各种波谱。到目前为止已经对 C_{60} 及 C_{70} 的各种波谱性质进行了测定，理论预测和实验吻合得很好。从研究结果看，C_{60} 的各种波谱都比较简单，尤其是其 NMR 谱，只在 δ 143.2 处有一单峰。主要的原因是由于 C_{60} 具有高度对称的几何构型，所有 60 个碳原子的化学环境相同。表 4-4 给出了 C_{60}、C_{70} 的红外光谱、拉曼光谱、核磁共振谱和紫外-可见光谱的峰位。

表 4-4　C_{60}、C_{70} 的红外光谱、拉曼光谱、核磁共振谱和紫外-可见光谱的峰位

光　谱	分子	峰　位
红外光谱	C_{60}	1430cm^{-1},1183cm^{-1},577cm^{-1},507cm^{-1}
	C_{70}	1700cm^{-1},1431cm^{-1},1414cm^{-1},1086cm^{-1},796cm^{-1},674cm^{-1},578cm^{-1},534cm^{-1}
拉曼光谱	C_{60}	1469cm^{-1},497cm^{-1},273cm^{-1}
核磁共振	C_{60}	δ 143.2
	C_{70}	δ 150.7,δ 148.1,δ 147.4,δ 145.4,δ 130.9
紫外-可见光谱	C_{60}	213nm,257nm,329nm,404nm,404～670nm
	C_{70}	214nm,236nm,331nm,360nm,378nm,404～670nm

（4）C_{60} 薄膜的电学性质[14]

制备 C_{60} 薄膜所用的 C_{60} 粉末是由常规的交流电弧方法得到的。硫掺杂 C_{60} 薄膜是采用升华硫和高纯 C_{60} 粉末同时蒸发的方法制备的。制备时，首先取 20mg 纯度为 99.9%的 C_{60} 粉末放入钼舟

中，5mg 高纯升华硫放入相邻的石英舟中，在 2.66×10^{-4}Pa 的真空中，对粉末样品进行预热处理，以除去 C_{60} 粉末中残存的有机溶剂。然后将钼舟加热至 833K，使 C_{60} 开始蒸发，并根据不同掺硫量的要求，同时将石英舟的温度控制在 363～393K，使硫与 C_{60} 同时蒸发，蒸发时真空度为 7.98×10^{-4}Pa，衬底与热源间的距离为 6cm，衬底为玻璃和高阻硅片，衬底温度为 333K，经 8 h 沉积后，薄膜厚度约 800nm。所得薄膜中的硫含量是通过元素分析法测定的。测量电导率前，在膜上蒸发间距为 0.4cm、长为 1.2cm 的银电极。实验表明银电极在 100V 以内均为欧姆接触，因而所有测量均在 100V 以下进行。测量时升温和降温速率均为 2K/min，所有测量均在无光照、高于 6.67×10^{-4}Pa 的真空下进行，以避免氧对测量结果的影响。

图 4-18 为共蒸发硫掺杂 C_{60} 膜在 433K 下，8h 退火的恒温过程中电导率随时间的变化曲线。从图中可以看出，开始时电导率随退火时间的增长而逐渐增大，6h 后基本达到稳定，此时电导率比退火前增大三个数量级。另外需要指出的是：在随后的电导率随温度的变化关系测试中，样品再次升温和降温时，电导率随温度的变化曲线基本都能重合，因而可以认为氧的影响已被消除。所以硫掺杂 C_{60} 薄膜的电学性质的变化可归因于 C_{60} 薄膜中硫杂质的影响。图 4-19 曲线 a 是该膜在 433K、8h 退火后，电导率与温度的依赖关系曲线。很明显该曲线可分为三段，在较高温区和较低温区，表现为斜率不同的两段曲线，它们均服从 $\sigma=\sigma_0\exp(-E_a/kT)$ 的指数规律，表现出明显的半导体特性，式中 σ_0 是电导率前因子；E_a 为激活能；k 为玻耳兹曼常数；T 为热力学温度。而在中间温区为过渡区，不再严格服从指数规律，该现象可以从下面的讨论予以说明。从低温区的直线，可以得到样品的杂质激活能为 0.28eV，室温电导率 $\sigma(298K)=4.8\times10^{-3}$S/cm；从高温区的直线得到杂质激活能为 0.22eV。为对比起见，图 4-19 曲线 b 给出了 C_{60} 薄膜的电导率与温度的关系，从该曲线可得到 C_{60} 薄膜的激活能为 0.69 eV，室温电导率 $\sigma(298K)=2.4\times10^{-7}$S/cm。通过与纯 C_{60} 薄膜电导率比较，可发现硫掺杂后，C_{60} 薄膜的电导率显著提高，室温电导率提高约 4 个数量级；电导激活能却显著减小。测得硫掺杂 C_{60} 膜具有 n 型导电性，这表明对 C_{60} 膜进行硫掺杂后，在引入施主能级的同时，也提供了多余电子，从而使薄膜的电导率显著增大。

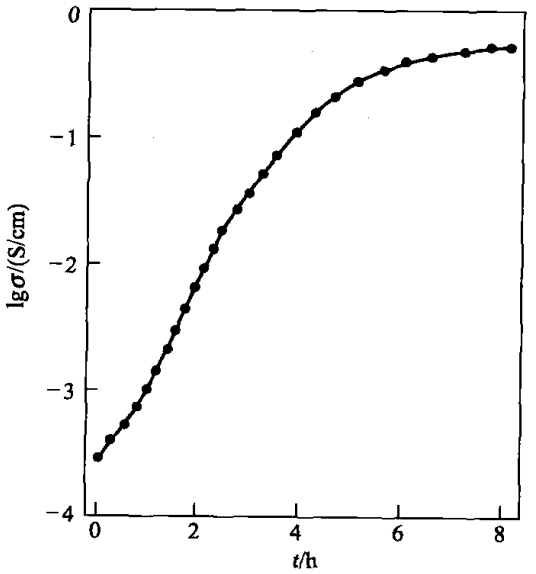


图 4-18 硫掺杂 C_{60} 薄膜 433K 恒温过程下电导率随时间的变化

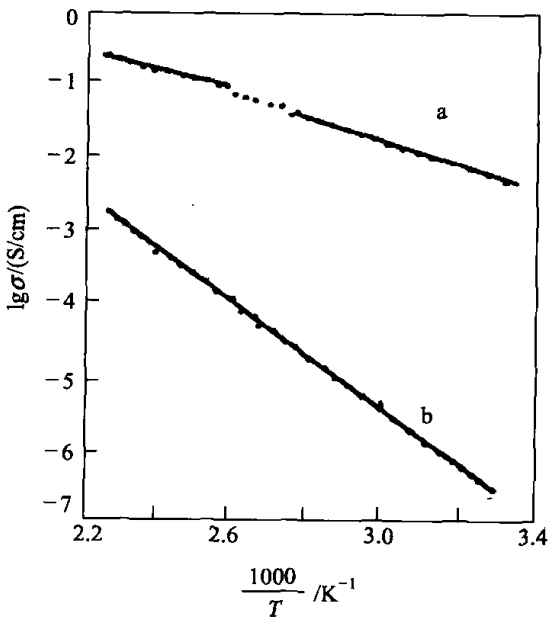


图 4-19 硫掺杂 C_{60} 薄膜（曲线 a）和 C_{60} 薄膜（曲线 b）在 433K 经 8h 退火后电导率与温度的关系

不同硫掺杂浓度的 C_{60} 膜电导率与温度的依赖关系如图 4-20 所示。从图中可以明显看出，一定量的硫掺杂即可以使 C_{60} 膜的电导率显著提高，而且对不同硫掺杂浓度的样品，其电导率

随温度的变化关系曲线都很类似，均遵循指数规律，具有明显的半导体特性。从图 4-20 中的各条直线，可以得到不同硫掺杂浓度的 C_{60} 薄膜的室温（298K）电导率、高温区电导激活能 E_{ah} 和低温区激活能 E_{al}，结果如表 4-5 所示。可以看出室温电导率随硫含量的增加而迅速增大，当硫含量从质量分数为 0.01%增加到 0.1%时，室温电导率增加了 3 个数量级，而样品低温区的激活能 E_{al} 则从 0.59eV 减少到 0.20eV，并趋于饱和，我们认为这是由于随杂质浓度的升高，C_{60} 薄膜的费米能级逐渐上移，从而激活能减小；而当杂质硫含量达到质量分数为 0.05%时，费米能级开始进入导带底的尾部定域态，因而费米能级随杂质浓度的升高而移动缓慢，表现为激活能随杂质浓度的变化趋于平缓。

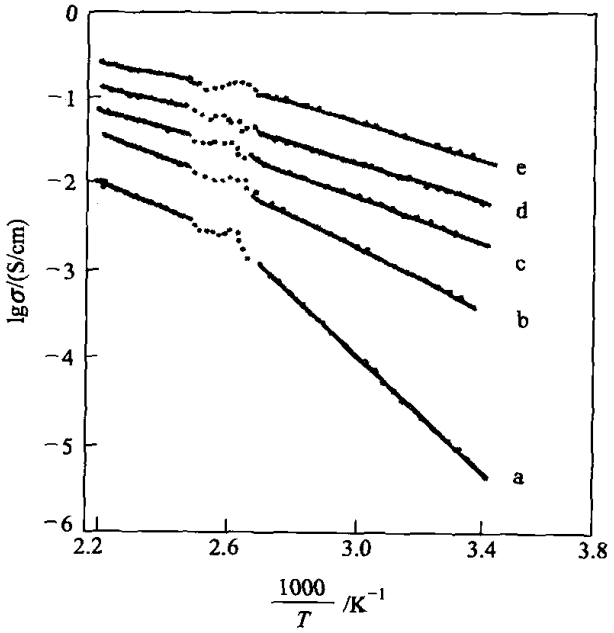


图 4-20　硫掺杂的 C_{60} 薄膜在 433K 经 8h 退火后电导率与温度的关系

a—$w(S)=0.01$；b—$w(S)=0.03$；c—$w(S)=0.05$；d—$w(S)=0.08$；e—$w(S)=0.10$

从图 4-20 中看到了另一个令人感兴趣的现象，硫掺杂 C_{60} 薄膜的电导率与温度的关系曲线上都存在一个过渡区，其温度范围为 368～388K。过渡区两侧电导率与温度的关系都遵循指数规律，而过渡区本身却并不严格服从指数规律。另外，对每条曲线而言，过渡区左侧即高温区的激活能 E_{ah} 总是小于过渡区右侧（低温区）的激活能 E_{al}，这表明相对于低温区而言，在高温区样品的费米能级更接近导带底。我们知道，对于固态单质硫，在室温时属于正交晶系，当加热到 368K 时发生相变，弯成单斜结构的硫；进一步加热到 388 K 左右，将熔化为液态的硫。不难发现硫熔化的温度以及从正交结构变为单斜结构的温度，正好与硫掺杂 C_{60} 薄膜的电导率-温度曲线中过渡区的上下限温度相同。由此我们认为，在硫掺杂 C_{60} 薄膜的电导率与温度的关系曲线中，出现过渡区的现象与掺入 C_{60} 薄膜中的硫分子的存在状态有关，在不同温度内，硫分子间的相互作用以及与 C_{60} 分子间的作用不同，从而作为有效施主对电输运的贡献不同，导致了不同温区电导激活能的不同。

表 4-5　不同硫掺杂浓度的 C_{60} 薄膜的 σ（298K）、E_{ah}、E_{al}

硫含量（质量分数）/%	σ(298K) /(S/cm)	E_{ah}/eV	E_{al}/eV	硫含量（质量分数）/%	σ(298K) /(S/cm)	E_{ah}/eV	E_{al}/eV
0.01	1.0×10^{-5}	0.35	0.59	0.08	6.7×10^{-3}	0.19	0.22
0.03	4.0×10^{-4}	0.31	0.34	0.10	1.9×10^{-2}	0.17	0.20
0.05	2.2×10^{-3}	0.22	0.24				

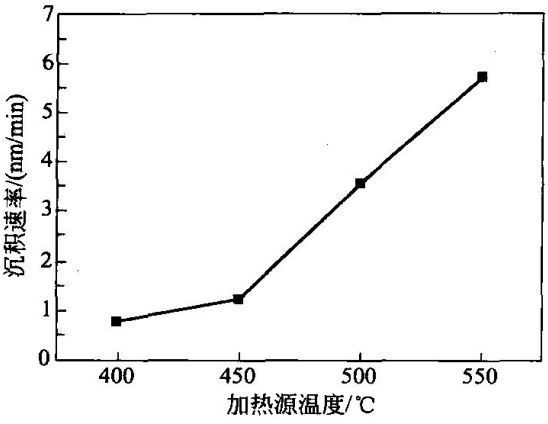


图 4-21 不同蒸发源温度下制备的 C_{60} 薄膜的沉积速率的变化

（5）C_{60} 薄膜的光学性质

① C_{60} 薄膜的光学带隙[15,16] 文献［15，16］报道了用真空蒸发法制备的 C_{60} 薄的结构和光学带隙。C_{60} 薄膜采用 DM-300B 真空镀膜机制备，将纯度为 99.9%的 C_{60} 粉末装入一个石英坩埚蒸发源中，真空室内的真空度为 2×10^{-3} Pa，蒸发源温度依次分别为 400℃、450℃、500℃、550℃，n 型 Si（100）衬底保持室温。

根据台阶仪所测得的薄膜厚度，再除以蒸发时间，计算得到蒸发源温度分别为 400℃、450℃、500℃、550℃时 C_{60} 薄膜的沉积速率。如图 4-21 所示，可见随着蒸发源温度的逐渐升高，薄膜沉积速率呈逐渐增大的趋势。在较低温度时（400～450℃），沉积速率变化缓慢，C_{60} 薄膜的生长速率对温度依赖较弱，在大于 450℃时，沉积速率变化开始加快，C_{60} 薄膜的生长受蒸发源温度的影响较大。

图 4-22 给出了 C_{60} 粉末和 400～550℃的蒸发源温度下制备 C_{60} 薄膜的 XRD 图谱。图 4-22（a）为制备薄膜的 C_{60} 粉末的 X 射线衍射图谱，从图中可以看出 C_{60} 粉末原子在（111）、（220）、（311）、（222）、（333）等方向呈多取向排列，显示出多晶态结构[17]。在 400～550℃的温度加热蒸发制备成 C_{60} 薄膜，XRD 测试结果如图 4-22（b）所示，可以看到在 5～40°扫描范围内，仅 C_{60}（333）的衍射峰明显突出，原有的其他粉末衍射峰消失，对比原来的粉末结

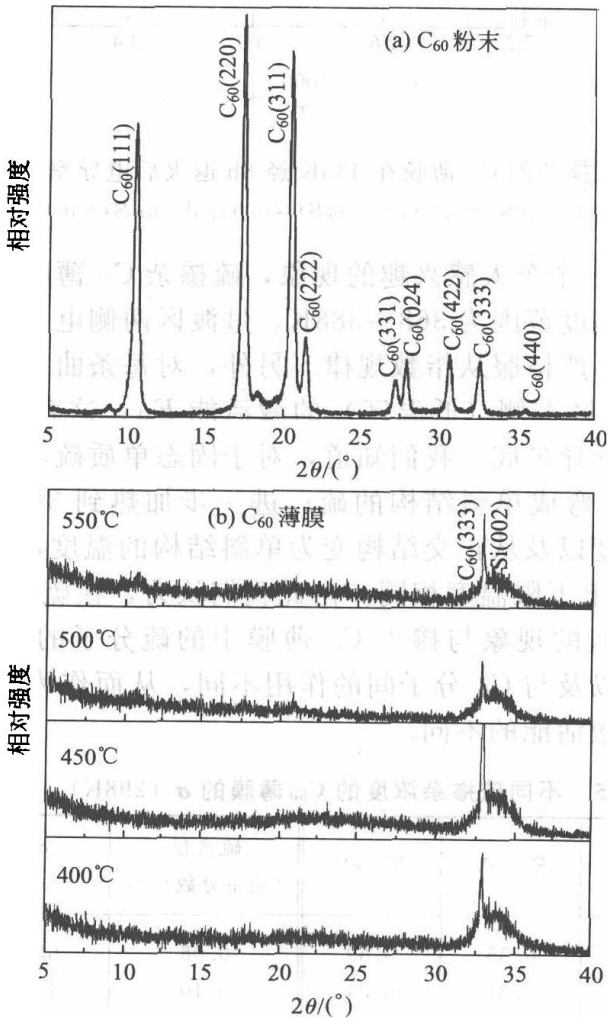


图 4-22 C_{60} 的 XRD 图谱：（a）粉末（b）不同加热源温度下制备的 C_{60} 薄膜

构可知，C_{60}薄膜内部原子的排列更加规则，有序性增强，薄膜在（333）方向呈择优取向的晶态结构，这对 C_{60}应用于 C_{60}基有机光伏太阳能电池有重要意义。从图 4-22（b）还可以看到，在 450℃的加热源温度下制备的 C_{60}薄膜（333）衍射峰较其他温度的强度大，峰形细锐，表明 450℃的加热源温度制备的 C_{60}薄膜，结晶质量更好，择优取向程度更强，薄膜内部原子的排列更加规则有序。另外，图中显示 C_{60}薄膜在 $2\theta=31.5°\sim36°$之间呈现较宽的峰形，这对应于 C_{60}的非晶结构，因此，实验制备的 C_{60}薄膜由结晶态和非晶态混合而成。由 Debye-Scherrer 公式算得蒸发源温度为 450℃时薄膜内晶粒的平均粒径尺寸为 11.6nm。

图 4-23 给出了不同蒸发源温度下制备的 C_{60}薄膜的原子力显微镜测试的表面形貌图。从图中可以看出在蒸发源温度较低时（400～450℃），C_{60}薄膜颗粒细小均匀，表面平整致密，孔洞较少；温度较高时（500～550℃），薄膜开始变得不连续，颗粒[18]增大，孔洞增多，并且有大的结块形成。进一步分析发现 450℃蒸发源温度下制备的 C_{60}薄膜较其他温度表面更加平整致密，颗粒十分均匀、连续而无孔洞，表明 450℃蒸发源温度下制备的 C_{60}薄膜表面更优良，质量更佳。

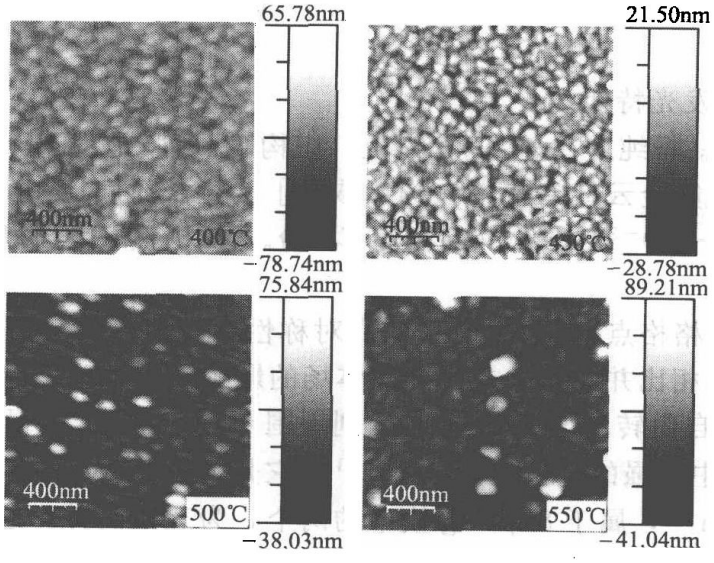


图 4-23　不同蒸发源温度下制备的 C_{60}薄膜的 AFM 图

图 4-24 是不同蒸发源温度对应的所制备的 C_{60}薄膜的均方根粗糙度图。从图中明显地可以看出，450℃加热源温度下制备的 C_{60}薄膜均方根粗糙度最小。

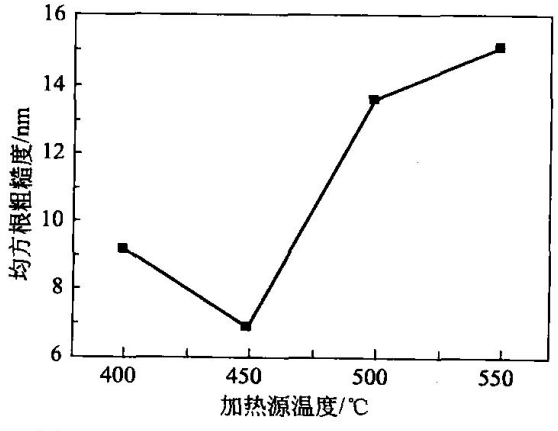


图 4-24　不同蒸发源温度下制备的 C_{60}薄膜的均方根粗糙度

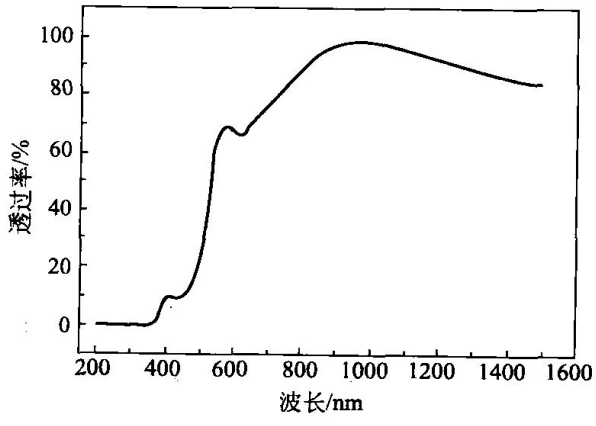


图 4-25　C_{60}薄膜的透射光谱

图 4-25 和图 4-26 分别为蒸发源温度为 450℃得到的 C_{60}薄膜的透射光谱和反射光谱，由此

可得到 $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ 关系曲线（见图 4-27），进而根据 Tauc 公式求得 C_{60} 薄膜的光学带隙为 2.24eV。

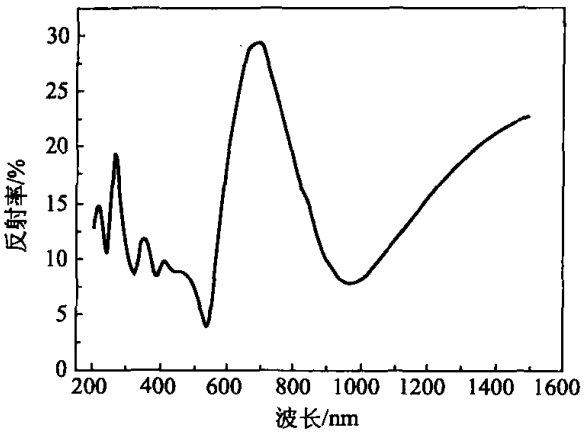


图 4-26 C_{60} 薄膜的反射光谱

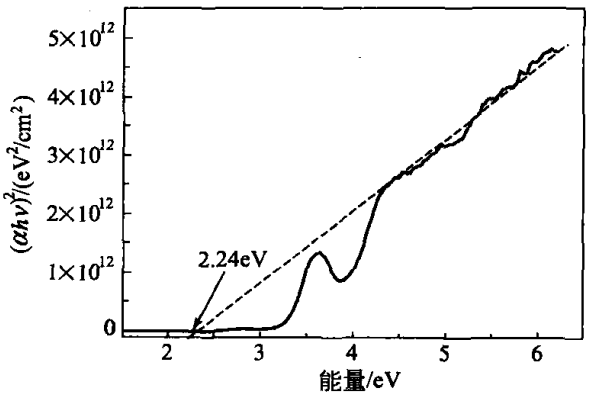


图 4-27 C_{60} 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2$-$h\nu$ 关系曲线

② C_{60} 薄膜的光致发光特性[19]

薄膜生长所用的 C_{60} 粉纯度在 99.95%以上。织构 C_{60} 薄膜是用 Hot Wall（HW）方法生长的，选用优质人工合成氟金云母单晶［(001) 取向］为生长衬底，在 150～160℃生长温度下，反应室真空度为 10^{-2}～10^{-3} Pa，400℃蒸发 C_{60} 粉。XRD 测试表明所得的 C_{60} 薄膜呈完全 (111) 取向的织构。

在晶体中，处于晶格格点上的 C_{60} 分子的高对称性会有所降低。然而，固有振动模的频率通常与自由分子的振动相比并无太大差别，晶体场的影响导致某些膜的分裂。室温下晶体晶格上的 C_{60} 分子作高速的自由转动[20]，预计它受到周围 C_{60} 分子的干扰很弱。图 4-28 为织构 C_{60} 薄膜的 Raman 谱，其中最强的峰位为 1468cm^{-1}，它是 C_{60} 的 Ag 模，是非简并的。另两个峰为 1572cm^{-1}和 1426cm^{-1}，属于 8 个 Hg 模中的两个，为五重简并。这些结果与粉末 C_{60} 和单晶 C_{60}［(111) 晶面］所得的结果完全相同，而且与理论计算结果相符[21]。这说明晶态固体

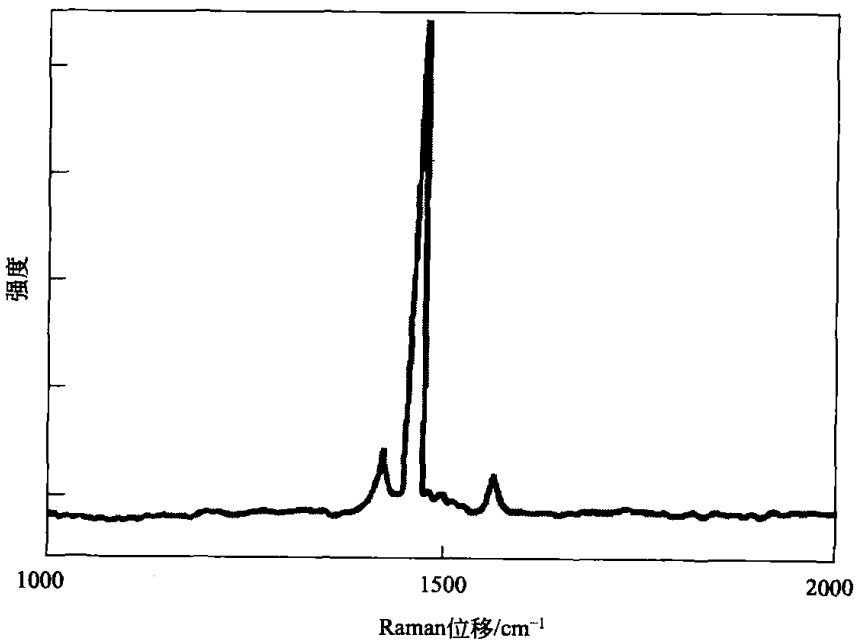


图 4-28 织构 C_{60} 薄膜的 Raman 谱

中的 C_{60} 分子在室温下受到周围 C_{60} 分子的干扰是很低的。所生长的 C_{60} 薄膜，晶格格点上仍为 C_{60} 分子，薄膜中无其他杂质。

图 4-29 示出 {111} 织构 C_{60} 薄膜在 77K 和 300K 时的光致发光光谱。77K 时有 714nm (1.74eV)、748nm (1.66eV)、760nm (1.63eV) 和 824nm (1.50eV) 4 个发光峰。300K 时也有 4 个发光峰，分别是 736nm (1.69eV)、780nm (1.59eV)、806nm (1.54eV) 和 840nm (1.48eV)，只是峰位有了约 0.02～0.09eV 的红移。这是由于温度升高加强了晶格的振动所致。实验所测定的 77K 时的发光强度是室温 300K 的 20 倍。由于 C_{60} 的 LUMO 与 HOMO 之间为禁戒跃迁，允许的最低偶极辐射应大于 LUMO-HOMO 之间的能量差，C_{60} 的发光应来自禁带中能级间的跃迁。织构 C_{60} 薄膜的光致发光来源于自由激子、自陷态极化激子和激子极化基元效应的辐射复合跃迁发光机制[22]。

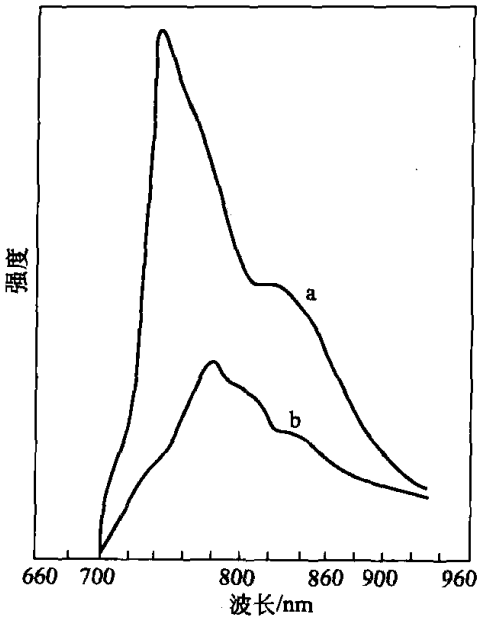


图 4-29 织构 C_{60} 薄膜的光致发光光谱
a—77K；b—300K

4.3.5 C_{60}富勒烯薄膜在有机电致发光器件中的应用[8]

有机薄膜电致发光器件因其低压驱动、主动发光、响应快速和色彩丰富等优点，成为极具应用前景的平板显示器件。自从 C. W. Tang 和 S. A. Slyke[23,24]采用高效率的双层结构的器件以来，在有机材料和器件结构方面经过多年的研究，有机电致发光器件在亮度、效率和寿命等方面取得了显著进展。尽管如此，进一步改善亮度和效率，仍是提高有机电致发光器件性能的重要课题。

要获得高的发光效率，必须增加载流子注入，提高载流子平衡以及激子形成和复合的概率。选用高荧光效率的材料、激子限域的多层结构及采用阴极和阳极的界面修饰等，已被证明是改善器件效率的有效方法[25]。在阳极 ITO 和空穴传输层之间插入薄的空穴注入缓冲层进行界面修饰，在原有的发光材料和器件结构的基础上，可以获得比原有器件更高的发光效率。文献 [25] 采用真空蒸发成膜方法，以富勒烯 C_{60} 作为空穴注入缓冲层，在结构为 ITO/ C_{60}/ TPD/AIq3/LiF/Al 的器件中，改善了器件的发光效率，研究了 C_{60} 厚度对器件发光特性的影响。结果表明，当 C_{60} 厚度为 1.6nm 时，器件发光效率最高。在电流密度为 100mA/cm^2 时，该器件的效率比没有缓冲层的器件提高近一倍。

4.3.6 C_{60}单电子管[4]

有关纳电子器件的研究，首先提出的是单电子隧穿晶体管，也称为单电子晶体管 (single electron transistor，SET) 或称电子盒，结构与特性曲线如图 4-30 所示。图 4-30 (a) 为用 MOS 管表示的单电子三极管结构，在源电极 (S)、漏电极 (D) 间存在导电纳米晶 (NCs) 或量子点 (QDs)，其与左右电极间隔着纳米隙，同这一纳米晶间有纳米隙相隔的门电极 (G)。在电子隧穿时，一次只能通过一个电子。通过门电压控制源电极、漏电极间的电子隧穿阈值和隧穿速率，实现电信号放大。图 4-30 (b) 由纳米晶荷电能决定的库仑阻塞和振荡特性曲线，与门电压调控有关。作为 SET 的一个关键结构是处于纳米隙中的导电纳米晶。这里强调这个导电粒子为纳米晶，因为通常稳定的纳米粒子均遵从幻数规则，有确定的原子数和稳定的结构，其缺陷极少，保证过程中的单电子行为。在图 4-30 (a) 中表示为量子点 (QDs)，由

于小尺寸导体能级分裂较大，有显著的量子特性，故有时称其为量子点。如果这个纳米晶是 C_{60}，那将是一个理想结构，如图 4-6 所示，它们都是一个结构完美的分子，具有极好的稳定性。基于单电子晶体管的运行原理，性能上显示出比传统场效应晶体管高 3 个数量级以上的电荷灵敏度，用其可以进行单电荷或电位分布检测。由于 SET 有单电子调控特性，不论是当作逻辑门、模拟组件或是电荷传感器都很有应用价值。如果在 S、D 电极间放置多个 C_{60}，构成一个串联的结构，用射频门电压调制，可以构造极高信噪比的新型器件和电路。由于纳米晶尺寸极小，一个电子进入其中，会把电位提高为 e/C_Σ，这里 C_Σ 是纳米晶电容量的总和。如果忽略分布电容，C_Σ 为两个耦合电容 C_S、C_D 及一个门极电容 C_G 的和，即 $C_\Sigma = C_S + C_D + C_G$。图 4-31 为单电子盒的等效电路结构 [见图 4-31 (a)]，在这个电路中，纳米晶或碳球作为量子点置于源(S)-漏(D)电极间，QD 与源、漏电极间存在隧穿隙，与门电极存在绝缘层，在等效电路中表示为隙电阻 (R) 和电容 (C)，图中也给出了电极间的电压 (U)。图 4-31 (b) 为测量的 I-U_G 关系 (上图)，表明单电子盒的库仑阻塞现象随门电压改变出现电流曲线的台阶行为。取电流对电压的微分，得到微分电导 G 与门电压 U_G 的关系，即 G-U_G 特性 (下图)。在单电子组件中的两个隧穿电阻要高到让 RC 时间足够长，才能控制在中央岛的电子个数。根据不确定性原理，$\Delta E \Delta t \approx (e^2/C_\Sigma)\ (RC_\Sigma) > h$，可以知道隧穿电阻 R 需要大于 h/e^2 (约 26.8kΩ)。实际测量中隧穿电阻最好要高于 100kΩ。隧穿电阻太低，RC 时间太短，会引起 SET 的特性曲线变得模糊。由于接触尺寸非常小，隧穿电阻容易做到大于 100kΩ，相应 RC 时间约为 0.3ns，最高操作频率约为吉赫兹范围。通常，荷电能 E_c 要远大于与室温相对应的热能 (约 26meV)，才能在室温下操作，也就是 C_Σ 约是 3aF (3×10^{-18} F)，实际上要能测到 SET 的特性曲线，温度必须低于电荷能 $E_c \equiv e^2/2C_\Sigma$ 的 1/10，也就是 $T < E_c/10k_B$。

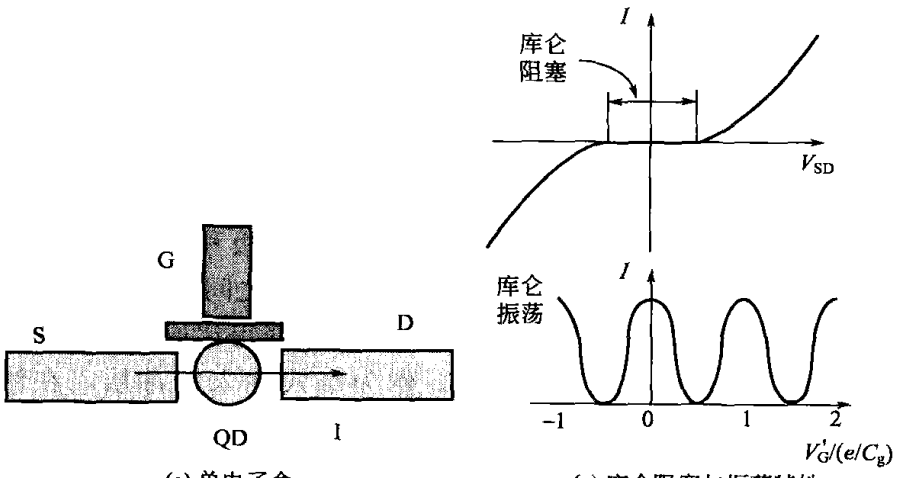
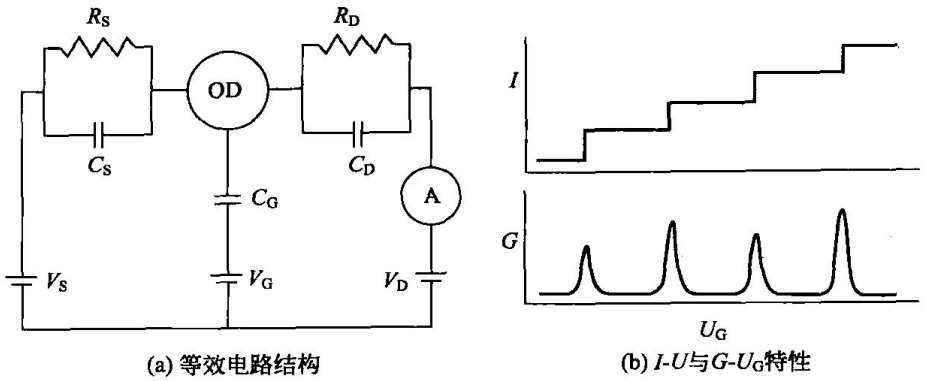


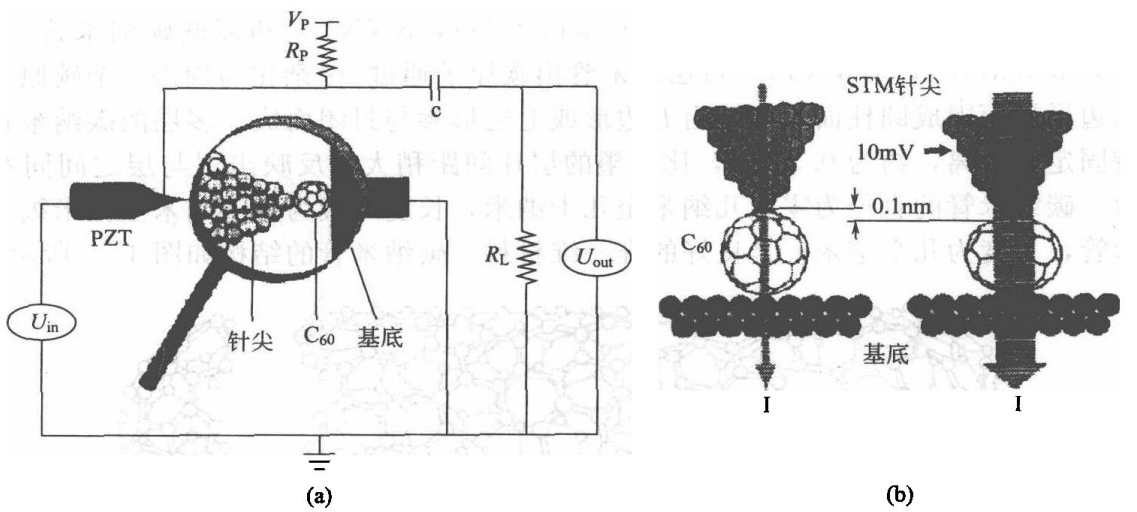
图 4-30 单电子管的结构和特性

由于 C_{60} 直径为 0.71nm，如此小的尺寸，目前的微电子加工技术制造电极和相应的隙结构有一定的困难，在实验室进行特性研究时，通常采用扫描探针显微镜 (SPM) 技术，容易实现原子团操纵、纳米加工和原位测量，如图 4-32 所示[26]，图 4-32 (a) 为 STM 针尖与基底间存在 C_{60} 的结构和电路，图 4-32 (b) 为针尖与 C_{60} 间距离改变时，隧穿电流显著改变的示意。这是一个特殊的三极管，即当改变针尖与 C_{60} 间的距离时，可调制隧穿电流的大小，这正如场效应管 (FET) 通过门电压调制源、漏电极间的载流子数量一样，调节隧穿隙可以非常灵敏地调控隧穿电流，这样可以通过调制极间距离实现信号放大。调控隙间距离当今并不是困难的事，通过电压驱动压电陶瓷有极高的灵敏度，可实现精确的纳米尺寸距离控制。对于这里所给的结构，可用绝缘层下面的底电极为门电极，控制纳米晶的隧穿；也可以用针尖为门电极进行调控，实现三极管放大信号的功能。这样就有了两个调控手段，实现一种新型的放大器件。图 4-33 是 C_{60}-SET 的共振振幅与门电压的关系，随针尖与纳米晶距离的不同，得到信号的线



(a) 等效电路结构　　(b) I-U与G-U_G特性

图 4-31　单电子盒



(a)　　(b)

图 4-32　(a) 用 STM 构造 C_{60} 器件结构；(b) 改变针尖与 C_{60} 间距离示意

性放大曲线，图中振幅最小的实线是输入信号，其他曲线为输出信号，各曲线对应的针尖高度：峰值自上而下分别为 h=30nm、50nm、70nm、90nm，表明距离越小放大能力越强。

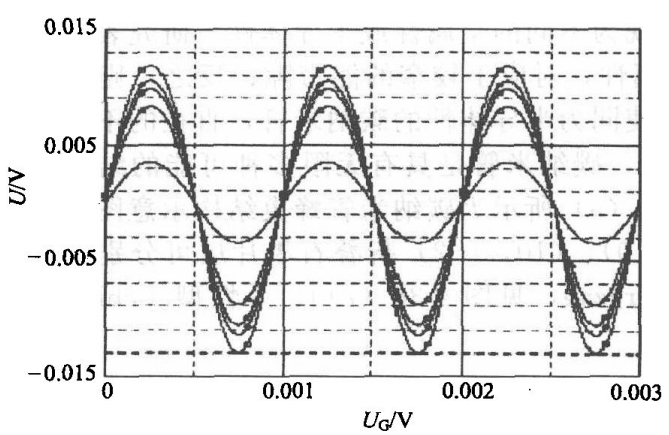


图 4-33　C_{60}-SET 的共振振幅与门电压的关系

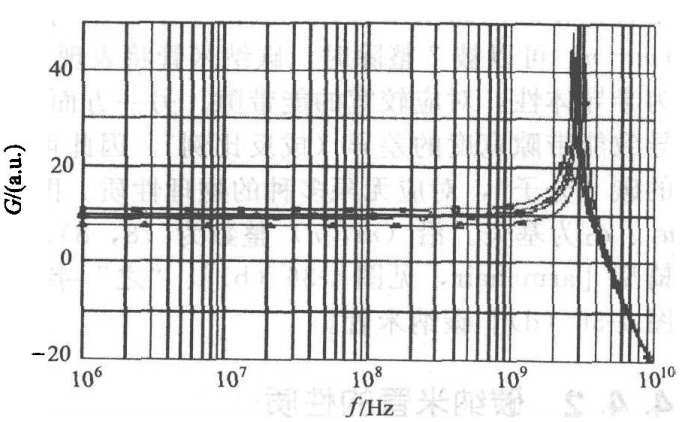


图 4-34　C_{60}-SET 增益 G 与频率 f 的关系

图 4-34 给出了 C_{60}-SET 增益 G 与频率 f 的关系[26]，曲线自上而下对应的针尖与纳米晶的距离 h 分别为 30nm、50nm、70nm、90nm。曲线特征表明系统存在共振放大，线性放大范围可能达到的频率为 1GHz，增益为 11.2dB，甚至更大。这个共振峰的位置与所用材料和几何结构有关。通常尺寸越小，共振频率越高。目前所研究的 SET 能达到的主要性能为：线性

微分增益 $G_d=43$，频率 $f_c=10$ MHz（没有分布电容则可达 1THz），针尖的谐振频率 $f_c=1$GHz，C_{60}的 $f_c=8$THz，开关能量为 10^{-18}J，表面积为 0.025nm^2，耗能 $E_p=56$nW。这是纳电子器件中非常灵敏的电荷或电位检测器，此类结构作为量子调控信息加工器件具有重要意义。

4.4 碳纳米管薄膜材料

4.4.1 碳纳米管的结构[27]

碳纳米管（也称巴基管）与石墨、金刚石一样，也是碳的同素异构体。碳纳米管可以看成石墨薄片沿固定矢量（手性矢量 C_h）方向卷曲 360°而成的封闭管。按照管壁层数，碳纳米管又可分为单壁碳纳米管（single wall carbon nanotubes，SWNT）和多壁碳纳米管（multiple wall carbon nanotubes，MWNT）。每层纳米管由碳原子通过 sp^2杂化与周围 3 个碳原子完全键合成的六边形平面围成圆柱面，两端由五边形或七边形参与封闭而成。多层的碳纳米管层与层之间保持固定的距离，约为 0.34nm，比石墨的层片间距稍大，反映出层与层之间同石墨类似的范氏力。碳纳米管的直径为零点几纳米至几十纳米，长度一般为几十纳米至微米级，也有超长碳纳米管，长度为几个毫米，是良好的准一维材料。碳纳米管的结构如图 4-35 所示。

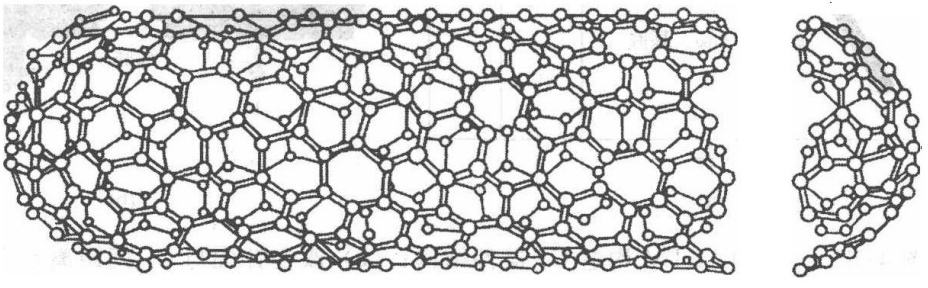


图 4-35 碳纳米管的结构

碳纳米管的性能与其结构密切相关，若令 a_1和 a_2为石墨单胞基矢，则有 $C_h=ma_1+na_2$，由此确定的 m、n 整数直接决定了碳纳米管的结构参数（直径和手性）。根据 m、n 不同，即使是直径相近的碳纳米管，也会由于手性不同而表现为不同的金属性或半导体性。研究表明，当（$m-n$）可以被 7 整除时，碳纳米管将表现为金属性，对应于较窄的能带隙；反之，则将表现为半导体性，对应较宽的能带隙。另一方面，即使同为半导体性的碳纳米管，直径的不同也会导致能带隙宽度的差异（成反比例）。因此可以说，碳纳米管是具有无限多种可能的结构类型的碳“分子”，对应无限多种的物理性质。图 4-36（a）所示为碳纳米管蜂巢结构示意图，其中 a_1、a_2为基矢。沿（m，n）整数为（8，8）、（8，0）、（10，−2）折叠石墨片层可分别获得扶椅型［armchair，见图 4-36（b）］、“之”字型［zrgzag，见图 4-36（c）］、手性型［chital，见图 4-36（d）］碳纳米管。

4.4.2 碳纳米管的性质[27,28]

碳纳米管具有最简单的化学组成及原子结合形态，却展现了最丰富多彩的结构以及与之相关的物理、化学性能。碳纳米管格子的基本结构是 C═C 共价键，格子沿管轴方向有序排列，构成闭合的空间结构。这种闭合的空间结构使碳纳米管具有石墨的平面性质：如耐热、耐腐蚀、耐热冲击、传热和导电性好、有自润滑性等一系列综合性能。但碳纳米管的尺度、结构、拓扑学因素和碳原子相结合又赋予了碳纳米管极为独特而又有广阔应用前景的性能，其最为突出的特性分列于下。

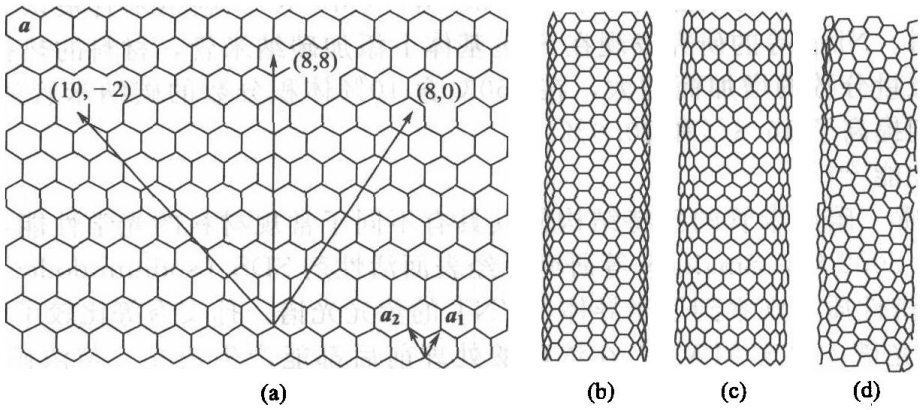


图 4-36　碳纳米管蜂巢结构示意图

(1) 力学性能[27]

sp^2杂化形成的 C═C 共价键是自然界最强的价键之一，赋予碳纳米管极强的强度、韧性及弹性模量，使纳米管具有优异的力学性能。由于碳纳米管的纳米尺度和易缠绕的特点，直接用传统实验方法测量其力学性能比较困难，因此最初对碳纳米管力学性能的研究集中在理论预测上。理论估计其弹性模量最高达 5TPa，实验测得平均为 1.8TPa，比一般的碳纤维高一个数量级，与金刚石的模量几乎相同，为已知材料的最高模量；弯曲强度 14.2GPa，弹性应变可达 5%～18%，约为钢的 60 倍；其强度约为钢的 100 倍，而密度约为 1.2～2.1g/cm^3，仅为钢的 1/6～1/7。碳纳米管还有超高的韧性，理论估计它的最大伸长率可达 20%。用碳纳米管作为金属表面上的复合镀层，可以获得超强的耐磨性和自润滑性，其耐磨性要比轴承钢高 100 倍，摩擦系数为 0.06～0.1，且还发现该复合镀层具有高的热稳定性和耐腐蚀性等性能。Walters 等研究表明，在自由悬空条件下单壁碳纳米管的拉伸强度达到 (45±7) GPa。Iijima 等研究了碳纳米管的弯曲性能，表面碳纳米管具有良好的柔韧性，最大的弯曲角度超过 110°。目前，在以碳纳米管为增强相的金属基、聚合物基、陶瓷基复合材料均已取得初步进展。利用碳纳米管制备纳米复合材料，在力学性能增强的同时，还可以赋予纳米复合材料其他优异的性能。

(2) 电学性能[27]

碳纳米管与石墨一样，碳原子之间是sp^2杂化，每个碳原子有一个未成对电子位于垂直于层片的 π 轨道上，因此碳纳米管具有优良的导电性能。但随网络构型（螺旋角）和直径的不同，其导电性能可呈现出金属性、半金属性或半导体性，因而碳纳米管的传导性可通过改变管中网络结构和直径来改变。世界上还没有其他任何一种物质，人们在调制其导电性能的时候可以做到如此随心所欲。这种现象主要与它的直径及螺旋结构有关。直径与螺旋结构主要由手征性矢量所决定，当手征性矢量符合一定数时，单壁碳纳米管为金属导电性，否则为半导体导电性。当然，由于某些特别的缺陷也可能导致同一碳纳米管既具有金属的导电性又具有半导体的导电性。碳纳米管的掺杂可以使不导电的高分子聚合物成为导电性的。利用碳纳米管的尺寸和导电性，可以制成纳米探针，例如做成纳米电极，在纳米范围内探索细胞化学性能。

(3) 热学性能[27]

研究人员最近发现碳纳米管还是目前世界上最好的导热材料。碳纳米管依靠超声波传递热能，其传递速度可达 10^4 m/s。即使将碳纳米管捆在一起，热量也不会从一个碳纳米管传到另一个碳纳米管，这说明碳纳米管只能沿一维方向传递热量。碳纳米管的这种优异的导热性能，将使它有望成为今后超高速运算的计算机芯片导热板，也可以用于发动机和火箭等各种高温部件的防护材料。碳纳米管的热学性能不仅与组成它的石墨片性质有关，而且与其独特的结构和尺寸有关。碳纳米管反映了石墨的内平面特性，因而它的热导率非常高。单独一根多壁碳纳米管的室温热导率预计达 3000W/（m·K），单独一根单壁碳纳米管室温热导率达 6000 W/（m

·K)，而单壁碳纳米管束的室温热导率大于200W/（m·K)。碳纳米管被认为是目前世界上最好的导热材料。Ning等的研究发现在SiO_2基体上添加碳纳米管，材料的热扩散率和热导率随着碳纳米管质量分数的增加而增大，在650℃含10%体积分数的碳纳米管的SiO_2热扩散系数和热导率分别提高了16.3%和20.6%。

(4) 光学性能[28]

① 发光性质 碳纳米管的独特结构使其具有不同于常规材料的光学性能，是目前基础研究的重要课题。2002年，Smallery等研究了经表面活性剂SDS（sodium dodecyl sulfate）分散的SWNT的光谱性质，观察到了半导体SWNT的荧光光谱。孙文秀等比较了浓硝酸处理前后MWNT的荧光光谱，发现MWNT在浓硝酸处理前后都能产生荧光。与浓硝酸处理前相比，浓硝酸处理后的MWNT的荧光增强，且其荧光峰有一定程度的蓝移，这可能与浓硝酸处理引起的MWNT上的缺陷增多、碳纳米管被开口和削短有关。

实践证明，通过物理或化学修饰的方法不仅可以改善碳纳米管的表面结构，也可能影响碳纳米管的光学性质。Dickey等用CVD法将Ru掺入到碳纳米管中制备了Ru掺杂的碳纳米管阵列。该碳纳米管阵列在可见光区有绿色的荧光。Sun等把Eu掺入到碳纳米管中，使其荧光峰略微红移。香港科技大学的研究人员制备出直径为0.4nm的SWNT，并研究了其光致发光性质。研究表明，发光谱呈较宽的线形，发光效率为1%～5%。无论是对激发光的响应还是发光强度都表现出很强的偏振依赖性。

Riggs等利用线型共聚物[poly-(propionyl-ethylamine-co-ethylene-mine)，PPEL-EI]与碳纳米管反应，得到可溶于水和有机溶剂的碳纳米管衍生物。由于PPEL-EI是线型聚合物，碳纳米管可以像钓鱼一样被PPEL-EI钓起来，从而得到自组装的碳纳米管。研究结果表明，可溶性碳纳米管具有光致发光现象，不同的激发波长可导致不同的发光，且覆盖整个光谱范围，这预示着可溶性碳纳米管在发光与显示材料方面具有潜在的应用前景。

② 定向碳纳米管薄膜的太阳能吸收特性 定向碳纳米管薄膜中的碳纳米管垂直于基底排列，碳纳米管之间形成狭长的空隙，尺寸约数百纳米。当入射太阳光到达薄膜表面时，这些微小空隙如同无数个陷阱，使光线在其中多次反射后直到薄膜内部，而无法逸出。因此，定向碳纳米管薄膜对太阳光有较强的吸收作用。

(5) 吸波性能[27]

碳纳米管是一种新型的纳米吸波材料，与传统的吸波剂相比，结构上具有较高的比表面积和长径比；性能上具有很高的导电、导热性能。由于其直径和螺旋角不同，碳纳米管表现出金属和半导体特性，特别是碳纳米管拥有特殊的螺旋结构和手征性，这将产生特殊的电磁效应，具有高频宽带电磁波吸收特性。人们可利用这一特性着手研究在军事隐形、蓄能、吸波等方面的应用。美国密执安州立大学的戴维·托姆尼克利用有细小筛孔的碳纳米管，将其固定在一层薄的环氧树脂基体中，制成了有高度导电性和吸收雷达波的复合材料板，并用它制成隐形飞机的蒙皮，可防止隐形飞机遭遇雷击。现在B-2隐形飞机制造商波音公司正在试验这种碳纳米管制成的防雷电蒙皮。

4.4.3 碳纳米管薄膜的制备方法[29]

碳纳米管的主要合成方法有以下三类：电弧法（arc-discharge methods)、激光蒸发法(laser-ablation methods）以及化学气相沉积法（chemical vapor deposition methods)。除此之外还有离子束辐射法、热解聚合物法等。这里只简单地介绍前面三种主要合成方法。

(1) 电弧法

电弧法的原理是石墨电极在直流电弧产生的高温下蒸发，在阴极沉积而形成碳纳米管，如图4-37所示。多壁碳纳米管和单壁碳纳米管最初都是通过该发法制备的，从此电弧法成为制备碳纳米管的一种广为使用的方法。中国科学院物理所以及NEC公司分别利用该方法合成了

直径仅为 0.5nm 和 1.4nm 的单壁碳纳米管。

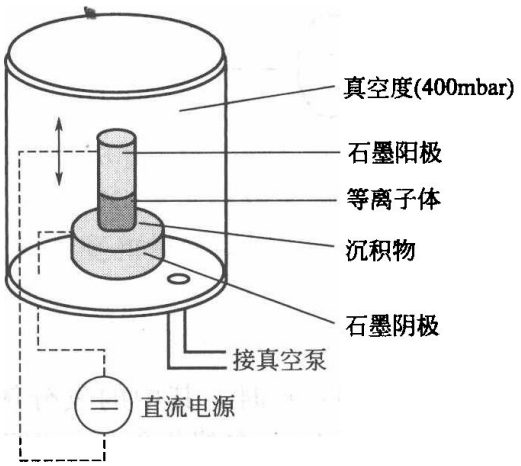


图 4-37　制备碳纳米管的直流电弧装置示意图（1mbar＝100Pa）

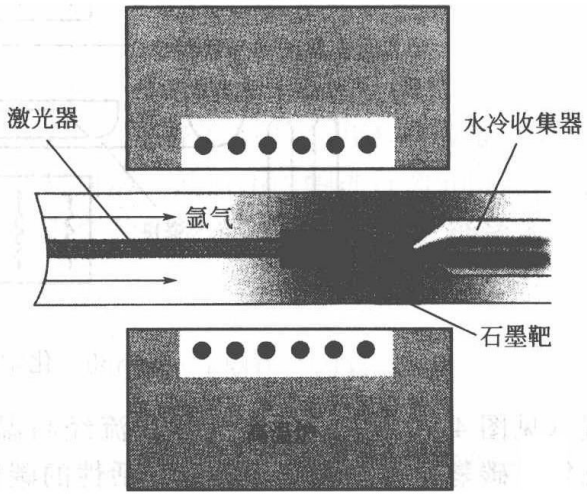


图 4-38　制备碳纳米管的激光蒸发装置示意图

电弧法曾经被广泛地用作合成富勒烯。在不使用催化剂时，所获得的阴极沉积物中除含有少量碳纳米管外，还含有大量的纳米碳颗粒、无定形碳以及富勒烯等杂质，另外由于碳纳米管的合成温度很高，碳纳米管相互之间会合并。影响碳纳米管的直径、产率、纯度以及结构的主要工艺参数包括：电弧电流、催化剂种类及粒度、气压、环境温度以及缓冲气体的种类等。

（2）激光蒸发法

激光蒸发法是利用脉冲的或连续的紫外、可见激光蒸发含有过渡金属催化剂的石墨靶，在低压惰性气体环境中形成碳纳米管，如图 4-38 所示。当惰性气体的温度较低时，蒸发出来的碳原子和金属原子结合成直径约为 2nm 的团簇以及直径达 100nm 的球形颗粒，只有在惰性气体温度较高的情况下，碳原子才可能在过渡金属纳米颗粒的催化作用下形成碳纳米管。一般认为当过渡金属催化剂与碳原子一起被激光蒸发出来时，碳与过渡金属形成均匀的液滴。当这些液滴离开靶时，因温度的下降而聚集成团簇，并且碳在团簇中呈过饱和状态。若此时团簇的尺寸为 1～2nm 时，催化剂的催化作用体现出来，碳从团簇中离析出来而形成碳纳米管。影响激光蒸发法合成碳纳米管的因素主要有激光束的强度、环境温度、惰性气体的种类及流速、脉冲的频率及间隔时间等。

（3）化学气相沉积法

化学气相沉积法曾经被广泛地用于碳纤维的合成以及金刚石薄膜材料的沉积，如今已逐步成为碳纳米管合成的主要方法（装置见图 4-39）。在碳纳米管的合成过程中，碳源主要为碳原子数≤6 的碳氢化合物及 CO、CO_2 等，在较高温度时裂解生成碳原子。碳原子附着在催化剂纳米颗粒上并在过渡金属（如铁、钴、镍等）的催化作用下形成碳纳米管。利用化学气相沉积法合成碳纳米管时，碳源的种类、数量，催化剂的种类及粒度大小，反应温度，气体压强以及基板材料等都会对碳纳米管的结构、纯度、产量产生很大的影响。

根据热源的不同，用于合成碳纳米管的化学气相沉积法主要分为以下几类。

① 无辅助热源的高温催化剂裂解法　这是目前使用最多、最普遍的一种化学气相沉积法。催化剂以薄层的形式放在高温炉中的一个载体上。在碳纳米管的合成过程中，将碳源气体以及载气以一定的流速和流量比通入到高温炉中，碳源气体在催化剂的催化作用下裂解并在催化剂表面上生长出碳纳米管。利用这种高温催化裂解法制备碳纳米管具有工艺简便、成本低、碳纳米管规模易控制、长度大等优点，具有较重要的研究价值。

② 热丝化学气相沉积法　在热丝化学气相沉积（hot filament chemical vapor deposition）

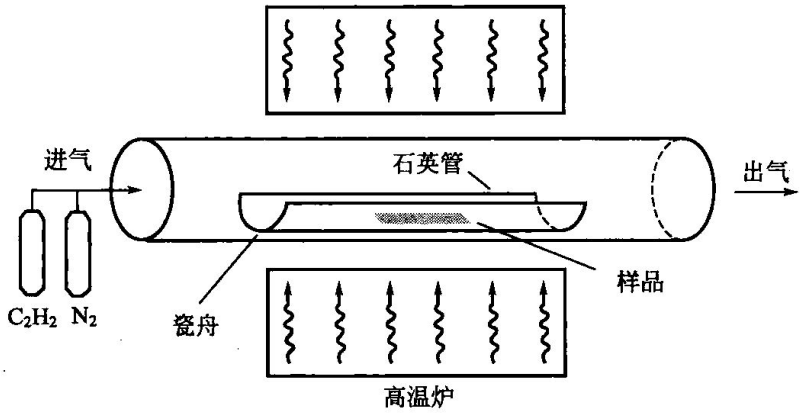


图 4-39 化学气相沉积装置示意图

装置（见图 4-40）中，反应气体在流经高温的钨丝（1800～2200℃）时，其中的氢分解为原子态氢，碳氢化合物裂解为具有高活性的碳原子。碳原子流经基板时，在催化剂的作用下形成碳纳米管。基板置于热丝的下方约 5～10mm 处。基板的温度可用热电偶测量，并用外加热源或水冷使其保持在要求的温度范围（700～1000℃）。为了在基板上得到沉积均匀的碳纳米管，可在热丝的上方设置使气体更加均匀的均流罩。热丝 CVD 方法装置简单，工艺条件容易控制，成本较低。

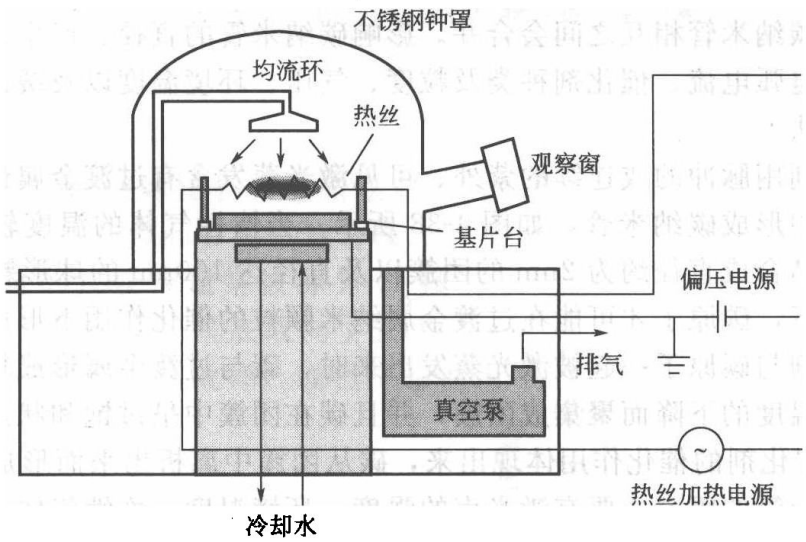


图 4-40 热丝化学气相沉积装置示意图

另外，也有在热丝化学气相沉积装置基础上添加一个等离子体发生器的。在钨丝通入直流电的同时，开启等离子体发生器以产生热量和等离子体，加速碳源的裂解。这种方法称为热丝等离子体增强化学气相沉积法（plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition，简称 PE-HF-CVD）。

4.4.4 取向生长碳纳米管薄膜的制备及场致电子发射特性[28]

4.4.4.1 取向生长碳纳米管薄膜的制备

取向生长碳纳米管薄膜的制备主要由两部分组成，即催化剂膜的制备和碳纳米管薄膜的制备。

（1）催化剂膜的制备

用 Ni 作催化剂。催化剂膜是用直流磁控溅射法沉积在 Al_2O_3 陶瓷衬底上。

膜层质量根据不同的需要，有不同的表征参数，在这里指的是薄膜的厚度、薄膜的颗粒大小、颗粒分布的均匀性以及膜层与衬底之间的附着性能。影响这些参数的主要因素如下。

① 衬底的温度 衬底上残余气体的存在不仅影响膜层的生长而且也影响膜层与衬底之间的附着性能。因为在较高温度下，吸附在衬底上的残余气体将有可能被解吸附。对于物理吸附，大约100℃就可以使之解吸附；而对化学吸附，在300℃以上才有好的解吸附效果。本实验衬底温度为400℃。

② 沉积时间 为了沉积不同的Ni层厚度，采用了不同的溅射时间。

③ 衬底的预处理 为了增加镍膜对Al_2O_3陶瓷衬底的附着力，首先用不同粒度（直径分别为20μm、10μm和5μm）的SiC研磨粉对衬底进行机械研磨；然后用丙酮进行20min超声处理。

④ 对Ni膜进行激光刻线处理 将镀了Ni膜的陶瓷片用激光图形机刻线，每毫米两条线，镍线的宽度和相邻镍线距离分别为375μm和125μm。

（2）碳纳米管薄膜的制备

碳纳米管膜的制备是采用石英钟罩式微波等离子体CVD（MP-CVD）方法，反应气源为甲烷和氢气的混合气体。

因为镍膜的厚度、工作压强、温度、甲烷和氢气的流量、沉积时间都影响碳纳米管的成膜质量，从而影响它的场发射性能。在实验中，保持工作压强（6.7×10^3 Pa）和氢气的流量（100sccm）不变，只考虑其他四种因素的影响。利用正交试验设计方法，如表4-6所示。

研究结果表明，2号样品的场发射性能最佳。

表4-6 不同样品的沉积工艺参数

样品号	甲烷浓度/sccm	生长时间/min	Ni膜厚度/nm	反应温度/℃
1	5	2	200	500～600
2	5	5	70	700～800
3	5	10	150	800～900
4	8	2	200	800～900
5	8	5	150	500～600
6	8	10	70	700～800
7	12	2	150	700～800
8	12	5	200	800～900
9	12	10	70	500～600

4.4.4.2 样品的结构分析

（1）拉曼光谱分析

碳纳米管的拉曼光谱与高度定向的热解石墨（HOPG）的拉曼光谱非常相似，反映二者在结构上的类似性。碳纳米管的一级拉曼谱在1346cm^{-1}和1582cm^{-1}附近有两个强峰，其中1582cm^{-1}是E_{2g}振动模引起的G峰，此峰证实了样品的石墨片结构。相对HOPG的E_{2g}模，模频稍微移动并加宽。因为HOPG是二维层状结构，碳纳米管是卷曲的管状结构，又含有石墨纳米粒子，并且碳纳米管和纳米粒子的尺寸都有一定的分布。此外，碳纳米管在1346cm^{-1}处的强峰，对应HOPG中的D峰，它是布里渊区边界模，对应声子态密度的极大值。在一阶谱中，D峰被认为是非晶碳粒子、卷曲石墨片中的缺陷、管尖端的缺陷以及有限小的管单晶等无序性诱发的。Rao等人通过实验发现，D峰的位置随激发波长而移动，激发波长为514.5～1320nm，峰的位置从1346cm^{-1}减小到1258cm^{-1}[30]。G峰和D峰表明了碳纳米管的晶化和纯度情况，G峰的尖锐显示了样品的石墨化程度很高。而D带和G带的相对强度（I_D/I_G）可以反映出样品的无序程度或缺陷密集度[31]。纯净石墨的G峰在1582cm^{-1}处，管中的缺陷引起G峰的偏移，G带的相对偏移量$\Delta\nu$也可定性地反映管中的缺陷密集度[32]。而CVD方法制备的碳纳米管，管壁上常包覆有催化剂颗粒，催化剂颗粒引起管中缺陷。通过实验表面，无论用什么材料作衬底，用MPCVD方法制备的碳纳米管都是D峰高于G峰，说明此方法制备的CNT缺陷较多。如果G峰右侧有一弱的肩峰，则是定向多壁碳纳米管[33]。

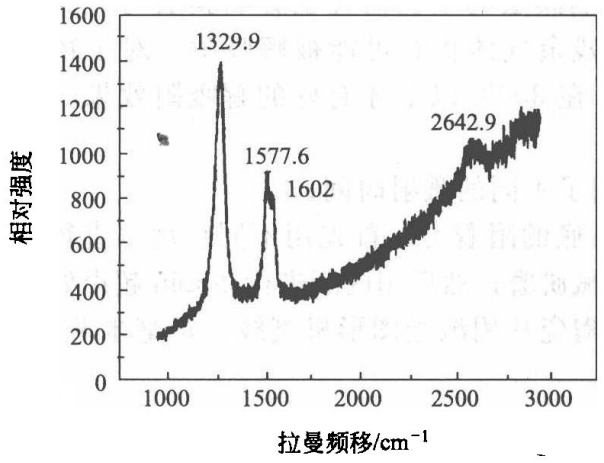


图 4-41 2 号样品的拉曼光谱图

图 4-41 给出了 2 号样品的拉曼光谱。图 4-41 表面，用波长为 632.8nm 激光激发的样品的一级拉曼谱在 1330cm^{-1} 和 1582cm^{-1} 附近处呈强峰。其中，1582cm^{-1} 附近处的强峰是 E_{2g} 振动模引起的 G 峰，此峰证实了样品的石墨片结构；1330cm^{-1} 附近处的强峰是 D 峰，被认为是非晶碳粒子、卷曲石墨片中的缺陷、管尖端的缺陷以及有限小的管单晶等无序性诱发的[34]。D 峰与 G 峰的存在，表明碳纳米管生成。由于单壁碳纳米管特有的径向呼吸振荡模式，在拉曼光谱的 100～400cm^{-1} 范围内会出现特征峰[35]。拉曼光谱是鉴定单壁碳纳米管的最灵敏有效的方法。样品的拉曼谱在径向呼吸模式区间（100～400cm^{-1}）内没有出现任何峰，表明样品是多壁碳纳米管结构。表 4-7 给出了它们的 D 峰与 G 峰的相对强度和它们的 G 峰相对于纯净石墨 G 峰（1582cm^{-1}）的偏移量。对于碳纳米管峰和 G 峰的相对强度（I_D/I_G）可以反映出样品的无序程度或缺陷密集度；而在高取向热解石墨（HOPG）中掺杂氮、硼，会使 HOPG 的 G 峰（1582cm^{-1}）偏移，因此 G 带的相对偏移量 $\Delta\nu$ 也可定性地反映管中缺陷密集度[36]。

表 4-7 碳纳米管的 I_D/I_G 值、G 峰的相对偏移量

实验号	I_D/I_G	$\Delta\nu$/cm^{-1}
2	1.5299	−4

在 2646～2677cm^{-1} 附近的拉曼带通常被称为 D^* 模，它是 D 峰的二阶峰，在 2880～2919cm^{-1} 附近的拉曼带是 D 峰和 G 峰的组合峰。

在 1605cm^{-1} 附近的拉曼带通常被称为 D' 模，它的存在表面碳纳米管膜垂直于基底取向生长[37]。从图 4-41 可以看出，2 号样品有此峰，说明样品垂直于基底取向生长。

（2）XRD 分析

XRD 谱中（002）峰的尖锐程度也能较好地反映出碳纳米管的晶型完整性或缺陷密集度。图 4-42 给出了 2 号样品的 XRD 谱。从图中看出，2 号样品的（002）峰较锐较强，说明样品的晶型较完整。样品在 41.6°和 43.3°附近出现了（100）、（101）晶面的衍射峰，这些峰的存在，表明样品是三维的螺旋管状结构，而不是块状石墨晶体的 ABAB 型层状结构。

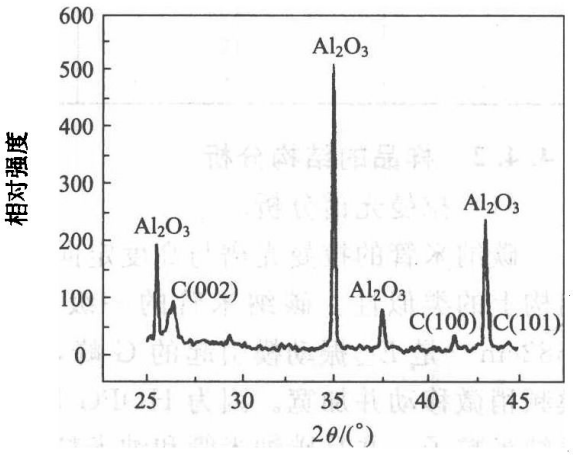


图 4-42 2 号样品的 XRD 谱图

（3）SEM 形貌观察

SEM 是表征碳纳米管膜表面形貌和结构的最直观的手段。从碳纳米管 SEM 照片可以看出：

① 碳纳米管膜是高度取向的有序阵列膜还是杂乱取向的无序膜；

② 碳纳米管是否均匀分布；

③ 根据有序膜的高度，可以算出碳纳米管膜的生长速率；

④ 从高分辨率的 SEM 照片中，可以测出碳纳米管的直径，从而可以判断是多壁碳纳米管还是单壁碳纳米管。

本实验样品的扫描电镜观察证实了 2 号样品碳纳米管垂直于衬底取向生长。图 4-43 给出

了 2 号样品的 SEM 照片。图 4-43（a）是在高放大倍数下的 SEM 照片，显示碳纳米管的直径为 50～80nm；从图 4-43（b）可以看出，此样品的碳纳米管垂直于衬底取向生长，长度约 15μm 且参差不齐；而且在一些碳纳米管的顶部和沿长度方向上可以看到一些镍颗粒的存在，这意味着该取向碳纳米管的生长为顶部生长模式，即催化剂镍颗粒随着 CNT 的生长而迁移。

从 2 号样品的 SEM 照片可看出，定向碳纳米管在整个衬底表面的生长微观上是不均匀的，有的区域碳纳米管生长较快，有的区域生长较慢，造成这种生长速率差异的主要因素有：衬底刻线导致镍线边缘与中心的催化剂颗粒大小不均匀，催化剂颗粒大小不同，催化活性不同，以此为核的生长速率不同；另一方面，反应腔内的气流以及能量和浓度起伏等也是重要原因。

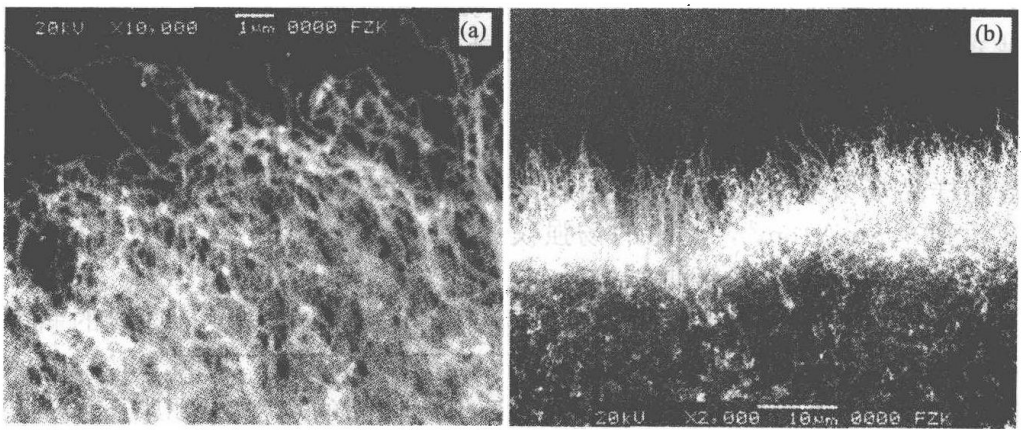


图 4-43　2 号样品的 SEM 照片

这里碳纳米管取向生长的机理有两种可能的解释：①等离子体的作用，衬底处于等离子体环境中，等离子体产生电场，使碳纳米管沿电场方向取向生长；②催化剂的作用，催化剂膜由纳米颗粒组成，且分布均匀；镍颗粒的浓度越大，形成的碳纳米管浓度就越大，管与管之间靠范德华力相互支撑，使它们取向生长。

（4）TEM 分析

图 4-44 给出了 2 号样品的 TEM 图像。

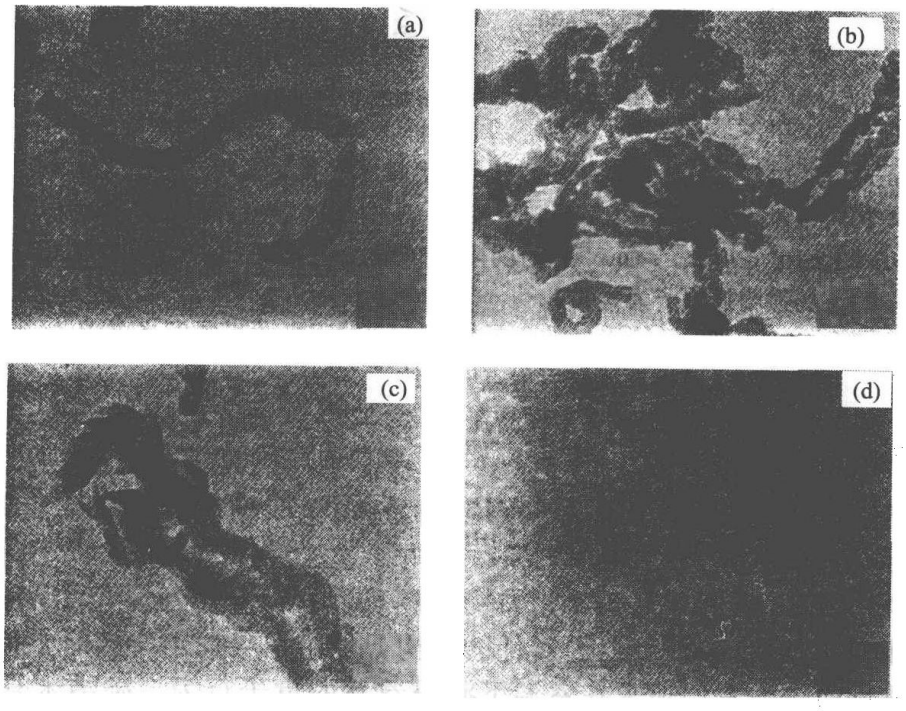


图 4-44　2 号样品的 TEM 照片

（a）×10000；（b）×10000；（c）×13000；（d）×390000

从图中可以看出，管半径约为80nm；管一端开口，一端封口；在管的顶端和中部，包覆催化剂颗粒，说明碳纳米管是顶部生长模式，即碳纳米管在生长过程中，催化剂颗粒随着碳纳米管的生长而被顶着迁移。高分辨率的TEM图像［见图4-44（d)］表明，此碳纳米管为多壁结构。

关于弯曲碳纳米管的生长机制，Amelinckx等用活性位和管壁石墨层的生长速率来解释。他们认为，催化剂活性位组成一个环形，如果环形活性位上每点长出石墨层的速率相等，生成的碳纳米管就为直碳纳米管；如果活性位在碳纳米管生长过程中绕着环形作周期性变化，生成的碳纳米管就为弯曲碳纳米管。而催化剂活性位的复杂变化有可能是由反应腔内温度不均匀造成的。在CVD反应腔内不可避免地有温度波动，如反应腔壁与衬底表面之间较大的温度梯度引起的波动；冷气体不断地流入引起的波动；等离子体和化学反应产生的热量引起的波动等。

4.4.4.3 取向生长碳纳米管薄膜的场发射特性

对所制备的样品场发射测试结果表明，2号样品场发射性能最好。开启场强1.2V/μm，最大电流密度达到6.8mA/cm^2，此时的场强仅为4.7V/μm。图4-45为2号样品的场发射I-U特性曲线，其中插图为相应的F-N曲线。

可以看出，F-N曲线是一条直线，说明此发射为场致电子发射。直线的斜率为4105，根据Fowler-Nordheim理论，F-N曲线的斜率为$-B\varphi^{3/2}d/\beta$，其中$B=6.83\times10^9\,\mathrm{eV}^{-3/2}\cdot\mathrm{m}^{-1}$，$d$为阴阳极间距，$\varphi$取石墨的功函数4.7，可以算出此样品的场强增强因子为8477。

图4-46为碳纳米管膜2号样品在电压为2200V（场强为4.4V/μm)、发射电流为800μA（电流密度为4.1mA/cm^2）时，测得的发射电流随时间变化的电流-时间曲线。从图中可以看出，样品场发射的电流是相对稳定的，在此期间，电流波动仅为1.5%。

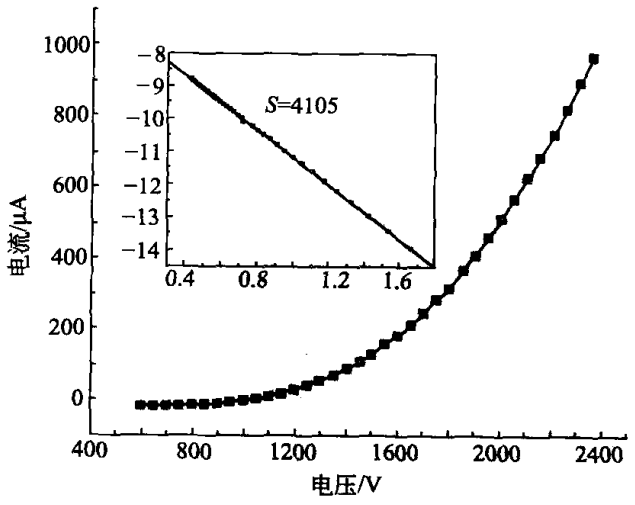


图4-45 碳纳米管膜的场发射I-U特性曲线

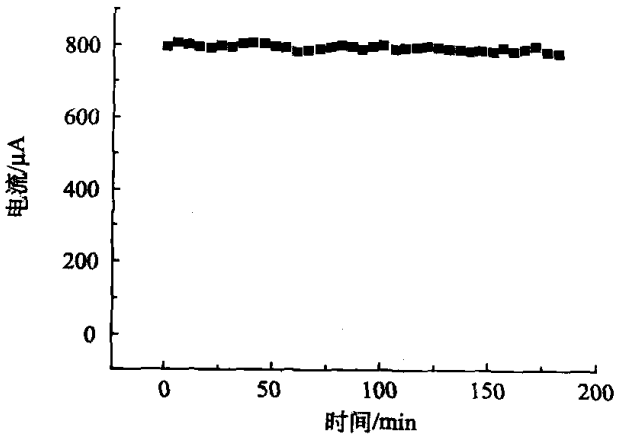
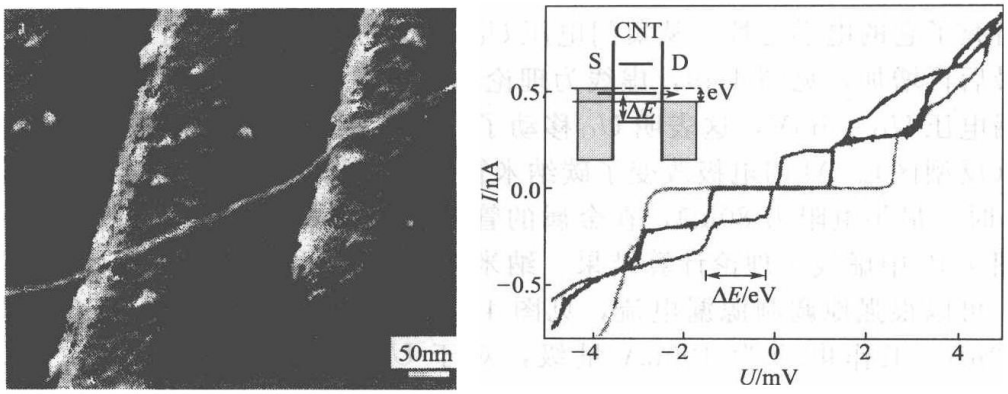


图4-46 碳纳米管膜场发射稳定性测试

4.4.5 单壁碳纳米管三极管[4]

单壁碳纳米管是典型的一维导体，可以用它构造单电子器件，已有很多学者研究了纳电子器件最突出的特点是在进行信号加工时，是一个电子或少数个电子，即在器件和导线中流动的电流呈现不连续特性。由于信号电子少，它受周围环境（分布电感、电容和杂质等）影响大，受温度影响大。因此目前相似于微电子器件的结构，测量信号加工特性时，都是在很低的温度（77K以下）下进行的。学者们追求在室温下测得器件的量子行为。碳纳米管应用最有作为的领域是纳电子器件，它可作为器件的功能材料，也可以作为导电的纳米线，Dekker等[38]在硅基底上的电极间放置碳纳米管制成了横向碳纳米管三极管，见图4-47。随门电压的改变，源

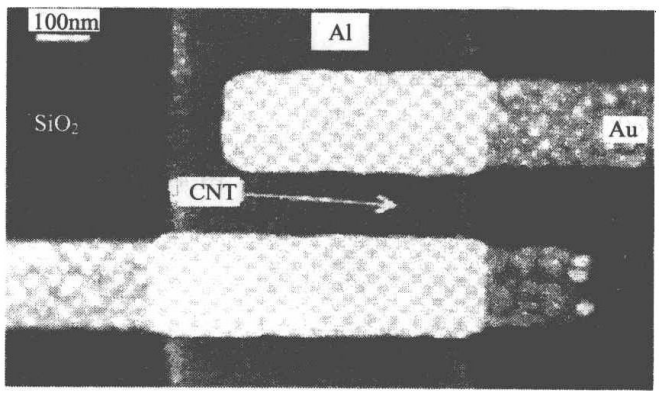
与漏之间的电流被控制，呈现出碳纳米管中电流传输的量子特性。这个特性与单电子管的单电子输运特性相似，这是值得注意的纳米管中控制电子输运特性，随着碳纳米管的结构和导电特性不同，这个可控电流也将不同。由于碳纳米管是躺在硅基底上，电学分布参量影响大，因此测量是在 4K 下进行的，此后的很多实验是在更低的温度下进行的。



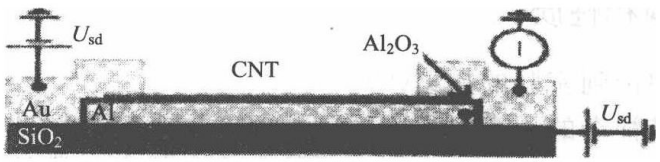
(a) AFM像　　(b) *I-U*特性

图 4-47　碳纳米管三极管

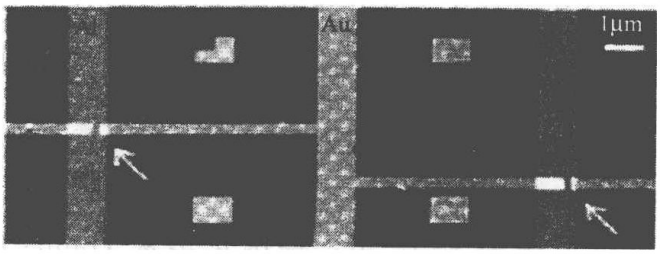
这里介绍 A. Bachtold 等[39]关于碳纳米管三极管的研究工作。碳纳米管三极管的结构如图 4-48（a）所示，这是单根碳纳米管三极管结构的原子力显微镜（AFM）高度像。图 4-48（b）是器件的截面，半导体结构的碳纳米管与两个金电极接触。具有几个纳米厚的 AuAl 线作为门电极。图 4-48（c）是两个纳米管三极管恒高模式的 AFM 像，两个纳米管间用 Au 连接，箭头



(a)



(b)



(c)

图 4-48（a）CNT-FE 的 TAFM 像；（b）结构侧面图；
（c）用 Au 连接的两个 FET 的 AFM 像

指出了三极管的位置。图中还可以看到4个加工坐标调整标记。这个纳米管电路通过三步加工实现：第一，在有氧化层的Si片上用电子束光刻制造Al电极图形，绝缘层是Si片暴露在空气中自然氧化形成的，厚约为几个纳米量级；第二，激光烧蚀法制造的单壁碳纳米管，经分散，用AFM选择直径约1nm的置于Al门电极线上，相对于统调标记，定下它的位置坐标；最后，用电子束光刻制造金属电极，是用Au直接蒸发沉积在纳米管上。对于上述碳纳米管三极管结构，研究了它的电学特性。从负门电压U_G开始改变，电流I随之减小，然后变小到检不到电流，最后再增加，见图4-49，虚线为理论曲线。在10^{-4}Torr的真空中进行电学特性测量，其中源漏电压$U_D=5mV$，这表明U_G移动了费米能级从价带（累积区）到带隙（耗尽），最后到导带（反型区）。Al门电极改变了碳纳米管的电学特性。实验证明电接触是很好的，在$U_G=-3.5V$时，最小电阻为80kΩ，在金属的管上测量I（U_G）表明，随门电压改变只有很小的变化，图4-49中虚线是理论计算结果。纳米管三极管属于p型场效应晶体管类型。当门电压为负时，可以很强地调制源漏电流，见图4-50[39]。由图4-49和图4-50可得到该三极管的跨导为0.3μS，工作电流为100nA量级，对于$U_D=-1.3V$、$U_G=-1.3V$时，电阻为26MΩ。

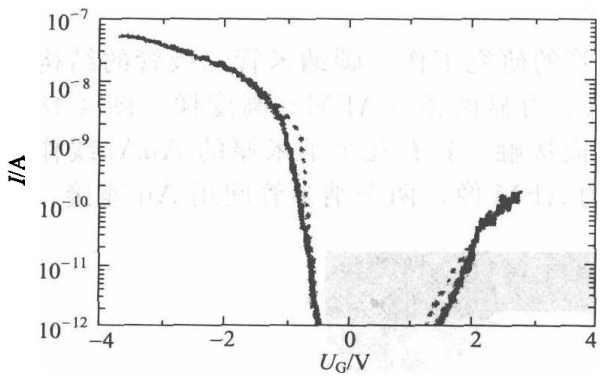


图4-49 CNT-FET的室温I-U_G特性
（虚线为理论曲线）

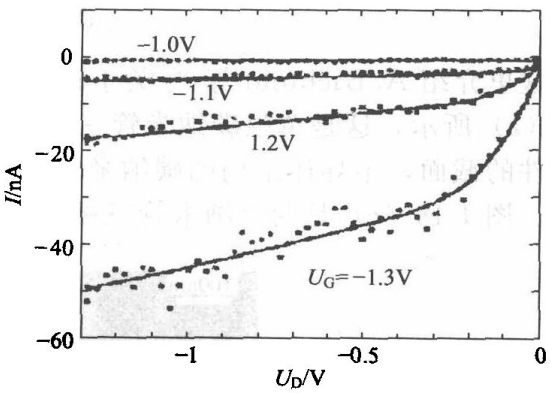


图4-50 CNT-FET室温对于不同U_G的I-U_G特性

4.5 石墨烯薄膜材料

4.5.1 石墨烯的结构和性质

（1）关于石墨烯从理论到实验的探索[40]

碳是元素周期表中最神奇的元素，是DNA和地球上所有生命的基础元素。它可以多种不同的形式存在：三维石墨、亚稳态的金刚石、零维的富勒烯和一维的碳纳米管。石墨烯是由单层碳原子构成的二维蜂窝状结构，是构成其他维数形式碳材料的基本单元（见图4-51）。石墨烯的理论研究可追溯到20世纪40年代。1947年P. R. Wallace首次计算了石墨烯的电子结构，并且发现其具有奇特的线性色散关系。自此，石墨烯作为理论模型被广泛用于描述碳材料的物理性能。1956年，J. W. McClure导出了石墨烯的波函数方程，1984年，Semenoff、DiVincenzo、Mele等讨论了其与狄拉克方程的相似性。

石墨烯的实验研究可以追溯到1962年，德国化学家Hanns Peter Boehm将氧化石墨剥离、还原，然后在透射电子显微镜下观察到原子厚度的石墨碎片，从20世纪70年代起，材料科学家开始在镍单晶以及碳化硅等表面生长石墨烯和超薄石墨薄膜，1994年，Boehm等在国际理论和应用化学联合会的报告中正式给出了石墨烯的定义。自此石墨烯

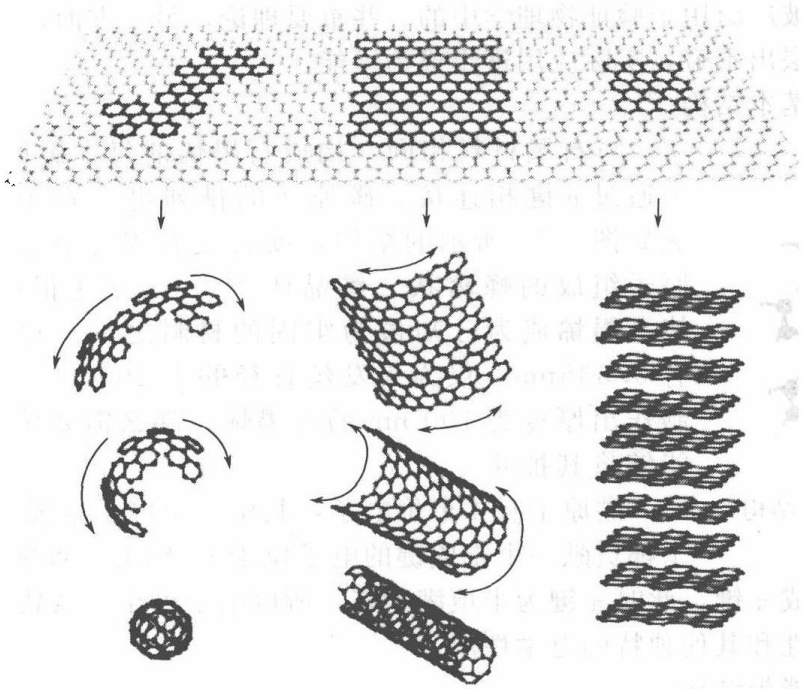


图 4-51　石墨烯及其构建的零维富勒烯、一维碳纳米管和三维石墨[41]

才作为专门术语出现在文献中。20 世纪 90 年代。一些科学家开始探索如何从石墨来分离石墨烯。1999 年，当时任职于华盛顿大学的 Ruoff 和 Lu 利用将石墨表面与硅基体摩擦的方法制备出了多层石墨薄片。

正如诺贝尔物理学奖评选委员会在“Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010（2010 年度诺贝尔物理学奖的科学背景）”一文中所指出的，“石墨烯研究的难点不是制备出石墨烯结构，而是分离出足够大的、单个的石墨烯，以确认、表征以及验证石墨烯独特的二维特性。这正是安德烈·盖姆和康斯坦汀·诺沃肖洛夫的成功之处”。2004 年 10 月 22 日，安德烈·盖姆和康斯坦汀·诺沃肖洛夫在《Science》上发表论文报道了石墨烯的制备、确认和表征，他们使用一种简单有效的机械剥离方法，从石墨晶体中分离出高质量的单层和少层石墨烯（见图 4-52），并将之成功转移到硅基底上，提出了如何利用光学显微镜在多层石墨中寻找和定位石墨烯。此外，他们还系统研究了其电学性能，发现这些石墨烯具有双极性电场效应、很高的载流子浓度和迁移率，而且其载流子可在电子和空穴之间连续调控，并具有亚微米尺度的弹道输运特性。同年 12 月，美国佐治亚理工学院的 Walt de Heer 通过在高真空下去除 SiC 表面的硅制备出了超薄石墨膜。

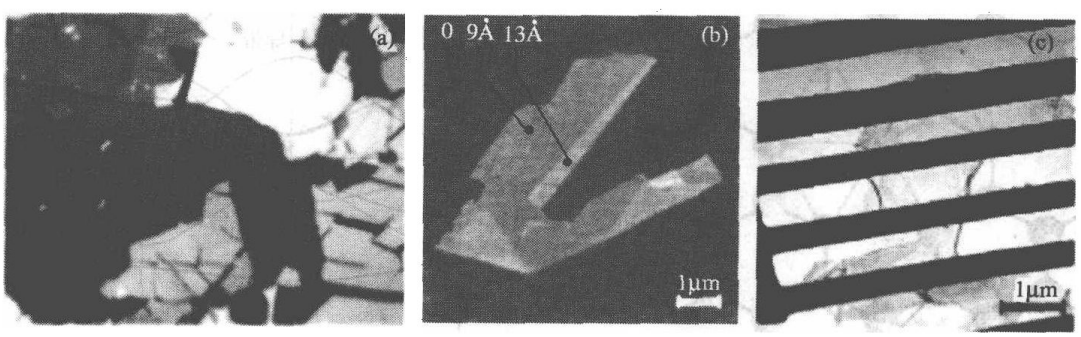


图 4-52　(a) 不同厚度的石墨在光学显微镜下呈现出不同的颜色；(b) 石墨烯的原子力显微镜照片（图中数字给出了不同位置的高度）；(c) 石墨烯的透射电子显微镜照片

安德烈·盖姆和康斯坦汀·诺沃肖洛夫的研究工作带来了全世界范围内的石墨烯研究热潮，自 2005 年以来，有关石墨烯的研究发展呈现出爆炸式增长，一方面，石墨烯独特的电子

结构和载流子特性被广泛用于验证物理学中的一些重要理论，另一方面，石墨烯的制备技术快速发展，新奇物性层出不穷，实际应用逐步成为可能。

（2）石墨烯的基本结构[42]

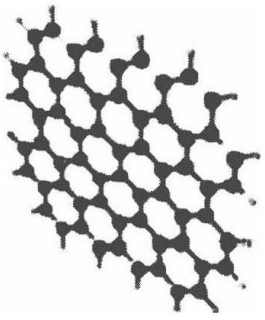


图 4-53 石墨烯的结构

与石墨材料相同，构成石墨烯的每个碳原子与其他 3 个碳原子通过 σ 键相连接。碳原子的排列也与石墨单原子层一样，形成如图 4-53 所示的结构，换言之石墨烯就是由单层六角元胞碳原子组成的蜂窝状二维晶体[43,44]，这些很强的 C—C 键（sp^2）使石墨烯成为已知最为牢固的材料之一：单层石墨烯的厚度只有 0.335nm，仅为头发丝直径的 1/200000，理论上，如果能够制作出厚度为 100 nm 的石墨烯，那么需要施加约 200kN 的力才能够将其扯断。

碳原子有 4 个价电子，其中 3 个电子生成 sp^2 键，即每个碳原子都贡献一个未成键的电子位于 p_z 轨道，近邻原子的 p_z 轨道与平面呈垂直方向可形成 π 键，此时 π 键为半填满状态，所以电子可在二维晶体内自由移动，赋予石墨烯良好的导电性和其他独特的电学性质。

（3）石墨烯的能带结构[45]

石墨烯是单原子层面的石墨，由单层六角形的元胞碳原子紧密堆栈而成的二维（2D）蜂窝状晶体。广义的“石墨烯”包括单层、双层和几层（3～9）三种不同类型的石墨烯 2D 晶体。石墨烯的电子结构与其原子层数密切相关，三维石墨的最小层数是 10 层，只有单层和双层石墨烯才具有相似的、简单的电子能谱，它们均为零带隙半导体，并具有电子和空穴。3 层以上的石墨烯变成复杂的电子能带谱，出现多个电荷载流子，导带和价带开始出现明显的重叠。

石墨烯的蜂窝状晶格图如图 4-54 所示，包括两层互相透入的三角形晶格，每个子晶格（AAA）的格点都位于其他子晶格（BBB）确定的三角形中央。将每一个晶格单元中的两个原子设定为 A 和 B，AB 和 BA 夹角是恒定的 120°。每个格点上的 C 原子都具有一种 s 和三种 p 轨道。在石墨烯中，强大的共价键束缚着一种 s 轨道和同一平面内的两种 p 轨道，没有导电性。只有剩下的一种奇数的 p 轨道方向与碳分子平面垂直，在平面的上方或下方倒置出现，并混杂形成 π（价带）和 π′（导带），如图 4-55 所示。

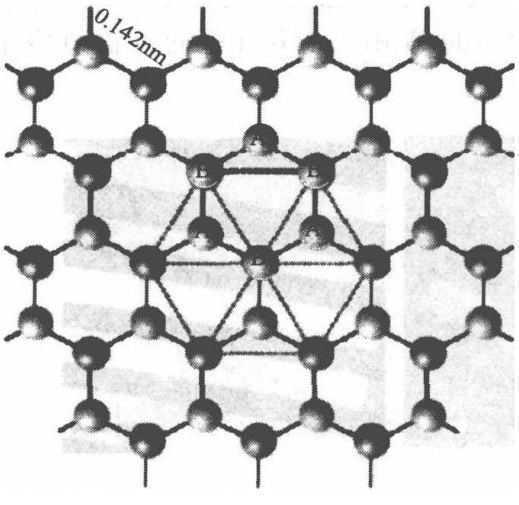


图 4-54 石墨烯的蜂窝状晶格图

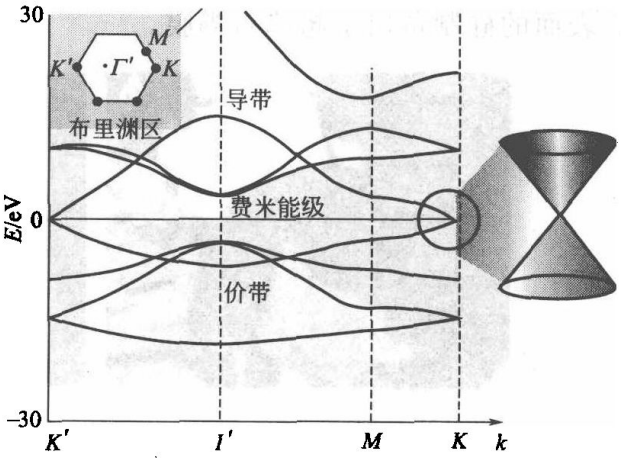


图 4-55 石墨烯电子能带结构图

在布拉赫（Bloch）能带图中，描述了石墨烯电子能带结构，而在晶体布里渊区（见图 4-

55的插图）中，其电子轨道能量与电荷载流子的动量有关。由于倒置对称，价带π和导带π′分别与σ和σ′能带（与价带和导带对称）形成去耦关系。费米能级E_F位于满带和空带两种态中间，在天然的石墨烯晶片中，该费米能级位于价带π和导带π′相汇点（零带隙以上），相关能带形成了圆锥形的能谷，即布里渊区中两个高度对称点，标记为K和K′。

（4）石墨烯独特的电子性质[45]

石墨烯具有如下电子性质：①石墨烯电子通过六角形蜂窝状晶格的传输后，有效质量消耗为零；②电子被限制在单原子层厚内传输，近似视为高k介质、超导体和铁磁体等；③在原子级粗糙的吸收层衬底上，覆盖的石墨烯电子在亚微米距离内传输不发生散射；④石墨烯电子的有效质量为零，没有散射，石墨烯坚固，可室温工作。在凝聚态物理学中，通常采用薛定谔方程描述材料中的电子（或称电荷载流子）性质，对于石墨烯，必须采用狄拉克方程描述。在布里渊区中，将电荷载流子近似为光狄拉克费米子，其有效质量为零。根据准相对论量子机理，电荷载流子具有不变的速度（10^6 m/s）。石墨烯属于零带隙的半导体，或称半金属，呈金属性。在低温下，具有高阻的所有金属系统不可避免地出现局部的、大的量子干扰磁阻，最终转为半绝缘，而石墨烯，即使在低达液氦温度，仍没有出现明显的低磁场（$B<1$T）磁阻。

石墨烯中的电荷载流子有效质量非常小，对电子器件具有非常诱人的电子性质。如：迁移率很高。是Si的2倍，GaAs的4倍。在SiO_2上面的石墨烯，迁移率高达到1.5×10^4 cm^2/(V·s)；外延石墨烯的迁移率达到2.7×10^4 cm^2/(V·s)，悬浮的石墨烯的迁移率，则可达到2.0×10^5 cm^2/(V·s)以上；电流输运能力高达1×10^8 A/cm^{2}以上，热导率约5000W/(m·K)。此外，还具有透明性高和力学性能稳定等特点。

4.5.2 石墨烯薄膜的制备与表征方法[45]

（1）石墨烯的制备方法

在制备出高质量的石墨烯圆片之前，石墨烯仍是世界上最贵重的材料。但是，人们预期批量生产的晶圆片石墨烯薄膜及其相关的平面型器件工艺，将为采用传统CMOS制造工艺、制作更高集成度的电路展示光明的前景，这是碳纳米管技术所无法比拟的。

石墨烯是一种从石墨材料中剥离出来的，或者淀积（外延）的单层碳原子薄膜。当前，制备石墨烯的方法主要有三种：采用石墨单晶进行机械剥落（或解理）；在SiC衬底上外延生长；在金属衬底上化学气相淀积（CVD），并转换到别的衬底上。

① 机械剥离法　在高质量石墨烯圆片出现前，大多数人采用剥落技术获得石墨烯样品。通常采用：a. 微机械解理体单晶石墨，其主要方法是采用有黏附性的胶带反复解理自然的石墨单晶，并将其放置在Si或SiO_2衬底上抛光，直至最后获得单层或几层的石墨片，人们经常称这种方法为“机械剥落”；b. 超声波解理体石墨，首先辟开并插入部分石墨，借助超声技术、化学松弛解理石墨，可以更有效地获得较大面积的石墨烯。经过改进的石墨剥落技术，已能够获得约100μm尺寸的石墨烯。

② SiC表面石墨化方法　C. Berger等人为了在大面积衬底上外延生长石墨烯，采用已经实现了商业化、直径为100mm的SiC衬底片，通过热解吸收Si工艺，从SiC衬底获得外延石墨烯材料。近年来，在实现高质量石墨烯圆片研究方面，尤其是采用较大直径的半绝缘衬底SiC的外延片方面，已获得很大的进展。2010年2月初，美国宾州州立大学电子光学中心（EOC）研究人员采用Si升华工艺，在高真空中加热SiC，一直到Si离开表面，并在表面上留下一层碳，形成1～2层石墨烯，制备出100mm石墨烯晶片。迄今，这种石墨烯制作的晶体管性能仍比不上石墨剥落的石墨烯制作的晶体管。

③ 化学气相沉积（CVD）　当前，采用化学气相沉积方法也是一种获得大面积石墨烯薄膜

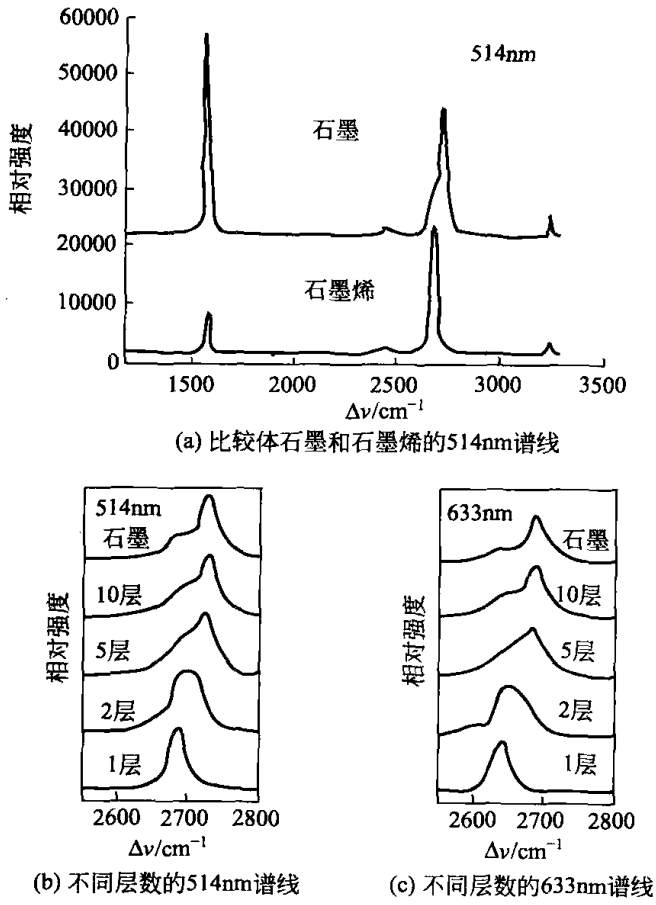


图 4-56 石墨烯拉曼频谱

的有效途径，如在镍、钌等金属衬底上制备石墨烯，其机理是已分解的碳原子扩散进入金属衬底，冷却后将碳原子挤出金属，在表面形成石墨烯。另一种方法是在金属铱或铜的表面上，直接生成石墨烯。此外，还有将CVD石墨烯膜转移到相关衬底上的方法，即在多晶镍膜上连续生长多层石墨烯，并以镍膜为牺牲层，腐蚀掉镍膜后将多层石墨烯转移到塑料或Si晶片上，获得的石墨烯的迁移率达4000cm²/（V·s），与采用解理体石墨获得的石墨烯迁移率相差无几。

（2）石墨烯的表征

石墨烯的形貌可以通过SEM和AFM标识。通过AFM的高度分析可以测量石墨烯的厚度，确认单层或多层石墨烯结构。此外，石墨烯表征方法还有低能电子衍射（LEED）、俄歇电子谱（AES）等。

拉曼频谱是用于碳基材料最重要的表征技术之一。碳基材料包括三维金刚石和石墨、二维石墨烯、一维碳纳米管、零维富勒烯。石墨具有3个最强的拉曼峰值约1580cm^{-1}（G带）、约1350cm^{-1}（D带）和约2700cm^{-1}（2D带）。采用拉曼频谱，在室温下用514nm和633nm的受激光波长表征单层、多层石墨烯和石墨，见图4-56，其中$\Delta\nu$为拉曼频移。

4.5.3 氧化石墨还原法制备石墨烯薄膜[46]

（1）样品制备

采用改进的Hummers法制备氧化石墨，将1g石墨、23mL 98%浓硫酸置于100mL烧杯中混合均匀并置于冰浴中，搅拌30min，使其充分混合，称取4g $KMnO_4$加入烧杯中继续搅拌1h后，移入40℃的温水浴中继续搅拌30min；向烧杯中加入蒸馏水，控制温度在100℃以下，将反应液稀释至80～100mL后加适量5% H_2O_2，趁热过滤，用5% HCl和蒸馏水充分洗涤至接近中性，过滤，60℃烘干，得到氧化石墨。在烧杯中配制pH为11的NaOH溶液，将氧化石墨研碎，加入烧杯中配制的0.3g/L氧化石墨悬浮液100mL，置于超声波清洗器中，在200W功率下超声30min，离心处理除去其中少量杂质，得到均匀稳定的氧化石墨烯胶状悬浮液；向离心后的氧化石墨烯胶状悬浮液中加入0.5mL水合肼，90℃恒温反应10h，得到稳定的石墨烯胶状悬浮液，采用微孔滤膜（材料：混合纤维膜，规格：D100mm，孔径：0.22μm）过滤氧化石墨烯及石墨烯悬浮液，通过加入悬浮液的量控制薄膜厚度，过滤后将薄膜连同滤膜一起置于烘箱中于60℃烘干，然后将薄膜从滤膜揭下，得到氧化石墨烯和石墨烯薄膜样品。

（2）石墨烯薄膜制备过程中产物的粒度变化

图4-57为氧化石墨烯和石墨烯胶状悬浮液的激光粒度分布曲线。由图4-57（a）可以看出，氧化石墨烯在水中的粒径分布呈拖尾峰形，且主峰不对称分布范围较宽，平均粒径为22.38μm；氧化石墨烯的中值粒径$D(50)$为20.06μm，这意味着50%的氧化石墨烯粒径小于20.06μm。图4-57（b）中，石墨烯在水中的粒径呈单峰分布，粒度范围较窄、对称性较好且

平均粒径较氧化石墨烯有突出的变化，平均粒径为 0.31μm；石墨烯的中值粒径 $D(50)$ 为 0.26μm，即 50%的石墨烯粒径小于 0.26μm。由此，可以说明在还原过程中氧化石墨烯结构层的化学键产生断裂，使还原后石墨烯的粒径减小。

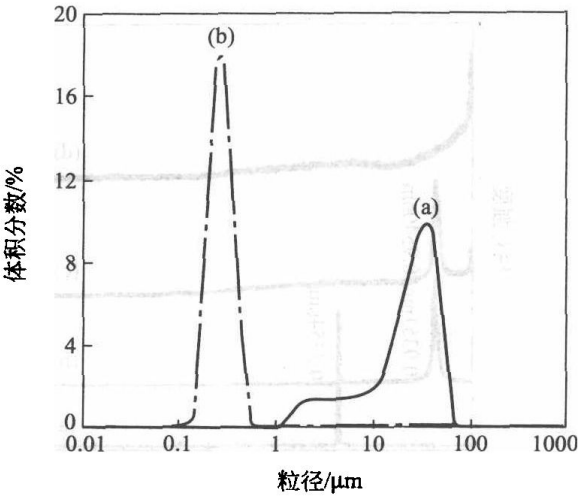


图 4-57　氧化石墨烯（a）和石墨烯（b）胶状悬浮液的激光粒度分析

图 4-58 为氧化石墨烯和石墨烯胶状悬浮液的 DFM（SPM 动态力模式）图，所选观察区域为：10μm×10μm。由图 4-58（a）可以看出，氧化石墨烯的粒径分布较宽，单层厚度在 1.3nm 左右；图 4-58（b）中，石墨烯粒径明显减小，粒径分布范围较窄，大部分的直径在 0.5μm 左右，也偶尔观察到 1μm 以上的大片；同时，单层的厚度减小，在 1nm 左右。二者变化趋势与激光粒度分析结果相吻合。这表明氧化石墨烯在还原剂作用下，导致结构层内化学键断裂，粒径减小；同时，结构层表面官能团被还原，导致厚度减小。上述 DFM 分析测试的结果与激光粒度测得的粒径相比，相对偏小。这主要是由于激光粒度分析测得样品默认为球状，此处存在一定程度的偏差。DFM 测试结果给出了更为直观的数据。

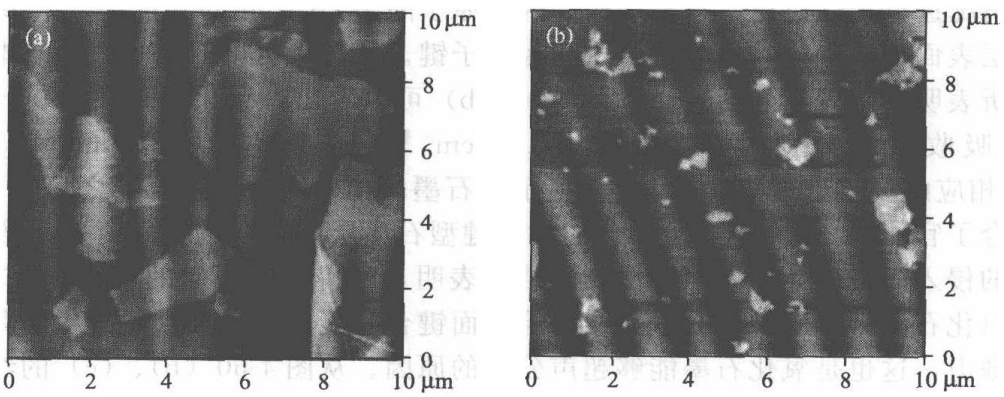


图 4-58　氧化石墨烯（a）和石墨烯（b）的 DFM 图

（3）石墨烯薄膜制备过程中产物的结构变化

图 4-59 为石墨、氧化石墨、氧化石墨烯薄膜和石墨烯薄膜的 XRD 图。石墨具有典型的层状结构，结构层是单层的石墨，即理想状态下的石墨烯。由图 4-59（a）可以看出，d 值为 0.3354nm 的衍射峰为石墨的 $d(002)$ 特征衍射峰，峰形尖锐，表明石墨结晶度高。图 4-59（b）中，氧化石墨在 0.9351nm 位置出线衍射峰，峰形宽化，且原有的石墨特征衍射峰消失，表明在氧化剂的作用下石墨被完全氧化。氧化使石墨层间键合大量含氧官能团，这些基团的存在使晶体的结构单元层发生一定程度的褶皱弯曲以及水分子的插入导致氧化石墨结构沿 c 轴方向增大[47]。由图 4-59（c）可以看出，氧化石墨烯薄膜的衍射峰向低角度偏移、宽化，其结构单元层厚度增大到 0.9540nm。图 4-59（d）中，石墨烯薄膜的衍射峰消失。出现上述现象的原因是在氧化石墨烯和石墨烯悬浮液过滤成膜过程中，氧化石墨烯由于片径大，结构层基面上具有羟基、羧基等亲水官能团，在氢键的作用下，易沿基面形成凝聚体，从而有序堆积，故氧化石墨烯薄膜在 XRD 上有衍射峰出现；而石墨烯虽然粒度分布窄，但粒径过小，且基面上残存的羟基易与边缘含氧基团结合，形成絮凝体，从而形成无序堆积的石墨烯薄膜，在 XRD 中无衍射峰。

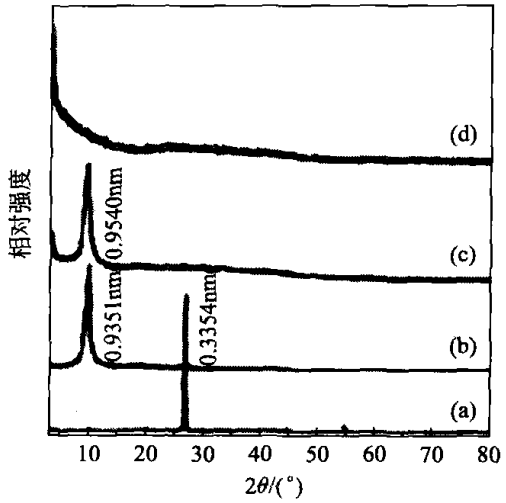


图 4-59 石墨（a）、氧化石墨（b）、氧化石墨烯薄膜（c）和石墨烯薄膜（d）的 XRD 图谱

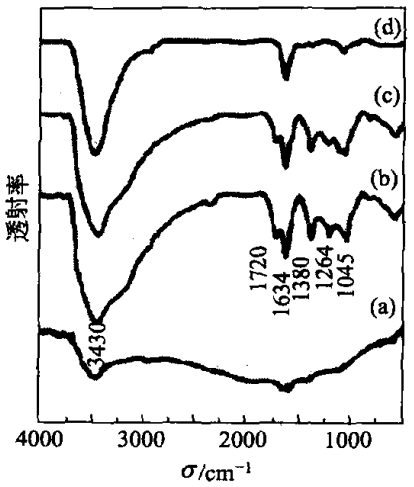


图 4-60 石墨（a）、氧化石墨（b）、氧化石墨烯薄膜（c）和石墨烯薄膜（d）的 FTIR 图谱

（4）石墨烯制备过程中产物的分子光谱特征

① 样品的 FTIR 光谱 图 4-60 为石墨、氧化石墨、氧化石墨烯薄膜和石墨烯薄膜的 FTIR 光谱图，吸收峰频率列在表 4-8 中。通过 FTIR 光谱分析，可以对石墨在氧化还原过程中化学键的变化情况进行定性讨论。石墨结构层内碳原子间为 sp^2 杂化的共价键，未参与杂化的 p_z 电子在结构层表面形成大的共轭 π 键，层间为分子键。从图中可以看出，石墨基本无红外吸收峰，理论分析表明石墨无红外活性。从图 4-60（b）可以看出，氧化石墨在 4000～400cm^{-1} 范围内主要的吸收谱带分别为 3430cm^{-1}、1720cm^{-1}、1634cm^{-1}、1380cm^{-1}、1264cm^{-1} 和 1045cm^{-1}。相应的吸收谱带归属如表 4-8 所示。石墨氧化后结构层碳原子之间的 sp^2 键受到破坏，由于键合了官能团，形成了 sp^3 杂化的共价键型石墨层间化合物；同时石墨的共轭 π 键因含氧官能团的侵入而被破坏。四探针法测试结果表明，所得氧化石墨的电阻率 $\rho>10^4\Omega\cdot cm$，为绝缘体。氧化石墨结构层中水分子和结构层表面键合官能团的存在，使其层间距增加，削弱了层间分子键力，这也是氧化石墨能够超声分散的原因。从图 4-60（b）、（c）的红外光谱和表 4-8 对比可以看出，氧化石墨和氧化石墨烯薄膜的吸收谱带基本一致。石墨烯薄膜的 FTIR 图谱［见图 4-60（d）］与氧化石墨烯薄膜［见图 4-60（c）］相比，吸收峰明显减弱或消失，同时谱图中还残存有环氧和羟基等吸收谱带，表面氧化石墨结构层表面官能团在还原剂作用下大部分被还原，共轭 π 键恢复，结构层碳原子恢复 sp^2 杂化；同时，得到的石墨烯薄膜不能够重新分散，可能是产物结构层表面官能团减少，共轭 π 键恢复造成的。

表 4-8 石墨、氧化石墨、氧化石墨烯薄膜和石墨烯薄膜的 FTIR 光谱数据

项 目	σ/cm^{-1}			
	石墨	氧化石墨	氧化石墨烯薄膜	石墨烯薄膜
水分子伸缩振动	3430	3430	3430	3430
羧基伸缩振动		1720	1720	
水分子变形振动	1634	1634	1634	1634
O—H 键变形振动		1380	1380	—
C—OH 键伸缩振动		1264	1264	—
C—O 键伸缩振动		1045	1045	1045

② 样品的拉曼光谱 图 4-61 为石墨、氧化石墨、氧化石墨烯薄膜和石墨烯薄膜拉曼光谱经平滑处理，采用 Lorentizian 曲线拟合分峰并积分得到的拟合曲线。由图得到 D 峰中心位置，G 峰中心位置，D 峰积分强度 I_D，G 峰积分强度 I_G，积分强度比 I_D/I_G 和平均晶粒尺寸 L_a

[$L_a=44/(I_D/I_G)$] 等参数，各项参数及计算结果如表4-9所示。

从图4-61（a）可知1351cm^{-1}处为石墨D峰，是由碳环中sp^{2}原子呼吸振动的模式产生的。1588cm^{-1}处的G峰由碳环和长链中的所有sp^{2}原子对的拉伸运动产生。G峰和D峰都是由sp^{2}化学键振动引起。D峰与石墨的晶粒尺寸和杂质缺陷有关。纯净的石墨单晶是完全有序的，拉曼光谱只有一个尖锐的G峰。晶体尺寸减小时，长程有序被破坏，无序度增加，会出现D峰，并且随着尺寸减小强度增强；同时缺陷的存在也会导致一个很强的D峰。D峰与G峰的积分强度比I_D/I_G可以作sp^{2}键碳材料晶体结构的有序度和晶粒尺寸的检测标准。I_D/I_G积分比值越大，则样品的缺陷越多，石墨化程度越低。D峰增强服从$I_D/I_G \propto 1/L_a$。2722cm^{-1}处为石墨的2D峰，对应于无序拉曼模的和频，在完整的石墨晶体和缺陷存在的情况下有拉曼活性，故具有较强的拉曼信号。当样品石墨化程度很低时，2D峰通常很弱、很宽，此处未考虑二阶拉曼峰。

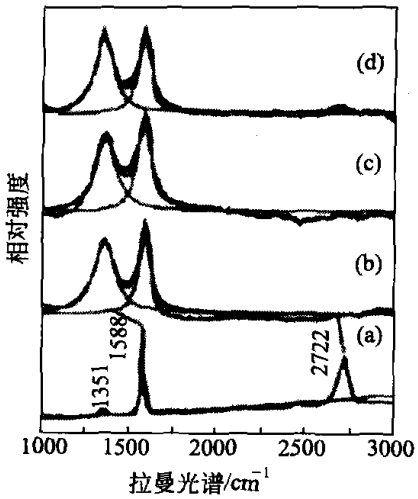


图4-61 石墨（a）、氧化石墨（b）、氧化石墨烯薄膜（c）和石墨烯薄膜（d）的拉曼图谱拟合曲线

表4-9 石墨、氧化石墨、氧化石墨烯薄膜和石墨烯薄膜的拉曼光谱数据

样品	D峰		G峰		I_D/I_G	L_a/nm
	拉曼光谱/cm^{-1}	FWHM/cm^{-1}	拉曼光谱/cm^{-1}	FWHM/cm^{-1}		
石墨	1351	41.4	1582	19.8	0.54	81.48
氧化石墨	1356	92.9	1585	66.6	1.22	36.07
氧化石墨烯薄膜	1365	137.2	1585	93.5	1.19	36.97
石墨烯薄膜	1364	126.6	1586	79.4	1.49	29.53

从图4-61（b）中可以看出，石墨氧化后D峰增强，G峰向高波数移动；同时D峰和G峰谱带明显宽化，彼此重叠，由图计算出积分强度比I_D/I_G为1.22。氧化石墨的平均晶粒尺寸L_a为36.07nm，说明在氧化剂作用下，石墨结构层内的碳碳键被破坏，致使得到的氧化石墨结构层断裂，长程有序破坏，粒径减小，与剥离的氧化石墨烯悬浮液的粒度分析和DFM分析结果相符合。从图4-61（b）和（c）的拉曼光谱和表4-9的对比可以看出，氧化石墨和氧化石墨烯薄膜的拉曼光谱基本一致。与氧化石墨烯薄膜相比，石墨烯薄膜的拉曼光谱［见图4-61（d）］中，D峰强度增大，I_D/I_G继续增强（为1.49），平均粒径尺寸L_a为29.53nm。这主要是由于在还原过程中，还原剂作用导致石墨烯结构层表面碳碳键断裂，致使石墨烯相对尺度L_a继续减小，无序度增加，进而导致了上述的光谱特征变化。

在氧化还原过程中，石墨原有的sp^{2}结构发生很大的变化，石墨结构中碳碳键是sp^{2}杂化成键。从FTIR光谱中可以看出，石墨经氧化后形成以sp^{3}杂化的共价键型石墨层间化合物，主要键合羧基、环氧、羰基和羟基等含氧官能团。在还原作用下，氧化石墨烯表面官能团消失，共轭π键恢复；同时，sp^{2}结构恢复。但由于sp^{2}杂化碳形成的π键比sp^{3}杂化形成的σ键更易极化，具有较大的拉曼截面，使用可见光激发时，π态发生共振增强，结果是即使碳结构中sp^{3}含量很高，拉曼光谱仍由sp^{2}信号主导。

4.5.4 化学气相沉积法制备石墨烯[48]

CVD法制备石墨烯早在20世纪70年代就有报道，当时主要采用单晶Ni作为基体，但所制备出的石墨烯主要采用表面科学的方法表征，其质量和连续性等都不清楚。随后，人们采用单晶Co、Pt、Pd、Ir、Ru等基体在低压和超高真空中也实现了石墨烯的制备。但直到2009

年初，麻省理工学院的 J. Kong 研究组[49]与韩国成均馆大学的 B. H. Hong 研究组[50]才利用沉积有多晶 Ni 膜的硅片作为基体制备出大面积少层石墨烯，并将石墨烯成功地从基体上完整地转移下来，从而掀起了 CVD 法制备石墨烯的热潮。

石墨烯的 CVD 生长主要涉及三个方面：碳源、生长基体和生长条件（气压、载气、温度等）。

① 碳源　目前生长石墨烯的碳源主要是烃类气体，如甲烷（CH_4）、乙烯（C_2H_4）、乙炔（C_2H_2）等。选择碳源需要考虑的因素主要有烃类气体的分解温度、分解速率和分解产物等。碳源的选择在很大程度上决定了生长温度，采用等离子体辅助等方法也可降低石墨烯的生长温度。

② 生长基体　目前使用的生长基体主要包括金属箔或特定基体上的金属薄膜。金属主要有 Ni、Cu、Ru 以及合金等，选择的主要依据有金属的熔点、溶碳量以及是否有稳定的金属碳化物等。这些因素决定了石墨烯的生长温度、生长机制和使用的载气类型。另外，金属的晶体类型和晶体取向也会影响石墨烯的生长质量。除金属基体外，MgO 等金属氧化物最近也被用来生长石墨烯，但所得石墨烯尺寸较小（纳米级），难以实际应用。

③ 生长条件　从气压的角度可分为常压、低压（$10^5 \sim 10^{-3}$ Pa）和超低压（$<10^{-3}$ Pa）；据载气类型不同可分为还原性气体（H_2）、惰性气体（Ar、He）以及二者的混合气体；据生长温度不同可分为高温（>800℃）、中温（600～ 800℃）和低温（<600℃），主要取决于碳源的分解温度。

下面就上述三个方面着重分析一下 CVD 法制备石墨烯的主要实验。

石墨烯的 CVD 法制备最早采用多晶 Ni 膜作为生长基体。麻省理工学院的 J. Kong 研究组[49]通过电子束沉积的方法，在硅片表面沉积 500nm 的多晶 Ni 膜作为生长基体，利用 CH_4 为碳源、H_2 为载气的 CVD 法生长石墨烯，生长温度为 900～1000℃。韩国成均馆大学的 B. H. Hong 研究组[50]采用类似的 CVD 法生长石墨烯：生长基体为电子束沉积的 300nm 的 Ni 膜，碳源为 CH_4，生长温度为 1000℃，载气为 H_2 和 Ar 的混合气，降温速度为 10℃/s。图 4-62 为采用该生长条件制备的石墨烯的形貌图，其中图（a）为在 300nm 厚的 Ni 膜和 1mm 厚（插图）的镍箔上生长的石墨烯的 SEM 照片；图（b）为不同层数石墨烯的 TEM 照片；图（c）为转移到 300nm SiO_2/Si 基体表面的石墨烯的光学显微镜照片，插图给出了石墨烯褶皱的 AFM 像；图（d）为与图（c）对应的拉曼光谱面扫描图。由于 Ni 生长石墨烯遵循渗碳析碳生长机制，因此所得石墨烯的层数分布很大程度上取决于降温速率。采用 Ni 膜作为基体生长石墨烯具有以下特点：石墨烯的晶粒尺寸较小，层数不均一且难以控制，在晶界处往往存在较厚的石墨烯，少层石墨烯呈无序堆叠。此外，由于 Ni 与石墨烯的热膨胀率相差较大，因此降温造成石墨烯的表面含有大量褶皱。

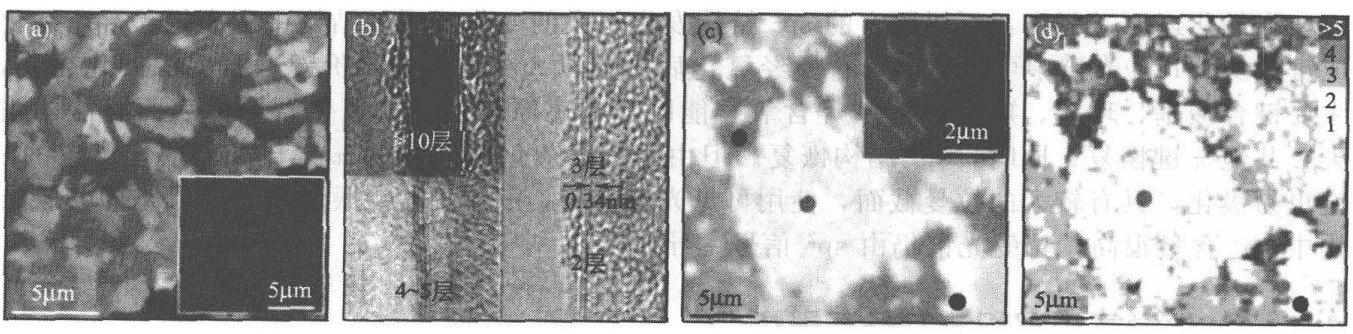


图 4-62　Ni 膜上生长的石墨烯

由于采用 Ni 膜生长的石墨烯存在晶粒尺寸小、在晶界处存在多层石墨烯、层数难以控制等问题，美国德州大学奥斯汀分校的 R. S. Ruoff 研究组提出了利用 Cu 箔生长单层为主的大面

积石墨烯[51]。他们采用 CH_4 为碳源，用 25m 厚的铜箔制备出尺寸可达厘米级的石墨烯，如图 4-63 所示，其中图（a）、图（b）分别为铜箔上生长的石墨烯的低倍和高倍 SEM 照片；图（c）、图（d）分别为转移到 SiO_2/Si 基体和玻璃表面的石墨烯。与 Ni 不同，Cu 具有较低的溶碳量，石墨烯的生长遵循表面生长机制，所得石墨烯中单层石墨烯的含量达 95%以上，其余为双层和三层石墨烯。他们还发现，单层石墨烯具有大的晶粒尺寸，并可以连续地跨过铜箔表面的台阶和晶界，而其中双层和三层石墨烯的尺寸不会随反应时间的延长而增大。韩国成均馆大学的 B. H. Hong 研究组进一步发展了该方法，他们利用铜箔柔韧可卷曲的特点，将 30in（1in＝0.0254m）的铜箔通过卷曲的方式放置到直径为 8in（1in＝0.0254m）的 CVD 反应炉中，结合热释放胶带的连续滚压转移方法制备出 30in（1in＝0.0254m）的石墨烯膜，其透光率可达 97.4%，非常接近于单层石墨烯的 97.7%。目前大部分以 Cu 为基体生长石墨烯的研究均采用了低压（50～5000Pa）条件，温度在 900℃以上，基体为较高纯度的 Cu 箔（纯度＞99%），载气为还原气体 H_2。采用该方法制备石墨烯，由于具有可控性好、铜箔价格低廉及易于转移和规模化制备等优点，有望在透明导电薄膜应用方面首先取得突破。

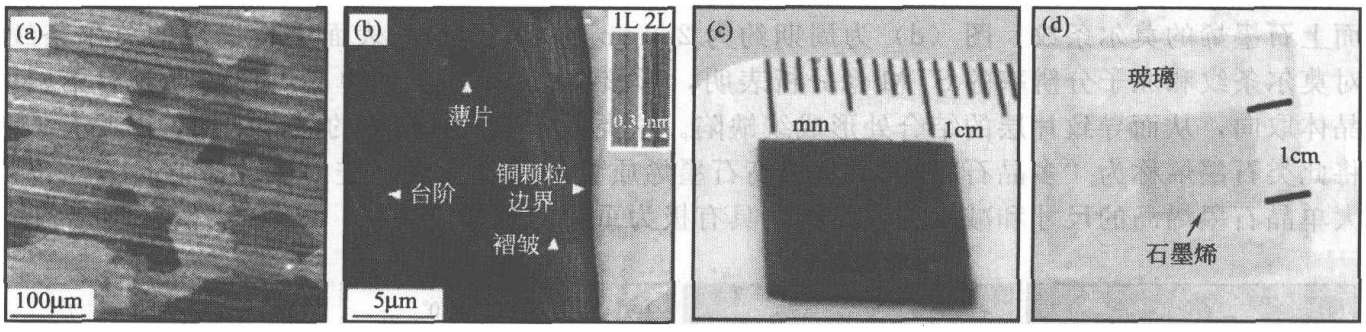


图 4-63　铜箔上生长的石墨烯[51]

由于低压 CVD 对反应设备及体系压力要求高，一定程度上限制了石墨烯的低成本、规模化生产。中国科学院金属研究所的成会明、任文才研究组[52]和麻省理工学院的 J. Kong 研究组[53]提出了利用铜箔作为基体的常压 CVD 法制备石墨烯，并发现通过调节载气的成分，可以有效地提高石墨烯的质量。图 4-64 是常压条件下在铜箔基体上生长的石墨烯，其中图（a）为转移到 SiO_2/Si 表面的石墨烯（不添加氢气的条件下制备）；图（b）为石墨烯的拉曼光谱（不同载气成分配比条件下制备，图中数字代表 H_2 流量/总气流量）；图（c）为石墨烯的光学照片（150mL/min H_2/150mL/min Ar 条件下制备）；图（d）为石墨烯的光学照片（不添加氢气的条件下制备）。可以发现，通过降低生长过程中还原气体 H_2 的比例，能够有效减少石墨烯岛的数量，显著加快石墨烯的生长速度和提高石墨烯的质量。在不添加 H_2 的条件下，石墨烯的生长可在 1min 之内完成，并且制备出的石墨烯薄膜在 550nm 时的透光率为 96.3%，平均表面电阻小于 350Ω/□，除报道的采用改进转移方法及 HNO_3 掺杂得到的超大石墨烯薄膜外[54]，该结果优于采用 Ni 为基体的常压 CVD 以及采用 Cu 为基体的低压 CVD 制备的石墨烯薄膜的性能。他们认为：一方面，H_2 的存在可有效抑制甲烷的分解，进而影响石墨烯的成核、最初形成的石墨烯岛的数量以及最终得到的石墨烯薄膜中不同石墨烯岛间连接形成的缺陷的数量；另一方面，高温时溶入的 H_2 在降温过程中会释放，进一步加剧了石墨烯褶皱的生成[51]。总之，采用 Cu 基体生长石墨烯，目前仍然是生长均匀单层石墨烯的最佳方法，对石墨烯的应用研究起到了极大的推动作用。

为了深入研究 Cu 上生长的石墨烯的质量，美国阿贡国家实验室 N. P. Guisinger 研究组研究了在 Cu（111）单晶表面生长的石墨烯的形貌[55]。他们采用 C_2H_4 为生长碳源，温度为 1000℃，生长气压为 10^{-3}Pa。研究结果表明：石墨烯的生长始于大量离散的单晶石墨烯岛，随着生长过程的进行，这些石墨烯岛逐渐长大，并最终相互连接成连续的石墨烯薄膜。这种生

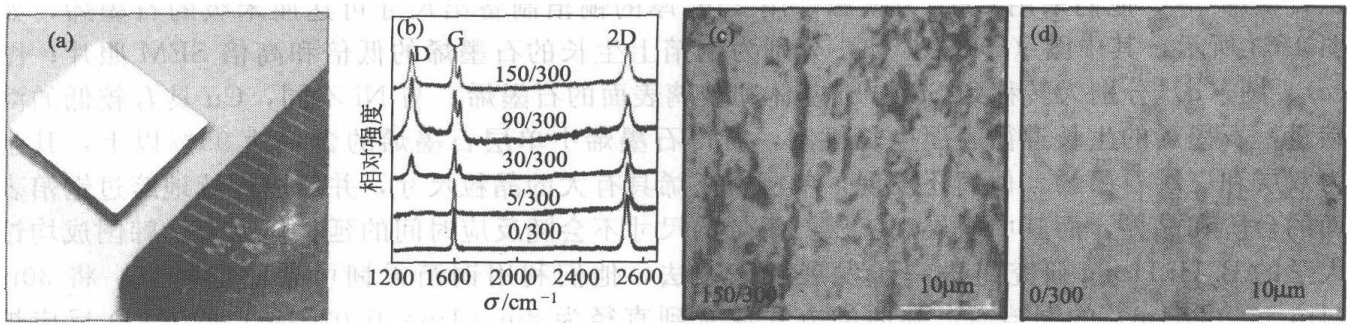


图 4-64 常压下在铜箔上生长的石墨烯

长模式是典型的表面生长过程，与在多晶铜箔上采用同位素标记的方法研究得到的结论相同。图 4-65 给出了在单晶 Cu 基片上生长的石墨烯的扫描隧道显微镜（STM）表征结果，其中图（a）为晶界处的 STM 像，晶界两侧表现出不同的莫尔条纹；图（b）为晶界处原子分辨率的 STM 像，给出了石墨烯的蜂窝结构；图（c）为观察到最多的周期为 6.6nm 的 Cu（111）表面上石墨烯的莫尔条纹；图（d）为周期约为 2.0nm 的 Cu（111）表面上石墨烯的莫尔条纹。对莫尔条纹和原子分辨率的 STM 像分析表明，形核在 Cu 单晶上的单晶石墨烯岛具有不同的晶体取向，从而导致片层的结合处形成线缺陷。这类似于三维材料中的晶界结构，因此有学者将此类石墨烯称为“多晶石墨烯”。从提高石墨烯质量的角度来说，进一步改进制备方法以增大单晶石墨烯岛的尺寸和减少晶界结构，具有极为重要的意义。

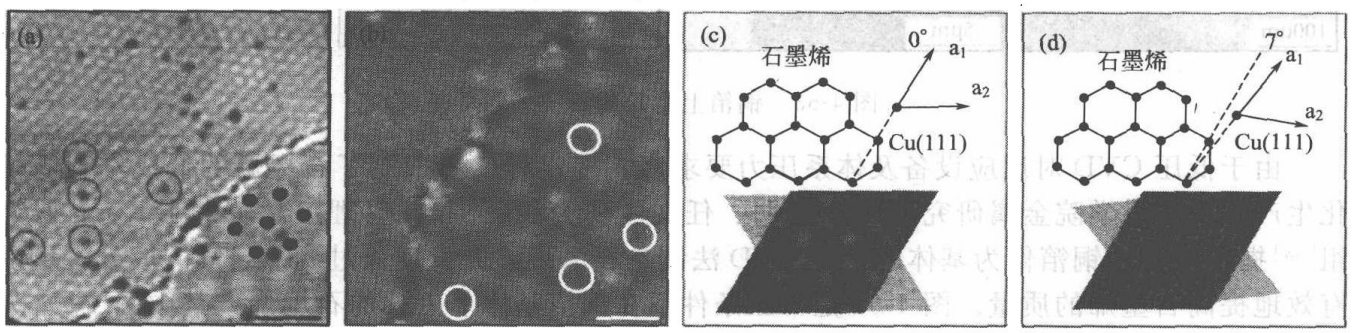


图 4-65 单晶 Cu 基体上生长的多晶石墨烯

相比于表面生长机制，目前的渗碳析碳机制在制备单晶石墨烯方面更具优势。中国科学院物理研究所的高鸿钧研究组，采用单晶 Ru（0001）作为基体，在超高真空（10^{-7} Pa）和 1000℃的生长条件下，制备出毫米级的单晶石墨烯，如图 4-66 所示，其中图（a）为跨 Ru（0001）表面台阶的原子级平整的石墨烯；图（b）为由石墨烯和 Ru 基体叠加形成的六角莫尔条纹像；图（c）为莫尔条纹晶胞的原子分辨率的 STM 像。由于单晶 Ru 中存在固溶碳，因此该研究仅利用了析碳过程生长的石墨烯。但因该方法需要采用昂贵的单晶金属作为基体，而且石墨烯与基体的结合较强、难以转移，从而限制了该方法的进一步应用。

尽管 CVD 法制备石墨烯的研究时间很短，但其发展迅速，可以预测：CVD 法制备的石墨烯在不久的将来很有可能获得应用。然而，采用 CVD 法制备高质量石墨烯的工作才刚刚起步。虽然目前 CVD 石墨烯的质量较高，有望满足在透明导电薄膜等方面的应用要求，但是对电子器件而言，与硅材料相比，现有的 CVD 法制备的石墨烯在电子迁移率等方面并不具有显著优势。因此，基于 CVD 方法的大面积、高质量单晶石墨烯的制备有可能成为近期的研究热点。此外，如何实现石墨烯带以及石墨烯宏观体的制备，进而扩展石墨烯的性能和应用；如何实现石墨烯在聚合物等基体上的低温生长等，也是 CVD 方法的未来发展方向。

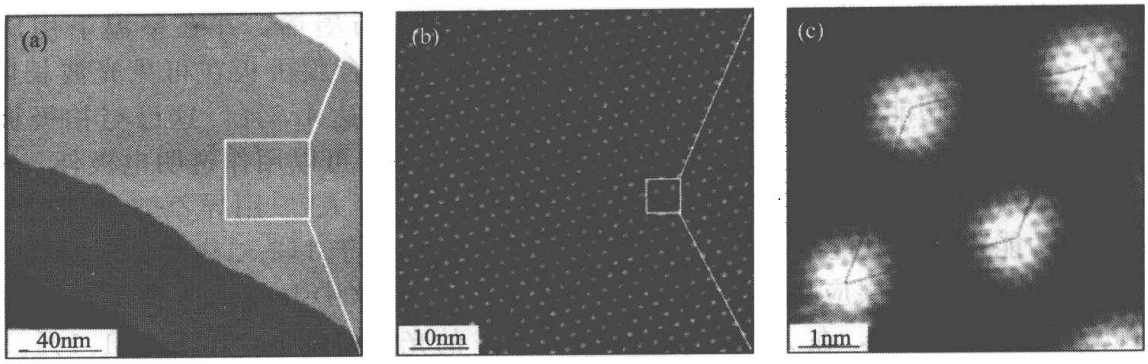


图 4-66　Ru（0001）表面上生长的单晶石墨烯的 STM 像

4.5.5　功能化石墨烯的应用[56]

石墨烯拥有独特的二维纳米结构，并显现出了超强的力学性能和优异的电学性能。尽管它的研究历史很短暂，但已经在很多领域内展现出了极高的应用价值。为了使石墨烯在应用过程中能够很好地分散，通常需要对其进行功能化。石墨烯功能化的方法大体可分为两种，即基于共价键的共价键功能化法和依靠分子间作用力的非共价键功能化法。功能化石墨烯在光电材料、传感和探测器、储能材料及其他一些领域内应用广泛。

（1）光电材料领域

传统的透明导电薄膜材料（如氧化铟锡，ITO）相对来讲易碎、耐酸性差、制备工艺复杂，并且随着稀有金属元素的资源开采价格已逐渐昂贵。石墨烯优异的导电性、柔韧性和化学稳定性，单原子层结构赋予的高透光度，以及伴随着大规模生产工艺的成熟展现出的低廉价格优势，使其作为透明导电薄膜材料在新型光电材料领域有着广阔的应用前景。目前，功能化石墨烯的应用研究方向主要集中于太阳能电池和非线性光学材料两方面。功能化法不仅解决了石墨烯的溶解和分散问题，在引入非线性光学材料后还能赋予石墨烯以特殊的光电性能。

① 太阳能光伏电池　功能化石墨烯（FG）在太阳能光伏电池中可应用于有机光伏（OPV）电池和染料敏化电池（DSSC）。在 OPV 电池中通常应用为透明电极和异质结活性层；而在 DSSC 中则常被用于窗口电极和极板。Wu 等人以 Hummers 法制得了带有含氧基团（羟基、羧基、环氧基等）的功能化石墨烯，这些官能团具有亲水性，使功能化石墨烯易溶于水溶液。随后以旋涂法将功能化石墨烯溶液均匀涂覆于石英基板上，分别经过热还原和化学还原后得到了透明导电薄膜，薄膜的厚度小于 20nm，透明度大于 80%。将其用作 OPV 电池电极，测得的短路电流（J_{SC}）及填充因子（FF）相对于传统光电材料 ITO 还有一定差距，研究分析认为这是由于此种功能化石墨烯电阻率过大而影响了 OPV 电池的性能。Wang 等人也用类似的方法得到功能化石墨烯，经过热还原后用作 DSSC 的窗口电极，这种透明电极的电导率可高达 550S/cm，相对于 ITO 和氧化氟锡（FTO），其在 1000～3000nm 的波长范围内透光性更稳定，但能量转化效率（PCE）还是较低，究其原因为功能化石墨烯电极与活性层间的界面导电性较差所导致的。

Hummers 法得到的功能化石墨烯属于共价键法功能化，使石墨烯拥有亲水性的同时往往降低了导电性，同时与其他组分的相容性也并不理想。为解决这一问题，人们又探索了利用非共价键实现功能化。Wang 等人[57]利用化学气相沉积法制备出石墨烯，并借助芘的衍生物（PBASE）与石墨烯间的 π-π 键相互作用，对石墨烯进行非共价键功能化，得到 OPV 电池的阳极［见图 4-67（a）］。由于没有破坏石墨烯的共轭结构，功能化石墨烯电极的导电性很好，同时 PBASE 的亲水性有助于电极与聚 3,4-亚乙基二氧噻吩：聚苯乙烯磺酸钠缓冲层（PEDOT：PSS）界面间的浸润，这有利于空穴的注入，另外 PBASE 的引入还将石墨烯的功函数由 4.2eV 提高到了 4.7eV。在 AM1.5、100mW/cm^2 的光照条件下，OPV 电池的 PCE 可达到

1.7%。Hong 等人用另一种芘的衍生物（PB^-）功能化了石墨烯，并在室温下用旋涂法将 FG/PEDOT：PSS 涂覆于 ITO 上作为 DSSC 的极板。这种复合膜极板在可见光波长区域透明度高于 80%，并且在功能化石墨烯含量仅为 1%时 PCE 便高达 4.5%，这已与铂极板的 PCE（6.3%）非常接近了。功能化石墨烯在太阳能光伏电池中除了可以用作透明电极外，还可以应用为本体异质结活性层，石墨烯在其中作为受体材料。Liu 等人[58]用异氰酸苯酯对氧化石墨烯进行共价键功能化，使其能够与聚 3-己基噻（P3HT）共溶于 1,2-二氯代苯（DCB）中，然后将其制备为异质结活性层应用于 OPV 电池中［见图 4-67（b)］，J_{SC}达到 4.0mA/cm²，开路电压（U_{oc}）达到 0.72V，在 AM1.5、100mW/cm² 的光照条件下，PCE 为 1.1%。

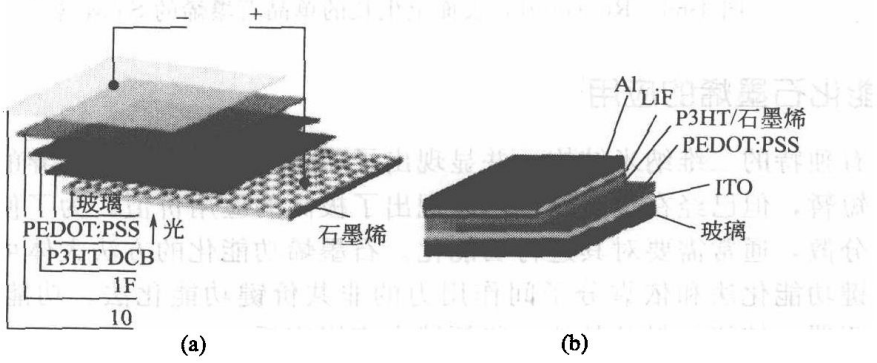


图 4-67 （a）基于 FG 电极的 OPV 电池结构示意图[57]；
（b）基于 FG 异质结活性层的 OPV 电池结构示意图[58]

② 非线性光学材料 Liu 等人分别用氨基-卟啉和吡咯烷-富勒烯对石墨烯进行共价键功能化，在 532nm 波长附近用 *Z*-扫描法对这两种杂化材料进行纳秒级的非线性性能表征，结果显示利用具有反饱和吸收特性的卟啉和富勒烯对石墨烯进行功能化后，能够在纳秒级和皮秒级量程内提高石墨烯的非线性光学特性。在石墨烯与卟啉和富勒烯之间存在光致电子的转移和能量的传递，这种共价键连接产生的性能要优于三者分别单独使用时的性能。Liu 等人通过亚氨基将寡聚噻吩与氧化石墨烯连接得到 FG。通过紫外-可见光谱和荧光发射光谱可以看出，这种供体受体结构增强了材料在整个光谱范围内的吸收以及光致发光的淬灭。用在 523nm 波长段的开孔 *Z*-扫描方法测试，显示出这种寡聚噻吩功能化的石墨烯具有很好的光限幅特性，性能优于被广泛研究的光限幅材料富勒烯。

（2）传感和探测器领域

石墨烯对于探测和传感器是绝对完美的材料，它拥有碳纳米管绝大部分的优点，例如其电化学活性点是纳米级均匀分布的，同时并不会像碳纳米管那样很难避免残留有金属杂质（这些缺陷通常会影响传感和探测的效果）。

功能化石墨烯在传感和探测器的应用中，最为常见的是经过酸化处理带有含氧基团的氧化石墨烯，根据质子偶合电子转移机理，石墨烯上的含氧基团能够增强电子转移，另外含氧基团还有助于吸附和解吸附小分子，因而这种简单的功能化方法有望在对有机分子、气体等小分子的探测传感中达到很好的效果。Wang 等人的研究中用 Hummers 和 Offeman 法合成能够溶解于水的功能化石墨烯，经过还原后将其用于电极修饰。这种石墨烯修饰的电极在抗坏血酸（AA）大量存在的环境中，依然可以排除 AA 的干扰对多巴胺进行选择性探测，测定的线性范围为 5～200μmol/L。多巴胺与石墨烯之间的 π 堆叠能够有效地增强电子转移，同时降低石墨烯电极上抗坏血酸的氧化。

Lu 等人在氩气环境下利用低温热处理的方法对氧化石墨烯进行不完全热还原，得到拥有少量含氧基团的功能化石墨烯。将这种功能化石墨烯分散在水中，并使其在金电极上均匀排布，制备成气体探测装置（见图 4-68）后对其感应性能进行测试。结果表明热处理后的石墨

烯呈现出p型半导体特性，并且在室温下能够对含量极低的NO_2和NH_3产生响应，这种响应得益于功能化石墨烯与被吸附气体分子间发生的电子传递。

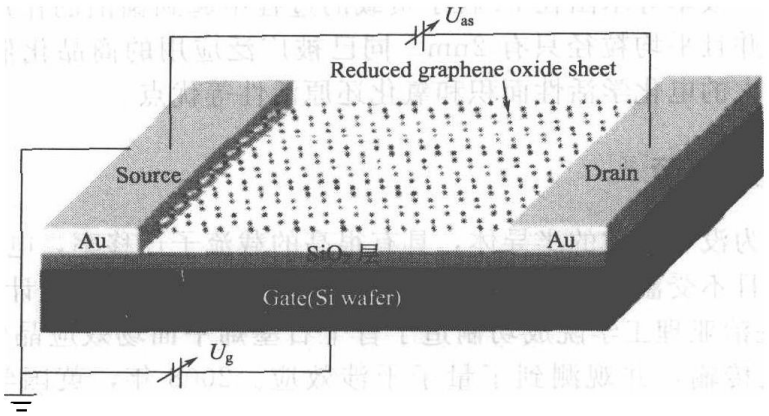


图4-68 功能化石墨烯基的气体传感器结构示意图

(3) 储能材料领域

① 超级电容器 分散的石墨烯具有非常大的储能活性，这源自于其高达2630m^2/g的理论比表面积，基于这个优点，石墨烯可被用作超级电容器的电极。Stoller等人对石墨烯进行化学修饰得到功能化石墨烯，将其用于EDLC超级电容器的电极，并对电容器的性能进行测试。研究显示功能化石墨烯能够与多种EDLC常用的电解质相容，其中以水溶性氢氧化钾为电解质，比电容可达135F/g；以易溶于有机溶剂的四乙胺-四氟硼酸盐为电解质，比电容可达99F/g。石墨烯的高电导率还能够使电容器的电容在扫描电压增大的情况下保持稳定。Yu等人以乙酰亚胺（PEI）阳离子为稳定剂、水合肼为还原剂对氧化石墨烯进行还原，得到了PEI修饰的功能化石墨烯，这种功能化石墨烯具有良好的水溶性，与酸化处理过的多壁碳纳米管共混后进行自组装，得到的杂化碳膜被用于超级电容器的电极。由于碳膜中碳材料的三维网络和纳米微孔结构可以促使离子扩散速度加快，甚至在1V/s的扫描速率下都可以得到近乎四方形的循环伏安图，平均比电容也达到了120F/g。

② 锂离子电池 近年来对提升锂离子电池性能的研究不断取得进展，其中有一些问题是制约人们获得突破的关键点。例如，锂离子迁移过慢、电极的电子传导性差、高充放电率下电极与电解液间的电阻率增大等现象。为了提高锂电池的充放电效率，人们将石墨烯引入到电极材料中。Wang等人利用阴离子活性剂对石墨烯进行功能化，使其可以在水溶液中稳定分散，同时为金属氧化物如二氧化钛（TiO_2）等提供了在功能化石墨烯上进行原位结晶生长的位点，形成线状的纳米结晶体。经过测试显示TiO_2-功能化石墨烯特殊的纳米网络结构利于增强锂离子在TiO_2中的嵌入和脱嵌。在高充放电率下，比容量是单纯用TiO_2作为电极时的2倍。在Wang等人随后的研究中又利用三元自组装法以功能化石墨烯为基本结构单元制备了规则排布的氧化锡（SnO_2）-石墨烯纳米复合物。他们通过热膨胀氧化石墨制备了功能化石墨烯，再用阴离子表面活性剂胶束促进对功能化石墨烯进行包裹，从而促进在水中的分散，通过表面活性剂与Sn离子的反应指引SnO_2进行规整自组装，SnO_2结晶后便形成SnO_2-功能化石墨烯交替层的自组装结构，使用非离子嵌段聚合物活性剂时还可以形成六边形的纳米结构。将这种纳米复合物薄膜用于锂离子电池的阳极，在电流密度为0.008A/g时比容量稳定于760mA·h/g，接近于理论容量（780mA·h/g）。

③ 燃料电池 尽管在质子交换膜燃料电池（PEMFC）电极的研究中已经取得了不小进展，但电极的催化性能和稳定性依然需要进一步的改善。目前PEMFC的主流电极采用铂（Pt）或Pt/炭黑电催化剂材料制成，但常常在低pH值、高浓度氧以及高电极电势等条件下性能会有所下降，这主要是由于碳基上的Pt纳米粒子会发生聚集或溶解等情况导致的。最近以

功能化石墨烯作为碳基的研究使这一难题取得进展，Kou 等人通过氧化石墨的热膨胀制得功能化石墨烯，采用浸渍法将 Pt 纳米粒子负载于功能化石墨烯上。功能化石墨烯作为催化剂载体，它带有的环氧基、羧基等基团在 Pt 粒子负载的过程中起到锚泊的作用，因而表征显示 Pt 粒子可以均匀分布，并且平均粒径只有 2nm。同已被广泛应用的商品化催化剂相比，Pt-功能化石墨烯展现出了更大的电化学活性面积和氧化还原活性等优点。

4.5.6 石墨烯场效应管[59]

完美的石墨烯作为没有能隙的半导体，具有很高的载流子迁移率，电子在石墨烯中的传导速度比硅快很多，而且不受温度的影响，有望替代硅用于晶体管和高速计算机芯片。

2006 年 3 月，佐治亚理工学院成功制造了首个石墨烯平面场效应晶体管，在电荷密度为零时仍有一定的电流传输，并观测到了量子干涉效应。2008 年，英国学者 K. Novoselov 和 A. Geim 利用标准半导体制造技术成功研制出了单原子厚、十个原子宽的石墨烯超微型晶体管。2009 年，戴宏杰等采用电热反应的方法在石墨烯纳米带边缘掺杂 N 原子实现了石墨烯的 n-型掺杂，并成功地将其制成 n-型场效应晶体管[60]。

2008 年底，IBM 利用由天然石墨制得的石墨烯薄片制成了频率为 26GHz 的石墨烯场效应晶体管。2010 年 2 月，美国宾州大学报道的 100mm 纯石墨烯晶圆引起学术界的轰动，该晶圆是在碳化硅（SiC）衬底上利用热分解制备的。IBM 公司随后在《Science》上报道了迄今为止频率最高的射频石墨烯晶体管[61]，速度高达 100GHz（每秒 1000 亿次循环），目前这种石墨烯晶体管的栅极宽度为 240nm，还有很大的改进空间，性能仍有望大幅提升。可以在极高的频率下工作是石墨烯材料的优势，而硅晶体管受自身结构的限制，根本无法承载更高频率的操作，意味着石墨烯有望替代硅材料成为新一代的半导体材料，而且随着加工技术的进步，完全有可能替代硅来制造超级计算机。

参 考 文 献

[1] [英] 安德里亚·卡罗·费拉里，约翰·罗伯逊编．碳材料的拉曼光谱．谭平恒，李峰，成会明译．北京：化学工业出版社，2007.
[2] 沈曾民，新型碳材料．北京：化学工业出版社，2003.
[3] Robertson J. Materials Science and Engineering, 2002, R37: 129.
[4] 薛增泉，碳电子学．北京：科学出版社，2010.
[5] [美] M. 麦亚潘主编．碳纳米管——科学与应用．刘忠范等译．北京：科学出版社，2007.
[6] H. W. Kroto et al. Nature, 1985, 318: 162.
[7] Heiman R B, Evsyukov S E, Koga Y. Carbon, 1997, 35: 1654.
[8] 沈海军，刘根林．新型碳纳米材料——碳富勒烯．北京：国防工业出版社，2008.
[9] Hou J G, Yang Jinlong, Wang Haiqiang, et al. Nature, 2001, 409: 18-19.
[10] 于涛，李金钗，范湘军．武汉大学学报：自然科学版．1995, 41 (1): 97-101.
[11] Caldwell W B, Chen K, Mirkin C, et al. Langmuir, 1993, 9: 1945-1947.
[12] Mlasenelli B. Surface Sci., 2003, 532: 875-879.
[13] Zhang T, Xi K, Yu X H, et al. Polymer, 2003, 44: 2647-2654.
[14] 陈光华，姚江宏，王永谦，邹云娟，物理学报，1997, 46: 1183.
[15] 杨学良，邓金祥，孔乐等．第七界中国功能材料及其应用学术会议论文集（第 3 册）．15-17.
[16] Yang Xueliang, Deng Jinxiang, Li Ting, Qin Yang, Kong Le. Advanced Materials Research, 2011, 194-196: 2317-2321.
[17] Gu Zhengnan, Qian Jiuxin, Zhou Xihuang, et al. The Journal of Physical Chemistry. 1991, 95: 9615-9618.
[18] 伍春燕，张海燕，王金华等．真空科学与技术，2001, 21 (6): 440-444.
[19] 陈光华，张阳，严辉．物理学报，1997, 46: 1375.
[20] C. S. Yannnoui, R. D. Johnson, G. Mcijer, D. S. Bethune, J. R Salem. J. Phys. Chem., 1991, 95: 9.
[21] M. Matus, H. Kuzmany, Appl. Phys., 1993, A56: 241.
[22] H. J. Byrne, W. K. Maser, W. W. Ruhle, A. Mittelbach, S. Roth, Appl. Phys., 1993, A56: 235.
[23] Tang C W, Van Slyke S A. Appl. Phys. Lett., 1987, 51 (12): 913-915.
[24] Tang C W, Van Slyke S A, Chen C H. J. Appl. Phys., 1989, 65 (9): 3610-3616.
[25] 朱文清，郑新友，张步新．发光学报，2002, 23 (3): 269-373.

[26] Shimada T, Okazaki T, Taninguchi R, et al. Appl. Phys. Lett., 2002, 81: 4067.
[27] 孙康宁，李爱民．碳纳米管复合材料．北京：机械工业出版社，2010.
[28] 张兵临．碳基薄膜制备及场致电子发射．郑州：郑州大学出版社，2009.
[29] 王升高，汪建华．纳米碳管的制备．北京：化学工业出版社，2008.
[30] Rao A M, Richer E, Bandow S, et al. Sci., 1997, 275 (5297): 187-190.
[31] Kawashima Y, Kategiri G. Phys. Rev. B., 1999, 59 (1): 62-64.
[32] Sveningsson M, Merjan R E, Nerushev O A, et al. Appl. Phys. A, 2001, 73: 409-418.
[33] Li W Z, Zhang H, Wang C Y, et al. Appl. Phys. Lett., 1997, 70 (20): 2684-2686.
[34] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Jorio A, et al. Carbon, 2002, 40 (12): 2043-2061.
[35] Eklund P C, Holden J M, Jishi R A. Carbon, 1995, 33 (7): 959-972.
[36] 谭平恒．碳纳米管及其相关材料的拉曼光谱研究．北京：中国科学院半导体研究所，2001.
[37] 丁佩，梁二军．光散射学报，2001, 13 (3): 167-178.
[38] Dekker C. Physics Today, 1999, 52: 22-28.
[39] Bachtold A, Hadley P, Nakanishi T, Dekker C. Science, 2011, 294: 1317-1320.
[40] 任文才，成会明．物理，2010, 39: 855.
[41] Geim A K, Novoselov K S. Nature Mater, 2007, 6: 183.
[42] 顾正彬，季根华，卢明辉．南京工业大学学报：自然科学版，2010, 32: 105.
[43] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. PNAS, 2005, 102: 10451-10456.
[44] Avouris P, Chen Z, Perebeinos V. Nature Nanotechnology, 2007 (2): 605-615.
[45] 袁明文，微纳电子技术，2010, 10: 589.
[46] 杨勇辉，孙红娟，彭同江，黄桥．物理化学学报，2011, 27: 736.
[47] He H Y, Klinowski J, Forster M, Lerf A. Chem. Phys. Lett., 1988, 287, 53.
[48] 任文才，高力波，马来鹏，成会明，新型碳材料，26 (2011) 71.
[49] Reina A, Jia X T, H o J, et al. Nano Letters, 2009, 9 (1): 30-35.
[50] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Nature, 2009, 457 (7230): 706-710.
[51] Li X S, Cai W W, An J H, et al. Science, 2009, 324: 1312.
[52] Gao L B, Ren W C, Zhao J P, et al. Applied Physics Letters, 2010, 97 (18): 183109.
[53] Bhaviripudi S, Jia X T, Dresselhaus M S, et al. Nano Letters, 2010, 10: 4128.
[54] Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Nature Nano Technology, 2010, 5 (8): 574-578.
[55] Gao L, Guest J R, Guisinger N P. Nano Letters, 2010, 10 (9): 3512-3516.
[56] 吕鹏，冯奕钰，张学全，李瑀，封伟．中国科学（技术科学）.2010, 40: 1247.
[57] Wang Y, Chen X, Zhong Y, et al. Appl Phys Lett., 2009, 95: 063302.
[58] Liu Q, Liu Z, Zhang X, et al. Adv Funct Mater., 2009, 19: 894-904.
[59] 魏德英，国术坤，赵永男．化工新型材料，2011, 39 (11), 11-14.
[60] Wang X R, Li X L, Dai H J. Science, 2009, 324: 768-771.
[61] Lin Y M, Dimitrakopoulos C, Jenkins K A, et al. Science, 2010, 327: 662.

第5章

硫系及其他多元化合物薄膜

5.1 概述

本章主要介绍以下与第ⅥA族元素相关的薄膜材料及其主要应用。

(1) 硫系及其化合物薄膜材料

它们主要包括第ⅥA族元素：硫（S）、硒（Se）、碲（Te）及其化合物。该类材料已研究多年了，一般属于非晶态半导体，也称为硫系玻璃半导体，有着十分重要的应用前景。

由于它与硅系非晶态半导体的电子结构很不相同，因而其性能也差别很大，制备方法也有所不同。因此，本章将介绍硫系非晶态半导体的形成理论、制备方法、掺杂效应、光电性能和结构变化等方面的内容。在应用方面将重点介绍高效率CdS/CdSe薄膜太阳电池及复印机中的Se复印鼓。

(2) $Cu(InGa)Se_2$(CIGS)和CdTe薄膜太阳电池

它是另一类高效率、低成本、大面积的新型薄膜电池，目前CIGS和CdTe薄膜太阳电池效率分别为18.8%和16.4%。同a-Si∶H电池相比，不存在效率衰减问题，有重要的发展前途，2001年已被中国“863计划”列入重点发展课题。

5.2 硫系化合物半导体[1]

5.2.1 硫系化合物半导体材料的形成能力

无论是硅系非晶态半导体还是硫系非晶态半导体，其形成理论应该是一致的，只有两类物质所要求的临界冷却速度不同。由于形成非晶态硅系半导体所需要的临界冷却速度很大，因此必须用辉光放电、溅射等气相沉积方法来实现，并形成薄膜。而对于硫系半导体，形成非晶态所需要的临界冷却速度比较低，用速冷方法就可以实现。所以，它可以形成块状玻璃，也可以制成薄膜。

非晶态的形成理论与晶态的形成理论是密切相关、互相渗透的。可以把非晶态的形成过程看成是成核率非常小或者晶核生长速度非常慢的结晶过程，从而可以把晶体的生长理论直接用于讨论非晶态的形成。从另一方面来看，非晶态的晶化问题又是在特殊条件下的成核与生长问题。因此，对非晶态形成的研究，必将会促进和丰富晶体生长理论。事实上，在晶态和非晶态材料之间并不存在着截然的分界，它们相互区别又相互联系。晶体生长理论和非晶体形成理论的发展，将构成统一的凝聚态材料形成理论，这对于认清复杂的相变过程的本质，探索制备新材料的最佳条件和开发新材料都有着重要的意义。

在非晶态材料的形成能力方面，已有不少人进行了研究，并提出了许多判据和经验公式，这里介绍两种结果。

① 1975 年，D. R. Uhlmann[2]从结晶动力学的观点出发，同时考虑了成核率和晶体生长率的作用，提出了从 *T*-*T*-*T* 图（时间-温度-转变曲线，也叫三 *T* 图）计算物质临界冷却速度 Q^* 的方法，最后得到：

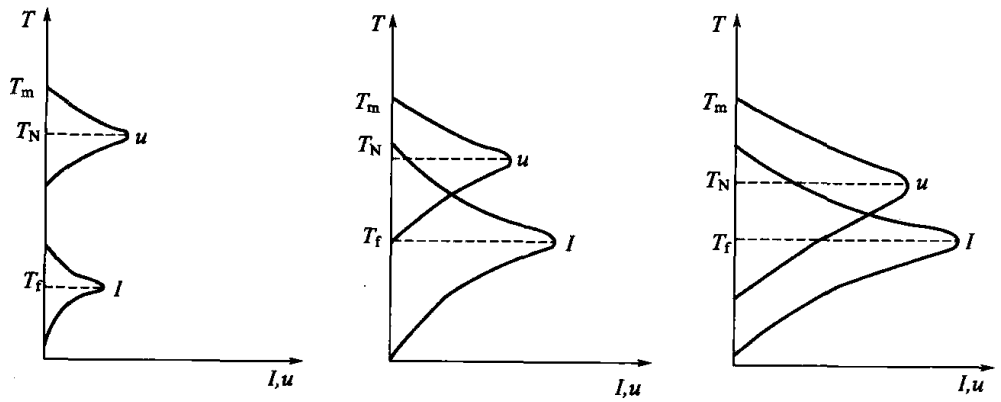
$$Q^* = \frac{T_m - T_N}{t_N} \tag{5-1}$$

式中，T_N 是三 *T* 图中曲线极值点所对应的温度；t_N 是该点所对应的时间；T_m 为熔点。

用 *T*-*T*-*T* 图计算 Q^* 的关键是求 t_N 和 T_N。为了求得 t_N 和 T_N，就必须计算出一条曲线来，这需要很大的工作量。另外，还必须知道该物质的许多物理参量，而目前对大多数非晶态半导体并没有计算过临界冷却速度。

② 为了简单而可靠地判断物质在一定的冷却速度下形成非晶态的能力，陈光华等[3]根据 D. Turnbull 和 D. R. Uhlmann 的结晶理论，提出了可以用 $\frac{T_u - T_I}{T_I}$ 来表征物质形成非晶态的能力。T_u 和 T_I 分别是线生长率 u 和成核率 I 对温度 T 的微分后得到的使线生长率和成核率达到最大值时的温度，该方法比较简单、准确。

这种方法对非晶态形成能力有一定的物理根据。图 5-1 示出了物质形成非晶态能力的示意图。



(a) 好的非晶形成体　(b) 一般非晶形成体　(c) 好的结晶形成体

图 5-1　物质形成非晶态能力示意图

从图 5-1 可以看出：①有些物质是好的非晶态形成体，不仅在于成核率和生长率的极大值相距较远，而且还在于它们本身的 I 和 u 都比较低，$u_{max} > I_{max}$；有些物质是好的结晶体，不仅它们本身的 I 和 u 都大，且 $u_{max} < I_{max}$；②因 $T_I < T_u$，故非晶体在加热过程中易于晶化。

5.2.2　硫系化合物材料的制备方法

（1）熔体的快速冷却法

由前面的讨论可知，不同的物质形成非晶态的能力不同。因此，要想形成非晶态固体，就需要有不同的冷却速度。对于所需冷却速度在 $10^2 \sim 10^4$ ℃/s 的物质，只需从熔态直接在冰水、水或液态氮中淬火，甚至在空气中自然冷却即可形成非晶态。表 5-1 所列出的硫系化合物半导体就是用这种方法制备的。

表 5-2 是文献中给出的制备硫系玻璃半导体的熔化温度和熔化时间。

最后值得一提的是，根据实验规律，在同一制备条件下，玻璃中的主要组成元素形成非晶态的能力为：S>Se>Te；As>P>Sb；Si>Ge>Sn。

表 5-1 硫系化合物半导体

单元系	第ⅥA族	a-S，a-Se
二元系	第ⅥA族-第ⅥA族 第ⅤA族-第ⅥA族 第ⅣA族-第ⅥA族	S-Se，S-Te，Se-Te As-S，As-Se，As-Te Ge-S，Ge-Se，Ge-Te，Si-Te
三元系	第ⅥA族-第ⅥA族-第ⅥA族 第ⅤA族-第ⅥA族-第ⅥA族 第ⅤA族-第ⅤA族-第ⅥA族 第ⅢA族-第ⅤA族-第ⅥA族 第ⅠA族-第ⅤA族-第ⅥA族 第ⅤA族-第ⅥA族-第ⅦA族 第ⅣA族-第ⅤA族-第ⅥA族	S-Se-Te As-S-Se，As-S-Te，As-Se-Te As-Sb-S，As-Sb-Se，As-Bi-S，As-Bi-Se Tl-As-S，Tl-As-Se，Tl-As-Te，Ga-As-Te Ag-As-S As-S-I，As-S-Br，As-S-Cl，As-Se-I，As-Te-I Si-As-Te，Si-P-Te，Si-Sb-S，Si-Sb-Se， Ge-P-S，Ge-P-Se，Ge-P-Te，Ge-As-S， Ge-As-Se，Ge-As-Te，Ge-Sb-Se，Pb-As-S
四元系		Ge-Si-As-Te，Ge-Sb-S-Te，Ga-Ge-As-Te， Tl-As-Se-Te，Ge-As-S-Te，Ge-As-Se-Te， K-Ca-Ge-S，Ba-Ca-Ca-S

表 5-2 硫系玻璃半导体的熔化温度和熔化时间

玻璃类型	熔化温度/℃	熔化时间/h	熔化炉形式
As-S	800	15	摇动式炉
	900	24	
	800	6	高频炉
As-Se	800	24	摇动式炉
	630	12	
As-S-Se，As-Se-Te，As-Se-Tl	570	3～4	振动式炉
As-Te	1000	6	摇动式炉
Ge-S	800～1000	5～10	摇动式炉
Ge-As-S	850	24～48	（不明）
Ge-As-Se	900	15	振动式炉
Ge-As-Te	900	15	振动式炉
	1000	16～40	摇动式炉
	950	24	摇动式炉
Tl-As-Te	900	3	振动式炉
As-Pb-S	1000	8	转动式炉
Si-As-Te	1100	12～15	振动式炉
	1150	6	高频炉
Ge-Si-As-Te	1000	24	转动式炉
	1150	6	高频炉

（2）薄膜制备

硫系化合物半导体薄膜的制备方法，主要为蒸发法和溅射法。这些方法都是将快速冷却得到的材料作为蒸发源或溅射靶，而直接将该材料变成薄膜，其冷却速度为 10^{10} ℃/s，完全满足非晶态形成能力所要求的临界冷却速度。这样制作的薄膜缺陷态少，可用于制作器件。

5.2.3　硫系化合物掺杂的特点

在晶态半导体中，可以通过掺杂控制材料的导电类和电阻率，这在半导体的应用中是非常重要的。但是，与晶态半导体相反，外来杂质对非晶态半导体的性能往往影响不大，制备的材料几乎都是高阻的。虽然利用辉光放电分解硅烷的方法基本上解决了 a-Si 的掺杂问题，但对于硫系非晶态半导体，除少数情况外，还是难以实现可控掺杂。出现这种情况并不难理解，因为硫系半导体的链状结构要比 a-Si 的四面体结构柔软，掺入的杂质原子容易满足成键要求，而不再具有施主或受主特性。另一方面，在硫系非晶态半导体中存在着大量的缺陷中心，它们在带隙中引入了高密度的定域化能级，使掺入的杂质原子所提供的电子和空穴均被这些定域化能级所捕获，费米能级难以移动，因而也就不能改变这些材料的导电性能。还有，在硫系半导体中存在大量的孤对电子，这些电子容易引起晶格畸变，使得电子的有效相关能为负值。E_F 完全被缺陷中心所钉扎而难以移动。

表 5-3 是硫系化合物的掺杂情况。直至目前，硫系化合物的掺杂还没有统一的理论。

表 5-3　各种硫系非晶态半导体的掺杂及对电导激活能和室温电导率的影响

硫系玻璃	掺杂元素	掺杂量（原子分数）/%	电导激活能 ΔE /eV	室温电导率 σ_{RT} /(S/cm)
$Te_{48}As_{30}Ge_{10}Si_{12}$	—	0	0.67	3×10^{-8}
$Te_{48}As_{30}Ge_{10}Si_{12}$	Mn	1	0.52	4×10^{-7}
As_2Se_3	—	0	0.88～1.01	10^{-13}～10^{-12}
As_2Se_3	Cu	4	0.66	2×10^{-7}
As_2Se_3	Ag	4	0.75	约 10^{-10}
$Ge_{42}S_{58}$	—	0	1.13	2.3×10^{-14}
$Ae_{42}S_{58}$	Ag	1	0.70	1×10^{-9}
$Ge_{42}S_{58}$	Cu	1	0.86	2×10^{-11}
Se	—	0	—	约 10^{-17}
Se	O	0.002	—	约 10^{-11}
Se	Cl	0.05	—	约 10^{-9}
$Ge_{15}Te_{81}S_2Sb_2$	—	0	0.45	1×10^{-6}
$Ge_{15}Te_{81}S_2Sb_2$	Mn	1	0.20	5×10^{-4}

5.2.4　硫系非晶态半导体的电学性质

硫系非晶态半导体的电学性质主要包括：直流电导率、交流电导率、温差电动势以及霍尔效应等。通过这些参数的测量，不但可获得有关硫系半导体中载流子的输运机理，而且还可以获得与这些材料有关的能带结构方面的知识。

（1）直流电导率

一般情况下，硫系非晶态半导体的直流电导率是激活型的，即直流电导率 σ 随温度 T 的升高按指数增大：

$$\sigma=\sigma_0\exp^{-\Delta E/k_BT} \tag{5-2}$$

σ_0 的值一般在 10^2～10^4 S/cm 之间。σ_0 还可以表示为：

$$\sigma_0=\sigma_{min}\exp^{\gamma/h} \tag{5-3}$$

其中 σ_{min} 就是最小金属电导率。另外，γ、ΔE 和温度 T 也有一定的关系。对于硫系半导体（一般是 p 型的）来说：

$$E_p - E_\gamma = \Delta E - \gamma T \tag{5-4}$$

对于大多数硫系半导体，光学带隙 E_{opt} 与电导激活能 ΔE 之间近似满足 $E_{opt}=2\Delta E$ 的关系，费米能级大约在带隙的中央处，γ 值约为 E_{opt} 的温度系数的 1/2，即 $(2\sim4)\times10^4$ eV/K。在一般情况下，可以认为 $\gamma\to0$，所以：

$$\sigma=\sigma_0\exp^{-(E_F-E_V)/k_BT} \tag{5-5}$$

许多硫系非晶态半导体在室温下的电导率 σ、电导激活能 ΔE、系数 σ_0 和温差电动势 E_s、光学带隙 E_{opt} 的值列在表 5-4 中。

表 5-4 各种硫系非晶态半导体室温下的电导率 σ、电导激活能 ΔE、系数 σ_0、温差电动势率激活能 E_s 和光学带隙 E_{opt} 的值

名　称	电导率 σ /(S/cm)	电导激活能 ΔE/eV	系数 σ_0 /(S/cm)	温差电动势率激活能 E_s/eV	光学带隙 E_{opt} /eV
Se	10^{-17}				2.05
Te		0.35			0.7
As_2S_3	$10^{-18}\sim10^{-15}$	1.1			2.32～2.36
As_2Se_3	$10^{-13}\sim10^{-12}$	1.01～1.88	3×10^3	0.6～1.0	1.75
As_2Te_3	约 10^{-4}	0.4～0.46	10^2	0.29	0.82
Sb_2Te_3		0.27		0.16	0.64
GeSe	10^{-8}	0.65	约 10^3		1.2
GeTe	10^{-3}	0.38	4.63		0.70
$Ge_{15}Si_5Te_{30}$	10^{-6}	0.44	5×10^2		0.91
$Ge_{42}S_{58}$（块状）	2.3×10^{-14}(350K)	1.13	3×10^2		2.02
$Ge_{42}S_{53}$（薄膜）	5.3×10^{-10}(350K)	0.95	3×10^4		1.76
$Ge_{32}As_4Se_{32}Te_{32}$（块状）	10^{-10}				
$Ge_{32}As_4Se_{32}Te_{32}$（薄膜）	10^{-9}	0.74			1.2
$Ge_{15}As_5Te_{30}$	3×10^{-5}	0.43	约 10^3	0.24	
$Si_9As_{14}Te_{77}$	1.97×10^{-8}	0.73		0.08	1.25
$Ge_{10}Si_{12}As_{30}Te_{48}$	3×10^{-8}	0.67	约 10^3		1.15

式(5-2)～式(5-5) 所给出的电导率的公式是把空穴激发到价带扩展态所引起的导电情况。在实际情况下，也可能还有其他形式的电导，这将结合温差电动势率再进行讨论。虽然在低温下硫系非晶态半导体没有变程跳跃电导，但是，有不少人却在 a-$Ge_{1-x}Te_x$ 和 a-$Ge_{15}Te_{81}S_2Sb_2$ 等材料中观测到了一定的变程跳跃导电现象[4]。

(2) 温差电动势率

许多人在硫系非晶态半导体的温差电动势率的研究方面进行了不少工作。一般说来，四面体结构的非晶态半导体的温差电动势率为负，而硫系半导体的温差电动势率为正。所以，可以认为，硫系非晶态半导体的温差电动势率是由被激发到价带扩展态中的空穴引起的：

$$S=\frac{k_B}{e}\left(\frac{E_F-E_V}{k_BT}+A_V\right) \tag{5-6}$$

与四面体结构的非晶态半导体的情况类似，这里的 A_V 也是由计算得到的。

(3) 霍尔效应

大量实验事实表明，硫系非晶态半导体的霍尔效应可以归纳为三个规律：

① 霍尔系数基本上是负的；

② 在高温下，霍尔迁移率 μ_H 趋于一个与温度无关的常数；

③ 在低温下，μ_H 按 $1/T$ 的指数减小，如图 5-2 所示。

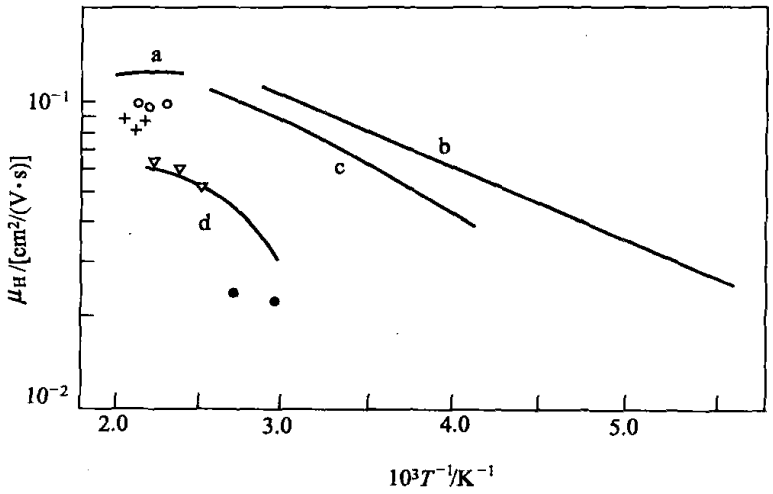


图 5-2　霍尔迁移率 μ_H 与温度 T 的关系

a—As_2Se_3；b—As_2Te_3；c—$As_2Se_{0.75}Te_{2.25}$；d—$As_2Se_{2.25}Te_{0.75}$

对于上述这些实验规律，可以用双通道模型给予说明。这时的总霍尔迁移率为：

$$\mu_H=(\sigma_1\mu_1+\sigma_2\mu_2)/(\sigma_1+\sigma_2) \tag{5-7}$$

其中 μ_1 和 μ_2 分别为空穴在扩展态及带尾定域态的霍尔迁移率。

对于跳跃运动，带尾定域态的霍尔迁移率 μ_2 远小于扩展态的霍尔迁移率 μ_1，因此，在高温下，$\mu_H\approx\mu_1$。相反，在低温下有：

$$\mu_H\approx\frac{\mu_1\sigma_1}{\sigma_1+\sigma_2}=\frac{\mu_1}{1+\dfrac{\sigma_{20}}{\sigma_0}\exp[(E_B-E_V-W)/k_BT]} \tag{5-8}$$

这就很好地说明了实验结果。正如第 2 章所述，非晶态半导体的霍尔效应在理论上是很复杂的，在实验测量上也是较困难的，因此，目前对霍尔效应的研究并不普遍。

5.2.5　硫系半导体的光致结构变化效应

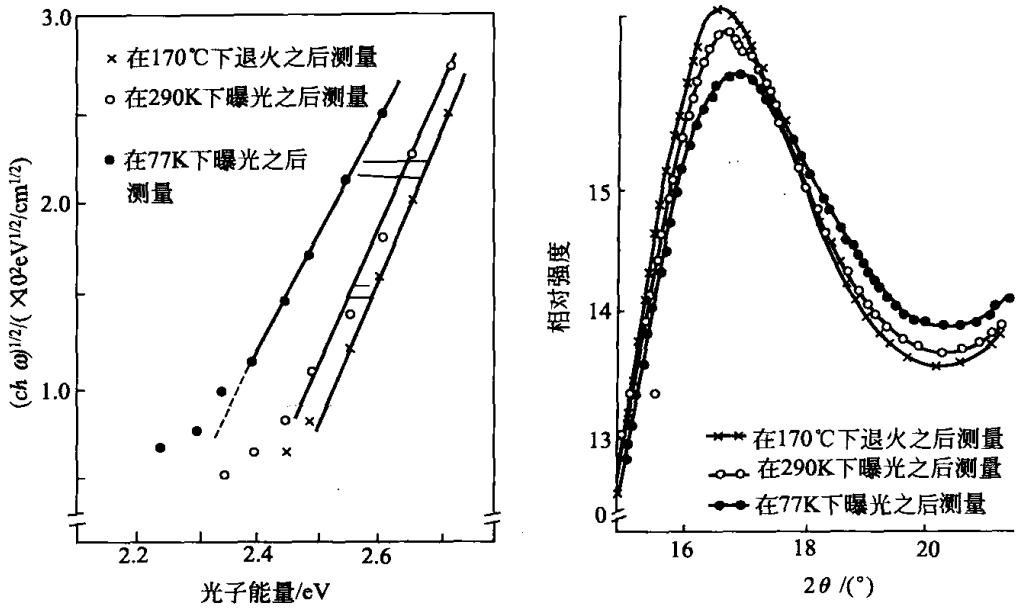
由于光照，硫系非晶态半导体可以产生以下现象：体积的变化（或薄膜厚度的变化）、X 射线衍射谱的变化、透光性的变化、折射率和光学带隙的变化、ESR 信号和拉曼散射的变化等。它们中有的变化是可逆的，有的是不可逆的。对于这些现象的研究，无论是在技术应用方面，还是在基础理论方面都是十分重要的。

（1）可逆光致结构变化

如图 5-3(a) 所示，用蒸发法制备的 a-As_2S_3 薄膜，在 290K 和 77K 的温度下，用光子能量大于带隙的光照射后，其本征光吸收边平行移向低能一边（称为吸收边的红移效应）。这种移动引起了透过率的变化，因而称为“光黑化”。在 170℃温度下，经过 30min 的退火后，上述移动又可以恢复原状，称为“光漂白”。在 290K 下，吸收边的移动 ΔE_1 为 −0.04eV；而在 77K 下，$\Delta E_2=-0.11$eV。图 5-3（b）给出了同一情况下因光照引起的 X 射线衍射谱的变化情况，可见光照引起了晶格无序性的增大，使衍射峰值下降而谷值上升。经过退火，又恢复了原来的状况。

光致结构变化还表现为薄膜厚度 d（或体积）的变化，ESR 信号也会发生变化。各种硫系非晶态半导体的光致结构变化的实验结果列在表 5-5 中，E_{opt} 为光照前的带隙宽度，ΔE_{opt} 是光

照后带隙的变化值，X_A-X_B 为组成 AB 合金的原子电负性之差值，$\bar{n}$ 为平均配位数，$\Delta V/V$ 为体积的相对变化。



(a) 光学吸收边的可逆变化　　(b) X射线衍射谱的可逆变化

图 5-3　a-As_2S_3 薄膜的可逆光致结构变化

表 5-5　各种硫系半导体的光致结构变化

项目	As_2S_3	As_2S_3	$GeSe_2$	GeS_2	$As_4Se_3Ge_1$
E_{opt}/eV	1.76	2.41	2.20	3.15	1.57
ΔE_{opt}/eV	−0.015	−0.045	−0.032	−0.075	−0.031
$\lvert\Delta E_{opt}\rvert/E_{opt}$	8.52×10^{-3}	1.87×10^{-2}	1.46×10^{-2}	2.38×10^{-2}	1.97×10^{-2}
X_A-X_B	0.22	0.30	0.44	0.52	
$\bar{n}$	2.40	2.40	2.67	2.67	2.60
块状 $\Delta V/\Delta$	3.3×10^{-3}	6.1×10^{-3}	3.7×10^{-3}	4.7×10^{-3}	2.7×10^{-3}
蒸发 $\Delta V/\Delta$	4.4×10^{-3}	6.0×10^{-3}			-2.6×10^{-3}
溅射 $\Delta V/\Delta$					>0
X 射线衍射谱的变化（块状）		有			有
X 射线衍射谱的变化（蒸发）	有	有			有

用光照会产生大量的亚稳缺陷态的模型解释了上述现象，即在硫系玻璃中，很容易形成 D^+-D^-（或 $C3^+$-$C1^-$）紧密换价对。这种紧密换价对实际上是激子的强自陷状态。光照产生的自由激子，有演变成 D^+-D^- 对的倾向，演变后的 D^+-D^- 对是一个亚稳态，这就是硫系非晶态半导体产生可逆光致结构变化的原因。

（2）不可逆光致结构变化

在有正常化学组分的 a-As_2S_3 中，每个分子中含有 2 个 As 原子和 3 个 S 原子。然而，在用速冷法制备的块状材料中，往往是 As 的组分多，用蒸发法制备的薄膜也是如此，因而常常是形成了a-$As_{2+x}S_3$（$x>0$），这种材料有与上述不同的光致结构变化。

对于 a-$As_{57}S_{43}$薄膜，当光照时，其透过率发生如图 5-4 所示的变化。在 293K 的温度下，

光照后的透过率 T 移向长波一边，但在 120℃的温度下，经过 30min 的退火后并不能恢复原状。这是因为在 a-$As_{57}S_{43}$ 薄膜中，有多余的 As 原子存在。当它们受到光照之后，在其表面可能出现局部晶化现象，若光照是在空气中进行，也可能会形成 As_2O_3，如图 5-5 所示。这种光致晶化现象可以用下式表示：

$$\underset{\text{（非晶）}}{As_{2+x}S_3}\ (x>0) \xrightarrow[k_BT]{h\nu} \underset{\text{（单晶）}}{x\,As} + \underset{\text{（非晶）}}{As_2S_3} \tag{5-9}$$

$$4As + 3O_2\ \text{（空气中）} \xrightarrow{h\nu} 2As_2O_3 \tag{5-10}$$

由于光照引起了晶化或氧化，故用退火方法难以恢复原状。

由于硫系半导体可以发生可逆的光致结构变化，利用这种现象能够实现光信息的存储（如可以制成高密度的信息存储光盘），因而硫系半导体光致结构变化的研究很受人们的重视。

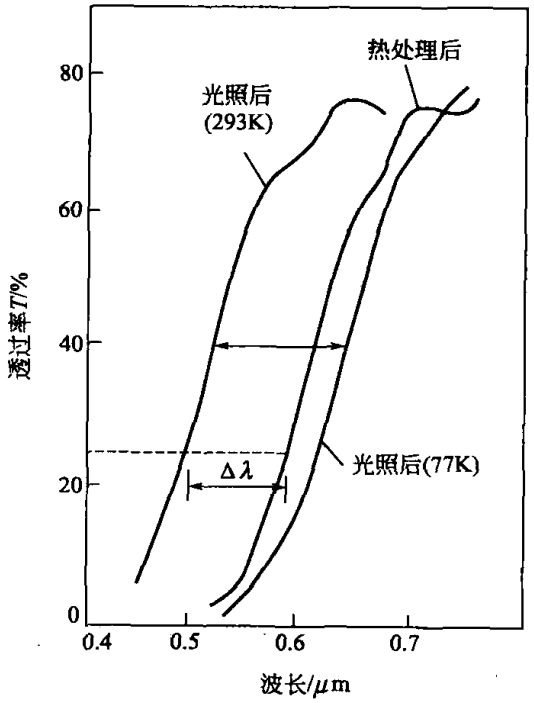


图 5-4　a-$As_{57}S_{43}$ 薄膜光照后的透过率 T 的变化

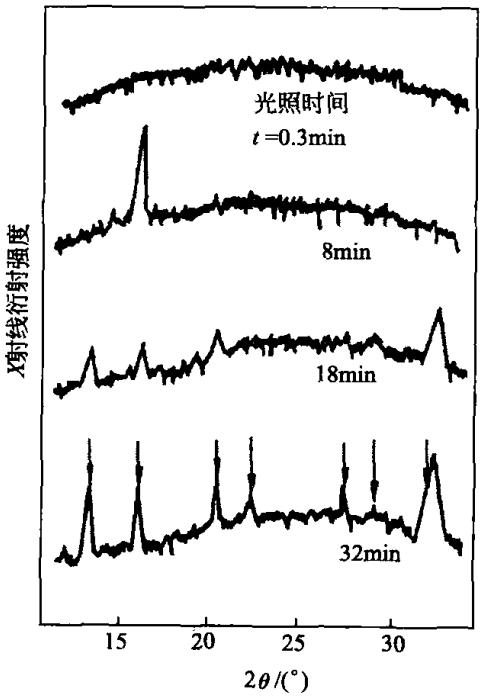


图 5-5　光照后的表面结构变化

5.3　薄膜静电成像——复印鼓

薄膜静电成像是利用半导体光电效应和静电现象的一种图像产生技术。1938 年，C. F. Carlson 发明了静电成像技术（或称电子摄影技术），由于操作简单，成像迅速、稳定、经济性好，很快就应用于复印机。目前已成为办公现代化不可缺少的工具，并已发展成为一门高科技产业[5,6]。

5.3.1　静电成像原理

对于在金属衬底上覆盖一层高阻光导薄膜组成的感光体，其感光性取决于高阻光导薄膜的性质和表面的充电状态。若高阻光导薄膜具有两维均匀性，且有均匀的表面电荷分布，则感光体表面各处的电位相等。

若高阻光导薄膜在 $t=0$ 时表面充电电位为 U_{S_0}，电荷为 Q_0，则其随时间 t 的衰减可用下式表示：

$$U_S=U_{S_0}\exp\left(-\sigma_d/\varepsilon\varepsilon_0 t\right) \tag{5-11}$$

$$Q=Q_0\exp\left(-\sigma_d/\varepsilon\varepsilon_0 t\right) \tag{5-12}$$

式中，σ_d 为光导薄膜的暗电导率；ε 为光导薄膜的相对介电常数；ε_0 为真空介电常数。可见，表面电位 U_S 和表面电荷 Q 是由暗电导率 σ_d 决定的衰减函数，其弛豫时间为：

$$\tau_d=\varepsilon\varepsilon_0/\sigma_d \tag{5-13}$$

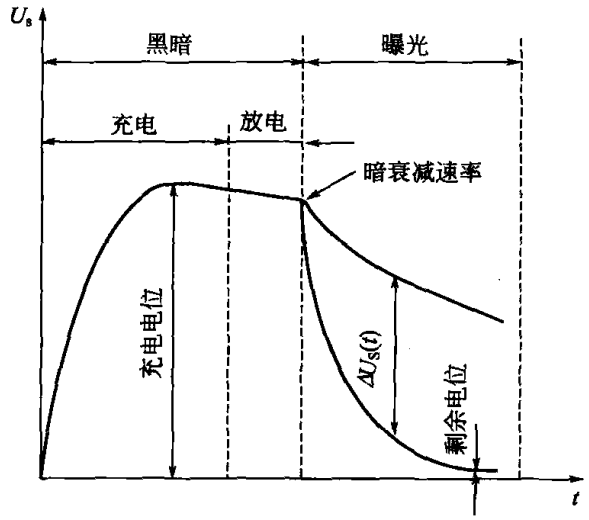


图 5-6 表面电位随时间 t 的变化

由于感光体具有光电导灵敏性，即电导率随光强灵敏变化，则光照下感光体的表面电荷会由附加的光电导放电（光放电）而加快衰减，其弛豫时间 $\tau_{ph}<\tau_d$。显然，光电导率 σ_{ph} 越高，则光放电电流越大，弛豫时间 τ_{ph} 就越短，表面电位衰减越快。

对于一块均匀充电的感光体若以光图像方式给予曝光，则感光体会因各处不同强度的光放电而在表面建立起与图像相对应的电位浮动，以实现光信息的记录。图 5-6 是高阻光导薄膜在潜像形成过程中表面电位的变化。显然，较小的暗放电速率（即大的 τ_d）和一定光照下较快的光放电速率（较小的 τ_{ph}）是得到较强的潜像信息的基本条件。前者决定表面电位的保持性，后者决定着图像的灵敏度。

保持性的要求通常为：

$$\varepsilon\varepsilon_0/\sigma_d>10T_p \tag{5-14}$$

T_p 为包括记录和复现成像全过程的时间。由上式可得到光导成像膜的暗电导率要满足的条件为：

$$\sigma_d<\varepsilon\varepsilon_0/10T_p \tag{5-15}$$

为使感光体表面通过电晕放电能带上 $10^{-7}\,C/cm^2$ 左右的静电，这就要求它的电阻率能在 $10^{14}\sim10^{15}\,\Omega\cdot cm$ 左右，因此，可选择的材料范围很窄，只能用绝缘性的光半导体，如 a-Se 和 a-Si 等薄膜材料。

5.3.2 静电成像的基本过程

非晶态半导体静电成像技术的基本程序是由 6 个过程组成的，如图 5-7 所示。图 5-8 还给出了 4 个主要的电子过程。

① 带电　在暗处，通过正电晕放电，使光导体表面带静电，赋予它感光性。

② 曝光成像　当照射光图像时，曝光部分会发生光载流子的生成和迁移，使表面失去电荷而形成电荷潜像。

③ 显影　利用静电引力使反极性的着色树脂粉（显影剂）附着于电荷潜像上，变成可见像。

④ 复制（像转移）　把着色的像复制到普通纸上。一般是从复制纸的背面，通过与着色剂是反极性的电晕放电来实现。

⑤ 定影　把复制后的有色像，通过加热或其他方法（如加压）固定于复制纸上。

⑥ 清洗　除去残留在感光体表面上的着色剂和电荷，以后反复使用。

一般感光体都是圆筒状的（称复印鼓，但也有带状的）。上述各过程的实现均分布于一个

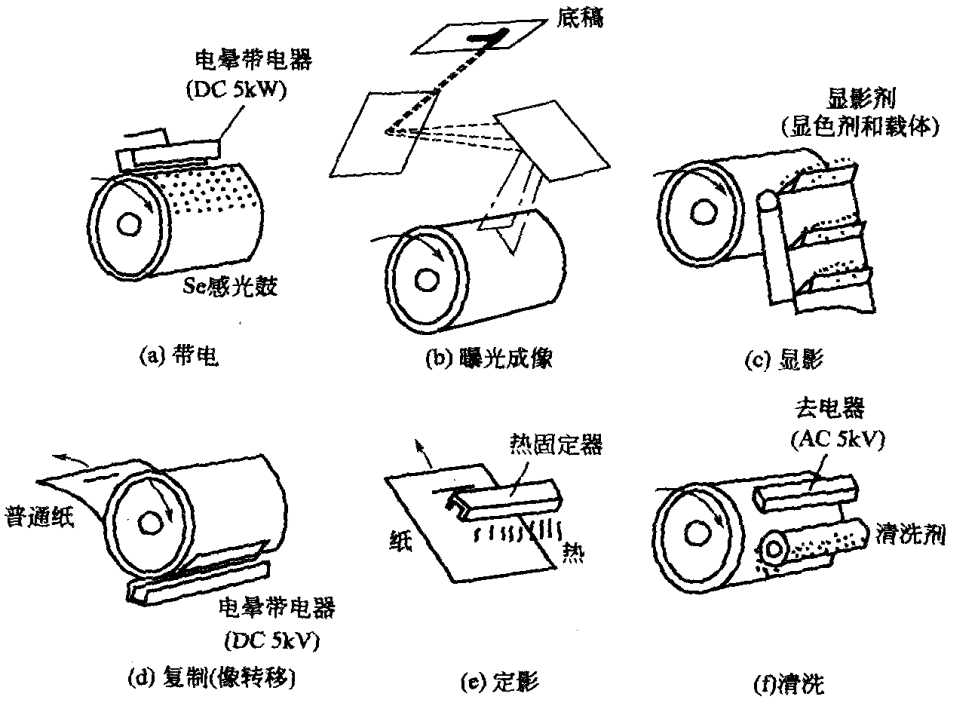


图 5-7　静电成像的基本程序

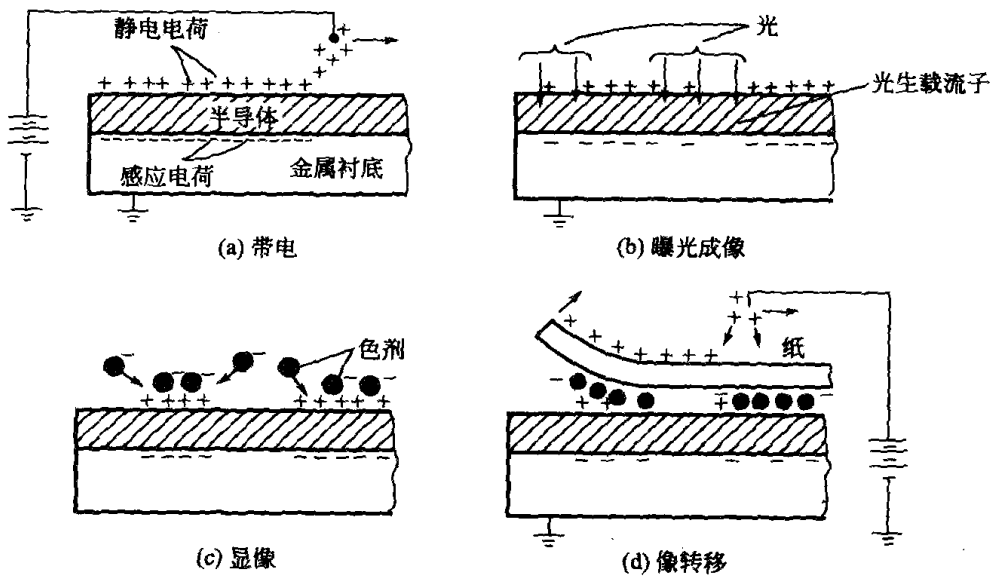


图 5-8　非晶态半导体静电成像的 4 个主要的电子过程

圆周上，全过程在旋转一圈内即可完成。

5.3.3　薄膜静电成像的材料

最早静电成像所用的感光材料是真空蒸发的 a-Se 薄膜，后来，为了提高灵敏度、图像质量和延长寿命，研制出了许多新材料，如 Se-Te、Se-Sb、Se-As 等合金蒸发薄膜，以及无机材料（ZnO、CdS）、有机半导体等。目前，复印机所用的主要感光材料还是 Se 以及 Se 合金系列蒸发薄膜。

（1）a-Se 及其化合物

Se 的结构有三种：金属 Se（立方晶系）、结晶红色系 Se（单斜晶系）和 a-Se。用于静电成像的是真空蒸发的 a-Se 薄膜，薄膜厚度一般为 50～70μm，暗电阻率高达 $10^{15}\Omega \cdot cm$。通过电晕放电使其表面带电，受光照时表面电荷消失，感光灵敏度高。

真空蒸发时的衬底温度、蒸发速度和真空度等因素对 a-Se 薄膜特性影响很大。蒸发过程中，如果衬底温度低而且蒸发速度大时，膜往往不均匀，而且会形成一些深的陷阱能级，连续使用时其剩余电位要升高。另外，加热时 a-Se 很容易结晶而呈六方晶型，如长期放置也会慢慢结晶。

掺入 Te、As、Sb 等杂质可明显地改善 a-Se 薄膜的特性。掺杂后，一般可使感光灵敏度向长波长区扩展，防止结晶，增加表面硬度等，从而寿命也就可能延长，但剩余电位往往要上升。通过适当的掺杂，还可使玻璃转变温度升高，从而制造出灵敏度高、寿命长的感光体。在大型激光印刷机上，现已制造出寿命长达 100 万次以上的 As_2Se_3 系列感光鼓。若在 As_5Se_5 薄膜中掺入 Cl、Br、I 后，不但可以使载流子的平均迁移长度 μ 值增大，使感光灵敏度向长波区扩展，而且可以降低剩余电位。

(2) a-Si：H 及其化合物

由于 a-Si：H 薄膜具有较好的光导性、耐热性和表面硬度增强等特点，可望制成优良的静电成像材料。不过，用通常办法制作的 a-Si：H 薄膜，暗电导率都比较低（只有 $10^{10}\Omega\cdot cm$），在表面上不能积存电荷，也就不能像图 5-9 所示形成电荷潜像。因此，人们正在积极研究，希望能制造出多层结构的感光体。在它的表面有一阻挡层（$a\text{-}Si_{1-x}C_x$：H、$a\text{-}Si_{1-x}N_x$：H、a-Si：H：O），在电极界面上有一个电荷注入阻挡层（$a\text{-}Si_{1-x}C_x$：H、$a\text{-}Si_{1-x}N_x$：H），通过功能分离使其带电。

目前，已用下述方法制造出了不损失感光灵敏度的，具有$10^{13}\sim10^{14}\Omega\cdot cm$暗电阻率的 a-Si：H 薄膜。这种方法是：在 a-Si：H 薄膜中，掺入杂质 B 使薄膜实现本征半导体化，再加入微量的氧（0.01%，原子分数），当把这种 a-Si：H 薄膜沉积在 Al 衬底上时，就成功地形成了十分耐用的单层结构静电成像感光体（鼓）。

5.3.4 复印机

静电成像技术主要用于复印机。

早期的复印机，在复制速度、复制成本和图像质量（图像层次的再现性）等方面都不如印刷机，但近 10 年来，已出现了具有和胶版印刷机一样的复制速度为 15000 张/h 的复印机，而且复制的质量和复印机的可靠性也有了大幅度的提高，复印成本也大为降低。

今后，还要进一步追求复印机的经济效益，主要是研制寿命长久的消耗品，特别是感光体。从这个意义上讲，a-Si：H 感光鼓是最合适的。随着人们对 a-Si：H 基本物理性质的进一步了解和生产技术的发展以及原料气体（SiH_4）价格的降低，在不远的将来，以 a-Si：H 代替 a-Se 制作复印机的感光鼓将是复印机工业发展的主流。

5.4 纳米 Sn 太阳能吸热膜[7]

随着工业的高速发展，能源短缺的问题也日益受到关注。太阳能是一种安全、干净和取之不尽的能源，如何有效地利用它已成为人们竞相研究的课题。其中太阳能的热利用也是十分重要的。今天，对太阳能吸热材料的研究已经取得的重要的进展，使得太阳能的利用在某些方面已经成为可能。这里介绍含有纳米 Sn 的吸热膜材料 $Sn_xAl_yN_zO_w$ 的制备及特性。

5.4.1 太阳能吸热膜的基本原理

真空集热管的结构为双层玻璃管，夹层为真空（目前国内市场大部分为内径 ϕ37mm、外径 ϕ47mm、长度 1200～1500mm）。它像一个拉长的暖瓶，玻璃外管和内管之间抽成真空后封离，选择性吸收膜沉积在内管的外表面。它吸收太阳能来加热内管中的传热流媒体，真空使气

体的对流与传导热损失可以忽略。选择性吸收膜使热发射损耗降为最低，在寒冷的冬天、低日照地区及高温条件下，太阳能集热管都显示了优良的集热性能。

投射到地球上的太阳光谱能量分布，主要集中在 350～2500nm 波段，如图 5-9 所示。图中亦给出了不同温度下的黑体辐射光谱。由图中可以清楚地看出，两个光谱之间存在着间隔（对于 500K 以下的黑体辐射，两者的峰值波长差大约为 4000nm）。由于存在着这个间隔就能做成这样的表面，既能有效地吸收太阳光而又不会在工作温度下把吸收来的能量再辐射出去。这样的选择性吸收体在 2500nm 以下波长区域有最高的吸收率，但是对于长波长有高的反射率（低的发射率）。

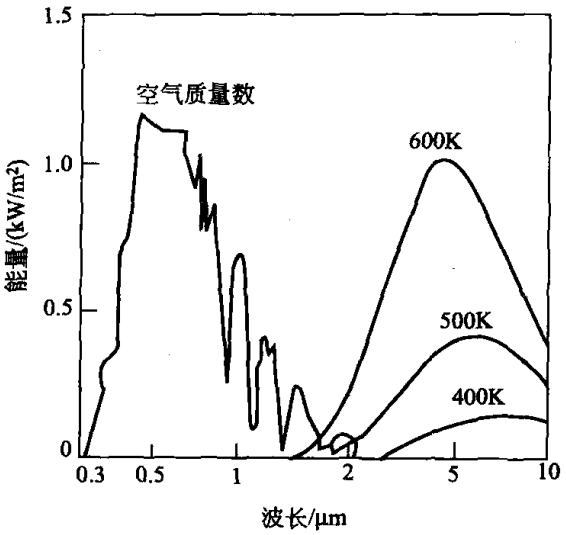


图 5-9　太阳光谱能量分布及黑体辐射谱

根据太阳光能谱的能量分布，要求吸收膜的理想光谱选择性曲线为：使太阳能尽量吸收转化为热能，而红外辐射损失尽量少。而纳米 Sn 膜基本上符合这种要求，成为比较理想的太阳能吸热膜。

5.4.2　纳米 Sn 吸热膜的制备方法和特性

（1）制备方法

纳米 Sn 吸热膜是采用双束共蒸发的方法制备的。蒸发源 A 放置 Sn 粉末，蒸发源 B 放置 Al 细丝段和 Sn 粉末的混合物，工作气体为高纯 N_2；衬底材料为硅片、石英玻璃片和铜载网。石英玻璃和硅片的沉积时间为 90s，铜载网沉积时间为 10s。蒸发完毕后，将样品置于充满 N_2 的环境中 4h，使 N_2 和 Al 充分反应而在膜表面生成 N、Al 化合物膜，同时起保护作用，减少氧化。这样，便在衬底上生成了 $Sn_xAl_yN_zO_w$ 的吸热膜。

（2）吸热膜的特性

表 5-6 列出了 3 个样品中 Sn、Al、N、O 各原子含量的百分比。

表 5-6　样品中各原子含量的百分比

样　品	原子含量百分比/%			
	Sn	Al	N	O
1#	50	25	20	5
2#	45	30	20	5
3#	40	30	25	5

用 UV-3100 光谱仪测量了吸热膜的光反射率。其结果为：在 350～2500nm 范围反射率大幅度降低，意味着有很高的吸收率。在 90%以上太阳光能量的 350～1500nm 波段内，反射率仅为 2%，吸热膜有 98%的吸收率，说明该膜是一种较为理想的太阳能吸热材料。

Sn 纳米晶由于受量子限制效应的作用，光学带隙变宽，在可见光区有强烈的光吸收。随着纳米晶尺寸的减小，光学带隙蓝移，吸收峰的位置将移向短波方向。该薄膜的光吸收敏感区是在可见光区。由 TEM 测出了纳米晶的平均半径为 6nm，对应于该尺度的 Sn 纳米晶，光学带隙约为 2eV，吸收边在 620nm 处，正是位于可见光区。

从上述讨论可以看到，纳米 Sn 的引入确实大幅度增加了光的吸收，同时可以通过控制纳米晶的尺寸来调节吸收的位置，从而提高了太阳能吸热膜的吸收率，是一种很有前景的新太阳能材料。

参 考 文 献

[1] 何宇亮，陈光华，张仿清．非晶态半导体物理学．北京：高等教育出版社，1989，第 7 章.
[2] Uhlmaun. D R. J Non-Cryst Solids，1975，17：266.
[3] Chen G，et al. Topics in Non-Crystalline Semiconductors，Edited by Fritzsche H and Jung A. Beijing Univ of Aeronautics and Astronautics：1988，1.
[4] Chen Guanghua，et al. Chinese Physics，1981，1：723.
[5] X Wu，et al. J Appl Phys.，2001，89 (8)：4564.
[6] 何宇亮，陈光华，张仿清．非晶态半导体物理．北京：高等教育出版社，1989，第 9 章．
[7] 赵子强，韩朝晖．功能材料（增刊），2001，882.

第6章

薄膜太阳能电池材料

6.1 概述

随着化石能源（如煤、石油、天然气）的逐渐枯竭以及温室气体导致的全球气候变暖加剧，寻求新的替代能源及如何减少温室气体的排放等问题，日益引起人们的关注。太阳能作为替代能源是解决这些问题的最佳途径之一。太阳能在地球上分布广泛，取之不尽用之不竭，是一种真正意义上的绿色能源。

太阳能电池是一种可以直接将太阳光转换成电能的光电器件，具有永久性、清洁性和灵活性三大优点[1]。自从第一块硅单晶 p-n 结太阳电池于 1954 年在贝尔实验室问世，半个多世纪以来，人们对太阳能电池的研究经久不衰。迄今为止，已使用多种材料的单晶、多晶、无定形和薄膜形式制造出各种器件结构的太阳能电池。但研究人员对器件性能的优化以及新材料和新结构电池的探索时刻没有停止，并且一直受到人们的热切关注。2001 年，Green[2]提出把太阳能电池的发展过程划分为三个阶段，其中第一代硅太阳能电池（单晶 Si 和多晶 Si）和第二代薄膜太阳能电池（非晶 Si、GaAs、CdTe、CIGS 等）都是单结电池，已基本实现了商品化。第三代太阳能电池除了继续保持薄膜化并采用丰富、无毒的原材料外，最大的特点就是具有更高的光电转换效率。如果我们取太阳表面温度为 6000K，电池温度为 300K，根据卡诺定理，可得电池能量转换的热力学极限效率为 95%；但是 Shockley 和 Queisser[3]通过细致平衡极限原理计算得出，理想单结太阳能电池的效率是材料带隙能量（E_g）的函数，当 E_g 为 1.3eV 时，在 1sun 照射下的极限效率（也称 S-Q 极限）仅为 31%，全聚光（46200suns）下的极限效率为 40%。二者相差如此之大，原因是电池在吸收太阳光并转化成电能的过程中，各种方式导致的能量损失最终限制了它的效率。能量损失的内部原因主要有以下三方面：①太阳光谱中能量（$h\nu$）小于 E_g 的光子不能被吸收，从电池中透过；②能量大于 E_g 的光子被吸收后激发出热载流子（电子和空穴），超过 E_g 的那部分能量（$h\nu$-E_g）很快都以热能的形式释放掉了；③光生载流子的辐射复合，所有太阳能电池在吸收太阳光的同时也向外辐射光。另外，在实际电池中由于结构设计和工艺条件等外部因素的影响，还会产生一些损失机制使效率降低，例如表面反射、串联电阻、晶格缺陷等[1]。

无论是从材料还是从结构划分，太阳能电池均有多种。本章主要介绍薄膜太阳能电池，包括 a-Si：H 太阳能电池、第ⅢA-ⅤA 族化合物太阳能电池、CdTe 太阳能电池、铜铟硒 CIS 及铜铟镓硒 CIGS 薄膜太阳能电池、聚光太阳能电池以及有机太阳能电池。

6.2 a-Si：H 太阳能电池[4]

6.2.1 单晶太阳能电池与非晶硅太阳能电池的优缺点

半导体太阳能电池，是根据光生伏特效应把太阳光辐射能直接转换为电能的一种器件。早在 1876 年，在硒材料中就发现了光生伏特效应。经过半个多世纪的研究，到 20 世纪 30 年代，太阳能电池才在工业上开始有所应用，如制成硒光电池、氧化亚铜光电池及硫化银光电池。由于这些光电池的光电转换效率很低，因而也谈不上太阳能的利用问题。直到 1954 年，才出现了效率为 5% 的 c-Si p-n 结太阳能电池，从而引起了人们的重视。利用太阳能直接发电的问题，已经成为一个现实的研究课题，于是也就出现了“太阳能电池”这个名词。

近年来，由于空间科学的发展，急需轻便和长寿命的电池，因而太阳能电池的研究受到了更大的重视，其研究范围也扩大了，出现了各种各样的半导体太阳能电池，如 GaAs、CdS、CdTe、CdS-Cu_2S、GaP、SnO_2-Si、(Al,Ga)As-GaAs、InP-GaAs，c-Si 等，但主要应用的还是 c-Si 太阳能电池。在电池结构上，制成了 p-n 结型、异质结型、MOS 型、MIS 型、肖特基势垒型、垂直多结型和薄膜型等。目前，太阳能电池已是人造卫星、宇宙飞船中最为重要的电源。太阳能电池具有很多优点。

① 同其他资源有限的能源（如石油、煤及水力等）相比，太阳能（3kW/m²）是取之不尽、用之不竭的能源，太阳能电池提供的电能也几乎是永久的，是一种不用维持费用的能源。

② 这种电池是将光能直接转换成电能，不经过任何中间能量的转换（没有机械转动部分），不排出任何废水、废气，因而也是较卫生、不污染环境的清洁能源。

③ 太阳能电池结构简单，同其他发电方式相比，有最高的功率质量比；携带方便，在科学技术领域中（尤其是在空间科学领域）有其特殊的应用价值。

虽然太阳能电池有许多优点，但由于造价十分昂贵，使太阳能电池在地面上的广泛应用受到了严重的限制。因此，这就确定了太阳能电池的发展方向应该是提高效率、长寿命和降低成本。对于晶态半导体太阳能电池，要达到这三个要求是困难的。首先，单晶材料的制备成本昂贵（占太阳能电池总成本的 30%以上）；其次，由于晶体生长工艺的限制，不可能制成很大直径的晶体，这就限制了太阳能电池的工作面积，从而也限制了总的输出功率。因此，要求人们去寻求和探索用于制造太阳能电池的新材料和新工艺。近 10 年来，人们对a-Si：H材料及a-Si：H太阳能电池展开了积极的研究，在电池结构和制作技术上都有了很大的进展，并已进入实用阶段。目前的情况表明，a-Si：H 太阳能电池在提高效率、长寿命、降低成本和大面积生产几个方面，都取得了重要进展，中国已在 2000 年的“973 计划”中将该项目列入重点支持项目，正在实施中。

a-Si：H 太阳能电池除具有上述单晶太阳能电池的一般优点外，还具有如下特点。

① 制作工艺简单，在制备 a-Si：H 薄膜的同时，就能制作 pin 结构。

② a-Si：H 是用 SiH_4 的辉光放电分解法得到的，原材料是廉价的。

③ a-Si：H 太阳能电池的衬底材料可以是玻璃、不锈钢或陶瓷等，因而成本很低。

④ 形成 a-Si：H 的衬底温度很低，仅约为 200～300℃，这就大大降低了能源消耗。

⑤ 制备 a-Si：H 太阳能电池采用气相反应，因而容易实现大面积化；相反，c-Si 要受到单晶直径的限制。

⑥ 由于 a-Si：H 的光吸收系数大，所以制作的电池只需要 1μm 左右的厚度，这样就大大地节约了原材料。

⑦ 若 a-Si：H 太阳能电池采用多级或多层结构，就可以获得更高的开路电压和光电转换效率。

⑧ 在荧光灯照射下，这种电池仍具有很好的电池性能。

总之，a-Si：H 太阳能电池在提高转换效率、降低成本和连续生产方面是有潜力和最有希望的，因此很受人们的重视，其生产技术也得到了很快的发展。目前小面积（1cm²）的 a-Si：H 太阳能电池转换效率已接近 13%，大面积（10cm×10cm）a-Si：H 太阳能电池转换效率已超过 8%，双层小面积电池效率已超过 12%，而且从长远来看，单层 pin 结构的 a-Si：H 太阳能电池效率可达 12%～14%，而多层 pin 结构的 a-Si：H 太阳能电池效率可达 14%～24%[5]。

6.2.2 a-Si：H 太阳能电池的工作原理和参数

半导体太阳能电池的工作原理是光生伏特效应。所谓光生伏特效应就是指半导体吸收入射光子后产生电动势的效应，它有三个必要条件：① 入射光必须能够产生非平衡载流子；②非平衡载流子必须经受一个由 p-n 结或金属-半导体接触势垒所提供的静电场的漂移作用；③非平衡载流子要有一定的寿命，以保证能有效地被收集。

光生伏特效应的物理机理可以用一个 p-n 结来简单地说明。如前所述，a-Si 的能带结构与 c-Si 基本相似，只是在带尾和带隙中存在有定域化的电子态。因此，从唯像理论来看，我们仍然可以用简单的二带（导带和价带）模型来描写 a-Si 中的电子过程，把 c-Si 的 p-n 结理论加以修正用到 a-Si 的 p-n 结中去，这样也会使问题变得简化一些。

（1）无光照和有光照的 p-n 结

在无光照的情况下，a-Si p-n 结的 I-U 特性与 c-Si p-n 结二极管特性一样，且能带如图 6-1 所示。零偏置时，通过 p-n 结的电流为零；反向偏置时，p-n 结势垒增高，通过 p-n 结的反向电流就是二极管的反向饱和电流 I_0，且方向由 n 型一边指向 p 型一边；正向偏置时，p-n 结势垒降低，电流 I_D 与偏压 U 呈指数关系：

$$I_D = I_0[\exp(eU/nk_BT-1)] \tag{6-1}$$

其中 n 为二极管的品质因子。电流的方向是由 p 型一边指向 n 型一边。

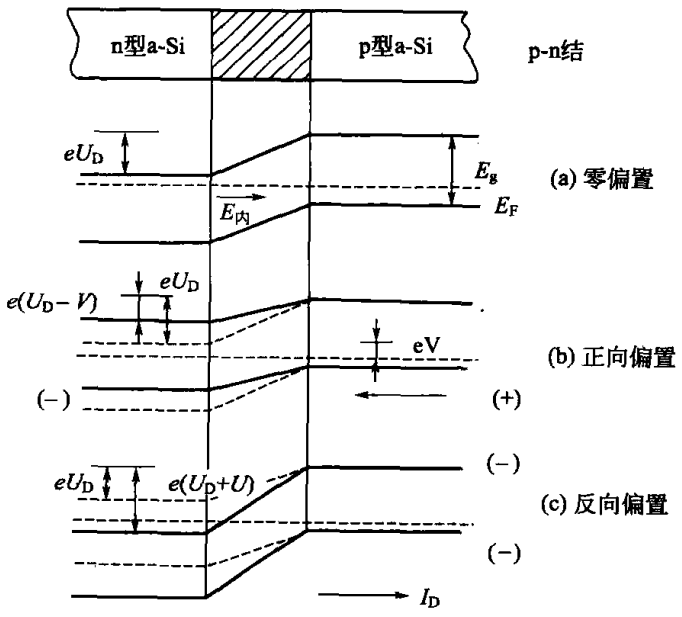
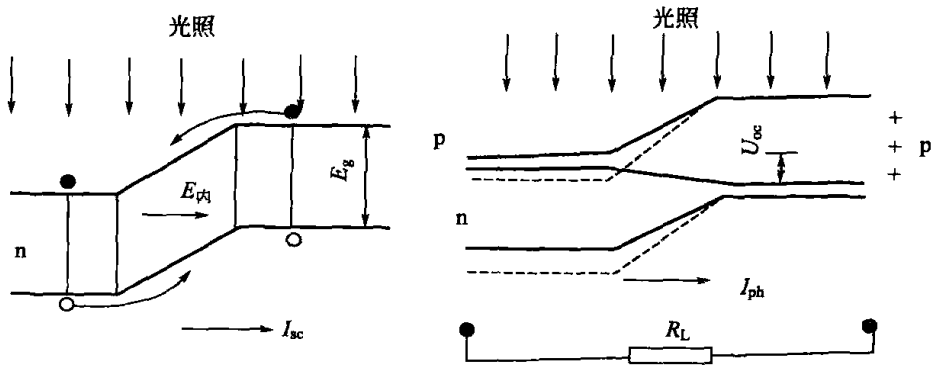


图 6-1　无光照下的 a-Si p-n 结能带示意图

当具有足够能量的光子（$h\nu \geqslant E_g$）照射到 p-n 结上时，就会发生光吸收并在半导体中产生电子-空穴对，即光生载流子。对产生区来说，只有光生的少数载流子（结 n 侧的空穴和结 p 侧的电子）在结的内建场 $E_{内}$ 的作用下才有可能通过 p-n 结，形成光电流 I_{ph} 和光电压 U_{ph}，并输出电流到负载 R_L（见图 6-2）。输出电压的极性与电池在正向偏置下的极性相同，而光电流却与无光照时流经电池的正向偏压的电流方向相反。对于开路情况，在一定光照下，光生电压 U_{ph} 可以达到最大值（接近 p-n 结势垒的 U_D 值）。对于短路情况，p-n 结无电荷积累，所以 $U_{ph} \approx 0$ 而具有最大的光生电流 I_{ph}：

$$I_{ph} = e\bar{Q}A(L_p + L_n) \tag{6-2}$$

式中，e 为电子电荷；$\bar{Q}$ 表示在结的扩散长度（$L_p + L_n$）内非平衡载流子的平均产生率；A 是 p-n 结的面积。



(a) 短路情况　　(b) 开路情况

图 6-2　光照下的 a-Si p-n 结能带示意图

（2）a-Si：H 太阳能电池参数

图 6-3 是太阳能电池在暗和光照条件下的典型的 I-U 特性曲线，图中标明了开路电压 U_{oc} 和短路电流 I_{sc} 的意义，并指出了最大功率点 P_{mp}。显然有：

$$P_{mp} = FI_{sc}U_{oc} = I_{mp}U_{mp} \tag{6-3}$$

式中，F 称为填充因子，它是 I-U 特性曲线中矩形部分的量度。

太阳能电池的光-电转换效率定义为：

$$\eta = \frac{\text{最大输出功率}}{\text{输入功率}} \times 100\% = \frac{I_{mp}U_{mp}}{P_i} \times 100\%$$

$$= \frac{FU_{oc}I_{sc}}{P_i} \times 100\% \tag{6-4}$$

因此，在 AM-1（入射功率 $P_i = 100\text{mW/cm}^2$）光照下，转换效率为：

$$\eta = FU_{oc}I_{sc} \tag{6-5}$$

式中的输入功率包括实际上任何吸收部分。U_{oc}、I_{sc}、F 和 η 是太阳能电池的 4 个重要参数，一般希望它们越大越好。

图 6-4(a) 给出了一个太阳能电池的等效电路，电池的内电路是 1 个 p-n 结、1 个恒流源与 1 个并联电阻相并联再与 1 个串联电阻相串联的电路。并联电阻 R_{sh} 和串联电阻 R_{se} 分别由图 6-3 中特性曲线在短路点和开路点斜率的倒数给出。在电池的串联电阻很小及并联电阻很大的理想情况下，等效电路可简化为图 6-4（b）的形式，它是 1 个 p-n 结与恒流源相并联的简单电路，这时负载上的电流-电压关系为：

$$I = I_D - I_{ph} \tag{6-6}$$

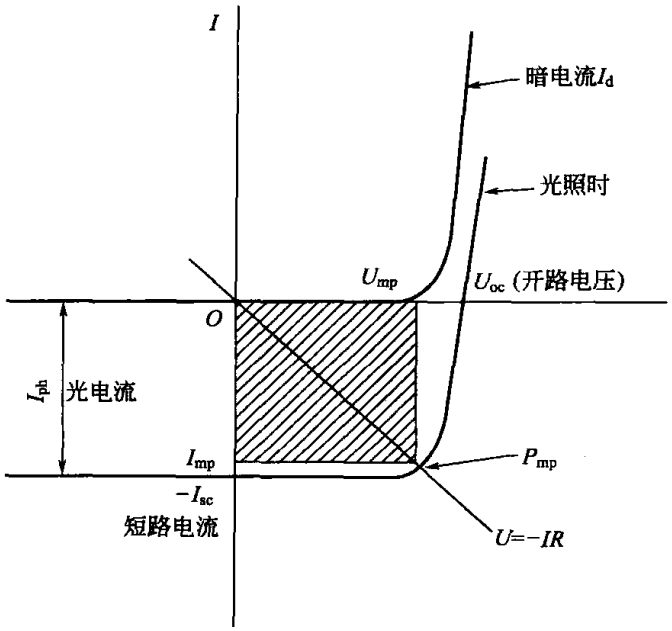


图 6-3　典型的太阳能电池 *I-U* 曲线

这就是 a-Si：H 太阳能电池的 *I-U* 特性方程式。开路时，$I=0$，则开路电压为：

$$U_{oc}=\frac{nk_BT}{e}\ln(I_{ph}/I_0+1) \tag{6-7}$$

可见在一般情况下，只有$I_{ph}/I_0>1$ 时才有实际意义。短路时，$U=0$，因而 $I_D=0$，可得短路电流：

$$I=I_{ph} \tag{6-8}$$

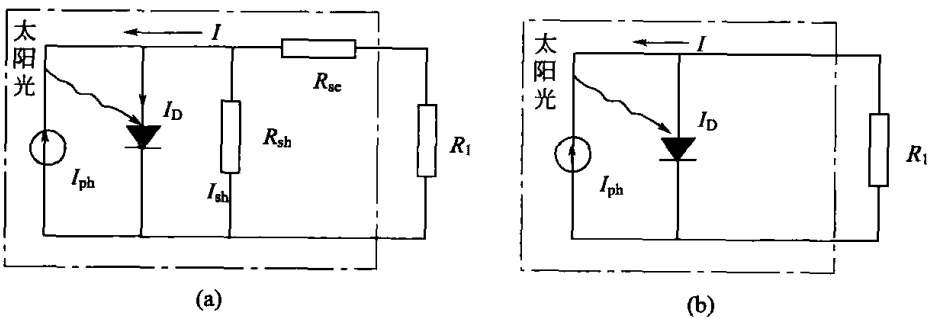


图 6-4　光照下太阳能电池的等效电路

由以上讨论可知，要想得到高效率电池，除要求 R_{sh} 大、R_{se} 小外，还需要少子的寿命大以使（L_p+L_n）大，非平衡载流子的平均产生率 $\bar{Q}$ 也要大。另外，计算表明，当材料的光学带隙为 1.6eV 左右时，则与太阳光谱分布的极大值相符合，因而会引起对太阳光有很大的吸收。a-Si：H 的许多特性是符合以上要求的，因此就成为目前制作廉价高效太阳能电池的理想材料。

6.2.3　a-Si：H 太阳能电池的结构和性能

目前，a-Si：H 太阳能电池的结构类型很多，典型的表示于图 6-5 中，TCO 是通明电极，S. S. 是不锈钢底衬。有肖特基势垒型、异质结型和 pin 型等，其中最重要的为 pin 型。图 6-6 给出 1 个 pin 型 a-Si：H 太阳能电池的示意图（a），同时也给出了这种电池的空间电荷分布（b）、能带结构（c）和光透过（d）的情况。

pin 型结构是伴随 a-Si：H 的发展而产生的一种新的电池结构，它与 c-Si：H 太阳能电池的主要差别是增加了一个本征层。在 a-Si：H 中，载流子的扩散长度很短，光生载流子一旦产

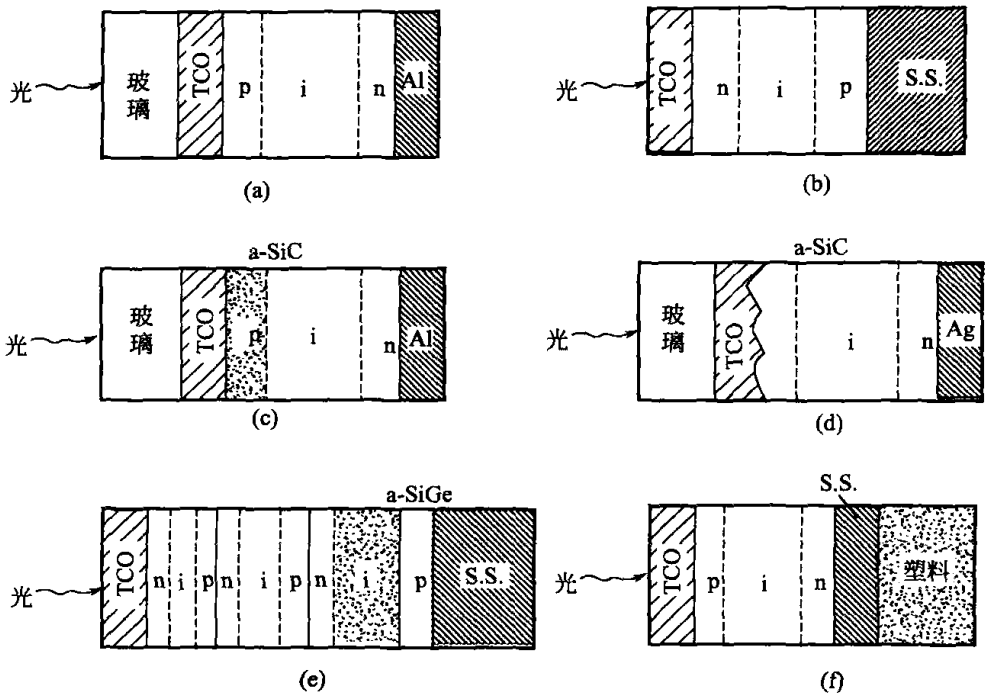


图 6-5 各种 a-Si：H 太阳能电池结构示意图

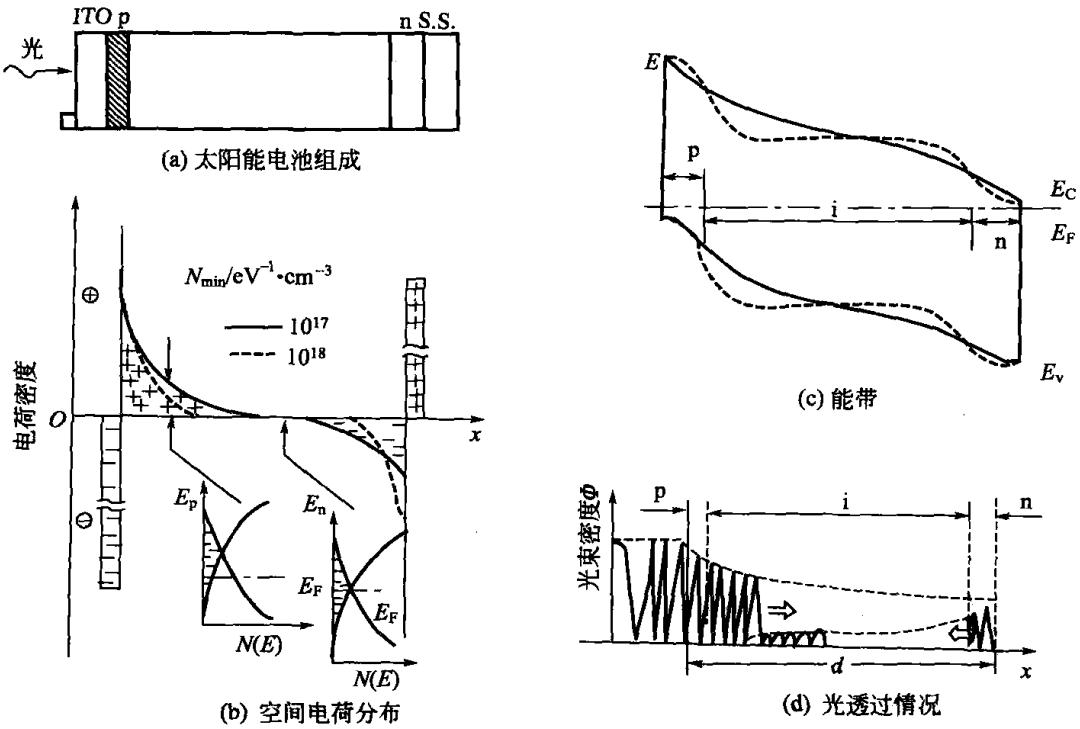


图 6-6 ITO/pin/S. S. 结构 a-Si：H 太阳能电池的组成

生，如果该处或邻近没有电场存在时，则这些光生载流子由于扩散长度的限制将会很快复合而不被收集。根据 a-Si：H 的这一特点，要对光生载流子产生有效的收集，就要求在 a-Si：H 太阳能电池中光注入所及的整个范围内尽量布满电场，因此就设计出带有本征层的 pin 结构。在 pin 结构的电池中，由 pi 结和 in 结形成的内建场几乎跨越整个本征层，该层中的光生载流子完全置于该电场之中，一旦产生即可被收集，从而可以明显地提高电池效率。显然，这同时也要求本征层有较高的光生载流子产生率和合适的厚度。

为了进一步提高太阳能电池的效率，对 pin 结构的电池做了进一步的改进：① 为了减少光生载流子在表面处的吸收，将电池的窗口材料 p 型 a-Si 薄膜改为具有宽带隙的 p 型

$a\text{-}Si_{1-x}C_x$：H 薄膜或 p 型 $a\text{-}Si_{1-x}N_x$：H 薄膜；② 为了增大长波吸收率，将 n 型 a-Si 薄膜改为带隙稍窄的材料，如 μc-Si：H、poly-Si：H、$a\text{-}Si_{1-x}Ge_x$：H 或 $a\text{-}Si_{1-x}Sn_x$：H 薄膜；③ 为了使电池的光吸收谱更接近于太阳光谱，使 pin 型电池在短波和长波范围的光吸收都能得到增大，采用多级带隙结构，如三级型：其前级用宽带隙材料，以减小短波损失；中间级材料的带隙较前级稍窄些，使光吸收谱接近太阳光谱的最大值；后级采用窄带隙材料，以减小电池的长波损失，图 6-7 给出了三级带隙型电池的收集效率谱和能带结构；④ 为提高电池的输出工作电压，以适应用户的需要（如达到 1.5～12V、110V、220V 等，而一般 a-Si：H 太阳能电池的输出电压小于 1V），可做成集成型。这种电池既可使制造过程得到简化，又可以降低大面积电池带来的过大功率损耗；⑤ 为了进一步提高电池效率，最近，又有人提出将多级带隙型电池在一个衬底上集成化，做成集成型多带隙 a-Si：H 太阳能电池，其结构和预估的效率表示于图 6-8 和图 6-9。

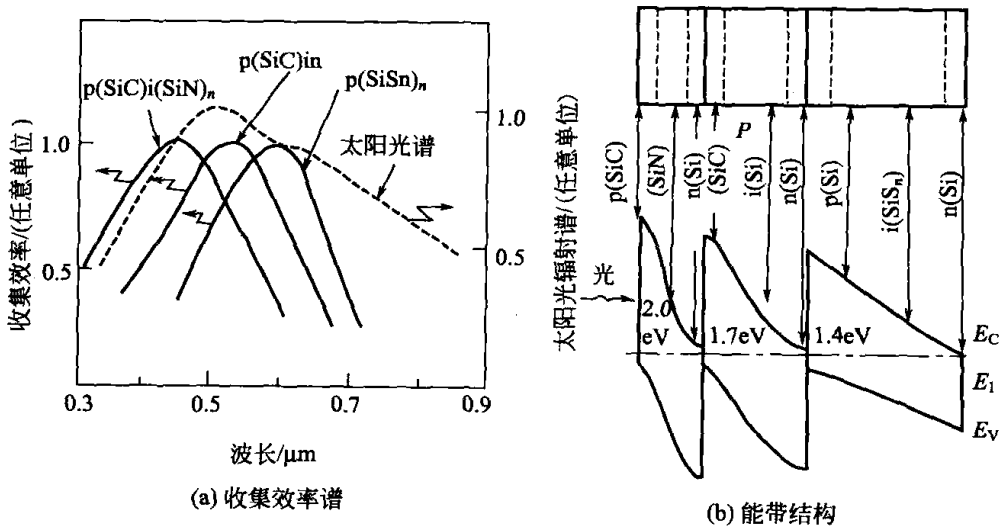


图 6-7　三级带隙型 a-Si：H 太阳能电池的收集效率谱和能带结构

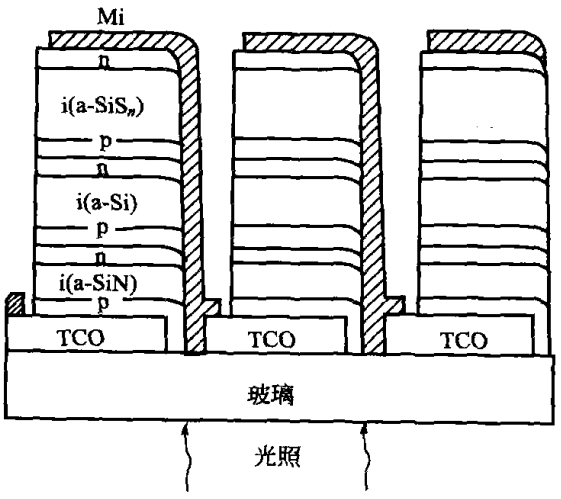


图 6-8　集成型多带隙 a-Si：H 太阳能电池的结构

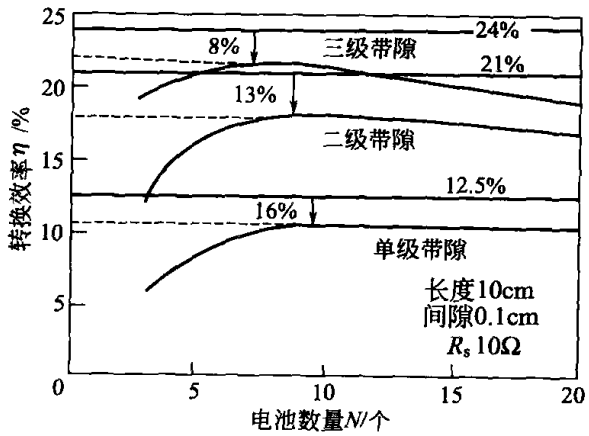


图 6-9　组成集成电池的电池数最佳值

在以上电池结构中，衬底材料可以是平板玻璃，也可以是不锈钢、钼(Mo)、铝(Al)或银(Ag)等材料。透明导电膜（TCO 电极）可以是白金（Pt）、ITO（In_2O_3：SnO_2=95.5 的混合物）或者 SnO_2/ITO、AuPd 等。有关这些结构的 a-Si：H 太阳能电池的性能列于表 6-1 中，并在图 6-10 中给出一个高效率太阳能电池 *I-U* 特性的实际测量曲线。在这里还列出了日本“阳光计划”在 2000 年达到的目标（见表 6-2），以供参考。

表 6-1 a-Si：H 太阳能电池的 *I-U* 的特性(在 AM-1 条件下)[6]

电 池 结 构	U_{oc}/mV	I_{sc}/(mA/cm²)	F/%	η/%	A/cm²
Sn_2/p(SIC)in/Ag	840	17.8	67.6	10.1	1.09
ITO/p(SIC)in(μc-Si)/Al	880	15.01	67.0	8.84	0.033
SnO_2/p(SIC)in/Al	890	15.04	65.9	8.82	0.01
ITO/n(μc-Si)ip/S. S.	860	13.9	65.5	7.8	1.2
ITO/(μc-Si)p/TiO_2/Ag/S. S.	881	16.1	64.5	9.17	0.032
ITO/nip/S. S.	809	13.8	64.0	7.4	0.06
ITO/nip/nip/ni(SiGe)p/S. S.	2200	6.74	57	8.5	0.09
ITO/nip/np(多晶 Si)Al	1419.5	13.4	65.1	12.37	
SnO_2/p(SIC)in/Al	801	13.83	66.4	7.36	100.0
ITO/pin/S. S.	850	12.6	60.1	6.4	100.0

表 6-2 薄膜太阳能电池水平(日本新“阳光计划”的目标和效率)[6]

太阳能电池材料	2000 年达到的目标	效率 η/%		技术要点(问题)
		小面积 /cm²	大面积 /cm²	
a-Si 基薄膜	η=10%,140 日元/Wp, 玻璃衬底 90cm×90cm, 膜衬底 40cm×80cm	10.6(1.0)	9.5(1200) 9.0(3200)	高质量 a-Si 基材料,光陷阱结构,高速刻蚀,高速沉积 a-Si
多晶 Si 薄膜-CVD 法 多晶 Si 薄膜-区熔法 多晶 Si 薄膜-再结晶法	η=15%,140 日元/Wp, 30cm×30cm	10.7(1.0)	16.0(95.8) 13.0(961)	低温下制作,高质量、高效率的 poly-Si 制作技术
a-Si/poly-Si 叠层	η=14%,5cm×5cm	12.0(1.0)		光学限制,大面积沉积
单晶 Si 薄膜	η=14%,5cm×5cm	12.5(4.0)		大面积电池的隔离技术,Si 衬底再使用,用除气增加寿命
CdTe 薄膜	η=13%,140 日元/Wp, 60cm×60cm	16.0(1.0)	10.5(1620)	在大气压下沉积,CdS 和 TCO 低价制备
CIGS 薄膜蒸发法 CIGS 薄膜硒化法	η=16%,10cm×10cm; η=13%,140 日元/Wp 30cm×30cm	18.5(0.96)	11.6(864)	减少重金属量,改善 U_{oc},Zn-化合物过渡层

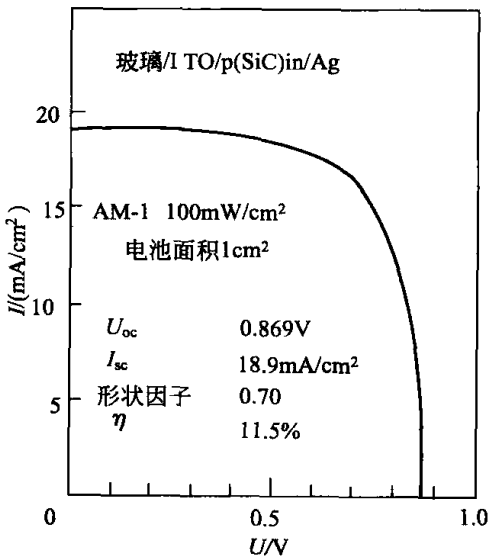


图 6-10 高效率 a-Si：H 太阳能电池的 *I-U* 实测曲线

最近，有人[5]对 a-Si：H 太阳能电池的转换效率进行了理论预测，认为单级 pin 型 a-Si：

H 太阳能电池的转换效率有可能达到12%～14%，而多级 pin 型 a-Si：H 太阳能电池的效率可达 14%～24%，a-Si：H 太阳能电池转换效率的历史数据和预测数据可参看图 6-11。

另外，值得一提的是，与 c-Si 不同，a-Si：H 的光谱特性与荧光灯光谱相近，如图 6-12 所示。因而 a-Si：H 电池在荧光灯下的光谱灵敏度比 c-Si 要好得多(见表 6-3)，其工作性能也优越于其他种类的太阳能电池。

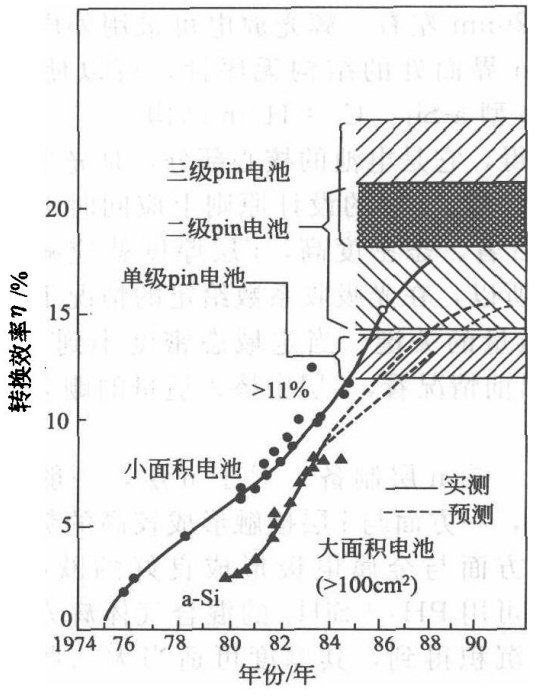


图 6-11　a-Si：H 太阳能电池转换效率的历史和未来展望

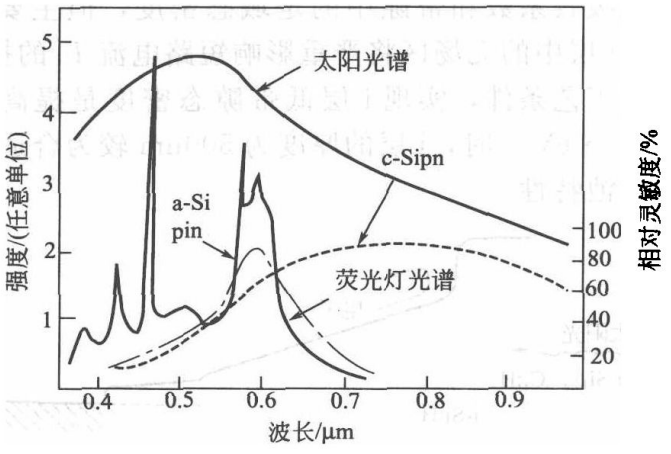


图 6-12　荧光灯辐射谱与 a-Si：H、c-Si 电池的光谱灵敏性

表 6-3　各种电池在荧光灯下的光伏特性

电池种类	照度 300lx 条件下			
	U_{oc}/V	I_{sc}/(mA/cm²)	P_m/(μW/cm²)	填充因子 F
a-Si	0.62	24	9.9	0.66
c-Si(专为荧光灯设计)	0.30	31	7.5	0.63
c-Si(正常设计)	0.27	1.6	2.2	0.49
带状 c-Si	0.18	24	1.7	0.41

注：1lx=1lm/m²。

6.2.4　a-Si：H 太阳能电池的制造

在这里，我们仅仅介绍 pin 型 a-Si：H 太阳能电池制造工序中的几个主要过程(以玻璃衬底为例)。

① 清洁处理玻璃衬底　一定要将玻璃表面上的各种污点清洗掉，对玻璃板本身要求平整度高，透光率高。

② 蒸镀透明导电膜(TCO)　对于 TCO 膜的要求是，具有高的电导率和高的透光率。目前主要采用 ITO/SnO_2，也有单独用 SnO_2 或 ITO 膜。ITO 是 95%的 In_2O_3 和 5%的 SnO_2 的混合物，可用蒸发方法制作，也可用化学气相沉积法制作。由于透光率和电导率是相关的，因此，对于 ITO 膜，要求同时满足透光率高和电导率高是有困难的，这就要求寻找膜厚的最佳值，例如 SnO_2 为 20nm，ITO 为 50～80nm，其方块电阻在 10～40Ω/□左右。另外，由于

ITO膜的折射率为2.2，能与a-Si(折射率为3.6～4)匹配而形成1/4波长的减反射层，所以ITO膜也是性能比较优良的表面减反射膜。

③ p层的制备　p层是用辉光放电方法分解 SiH_4 和 B_2H_6 的混合气体沉积而成的，B_2H_6/SiH_4 掺杂含量一般为0.1%～2%。在pin结构电池中，p层是受光面，因此更要严格一些。除了要控制它的费米能级位置外，同时还必须满足势垒展宽的需要，并且有较高的光透射率。为减少表面吸收和复合，p层也可以用 $CH_4+SiH_4+B_2H_6$ 混合气体的辉光放电法而获得宽带隙的p型 $a\text{-}Si_{1-x}C_x:H$ 薄膜，一般膜厚只需要20nm左右。辉光放电可采用外电容或内电容功率耦合方式。为了降低p型 $a\text{-}Si_{1-x}C_x:H/in$ 界面处的结构无序性，可以使p型 $a\text{-}Si_{1-x}C_x:H$ 层采用梯度式掺碳，以获得梯度式带隙p型 $a\text{-}Si_{1-x}C_x:H/in$ 结构。

④ i层的制备　i层是用辉光放电法分解 SiH_4 所得，它是电池的核心部分，是光生载流子的产生区。该区的厚度是否合适，将直接影响电池的参数。i层的设计原则上应同时考虑材料的光吸收系数和带隙中的定域态密度，但主要还是后者。态密度高，i层厚度就应减薄；否则，i层中的无场区将严重影响短路电流 I_{sc} 的提高。所以，在光吸收系数给定的情况下，如何控制工艺条件，实现i层低带隙态密度是提高i层质量的关键。当定域态密度小到 1×10^{16} $cm^{-3}\cdot eV^{-1}$ 时，i层的厚度为500nm较为合适。从目前情况看，i层中掺入适量的硼会显著改善电池特性。

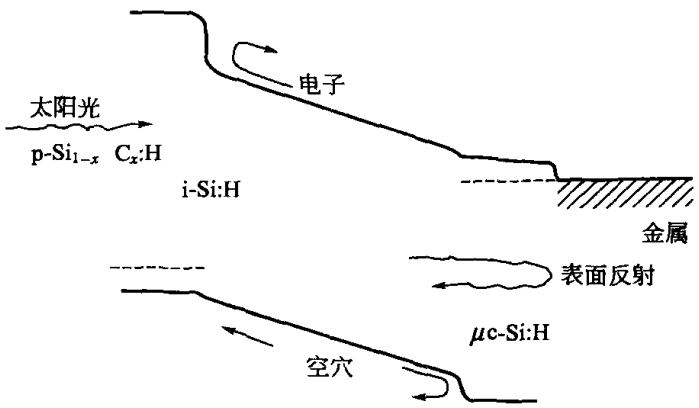


图6-13　玻璃/ITO-SnO_2/pin/金属太阳能电池
(n层为n型的μc-Si：H)

⑤ n层制备　对于n层，一般的要求是，一方面与i层接触形成较高的势垒，另一方面与金属电极形成良好的欧姆接触。它可用 PH_3+SiH_4 的混合气体辉光放电分解沉积得到，其厚度可适当大一些，关键是控制费米能级位置和暗电导率。对玻璃衬底的情况，目前也有人采用n型的μc-Si：H，其原因是μc-Si：H不仅电导率高(1～10S/cm)，与金属电极串联电阻小，而且它的禁带宽度比i层要大些，从而可以防止光激发的空穴流入n型。另外，也可有效地利用金属与μc-Si：H接触面的反射光，返回到i层再吸收，如图6-13所示，这种结构的n层厚度约为20～50nm。

工艺制备中的其他方面，如光刻、金属引线等与半导体常规工艺一样，一般没有什么特殊要求。用辉光放电法制备pin型a-Si：H太阳能电池的基本工艺条件为：衬底温度200～400℃；射频功率20～100W；气体压力53.3～133.3Pa；气体流速40～100mL/min；生长速度约1μm/h；掺杂比 $B_2H_6/SiH_4\approx0.1\%\sim2\%$；$PH_3/SiH_4\approx0.1\%\sim1\%$。

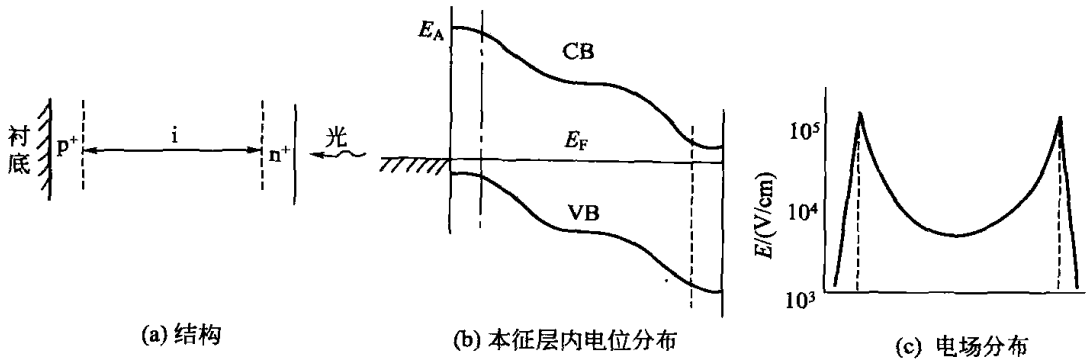
6.2.5 提高a-Si：H太阳能电池效率和降低成本的一些措施

提高a-Si：H太阳能电池的效率和可靠性，降低其成本，始终是研制a-Si：H太阳能电池的主要内容。本节就这方面的问题进行讨论，并提出一些改进措施。

(1) 本征层

前面已经讨论过，在非晶态半导体中，由于载流子的短寿命和低迁移率，使光生载流子的扩散长度大大低于电池的厚度。因此，大多数光生载流子必须在电池内部电场的驱动下才能被电极收集，否则会因复合而湮灭。也就是说，由于电场维持着载流子输运过程并引导着光生载流子的收集过程(而c-Si电池主要是“扩散型”的)，因而a-Si：H太阳能电池不能只制成1个p-n结，而是在p-n结的中间插入了1个本征层(i层)，太阳能电池的性能主要取决于这一本征

层的性质。



(a) 结构　(b) 本征层内电位分布　(c) 电场分布

图 6-14　p^+in^+型电池的结构（a）、本征层内部电位分布（b）及电场分布（c）

图 6-14 给出了一个典型的 p^+in^+ 型电池的结构(a)和本征层内部电位分布(b)及电场分布(c)。电池内部的势垒高度，是由这两个重掺杂层的费米能级之差来决定的。

在均匀的电场中，载流子的漂移距离 l 为：

$$l=\mu\tau E \tag{6-9}$$

由图 6-14 可以看出，本征层中的电场分层度在两边急剧下降，而在中间大部分区域则比较平坦。因此大体来说，载流子的漂移距离由 $\mu\tau E_{min}$ 决定，这里 E_{min} 为电场强度的最小值。在辉光放电方法沉积的 i 层中，$\mu\tau$ 乘积约为 $1\times10^{-8}cm^2/V$。因此，对于一个厚度为 0.5μm 的 i 层，则需要内部电场约为 $1\times10^4V/cm$，才能保证大多数光生载流子在电场驱动下漂移至重掺杂层，并被外电极所收集。若内部电场低于此值，则会有相当一部分光生载流子在 i 层被复合，从而减小了光电流。因此，本征层内的最小电场强度 E_{min} 是一个重要的物理参量。若 $E_{min}\geqslant10^4V/cm$，整个本征层均是收集区；若 $E_{min}<10^4V/cm$，则本征层中有一部分是死层，其中的光生载流子不能被外电极所收集。计算表明，E_{min} 主要由下述三个因素决定：i 层的最小定域态密度 N_{min}、i 层的厚度 d 以及位垒高度 ΔV。E_{min} 随着 N_{min} 和 d 的增加而下降，因此在制备 i 层时，首先要保证制备出高质量的 a-Si 薄膜，以获得尽可能低的缺陷态密度。当前主要采用的措施有：① 掺氢形成 a-Si：H 合金；② 掺氟形成 a-Si：F：H 合金；③ 掺入微量的硼，以减少样品中残留的微量缺陷能级，使 i 层更为本征化；④ 避免碳的污染，因为碳的掺入，尽管会得到宽带隙的 $a\text{-}Si_{1-x}C_x$：H 薄膜，但同时碳又增大了带中定域态密度。另外，最近还研究出许多新的制作方法，如采用多室分离技术、超高频 CVD(VH-CVD)法和微波电子回旋共振法(MW-ECR-CVD)等。

i 层厚度 d 也要选择得合适。降低 d 值可以增大内部电场，从而提高光生载流子的收集效率。但 d 值减小的同时，也就减小了本征层内的光吸收，即减小了 i 层内的光生载流子的总数。考虑到这两方面的要求，所以，对 d 值必须要选一个最佳值。图 6-15 是 i 层厚度 d 对电池性能影响的实验曲线。由图可见，U_{CC} 并不随 d 值的变化而改变，这是因为 V_{CC} 主要是由 p^+ 层和 n^+ 层之间的费米能级差决定。而 J_{sc} 开始时随 d 的增加而增大，约在 0.5～0.6μm 处有一最大值，以后缓慢下降。填充因子 F 在 $d<0.5\mu m$ 时，基本保持不变；当 $d>0.5\mu m$ 时，却急剧下降。转换效率 η 在 $d=0.4\sim0.5\mu m$ 处有一峰值。缩合这些效应，d 的最佳值大约在 0.4～0.7μm 之间。若能把定域态密度的最小值减小到 $1\times10^{16}cm^{-3}\cdot eV^{-1}$，则 d 值可增加到 1μm。

(2) 表面重掺杂层

从电流收集角度来看，表面重掺杂层是一死层，其中的光生电子-空穴对均会由于复合而消失，不能被电极收集而形成光电流。这是由于重掺杂层内有高的复合概率及缺乏足够的内电

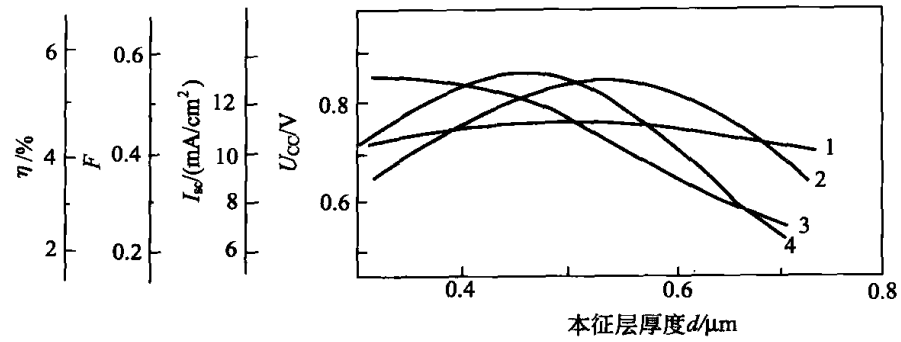


图 6-15 本征层厚度 d 对电池性能的影响

1—U_{CC}；2—J_{sc}；3—F；4—η

场所致。尤其对于高能光子，吸收系数增大，产生的光生载流子又都被复合，因而造成短波损失。因此，要想提高短波响应，必须减小死层厚度，即减小重掺杂层的厚度。另一方面，过分减小重掺杂层厚度，将会导致 i 层与表面导体间的隧道效应，从而又降低了有效势垒的高度。换句话说，从开路电压看，重掺杂层必须足够厚，以便把该层的费米能级“钉扎”住。可见，选择合适的表面重掺杂层是电池设计的另一个重要问题。一般说，这一层厚度约 10～20nm 为宜。此外，重掺杂层还会因掺杂引起光电导下降、带隙变窄，进而对电池的转换效率产生影响。

为了改善表面重掺杂层的特性，减少在这一层的复合损失，可采用宽带隙材料(称为电池的“窗口”材料)，使入射光在这一层不被吸收而直接到达 i 层。例如用辉光放电方法制作的 μc-Si：H（$E_{opt}=1.8\sim1.9$eV)、a-$Si_{1-x}C_x$：H($E_{opt}=1.8\sim2.8$eV)或者 a-$Si_{1-x}N_x$：H($E_{opt}=1.8\sim5.2$eV)等。目前主要应用 CH_4、BH_3 和 SiH_4 混合气体的辉光放电方法制成的 p 型 a-$Si_{1-x}C_x$：H($x\approx0.2$)薄膜作为a-Si：H电池的窗口材料，使电池的转换效率得到大幅度提高(见表 2-9)。

(3) 底部重掺杂层的衬底

底部重掺杂层的厚度选择并不像表面重掺杂层那样重要，通常选择得厚一些(约 30～50nm)，以保证获得高的开路电压。但重掺杂层(尤其是 p^+ 层)的红外吸收系数要比本征层高得多。因此，太厚的 p^+ 层又会影响红光响应。为了提高红光响应，衬底也可作为 1 个反射镜(见图 6-13)，未被吸收的红光，将被衬底反射回到本征层而被二次吸收。对反射光来说，底部的重掺杂层相当于 1 个滤光器，该层的厚度越厚，则反射光越弱。因此，也可将底部重掺杂层作为 μc-Si 的掺杂层，它的带隙比 i 层 a-Si 要宽一些，从而降低这一层的红光吸收系数，而让衬底将红光再反射回 i 层去吸收。

对衬底的要求有两条：① 要求有较高的反射率，经适当电抛光处理过的不锈钢片很容易获得 80%的反射率，处理成绒面的高反射率衬底，有可能使本征层吸收更多的长波光子；②要求衬底和底部重掺杂层之间有良好的欧姆接触。这是因为不锈钢衬底很容易在表面形成很薄的氧化层，这种轻度的氧化在二极管特性测试中，往往不易被发现，但对太阳能电池则有严重的影响，它可能大大降低电池的填充因子。

(4) 太阳光的有效利用

上述的 pin 型太阳能电池，总是希望其吸收谱尽量接近太阳光谱的最大值，从而能有效地吸收太阳光，产生更多的光生载流子。但就全面利用太阳光能来说，仅一级 pin 电池是不够的，太阳光的短波和长波范围还没有得到充分的利用。为了改进这一缺点，提出了多级串联式太阳能电池，以有效地提高 pin 电池的转换效率。三级带隙型 a-Si：H 太阳能电池的能带结、光谱对效率的影响如图 6-16 所示。为了有效地吸收太阳光，这种电池的 3 个 i 层的带隙应该不同，从光照面算起，其带隙应逐渐减小，$E_{g_1}>E_{g_2}>E_{g_3}$，例如：i_1 层用 a-$Si_{1-x}N_x$：H，i_2 层

用 a-Si：H，i_3 层用 a-$Si_{1-x}Ge_x$：H，这样就可以使太阳光的短波和长波都能得到利用。同一层的厚度逐渐增大，即 $d_1 < d_2 < d_3$，使之充分吸收长波部分。三级 pin 电池对太阳光的吸收情况表示于图 6-16 中。近年来太阳能电池的发展，已逐步用多晶 Si 或微晶 Si 膜代替非晶 SiGe 合金，使工艺简化，成品率提高。

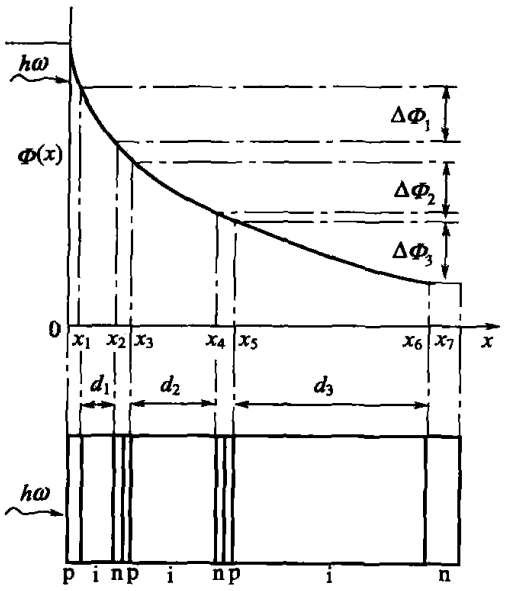


图 6-16　三级 pin 电池对太阳光的吸收

多级结构尽管有效地吸收了光能，提高了转换效率，但制备工艺比较困难。从长远角度看，随着技术的不断提高，这一困难并不难克服。

(5) 降低太阳能电池成本的问题

a-Si：H 太阳能电池研究的一个重要内容是设法降低其成本。目前该方面的研究已取得了重要进展，使成本显著下降，从而为在地面上大量使用 a-Si：H 太阳能电池创造了条件。这些成果包括：多室分离制备技术、便宜的衬底材料、高速成膜技术、大面积和集成化技术等。

多室分离技术是最近才发展起来的新技术，适宜于 a-Si：H 太阳能电池的大规模生产。由于在制造过程中衬底始终在真空室间移动，避免了和空气接触，因而成品率高，重复性强。其制备系统为多室分离形式，如图 6-17 所示。衬底自右向左，通过辉光放电分别沉积 p、i、n 层。

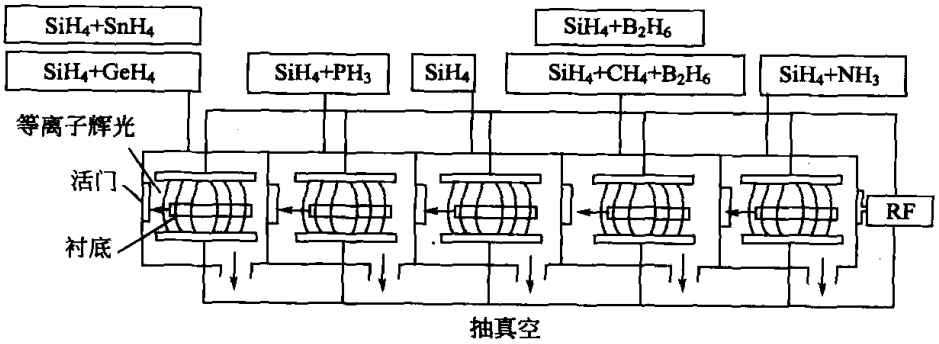


图 6-17　a-Si 太阳能电池辉光放电多室分离装置

衬底材料要求有良好的电学和热学性能，且能耐高温，价格便宜。目前的衬底材料有玻璃、不锈钢，还有铝、有机薄膜和陶瓷等，这些材料都能满足上述要求。

为了降低太阳能电池的成本，还采用大面积(>1000cm^2)和集成化，同时这也是提高生产效率、提高输出功率的好办法。尤其是采用集成技术，可以在同一衬底上获得各种不同用途的电压，以满足用户的需要。

(6) 提高电池的可靠性

在 a-Si：H 太阳能电池研制的初期，由于对 a-Si：H 的物理性能了解不够，在工艺方面也不够成熟，因而电池的参数(特别是 I_{sc}、η、F)随时间的推移而变小，或者说由于长期光照使电池性能发生了变化(S-W 效应)，因此便提出了 a-Si：H 的太阳能电池的可靠性问题：即必须制备高质量 a-Si 薄膜，要求该膜有最低的缺陷态密度和稳定的光电导特性。

为了获得高质量和光电性能稳定的 a-Si 薄膜，以减少或消除S-W效应，经过近几年的努力，人们已摸索到了一些新的制膜技术。如在等离子体化学气相沉积(P-CVD)反应中，提高衬底温度(直至 450℃)，使 a-Si 中含有少量的 H；在制备太阳能电池时将 p-a-SiC：H 膜改为多层膜；将射频功率源改为微波或 ECR(电子回旋共振)功率源。

在这些技术中，最引人注目的是日本清水勇提出的一种新的制膜技术，叫化学退火和多次分层(layer by layer)制膜技术[7]，已获得了光电性能稳定的高质量 a-Si 和 poly-Si 薄膜。他们所制备的a-Si：H膜的参数为：缺陷态密度为(1～3)×10^{15} cm^3，暗电导率为 10^{-13} S/cm，有高的 $\mu\tau$(乘积约为 10^{-6} cm^2/V)，H 的含量约为 2%，基本上消除了 S-W 效应。目前在制膜技术方面又有新的发展，如采用热丝(HW-CVD 或 Cat-CVD)、超高频 CVD、ECR-CVD 法制备出高质量的 a-Si：H、poly-Si：H 和 μc-Si：H 薄膜，以改善和提高太阳能电池的稳定性。

6.2.6 a-Si：H 薄膜太阳能电池的研究进展

1976 年，美国无线电公司 RCA（Radio Corporation of America）的 Carlson 和 Wronski[8] 首次研制出非晶硅太阳能电池，转换效率达到 2.4%。该太阳能电池采用 p-i-n 单结结构，玻璃为衬底，透明导电膜和铝作为两个电极。为了提高输出电压，Y. Hamakawa 等人[9]于 1979 年提出了叠层（multi-junction）电池的结构，使电压达到 2.0V。1980 年，Y. Kuwano 等人[10]发展了单片集成（monolithically integrated）的非晶硅太阳能电池，即将非晶硅的子电池串联集成在一个芯片上，该技术带来了非晶硅太阳能电池的商业应用。三洋（Sanyo）和 Fuji Electric 公司均将集成的非晶硅太阳能电池芯片应用在了像计算器和手表等家用电子产品中。Sanyo 公司在率先制得手持式袖珍计算器之后，并完成了以太阳能为动力的非晶硅组件（在一块玻璃片上串联了 8 个非晶硅子电池）的批量生产，进行了户外测试，将该组件应用在了计算器上。到 20 世纪 80 年代中期，这种太阳能电池袖珍计算器已经在世界各地得到普及。

20 世纪 80 年代，非晶硅太阳能电池开始飞速发展和规模生产，并且出现了非晶硅合金。α-SiC：H 由于低的吸收系数开始作为非晶硅太阳能电池的窗口层，同时 α-SiGe：H 由于窄带隙特性应用在了叠层电池中。为了提高非晶硅太阳能电池的转换效率，工艺上也出现了改进，例如，对衬底进行表面织化来增强对太阳光的吸收，太阳能电池的实验室转换效率因此提高至 11%～12%。

20 世纪 90 年代，研究者们以及电子公司均致力于将非晶硅太阳能电池模块的稳定效率提高到 10%，以得到更高的功率输出。一些公司，例如 BP Solar、(Sanyo)、Fuji Electric 等将 α-SiGe：H 应用在叠层电池中，United Solar 公司将其应用在了三结（triple junction）电池中。多结的非晶硅太阳能电池此时开始兴旺发展，太阳能电池组件也开始发展起来，组件面积达到 $1m^2$，电池的转换效率稳定在 6%～7%。20 世纪末，非晶硅太阳能电池组件（包括单结和多结）的年产量已经达到 30MW。同时，太阳能电池使用的焦点也开始由离网发电转移至并网发电。非晶硅的制备技术也开始发展，低温 PE-CVD 技术开始出现，伴随着其他硅薄膜（包括微晶硅薄膜、纳米硅薄膜、多晶硅薄膜等）也相继制备出来，加速了硅薄膜太阳能电池的发展。非晶硅薄膜与其他硅薄膜开始结合，例如，非微晶（micromorph cell）薄膜太阳能电池稳定的转换效率已经达到 11%～12%[11,12]。

21 世纪初，特别是 2005 年前后，一些制造商把薄膜晶体管液晶显示器的产业设备和工艺引入到了非晶硅太阳能电池的生产工艺中，研制成功了集成型非晶硅薄膜太阳能电池组件，产品的转换效率进一步提高到了 7.5%～8.0%，产品的面积达到 $1.5m^2$，成为目前非晶硅太阳能电池产品的主流。2006 年下半年，美国应用材料公司进军非晶硅太阳能电池的生产领域，采用 8.5 代设备集成了规模为 40MW 的单结非晶硅太阳能电池生产线，所生产的面积为 $5.72m^2$ 的光伏组件产品，转换效率达到了 6%；2008 年又推出了同一组件尺寸的 65MW 非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池生产线[13]。据报道，我国近几年薄膜太阳能电池发展也很快，各地投资新一代太阳能电池项目，2007 年 11 月，新奥集团与美国应用材料公司太阳能薄膜电池项目合作签约，整个项目计划投资 140 亿元，分三期建设，至 2010 年年产非晶硅薄膜太阳能电

池 500MW，年销售额 200 亿元，目前，新奥集团的薄膜太阳能电池生产线的转换效率已达到 9.2%。

非晶硅薄膜太阳能电池经历了 30 多年的发展，下一步的研究主要有以下几个方向：一是采用优质的底电池 i 层材料，如制备 α-Si/α-SiGe n 层多层膜；二是在保证足够高的转化效率的条件下，开发低成本、大规模、大面积生产叠层型非晶硅太阳能电池模块技术；三是使用便宜封装材料来降低成本。

6.2.7　其他硅基薄膜太阳能电池

硅薄膜太阳能电池主要分为非晶硅、微晶硅（μc-Si）和多晶硅（pc-Si）太阳能电池。下面对微晶硅和多晶硅太阳能电池进行介绍。

（1）微晶硅、纳米硅太阳能电池

微晶硅和纳米硅的硅晶粒都被限制在 1～10nm 的范围，硅晶粒都被非晶介质包围。国际上通常不严格区分微晶硅和纳米硅，但我们通常所说的微晶硅晶态含量低于 40%，晶粒间距较大，因此晶粒之间彼此孤立，不形成关联。而纳米硅薄膜不仅晶粒尺寸进一步减小，而且晶态含量明显增大（约 50%），这种结构变化最显著的效果是小晶粒之间的间距减小到仅 2～4 个原子层，晶粒之间存在很强的关联作用。

由于微晶硅薄膜独特的结构，使得微晶硅薄膜较非晶硅薄膜具有更好的光学稳定性和更高的载流子迁移率。微晶硅的缺点在于其是间接带隙半导体，在短波段的光吸收系数比非晶硅低，因此，要实现高的短路电流密度需要超过 1μm 的吸收层厚度。

Veprek 和 Marecek[14] 于 1968 年首先通过氢等离子体与化学转移方法实现了微晶硅的沉积。后来，人们发现使用 PE-CVD 法，在高氢稀释下也可以沉积出微晶硅材料。Matsuda[15] 通过改变反应气体的氢稀释度和沉积温度等条件，发现材料的生长可以从非晶到微晶转变。由于微晶硅材料具有低吸收系数和高掺杂效率，使它非常适用于硅薄膜太阳能电池的掺杂层。因此，在 20 世纪 80～90 年代初期，掺杂微晶硅材料成为人们研究的主要方向。甚高频技术的应用使高速生长本征微晶硅光吸收层成为可能。使用本征微晶硅材料作为吸收层的硅薄膜太阳能电池出现在 90 年代初期。随后，Meier 等人[16] 发现这种微晶硅太阳能电池在长时间光照的情况下，并没有发生像非晶硅太阳能电池所具有的光致衰退现象，而且它可以替代非晶硅储电池与非晶硅电池一起组成叠层电池。这是因为非晶硅良好的短波响应特性和微晶硅良好的长波响应特性，这种新型硅基薄膜太阳能电池的研制成功大大促进了对微晶硅材料的进一步研究。2009 年日本的 Y. Sobajima 等[17] 在高压沉积的条件下使得微晶硅的沉积速率达到 8.1nm/s，光电转换效率也达到 6.3%。德国的 T. Chen 等[18] 采用 HW-CVD 法制作了厚度仅为 1μm、转换效率达 8.0%的微晶硅薄膜电池。V. Smirnov 等[19] 使串联的微晶硅薄膜太阳能电池的转换效率提高到了 11.3%。我国南开大学采用 VHF-PE-CVD 技术获得了沉积速率为 1.2nm/s 的微晶硅薄膜太阳能电池，转换效率达 6.3%[20]。

微晶硅薄膜太阳能电池经历了多年的发展，其下一步的研究方向将集中在：①提高微晶硅太阳能电池的沉积速率，降低成本；②提高微晶硅太阳能电池的转换效率；③进一步用先进技术处理界面和提高沉积薄膜的质量；④加速发展非晶/微晶叠层电池，提高电池的效率。

（2）多晶硅薄膜太阳能电池

多晶硅薄膜太阳能电池因为兼有单晶硅电池的转换效率高、温度低、成本低、材料用料少以及易集成等优点，受到了各国研究者的关注。多晶硅薄膜全部为结晶相，晶粒尺寸介于 0.1～100μm 之间。通常，晶粒越小，晶界比例越大，缺陷密度越高，因而载流子的扩散长度就越小，体内和界面复合就越强，对开路电压的影响也就越大。

人们从 20 世纪 70 年代中期就开始在廉价衬底上沉积多晶硅薄膜，但由于生长的硅膜晶粒

太小，未能制成有价值的太阳能电池。为了获得大尺寸晶粒的薄膜，人们一直没有停止过研究，并提出了很多方法。目前，多晶硅薄膜的沉积方法主要有两种：一种是中高温直接淀积活跃层；另一种是先制备种子层再外延生长活跃层。活跃层的淀积可以一步完成，包括 CVD、PE-CVD、IAD、LPE 等技术；也可以分两步完成，即先淀积非晶硅层，再通过各种手段使非晶硅晶化，常用的晶化方法有激光晶化（LC）、金属诱导晶化（MIC）和固相晶化（SPC）等。

日本 Kaneka 公司采用 PE-CVD 技术在玻璃衬底上制备出具有 p-i-n 结构、总厚度约为 2μm 的多晶硅薄膜太阳能电池，光电转换效率达到了 12%。德国 Gall. S 等[21]认为以玻璃为衬底制备出来的多晶硅薄膜光电池具备光电转换效率将达到 15%的潜力。日本京工陶瓷公司研制出面积为 15cm×15cm 的光电池，其转换效率达到了 17%。CSG Solar 公司[22]已经获得了 94m^2 的电池组件，该组件的最高效率为 10.4%。在国内，北京太阳能研究所自 1996 年开展多晶硅薄膜太阳能电池的研究以来，在重掺杂抛光单晶硅衬底上制备出的多晶硅薄膜太阳能电池，其效率达到 13.6%[23]。

多晶硅薄膜的晶粒尺寸、晶粒形态、晶粒晶界、膜厚以及基体中有害杂质的含量及分布方式严重影响着其对太阳光的吸收和载流子的复合，从而影响着光电转换效率。所以，以后的研究方向在于进一步提高制备工艺以及衬底物质和沉积方式的选择。

6.3 第ⅢA～ⅤA 族化合物太阳能电池

第ⅢA～ⅤA 族化合物太阳能电池，一直都是太阳能电池发展的热点。第ⅢA～ⅤA 族化合物多结太阳能电池的实验室效率已经突破 40%[24]的纪录，并仍在不断刷新；并且，以 GaAs 基电池为代表的第ⅢA～ⅤA 族化合物太阳能电池已经广泛应用于宇航系统的能源供应，打开了第ⅢA～ⅤA 族化合物多结太阳能电池的应用空间。

6.3.1 第ⅢA～ⅤA 族化合物材料

（1）第ⅢA～ⅤA 族化合物材料的组成

继 Si 和 Ge 半导体材料发展起来以后，第ⅢA 族元素（B、Al、Ga、In）与第ⅤA 族元素（N、P、As、Sb）形成的化合物（简称第ⅢA～ⅤA 族化合物）也开始发展起来。第ⅢA～ⅤA 族化合物种类繁多，包括 GaAs、InP、GaN、AlAs 等二元化合物及由 Ga、As、In、P、Al、N 等构成的如 GaInP、AlGaInP、InGaAs、GaInNAs 等三元和四元化合物。另外，第ⅢA～ⅤA 族化合物有时也划分为 GaAs 基系第ⅢA～ⅤA 族化合物（GaAs 及其相关化合物）和 InP 基系第ⅢA～ⅤA 族化合物（InP 及其相关化合物）。近年来，发展多为 GaAs 基化合物太阳能电池，下面我们详细介绍 GaAs 基系第ⅢA～ⅤA 族化合物及其太阳能电池。

（2）第ⅢA～ⅤA 族化合物材料的性能

第ⅢA～ⅤA 族化合物材料作为太阳能电池的制备材料具有其独特的优势。

首先，第ⅢA～ⅤA 族化合物材料大都是直接带隙半导体材料，其理论光电转换效率远远超过 Si、Ge 等间接带隙半导体材料（单结和多结 GaAs 太阳能电池的理论效率分别为 27%和 63%，远远高于 Si 太阳能电池的最高理论效率 23%[25]）。另外，第ⅢA～ⅤA 族化合物材料光吸收系数大，只需几微米的厚度就能充分吸收太阳光，因此可以制成薄膜太阳能电池和超薄膜太阳能电池。其次，第ⅢA～ⅤA 族化合物材料具有良好的抗辐射性能和较小的温度系数，因而该材料特别适合于制备高效率、空间用太阳能电池。最后，第ⅢA～ⅤA 族化合物材料种类非常多，在不同的禁带宽度范围内和不同的晶格常数范围内都有较多的选择，因此可以通过调节第ⅢA～ⅤA 族化合物材料的组分，能够实现对其禁带宽度和晶格常数的细微调节，这对优

化多结电池结构和提高转换效率非常有利。

尽管第ⅢA～ⅤA族化合物材料具有上述诸多优点，但由于其材料价格昂贵，制备技术复杂，导致其太阳能电池的成本远高于Si、Ge太阳能电池，因而，除了空间使用以外，GaAs等太阳能电池的地面使用很少。但近几年来，随着叠层太阳能电池的发展，电池转换效率的迅速提高以及聚光太阳能电池技术的发展和设备的不断改进，使得聚光第ⅢA～ⅤA族化合物太阳能电池系统（见6.4节）的成本大大降低，因而，第ⅢA～ⅤA族化合物太阳能电池的地面应用已成为可能。

(3) 第ⅢA～ⅤA族化合物材料的制备

将第ⅢA～ⅤA族化合物材料制备成太阳能电池，最开始发展的是GaAs太阳能电池。

20世纪60年代，GaAs太阳能电池与硅电池类似，采用扩散法制备。Gobat等人[26]制得第一个扩散Zn的GaAs太阳能电池转换效率为9%～10%，显然此时所制备的电池的效率远远低于理论效率。在之后的10年中，GaAs太阳能电池的效率一直进展不大，主要原因是由于GaAs表面复合速率很高，严重影响了短波响应。

进入20世纪70年代，以IBM公司和前苏联Ioffe所为代表，采用LPE（液相外延）技术，引入GaAlAs异质窗口层，降低了GaAs的表面复合速率，使GaAs太阳能电池的效率达16%[27]。直至80年代，GaAs太阳能电池的制备多采用LPE技术，尽管该技术使得GaAs太阳能电池的转换效率提高，但是其难以制备浅结，因此，不能有效地解决抗辐射问题。同时，GaAs单晶机械强度低、易碎，难以制成大而薄的电池，况且GaAs的密度是Si的2倍。对于空间应用，这些问题都必须加以解决。在20世纪80年代中后期，美国的ASEC（即后来的TECSTAR）放弃了LPE技术，改用MO-VPE（金属有机物气相外延）在Ge衬底上外延出GaAs薄膜太阳能电池。与LPE技术相比，MO-VPE技术能够精确控制外延层厚度、浓度，可实现薄层、超薄层和多层生长，大面积均匀性好，相邻外延层界面陡峭。MO-VPE技术使得多结GaAs太阳能电池得到飞速发展，到了20世纪90年代，MO-CVD（金属有机化合物气相沉积）技术得到发展和使用，为第ⅢA～ⅤA化合物太阳能电池带来了更大的进步，很多三元、四元化合物材料得到完好制备，为多结太阳能电池的研制提供了更多的材料选择的空间。

6.3.2 第ⅢA～ⅤA族化合物太阳能电池

(1) 单结太阳能电池

① GaAs/GaAs同质结太阳能电池　20世纪80年代以前，国内外研究者制备的几乎都是GaAs/GaAs同质结太阳能电池。GaAs同质结太阳能电池的最初研究开始于20世纪60年代，最开始人们使用扩散法制备同质结太阳能电池，转换效率不到10%；之后使用LPE使得电池转换效率达到20%以上。LPE技术的缺陷得到后来发展的MO-VPE和MO-CVD技术的弥补，特别是90年代以后的MO-CVD技术，其制备的GaAs同质结太阳能电池的性能明显得到改善，电池的转换效率已经超过25%。

② GaAs/Ge异质结太阳能电池　1987年前后，人们用Ge单晶代替GaAs作为外延衬底，制备出GaAs/Ge太阳能电池。GaAs/Ge太阳能电池不但保留了GaAs/GaAs太阳能电池的高效率、抗辐射性和耐高温性的优点，同时克服了它机械强度低的缺点，电池厚度可做到0.2mm，甚至低于0.1mm，面积可达60mm×60mm以上。此外，Ge单晶价格比GaAs单晶也便宜，Ge单晶的价格只有GaAs的30%。因此进入20世纪90年代后，随着Ge衬底上异质外延GaAs技术的成熟，GaAs/GaAs太阳能电池很快就被GaAs/Ge太阳能电池所替代。也正是由于GaAs/Ge太阳能电池的商品化，使GaAs太阳能电池开始大量投入空间应用。

(2) 多结太阳能电池

由于每种半导体材料都具有其确定的带隙宽度 E_g（禁带宽度为：Si 1.12eV，GaAs 1.42eV，Ge 0.66eV，GaInP 1.83eV）和吸收系数 α，用一种半导体材料制成的单结太阳能电池，只能将太阳光谱中能量大于等于 E_g 的部分光子能量转换成电能，因而对太阳光谱中全部波长光子的利用是极其不充分的。欲提高太阳能电池的效率，一个重要的技术途径是，将不同 E_g 的几种半导体叠加起来，制成多结级联太阳能电池，各子电池分别将不同波段的太阳光能量转换成电能，这样可以更有效更充分地利用太阳能，大大提高太阳能电池的效率。图 6-18 为单结及多结电池充分利用太阳光谱示意图。从图中可以看出，Si 单结太阳能电池只利用太阳光谱中不到 50%的能量，而三结太阳能电池由于其材料禁带宽度的合理分配，由顶层到底层，各子电池分别按照材料禁带宽度由大到小、对应吸收波长由短到长的顺序排列。顶电池吸收波长较短（能量较大）的太阳光，波长较长（能量较小）的太阳光进入底电池，其太阳光谱的利用率达到 80%以上。

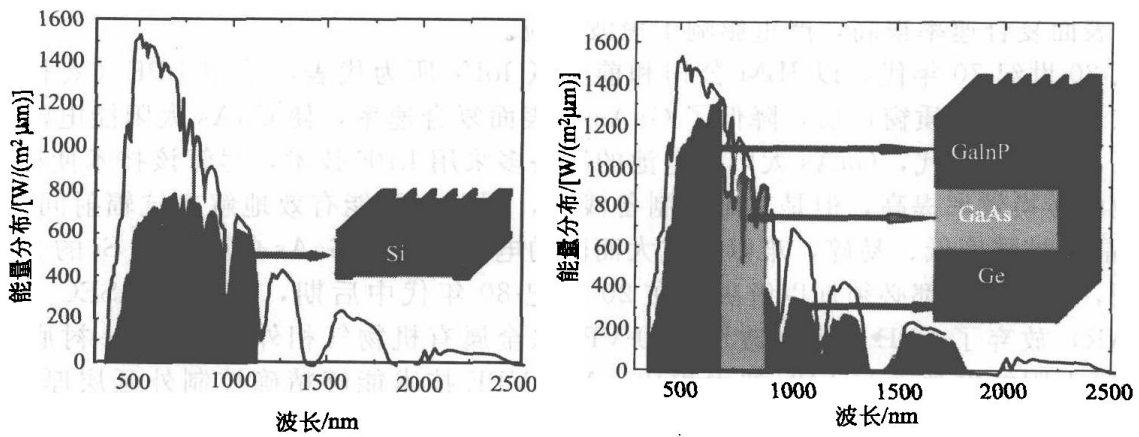


图 6-18 单结电池与多结电池利用太阳光谱比较

多结太阳能电池的概念最早是由 Jackson 于 1955 年提出的[28]。到了 20 世纪 80 年代初期，得益于半导体技术的迅猛发展，前苏联、美国和英国等国家已开始研究和发展 GaAs 基太阳能电池。1989 年美国国家可再生能源实验室（NREL：National Renewable Energy Laboratory）的 Olson 等人发现 GaInP/GaAs 的界面质量比 AlGaAs/GaAs 界面质量还要好[29]。1990 年，他们研制出效率为 27.3%的 GaInP/GaAs 的双结太阳能电池[30]。经过对电池结构和栅线的进一步改进，1994 年他们又将效率提高到 29.5%（AM 1.5）[31]。1997 年，Japan Energy Corporation 和 Sumitomo Electric Industrial Corporation 两公司的研究人员采用 GaInP 隧道结结构，将 GaInP/GaAs 双结太阳能电池的 AM 1.5 效率提高到 30.28%[32]。1998 年，他们又研制出效率为 33.3%的整体级联三结 GaInP/GaAs/Ge 太阳能电池[33]。此外人们还从理论上设计了四结、五结的叠层太阳能电池，并开始了更高结的研制工作。图 6-19 为多结太阳能电池的理论效率图[34]，从图中我们可以看出三结、四结、五结太阳能电池的最大理论效率分别为 67%、71%、73%。从此，人们开始研制更高结数的太阳能电池以达到更高转换效率。

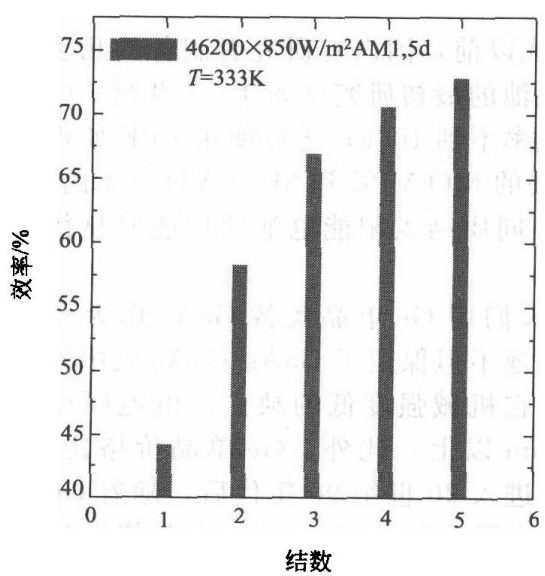


图 6-19 不同结数太阳能电池的理论效率

图 6-20 为第ⅢA～ⅤA 族太阳能电池并包含所用材料的结构图。图中可以看出太阳能电池材料的选择多为第ⅢA～ⅤA 族三元、四元化合物半导体

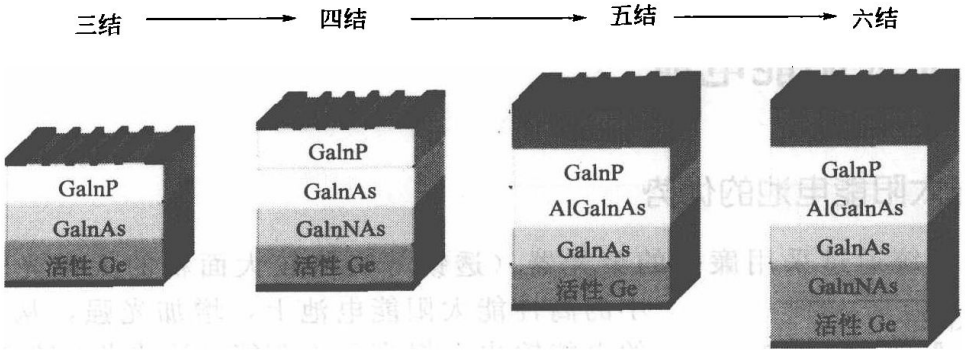


图 6-20　第ⅢA～ⅤA 族多结太阳能电池结构图

材料。1997 年人们开始了 GaInP/GaAs/InGaAsN/Ge 四结太阳能电池的研究[35]，但经过多年的努力，进展缓慢。研制的 InGaAsN 子电池其短路电流密度为 7.4mA/cm^2，远低于四结太阳能电池所需的理想值（>16.5mA/cm^2）。造成这一结果的原因主要是由于 N 源材料特性较差，使材料的少子寿命和迁移率均比较低，导致扩散长度小于结区的耗尽宽度。因此人们重新转向三结太阳能电池，试图从其他途径来进一步提高转换效率。R. R. King 等人[36]通过调整 GaInP/Ga(In)As/Ge 三结的中间电池禁带宽度的办法使中间电池的吸收边发生红移，进而提高转换效率，聚光条件下其转换效率已经突破了 40%。

6.3.3　第ⅢA～ⅤA 族化合物太阳能电池的发展趋势

太阳能电池发展的方向离不开其光电转换效率的提升以及生产成本的下降。因此，作为第ⅢA～ⅤA 族化合物太阳能电池，其发展趋势应该主要在提高转换效率和降低成本上。

① 进一步提高 GaAs 基三结太阳能电池的光电转换效率，可以从以下几个方面多考虑：a. 晶格匹配，多结电池中各个不同带隙的子电池材料其晶格完美匹配时，不可能同时满足太阳光谱的匹配要求，这就造成了一定的光谱损失；b. 电流匹配，由于多结级联太阳能电池的短路电流主要是由子电池的最小短路电流所决定，因此，要获得最大的转换效率，子电池必须满足电流匹配；c. 隧道结级联，超薄重掺的隧道结即使是在最优化的级联结构设计与外延生长条件下，也不太可能完全实现子电池间的“零压降”欧姆连接、杂质的“零外扩散”以及完美的透光性，这或多或少会削减多结级联太阳能电池的性能。因此，要尽可能地提高三结太阳能电池的性能，除了保证获得高质量的外延层之外，还需突破以上几个方面的限制。与此同时，超高效率的新颖结构多结太阳能电池也是一个研究的方向。

② 采用聚光技术。从降低成本来考虑，尽管 GaAs 基太阳能电池相对于 Si 基太阳能电池转换效率比较高，但 GaAs 材料的成本远高于 Si 材料。由于电池芯片价格决定了太阳能电池系统中约 50%～55%的成本[37]，因此，对于给定输出功率，高额成本成为制约 GaAs 基光伏发电系统大规模应用的主要因素。为了进一步降低光伏发电成本，减少太阳能电池芯片的消耗，聚光技术成为一项可行性措施。由于成本低廉的聚光器的使用，在同等发电功率情况下，大大减小了太阳能电池的使用，因此，聚光技术加上多结太阳能电池可大幅降低电池材料用量及系统成本，并且使得第ⅢA～ⅤA 化合物多结太阳能电池的地面应用成为可能。同时，GaInP/Ga(In)As/Ge 三结级联太阳能电池也非常适合于聚光系统，这是因为其本身不仅具有优良的高温特性和很高的非聚光转换效率，而且在聚光条件下其转换效率随聚光程度递增，可持续增至超过 1000 个太阳的聚光水平。

6.4 聚光太阳能电池

6.4.1 聚光太阳能电池的优势

聚光光伏系统通过采用廉价的聚光器（透镜等）将较大面积的太阳光聚焦至面积较小的高性能太阳能电池上，增加光强，从而可获得更多的电能输出，提高了太阳能电池的光电转换效率。图 6-21 所示为一种聚光太阳能电池光伏单元的结构图。如图所示，聚光光伏单元一般都由太阳能电池、聚光透镜和散热设备等组成。聚光光伏系统中太阳能电池面积较小，降低了太阳能电池材料的用量，进而降低了系统的成本，并且聚光器以及散热设备的成本低廉，制作简单。因此聚光太阳能电池的两大优势便是高的光电转换效率和低的利用成本。

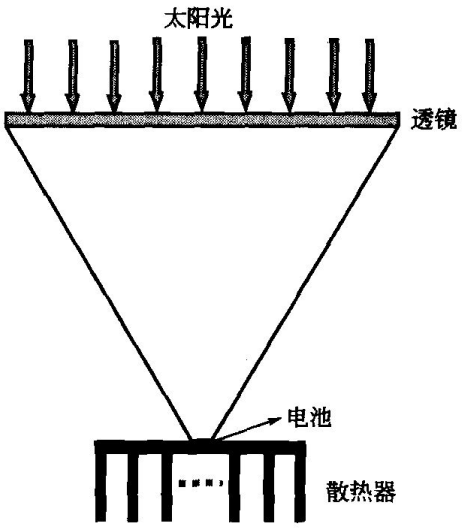


图 6-21 一种聚光太阳能电池光伏单元结构图

图 6-22 所示为 1975～2010 年不同类别太阳能电池的最高转换效率演变图[38]。从图中可以看出，20 世纪 80 年代，聚光太阳能电池发展初始，其转换效率低于 20%，低于当时单晶硅太阳能电池的转换效率。到了 20 世纪 90 年代，聚光太阳能电池的转换效率已经远远超过单晶硅的效率。迄今为止，多结聚光太阳能电池不仅具有最高的转换效率而且其转换效率的增长速率也最快。

同时，聚光太阳能电池在降低成本方面相对于其他类别的太阳能电池也具有一定的优势。图 6-23 所示为不同类别太阳能电池电能转化所需成本的发展及预期情况[39]。

从图 6-23 中可以看出，聚光太阳能电池最初发展时其成本略高于单晶硅太阳能电池和薄膜太阳能电池的成本。但随着技术的更新和工艺的改进，聚光太阳能电池在降低成本方面的优势已经显现出来，长期发展，其成本将远远低于其他类别的太阳能电池。现在，人们已经开始

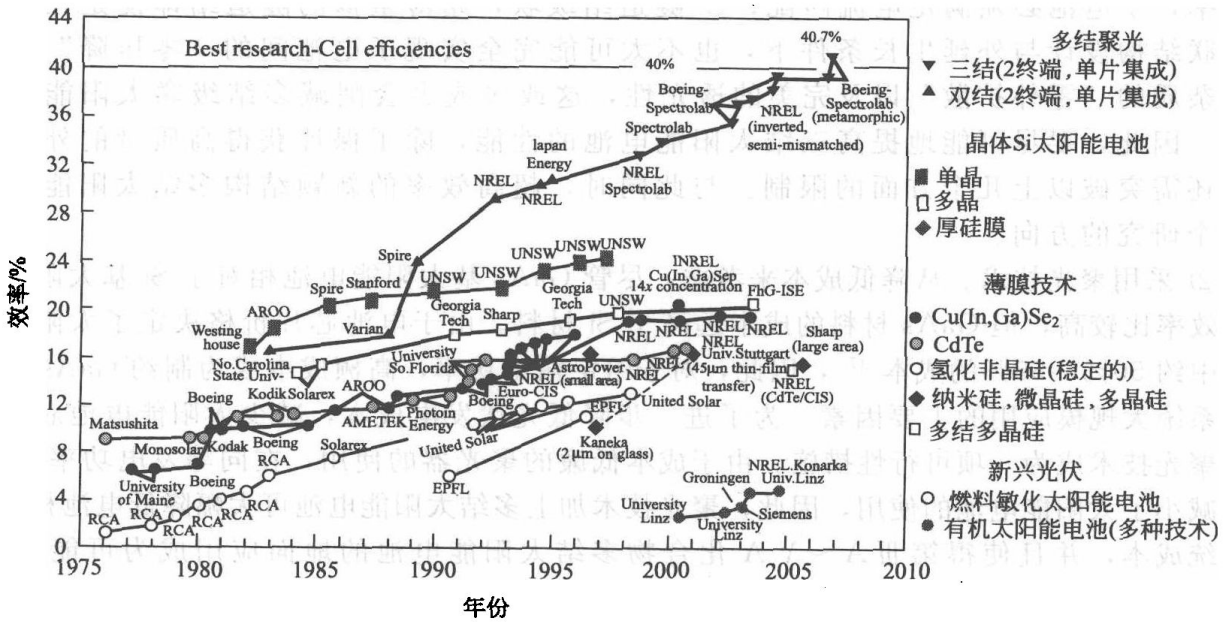


图 6-22 1975 年以来不同种类太阳能电池的最高转换效率图

研究不同的途径来降低聚光太阳能电池的成本。例如，BP Solar 公司在电池芯片工艺上做优化，将成本较低的丝网印刷技术应用于聚光系统中的激光刻槽埋栅（LGBG：laser grooved buried grid）太阳能电池[40,41]。

德国的 Fraunhofer ISE 和 Concentrix Solar FLATCON 公司对 FLANCON 技术下的聚光光伏系统进行了成本估算，如表 6-4 所示[42,43]。从表中可以看出，太阳能电池的成本在产能 20MW 的情况下为 0.46 欧元/W，即 3.96 元/W；在产能为 200MW 时成本为 0.17 欧元/W，即 1.46 元/W。其价格已经与平板太阳能电池相当，并且随着聚光太阳能电池的商业化发展，其成本会得到更大的降低。

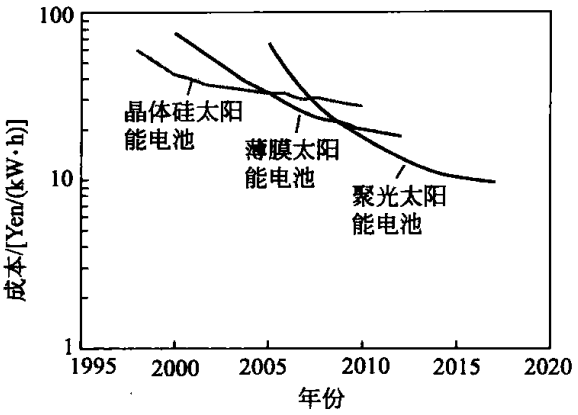


图 6-23　不同类别太阳能电池电转化所需成本的发展及预期情况

表 6-4　每年产能 20MW 和 200MW 的聚光光伏系统成本估算

生产成本/(欧元/W)	20MW	200MW	生产成本/(欧元/W)	20MW	200MW
太阳能电池	0.46 欧元/W	0.17 欧元/W	组件与跟踪器成本	1.72 欧元/W	0.87 欧元/W
太阳能电池组装	0.41 欧元/W	0.20 欧元/W	逆变器	0.33 欧元/W	0.15 欧元/W
聚光器	0.16 欧元/W	0.07 欧元/W	安装	0.07 欧元/W	0.05 欧元/W
组件组装	0.24 欧元/W	0.14 欧元/W	电子成本/基本操作系统	0.40 欧元/W	0.20 欧元/W
跟踪器	0.45 欧元/W	0.29 欧元/W			

6.4.2　多结太阳能电池在聚光光伏中的应用

聚光太阳能电池起初是在空间卫星中使用。随着聚光太阳能电池效率的提高和成本的降低，其已经开始在民间商业化使用。多结太阳能电池在聚光光伏系统中的应用可追溯至 20 世纪 80 年代。早在 1989 年，GaAs/GaSb 机械叠层双结太阳能电池在 AM1.5、100 倍聚光下的效率已达 32.6%[44]，此后效率和稳定性都在不断提升。2001 年，GaInP/GaAs/GaSb 三结四终端太阳能电池在 308 倍聚光下的转换效率达到 33.5%[45]。尽管机械叠层太阳能电池可以优化设计各个子电池来得到最佳的组合，但该类电池多个衬底的同时使用会增加材料成本的投入，并会导致制作工艺的重复性。相对机械叠层太阳能电池来说，整体级联太阳能电池单个衬底的投入及相对简化的工艺制作过程都更大地降低了成本。Fraunhofer ISE 和 Ioffe 研究所对多结级联太阳能电池在高倍聚光下的应用已经做了广泛的研究。1995 年 Fraunhofer ISE 和 Calibration 实验室研制的 $Ga_{0.51}In_{0.49}P/GaAs$ 双结太阳能电池，在 AM0、300 倍聚光下，转换效率达到 31.1%[46]。Ioffe 研究所安装了 Flatcon 聚光光伏电池方阵，单个电池片的直径为 2mm，聚光倍数为 500 倍，转换效率为 33%[47]。2001 年，美国 Spectrolab 公司报道了 $Ga_{0.5}In_{0.5}P/GaAs/Ge$ 三结太阳能电池，在 AM0、47 倍聚光条件下，效率达到 32.3%[48]。2005 年 5 月，美国可再生能源部报道其多结太阳能电池在 10 倍聚光条件下的效率为 37.9%[49]。2005 年 6 月，美国 Spectrolab 公司报道其多结太阳能电池在 236 倍聚光条件下的效率为 39%[50]。2008 年，该公司利用 GaInP/GaAs/Ge 三结太阳能电池的晶格失配，在 240 倍聚光条件下，将聚光太阳能电池的转换效率提高到 40.7%[36]。

图 6-24 为 GaInP/GaAs/Ge 三结太阳能电池的转换效率随不同聚光比变化的情况[51]。图中的聚光比为能量聚光比，随着聚光比的增大，太阳能电池的转换效率增加，在 100～500 倍

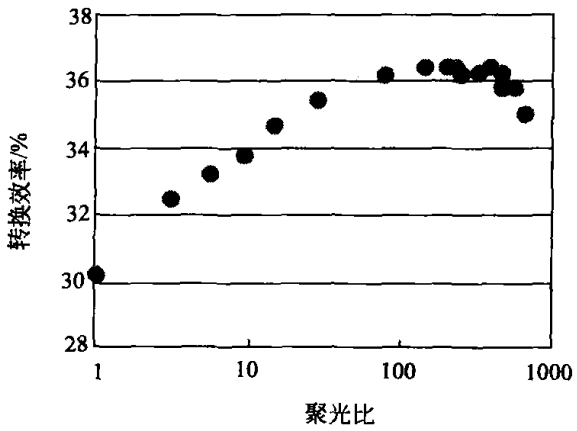


图 6-24 不同聚光比下 GaInP/GaAs/Ge 三结太阳能电池的转换效率

聚光下太阳能电池转换效率都在 36%以上。但有一个转折点，高于这个转折点时，太阳能电池的效率反而降低。

6.4.3 聚光光伏系统的发展

聚光光伏系统与平板光伏系统有很大的不同。聚光光伏系统只能使用直射太阳光，因此需要跟踪器来跟踪太阳。其应用重点不在于平板系统中的屋顶计划，而在于产能 10～10^4 kW 范围内的大型光伏电站的建设[42]。

自从美国联邦光伏发电计划启动以来，Entech 公司一直致力于研究线性聚光光伏系统，建立了发电成本为 7～15cents/(kW·h)，年发电量为 30MW 的聚光系统[52]。西班牙采用 BP Solar 公司设计的掩埋接触太阳能电池，38 倍几何聚光比和马德里 Polytechnical 大学开发的新型空间框架结构设计的反射器，开发了年发电量为 15MW 的光伏聚光系统项目[53]。

澳大利亚国立大学研制了线性槽聚光系统可望达到 22%～23%的效率，用于 30 倍聚光比的聚光系统。这一项目正在澳大利亚的 Spring 峡谷进行[54]。马德里 Polytechnical 大学建立了长期的聚光光伏系统研究计划。这个研究计划包括对聚光光学和 GaAs 聚光太阳能电池的开拓性研究。最近，他们发现了一种新型的折射反射内部反射 RXI (refractive and reflexive and internal reflection) 聚光器。对于 1000MW 系统，其发电成本为 0.033 欧元/(kW·h)。这是目前报道的成本最低的光伏发电系统。为进一步深入研究 RXI 聚光器，他们成立了包括马德里大学和 Ioffe Physico-Technical 研究所等研究机构的一个协会[55]。

此外，美国 NREL、Fraunhofer ISE 研究所、Ioffe Physical-Technical 研究所、Spectrolab 公司、SunPower 公司、英国的 Reading 大学、Tokyo A&T 大学也一直致力于研究聚光太阳能电池和聚光光伏系统。

我国作为世界能源消耗第二大国也开展了聚光光伏系统的研究工作。在国家各部委立项支持下，中科院半导体研究所、航天集团上海 811 所、天津十八所、西安精密机械研究所等都开展了相关的研究。

6.5 CdTe 太阳能电池

最早的晶体 CdTe 太阳能电池诞生于 20 世纪 70 年代，是在单晶 CdTe 上蒸发 CdS 薄膜而成的，其转换效率达到 10%。其后，Yamayushi在 CdTe 单晶上外延沉积 CdS，得到 12%的效率。从此，人们对 CdTe 作为太阳能电池材料给予了很大的注意。20 世纪 80 年代末，有人预言，CdTe 多晶薄膜太阳能电池很有发展前景，虽然当时并没有找到制备 CdTe 多晶薄膜的好方法。

6.5.1 多晶薄膜 CdTe 太阳能电池的出现与发展[56]

1990 年，T. L. Chu 等人在玻璃衬底的 SnO_2 多晶薄膜上用化学浴沉积 (CBD) CdS 多晶薄膜，再用近空间升华 (CSS) 沉积 CdTe 多晶薄膜，并以掺铜和汞的石墨胶作为背电极，如此形成的太阳能电池具有 12.6%的效率。这种新型的多晶薄膜光伏器件现在通称为 CdTe 太阳能电池。在那以后的三年里，Chu 等人很快地把效率提高到 15.8%。此后，有很多的课题组投入了对 CdTe 太阳能电池的研究，发展了 10 多种方法来制备 CdTe 多晶薄膜。其中，电沉

积、喷涂热分解、溅射三种方法比较成功，已取得高于 12% 的效率。

我国访问学者 X. Wu（吴旋之）[57] 致力于用 Cd_2SnO_4/Zn_2SnO_4 代替 SnO_2 作为 CdTe 电池的透明电极。Cd_2SnO_4 的电导率高达 8×10^3 S/cm，而 Zn_2SnO_4 在退火后的电阻率可达 $10^3\Omega\cdot$cm。这样的低阻/高阻复合透明导电膜使 CdTe 电池的效率有了新的提高。在 1999 年获得效率 15.8% 后，X. Wu 又于 2001 年，创造了 16.4%的世界纪录，其电池结构见图6-25。1995 年以来，国内冯良恒等人[56]努力改进 p-CdTe 与金属电极的电阻，发展了 ZnTe/ZnTe：Cu 复合背接触层，较好地解决了这个问题。在没有用低阻/高阻复合透明导电膜和减反膜的情况下，取得了 11.6%的效率。

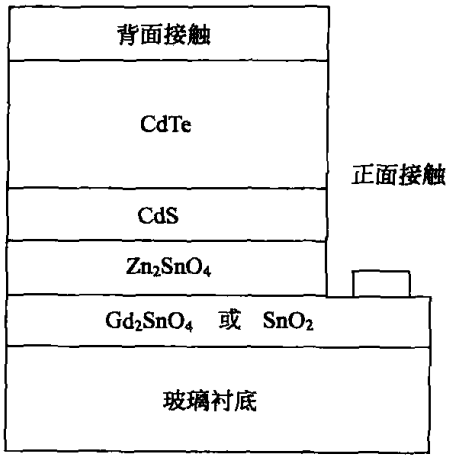


图 6-25　CdS/CdTe 太阳能电池结构示意图

6.5.2　大面积多晶薄膜 CdTe 太阳能电池

（1）大面积 CdTe 薄膜电池的制作

大面积 CdTe 电池的制备技术的发展也很迅速。1996 年，美国 Solar Cells 公司研制的面积为 7200cm² 的 CdTe 电池组件，效率为 9.1%。为了提高大面积 CdTe 膜层的沉积速率，该公司在近空间升华法的基础上开发了蒸气输运沉积技术。这项技术能在不到 30s 的时间里，在 7200cm² 的面积上沉积约 10μm 厚的 CdTe 薄膜。此公司重组后，以这项技术为核心，建立了年产 100MW 的生产线，预定近年投产。BP Solar 也是一家多年研究 CdTe 电池的公司。2000 年，它研制的 0.9m² CdTe 电池组件的效率达 10.6%。这块组件的输出功率为 95W，被称为迄今为止输出功率最高的薄膜太阳能电池组件。

建设 CdTe 电池生产线和推广应用 CdTe 电池的前提是解决好 Cd 的污染问题。为此，Solar Cells 公司等都积极发展 Cd 废料的处理与回收技术。应该说，生产过程中的 Cd 废料问题已得到妥善解决。美国和德国的国家实验室与研究中心联合分析、研究了 Cd 对动物、人的危害性，以及检测 CdTe 电池生产与使用过程中 Cd 废料的排放状况。这些研究人员提出的建议是要着重组织好废旧 CdTe 电池板的回收工作。

（2）CdTe 太阳能电池的发展方向

在研究方面，提高其效率还有相当大的空间。国内学者已提出用别的或三元的第ⅡA～ⅥA 族化合物来改进 CdS/CdTe 异质结；显然，进一步改善复合透明导电膜也很有价值，例如，用 PECVD 技术来制备高阻的透明导电膜已成为受人高度关注的工作。

在生产和应用方面，特别要改进和严格 Cd 废料的处理与回收工作。在我国，既要积极发展 CdTe 电池组件的生产技术，建立自己的生产线，还得尽快建立废旧 CdTe 电池板的回收法规。否则，我国不但会沦为发达国家倾销 CdTe 电池的市场，还会遭受废旧 CdTe 电池板污染的严重危害。

6.5.3　CdTe 太阳能电池的研究进展[58]

CdTe 是直接能隙半导体，其能隙宽度与太阳光谱有很好的匹配，而且它的能隙较宽，在较高的环境温度下也能正常工作，具有很好的抗辐射性能。此外，CdTe 太阳能电池由多晶的薄膜所构成，制备工艺相对简单。因此，CdTe 太阳能电池的应用前景非常广阔，尤其适合于高原及荒漠电站、外太空及深空间电源，以及用作聚光电池。

国际上 CdTe 薄膜太阳能电池的研究和制造十分活跃，以美国的可再生能源国家实验室

(NREL) 为首，该实验室仍保持小面积 CdTe 电池的最高效率纪录 (16.5%)。该电池的技术特点是采用 Cd_2SnO_4/Zn_2SnO_4 复合膜作为透明前电极。这种复合型明导电膜在退火后，Cd_2SnO_4 有很高的导电率，Zn_2SnO_4 有恰当的电阻率，而在这两层之间可形成很薄的过渡层。另外一个典型的技术路线是采用 Te/W_2Te_3 作为背接触层，欧洲的多个研究小组采用该技术，如德国 Antec 公司、西班牙 Ciemat 公司、瑞士 Eth 大学、比利时 Gent 大学、德国 Isfh 公司、意大利 Parma 大学、意大利 Sse 公司、英国 Loughborough 大学、瑞士 Solaronix 公司、德国 Dieter Bonnet 中心、德国达姆斯塔德技术大学、英国巴示大学等，他们制备的小面积电池的最高转换效率在 10%～13%之间。

中国 CdTe 太阳能电池的发展也颇受关注，但研究工作起步较晚。2001 年，四川大学太阳能组研制出了面积为 0.52cm^2 的 CdTe 太阳能电池，转换效率达 11.6%。这项成果为中国 CdTe 太阳能电池的发展做出了开创性的贡献，荣获中国高校技术发明二等奖。“十五”期间，小面积电池制造技术有了进一步提高，该组制备的电池效率达到 13.38%，再次创造出中国 CdTe 太阳能电池的转换效率纪录，接近国际领先水平。

6.6 铜铟硒 (CIS) 及铜铟镓硒 (CIGS) 薄膜太阳能电池

6.6.1 CIS 和 CIGS 薄膜太阳能电池[59～62]

铜铟硒 (CIS) 半导体太阳能电池具有稳定、高效、低价、环保等特点，越来越受到科学工作者的重视，国外各研究机构已投入大量财力进行这方面的研究，目前已取得了可喜的研究成果。

CIS 材料可以掺杂成为 n 型或 p 型半导体，制成同质结器件。由于 CdS 薄膜是宽带隙材料，适合作为窗口层，CIS 又具有高吸收特性，适合作为吸收层，所以大部分太阳能电池都制成 p 型 CIS 与 n 型 CdS 异质结。CIS 的吸收层的吸收性能是至关重要的，CIS 材料的带隙是 1.02eV，而太阳光的吸收要求材料的最佳带隙是 1.45eV 左右，为了提高材料的带隙宽度，在 CIS 中掺入一定比例的 Ga，制成 $Cu(In,Ga)Se_2$，使其能最大限度地吸收太阳光。实验证明，用 $Cu(In,Ga)Se_2$ 作为吸收层，能大大提高电池的效率。现在 CIGS 薄膜太阳能电池的效率已达 18.8%，这是 Matsushita 公司应用了原位调制生长表面温度的新技术而获得的，CIGS 和 CdTe 小面积太阳能电池按年增长的效率见图 6-26。

CIGS 的制备方法很多，归纳起来大致有物理方法和化学方法两种。物理方法有单源多源蒸发法、溅射、MO-CVD、MBE 等，由这些方法可以衍生出了多种制备方法，如密封空间气相输运法 (CSVP)、脉冲激光沉积法 (PLD)、快速热处理 (RTP) 法等。这些方法制备的薄膜的主要特点是致密、成分纯度高、光电特性比较稳定、制备速度相对较快，缺点是需要高真空系统，造价较高，大面积制备均匀性较差。化学方法有高温分解喷溅法、电化学沉积法、化学沉积法等。通过它们衍生出来的各种制备方法具有可实现大面积制备、价格低、制备效率高、制备系统稳定性好等特点，缺点是沉积速度较慢，薄膜致密性较差，电池的效率也相对较低。

国内南开大学应用溅射、蒸发及后硒化相结合的方法制备了 $Cu(In,Ga)Se_2$ 薄膜。在预处理后的玻璃衬底上，溅射、蒸发 Mo、Ga、Cu、In 薄膜后，再进行后硒化处理，得到均质的 $Cu(In,Ga)Se_2$ 薄膜。

6.6.2 制备 CIGS 薄膜过程中的掺镓技术[60]

铜铟硒 (CIS) 基薄膜太阳能电池以其高效率、高稳定性而成为当前光伏界研究开发的热

点。铜铟镓硒（CIGS）是这类太阳能电池中最富有活力的一支。当前 CIS 基薄膜太阳能电池的最高水平（光电转换效率 18.8%）就是以 CIGS 薄膜为吸收层。从 CIS 到 CIGS 的关键是如何在三元化合物 CIS 基础上掺入镓而形成四元化合物。实验证明提高硒化时的衬底温度是掺 Ga 的关键，而进行二次硒化可使掺镓更为有效。

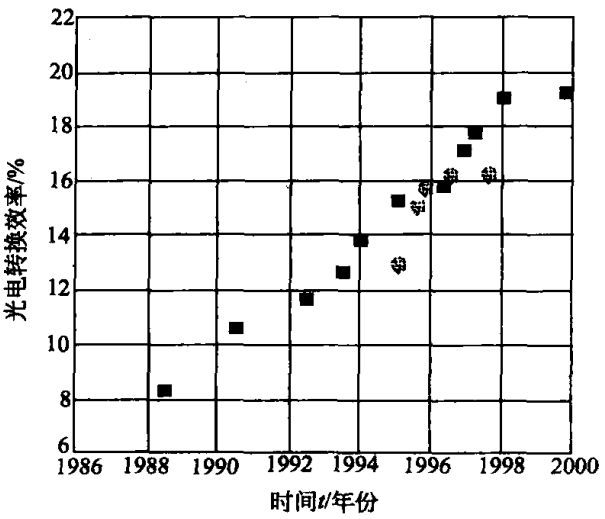


图 6-26　CIGS 和 CdTe 小面积太阳能电池按年增长的效率
■—CIS,CIGS;❀—CdTe

（1）掺镓的困难

固态源后硒化法制备 CIS 薄膜的工艺简单，而制备 CIGS 则有些困难，无论预先蒸发多少 Ga，硒化后得到的化合物通过 XRD 分析却找不到 Ga 的硒化物。经分析与实验表明，Cu、In、Ga、Se 四种单质元素在一定温度条件下的化学反应，其难易程度分为：Cu 与 Se 的反应最容易进行；In 与 Se 的反应次之；而单质 Ga 与 Se 的反应最难发生。在 400℃左右的衬底温度下制备的样品，经 XRD 衍射谱分析仅发现了 In_2Se_3 和 Cu_xSe 这两种化合物，而没有 Ga 与 Se 的化合物存在。这表明在较低的温度下，Ga 和 Se 不发生反应生成 Ga_2Se_3，Ga 与 In_2Se_3 也不发生反应形成 $(In_{1-x}Ga_x)_2Se_3$。只有在较高的温度下，Ga 与 Se 才反应形成 Ga_2Se_3。据介绍，$2In+3Se \longrightarrow In_2Se_3$ 的形成温度约在 1200℃左右。而在 300℃左右容易与 Se 反应生成的 Ga_2Se 易于挥发，造成 Ga 的流失。另外，Cu、In、Ga 三种元素在硒化升温过程中，开始阶段还没形成$Cu(In,Ga)Se_2$化合物时，Ga 已经扩散到 Mo 导电层中形成 Mo_xGa_y，这也是找不到 Ga 的硒化物的重要原因之一。同理，用 Mo 舟作为蒸发源加热到 500℃以上时，Ga 和 Mo 同样发生反应生成 Mo_xGa_y，因而蒸发到衬底上的膜并非全是 Ga，Mo_xGa_y 占有很大的成分，这就使得 CIGS 中 Ga 的掺入效果大打折扣。

（2）有效掺 Ga 的技术

① 提高衬底温度　实验表明，对 Cu、In、Ga 叠层膜进行硒化时，当衬底温度低于 400℃，膜的成分复杂，多以 $CuIn_{2.0}Se_{3.5}$ 为主；衬底温度为 450～480℃间膜的成分以 $CuInSe_2$ 为主；到 500℃以上膜中才出现少量的 $CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se_2$；在 520℃左右膜的成分以 $CuIn_{0.6}Ga_{0.4}Se_2$ 为主。这表明欲形成 CIGS 膜，硒化时衬底温度必须在 500℃以上。

② 蒸发源采用石英舟　在 Mo 舟内衬上石英舟，即做成钼与石英的复合舟，可有效地避免蒸发 Mo_xGa_y，以保证薄膜中 Ga 的纯度。

③ 减少 Ga 的流失　衬底温度为 500℃时，先往 Mo 衬底上蒸一层 Ga，使之与 Mo 反应生成 Mo_xGa_y，以阻挡 CIGS 膜中的 Ga 继续向 Mo 中扩散，从而提高掺 Ga 的效率；在硒化的过程中快速升温，使衬底在 300～420℃下停留时间很短以减少生成 GaSe 而被挥发掉。

④ 二次硒化法掺 Ga　以 $CuInSe_2$ 为前置层，对 $CuInSe_2/Cu/Ga$ 叠层膜在相同的条件下进行二次硒化，此时 Ga 若要向 Mo 中扩散，必须经过 $Cu_xSe+CuInSe_2$ 两种化合物后才能与 Mo 结合，在这个过程中，Ga 早已被捕获而形成 $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$。通过 XRD 谱和 SEM 发现膜的晶粒排列紧密，成分以 $CuGa_xIn_{1-x}Se_2$ 为主。二次硒化使 Ga 的有效掺入显得更为容易而有效。

6.6.3　CIGS 薄膜太阳能电池的研究进展[58]

CIGS 薄膜太阳能电池材料与器件的实验室技术在发达国家趋于成熟，转换效率已达 20%，大面积电池组件和量产化开发 CIGS 电池是目前发展的总体趋势，而柔性电

池和无镉电池是近几年的研究热点。由于 CIGS 电池的吸收层 CIGS 薄膜是一种多元化合物多晶半导体材料，因此，其多元组分配比和分布，以及合适的晶相结构是电池制备的难点，由此产生了不同的技术路线，如真空蒸发的一步法，以及先金属预置层后硒化的两步法。

在传统的 CIGS 太阳能电池中，由于含有很少的重金属镉元素，使其不能成为真正的无污染的“绿色”电池。基于环保问题，选用无镉材料来替代缓冲层 CdS 薄膜是发展 CIGS 太阳能电池的必然趋势。目前所用的无镉缓冲层包括 ZnS、ZnSe、(Zn，Mg)O、$In(OH)_3$、In_2S_3、In_2Se_3、In-$ZnSe_3$、SnO_2、SnS_2 等。由美国能源部国家光伏中心（NCPV）与日本新能源和工业技术开发机构（NEDO）合作研制的无镉 CIGS 电池的效率达到 18.6%；日本的 Showa Shell 采用 $Zn(O，S，OH)_x$ 作为缓冲层，面积为 3456cm^2 的组件效率达到 13.4%，二者均创造了无镉 CIGS 电池效率的世界纪录。

柔性 CIGS 薄膜太阳能电池多沉积于金属箔（不锈钢、金属钛等）或高分子聚合物（多为聚酰亚胺）薄膜基底上，具有质轻、可卷曲折叠、不怕摔碰、抗辐射能力强等特点，而且允许以卷带方式连续化沉积，其材料成本和生产成本具有更大的下降空间。无论是军用还是民用，都具有广阔的市场前景和巨大的需求背景。美国 NREL 和日本松下电器公司在不锈钢衬底上制备的 CIGS 电池的效率均超过 17.5%；美国环球太阳能（Global Solar）公司 0.4MW 中试线（1ft 宽、卷到卷技术 1ft＝0.3048m），生产不锈钢衬底电池小面积效率为 12.5%；德国 HMI 研究所采用共蒸发法在钛箔衬底上制备 CIGS 薄膜电池的效率为 16.2%。聚酰亚胺薄膜（PI）是发展高功率的轻质柔性太阳能电池的首选衬底材料。目前，由瑞士联邦技术研究院研制的 PI 衬底小面积铜铟硒电池的效率达到 13.0%，是目前 PI 衬底太阳能电池的世界纪录。德国 HMI 研究所、ZSW 中心和美国特拉华大学能源转换学院（IEC）等机构制备的 PI 衬底 CIGS 电池的效率达到了 10%～12%。表 6-5 和表 6-6 给出了全球 CIGS 薄膜太阳能电池的世界纪录技术指标。

表 6-5 目前 $Cu(In，Ga)Se_2$ 太阳能电池和组件的世界纪录

电池	效率/%	面积/cm^2	公司
$Cu(In,Ga)Se_2$ 玻璃衬底(电池)	19.9±0.6	0.419	NREL[63]
$Cu(In,Ga)Se_2$(小组件)	16.6±0.4	16.0	U. Uppsala[64]
$Cu(In,Ga)(S,Se)_2$(无镉,组件)	15.2	900	Showa Shell[65]

表 6-6 全球 CIGS 薄膜太阳能电池组件的技术指标

机构	国别	面积/cm^2	η/%	技术路线
Würth Solar	德国	6500	13.0	蒸发
Advancis	德国	5400	12.8	后硒化
Showa Shell	日本	3450	13.6	后硒化
GSE(柔性)	美国	8709	10.2	蒸发
Honda Solar	日本	9965	12.7	后硒化

中国研究 CIGS 薄膜太阳能电池在 20 世纪 80 年代开始起步。南开大学在多方面支持下建立了“铜铟硒薄膜太阳能电池试验平台与中试基地”，并在 CIGS 电池材料、器件的研究上及相应的工程技术上取得了多项突破，在玻璃衬底、不锈钢和聚酰亚胺柔性衬底 CIGS 电池方面均取得了标志性成果（见表 6-7）。

表 6-7　南开大学研制的铜铟硒薄膜太阳能电池及转换效率

电池种类	面积/cm²	衬底	技术路线	过渡层	转换效率/%
小面积电池（不同工艺）	0.40	玻璃	共蒸发	CdS	15.2
	0.87	玻璃	共蒸发	CdS	13.9
	0.87	玻璃	后硒化	CdS	11.6
无镉电池	0.87	玻璃	共蒸发	ZnS	11.4
柔性电池	0.87	不锈钢	共蒸发	CdS	10.6
	0.12	聚酰亚胺			9.2
电池组件	83	玻璃	共蒸发	CdS	8.9
	804				7

6.7　有机薄膜太阳能电池

目前使用的太阳能电池主要依靠硅或稀有金属合金等无机材料制成的面板实现光电转换，虽然无机太阳能电池有高效率、长寿命的优点，但无机半导体材料昂贵，制备工艺复杂，因成本太高等因素一直限制着其大规模应用。要使太阳能光伏发电得到大规模推广，就必须找到更廉价的太阳能电池材料。有机太阳能电池（有机小分子太阳能电池、聚合物太阳能电池、染料敏化太阳能电池）是 20 世纪 90 年代发展起来的新型太阳能电池。与无机太阳能电池相比，有机太阳能电池具有低成本、超薄、质量轻、制作工艺简单（旋转涂膜、喷墨打印以及丝网印刷）、可制备大面积柔性器件等突出优点，具有重要的发展和应用前景，已成为当今新材料和新能源领域最富活力和生机的研究前沿之一。

6.7.1　有机小分子太阳能电池和聚合物太阳能电池

（1）基本原理[66]

在太阳光照条件下，与传统的无机太阳能电池直接产生可自由移动的电子和空穴不同，共轭聚合物吸收具有一定能量的光子后，就会激发一个电子从最高占据分子轨道（HOMO）跃迁到最低未占据分子轨道（LUMO），而在 HOMO 处留出空位，这一空位被称为空穴，空穴带有正电荷。由于有机聚合物具有较小的介电常数和分子间弱的相互作用，受入射光子激发而形成的电子和空穴则会以具有较强束缚能的电子-空穴对（即激子）的形式存在[67]。激子通过扩散到达给体/受体界面，在那里将电子转移到受体的 LUMO 能级上，空穴留在聚合物给体的 HOMO 能级上，从而实现光生电荷分离。在电池内部势垒的作用下、被解离的空穴沿着给体形成的通道传输到阳极，而电子则沿着受体形成的通道传输到阴极。电子和空穴在被相应的电极收集以后产生光伏效应。否则，由于激子受激子寿命及传输距离的限制而具有高度的可逆性，它们可通过发光、弛豫等方式重新回到基态，不产生光伏效应的电能。图 6-27 给出了有机小分子太阳能电池和聚合物太阳能电池的光电转换基本过程。如图所示主要包括以下四个步骤：(a) 吸收入射光子产生激子；(b) 激子扩散；(c) 电荷分离；(d) 电荷传输与收集。

（2）器件结构[66]

有机小分子光伏电池和聚合物光伏电池采用的是导电玻璃铟锡氧化物（ITO）/光活性层/金属电极的三明治夹心结构。根据器件光活性层结构的不同可以划分为：单层结构、双层结构、本体异质结构、层压式结构以及叠层结构等，光伏器件结构如图 6-28 所示。目前普遍使用的器件结构是本体异质结构。

① 单层结构：最早出现的聚合物太阳能电池是用聚对苯乙炔（PPV）制备的单层器件。

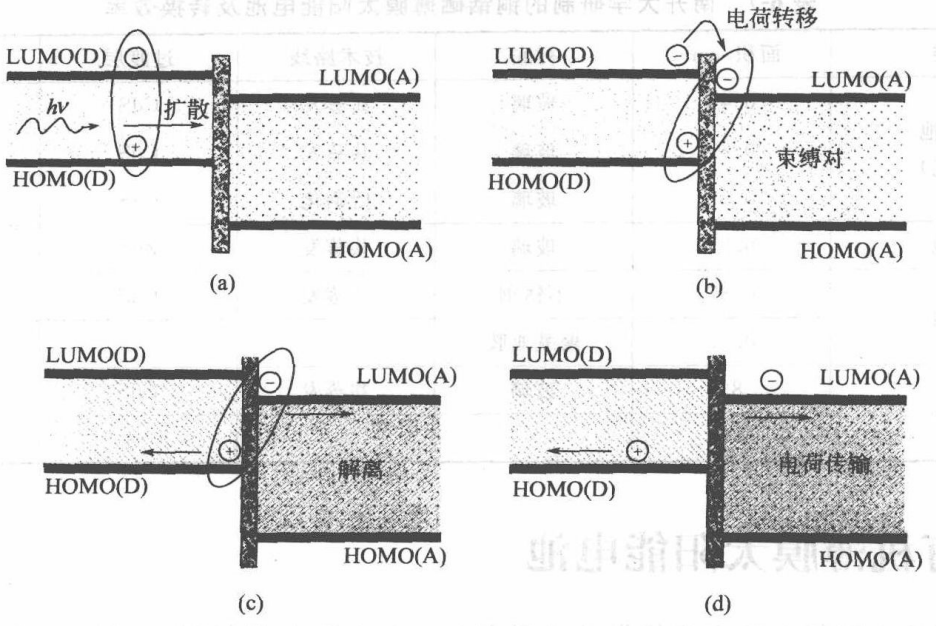


图 6-27 有机小分子太阳能电池和聚合物太阳能电池的光电转换过程

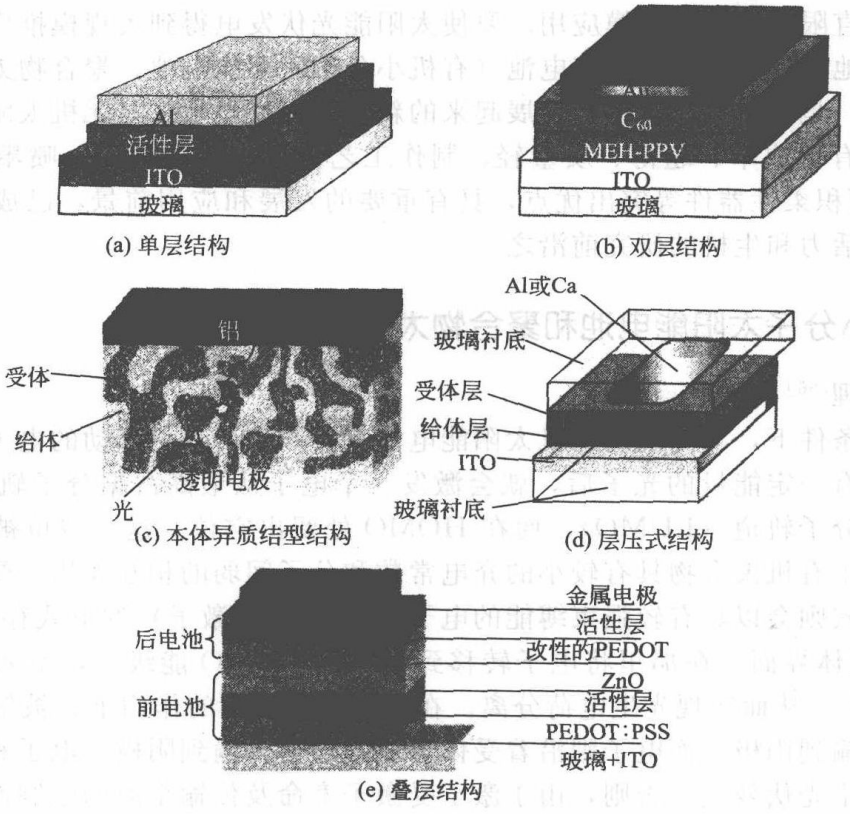


图 6-28 光伏器件结构图

如图 6-28(a) 所示，PPV 被夹在两种功函数不同的电极 ITO 和 Al 中。这种结构也被称为金属/绝缘体/金属（MIM）隧道二极管结构。由于聚合物材料的介电常数很低，单纯依靠两电极之间的功函差很难使激子有效地分离，在单层膜中激子很容易复合回到基态。这种器件结构效率通常都很低，在白光照射下最佳的能量转化效率（PCE）为 0.1%。

② 双层结构：为了提高光活性材料的激子分离效率，Tang 在 1986 年首次提出了把给受体材料分别置于两层中的双层器件结构[68]。基于聚合物材料的双层器件是 1993 年由 Sariciftci 等首次报道[69]，其结构如图 6-28(b) 所示。在此器件结构中，电子给体材料为 PPV 的衍生物 MEH-PPV，C_{60}分子由于其具有高的电子亲和能和电子迁移率，首次作为电子受体材料应用

到双层聚合物太阳能电池中。在给受体能级差的驱动下，激子在二者的界面处有效地克服束缚能发生电荷分离。电子沿受体材料传输到负极，空穴沿给体材料传输到正极。

③ 本体异质结型结构：尽管双层有机聚合物太阳能电池的效率得到了很大的提高，但由于只有给受体界面处的激子得到有效的分离，激子分离效率仍然很低，而且电荷在传输到收集极前很容易被捕获淬灭。将给受体材料共混形成互穿网络体系制备本体异质结型太阳能电池[见图 6-28(c)]，这一概念的提出可以说是聚合物太阳能电池发展史上的一个里程碑。1994 年，俞刚等将 C_{60} 与 MEH-PPV 共混制备了第一个聚合物本体异质结型太阳能电池[70]。给受体共混大大增加了给受体之间的界面面积，使激子在淬灭前得到有效分离，在共混膜形成的互穿网络中沿着各自的通道传输并最终到达收集极。这一器件结构大大提高了太阳能电池能量转换的效率。

④ 层压式结构：层压式器件结构是先将给体和受体分别附着在相应的电极和玻璃衬底上，让给体和受体先形成自己的连续相，并保证和对应收集电极的有效接触，然后再将二者通过压力黏合在一起 [见图 6-28(d)]。在黏合过程中，给体和受体互相渗透形成微相分离的互相渗透的连续网络结构，提供了电荷分离需要的大量界面。但是这种体系需要特殊的层压技术，操作相对比较复杂。

⑤ 叠层结构：叠层结构一般是将太阳能电池串/并联，串联电池能够实现高的开路电压，并联能实现大的短路电流，器件结构如图 6-28(e) 所示。这种器件结构是实现高效光电转换的有效途径，也是目前聚合物太阳能电池研究的重点之一。第一个用溶液旋涂法制备的叠层聚合物太阳能电池是 2006 年由 Hadipour 等率先报道的[71]。到目前为止，在 AM 1.5 的太阳光辐照下，叠层结构的聚合物太阳能电池的能量转换效率已经达到了 6.5%[72]。

(3) 应用于有机太阳能电池的小分子材料[73]

按照主体有机材料区分，可以将有机太阳能电池分为小分子型太阳能电池和聚合物型太阳能电池。

小分子光伏材料由于具有纯度高、易合成等优点，成为研究光伏器件基本原理的理想材料之一[74]。一般采用热蒸镀方法制备小分子光伏材料器件，部分可溶性小分子也可以采用溶液旋转甩膜法、喷涂法、自组装法、推膜法和丝网印刷等方法。概括地讲，小分子光伏材料主要分为五类：酞菁类材料、液晶材料、稠环芳香化合物、噻吩寡聚物和三苯胺及其衍生物等，下面逐一进行介绍。

① 酞菁类材料：酞菁类化合物是典型的 p 型有机半导体，具有大 π 键。酞菁类化合物的主要吸收峰一般位于 600～800nm 的光谱区域内，恰好与太阳光谱的最大峰位相匹配，故此类材料比较适合作为给体材料 (donor，D) 吸收光能。董长征等人系统研究了苝类化合物 PTC 分别与酞菁化合物 MPc (如 InClPc、VOPc、GaClPc、TiOPc、H_2Pc 和 ZnPc) 组成的双层有机 p-n 结太阳能电池的光伏性能。实验发现，通过改变酞菁中心的金属离子，可以有效地改善整个太阳能电池的光伏性能。在白光 ($52mW/cm^2$) 照射下，H_2Pc、ZnPc 作为给体材料制备的太阳能电池，其光伏性能并不理想。基于 GaClPc 或 InClPc 的光伏电池的能量转换效率则分别达到 0.104%和 0.2%，填充因子 (fill factor，FF) 分别为 0.41 和 0.43。基于 $CuPc/C_{60}$ 的光伏器件，其最大能量转换效率达到 4.2%。另外，用酞菁类材料制备的光伏电池，其转换效率还受材料晶型的影响，因为光生载流子的产率与晶型密切相关。

② 液晶材料：2001 年，Schmidt-Mende 等人[75]在《Science》杂志上首次报道了用共轭盘状液晶分子 HBC-PhC_{12} 作为电子给体材料，苝类化合物 PTCDI 作为电子受体材料 (acceptor，A)，通过旋转甩膜的方法制备太阳能电池器件。实验发现，在波长为 490nm 的弱光照射下，光伏器件的外量子效率达到 34%。随着光强的逐渐增大，器件的性能呈迅速降低的态势。

③ 稠环芳香化合物：稠环芳香化合物具有共轭结构，利于载流子的迁移。1986 年，邓青云等人基于稠环芳香衍生物 PV (也称作 PTCBI) 和酞菁铜，制备了双层异质结光伏器件，其

能量转换效率达到0.9%（模拟一个太阳光照条件下）。此外，并四苯（tetracene）以及并五苯（pentacene）都可作为良好的给体材料应用于太阳能电池中。基于并四苯/C_{60}和并五苯/C_{60}作为活性层，制备的双层异质结器件的效率分别达到了2.2%和1.6%。

④ 噻吩寡聚物：在寡聚噻吩的两端引入强吸电子基团二氰基乙烯基（DCV）后，得到受体-给体-受体体系DCV5T材料，该材料使寡聚噻吩的能隙下降了0.7eV。文献[76]指出，基于DCV5T和C_{60}制备的双层异质结器件，其能量转换效率达到3.4%。

2006年，Sun等人合成了新型"X"状噻吩寡聚物X-OT。在这类材料的合成过程中，可以有效地调节噻吩支链的长度，达到优化材料光伏性能的目的。实验发现，材料中的噻吩环越多，光伏性能越好，这主要是因为噻吩支链越长，π电子的共轭性就越好，材料的光谱吸收范围就越宽；同时，噻吩支链越长还可以进一步优化材料的成膜性能。目前，基于给体材料X-OT制备的光伏器件，在100mW/cm^{2}的模拟太阳光照射下，其能量转换效率为0.8%[77]。此外，还有以Si为核心的星状材料，也是光伏性能较好的电子给体材料。

⑤ 三苯胺及其衍生物：三苯胺及其衍生物是传统的空穴传输材料，在有机太阳能电池中一般作为给体材料。三苯胺类小分子材料具有高度的非共平面性，可形成各向同性的三维网状结构。在三苯胺类小分子结构中加入吸电子基团，可有效降低材料的氧化电势，从而增大光伏器件的开路电压（U_{oc}）。吸电子基团的引入还可以减小三苯胺类小分子的最高占据分子轨道能级（HOMO）与最低未占据分子轨道能级（LUMO）的能级差E_g（energy bandgap），增大该类材料对太阳光的吸收能力[78]。文献[79]报道，含有强吸电子基团的一级苯胺TCVA与硅制备的有机/无机杂化光伏器件，其能量转换效率可达3.1%。T. Osasa等人则报道了TPD等芳胺类材料作为给体制备的光伏器件。实验发现，TPD与C_{60}构成双层异质结器件，当经过140℃退火处理后，器件的短路电流（I_{sc}）较退火前提高了约3倍，能量转换效率达到了1.08%。

（4）应用于有机太阳能电池的聚合物材料[73]

应用于有机太阳能电池的聚合物结构中一般含有双键或多环芳烃，这些π共轭体系具有较高的载流子迁移率，利于传导空穴。聚合物材料的能级是否能与受体材料（如C_{60}、$PC_{61}BM$和$PC_{71}BM$等）的能级较好地匹配，是影响光伏器件性能的重要原因。图6-29是聚合物与受体材料（$PC_{61}BM$和$PC_{71}BM$）的能级示意图与分子结构。聚合物的能级宽度ΔE_1（即E_g）决定了吸收太阳光的光谱范围。由于太阳光能量中含有较多红外光成分，因此开发窄带聚合物给体材料成为当前有机太阳能电池研究的热点之一。在图6-29中，聚合物材料的HOMO能级与受体材料的LUMO能级（以$PC_{61}BM$为例）之差为ΔE_2，该参数的大小直接决定了开路电压的大小。聚合物材料的HOMO能级越低，ΔE_2的数值越大，则光伏器件的开路电压越大。聚合物材料与受体材料的LUMO能级之差（ΔE_3）决定了激子分离的驱动力大小，为了能使激子有效地分离为电子和空穴，ΔE_3的数值应不小于0.3eV。因此，聚合物材料的HOMO与LUMO的能级大小直接决定了太阳能电池的光伏性能。人们为了调控给体材料的能级，合成了一批光伏性能优良的聚合物材料，大致可分为三类：聚对苯乙炔（PPV）及其衍生物材料，聚噻吩衍生物材料和D-A型共聚物材料。

① PPV及其衍生物材料：PPV是较早应用于太阳能电池中的聚合物材料。然而，PPV在有机溶剂中的溶解度有限，这个特点在一定程度上限制了PPV在太阳能电池中的应用。为了改善其溶解性，人们在PPV的苯环上接入烷氧基支链，得到材料MEH-PPV，较好地改善了原有材料在有机溶剂中的溶解度，方便了光伏器件的制备。实验发现，基于MEH-PPV：$PC_{61}BM$（质量比为1∶4）的光伏器件，其能量转换效率达到1.3%。Shaheen Sean E.等人对PPV进行进一步修饰，得到了聚合物材料MDMO-PPV，该材料改善了混合膜层的表面形貌和成膜质量，器件效率提高到了2.5%。

然而，由于PPV的禁带宽度比较大（2.2eV左右），导致PPV及其衍生物普遍存在吸收

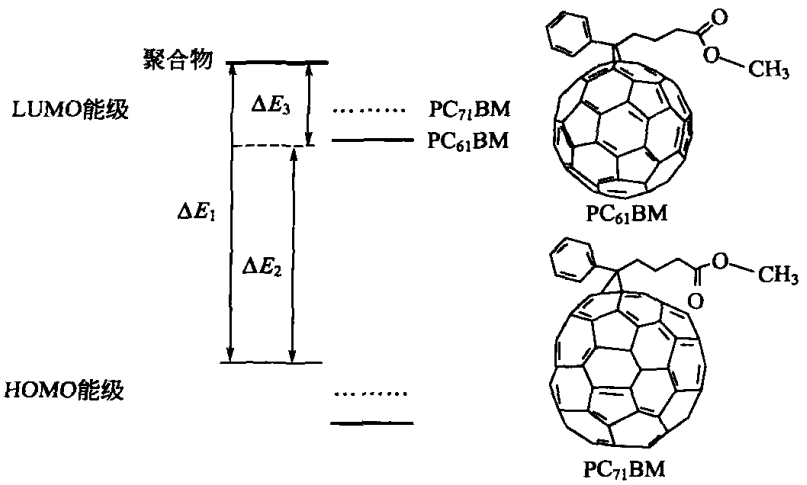


图 6-29　聚合物与受体材料（$PC_{61}BM$ 和 $PC_{71}BM$）的能级示意图与分子结构

光能效率较低的缺陷，从而在一定程度上影响了有机光伏器件的能量转换效率。

② 聚噻吩衍生物材料：2005 年，Heeger 研究小组发现，基于聚噻吩材料 P3HT 的光伏器件经过退火处理，器件效率达到 5%[80]。退火过程可以改变有机膜层的相分离程度，从而优化有机材料中激子分离和载流子传输。Ioana R. Gearba 等人[81]则基于热致互连 P3HT 材料制备了性能优良的光伏器件，该材料的空穴迁移率较普通 P3HT 材料提高了 5 倍，器件效率也提高到原来的 3 倍。

③ D-A 型共聚物材料：

D-A 型共聚物是近年来研究较多的一类材料，聚合物单元由一个疏电子基团（给体基团）和一个亲电子基团（受体基团）组成。人们可以通过改变亲电子基团在聚合物结构中的比重，从而实现 HOMO 和 LUMO 能级位置的调制，进而得到能级匹配且能带宽度较小的聚合物材料。

聚合物的 HOMO 与 LUMO 的能级位置是通过给体和受体的能级位置叠加而形成的。人们可以对 D、A 两种单体做不同的修饰，改变单体的能级位置，从而调制共聚物的能带宽度与能级位置。这些材料的能带宽度 E_g 较 PPV（能带宽度为 2.1eV）与 P_3HT（能带宽度为 2.1eV）都偏小，介于 1.7～1.9eV 之间，而 TDPP-BBT 的 E_g 更是低至 1.46eV，这使得基于 TDPP-BBT 的光伏器件的吸收带宽拓展为 300～800nm，涵盖了可见光和近红外区域。有机材料的宽吸收带无疑是制备高效光伏器件的前提。

激子分离驱动力由 n 型材料和 p 型材料的 LUMO 能级差提供，激子分离驱动力能级差的理论值为 0.3eV。对于 PDPP-BBT 和 TDPP-BBT 两种材料，激子分离驱动力的不足（前者为 0.26eV，后者为 0.31eV）直接导致了较低的量子效率（入射单色光子-电子转化效率 IPCE 只有 30%～40%）。而 PCDTBT 和 PTB7 的激子分离驱动力能级差分别为 0.4eV 和 0.69eV，可以有效地将空穴和电子分离开，从而提高器件中的空穴和电子浓度。

PSiF-DBT 材料中的 Si 原子取代了 C 原子，从而提高了材料的迁移率，基于这种材料的器件效率达到了 5.4%，而材料 PSB-TBT 则是集 PCPD-TBT 的高吸光效率和 PSiF-DBT 的高迁移率于一身，吸收边不仅达到了 800nm，而且迁移率也达到了 $3\times10^{-3}cm^2/(V\cdot s)$，基于 PSB-T BT 的光伏器件，能量转换效率为 5.1%。

6.7.2　染料敏化太阳能电池

（1）电池结构与工作原理[66]

染料受光激发后向半导体注入电荷必须满足两个条件：能级匹配和染料与半导体间的距离

足够近。通常来说，用于敏化的染料其基态和激发态的能级差小于半导体的禁带宽度，染料和半导体能级的关系如图 6-30 所示。

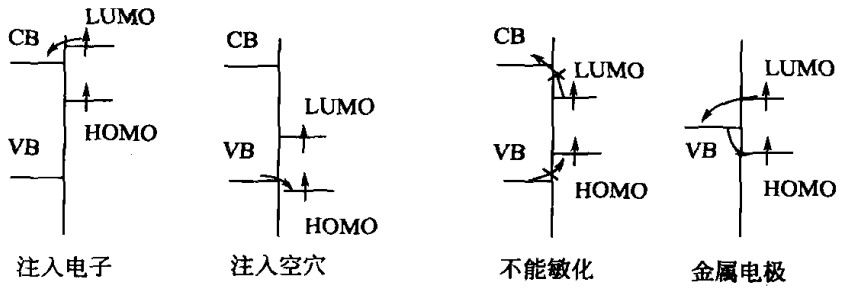


图 6-30 染料、半导体界面能级结构

在第一种情况下，染料的 LUMO 能级高于半导体的导带，当染料受光激发后电子从 HOMO 跃迁到 LUMO，并从 LUMO 注入到半导体的导带上。在第二种情况下，染料的 HOMO 低于半导体的价带，当染料受光激发后电子从 HOMO 跃迁到 LUMO，这时在 HOMO 能级上缺少的电子自半导体的价带中得到，等效于向半导体的价带注入一个空穴。在这两种情况下，染料都可敏化半导体，向半导体注入电荷，并实现电荷的分离。在第三种情况下，染料的 LUMO 低于半导体的导带且 HOMO 能级高于半导体的价带，染料既不能向导带注入电子，也不能向价带注入空穴，因此不能敏化半导体。染料能够敏化半导体是由半导体的导带和价带分离的特殊能带结构造成的。与之相对应的是，金属电极的空带和满带是相互重叠的，染料的 LUMO 虽然也能向空带注入电子，但随后满带又将电子回传到 HOMO 能级上，因此金属只是起到电荷中继和复合中心的作用[82]。

DSC 的基本结构如图 6-31 所示，它是由光阳极、电解质及对电极三大主要部分组成的。光阳极是由镀有透明导电膜的玻璃、宽禁带的纳晶半导体颗粒及在其上吸附的有机光敏染料构成。最典型且效率最高的电池结构其组成为：镀掺氟氧化锡导电膜的玻璃（FTO），载有 N3 染料的纳晶二氧化钛工作电极，碘、碘化锂、4-叔丁基吡啶的乙腈溶液为电解质，载有铂催化剂的 FTO 为对电极。其工作原理为：吸附在半导体纳晶薄膜电极表面上的单层有机光敏染料吸收太阳光能使电子跃迁到激发态，若染料和半导体的能级匹配，则染料可将电子或空穴注入到半导体中实现电荷分离。以电子注入为例，当电子注入半导体的导带后，电子在半导体纳晶膜内输运，由透明导电膜收集并通过外电路传递到对电极上；对电极上的电子以电解质为中介还原失去电子的染料正离子，完成了一个循环过程。在此循环过程中没有发生任何化学组分的净变化，只是将太阳光能转换为电能。

除了以上光电转换所必需的过程外，在电池中还发生很多副反应，如激发态染料的失活、染料正离子与半导体导带电子的复合以及电解质与半导体导带电子的复合等，这些过程的存在都大大降低了电池的光电转换效率。

上述 DSC 的光电转换过程，可用以下系列反应式来表示：

(1) $Dye + h\nu \longrightarrow Dye^*$ 有机染料吸收光能生成染料的激发态

(2) $Dye^* \xrightarrow{K_{inj}} Dye^+ + e^-\ (TiO_2)$ 染料激发态向半导体导带注入电子

(3) $Dye^+ + 3I^- \xrightarrow{K_b} Dye + I_3^-$ I^- 还原染料氧化态，使染料复原再生

(4) $Dye^+ + e^-\ (TiO_2) \longrightarrow Dye + TiO_2$ TiO_2 导带电子与染料氧化态产生复合反应

(5) $I_3^- + e^-\ (TiO_2) \xrightarrow{K_{et}} TiO_2 + 3I^-$ TiO_2 导带电子与 I_3^- 产生暗态复合反应

从以上反应式可以看到，光电转换过程包括染料激发态的电荷注入、复合及界面电荷转移反应的动力学竞争过程。为获得高量子效率，除采光效率高外，还需满足界面电荷转移反应的动力学要求，即电子注入反应和染料再生反应的速率需大于电子复合反应的速率，以提高电子

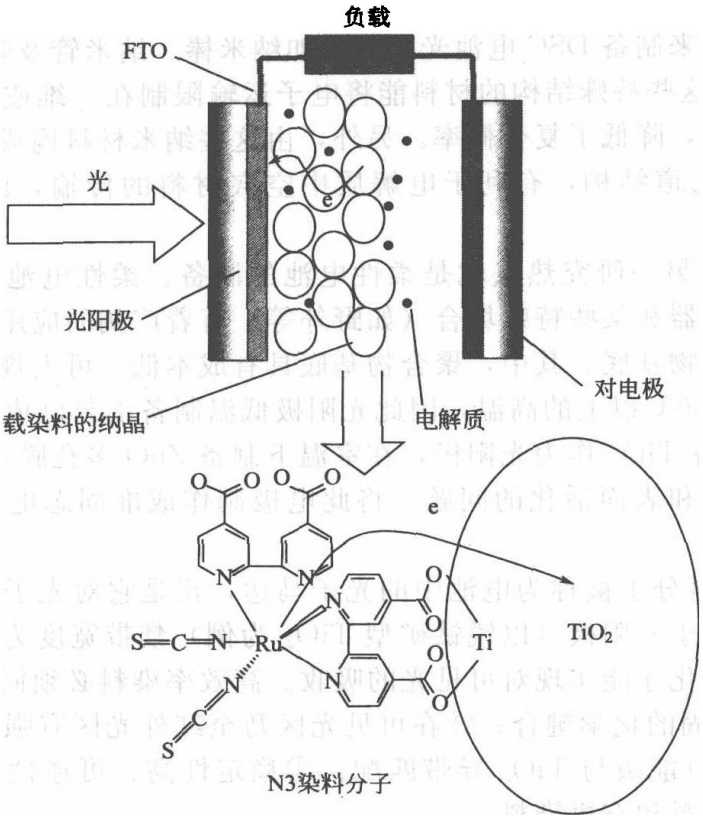


图 6-31　DSC 结构示意图

注入效率和收集效率。

对于太阳能电池应用来说，可再生能源要取代传统化石能源首先要做到的是其价格要与传统能源价格相当。太阳能电池的发电成本取决于制作成本、转换效率和寿命三个主要参数：

发电成本＝电池制作成本/年光照时间/转换效率/寿命

从上式可以看出为降低发电成本必须降低制作成本，提高转换效率，提高寿命。近年来 DSC 的研究重点也就集中在提高转换效率和电池的使用寿命上。

（2）染料敏化太阳能电池的发展和研究现状[83]

① 多孔半导体光阳极　多孔半导体光阳极是 DSC 电池的核心之一，它是染料分子的载体，同时也起着分离、传输电荷的作用。早期的光阳极为平板电极，表面积很小，染料吸附量有限，因此电池的效率很低。1991 年，Grätzel 教授等[84]采用大比表面积的纳晶 TiO_2 多孔膜作为光阳极，大幅度提高了染料的吸附量，电池的光电转换效率一举突破了 7%，使得此类电池的实用化成为可能。

可以用作光阳极的半导体材料有很多，如 TiO_2、ZnO、SnO_2、Nb_2O_5 等。目前锐钛矿型 TiO_2 效果最好。此外，导带与价带位置都与 TiO_2 很接近的 ZnO 也被看好，它同时还具有电子迁移率高、扩散快等优点，是最有希望用于 DSC 电池的材料。

将 TiO_2 分散在一定的介质中制成浆料，通过刮涂、旋涂、丝网印刷等方法沉积到导电基底上，就得到了 TiO_2 电极。为了提高电池性能，往往要对多孔膜进行一定的改性和修饰，如通过增加散射层来提高对光的利用率；通过 $TiCl_4$ 处理来改善纳米颗粒之间的连接，减少表面态[85]；引入氧化物绝缘层[86]和致密底层来分别抑制 TiO_2 和 SnO_2 中的电子与氧化态电解质的复合。TiO_2 致密底层对于固态 DSC 是非常重要的，因为电子与空穴导体的复合速率要远大于与氧化态电解质的复合速率。制备底层的方法主要有电子束蒸发、化学气相沉积、喷雾热解等。

随着纳米技术和材料科学的发展，对光阳极形貌结构的设计也逐渐成为研究热点。人们采用各种形貌的纳米材料来制备 DSC 电池光阳极，如纳米棒、纳米管及阵列等[87]。与基于颗粒状 TiO_2 多孔膜不同，这些特殊结构的材料能将电子运输限制在一维或者二维方向，减少了电子在薄膜中的传输路径，降低了复合概率。另外，由这些纳米材料构成的薄膜往往具有更大的孔隙率和更加连贯的孔道结构，有利于电解质中空穴材料的传输，因此，往往将它们用于（准）固态电池。

DSC 电池光阳极的另一研究热点就是柔性电池的制备。柔性电池质量轻、可折叠、携带方便，在小型便携式电器和某些特殊场合（如野外等）有着广阔的应用前景。柔性电池大多采用金属薄片基底或聚合物基底。其中，聚合物基底具有成本低、可大规模生产的优势。但目前此类材料还不能承受 150℃以上的高温，因此光阳极低温制备工艺已成为发展柔性电池的关键步骤。选用 ZnO 来代替 TiO_2 作为光阳极，在室温下制备 ZnO 多孔膜，经过醋酸和氨水处理，很好地解决了颗粒连接和表面活化的问题。将此电极制作成准固态电解质柔性电池，效率达到 3.8%[88]。

② 染料分子　染料分子被称为电池中的光子马达，正是它对光子的响应才驱动了整个器件的运作。这主要是由于光阳极（以锐钛矿型 TiO_2 为例）禁带宽度为 3.2eV，仅对紫外光有响应，只有通过染料敏化才能实现对可见光的吸收。高效率染料必须同时具备以下特征：①能够与 TiO_2 表面形成牢固的化学键合；②在可见光区乃至红外光区有强而宽的吸收；③激发态寿命足够长，且 LUMO 能级与 TiO_2 导带匹配；④稳定性高、可逆性好。敏化染料按其有无金属元素可分为无机染料和有机染料。

无机染料一般是指金属有机络合物。其中研究最多的是钌-多吡啶络合物。直到今天，以 N3、N719 和黑染料为敏化剂的电池仍然代表着 DSC 的最高效率[89]。有机染料有天然染料与人工染料之分。天然染料可以直接从植物中提取，来源广泛，分离提纯相对容易，如花青素、香豆素及其衍生物等。还可以通过对这些天然染料进行修饰来提高其吸光强度和范围，改善其稳定性。目前，越来越多的有机染料被设计、合成出来，如一系列具有 D-π-A（给体-π 共轭单元-受体）结构的有机染料引起了广泛关注和研究。这类染料由于具有大 π 共轭体系及给、受体推拉电子作用而拥有很宽的吸收谱带和较高的电子注入效率。Uchida 等人[90]用吲哚啉类染料 D205 作为敏化剂得到了 9.5%的效率，是目前有机染料的最好结果。

敏化染料的进一步发展将主要面临三个方面的挑战，即如何降低成本、提高稳定性及如何拓宽光谱响应范围。发展低成本、易制备和高稳定性的高效有机染料是染料发展的趋势。

近年来，以窄禁带无机半导体量子点作为敏化剂的 QDSC（量子点敏化太阳能电池）也渐渐受到关注。半导体量子点的优势在于制备方便，价格低廉，消光系数高，带隙可调等。此外，它还有一个独特的潜在能力，即一个光子有可能激发多个激子，从而产生大于 100%的量子产率[91]。目前，效率较高的 QDSC 多采用 CdSe 量子点为无机敏化剂，且很多工作侧重于特殊 TiO_2 光阳极形貌的设计。而采用 CdS 和 CdSe 共敏化的纳晶太阳能电池转换效率已经达到 4.22%，具有很大的发展潜力。

③ 电解质　电解质在 DSC 电池中主要起着还原染料正离子及传输电荷的作用。高效率的电解质应当具有与染料 HOMO 轨道相匹配的氧化还原能级和快速的空穴传导能力。目前，最常用、最有效的电解质都含有 I_3^-/I^- 电对，主要得益于其优异的可逆性和动力学性能，且复合反应较慢。但是 I_3^-/I^- 电对也存在一些缺点，如腐蚀能力强，对可见光有一定的吸收等。因此，人们一直都在研究和探索新的氧化还原电对来替换 I_3^-/I^-，如 Br_2/Br^-、拟卤素和金属配合物 Co^{3+}/Co^{2+} 等，但目前与 I_3^-/I^- 相比，在效率和稳定性上都有较大差距。电解质从表观形态上大致可以分为液态电解质、准固态电解质（凝胶电解质）和全固态电解质。

液态电解质一般由氧化还原电对 I_3^-/I^-、溶剂和添加剂组成。由于它黏度小、离子扩散快，对 TiO_2 多孔膜的浸润性好和渗透能力强，使得液态 DSC 电池一直保持着最高的效率。除

了上述常规电解质，考虑到适应不同的应用背景，人们设计、合成了一些新颖的电解质体系，如为了使用方便和降低电解质的环境污染，采用原位制备法获得了 AlI_3 电解质，应用在 DSC 电池上效率可达 5.9%。该电解质的优点是成本低、制备简单和性能优良。更重要的一点是，从实用性的角度来看，它是一种环境友好的电解质[92]。

为了提高电池的稳定性，人们将新型的绿色溶剂-离子液体引入到 DSC 电池中代替常规有机溶剂。离子液体，又称室温熔盐，几乎不挥发，稳定性好，电化学窗口宽，且对大多数无机物、有机物和聚合物有很强的溶解能力。此外，也可以选择含 I^- 的离子液体，起到碘源和溶剂的双重作用。离子液体电解质 DSC 电池的长期稳定性得到了很大的改善。Grätzel 等人[93]将低共熔二元离子液体体系运用于 DSC 中，获得了 8.2%的效率。

除了离子液体电解质，准固态电解质和全固态电解质的研究也越来越受到重视。一般来讲，准固态电解质是在液体电解质中加入凝胶剂而得到的，根据凝胶机理的不同又分为物理交联和化学交联。物理交联是交联剂之间通过氢键或范德华力形成三维网络结构而使电解液凝胶，常用的交联剂有高聚物、有机小分子、无机纳米颗粒等。化学交联是通过前驱体之间发生化学反应而形成三维网络来凝胶液体电解质，常用的有烯烃类单体的聚合反应和含氮杂环前驱体与卤代物之间的季铵化反应等。这类凝胶电解质从宏观上来看是不流动的固体，但在微观上仍具有液体的特征，因此一般都有较高的电导率。然而从长远来看，这种电解质依然存在着溶剂流失和效率下降的问题。

全固态电解质主要包括无机 p 型半导体、有机空穴传输材料（HTM）、聚合物电解质和加成化合物电解质。研究最早的是无机 p 型半导体（主要包括 CuI 和 CuSCN）。Tennakone 等人首次将 CuI 用于 DSC 电池，经过优化获得了 2.4%的转换效率。但是 CuI 本身不稳定、易结晶，导致电解质对 TiO_2 多孔电极填充不充分，效率不高。随着人们对导电聚合物的研究不断深入，聚苯胺、聚吡咯、PEDOT（聚 3,4-乙烯二氧噻吩）等作为空穴导体也被应用于 DSC 中，相应的原位聚合方法也发展起来，但是效率还有待进一步提高。另一种全固态聚合物电解质是基于金属碘盐溶解于聚合物基体中而形成的，聚合物链段中一般含有氧、硫、氮等原子，能够与阳离子配位，有助于离子对的解离，此类电解质具有较高的电导率。

总的来说，离子液体电解质和凝胶电解质是比较有应用前景的（准）固态电解质，因为它们表现出较高的光电转换效率，电池的稳定性也得到一定保障。当然，发展高效的全固态 DSC 电池是最终的目标。提高固态 DSC 电池效率的关键就是解决电解质在光阳极多孔膜中的填充问题，但就目前来看，这是一项长期而又艰巨的工作。因此，发展固态-离子液体复合电解质体系也许是一个更为有效、可行的途径。

④ 对电极　对电极又称为光阴极或反电极，它起着收集外电路电子和催化还原 I_3^-、再生 I^- 的作用。对于高效 DSC 电池而言，对电极必须具有优异的电子传导能力和高催化活性。目前，Pt 仍然是最佳的催化材料。然而，由于 Pt 是贵金属，大规模应用时必须要考虑价格因素对电池成本的影响。一方面人们正在努力降低 Pt 对电极的载 Pt 量，另一方面则大力发展来源丰富、价格低廉的 Pt 替代材料。

碳材料资源丰富、价格便宜、热稳定性和化学稳定性好，对 I_3^-/I^- 电对催化活性高，导电能力强，被看做是一种理想的 Pt 替代物。1996 年，A. Kay 等人首次将碳材料应用于 DSC 电池，获得了 6.67%的光电转换效率，开辟了一个新的研究领域。此后，各种碳材料，如活性炭、碳纳米管（CNT）及其阵列、富勒烯等相继被用于 DSC 电池中。2006 年，由 Grätzel 小组采用炭黑等制作的对电极，转换效率为 9.1%，达到相应 Pt 电极的 83%，为开发低成本高效率 DSC 电池奠定了坚实的基础。

除了碳对电极以外，导电聚合物也被用来制备 DSC 电池对电极，如聚吡咯、聚苯胺、PEDOT 等，而聚吡咯、聚苯胺之类的空穴传输材料还可以跟炭黑一起作为对电极的复合催化材料。

6.7.3 有机太阳能电池能量转化效率（η_p）的研究[94]

能量转化效率（η_p）作为表征太阳能电池性能优良的一个综合性参数，直接影响了太阳能电池在实际生活中的推广应用，特别是对于有机太阳能电池，其较低的能量转化效率已然是其实现商业化生产的一个瓶颈。近些年来，许多科研工作者致力于该方面的研究，2010 年 11 月 30 日在《PV magazine》的一篇报道显示经由美国可再生能源实验室（National Energy Renewable Laboratory，NREL）认证，Konarka 技术公司研制的有机光伏（OPV）太阳能电池达到了创纪录的 8.3%能量转换效率（η_p）。这是 NREL 所记录的世界上有机光伏太阳能电池的最高转化效率，这使商业化生产低成本、高效率大规模应用有机太阳能电池成为可能。然而，与硅基太阳能电池相比，有机光伏电池的能量转换效率仍然较低，但是其低成本优势暗示了它在光伏行业的应用潜力，因此提高有机太阳能电池的光电转换效率对于太阳能的利用有重要意义。近年来，科研人员主要从以下几个方面来提高其能量转化效率（η_p）。

（1）提高电池的开路电压（U_{oc}）

太阳能电池的能量转换效率 η_p 为最大输出功率 P_{out} 与单位面积入射光能量 P_{in} 的比值，其表达式为：

$$\eta_p = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{U_m \times I_m}{P_{in}} = \frac{(IU)_{max}}{LA} = \frac{FF \times U_{oc} \times I_{sc}}{LA} \tag{6-10}$$

式中，P_{out}、P_{in} 分别为器件的最大输出功率和单位面积入射光能量；L 为光照强度；A 为有效面积。

由公式（6-10）可知，开路电压作为表征太阳能电池性能的重要参数之一，它直接影响到能量的转化效率（η_p）。为此，通过提高开路电压来提高有机太阳能电池的能量转化效率是一种有效的途径。一直以来，对开路电压的解释没有统一说法。最初制备的金属-绝缘体-金属结构（MIM）薄膜太阳能电池显示，开路电压只和两种金属电极功函数差有关[95,96]。这样，电池阴极材料的功函数越低，阳极材料的功函数越高，U_{oc} 将越大。2003 年，V. D. Mihailetchi 等[95]分别以几种功函数不同的金属 Ca、Ag、Al 和 Au 等作为阴极材料，ITO 作为阳极材料制备了活性层为 OC_1C_{10}-PPV/PCBM 的电池器件，对比发现功函数最低的金属 Ca 作为电极时 U_{oc} 最大，且 U_{oc} 与阴阳两电极材料的功函数差呈线性关系。2006 年，G. Li 等[97]用有机物 PEDOT：PSS（功函数为 5.0eV）作为阳极 ITO（功函数为 4.7eV）的修饰层以提高阳极功函数，发现开路电压增加了 0.2V。然而对于早在 1986 年，C. W. Tang[65]以酞菁衍生物（CuPc）作为电子给体材料和以四羧基苝衍生物（PV）作为电子受体材料，首次制备结构为 ITO/CuPc/PV/Ag 的双层异质结太阳能电池以及后来出现的体异质结太阳能电池[98~100]来说，MIM 模型便不能准确地解释电池的开路电压。解释开路电压的另一种模型为：开路电压的大小取决于施主材料的最高被占满轨道（HOMO）和受主材料的最低未被占满轨道（LUMO）的能级差，即（$HOMO_D - LUMO_A$）[101~103]。因而，要求电极与有机活性层之间的接触为欧姆接触，器件的活性层应由电离能较小的施主材料和电子亲和能较大的受主材料构成。2002 年，T. Aernoouts 等[104]在透明电极 ITO 与有机施主材料之间插入一适当厚度的中间层 PEDOT：PSS，减少器件内在的串联电阻，增加并联电阻，从而提高 U_{oc} 值，将能量转换效率提高到 3.0%。2007 年，Y. Kinoshita 等[105]在 HOMO 为 5.0eV 的并五苯（pentacene）和 C_{60} 之间插入一层 HOMO 为 5.1eV 的 CuPc 或 ZnPc 构成 ITO/pentacene/CuPc 或 ZnPc/C_{60}/BCP/Ag 有机太阳能电池器件，形成并五苯/C_{60} 和 CuPc 或 ZnPc/C_{60} 异质结，研究发现 U_{oc} 增加的值和 n 型材料的 LUMO 能级与 p 型材料的 HOMO 能级差增加的值相一致，能量转换效率达到

2.04%。2010年，M. F. Lo等[106]总结前人的研究结果，将解释开路电压（U_{oc}）的两种模型很好地统一起来。通过制备活性层为CuPc/C_{60}的异质结太阳能电池，用不同厚度的电极修饰层CsF和MoO_3分别改变阳极和阴极的功函数，使两电极的功函数差从－4.0～2.4eV变化。结果发现两电极功函数差为－3～0eV，U_{oc}随其呈线性变化趋势，这可以用MIM模型很好地解释；但当两电极功函数差在－3～0eV之外的区域时，U_{oc}达到最大饱和电压值而不变，这种现象又与$HOMO_D - LUMO_A$模型相吻合。另外，2009年，S. L. Lai等[107]通过在异质结CuPc/C_{60}之间插入电离势（I_p）比p型材料大、电子亲和能比n型材料小的不同有机物染料层，提高施主与受主界面之间激子的分离率来提高电池的U_{oc}，研究表明电离势（I_p）越高开路电压越大，这与以前研究的形成开路电压的机制有所不同，但其原因仍不得而知。围绕提高开路电压来提高有机太阳能电池的能量转化效率仍在不断探索，进一步得到开路电压的精确解释仍然是理论上的关键。

（2）提高电池的短路电流（I_{sc}）和光电转换效率（η_{EQE}）

由公式（6-10）可知，短路电流为另一个直接决定太阳能电池能量转化效率的因素。当光入射到有机太阳能电池上时，在施主材料中产生电子-空穴对，即激子，激子扩散到施主与受主材料形成的界面结区，在内电场作用下，分离成自由电子和自由空穴，然后这些分离了的自由电子和自由空穴分别被阴极电极和阳极电极所收集，在外电路中就会形成电流。从这一太阳能电池工作的过程来看，短路电流（I_{sc}）和有机活性层材料对光的吸收率，激子扩散到界面的效率，激子的分离率及电极处电子空穴被阴极和阳极的收集率等有关[96]。由式（6-11）可见这些因素也即为光电转换效率（η_{EQE}）的决定因素。

$$\eta_{EQE} = \eta_A \times \eta_{ED} \times \eta_{CC} \tag{6-11}$$

式中，η_A是材料吸收光子的效率；η_{ED}是所有未复合的光生激子扩散到结区的效率；η_{CC}是激子分离后生成的自由载流子传输至各自电极的效率。

人们可以通过增加有机活性层的厚度来增大有机物对入射光子的吸收率。但是，激子在有机物中的扩散距离很有限（小于10nm）[108,109]，有机物中载流子的迁移率往往较低，增加活性层的厚度不利于激子扩散和自由电荷传输。同时，增加活性层的厚度也会使器件本身的串联电阻增大、并联电阻减小，从而降低短路电流和填充因子。为实现有机活性层对入射光的充分吸收，近些年来，研究人员通过改变器件结构来增加短路电流。根据光子能量与光波波长关系式：

$$E = \frac{1240}{\lambda} \tag{6-12}$$

式中，E的单位为eV；波长单位为nm。由公式（6-12）可知，对于半导体材料能带隙宽度大，吸收光的波长靠近紫外区；能带隙宽度小，吸收光波长则接近近红外区。通常有机半导体材料的能带隙宽度为2.0eV左右，而太阳光光谱的波长范围大多分布在近红外区（700nm以上）。因此，为了找到和太阳光谱较匹配的有机物材料，扩大有机活性层对光的吸收范围，增加有机活性层对入射光子的吸收率η_A，人们试图寻找新的窄带隙能级的半导体材料。2000年，S. A. Jenekhe等[110]用光学性质互补的聚合物材料PPV（吸收带300～520nm）作为施主，BBL（吸收带延伸到近红外区域740nm）作为受主，制备了ITO/PPV/BBL/Al有机异质结太阳能电池，能量转换效率达到2.0%。2005年，A. Maria等[111]用一种吸收波长超过1000nm的PbS纳米晶材料作为受主，有机物P3OT作为施主制备的有机太阳能电池器件，能量转换效率也有显著提高。2006年，J. Y. Kim等[112]通过改变器件的结构来增加短路电流（I_{sc}），在Al电极与有机活性层之间插入一层接收和传输电子能力较强且对吸收光有重新分布作用的TiO_2层，增加了体异质结中光生载流子，从而增大了短路电流，相比于没有这一层，能量转化效率提高了50%，达到5.0%。2007年，M. Y. Chan等[113]在活性层为CuPc/C_{60}的异质结

中掺入吸收波长范围在460～530nm的红荧烯（rubrene），器件的能量转换效率达到5.58%。2009年，B. Verreet等[114]用一种能带隙较小（1.7eV）的吸收光波长延伸到近红外的有机半导体材料Chlorboron（Ⅲ）subnaphthalocyanine（SubNc）作为施主，得到2.5%的能量转换效率。2011年，Y. Galagan等[115]在有机太阳能电池的阴极增加一层光反射层，使得通过有机活性层透射出来的光被反射回去，再次被活性层充分吸收，产生激子，能量转化效率也有一定程度提高。

在有机半导体材料中，激子扩散距离较短，载流子迁移率亦较小，能够使激子有效地分离并被相应的电极收集，对于短路电流的提高十分关键。通过制备施主受主材料形成互穿网络的体异质结太阳能电池[98～100]，产生很多施主受主接触界面，有效地解决了激子扩散距离短这一难题。2004年，S. Uchida等[116]将CuPc与C_{60}混合制备出体异质结电池，效率达到3.6%。2005年，J. G. Xue等[117]制备的混合异质结有机太阳能电池，既克服了激子有限的扩散距离，也消除了自由电荷在传输到电极过程中所受到的缺陷阻碍作用，器件效率达到5.0%。为了将激子有效分离并传输到相应的电极，许多研究人员在电极与活性层之间插入有机物BCP[118]、P3HT[119]、金属氧化物[120～122]作为激子阻挡层，很好地避免了活性层在热蒸镀金属电极时被损坏，同时在这层有机物上形成的缺陷态能够很好地促进电子有效传输。退火改变有机活性层的结晶质量[123]，改善活性层与电极接触界面之间的形貌[124]使自由电子和空穴被相应电极有效收集也是近年来常用到的方法。为增大短路电流新的器件制备技术也是层出不穷。2004年，B. Pradhan等[125]用一种新的静电自组装（electrostatic self-assembly，ESA）技术制备电池器件，通过这种新技术器件内激子得到很好的分离，自由电子与自由空穴也被有效地传输，I_{sc}亦有明显增大。此外，选用载流子迁移率较大的有机物材料作为器件的活性层也是提高I_{sc}比较常见的方法。2006年，N. Kopidakis等[126]用一种新的四臂噻吩类聚合物材料（thiophene dendrons，4G1-*n*S）代替三臂噻吩类聚合物材料（3G1-1S）作为施主，由于4G1-*n*S具有更优良的载流子迁移率，因而器件的I_{sc}有所增加，能量转换效率为1.3%。2009年，H. Kageyama等[127]用空穴迁移率较高[10^{-2} $cm^2/(V \cdot s)$]的非晶材料TTPA和TPTPA作为施主，C_{60}作为受主制备电池器件，得到1.7%的能量转换效率。2011年，S. R. Cowan等[128]对P3HT：$PC_{60}BM$和PCDTBT：$PC_{71}BM$体异质结太阳能电池进行瞬变光电导测量（transient photoconductivity measurements），分析了激子分离与再结合的过程，发现在几微秒的时间内施主材料中就能形成电子-空穴对，激子的分离正比于内电场，但被载流子的迁移率所限制。2011年，Y. Yuan等[129]运用层压法制备有机太阳能电池器件，使受主PCBM结晶化，得到能量转换效率和用传统的真空蒸镀法所制备的电池相同（4.0%）。

（3）提高电池的填充因子（*FF*）

填充因子*FF*定义为光电池能够提供的最大功率与I_{sc}、U_{oc}乘积之比，对有机太阳能电池而言，*FF*代表电池对外所能提供最大输出功率的能力大小，它是反映太阳能电池质量的重要光电参数之一。根据以上定义，*FF*的表达式为：

$$FF=\frac{P_{max}}{U_{oc}I_{sc}}=\frac{U_m I_m}{U_{oc}I_{sc}} \tag{6-13}$$

式中，P_{max}为电流在负载上的最大输出功率；I_m和U_m分别为电池取最大功率时所对应的电流和电压。

对有机太阳能电池填充因子的研究主要集中在开路电压（U_{oc}）与短路电流（I_{sc}）的讨论中［见公式（6-13）］。但仍有一些小组对其进行专项研究，降低器件内阴极与有机活性层之间的串联电阻，增大并联电阻[117]来实现优化电池的填充因子是常见的方法。2008年，D. Gupta等[130]研究发现，坐标轴第四象限电池的*I-U*特性曲线如果呈凸形（$d^2J/dU^2>0$），则阴极与有机聚合物界面接触良好，串联电阻小、并联电阻大；如果呈凹形（$d^2J/dU^2<0$），则阴极与

聚合物接触界面串联电阻较大，从而填充因子较低。2011 年，J. L. Wagner 等[131]用一种新的小分子有机物材料（diindenoperylene，DIP）作为施主材料，用 C_{60} 作为受主材料制备 ITO/PEDOT：PSS/DIP/C_{60}/BCP/Al 结构的电池器件及以 DIP 作为施主材料的体异质结结构器件，得到填充因子为 74%，能量转换效率为 4.0%。

6.7.4　有机太阳能电池稳定性的研究[94]

与硅系太阳能电池相比，有机太阳能电池仍存在一些不足，如：能量转换效率低，光谱响应范围小，电池稳定性不够好等。前两方面作者在上文已作论述，这里不再赘述。由于有机半导体材料本身化学稳定性低，容易受到水和氧气分子的影响使电池的效率下降。未经封装的电池器件长期放置在空气中，电极容易被氧化，通过晶粒间界和电极的小孔洞渗透进来的氧气和水分子使有机活性层性能降低[132]。因此制备有机太阳能电池时，人们通常用 PEDOT：PSS 来修饰阳极阻挡氧气和水分子向有机活性层内扩散。然而 PEDOT：PSS 具有一定酸性，容易和有机活性层发生化学反应而降低器件的效率[133~135]。此外，热蒸发电极会导致金属原子扩散到有机活性层中，改变其半导体性质[133]。2005 年，M. Glatthaar 等[134]提出倒置有机太阳能电池，得到 1.4%能量转换效率。2008 年，S. K. Hau 等[134]在倒置有机太阳能电池中，将 ZnO 镀在阳极的 ITO 上作为电子收集层，研究表明这种倒置有机太阳能电池很好地克服了传统太阳能电池不稳定这一难点，能量转换效率为 3.3%。2011 年，W. H. Shim 等[136]用一种多功能材料单壁碳纳米管（single-walled carbon nanotubes，SWCNT）和 ZnO 共同作为倒置太阳能电池的阴极 ITO 修饰层，发现器件的稳定性显著提高。

参　考　文　献

[1] 赵杰，曾平．物理，2011，40：233.
[2] Martin A G. Prog. Photovolt：Res. Appl.，2001，9：123.
[3] Shockley W，Queisser H J. J. Appl. Phys.，1961，32：510.
[4] 何宇亮，陈光华，张仿清．非晶态半导体物理学．北京：高等教育出版社，1979.
[5] [日] 桑野幸德，津田信哉．固体物理，1985，20：579.
[6] Konagai M. Technical Digest of Inter. PVSEC-11，Japan，1999，PL2-3.
[7] 7th International PVSEC Technical Digest. Nagoya，Japan，1993，11：22-26.
[8] Carlson D E and Wronski C R. Appl. Phys. Lett.，1976，28 (11)：671.
[9] Hamakawa Y，Okamoto H，Nitta Y. Appl. Phys. Lett.，1979，35 (2)：187.
[10] Kuwano Y，Imai T，Ohnishi M，and Nakano S. Proceedings of the 14th IEEE Photovoltaic Specialist Conference，1980：1408.
[11] Meier J，et al. J. Non-Cryst. Solids，1998，227-230：1250-1256.
[12] Yamamoto K，Yoshimi M，Tawada Y，Okamoto Y，Nakajima A. J. Non-Cryst. Solids，2000，266-269：1082-1087.
[13] 赵雨，孙煜，能源技术，2009，30 (6)：335-337.
[14] Veprek S，Marecek V. Solid State Electronics，1968，7：683.
[15] Matsuda A. Journal of Non-Crystalline Solids，1983，59-60：767.
[16] Meier J，Fluckiger R，Keppner H，et al. Appl. Physics Letters，1994，65：860.
[17] Yasushi S，et al. Solar Energy Mater & Solar Cells，2009，93：980.
[18] Chen T，Huang Y L，et al. Thin Solid Films，2009，517：3515.
[19] Smirnov V，Das C，et al. Mater Sci. Eng B，2009，159-160：44.
[20] 张晓丹等．半导体学报，2007，28 (22)：209.
[21] Gall S，et al. Solar Energy Mater & Solar Cells，2009，93 (6-7)：1004.
[22] M A Green. Applied Physics a-Materials Science & Processing，2009，96 (1)：153-159.
[23] 苏孙庆．技术物理教学，2007，15 (2)：45.
[24] Guter W，Schone J，Philipps S P，et al. Applied Physics Letters，2009，94 (22)：223504-1-223504-3.
[25] H J Moller. Semiconductors for solar cells. Boston：Artech House，1993.
[26] Gobat A R，Lamoret M F. IRE Transactions on military electronics，1962，6 (1)：20-27.
[27] Woodall J M. Appl. Phys. Lett.，1972，21 (8)：379.
[28] Jackson E D，Texas I. Tucson：Int' s Conf on Solar Energy，1955.
[29] Olson J M，Ahrenkiel R K，Dunlavy D J，et al. Appl. Phys. Lett.，1989 (55)：1208-1210.
[30] Olson J M，Kurtz S R，Kibbler A E，et al. Appl. Phys. Lett.，1990 (56)：623-625.

[31] Bertness K A, Kurtz S R, Friedman D J. Appl. Phys. Lett., 1994 (65): 989-991.
[32] Takamoto T, Ekada E, Kurita H. Appl. Phys. Lett., 1997 (70): 381-383.
[33] Takamoto T, Ikeda E, Agui T, et al. Proc. of the 16th Photovoltaic Specialists Conf., 1998: 1031.
[34] Kurtz S, Myers D, McMahon W E, et al. *Progress in Photovoltaics: Research and Application*, 2008 (16): 537-546.
[35] M Sherif and B Andrew. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2005 (87): 785-794.
[36] King R R, Law D C, Edmondson K M, et al. Applied Physics Letters, 2007 (90): 183516.
[37] Sangani C S and Solanki C S. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007 (91): 453-459.
[38] Richard R King, Daniel C Law, Kenneth M Edmondson, et al. Advances in OptoElectronics, 2007: 29523.
[39] Yamaguchi M. Proc. of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, WIP, Munich, Germany, 2002: 2144.
[40] Green M A, Blakers A W, Wenham S R, et al. Proc. of the 18th Photovoltaic Specialists Conference, IEEE: New York, 1985: 39.
[41] Bruton T M, Heasman K C, Nagle JP. Proc. of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Stephens, Belford, 1994: 531.
[42] Luther J, Luque A, Bett A W, et al. 20th European Photovolatics Solar Energy Conferences, Barcelona, 2005: DP5-1-4.
[43] Bett A W, Siefer G, B aur C, et al. 20th European Photovolatics Solar Energy Conferences, Barcelona, 2005.
[44] Fraas L M, Avery J E, Sundaram V S, et al. New York: Proc. of the 21st IEEE Photovoltaic Spec Conf., 1990: 190-195.
[45] Bett A, Bekkert C, Dimroth F, et al. Munich: Proc. of the 17th Europe Solar Energy Conf., 2001: 84-87.
[46] Dimorth F, Lanyi P, Schubert U and Bett A W. J. Electron. Mater, 2000 (29): 42-46.
[47] Rumyantsev V D, Bett A W, Dimroth F, et al. Anchorage AK: 28th IEEE PVSC, 2000: 1169-1172.
[48] Nasser. H Karam, et al. Solar Energy Material & Solar Cell, 2001 (66): 453-466.
[49] Wanlass M W, *et al. Proc. of the International Conference on Solar Concentrators for the Generation of Electricity of Hydrogen*, Scottsdale, Arizona, USA (CD-ROM). NREL Report No. CD-520-38172, 2005.
[50] Mcconnell R D and Symko-Davis M. Barcelona: Plenary presentation at the 20th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, 2005.
[51] Masafumi Yamaguchi, Tatsuya Takamoto, Kenji Araki. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006 (90): 3068-3077.
[52] O' Neill M, Danal A. Proc. of 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii, 1994.
[53] Tilford C, et al. Proc. IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1993: 1222-1227.
[54] Blakers A, Smeltnik J. Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, 1998.
[55] Algora C, et al. Ultra Compact High Flux GaAs Cell Photovoltaic Concentrator, 2000: 2241-2244.
[56] 冯良桓等. 中国太阳能学会 2001 年学术会议文集. 2001, 149.
[57] Wu X, et al. J. Appl. Phys., 2001, 89 (8): 4564.
[58] 赵颖，戴松元，孙云，冯良桓. 自然杂志，2010, 32: 156.
[59] Konagai M. Technical Digest of Int'l PVSEC-11, 1999, 25.
[60] 张加友，孙云等. 中国太阳能学会 2001 年学术会议文集. 2001, 150.
[61] Bhattacharya R N, Batchelor W, et al, Solar Energy and Solar Cells, 1998, 55: 83.
[62] Chichibu S. Applied Physics Letters, 1997, 70: 1840-1842.
[63] Repinsi, Contrerasma, Egaasb, et al. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2008, 16 (3): 235- 239.
[64] Schweitzer B, Beassler H. Synth Met, 2000, 109: 1.
[65] Kushiya K, Tanaka Y, Hakuma H, et al. Thin Solid Films, 2009, 517 (7): 2108-2110.
[66] 刘云圻 等. 有机纳米与分子器件. 北京：科学出版社，2010.
[67] Kessler J, Bodegard M, Hedstrom J, Stolt L. Proceedings, 16th European Photovoltaic Solar EnergyConference, Glasgow, 2000: 2057-2060.
[68] Tang C W. Appl. Phys. Lett, 1986, 48: 183.
[69] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, et al. Synth. Met., 1993, 59: 333.
[70] Yu G, Pakbaz K, Heeger A J. Appl. Phys. Lett, 1994, 64: 3422.
[71] Hadipour A, de Boer B, Wildeman J, et al. Adv. Funct. Mater, 2006, 16: 1897.
[72] Kim J Y, Lee K, Coates N E, et al. Science, 2007, 317: 222.
[73] 曲波，张世勇，谢星等. 物理，2011, 40: 223.
[74] M Riede, T Muelleretal. Nanotechnology, 2008, 424001: 1.
[75] Sclunidt-Mende L, et al. Science, 2001, 293: 1119.
[76] Schulze K, et al. Adv. Mater., 2006, 18: 2872.
[77] Sun X B et al. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 7702.
[78] Roquet Setal. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 3459.
[79] El-Nahass M M et al. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2007, 91: 1120.
[80] Ma Wanli, Yang Cuiying et al. Adv. Funct. Mater., 2005, 15: 1617.
[81] Gearba Ioana R, Nam Chang-Yong et al. Appl. Phys. Lett., 2009, 95: 173307-1.
[82] Murry R W, Bard A J. Electroanalytical Chemistry, New York: Marcel Dekker, 1984, 13: 181.
[83] 于哲勋，李冬梅，秦达等. 中国材料进展，2009, 28 (7-8): 8.
[84] O Regan B, Greatzel M. Nature, 1991, 353 (6346): 737-740.
[85] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, et al. Joumal of the American Chem ical Society, 1993, 115 (14): 6382-6390.

[86] Palomares E, Clifford J N, Haque S A, et al. Joumal of the American Chemical Society, 2003, 125 (2): 475-482.
[87] Martionson A B F, HamannTW, PellinM J, et al. Chemistry-A European Joumal, 2008, 14 (15): 4458-4467.
[88] Lie X Z, Lou Y H, Li H, et al. Chemical Communications, 2007 (27): 2847-2849.
[89] 王孔嘉，戴松元．物理，2007, 36 (11): 853-861.
[90] Ito S, Miura H, Uchida S, et al. Chemical Communications, 2008 (41): 5194-5196.
[91] Schaller R D, Klimov V I. Physical Review Letters, 2004, 92 (18): 6601-6604.
[92] Xue B F, Fu Z W, LiH, et al. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128 (27): 8720-8721.
[93] Bai Y, Cao Y M, Zhang J, et al. Nature Materials, 2008, 7 (8): 626-630.
[94] 杨学良，邓金祥．物理，2011 已录用．
[95] Mihailetchi V D, Blom P W M, Hummelen J C et al. J. Appl. Phys., 2003, 94 (10): 6849-6854.
[96] Brabec C J. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2004, 83: 273-292.
[97] Li G, Chu C W, Shrotriya V et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 253503.
[98] Yu G, Gao J, Hummelen J C et al. Science, 1995, 270: 1789-1791.
[99] Dittmer J J, Lazzaroni R, Leclere P, et al. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, 61: 53-61.
[100] Brabec C J, Cravino A, Meissner D, et al. Adv. Funct. Mater., 2001, 11 (5): 374-380.
[101] Brabec C J, Shaheen S E, Fromherz T, et al. Synthetic Metals, 2001, 121: 1517-1520.
[102] Scharber M C, Muhlbacher D, Koppe M, et al. Adv. Mater., 2006, 18: 789-794.
[103] Rand B P, Burk D P, Forrest S R. Physical Review B, 2007, 75: 115327.
[104] Aernouts T, Geens W, Poortmans J, et al. The Solid Films, 403-404: 297-301.
[105] Kinoshita Y, Hasobe T, Murata H. Appl. Phys. Lett., 2007, 91: 083518.
[106] Jenekhe S A and Yi S J. Appl. Phys. Lett., 2000, 77 (17): 2634-2636.
[107] Lai S L, Lo M F, Chan M Y, et al. Appl. Phys. Lett., 2009, 95: 153303.
[108] Halls J J M, Pichler K, Friend R H, et al. Synthetic Metals, 1996, 77: 277-280.
[109] Halls J J M and Friend R H. Synthetic Metals, 1997, 85: 1307-1308.
[110] LO M F, Ng T W, Liu T Z, et al. Appl. Phys. Lett., 2010, 96: 113303.
[111] Maria A, Cyr P W, Klem E J D, et al. Appl. Phys. Lett., 2005, 87: 213112.
[112] Kim J Y, Kim S H, Lee H H, et al. Adv. Mater, 2006, 18: 572-576.
[113] Chan M Y, Lai S L, Fung M K, et al. Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 023504.
[114] Verreet B, Schols S, Cheyns D, et al. J. Mater. Chem., 2009, 19: 5295-5297.
[115] Galagan Y L, Debije M G, Blom P W M. Appl. Phys. Lett., 2011, 98: 043302.
[116] Xue J G, Rand B P, Uchida S, et al. Adv. Mater., 2005, 17 (1): 66-71.
[117] Uchida S, Xue J G, Rand B P, et al. Appl. Phys. Lett., 2004, 84 (21): 4218-4220.
[118] Peumans P and Forrest S R. Appl. Phys. Lett., 2001, 79 (1): 126-128.
[119] Oh J Y, Jang W S, Lee T L, et al. Appl. Phys. Lett., 2011, 98: 023303.
[120] Cho S W, Kim Y T, Shim W H, et al. Appl. Phys. Lett., 2011, 98: 023102.
[121] Shrotriya V, Li G, Yao Y, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 073508.
[122] Tao C, Ruan S P, Xie G H, et al. Appl. Phys. Lett., 2009, 94: 043311.
[123] Reyes M R, Kim L, Carroll D L. Appl. Phys. Lett., 2005, 87: 083506.
[124] Lee K H, Schwenn P E, Smith A R G, et al. Adv. Mater., 2011, 23: 766-770.
[125] Pradhan B, Bandyopadhyay A, Pal A J. Appl. Phys. Lett., 2004, 85 (4): 663-665.
[126] Kopidakis N, Michell W J, Lagemaat J V D, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 89: 103524.
[127] Kageyama H, Ohishi H, Tanaka M, et al. Appl. Phys. Lett., 2009, 94: 063304.
[128] Cowan S R, Street R A, Cho S, et al. Physical Review B, 2011, 83: 035205.
[129] Yuan Y B, Bi Y, Huang J S. Appl. Phys. Lett., 2011, 98: 063306.
[130] Gupta D, Bag M, Narayan K S. Appl. Phys. Lett., 2008, 92: 093301.
[131] Wagner J, Gruber M, Hinderhofer A, et al. Adv. Funct. Mater, 2010, 20: 4295-4030.
[132] Zhao D W, Liu P, Sun X W, et al. Appl. Phys. Lett., 2009, 95: 153304.
[133] Hau S K, Yip H L, Baek N S, et al. Appl. Phys. Lett., 2008, 92: 253301.
[134] Glatthaar M, Niggemann M, Zimmermann B, et al. Thin Solid Films, 2005, 491: 298-300.
[135] Zhao D W, Tan S T, Ke L, et al. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010, 94: 985-991.
[136] Shim W H, Park S Y, Park M Y, et al. Adv. Mater., 2011, 23: 519-522.

第7章

纳米薄膜材料与可见光发射

7.1 概述

7.1.1 半导体纳米材料的特殊性质及研究意义

近年来，随着制备技术和检测手段的提高，人们的研究视野开始从宏观的微米量级扩展到介于宏观与微观（原子或分子）的纳米量级范围，因而就出现了专门研究纳米材料的结构、性质及制造的纳米科学与技术，并且作为面向21世纪的新技术和新材料备受世人瞩目，并成为最热门学科之一。当物质的颗粒处于几个到几十个纳米尺度时，其结构和性质既不同于单个原子和分子，也不同于由大量原子或分子组成的大块物质，出现了许多新的物理学效应，如量子霍尔效应、宏观量子隧道效应等。由于纳米颗粒与光波的波长、传导电子的德布罗依波长以及其他物理特征尺寸相当或更小，周期性边界条件遭到破坏，声、光、电等特性均会呈现出新的小尺寸效应。纳米颗粒表面原子数与体原子数之比增加，表面与界面效应显著增强。特别是当颗粒尺寸下降到很小时，能带结构将发生改变，进而产生所谓的量子尺寸效应。

对于半导体材料，当从体相逐渐减小到一定临界尺寸以下后，其载流子（电子、空穴）的运动受到限制，导致动能增加，相应的电子结构也从体相连续的扩展能带变成准分裂的能级，并且由于动能增加使能隙增大，粒径越小，能隙越大。这就是半导体纳米颗粒的量子尺寸效应，能带结构发生的变化引起半导体纳米材料光学性质、电子输运等性质上出现了与相应体材料不同的现象，如光吸收向短波方向移动，电导出现量子涨落，材料的发光峰出现蓝移等，特别是发光性质的改变对于Si、Ge等间接带隙半导体材料尤为突出。众所周知，块体材料的Si、Ge能带结构是间接带隙，导带-价带间的光跃迁产生的辐射处于红外波段，且需要声子的辅助，发光效率比较低，这些缺点限制了Si、Ge等间接带隙半导体材料在光电器件上的应用。然而自从Canham[1]等人报道了阳极氧化的多孔硅在室温下的光致可见发光现象后，人们认识到利用半导体纳米颗粒的量子尺寸效应对能带结构的影响，可以使Si、Ge等非直接带隙半导体材料具有可见波段发光的特性。考虑到制备纳米Si、Ge颗粒的技术可以与现在已很成熟的半导体Si加工工艺相兼容，人们期望直接在Si上制成光电一体化的新型光电储存组件。

因此从这一点来看，具有发光性质的半导体 Si、Ge 纳米颗粒的研究有着重要的应用前景。不仅如此，由于目前对半导体量子点理论的研究多集中于直接带隙材料，对间接带隙的半导体材料的理论研究还不充分，所以纳米 Si、Ge 颗粒的实验观察对理论的产生和发展也非常重要。

由前所述，纳米颗粒的表面原子数比例较大，表面原子近邻配位不完全，有许多悬挂键，构成表面缺陷态，而表面缺陷态的存在给激发的电子-空穴对提供了非辐射复合的场所，降低了发光的量子效率。为了消除表面缺陷态的影响，通常要将纳米颗粒的表面进行钝化处理，比如在表面形成某种化学衍生物或将纳米颗粒嵌埋在 SiO_2、SiN_x 等介电常数较低的钝性基质中，消除表面悬挂键（表面电子态）。

如果把超晶格多层调制膜视为一维受限的量子阱，由光刻腐蚀形成的晶线是二维受限的量子线，纳米颗粒就可以看成是尺寸在三维空间受限的量子点，因而其量子效应比其他两个更明显。当颗粒尺寸下降到某一临界值以下后，纳米颗粒的性质将具有量子特性。临界尺寸由材料体相激子玻尔半径决定[2]。有效玻尔半径由下式给出：

$$a_B = kh^2/m_{e-h}e^2 \tag{7-1}$$

$$\frac{1}{m_{e-h}} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \tag{7-2}$$

式中，k 为静介电常数；h 为约化的常数；m_{e-h}为电子-空穴对的折合质量。

玻尔半径 a_B 越小，临界尺寸相应越小；相对临界尺寸越小，量子尺寸效应越明显。与 Si 相比，Ge 具有较小的有效质量和较大的介电常数，其玻尔半径（约 24nm）比 Si（约 8nm）大许多，因而量子尺寸效应应当比 Si 更明显。因此嵌埋在 SiO_2 中的纳米 Ge 颗粒是一个很好的研究对象。

7.1.2　半导体量子点

前面说的半导体纳米颗粒就是量子点的一种。量子点就是用现代生长工艺（如自组织生长法、MBE 法和 MO-CVD 等方法）制作的“人工原子”，其大小在纳米量级的半导体晶粒。它具有类原子的实体结构，并具有类分子的准分裂能级，是当前凝聚态物理的热门研究课题。半导体量子点具有许多独特性能。

① 同量子阱、量子线相比，量子点在三维度上的尺寸都与电子德布罗依波相当（三维限制），大大增加了电子或空穴在分立能级上的态密度。

② 电子或空穴表现出显著的库仑荷电效应。由于载流子之间强烈的库仑互作用，引起了能量位置的变化。

③ 对于多层量子点，当两层量子点间的间隔层减小到一定程度时，不同层量子点的载流子会发生相互作用，并产生隧穿效应。

④ 正入射的光吸收效率远大于量子阱结构的样品。

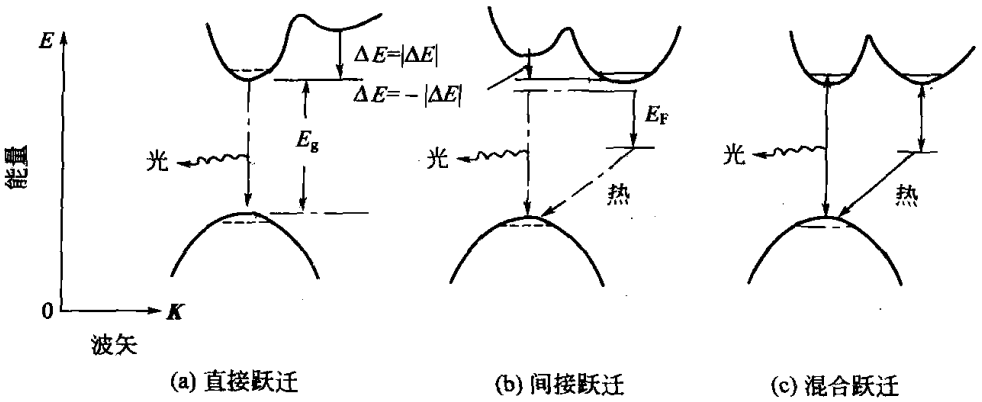
⑤ 在光电子器件和光子器件中得到应用。量子点激光器：具有低阈值电流密度、极高的阈值电流温度稳定性、极高的增益、极高的调制带宽，如 ZnCdSe。

7.2　发光机理及 Si 发光面临的问题

7.2.1　发光机理及发光类型

半导体发光分为光致发光（PL）和电致（EL）发光两大类型。当物体受到电场（或光信号）作用之后，价带的电子就被激发（跃迁）到导带。这些被激发到导带的电子又会回到价带

来，并将多余的能量发射出去，此过程要服从能量和动量守恒法则。由于不同材料有不同的能带结构，因而就有不同的跃迁和复合方式。一般说光发射有三种模式，如图 7-1 所示。



(a) 直接跃迁　　(b) 间接跃迁　　(c) 混合跃迁

图 7-1　可见发光材料的能带结构和发光机理

① 该材料的能带结构为：导体底和价带顶在同一 K 值（如$K=0$处），此时发生的电子跃迁方式主要是辐射复合，也称为直接跃迁型，其发光效率最高。

② 该材料的导带底和价带顶不在同一 K 值处，此时电子发射主要通过声子的协助而进行，即此时电子复合时要放出大量的声子（晶格热效应），称为间接跃迁型，发光效率很低。

③ 该类材料的导带底有两个(能量相同)，其中一个在价带顶之上(即导带底和价带顶有同一 K 值)；而另一个不在价带顶上(即有不同 K 值)，此时的跃迁是“直接-间接”混合型，一部分为直接复合，一部分为间接复合，其发光效率为中等。如 GaP、GaAsP、GaAlAs、InGaAlP 等。对直接-间接跃迁型的发光效率 η_B 为：

$$\eta_B = \frac{\eta_{BD}}{1+M_x\left(\frac{m_x^*}{m_\Gamma^*}\right)^{3/2}\cdot\exp\left(\frac{\Delta E}{KT}\right)} \tag{7-3}$$

式中，η_{BD}为直接跃迁型材料的主发光效率；M_x 为混合型导带底等价谷的个数；m_x^*、m_Γ^* 分别为 x-带和 Γ-带电子有效质量；ΔE 是 x-带与 Γ-带能量极小值的差值。发光峰的波长 λ_p(nm)与发光材料带隙 E_g(eV)的关系：

$$\lambda_p = \frac{1240}{E_g} \tag{7-4}$$

表 7-1 列出了市售二元化合物薄膜半导体材料的晶格结构和电子空穴跃迁类型。

表 7-1　二元化合物半导体的基本特性

种　类	材　料	晶体结构	晶格常数/nm		禁带宽度 E_g/eV	跃迁类型
			a	c		
第ⅢA～ⅤA族	AlP	ZB	0.5463		2.45	间接
	AlAs	ZB	0.5661		2.163	间接
	GaN	WZ	0.3180	0.5166	3.39	直接
	GaP	ZB	0.5450		2.261	间接
	GaAs	ZB	0.5642		1.424	直接
	InP	ZB	0.5868		1.351	直接
	InAs	ZB	0.6058		0.360	直接

续表

种　类	材　料	晶体结构	晶格常数/nm		禁带宽度 E_g/eV	跃迁类型
			a	c		
第ⅡA～ⅥA族	α-ZnS	WZ	0.3820	0.6260	3.8	直接
	β-ZnS	ZB	0.5409		3.54	直接
	ZnSe	ZB	0.5669		2.67	直接
	ZnTe	ZB	0.6104		2.26	直接
	α-CdS	WZ	0.4137	0.6716	2.41	直接
	CdSe	WZ	0.4299	0.7015	1.74	直接
	CdTe	ZB	0.6481		1.44	直接
第ⅣA～ⅣA族	SiC	4H	0.3076	1.0050	3.280	间接
	SiC	6H	0.3081	1.5120	3.090	间接

注：ZB 为闪锌矿结构；WZ 为纤维锌结构；H 为六角结构。

7.2.2　可见发光材料

可见发光材料多半都是化合物半导体薄膜材料，如二元化合物 ZnS、ZnSe、CdS 等（见表 7-2）和多元化合物 GaAsP、GaAlAs、InGaAlP 等。发光的波长多在 550～700nm（即绿色→红色），而发半白光的材料较少，且发光效率比较低，这是目前人们在大力攻克的难点之一。

早期发射可见光的材料是 GaAsP，发红色（发光强度为 5～10mcd），以后应向高发光强度、多色化发展，如 GaAsP 发红色、橙色、黄色；GaP 发红色、绿色（500～700mcd），特别是 GaAlAs 发红色，它的发光强度得到飞速提高，达数个坎［德拉］，可用于室外广告牌显示。最近，InGaAlP 光发射二极管（LED）发射的橙色、黄色及黄绿色，其发光强（亮）度也得到了快速提高，已用于车站、新闻、医疗、股票等的广告牌显示。现在只有蓝光的 LED 发光强度上不去（难以提高）。

表 7-2　薄膜电致发光(EL)器件特性

EL 材料	发光色	CIE 色度坐标值		亮度/(cd/m²)		光视效能 (1kHz)/(lm/W)
		x	y	1kHz	60Hz	
ZnS:Mn	黄橙色	0.52	0.45	5000	200	2～5
ZnS:Tb,F	绿　色	0.33	0.59	1500	100	0.5～1
ZnS:Sm,Cl	橙红色	0.65	0.34	200	10	0.05
CaS:Eu	红　色	0.69	0.31	200	10	0.05
ZnS:Tm,F	蓝　色	0.15	0.20	10	1	<0.01
SrS:Ce,K	蓝绿色	0.20	0.36	500	30	0.1
ZnS:Pr,F	白　色	0.33	0.48	70	5	0.02
SrS:Pr,K	白　色	0.38	0.40	500	30	0.1
SrS:Ce,K,Eu	白　色	0.28～0.40	0.40～0.42	500	30	0.1

7.2.3　人眼的视感度与 LED 的视感度

人眼对各种可见光的视感度（视觉对颜色识别的灵敏度）是十分高的（除少数色弱者外），图 7-2 给出了人眼和各种可见发光二极管的发光颜色及视感度。

7.2.4　Si 发光面临的问题

半导体硅(Si)和锗(Ge)是当前制备微电子器件最主要的材料，尤其是 Si 材料和 Si 工艺是超大规模集成电路研究的核心（芯片工业）和关键。直至目前，任何半导体材料都无法取代它的作用和地位。但由于 Si 和 Ge 的能带结构是间接型能隙，（见图 7-3），处于激发态的电子与

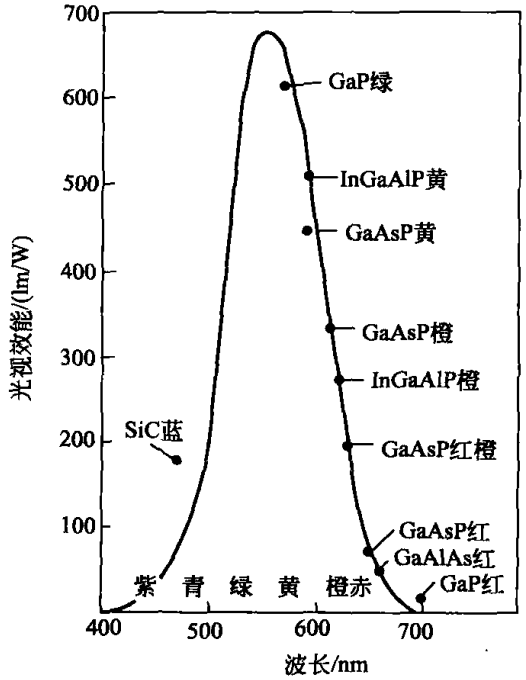


图 7-2 人眼和可见发光二极管的视感特性

空穴在复合发光时，需要声子参与，因而发光效率很低。另外，Si、Ge 材料的光学带隙分别为 0.86eV 和 1.12eV，受激电子-空穴复合发光的波长处于红外波段，因而 Si、Ge 材料不能发射可见光。这就限制了 Si、Ge 在光电子器件方面的应用，尤其是在未来的光集成电路中的应用。因而，探索 Si 和 Ge 的可见发光是材料科学和光电子科学领域中多年来没有解决而又意义重大的研究课题。

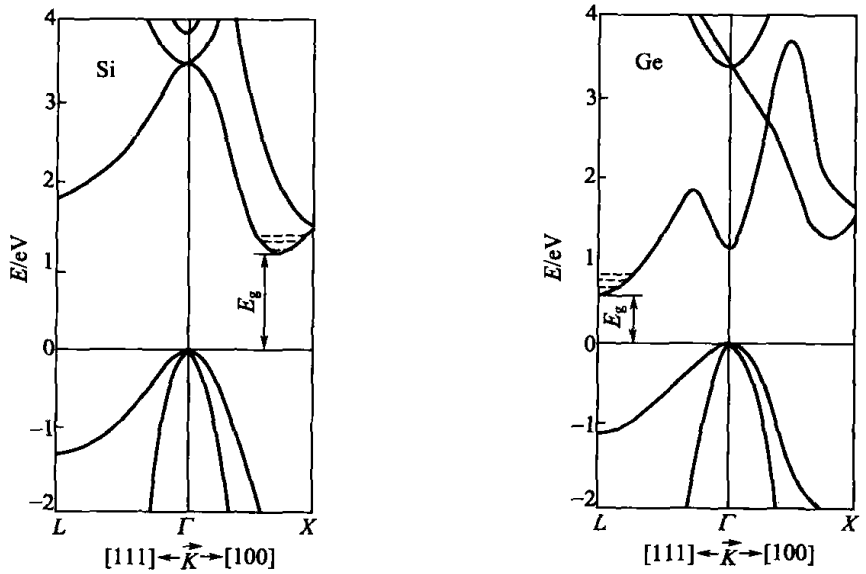


图 7-3 Si、Ge 的能带结构

近年来，在研究薄膜发光方面有两个热点：其一是探索 Si 的可见发光（包括 GeSi 合金、多孔硅及 Ge、Si 量子点等）；其二是探索蓝光发射材料（如 GaN、ZnSe、SiC 及掺 N 的第ⅢA～ⅤA 族化合物等）。有关该方面的进展将在以下各节进行讨论。

7.3 Ge/Si 超晶格和量子阱结构材料

早在 20 世纪 70 年代中期理论上就预言，由于薄层超晶格中布里渊区的折叠，有可能实现

直接带隙的光跃迁。为了获得准直接带隙的高效硅基发光材料，20 多年来科学家进行了种种努力，提出并研制了多种不同结构的超晶格量子阱材料，如 Si/Ge 超晶格、Si/SiGe 超晶格、Si/SiO_2 超晶格、纳米硅/非晶硅超晶格和纳米硅/氧化硅超晶格等（有关超晶格和量子阱的详细讨论可参看 11.2 节）。

7.3.1　Ge/Si 超晶格

利用分子束外延（MBE）技术可以生长不同周期、不同原子层厚的 $(Si_mGe_n)_p$（m、n 分别表示 Si、Ge 的原子层数，p 表示周期数）超晶格材料。但是其跃迁概率仍比 GeAs 低几个数量级。从器件的观点看，Si_mGe_n 超晶格材料虽然在低温下可以获得红外发射，但室温的光致发光（PL）和电致发光（EL）基本上完全猝灭。如果 SiGe 原子层超晶格质量得不到较大改进，这种材料至多可作为探测器，而不是发光管。最近，Engvall 等人[3]指出，当增加电流密度时，pin 发光管的室温 PL 得到增强。这说明采用短周期 Si_mGe_n 超晶格作为发光管的可能性还是有的。因此，如何提高这一超晶格材料的生长质量是今后主攻的方向。

7.3.2　Si/$Si_{1-x}Ge_x$ 超晶格

$Si_{1-x}Ge_x$ 与 Si 是两种晶格失配的材料。如果当 Si 上外延生长的 $Si_{1-x}Ge_x$ 合金的厚度足够薄（小于临界厚度），可以获得无界面失配位错的 $Si_{1-x}Ge_x$ 应变层。利用 MBE 和 MO-CVD 等现代薄膜生长技术，已可以生长完美的 Si/$Si_{1-x}Ge_x$ 应变层超晶格材料。这种材料的带隙随 x 值变化。当 $x=0.15$ 和 0.35 时，带隙对应的波长分别为 1.3μm 和 1.55μm。该波长正好对应石英光纤光吸收最小值。如能采用 Si/$Si_{0.85}Ge_{0.15}$ 和 Si/$Si_{0.65}Ge_{0.35}$ 应变量子阱作为硅基发光材料，对发展光纤通信是很有意义的。但实际上 1.3μm 波长的获得是有可能的，而 1.55μm 波长的应变Si/$Si_{1-x}Ge_x$超晶格材料却难以生长。这是因为当 Ge 浓度过高时，不仅应变层临界厚度太薄，而且高温生长下 SiGe 相互扩散已不可忽略。虽然 Si/SiGe 量子阱结构 PL 和 EL 已进行了很多研究，但是 PL 和 EL 的温度猝灭仍然严重，在室温时与量子阱有关的 PL 基本观察不到。所以这种超晶格材料对于制备室温高效发光器件还有许多问题要解决，如量子阱优化设计及如何最大限度地增强自由激子局域化程度以及材料工艺优化等问题。

7.3.3　Si/SiO_2 超晶格

Si/SiO_2 超晶格是一种新的硅基发光材料结构。由于 SiO_2 的带隙大（约 8.8eV），它同 Si 构成异质结构后，导带和价带的能带偏移分别达到 3.15eV 和 4.55eV。因而 SiO_2/Si/SiO_2 组成的量子阱对电子和空穴都有很强的量子限制效应，它比 Si/GeSi 优越，后者只对空穴运动提供浅势阱限制，而对电子几乎没有限制。因此，这种材料有可能获得高效发光。Lockwood 等人[4]采用 MBE 技术生长 Si/SiO_2 超晶格，较早地观察到室温发光。最近，林峰等人[5]对 Lockwood 等人的生长方法进行了改进，在 MBE 系统中采用 Si 和 O_2 共淀积方法生长出 15 个周期的 Si/SiO_2 超晶格，其中硅层和 SiO_2 层厚度都是 1.5nm。室温 PL 谱带的中心位于 750nm，肉眼可见到柔和的红光。除 Si/SiO_2 超晶格外，还有纳米硅/非晶硅超晶格和 a-Si：H/a-SiN_x：H 多量子阱结构等发光材料，都可在室温观察到可见的光致发光。

以上这些超晶格结构仍处于材料的研究阶段。初步的结果表明，它们也是一种有发展前景的硅基发光材料，在今后若干年有可能取得突破。

7.4　Ge/SiO_2、Si/SiO_2 纳米膜发光

纳米半导体薄膜以其在光学方面表现出的奇异特性和广泛的应用前景，引起了人们的重

视，如第ⅣA族元素半导体（Ge、Si、C）的纳米结构在室温情况下表现出的可见光致发光性质，备受关注。对埋入（镶嵌）SiO_2 基质中的纳米 Ge[6,7]、纳米 Si[8]、纳米 C[9]发光性质的理论及实验研究已有不少报道。

由前面可知，体相的 Ge、Si 材料是间接带隙半导体，具有较小的光学带隙宽度（0.67eV、1.12eV）和非常低的光辐射效率，其发光特性不是很好，而且不可能发射出可见光，这在一定程度上限制了晶体材料在光学方面的应用。对比体晶和纳米晶复合膜两者之间结构的差异，实验结果表明埋入 SiO_2 中的 Ge、Si 纳米晶所表现出的室温可见光致发光特性是与量子限制效应有关的，由于量子限制效应，纳米材料的能带结构可能具有直接带隙特征，同时伴随着光学带隙发生蓝移，能态密度增大和光辐射效率增强。

为了能获得品质优良的埋入 SiO_2 薄膜中的纳米 Ge、Si 材料，以实现其在发光、激光、光开关、光通信等方面的广泛应用，一般采用射频（RF）共溅射技术和磁控溅射加后退火处理方法，制备埋入 SiO_2 基质中的纳米 Ge 复合膜(nc-Ge/SiO_2)。

7.4.1 Ge 纳米发光膜的制备

（1）RF 共溅射法制备 nc-Ge/SiO_2 膜

在 RF 共溅射技术中，以纯度为 99.99%的 SiO_2（直径约为 100mm，厚度为 5mm）作靶，在靶上放置一些纯度为 99.999%的多晶 Ge 片，通过改变多晶 Ge 片数目以及衬底与靶之间距离的方法，制备出了 Ge 含量不同的、特性均匀的一系列 Ge/SiO_2 复合膜。在沉积过程中以高纯氩气作为溅射气体，Ar 气压控制在 3Pa，射频功率为 300W，其温度保持在 30℃左右，沉积膜厚度约为 500nm。为了适应不同测量技术的需要，选用石英片和高阻 Si(100) 片作为衬底。沉积膜的恒温退火过程为：将一个大的、均匀的样品分成若干小片，分别在不同温度下进行恒温 30min 真空退火，然后缓慢冷却到室温，以避免由于快速冷却而引起的冷冻缺陷。退火温度由 300℃变化至 700℃。

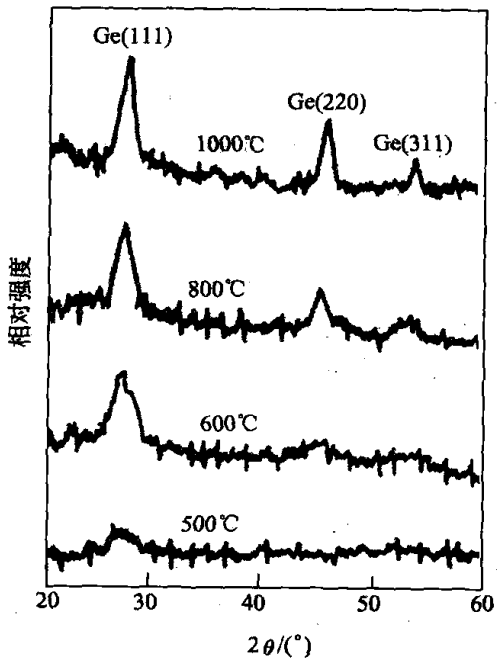


图 7-4 不同温度退火后的样品的 XRD 图

（2）磁控溅射复合靶法

在此方法中，靶采用高纯 Ge 片和石英片组成的复合靶（ϕ50mm），Ge 占复合靶面积的 8%。溅射功率为 200W，溅射气体为高纯 Ar，本底真空为 6×10^{-4} Pa，工作气压为 2Pa，沉积温度为室温，时间为 40min。实验用基片的电阻率为 5～8Ω·cm 的 p 型单晶 Si(100)，将制备好的薄膜放入管式炉中，分别在 300～1000℃的不同温度进行退火处理，时间均为 30min，保护气体为氮气。

图 7-4 为不同温度退火的样品的 XRD 谱图。样品的退火温度分别为 500℃、600℃、800℃、1000℃。

从图中可以看出，500℃退火的样品仅出现一个非晶峰，说明在 500℃以下退火时，薄膜中只存在非晶相，没有纳米晶粒出现。600℃退火的样品开始有 3 个明显的晶态衍射峰出现，分别对应面的衍射，这说明纳米晶粒的形成。随着退火温度的升高，衍射峰的半高宽逐渐减小，表明纳米晶粒的平均尺寸增大。经 600℃、800℃、1000℃退火后，(111) 面衍射峰的半高宽分别为 2.2°、1.8°和 1.4°。根据 Scherrer 公式计算得到纳米晶粒的平均尺寸分别约为 3.9nm、4.7nm 和 6.1nm。

7.4.2 Ge 纳米晶的发光特性

图 7-5 是不同退火样品的 PL 谱，激发波长(5eV) 为 240nm。对于未退火样品，只有一个紫光发射峰，峰位在 394nm，半高宽为 0.4eV，随着退火温度的升高，该峰的峰强不断增强，800℃时达到最大，随后迅速减弱；而峰位不发生移动。当 T_a 高于 600℃时，样品不但有紫光发出，同时还有峰位在 580nm 的黄光发出，其强度随退火温度的升高逐渐变强，1000℃时达到最强；峰位没有发生变化。在掺 Ge 的二氧化硅玻璃中，存在一个强吸收波段，峰位在 242nm 处，研究表明这个强吸收是由锗氧缺陷中心引起的[10]，该缺陷中心包括两种：中性氧空位中心和 GeO 缺陷中心，其中 GeO 缺陷中心可以发出 400nm 左右的 PL[11]。这些样品都具有一个峰位在 394nm 的紫光，且样品中 GeO 的含量随退火温度的变化关系和 PL 峰强度随退火温度的变化相似，表明 394nm 的 PL 是由 GeO 缺陷中心引起的。XRD 结果表明，当退火温度高于 600℃时，样品中有 Ge 晶粒析出，与 PL 的实验结果相比可知，580nm 的黄光发射与 Ge 晶粒的存在有关。在实验中还发现对于相同制备和退火条件下所得到的不含 Ge 的 SiO_2 薄膜样品，都没有观察到 580nm 的 PL，这说明黄光 PL 也不是来自于 SiO_2 基质中的缺陷。因此，580nm 的 PL 可能来自于 Ge 纳米晶粒和 SiO_2 基质界面处的发光中心。

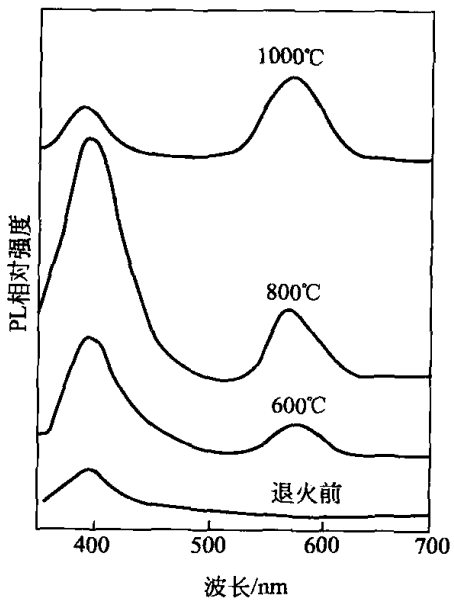


图 7-5　不同退火温度下样品的 PL 谱

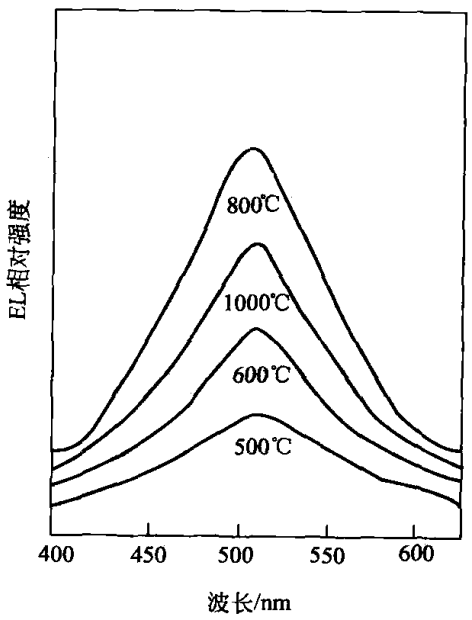


图 7-6　不同退火温度下样品的 EL 谱（正向偏压 10V）

所有不同退火温度处理后的样品，在室温下较暗的背景中均可用肉眼观察到 EL。测试表明只有一个位于 510nm 的 EL 发光峰，如图 7-6 所示。峰位不随退火温度的变化而发生改变，但峰强度随退火温度的升高先升高到 800℃时达到最大，随后再降低。这与样品中的、对应于 510nm 的 EL 发射的某种缺陷的密度随退火温度的变化有关。

PL 和 EL 都是属于受激发光，包括激发、能量传输和退激发光 3 个过程，发光中心的种类和密度决定了发光峰位和强度。PL 和 EL 的发光峰位不同，表明发光来自于样品中不同的发光中心，这一方面是由于 PL 和 EL 的激发机理不同，PL 是光驱动，而 EL 是电驱动；另一方面是由于 PL 和 EL 的作用区域不同，PL 的产生区域是样品的表层，而 EL 的产生区域与整个样品的厚度均有关系。

7.4.3 Ge纳米晶发光机理

有不少研究者用高分辨率测试技术，已经在Ge量子薄膜中观察到有纳米尺寸的Ge量子晶粒存在。这更证实了Ge/SiO_2中的可见发光是来自Ge纳米晶（即Ge量子点）的量子发光，也观察到发光峰的蓝移。有人从量子尺寸效应对此现象进行了简单的估算。

在量子阱体系中，电子与空穴的运动在两个方向上是自由的；而在量子阱的生长方向受到限制。如果把电子空穴看成简单的有效质量粒子，分别考虑电子、轻重空穴在生长方向的量子化问题，将分别形成分立的能级；而在另两个方向上允许的能量是连续的。当多量子阱的耦合逐步增强时，这些在生长方向上的分立能级将形成子带（subband）。

在量子线体系中，电子与空穴的运动在两个方向上受到限制，只能处于分立的能级上；而沿着量子线方向的运动是自由的，可取连续的能量值。当这些量子线之间的耦合增强时，将使这些量子化的能级展宽成子带。

在量子点体系中，电子与空穴的运动受到三维的限制，因而只能取分立的能级，这些能级可近似地看成是量子晶粒“大分子”的分子能级。对于直径为$2R$的球形量子晶粒，电子与空穴的有效质量为m_e和m_h，如果相应体材料的能隙为E_g，则得到有效能隙的表示式为：

$$E_o = E_g + \frac{h^2\pi^2}{2m_{e\text{-}h}R^2} \tag{7-5}$$

这里$m_{e\text{-}h}$为电子与空穴的折合质量。有效能隙随着量子点的尺寸的减小有蓝移现象，这就是通常所说的量子尺寸效应导致的有效能隙的改变。若取$E_g = 0.66\text{eV}$，$R = 3\text{nm}$，$m_{e\text{-}h} = 0.028m_o$，得到$E_o = 2.15\text{eV}$，与发光峰的峰位很接近，而发光峰的半高宽与Ge量子晶粒的尺寸分布有关。以上拟合说明，Ge量子晶粒的发光峰位是可以用量子尺寸效应来解释的。另外，有人证实，对于非直接带隙的半导体，当其量子晶粒的尺寸减小到几个纳米时，已经具有直接带隙的特征，但仍属间接带隙材料。

7.4.4 硅纳米晶激光器初现端倪

最近，来自意大利的科学家Pavesi等[12]完成了一项关于硅纳米晶发光的研究。他们的结果连同近年来其他同行研究小组的研究积累改变了人们对硅发光性能的认识：当硅晶粒的尺寸减小到纳米量级时，其发光性能会发生显著的改变。星系红光或许就是由其中的硅纳米晶发出的。

Pavesi等人研究的基本目标是发展硅半导体激光器，他们在论文中所报告的发现，使人们看到了用硅纳米晶取代GaAs制造微型激光器的曙光。

大块硅的E_g约为1.1eV，相应于波长约1.1μm的红外光。当硅被制成纳米晶或纳米尺度的多孔材料，其能隙宽度将增加，并在2～3eV范围内可调。晶粒尺寸越小，能隙越宽，也就是说，发光性能对微米尺度的微结构非常敏感。如以更短波长的光激励纳米晶，则硅纳米晶有可能发射红光、绿光，甚至微弱的蓝光。

如果以氩（Ar）离子激光束（绿光）照射硅纳米晶，则硅纳米晶可发射红光。测得的红光光子数约为入射绿光光子数的1%。硅纳米晶的这一发光效率已经是大块硅的10000倍。不过，对于制造商品器件来说，这个1%的效率仍嫌过低。专家估计，为将发光效率再提高若干倍，达到制成硅纳米晶激光器的要求，还需要进一步的工作。

硅纳米晶仍属于间接带隙半导体，也就是说，其本征的较慢的发光过程将限制它被作为超高速开关器件的应用——它的开关速率是1MHz，而GaAs器件可达100MHz。不幸的是，迄今的研究在加速硅发光过程方面一直未能取得明显的进展。如何加速发光过程并获得强的光输

出，是硅纳米晶发光研究中迫切需要解决的问题。最好的解决方案或许是变“自发发射”为“受激发射”。具体地说，可将发光体置于一对微型镜面之间，即构成一个光学谐振腔。由硅纳米晶发射的光子在镜面之间来回反射，在电子高/低能态布居反转的条件下，每个光子在反射的路途中都会再激发出同样频率和同样位相的光子，从而实现受激辐射的光放大，即激光。

在 Pavesi 等的实验中，采用负离子注入技术（80keV，硅离子 $1\times10^{17}/cm^2$）和接下来的高温热处理，将硅离子植入超纯石英（SiO_2）晶片。硅晶粒的直径仅 3nm，每个晶粒大约包含 500 个硅原子，它们扩展到晶片表面以下 100nm 的浓度，形成了晶粒量子点。位于 SiO_2 阵列中的硅量子点的浓度是 $2\times10^{19}/cm^3$，相应的面密度 $=2\times10^{19}/cm^3\times100nm=2\times10^{14}/cm^2$。实验者以 390nm 的紫外光作为光泵照射样品，以另外一束 800nm 的红外光作为探测光，进行增益测量。结果表明，他们的硅纳米晶样品对于探测光束确有增益效果，即光放大。

光放大以电子高/低能态的布居反转为必要条件。在 Pavesi 等人的样品中，存在于硅纳米晶粒和 SiO_2 阵列之间的 Si/SiO_2 界面态，是产生布居反转的物质基础。硅纳米晶的发光增益来自 3 个能级系统，它包括导带底、价带顶和二者之间的界面态。紫外光照射将价带顶的电子激发到导带底，很快（数纳秒）高能电子便弛豫到中间界面态。界面态电子与价带空穴的复合发光（800nm 红外光）过程很慢（数微秒），结果这两态的布居反转得以形成。

虽然硅纳米晶量子点的增益截面仅为 GaAs 量子点的 1/1000，但由于在 Pavesi 等人的样品中量子点的面密度比通常的单层 GaAs 量子点的密度高 3 个数量级（前者可看成是多层量子点的堆垛），两种材料的增益具有同一数量级。这是因为：

$$\text{材料纯增益}\propto\text{量子点面密度}\times\text{每点的增益截面} \tag{7-6}$$

Pavesi 等人在硅纳米晶中获得了纯的光增益，为制造硅激光器和发展硅光电子集成器件开辟了道路。应该注意到，在 Pavesi 等人的实验中，硅纳米晶的发光是用另外的激光束激励的，即光致发光。为了使硅发光器件最终能与硅电路芯片集成，应该采用电源激励取代光激励，即将电源的正负电极分别接到硅纳米晶 p-n 结的两边。当然，为了产生真正的激光输出，还需添加镜面谐振腔，以便实现相干光放大。有关专家还建议，进一步的光增益研究应在低温下做出，因为过程的温度依赖关系将更全面地反映硅纳米晶发光的增益机制。

7.5　多孔硅发光

早在 20 世纪 50 年代，Uhlir 和 Turner 等人就已提出，在 HF 溶液中用电化学方法对单晶硅进行阳极处理，就可以得到多孔硅（porous silicon）。后来又对它的结构、材料成分和光电性质等进行了研究，而且 Pickering 等人在 1984 年已观察到多孔硅在可见光波段的光荧光现象。在同一个时期，已将多孔硅用于集成电路中的器件隔离和 SOI（*silicon on insulator*）材料的生长。早期研究主要集中于低孔度多孔硅。

1990 年 Canham 报道，多孔硅的孔度高于 80%，在可见光范围内可以观察到很强的光荧光现象，并提出多孔硅的结构是一些直径小于 5nm 的晶丝，正是由于晶丝的二维量子尺寸效应而发射可见光，其能量远大于体单晶硅的带隙宽度，接着又出现了关于多孔硅电致发光的报道。如果在多孔硅上淀积一层透明电极，加上电源，在电流诱导下可以发光。在溶液中，甚至在阳极处理过程中都可以观察到发光现象。

多孔硅的发光现象引起了人们的极大兴趣，认为这不但可以在发光器件及大屏幕显示等方面得到应用，更重要的是可能为以硅为基底的光电子学的发展打开大门。我们知道，以大规模集成电路和超大规模集成电路为代表的微电子技术已发展到了极高的水平，微细加工技术已使器件线条精度达到亚微米，并正向器件的物理极限尺寸（0.1μm）逼近。进一步提高集成电路

性能的方向之一，是将传播速度更快、信息容量更大的光引进集成电路，形成光电集成，即进入光电子学领域。集成电路是以单晶硅为基底材料，但是硅单晶只能在红外区（1.1eV）发射极微弱的光。如果将多孔硅发光性能与已经高度发展的集成电路技术结合起来，将为光电子学的发展开辟一条新路。

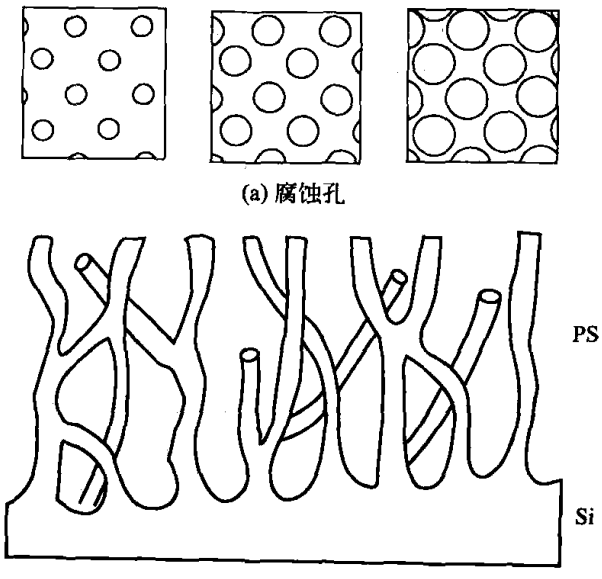
20世纪90年代多孔硅的研究进入了一个新的阶段，形成了一个热潮。研究的重点是多孔硅的结构，包括它的空间结构（是晶丝还是晶粒）和微观结构（是单晶体还是非晶体），多孔硅的发光机理以及多孔硅的形成机理。

近10年来，多孔硅的研究工作在基础理论和潜在应用方面都取得了很大的进展。但由于多孔硅仍属于间接带隙半导体，使其发光效率和强度比第ⅢA～ⅤA族化合物发光二极管（如GaAs、$Al_{1-x}Ga_xAs$、GaN等）要小一个数量级。另外，多孔硅发光二极管到目前为止在发光稳定性和器件寿命等方面，离实际应用的要求还相差甚远。所以，多孔硅想要在近期内在光电子方面进入实际应用必须要有突破性进展，也就是说今后的研究重点是解决其结构的稳定性，因为这是决定多孔硅能否实际应用的重要因素之一。

7.5.1 多孔硅的结构[13]

低孔度多孔硅基本上保持原衬底硅的单晶结构框架，只是在多孔硅层中形成许多孤立的孔洞，孔洞呈现枝杈状。但是有一些研究表明，多孔硅中含有非晶成分。

Canham等指出，当孔度达到80%时，相邻的孔将连通，而留下一些孤立的晶柱或晶丝，称为量子线，如图7-7所示，而晶丝的结构是有序的。Raman散射研究和光荧光测量也支持多孔的结构是有序晶体这一观点。但有人用X射线光电子能谱（XPS）分析和电子衍射进行分析，结果表明：多孔硅主要表现了非晶体特性。



(a) 腐蚀孔

(b) 量子线

图7-7 多孔硅量子线结构示意图

透射电子显微镜（TEM）对于材料结构分析是一种直观而有效的方法。Cullis和Canham[14]首先对高孔度多孔硅进行了TEM分析，发现高孔度多孔硅总体上呈现为无规则的珊瑚状，其中包含了一些丝状物，这就是量子线。

鲍希茂等人对高孔度多孔硅进行了系统的TEM分析。有一些样品，多孔硅膜会自动地从硅衬底上剥离，也可以用电化学法剥离。剥离下来的多孔硅膜依然发光，说明它们保持了原来的结构，可将这些膜直接用于TEM观察。真正要确定多孔硅的微观结构，应借助于高分辨率电子显微镜（HREM），在文献[13]中可以看到，无序区中镶嵌着许多有序小区域，颗粒尺寸一般为20nm左右。

根据TEM和HREM分析，可以认为，多孔硅是由许多小颗粒组成的，颗粒的内核是有序的，外面覆盖一个无序壳层，这些颗粒在空间堆成无规则的珊瑚状。有序晶核的排列基本保持原来单晶体的晶向。

多孔硅的结构对环境敏感，制成后在保存过程中其结构会有某些变化，变化还会随环境的不同而异。实验结果表明，刚制成的多孔硅中有序晶粒表面Si键是被H钝化的，在空气中O置换了H，造成了较大的应力，致使晶粒表面下一层无序化。在HF中浸泡，恢复了H对表面的钝化，也使表面层恢复有序。但是也有报道，由双晶X射线衍射结果表明，氧键置换了

氢键只引起应力变化，不引起结构变化。氧化引起的无序化是可恢复的，但是有一些结构变化是不可恢复的。

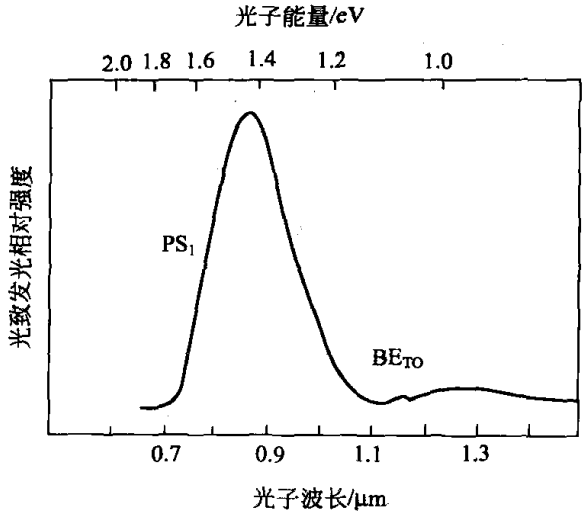


图 7-8　多孔硅的荧光光谱

7.5.2　多孔硅的光学性质

（1）多孔硅荧光特性

对于多孔硅，大家最感兴趣的还是它的光学性质，特别是它的发光性质。只能发射微弱的红外光的非直接带隙硅，经阳极处理后却能发射很强的可见光，波长可以从红色、橙色、黄色直到绿色。图 7-8 是孔度为 77%的多孔硅的光荧光谱线。曲线右段 1.15eV 处的一个小峰 BE_{TO} 是单晶硅带间复合发射的谱峰，而左段 1.42eV 处大的谱峰 PS_1 则是多孔硅引入的光荧光谱峰，可以看到，多孔硅光荧光谱不但光子能量比原单晶高，而且强度也大得多。

多孔硅荧光光谱随着制备条件和保存环境等的不同，表现出许多不同的特点，而这些特点往往是探寻多孔硅发光机理的重要线索。

① 多孔硅的孔度与荧光波长的关系　荧光波长随多孔硅的孔度增加而移向短波段，即光子能量随孔度而增大。低孔度的多孔硅基本上无荧光发射，孔度达到 60%时在近红外区开始出现荧光；孔度 70%以上时，荧光开始从红外区进入可见光区；孔度 30%以上时，可进入橙光段。

② 蓝移现象　多孔硅的电化学处理结束之后切断电源，继续在 HF 中进行化学腐蚀称为开路腐蚀，光谱可以继续向短波波段移动[14]；或者电化学处理结束，将样品从 HF 溶液中取出，由于多孔的样品吸附了大量的 HF 溶液，化学腐蚀依然在进行，光谱也会移向短波段，这种现象称为蓝移现象。图 7-9 是制成的多孔硅样品在空气中随时间的蓝移过程。刚制成的样品，谱峰位于 660nm，随时间逐渐蓝移，开始移动较快，逐渐减慢，18d 以后基本保持不变。如果在氧气或空气中低温加热，蓝移过程将以更快的速度进行。

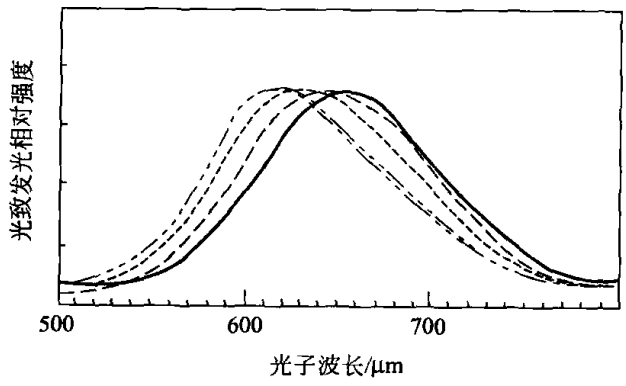


图 7-9　多孔硅荧光光谱的蓝移现象

—— 2d; --- 6d; ····· 9d;
—·—·— 18d; —··— 29d;

③ 荧光的退化与恢复　荧光在空气或氧气中不仅有蓝移现象，它的发光强度也往往随之变化。一般光强随时间而减退，甚至猝灭；如果加温或有光照存在，退化过程则更快，但是退化的荧光经 HF 腐蚀，往往可以恢复或部分恢复其发光强度。在氮气中也可以在一定程度上恢复。

④ 多孔硅荧光瞬态特性　多孔硅荧光瞬态衰减过程不是简单的指数过程，而是包含两个以上的指数过程，反映了复合过程的复杂性。

（2）多孔硅的发光机理

发光机理是当前多孔硅研究的焦点，至今已提出了 10 余种模型，大体上可分为三大类：量子尺寸效应、非晶发光模型与表面相关的发光模型。

① 量子尺寸效应　从量子理论得知，当晶体的尺寸在某一维度上足够小(一般小于 5nm)，

这一维度将产生量子限制效应，使禁带或能级间距增大，辐射复合的发光将移向高能量。Canham 提出的发光量子线可称为二维量子线；而另一些作者认为，荧光起源于电化学腐蚀残留下的晶体框架，它们是类似羊毛团状的量子网络。近来的 TEM 分析表明，多孔硅更可能是由量子点构成。对于多孔硅荧光光谱瞬态过程也已进行了许多研究。有些研究提出复合过程是低维度(一维或零维)结构中的激子过程，或有激子参与；TEM，特别是 HREM 分析结果，对量子尺寸效应是一个有力的支持。Raman谱、电子顺磁共振、X 射线吸收等分析确认多孔硅包含有序晶粒，因而有利于量子效应模型。胶体悬浮硅微粒和蒸发硅微粒的发光现象从另外的角度支持了量子效应模型。此外，用量子效应模型可对多孔硅的许多特性进行解释。例如，荧光光子能量大于硅带隙宽度，荧光光谱的蓝移现象及氧化引起的荧光变化过程等。

② 非晶发光模型　有人报道，多孔硅中含有较多的氧，形成无序混合相 a-Si：O，其发光光谱也与非晶硅相似。发光光谱是由悬挂键缺陷态及带边跃迁引起，而带边跃迁谱的能量受氧、氢等的影响很大。

对于非晶模型来说，应当讨论一下非晶的产生。对于非晶相的产生，基本上有两类看法，其一，认为多孔硅晶丝或晶粒表面应力引起无序化。双晶 X 射线衍射分析表明，多孔硅的晶格常数比原衬底硅大，会产生较大的应力。此外，自然氧化过程也在多孔硅表面引起应力，过大的应力会引起表面层甚至整个晶粒无序化。

③ 与表面相关的发光模型　这类模型有数种，有的与多孔硅的晶体结构有关，有的则无直接关系。

从以上的介绍可以看出，随着样品制备条件和后继的保存条件不同，多孔硅的性质可以有很大的差异，这就使测试复杂化，使结果分析具有不确定性，从而提出了繁多的发光机理模型。上面还只是列出了一些主要模型，从不同的实验事实出发，还衍生出了许多修正模型。看来要最后阐明发光机理，需要对不同生长条件的样品在不同环境、不同的条件下进行多方面的系统研究。

7.5.3 多孔硅的形成机理

(1) 多孔硅的形成

最早提出的，也是至今最常用的制取多孔硅的方法是电化学腐蚀法。一般腐蚀槽是用聚四氟乙烯制成，把样品 Si 片接电源阳极，用铂片或硅片作为阴极。最常用的电解液为 HF，或 HF 加乙醇。多孔硅的生长与许多因素有关，如样品的型号、电阻率和晶向、溶液的成分和浓度、电流密度和环境温度，此外生长对光照敏感。

多孔硅生长的化学反应过程较复杂，至今并不完全清楚，但有一些基本过程已有较一致的看法。在 HF 溶液中，硅的化学腐蚀速度（无电场作用）是极慢的，其表面硅键被氢钝化，可以组成Si—H和 Si—H_2 两种键。多孔硅形成的电化学过程如图 7-10 所示。

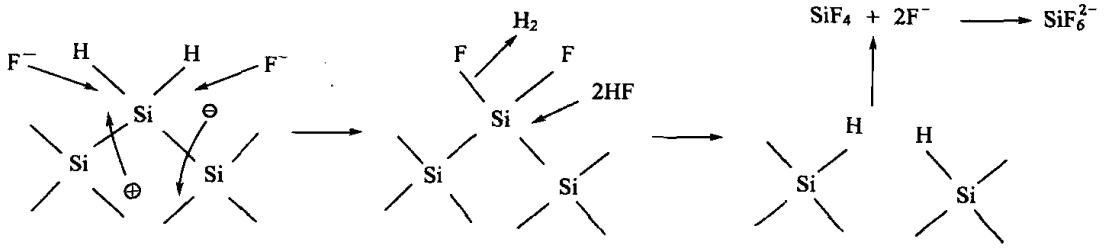


图 7-10　多孔硅形成的电化学过程

被氢钝化的硅表面在电化学腐蚀过程中，必须从样品体内获得一个空穴，F^- 才能置换一

个 H。失掉了一个 H 后，硅上的另一个 H 稳定性下降，另外的 F^- 可以取而代之，并向样品释放一个电子。放出的两个 H 构成一个 H_2，失掉了 H 钝化的 Si，被 HF 溶解，产生 SiF_4，进而与 F^- 结合形成 SiF_6。一般假设样品与溶液之间形成肖特基接触，电解时所加电压，对 p 型样品肖特基接触是正偏，而 n 型样品是反偏。发生反应的条件之一，是向反应界面提供空穴。所以，一般在 p 型 Si 上多孔硅易于生长，而 n 型 Si 上往往需要光照激发空穴，或由加于肖特基接触上的反偏压而产生，反应过程中不断释放 H_2 气泡。

（2）多孔硅形成机理

一般人们了解的电化学阳极腐蚀是一种抛光过程。在加了电场后，作为阳极的样品（金属或半导体）上凸出的部位电力线最集中，首先受到腐蚀，因而起到抛光作用。而多孔硅电化学腐蚀时却形成多孔状结构。为了了解这一现象，已经提出了许多解释和模型。例如，反应产生的 H_2 气泡掩蔽了某些区域的腐蚀，反应过程中产生并淀积于孔壁上的绝缘层阻止了继续腐蚀。众多的模型中有三种是较受重视的。

① Beale 耗尽模型[15]　本征半导体是高阻材料，其费米能级被钉扎在禁带中央。如果腐蚀过程中出现了孔，当孔与孔之间的壁层厚度小于耗尽层的厚度，孔壁中的载流子全部耗尽，它不能再向 Si/HF 界面提供空穴，腐蚀停止，孔壁将不再继续腐蚀。由此可以解释样品掺杂浓度等参数对多孔硅生长的影响。

② 扩散限制模型[16]　Witten 和 Senders 提出了一种扩散限制模型，用来分析固相中杂质沉淀、固液反应等，其要点是假设反应速度是由参与反应过程的反应物的扩散过程所限制。

多孔硅形成过程中，空穴必须参与，在样品中，特别是在高阻样品中，空穴浓度低，要维持电化学过程的不断进行，要依靠体内一个扩散长度内空穴不断产生并向 Si/HF 界面扩散，当然每一个空穴的扩散是随机运动的，空穴一旦扩散到 Si/HF 界面，立即与界面上的 Si 反应。如果界面不平，那些凹陷处获得空穴的概率最大，增强了腐蚀，并形成正反馈，而且孔壁一旦出现凹处，同样会增强腐蚀，孔洞将出现枝杈。根据这一模型，孔与孔之间残留的壁层厚度约为 2 倍的扩散长度，而扩散长度是与半导体掺杂浓度等参数直接有关。

③ 量子模型　该模型认为，当晶丝或晶粒尺寸减小至几个纳米，发生量子尺寸效应，硅的带隙变宽，载流子的浓度随即下降，晶丝或晶粒的载流子将耗尽，从而限制了小尺寸晶粒继续腐蚀。这一模型将多孔硅的形成机理与发光机理统一了起来。

多孔硅的研究从 1990 年开始，进入了一个新阶段，即高孔度发光多孔硅研究阶段。研究的重点是发光机理及与发光机理紧密相关的结构问题和形成机理。至今，这些问题均尚无定论，研究的热潮方兴未艾。

7.5.4　多孔硅的制作及其钝化

在制作多孔硅时，采用单面抛光的 p 型单晶 Si 片，晶向为(100)，电阻率为 5～8.8Ω·cm。为了使其有良好的欧姆接触，先把单晶片在无水乙醇和丙酮中超声清洗，然后在其背面蒸镀一层铝膜。直流电化学腐蚀的条件是：室温并且无光照。所用的腐蚀液为 HF(>40%)：C_2H_2OH=1∶1 的溶液，腐蚀电流密度为 10mA/cm^2，通过时间为 10min，制备好的多孔硅置于紫外灯之下照射，可以观察到其发射的红橙光。

为了提高多孔硅的发光稳定性，对制作好的多孔硅进行了表面钝化处理，如对多孔硅表面的 Al_2O_3 膜钝化处理。所用钝化处理的溶液为：结晶氯化铝($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)、无水乙醇(C_2H_5OH)和去离子水(H_2O)的溶液，加入一定配比的硝酸钴作为催化剂。具体配比可以用下式表示：

$$(C_2H_5OH)∶(H_2O)∶(AlCl_3 \cdot 6H_2O)∶[CO(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]=60∶30∶9∶1 \tag{7-7}$$

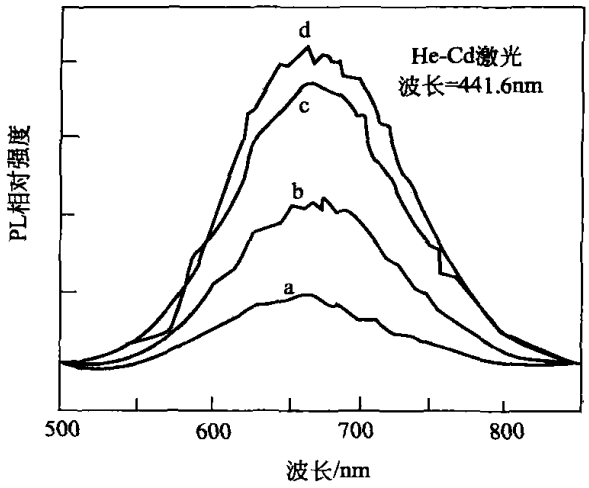


图 7-11 PS 与经过 Al_2O_3 钝化的 PS 的 PL 谱

a—未经过处理的 PS 的 PL 谱；

b—经过钝化处理 0.5h 的 PS 的 PL 谱；

c—经过钝化处理 1h 的 PS 的 PL 谱；

d—经过钝化处理 2h 的 PS 的 PL 谱

对多孔硅样品进行钝化处理的具体步骤是：将配制好的溶液倒入多孔硅用的腐蚀槽中，以硅衬底作为负极加电压 18V，这时可以观察到多孔硅表面有气泡产生，在其他条件保持不变的情况下，钝化处理时间分别为：0.5h、1h 和 2h。然后对样品进行快速退火处理，退火时通入流量为 3L/min 的 N_2 作为保护气氛，以提高 Al_2O_3 的致密性。把经过不同时间处理的多孔硅样品在紫外灯照射下观察：所有样品的发光强度都有不同程度的增加，其中以处理 2h 的样品发光强度增强最为显著。

图 7-11 中曲线 a 是未经钝化处理的多孔硅的 PL 谱，曲线 b、c、d 分别为经过 0.5h、1h 和 2h 钝化处理的 PS 样品的 PL 谱，对 4 条曲线进行比较，可以看出经过 Al_2O_3 钝化处理的多孔硅，它们的 PL 强度都有不同的增强，其中经过 2h 钝化处理的 PS 样品(d)，其 PL 强度提高量大，约为未经处理的 PS 样品(a)的 4 倍；而且，比较 a～d 4 条 PL 谱线没有发现经 Al_2O_3 钝化的 PS 的 PL 相对于未经处理的 PS 有明显的发光峰位的移动。

7.6 氮化镓基薄膜材料发光

7.6.1 氮化镓基材料的特点及其应用

氮化镓基材料(氮化镓及其相关氮化物材料、ⅢA～N 材料)，是指元素周期表中第ⅢA族元素铝、镓、铟和第ⅤA族元素氮形成的化合物(GaN、InN、AlN)以及由它们组成的多元合金材料($In_xGa_{1-x}N$、$Al_xGa_{1-x}N$ 等)。这些化合物的化学键主要是共价键，由于两种组分在电负性上有较大的差别，在该化合物键中有相当大的离子键成分，它决定了各结构相的稳定性。第ⅢA族氮化物 AlN、GaN 和 InN 可以结晶成下列三种结构：①纤锌矿(α 相)；②闪锌矿(β 相)；③岩盐矿。纤锌矿结构是由两套六方密堆积结构沿 c 轴方向平移 $5c/8$ 套构而成，闪锌矿结构则由两套面心立方结构沿对角线方向平移 1/4 对角线长度套构而成。这两种结构基本类似，每个ⅢA(ⅤA)族原子都与最近邻的 4 个ⅤA(ⅢA)族原子成键，其区别在于堆垛顺序。纤锌矿沿 c 轴<0001>方向的堆垛顺序为 ABABAB…闪锌矿沿<111>方向的堆垛顺序为 ABCABC…在通常的情况下，热力学稳定相是纤锌矿结构，而闪锌矿结构是亚稳态，只有在衬底上异质外延材料才是稳定的。两种结构的能量差顺序为：$\Delta E(GaN) < \Delta E(InN) < \Delta E(AlN)$，这表明在 GaN 中混相问题最为严重。镓氮基材料是宽禁带半导体材料。纤锌矿结构的ⅢA-N 材料都是直接带隙材料，随着合金组分的改变，其禁带宽度可以从 InN 的 1.9eV，连续变化到 GaN 的 3.4eV，再到 AlN 的 6.2eV[17,18]，这相应于覆盖光谱中整个可见光及远紫外光范围，实际上还没有一种其他材料体系具有如此宽的和连续可调的直接带隙(见图 7-12)。

理论计算表明，GaN 和 InN 无论是纤锌矿结构还是闪锌矿结构都是直接带隙，而 AlN 只在纤锌矿结构时才是直接带隙，闪锌矿结构 AlN 是间接带隙。镓氮基材料具有很强的热电和压电效应。GaN(c 轴)热导率估计达 7×10^5 V/(m·K)，GaN 的压电常数是 GaAs 的 4～5 倍。

用ⅢA-N 材料可以制作从红光到紫外光的发光管或激光器，实现红、绿、蓝可见光三基色发光。发光管可作为全色显示屏和指示器、高效节能的交通信号灯和可调色照明灯；紫外发光管还可以有许多其他应用，例如假钞识别机，还可以用它激发磷来作为白光照明灯等。

短波长蓝光或紫光激光管在激光印刷、信息存储等方面发挥重要作用。短波意味着光可以聚焦得更锐小，可以增加光盘的存储密度。使用 AlGaAs 激光器(波长 780nm)的 CD 盘容量为 650M，基于 AlGaInP 半导体激光器(波长 650 或 635nm)的 DVD 光盘具有大约 4.7kM 的资料容量，当使用进入蓝-紫光波段的第ⅢA～ⅤA 氮化物基激光器时容量可达 15kM。

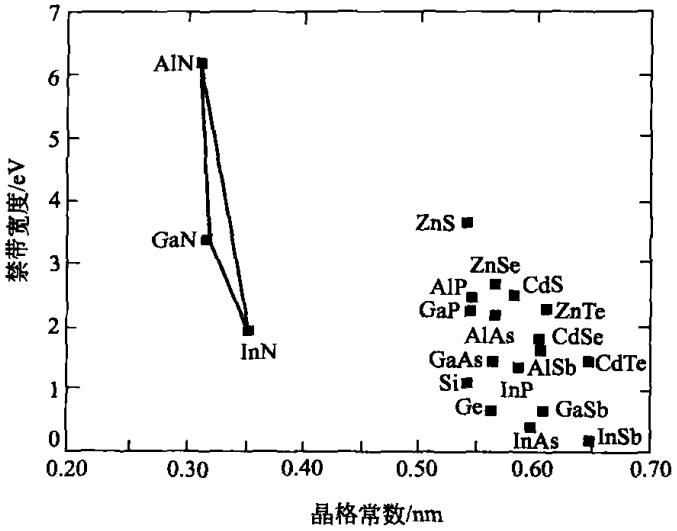


图 7-12　氮化镓基材料和其他一些半导体材料的禁带宽度和晶格常数的关系

ⅢA-N 材料还特别适合制作紫外探测器。当在强可见光和红外辐射背景中探测紫外信号时，要尽量避免或减少紫外信号以外的背景信号干扰。如果使用硅(Si)等通常材料的探测器时，需要加滤光片，这样会减少探测器灵敏度。而氮化物，特别是 AlGaN，可以制成日光盲紫外探测器，其截止波长从 200～365nm，在这个范围的探测器可用于火焰探测、燃烧诊断、光谱学和紫外监视。AlGaN 探测器还有重要的军事用途，用于导弹制导和导弹预警防御系统。在地面与臭氧层之间工作的 265～280nm 波长范围，探测器可以减少太阳辐射的干扰，因为这个波段的太阳辐射被臭氧层吸收。

氮化镓基材料的另一重要影响是在非光电子应用方面。首先氮化镓基材料也是一种非常好的电子器件材料。它们比 GaAs、Si 等材料禁带宽、击穿电压高，电子饱和速度较高，室温值为$(2.7\sim5)\times10^7$cm/s，在两种氮化物相接触的接口处形成二维电子气面密度也特别高(约$10^{13}/cm^2$)。另外，ⅢA-N 材料有很强的键能，具有高的热导率与化学稳定性。GaN 的热导率也较高，差不多是 GaAs 的 3 倍。GaN 的本征点缺陷形成能很大，二次缺陷难以产生，这对高温、大功率器件来说也是非常有利的。表 7-3 列出了包括 GaN 的几种材料在内的优值。其中 Keye 优值表明材料适合于集成电路的程度，Johnson 优值用以衡量高功率器件，Baliga 优值是作为功率开关的指标。GaN 各项优值仅次于金刚石薄膜，远大于硅、砷化镓等常用半导体材料，也大于颇具竞争力的碳化硅材料。金刚石薄膜由于难以掺杂，其研究和应用都还没有突破性的进展。具体来说，我们可以指望用 GaN 基材料制作如下一些电子器件。

表 7-3　材料优值比较

优　值	Si	GaAs	β-SiC	GaN	金刚石
Keye/[W·℃/(cm·s)]	1380	630	9030	11800	44400
Johnson/$\times10^{23}$W·Ω·s^2	9.0	62.5	2533	15670	73856
Baliga(相对 Si 而言)	1	15.7	4.4	24.6	101

(1) 高温、大功率及恶劣环境下工作的电子器件

高温器件一般是指能在大于或等于 300℃环境温度下工作的器件。它有如下应用场合：核反应设备、航空航天、石油勘探、汽车引擎、电机等。

高温器件对减轻设备重量或使设备小型化也非常有利，因为它们可以不用或少用制冷和散

热装置。在大功率器件领域里，固态电子器件主要占据了 $10^2 \sim 10^{11}$ Hz 的频段。在低频段里，大功率器件应用于功率传输系统和马达控制；在高频段里，则被应用于军用或民用微波传输。

(2) 高速及微波器件

GaN 体材料的电子迁移率并不高，但它适合制作高速及微波器件。这是因为：两种或两种以上氮化镓基材料长在一起可以形成所谓异质结。有人估计 GaN-AlN 异质结的两边自由电子能量差可大于 1eV。这样的异质结有两个用途。其一是可作为异质结双极晶体管(HBT)的发射极(用 AlGaN 作为发射极，GaN 作为基极)，形成从 AlGaN 到 GaN 的热电子注入。对于一般的微波器件，基区非常短，注入的电子如果形成弹道电子发射(即在传输过程中不损失能量)，则电子将高速渡越基区。这样的 HBT 将有很高的截止频率 f_T。在 GaN/SiC 异质结双极晶体管中，GaN 在高温晶体管中作为异质结发射极使用，SiC 作为基极和收集极。这种结构既可利用 GaN/SiC 异质结提高电子发射率，又可利用 SiC 优良的高热导率来散热。一个器件若能够在高温下工作，则它也适合大功率条件下工作。功率器件的一般限制是来自各种内耗产生的热。Si 功率晶体管要加散热片、水冷或温差电冷却等。GaN/SiC 异质结晶体管(HBT)可以在高温工作而无需冷却，因此这种新 HBT 是高功率应用的、好的候选者。氮化镓基异质结的第二个用途是用来实现二维电子气。这里的二维电子气是指那些聚集在异质结接口处的薄层电子。AlGaN/GaN二维电子气的迁移率比 GaN 单层的电子迁移率高得多。由于 AlGaN 和 GaN 之间的电子势能差较大，因而可以形成较高密度的二维电子气，有利于提高诸如场效应晶体管这类器件的性能。

当场效应晶体管的栅长缩短到亚微米级时将形成所谓的短沟器件，短沟中的电场非常大，沟道电子一般以饱和漂移速度从源极漂移到漏极。GaN 的电子饱和漂移速度很大 (2.7×10^7 cm/s)，因此适合制作高速、微波器件。另外，GaN 的介电常数比 Si、GaAs 等常用材料都小，这将导致更小的器件寄生电容，从而使得它更适合于制作高速、微波器件。

(3) 电荷耦合器件(CCD)及动态随机存取器(DRAM)

由于 GaN 的禁带宽，其热激发漏电流是常规半导体材料的 $10^{-14} \sim 10^{-10}$，具有制作非挥发随机内存(NVRAM)的潜能。这就意味着资料可以 100 年内不必刷新。经过适当设计，这些内存在断电情况下也能保留资料。

(4) 其他电子器件

AlN 表面具有负电子亲和势，因而可用于有负电子亲和势的器件。如制作单色冷阴极，改善电子显微镜的分辨率和许多真空电子器件的性能。主要的困难在于降低 AlN 的串联电阻或者说是在于它的 n 型掺杂。AlN 材料因其具有较强压电效应和非常高的表面波速度，故还可作为表面声波器件。如同多数宽禁带半导体一样，第ⅢA～ⅤA氮化物预计具有比 GaAs 和 Si 更优异的抗辐射性能，因而更适合于空间应用；ⅢA-N 材料体系可以形成多种如 GaN/AlGaN、InGaN/GaN量子阱超晶格(不同材料周期性交替地长在一起的结构材料)、双异质结等异质结构，这有利于改善器件质量和进行新器件设计。

GaN、AlN 和 InN 的键能(原子)较高，分别为 8.92eV、11.52eV 和 7.72eV，很难用半导体现有的湿法工艺刻蚀。至今基本上所有的氮化镓基器件图形都是用干法工艺(如 Cl_2 基反应离子刻蚀)实现的。

7.6.2 氮化镓基材料的制备

GaN 的研究始于 20 世纪 30 年代，Johnson 等人首次得到了 GaN 材料。他们采用金属镓和氨气反应，得到了 GaN 小晶粒和粉末。1969 年，Maruska 和 Tietjen 利用气相外延方法在蓝宝石上生长了大面积 GaN 膜，并测得室温下 GaN 的带隙宽度。现在流行的金属有机物气相外延 GaN 工作始于 1971 年，而分子束外延 GaN 工作则始于 1975 年。在 20 世纪 80 年代中期以前，用各种方法生长的 GaN 材料质量都不令人满意。里程碑式的工作是由 Akasaki 小组进

行的，1986 年该小组 Amano 等人首次发现，采用低温生长的 AlN 缓冲层可大大提高 GaN 外延膜的质量。继而在 1991 年 Nakamura 等人发现采用低温生长的 GaN 缓冲层也具有同样的功效。低温缓冲层的作用在于，它解决了大失配外延体系中外延层与衬底互不浸润的问题，为高温下的外延生长提供了成核中心。另外，低温缓冲层也是应力释放中心。如今，采用低温缓冲层的两步生长工艺几乎成了 GaN 外延的标准工艺。p 型掺杂是另一个长期困扰 GaN 器件应用的问题。Amano 等人无意间发现掺 Mg 半绝缘 GaN 经过电子束照射后的 GaN 发光增强的现象。他们对于该现象进一步研究发现，Mg 受主被低能电子束激活。这一发现的意义与使用低温缓冲层的意义同样重大。很快，Nakamura 等人发现700～800℃在氮气中热退火也可以活化受主 Mg，并阐明了在原生掺 Mg 的 GaN 中，Mg 受主是被 H 原子所钝化，低能电子束辐照或中温退火可破坏 Mg-H 配合体，激活受主，实现高浓度 p 型掺杂。至此，GaN 器件应用方面的困难基本上已经解决。

目前，金属有机物气相外延和分子束外延是外延氮化镓基材料的主要方法。

(1) 金属有机物气相外延(MO-VPE)

MO-VPE(有时也称为 MO-CVD)的外延过程是以物质从气相向固相转移为主的过程。含外延膜成分的气体被气相输运到加热的衬底或外延表面上，通过气体分子热分解、扩散以及在衬底或外延表面上的化学反应，构成外延膜的原子沉积在衬底或外延面上，并按一定晶体结构排列形成外延膜，含ⅢA 族元素的气体是金属有机物的蒸气，这些蒸气通常是用高纯氢气或氮气携带到衬底附近。现在这些金属有机物通常使用三甲基镓或三乙基镓、三甲基铝以及三甲基铟。而含氮的气体通常使用氨气（NH_3）。n 型和 p 型掺杂剂则分别使用氢化物(SiH_4 或 Si_2H_6)和金属有机物。外延氮化镓(GaN)时，在衬底和外延面上的化学反应如下：

$$Ga(CH_3)_3(气)+NH_3(气)\longrightarrow GaN(固)+3CH_4(气) \tag{7-8}$$

MO-VPE GaN 最好的材料参数是 Nakamura 于 1992 年报道的，室温下本底电子浓度为 $4\times10^{16}/cm^3$，电子迁移率达$900cm^2/(V\cdot s)$。

(2) 分子束外延(MBE)

MBE 技术是真空外延技术。在真空中，构成外延膜的一种或多种原子，以原子束或分子束形式像流星雨般地落到衬底或外延面上，其中的一部分经过物理-化学过程，在该面上按一定结构有序排列，形成晶体薄膜。镓、铝或铟分子束是通过在真空中加热和蒸发这些第ⅢA 族元素形成的。而第ⅤA 族氮分子束则有不同的形成方式：有直接采用氨气作为氮源的分子束外延，也有用 N_2 等离子体作为氮源的。对后者又有 RF-MBE(射频等离子体辅助分子束外延)和 ECR-MBE(电子回旋共振等离子体辅助分子束外延)两种。用 MBE 技术外延的最好的 GaN 材料参数如下：室温电子迁移率为 $560cm^2/(V\cdot s)$(在 c 面蓝宝石上外延)和 $580cm^2/(V\cdot s)$(在 6H-SiC 上外延)。MO-VPE 技术与 MBE 技术相比较，MO-VPE 外延的氮化镓基光电子器件材料方面具有明显的优势；在外延的微电子器件材料性能，特别是高电子迁移率晶体管性能方面两者相差不多。MBE 技术的特点是：生长反应过程简单；可以实时表征或监控生长表面的结构、成分以及生长条件；生长温度较低；没有气相外延中与气流有关的材料不均匀性问题。

需要指出的是另外两个重要的、适合 MBE 生长的材料。第一种是立方 GaN(β-GaN)。在 GaAs(001)上外延的立方 GaN 可以解理，有利于制作激光器。MBE 的生长温度比 MO-VPE 和氢化物气相外延(H-VPE)都低得多，这有利于亚稳态立方相的生长。第二种是(In)GaAs 材料，它近年来受到越来越多的关注。理论上预计该种材料的禁带宽度可以包括从零到相关二元材料(如 GaAs)禁带宽度之间的所有禁带能量。适当调整(In)GaAsN 材料的组分，可以使该材料的晶格常数和带隙同时满足设计要求。例如，可以使用在 GaAs 衬底上外延晶格匹配的 GaInNAs 材料，并能用它作为 1.3μm 波长的激光器。由于在热平衡条件下，氮在 GaAs 中或砷在 GaN 中几乎不互溶，因此，这种材料多数是用远离热平衡的 MBE 技术制作的，其氮的

掺入量达15%也没有出现相分离。用等离子体辅助MBE已经获得1.3μm室温连续波工作的激光器，它使用了赝晶GaInNAs量子阱，其In组分为30%，氮含量为1%。已有这些激光器具有低阈值电流密度和高特征温度T_0的报道[19]。

(3) 氢化物气相外延(H-VPE)

除了上述两项重要外延技术之外，H-VPE目前也很流行。该技术的命名源于20世纪60年代末气相外延技术的发展过程。现在如果把它和MO-VPE技术比较，称为卤化物气相外延倒更确切些。该外延技术是早期研究第ⅢA～ⅤA氮化物用的最成功的外延技术，是Maruska和Tietjen等人首先用来外延大面积GaN膜的一种方法。该方法是在金属Ga上流过HCl，形成GaCl蒸气，当它流到下游，在衬底或外延面上与NH_3反应，淀积形成GaN。该方法的生长速率相当高(可达100μm/h)，可生长很厚的膜，从而减少来自衬底的热失配和晶格失配对材料性质的影响。Maruska等人随后表明可以在HCl气流中同时蒸发掺杂剂Zn或Mg实现p型杂质掺杂。该项外延技术目前主要有两项应用：① 用来制作氮化镓基材料和同质外延用的衬底材料，例如用H-VPE技术在100μm厚的SiC衬底外延200μm厚的GaN，然后用反应离子刻蚀技术除去SiC衬底，形成自由状态的GaN衬底；② 是制作所谓ELOG衬底。这种衬底的一个典型方法是用MO-VPE技术在c面蓝宝石上外延一层2μm的GaN，再在上面沉积一层非晶SiO_2，然后刻出一排沿<1 $\bar{1}$00>方向的长条窗口，在上面用H-VPE技术外延出一层相当厚(几十微米)的GaN，窗口区GaN成为子晶，在非晶SiO_2上不发生外延，但当外延GaN的厚度足够厚时，窗口区GaN的横向外延将覆盖SiO_2。SiO_2掩膜区上方的GaN的位错密度可以降低几个数量级。国际上长寿命GaN基激器就是用这种衬底制作的[20]。与此横向蔓延GaN相似并有同样减少位错密度功效的衬底还有所谓悬挂外延GaN。后者也是利用GaN的横向外延减少位错，只是不使用二氧化硅掩膜，取而代之的是分开GaN条的深槽。

(4) 衬底材料　阻碍GaN研究的主要困难之一是缺乏与晶格及热膨胀系数匹配的衬底材料。蓝宝石是氮化镓基材料外延中普遍采用的一种衬底材料，因为其价格便宜、耐热、透明，可大面积获得，并具有与GaN相似的晶体结构。一般都选用c面-(0001)作为衬底。此外，第ⅢA～ⅤA氮化物在如下衬底上也生长过：Si、GaAs、NaCl、GaP、InP、SiC、W、ZnO、$MgAl_2O_4$、TiO_2和MgO。GaN外延层的晶体结构也受衬底及其取向的强烈影响。

7.6.3 氮化镓基器件[21]

如前所述，氮化镓基器件应用主要有两大类：电子器件和光电子器件。

(1) 电子器件

主要用于氮化镓基材料制作的异质结双极晶体管(HBT)和异质结场效应晶体管(HFET)。

① HBT　Pankove等人在1994年报道了第一个GaN/6H-SiC HBT[22]。理论计算表明，GaN/6H-SiC价带偏移约为0.2～0.25eV，实验测试达0.38eV。无论怎样，这么大的价带偏移对HBT都非常有利(提高注入比)。另外，SiC可以进行高浓度的p型掺杂(降低基区电阻)，又是间接带隙材料(减少基区辐射复合)，因此，可望使GaN/6H-SiC HBT有好的器件性能。实际上，在$U_{CB}=2V$、$I_E=100mA$下，获得的电流增益达10^5。该器件工作温度可达535℃。AlGaN/GaN npn HBT也已制出。制全氮化物npn HBT的困难在于p型基区电阻及其接触电阻太高。

② HFET　它有时也称为调制掺杂FET或高电子迁移率晶体管。目前，在蓝宝石上外延的AlGaN/GaN的二维电子气材料的室温电子迁移率已达1500$cm^2/(V\cdot s)$，在碳化硅衬底上外延的这种结构的室温电子迁移率达2000$cm^2/(V\cdot s)$。二维电子气的面密度在$1\times10^{13}cm^{-2}$左右。由于AlGaN材料具有较大的压电效应，即使AlGaN层是非有意掺杂，在AlGaN与GaN界面也可能因极化引起高浓度的二维电子气。

利用外延的 GaN/AlGaN 异质结材料制备的 HFET 晶体管具有突出的 DC 和 RF 特性：最大源漏电流密度为 1.43A/mm；击穿电压分别为 340V(栅漏间)和 100V(源漏间，栅长 1μm)；室温跨导为 270mS/mm；截止频率为 50GHz；最高振荡频率为 97GHz；输出功率密度(8GHz)为 9.1W/mm；输出功率(8.2GHz，2mm 栅宽)为 9.8W；GaN/AlGaN HEMT 的工作温度高达 750℃。

(2) 光电器件

主要介绍氮化镓基材料制作的发光管(LED)、激光器(LD)以及光电探测器。

① 发光管(LED)　第一个基于 GaN 的 LED 是 20 世纪 70 年代由 Pankove 等人研制的，其结构为金属-半导体接触型器件。在提高了 GaN 外延层质量和获得了高浓度 p 型 GaN 之后，Amano 等人首先实现了 GaN p-n 结蓝色发光管。其后 Nakamura 等人在进一步提高材料质量，特别是大大提高了 p 型 GaN 的空穴浓度后，报告了性能更佳的 GaN p-n 结蓝色发光管，其外量子效率达 0.18%，至少是当时商业 SiC-LED 的 6 倍。1994 年，Nakamura 开发出第一个蓝色 InGaN/AlGaN 双异质结 (DH) LED。1995 年及其后两三年，Nakamura 等人又制成了蓝色、绿色、琥珀色、紫色以及紫外光 InGaN 量子阱 LED，把蓝绿光氮化镓基发光管的发光效率提高到 10%左右。亮度超过10 lm，寿命超过 10^5h。这些 LED 的电荧光谱是在室温、20mA 直流偏置电流条件下测量的。对于发射峰值波长分别为 370nm、450nm 和 520nm 的紫外、蓝色和绿色 InGaN SQW-LED，典型外量子效率分别是 7.5%(紫外光)、11.2%(蓝光)、11.6%(绿光)。发射最短波长的 LED 是用 AlGaN 作为有源区的 LED，其发射波长为 350nm。亮度超过 10lm 的高亮度蓝光、绿光、黄光(600nm)发光管也早已商品化。

蓝色和绿色 LED 的光视效能分别为5lm/W和30lm/W。与之相对照，红色 AlInGaP-LED 的光视效能为 20～30lm/W。常规的白炽灯的光视效能约为20lm/W。组合蓝色、绿色和红色 LED，可以制备光视效能为30lm/W的白光 LED，它差不多与常规的白炽灯的光视效能相同。这种 LED 的寿命超过 10^5h，这比灯泡寿命长得多，因此用氮化物的蓝色和绿色 LED 以及 AlGaInP 基红色 LED 取代常规白炽灯泡能节省能量和资源。有人计算一辆轿车约需 1000 个发光管用于照明和指示灯。

实际上已有用蓝色、绿色 InGaN 发光管和 GaAlAs 或 AlGaInP 红色发光管制成的户外大屏幕彩色显示屏和用 InGaN 单量子阱绿色发光管制成的交通信号灯。据说某大公司不再采用大的阴极射线而改用发光管系统。

② 激光二极管(LD)　第一个氮化镓基材料激光二极管是 1995 年 12 月研制成的电脉冲 GaN-InGaN 多量子阱(MQW)激光二极管。发光区是由 2.5nm 厚的 $In_{0.2}Ga_{0.8}N$ 层和 5nm 厚的 $Ga_{0.05}In_{0.85}N$ 层交替重叠 26 次而成，类似结构就是所谓多量子阱结构。GaN 和 $Al_{0.15}Ga_{0.85}N$ 分别作为波导层和夹层。电脉冲的占空比是 0.1%，阈值电流密度为 4.0kA/cm^2。在阈值时的电压高达 34V，这主要是 p 型电极的高阻所致。该发光管发射波长是 417nm。该激光器的谐振腔镜面是用反应离子刻蚀形成的，因为难以解理蓝宝石衬底。刻蚀的镜面比较粗糙(约为 50nm)。一年后，第一个氮化镓基电注入室温连续波(CW)激射器又由 Nakamura 等人使用脊形波导结构成功地实现了。这个 CW-LD 的寿命很短，随后很快延长了。仅用一年时间，到 1997 年底时，Nakamura 等人报道了寿命估计达 10^4h 的激光器[20]。发射 390～430nm 波长的相干光，蓝光激光器的阈值电压为 4～5V。该激光器长在 ELOG 衬底上。在 SiO_2 掩膜区没有位错的 GaN 上的 LD 的阈值电流为 48mA，相当于电流密度为 2.7kA/cm^2。而在有高密度 TD 的窗口区，它的阈值电流密度是 4.5～9kA/cm^2，比在 SiO_2 掩膜区上的高得多。该 LD 的夹层使用调制掺杂超晶格结构(MS-SLS)，该结构是由 2.5nm 非掺杂的 $Al_{0.14}Ga_{0.86}N$ 层和 2.5nm 厚的 n 型或 p 型 GaN 层交替重叠 120 次而成。使用这样的结构的目的是为了避免使用厚的 AlGaN 夹层，因为厚的 AlGaN 外延层会发生龟裂，其中 GaN 层的导电类型与MS-SLS所替代的夹层导电类型一致。所有这些发光器件有源区都使用 InGaN 而不是用 GaN，这是因为

使用 GaN 作为有源区难以实现高效发光器件。在有源区含少量 In 的 UV-LED(发射波长 370nm)的输出功率比那些有源区不含 In 的 LED(发射波长 367nm)的输出功率高约 10 倍。因此高功率的 LED 使用 InGaN 而不是使用 GaN 作为有源区。在 In-GaN 膜生长过程中，由 In-GaN 的相分离造成局域能态。当电子和空穴被注入到该 LED 的 InGaN 阱中时，在它们被大量穿透位错(TD)引发的非辐射复合中心俘获之前，被局限在这些局域能态中。这些局域能态等效于受三维空间限制的所谓量子点。如果 InGaN 层中由 InGaN 相分离造成的势能起伏确定的载流子的扩散长度小于缺陷间隔，那么器件的发光效率就不受 TD 的影响。

③ 探测器　氮化镓基 UV 探测器有单层光电导型和光伏型器件。光导型探测器比较简单，只使用一个单层外延材料。光伏型探测器工作不需偏压(低功耗)，阻抗高，暗电流低，响应快。

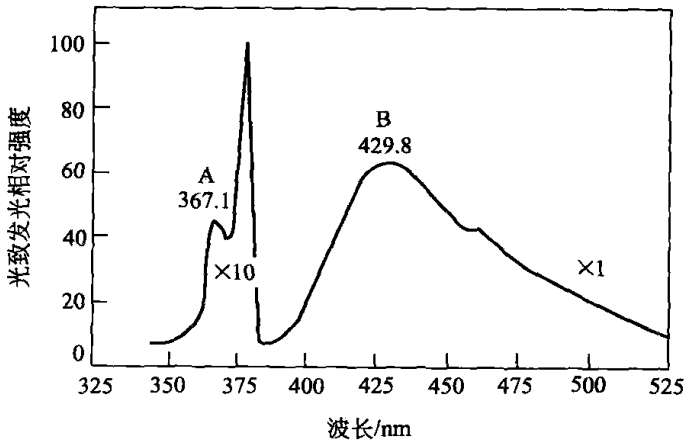


图 7-13　6H-GaN：Zn、Si 杂质的 PL 谱 (300K)

光导探测器是由表面带有指状电极的一个未掺杂或轻掺杂的外延层构成。在半导体中的光吸收产生电子空穴对，电子空穴被偏压电场扫出来，形成正比于光子流量的电流。氮化镓基光伏器件比光导型探测器响应快得多，可用 GaN 或 AlGaN 材料的肖特基结或p-n结形成。

在过去几年中，GaN 基 UV 探测器有了很大的进展，该探测器的需求主要来自导弹探测和跟踪系统上的应用。

④ 双掺 Zn、Si 杂质的 6H-GaN 的高效发光　最近中国科学院半导体所王占国小组制出了高效发蓝光材料[23]。样品是用 MO-CVD 方法在 α-Al_2O_3 衬底上，双掺适当配比的 Zn、Si 杂质的 6H-GaN 单晶薄膜。PL 测量结果如图 7-13 所示。在 300K 时，A 峰为带边发光峰，波长(3.375eV)为 367.1nm；B 峰为 Zn、Si 杂质发光峰，波长(2.883eV)为 429.8nm。在室内照明环境下肉眼可见到非常耀眼的强蓝光。未见黄、红光波段的 PL 发射。B 峰强度/A 峰强度＝14。结果表明此种材料蓝光发光效率高，色谱纯(未含黄、红光)，是制造蓝光 LED 的优良材料。今后将在提高发光效率和减小 B 峰的半高宽等方面进行深入研究。

7.7　薄膜发光显示器（第ⅡA～ⅥA 族化合物）

显示器件是整个信息系统中的主要组成部分，担负着人机对话的重要任务。随着信息革命的深入，它将越来越紧密地与人们的日常生活联系在一起，具有广阔的市场前景。传统的显示器件是阴极射线管(CRT)。它具有体积大、功耗高等自身难以克服的缺点。整个显示技术的发展方向是平板化。在众多的平板显示器中，薄膜电致发光显示器由于其主动发光、全固体化、耐冲击、视角大、适用温度宽、工序简单等优点，已引起了广泛的关注，发展迅速。Sharp 公司于 1983 年首次推出商业化的薄膜电致发光显示器件，Grid 公司于同年生产了采用 6in 的 320×240 像素薄膜电致发光显示器的便携式计算机。20 世纪 80 年代中后期，Sharp 公司、Planar 公司相继推出了 9 in 橙黄色的薄膜电致发光显示器及其系列产品。目前，以 ZnS：Mn 为发光层的橙黄色薄膜电致发光显示器已发展成熟，并在众多领域中得到了广泛的应用，特别是在军事、航天等领域。由于电致发光显示器是全固体化器件，可耐高达 50 个重力加速度的冲击，具有得天独厚的优势。

薄膜电致发光显示器目前所面临的最大问题是难以实现全色显示。事实上，在三基色中，只有蓝色的亮度不能达到全色显示的最低要求，这就是电致发光领域中所谓的“蓝光问题”，

这一缺陷大大限制了薄膜电致发光显示器件的应用范围。如果薄膜电致发光显示器件能够实现全色化，必将带来显示技术的突破性发展。因此，蓝光问题一直是这一领域的研究热点。十几年来，各国科学家对蓝光问题进行了诸多研究，提出了一些解决方案，取得了一些进展。

要使蓝光问题得到更好的解决，需要在材料、器件制备、器件结构、操作方式及电致发光机理等方面进行研究和探索。本节主要描述了薄膜电致发光显示器件的结构、材料和物理过程等方面的研究进展[24]。

7.7.1　薄膜电致发光显示器件的制备方法及结构

薄膜电致发光显示器(TFELD)的结构如图 7-14 所示，它是由两个高介电常数的绝缘层对称地夹在发光层两侧，该器件发光时加在发光层上的电场强度大约是 10^6 V/cm 以上。在这样高的电场下，如果将电极直接加在发光层上，则发光层的任何缺陷都会形成短路，而导致能量流失。因此将发光层夹在两层绝缘层之间，绝缘层既起到了限制电流的作用，又可以储存电荷形成自建电场，在反向时具有增大内部电场的作用，使 TFELD 具有记忆效应。

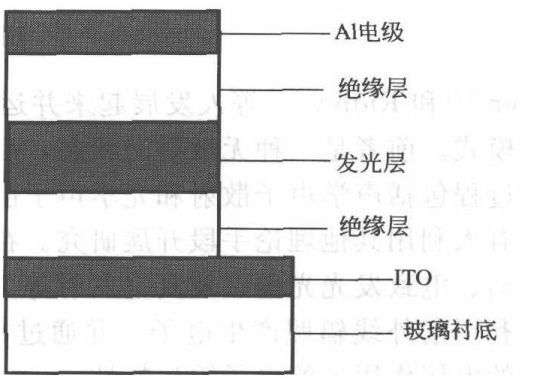


图 7-14　薄膜电致发光显示器结构示意图

薄膜特性对 TFELD 器件的亮度、效率的影响比较大，为了获得高亮度、高发光效率的器件，就需要制备结晶状态较好的发光薄膜。目前制备薄膜的方法主要有：① 物理方法，如电子束蒸发、溅射、多源淀积、分子束外延、原子束外延等；② 化学方法，如化学气相沉积、金属有机物化学气相沉积等。

7.7.2　薄膜电致发光的物理过程

图7-15为薄膜电致发光显示器的发光机理示意图，物理过程如下：加电压后，能带发生倾斜。在电场作用下，发光层内部的杂质、缺陷和绝缘层与发光层界面能级上束缚的电子通过隧穿进入发光层的导带。这些电子在电场中加速，形成过热电子。当过热电子能量足够高时，它能引起发光中心的激发或离化，也可引起晶格的离化而实现电子倍增。发光中心激发态上的电子既可以回到基态而发光，也有可能在电场作用下隧穿到导带。电子在发光层与另一绝缘层的界面处被俘获。当电压反向时，逆向重复上述过程。可见，电致发光是一个很复杂的物理现象，它包括多个过程，且这些过程相互联系，相互影响。以下分别对这些过程进行讨论。

① 界面发射　电子从绝缘层与发光层的界面到发光层的导带是整个电致发光过程的开始。这一过程的实质是界面能级中束缚的电子在电场作用下向导带的隧穿。可见，界面能级的分布情况对于电子发射过程具有决定性的影响。Jiin 等人通过比较 4 种采用不同绝缘层的 TFELD 的电流-电压特性以及亮度与传导电荷的关系，证明了界面状态对器件性能的重要影响。Bhaskaran 等人通过测量在不同温度（10～300K）、不同电压脉冲激发下 ZnS：Mn TFELD 的发光、传导电流和阈值电压，对电子发射过程进行了深入的研究。认为在激发初期，纯隧穿占主导地位，而在激发一段时间后，声子辅助的隧穿过程开始发挥重要作用。

② 电子在发光层中的输运　电致发光是靠高电场加速电子，从而通过碰撞激发发光中心来实现发光的。电子输运过程决定了电子所能获得的能量，它是整个电致发光过程的关键。它的实质是电子被电场加速与被各种散射机制的散射相制约的过程。

人们对这一过程在理论方面的研究主要利用幸运漂移模型来开展。这一模型是由 Bringui-

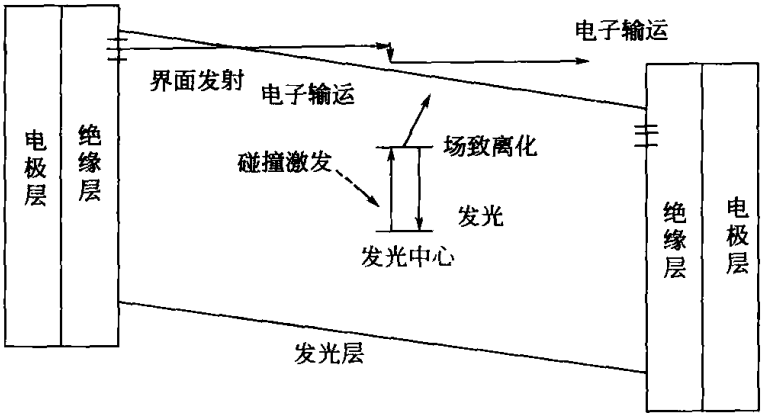


图 7-15 电致发光的物理过程

er[25]和 Ridley[26]等人发展起来并运用的。它考虑电子输运的两种模式：弹道飞行模式和漂移模式。前者是一种无散射的状态，后者则为在一次散射结束后电子的运动状态。所考虑的散射过程包括声学声子散射和光学声子散射，也包括晶格离子的碰撞离化。除幸运漂移模型外，也有人利用其他理论手段开展研究。在实验方面，早在 1985 年，Di Maria 等人就通过载流子分离、电致发光光谱以及真空发射等方法研究了 SiO_2 中电子在高场下的加速过程。Neyts 等人利用紫外线辐照产生电子，并通过在 ZnS 中插入探测层的方法，研究了 ZnS 在低于启亮电压的电压作用下的电子输运特性。

为了更全面地、定量地掌握 TFELD 中的电子输运过程，人们更多的是采用 Monte Carlo 模拟的方法来研究。

③ 电子对发光中心的碰撞激发和碰撞离化　在输运过程中获得了较高能量的电子可通过碰撞将能量传递给发光中心，引起发光中心的激发或离化。这是由发光中心以及基质的性质决定的。这两种过程将导致不同的发光过程：碰撞激发后的发光中心直接跃迁发光，为分立中心的发光，而离化了的发光中心则需通过俘获电子而复合发光。因此，对这两种不同的发光过程的鉴别非常重要。Benalloul 研究了以 ZnS 为基质的 TFELD 中的激发过程。他通过实验，证明了 ZnS 中的稀土发光中心是碰撞激发过程。S. Okamoto 研究了各种稀土掺杂的 SrS 的 TFELD，认为在 SrS 中的稀土发光中心被碰撞离化。蒋雪茵等人则从理论上计算了 ZnS：Tm 中 Tm 的碰撞激发过程，发现到蓝光能级的激发速率远低于到红外能级的激发速率，这很好地解释了在这类器件中红外发射很强而蓝光弱的实验现象。

④ 发光中心的场致离化　虽然在一些情况下，实验上观察到的现象是碰撞离化（复合发光），但实际上发光中心并不是直接被电子碰撞离化的，而是首先被电子碰撞激发，然后激发态上的电子在高场作用下隧穿到导带，从而实现发光中心的离化。发光中心的场致离化对发光过程有较大的影响。离化到导带的电子有可能被其他中心所俘获，使发光减弱，称为场致猝灭现象。特别是由于蓝光中心激发态距离导带底很近，更容易被离化，造成蓝光亮度的降低。

T. Ranta-aho 研究了 SrS：Ce、ZnS：Tm 中光致发光的电场猝灭效应，认为阴极射线的发光粉在 EL 中的低效率就源于此。Ando 则研究了电场对 CaS：Eu 薄膜光致发光的调制作用。这一作用源于 Eu 激发态电子被电场离化至导带，这些结果均证实了场致离化过程对 EL 过程的重要影响。但是，对于这一过程还需深入的理论和实验研究，特别是如何抑制这一过程，目前尚无有效的方法。

以上讨论了 TFELD 中的几个主要物理过程。事实上，整个电致发光的过程是非常复杂的，除了上述几个互相交织的过程外，还存在其他影响发光的因素，如发光层内空间电荷、发光中心与其他中心或发光中心之间的能量传递等。

7.7.3　薄膜电致发光材料

上一节讨论了薄膜电致发光的物理过程。掌握这些物理规律的目的是指导材料、器件性能的提高。目前已经获得了多种性能较好的电致发光材料，而新材料的探索也在不断地深入。这里介绍几种主要材料的研究情况。

① ZnS：Mn　ZnS：Mn 是研究最早、亮度和效率最高的电致发光材料。它发的光为 540～680nm 左右的带谱，峰值在 585nm 左右，呈橙黄色。通过加滤色片的方法，可以从中获得全色显示所需要的红色和绿色发光。传统制备 ZnS：Mn 薄膜的方式是电子束蒸发。近年来，人们在尝试用其他方法进行制备，以期获得更好的性能或更低的成本。

② ZnS：Tb　ZnS：Tb 电致发光的亮度和效率仅次于 ZnS：Mn。它的发光光谱很窄，峰值在 540nm 附近，呈绿色。采用溅射方法制备的器件，其性能远优于电子束或热蒸发制备的器件。

③ SrS：Ce　由于蓝光波长短，要求基质材料的禁带宽度要大。ZnS 难以满足这一要求，人们自然想到了与 ZnS 性质类似，而禁带宽度又较大的 CaS、SrS 等。SrS：Ce 也就成了最早发现的、性能较好的蓝色电致发光材料。

制备 SrS：Ce TFELD 时，镀制发光层最初的方法是电子束蒸发。由于蒸气压的差别，容易造成硫的流失，影响成膜质量。解决这一问题最简单的方法是在真空室中通入硫蒸气或硫化氢来补硫，但对真空系统造成较大的污染和损坏。有人采用了共蒸发 Se 的方法，形成了 $SrS_{1-x}Se_x$：Ce 薄膜。这样既减轻了污染，又可较好地补充 S 空位。实验表明，随着 x 的增加，亮度的提高，同时发光波长向短波方向移动，达到 480nm 左右。在最佳情况下，补 Se 可使亮度提高约 10 倍。加拿大的 G. Liu 等人[27]则采用厚介电层的结构，用电子束蒸发制备了 SrS：Ce TFELD，在 60Hz 驱动下获得了 155cd/m^2 的亮度。

溅射也是一种常用的制备 SrS：Ce 薄膜的方法。用射频溅射的方法制备了 SrS：Ce TFELD，并在 650℃或 750℃及 N_2 保护下进行了退火，发现退火后光谱蓝移，亮度提高了约 3 倍。分析表明，亮度的提高是由于结晶状态的改善。也可在溅射方法制备 SrS：Ce TFELD 时，在 Ar 气中加入少量 H_2S。通过 XRD 发现，当 H_2S 含量达到 1.3%时，结晶状态大为改善。

在上述制备过程中，退火被普遍地采用。实验表明，退火的确可以有效地改善膜的质量。但它同时也会造成一些不利的影响。例如在退火过程中，绝缘层中的氧离子会向发光层扩散，影响发光过程。为了消除这种扩散，并进一步提高成膜质量，有人将薄膜制备中常用的快速热灼烧(RTA)处理的方法引入 SrS：Ce TFELD 的制备中。他们在厚介电层 $BaTiO_3$ 上溅射了 SrS：Ce，其间以 H_2S-Ar 为气氛；而后在 N_2 保护下，以 100℃/s 的速度升温，在 850℃下灼烧 3min。与传统的退火方法相比，RTA 处理解决了氧离子扩散的问题，结晶状态明显改善，亮度提高了 8 倍。

除了传统的电子束蒸发、溅射方法外，还可用原子层外延的方法制备 SrS：Ce 薄膜，也获得了较好的效果。

④ MGa_2S_4：Ce(M＝Ca、Sr)　SrS：Ce 虽然亮度较高，但其峰值波长在 480～500nm 左右，发光为蓝绿色，用于彩色显示时，必须加滤色片才能获得符合要求的蓝光，这增加了器件的复杂性，也使最终的亮度大大降低。人们发现，在 SrS 中加入 Ce，可使禁带宽度变大，也有利于 Ce 发光的蓝移。因此，MGa_2S_4：Ce(M＝Ca、Sr)引起了人们的兴趣。

溅射的方法在制备这类器件中被广泛采用。利用这种方法制备的 $CaGa_2S_4$：Ce，在 60Hz 驱动下亮度达到 10cd/m^2，峰值波长为 459nm，进而他们试制了全色 TFELD。

⑤ SrS：Cu　虽然采用 MGa_2S_4：Ce(M＝Ca、Sr)这一方案可以获得色纯度较好的蓝光，

但其亮度较 SrS：Ce 要低很多。同时，三元系的薄膜制备难度较大，成膜质量也难以进一步提高。为此，人们开始在 SrS 中采用其他激活剂以期获得高亮度的蓝光，这种尝试最近在 SrS：Cu 的研究中获得了成功。

早在 1985 年，Kane 等人就报道过 SrS：Cu 的电致发光，但由于其亮度很低，未引起人们的注意。1997 年，美国 S. S. Sun 等人采用新的处理手段，将其亮度提高了约 30 倍。由于 SrS：Cu 的电致发光峰值在 430～460nm，蓝光的色纯度很好，因而引起了广泛的关注。韩国的 S. S. Lee 采用电子束蒸发的方法制备了 SrS：Cu TFELD，经 RTA 处理，获得了 1kHz 驱动下 728cd/m^2 的蓝光发射亮度。他还发现随着 Cu 浓度的增加，光谱蓝移，亮度减弱，且光谱中不同的峰对应着不同数目 Cu 离子的聚集体。

除了上述几种研究较多、应用广泛的材料外，具有薄膜电致发光性质的材料还很多。经过这些努力，目前已经获得了基本可满足实用化的蓝色 TFELD。下一步的研究将集中在提高稳定性、改进工艺和降低成本上。

7.7.4 薄膜电致发光器件

众所周知，好的电致发光材料是获得好的电致发光器件的必要条件，但器件的设计和制备技术，也需进行深入的研究。

① 绝缘层的优化　在 TFELD 中，发光层是核心。但绝缘层的好坏也对器件的整体性能有着重要的影响。Ryu 等人采用梯度折射率的多层 SiNO 作为绝缘层，通过优化其结构，使整个绝缘层的透射率最大，获得了比传统结构高的效率。Yoon 等人采用 MO-CVD 的方法制备 $BaTiO_3$ 绝缘层，通过优化制备条件，获得了高的介电常数和击穿场强。Prasad 等人则利用溅射的方法制备 TiO_2：Ce 作为绝缘层，获得的 ZnS：Mn TFELD 具有阈值电压低、亮度高等优点。

② 其他类型的器件结构　目前，TFELD 的结构大多采用双绝缘层结构。尽管这一结构取得了较好的效果，但是人们仍在探索其他的结构，以期获得更好的性能。

近几年来，厚膜结构的 TFELD 较为引人关注。这种结构采用较厚的陶瓷材料作为衬底来镀制发光层，解决了退火及耐高压等问题。W. Park 等人最近提出了一种多层的斯塔克结构[28]，这种结构相当于把若干个夹层结构的 TFELD 一层接一层地重叠放置。各层均引出透明电极，从而使器件的驱动较为灵活。提出这种结构，主要是考虑可以通过提高层数来按需要提高亮度。他们也用 MBE 法试制了这种结构的器件，取得了较好的效果。

最初实现全色显示的方案是将红、绿、蓝材料重叠放置。近年提出的通过白光滤色获得全色显示的方案体现出了很大的优越性。为获得好的白光器件，人们在双绝缘结构中，采用 SrS：Ce 与ZnS：Mn组成复合发光层，以实现白光发射。

③ 显示器的试制　近年来，在对物理、材料及器件进行研究的同时，各国研究小组也在积极开展 TFELD 整机的试制工作。这一方面可摸索工艺条件，为产业化奠定基础；另一方面也可发现问题，为下一步的材料、器件的研究提供方向。

1994 年，美国 Planar 公司推出了采用 ZnS：Tb 的绿色 TFELD，分辨率可达 1000 线/in，对比度超过 100：1，像素 128×128，这种产品可用于头盔显示。1995 年，他们则推出了第一个全色的、可实际生产的 TFELD。它分别采用 ZnS：Mn、ZnS：Tb、$SrGa_2S_4$：Ce 为红、绿、蓝发光材料，实现了高的对比度，像素 320×256。同年，日本 NEC 公司研制成功了亮度为 300cd/m^2 的单色 TFELD。1996 年，Planar 公司试制了主动寻址的单色 TFELD，分辨率可达 1000 线/in，像素可达 640×480 或 1024×768。日本的 Kano 小组试制了采用 ZnS：Mn、ZnS：Tb 和 SrS：Ce 的 8 色 TFELD。1998 年 Planar 公司又试制了采用 ZnS：Mn/SrS：Ce 复合发光层的全色 TFELD 以及 0.7in 1280×1024 主动寻址的 TFELD。日本 Sharp 公司推出了采用 $Zn_{1-x}Mg_xS$：Mn 和 ZnS：Mn 为发光层的 14.1 in 多色 TFELD。

这些试验为 TFELD 产业化奠定了坚实的基础，同时也说明了这项技术不但具有物理上的合理性，同时具有技术上的可实现性和经济上的可行性，具有广阔的发展前景。

7.8　硅中掺铒的发光特性及机理

在实现高效硅基发光的各种途径中，Si 中掺铒（Er）是比较有希望的一种。因为在 Er 离子 4f 电子的两个最低的自旋轨道能级$^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$(第一激发态到基态)的跃迁发出的光波长在 1.54μm 附近，并且由于外壳层对 4f 的有效屏蔽，4f 电子与基质的相互作用很弱，由 4f 壳层内跃迁后发射光的波长对具体的基质依赖很小，并且峰宽很窄[29]。由于波长 1.54μm 范围正好对应于石英光纤吸收最小的窗口，因此，自从 Ennen 等人[30]报道了掺 Er 硅的光致发光(PL)以来，Si 中掺 Er 的研究很受重视。文献［31］综述了到 1995 年为止 Si 中掺 Er 发光的研究状况。近 3 年来，Si-Er 发光研究又取得了一些进展。目前已经证明了在同一块片子上将 Si(Er)-LED 和硅数字电路集成的可能性[32]，并制造了在室温工作的高效和高调制频率的发光二极管(LED)[33]。

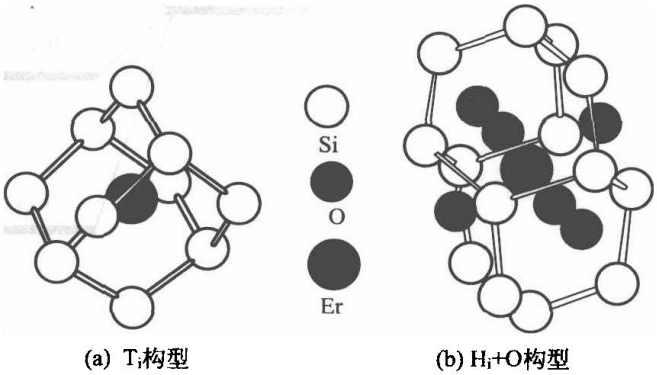
但是 Si(Er)-LED 要取得最终突破，还需要解决不少问题，除了在技术上还要增加 Si 中光学活性的 Er 浓度外，许多物理方面的问题必须澄清，如 Er 在 Si 中的原子构型、电子结构、光致发光和电致发光的机理等。

7.8.1　铒在 Si 中的原子构型

Er 在 Si 中有 3 种可能构型，它们分别是 Er 占据 Si 中四面体替代位置、四面体间隙位置和六角形间隙位置，分别标记为 T_s、T_i 和 H_i，理论计算表明，T_i 构型具有最低的能量，是 Er 在 Si 中稳定的结构。

单独的 Er 在 Si 中不是光学激活的，只有同时存在一些杂质原子(如氧)才能成为发光中心。当有氧时，Er 周围的原子构型会发生变化。在实验上，原子构型利用扩展 X 射线吸收精细结构、穆斯堡尔谱等来进行确定。当有杂质氧时，在 Si 中每个 Er 周围有 6 个氧，类似于 Er_2O_3 结构。理论计算也表明，处于六角形间隙位置的 Er，周围有 6 个处于 Si 间隙位置的氧作为最近邻的构型，即 H_i＋O的构型是最稳定的结构。

图 7-16 给出了 T_i 和 H_i＋O 这两种稳定构型的原子结构图。在 T_i 中，Er—Si 的最近距离是 0.248nm，在 H_i＋O 中，Er—O 的距离是 0.218nm，Er—Si 的距离是 0.26nm。



(a) T_i构型　　(b) H_i+O构型

图 7-16　Er 在 Si 中的稳定原子构型的示意图

7.8.2　铒在 Si 中的电子态

Er 在 Si 中的电子态包含两种意思：Er 在 Si 中引入的能级；掺入 Si 中以后，Er 本身的 4f 壳层能级的变化。

(1) Er 在 Si 中的深能级

各种金属元素掺入硅后，一般都会在 Si 禁带中引入深能级，有的还是多重能级，Si 中掺 Er 也不例外。目前，Er 在 Si 中的能级状态并没有弄得很清楚，其原因是，不同的掺 Er 方法可导致很不相同的结果，其中有些测到的能级并不是 Er 产生的，怎样去辨认哪些能级与发光有关也不是很容易的。

Benton 等人最早在离子注入 Er 的 Si 中测得 Er 引入的深能级是施主型。后来 Efeoglu 等人在分子束外延(MBE)生长的掺 Er 硅中，利用电导与温度的关系，测得 1 个深的受主能级，

但不能确定它是否是 Er 引起的。Libertino 等人用深能级瞬态谱(DLTS)测量离子注入 Er 的硅中的深能级，在没有共注入的氧时，与 Er 有关的有 4 个能级分别位于导带底以下 0.51eV、0.34eV、0.26eV 和 0.20eV 处。当共注入氧后，上述 4 个能级的浓度大大降低，而有一个新的能级位于导带底以下 0.15eV 处。这个能级被认为是 Er-O 配合物的能级，并且导致 Er 的 PL 光谱的温度猝灭，因为后者的激活能也是 0.15eV。Bagraev 等人在掺 Er 的直拉法生长 Si(含氧量较高)中，发现的能级是受主型的，位于导带以下 0.4eV 处，从这个能级到价带顶的跃迁能量正好是 0.81eV，与 Er 发射的 1.54μm 波长相对应。Palmeshofer 等人在离子注入 Er 和共注入 Er、O(S)的硅中，用霍尔效应测得只掺 Er 时，形成的能级在导带底以下8～14meV和60～100meV 处；在有 O 或 S 共注入时，能级向禁带深处移动。最近，Cavallini 等人在液相外延的 p 型直拉硅中，用 DLTS 观察到 1 个空穴陷阱和 2 个电子陷阱，分别位于E_V+0.32eV、E_C−0.39eV 和 E_C−0.20eV 处(E_V 和 E_C 分别为价带顶和导带底能量)，并认为它们都与 Er 中心有关，并对 PL 有贡献。

从上述情况来看，对 Er 在 Si 中的能级位置目前还没有一致的看法。

(2) Si 中 Er 的 4f 电子结构

Er 原子的价电子组态为 $4f^{12}6s^2$。对于 Si 中的 Er，理论计算表明，其+3 价态比+2 价态更稳定，即 1 个 4f 电子被提升到 5d 轨道上，形成 $4f^{11}6s^25d^1$ 组态。由 Hund 定则决定 $4f^{11}$ 的基态光谱项是^{4}I。自旋-轨道相互作用将^{4}I 项分裂成 4 个多重态(J=15/2、13/2、11/2、9/2)。从第一激发态$^4I_{13/2}$到基态$^4I_{15/2}$的能量间距为 0.81eV 左右，但是它们之间的电偶极跃迁是禁戒的(电四极矩和磁偶极矩跃迁概率更小)，当 Er 掺入基质时，周围晶体场的作用将自旋-轨道多重态分裂成一系列 Stark 能级，这时选择定则可能被破坏，发生辐射跃迁，产生一系列丰富的谱线，谱线的个数和强度同发光中心所处的晶体场密切相关。当晶体场具有 T_d 对称性时，基态$^4I_{15/2}$分裂成 2 个双重态 Γ_6、Γ_7 和 3 个四重态 Γ_8；第一激发态$^4I_{13/2}$分裂成 1 个 Γ_6、2 个 Γ_7 和 2 个 Γ_8。当晶体场不具有立方对称性时，基态$^4I_{15/2}$和第一激发态$^4I_{13/2}$的 Γ_8 分裂成 2 个 Kramer 双重态。上述过程见图 7-17。

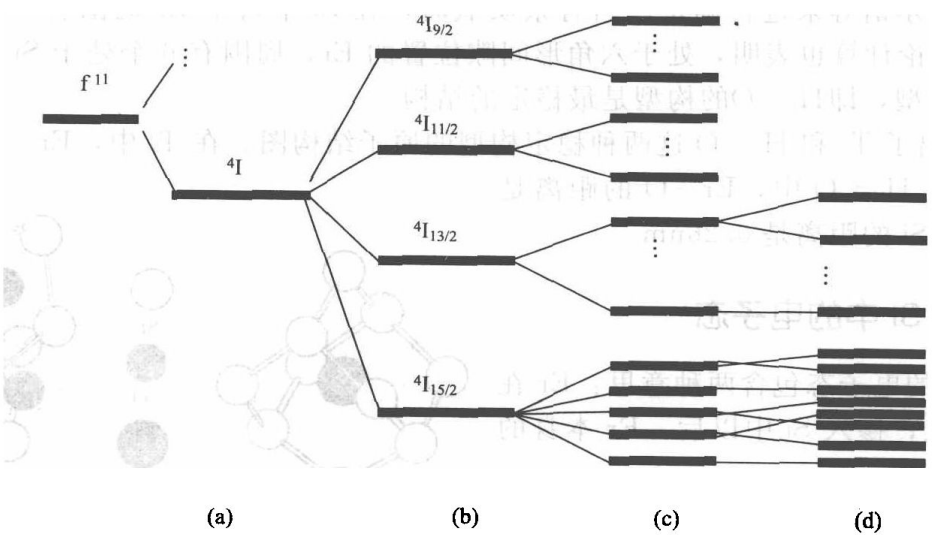


图 7-17 4f 能级的晶体场分裂

(a) 电子-电子相互作用，基态项为^{4}I；

(b) 自旋-轨道相互作用，产生 J=15/2、13/2、11/2、9/2 多重态；

(c) T_d 晶体场中的 Stark 能级，对$^4I_{15/2}$的分裂，从上到下分别为 Γ_8、Γ_7、Γ_8、Γ_8 和 Γ_6；

(d) 非立方对称性晶体场中的分裂

7.8.3　掺铒硅的发光机理

一般认为，掺 Er 硅的发光来源于 Er 离子的 4f 能级间的跃迁。在解释具体的发光机理时，必须说明 Er 离子在硅中的激发和退激发过程，并以此来解释实验现象。对机理的了解有助于从实验上来提高掺 Er 硅的发光效率，克服其温度猝灭和提高发光的调制频率。

(1) 发光的激发和退激发过程

先讨论激发过程。一般来说，Er 离子被激发可以有光子激发和电子激发两种可能性。光子激发是入射光子直接将 Er 的 4f 基态能级上的电子激发到较高的能级上去，但是，由于 Er^{3+} 的光吸收截面非常小，只有 $10^{-20}cm^2$，所以对有效的光致发光和电致发光来说，光子激发不是主要的。

电子激发又称载流子中介激发。它可以有两种方式，如图7-18(a)和(b)所示。图 7-18(a)是激子复合激发，在掺 Er 硅的 PL 和 p-n 结正向偏压作用下的 EL 都属于这一种机理。其过程为：由光照或由 p-n 结电注入在 Si 中产生电子空穴对，然后通过受陷于 1 个与 Er 相关的、位于禁带中的能级而成为束缚激子，激子复合后产生能量(图中过程 1)，此能量从半导体转移到 Er 的 4f 壳层(过程 2)，使 4f 电子从 $^4I_{15/2}$ 基态激发到第一激发态 $^4I_{13/2}$(过程 3)。另一种电子激发过程称为载流子碰撞激发，如图 7-18(b)所示。它发生在 p-n 结反向偏压下的 EL 中。p-n 结势垒区中的载流子受到强电场的作用而加速成为热载流子，处于导带内高能量状态上，当它的动能大于 0.81eV 时，就有可能通过与晶格碰撞而失去能量(过程 1)，这部分能量转移给 Er(过程 2)，激发其 4f 电子(过程 3)。

对于上述两种激发过程来说，电子空穴复合更有效，因为碰撞激发的截面为 $6\times10^{-17}cm^2$，而理想情况下(低温和低激发强度)e-h 复合的截面可达 $5\times10^{-15}cm^2$。

处于激发态的 Er 离子可以通过辐射复合和非辐射复合两种途径而退激发。由于 Er^{3+} 的第一激发态的辐射复合寿命相当长(约 1ms)，非辐射退激发过程严重地削弱了发光强度。为了得到有效的发光，必须尽可能地消除或减弱非辐射复合的途径。对 Er-Si 系统来说，存在两类非辐射退激发过程：① 能量背转移，如图7-18(c)所示。Er 退激发(过程 1)所产生的能量背转移给 Si(过程 2)，激发 Si 价带电子跃迁到一个与 Er 有关的能级(过程 3)；② Auger退激发，如图 7-18(d)所示。由过程 1 和 2 所产生的能量转移给 Si 中的导带电子，使其激发到高能态(过程 3)。在第一种退激发过程中，Er 退激发的能量为 0.81eV，与 Er 有关的能级位于导带底以下约 0.15eV 处，价带电子激发到该能级的能量处，与 0.81eV 尚差 0.15eV，这一能量需要靠声子来提供，因此能量背转移过程是热激活的，与温度关系较大；而第二种退激发过程由于是将能量转移给自由载流子，因此与样品中的载流子浓度相关。由于 Er 在 Si 中表现出较强的施主行为，Auger 退激发过程在高掺 Er 的材料中更为重要，另外在 PL 中，如果入射光很强，导致样品中载流子浓度增加很多，Auger 退激发过程也会占主导地位。

(2) 决定发光效率和调制频率的因素

掺 Er 硅发光的内量子效率由下式决定：

$$\eta=\sigma N_{Er}\frac{\tau}{\tau_r} \tag{7-9}$$

式中，σ 是 Er 的有效激发截面；N_{Er} 是 Er 离子的面密度；τ_r 是辐射复合的寿命；τ 是发光的衰减时间，它包含了辐射复合寿命 τ_r 和非辐射复合寿命 τ_n，即：

$$\frac{1}{\tau}=\frac{1}{\tau_r}+\frac{1}{\tau_n} \tag{7-10}$$

为了提高发光效率，除了增加 N_{Er} 外，还必须增大 τ_n，即控制非辐射退激发的途径。但另一方面，发光器件的工作频率 f 则与 τ 成反比。如果 $\tau_n\gg\tau_r$，则 $f\propto1/\tau_r$，而 τ_r 是在 1ms 量级。所以，如果有效地抑制了非辐射退激发，则发光效率可以提高，但器件的工作频率就很

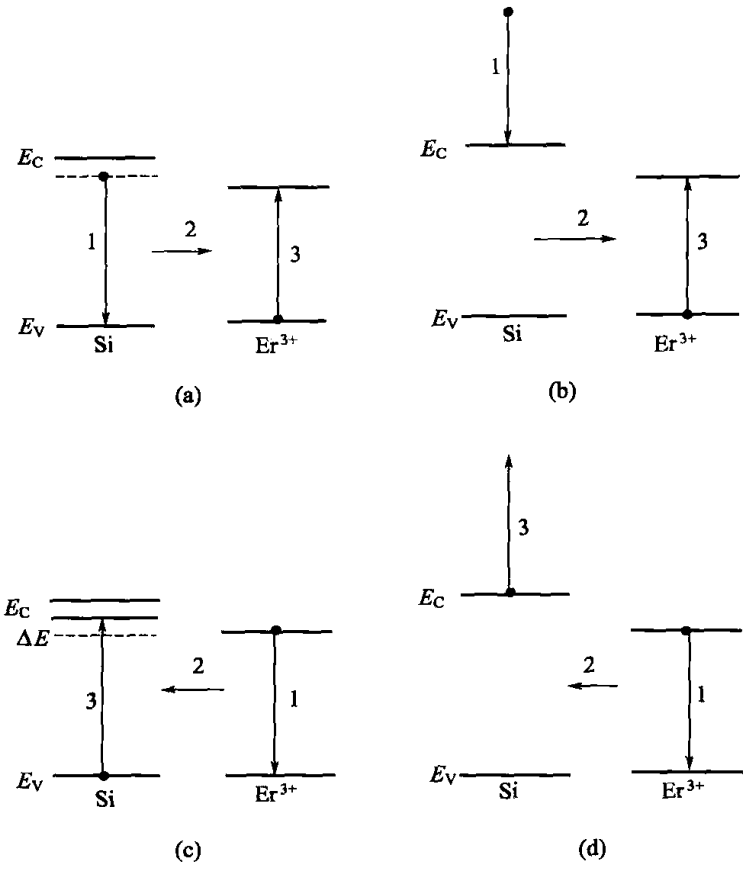


图 7-18 掺 Er 硅的激发机理

(a) 与 Er 有关能级上电子空穴对复合激发；

(b) 热载流子碰撞激发和退激发机理；(c) 能量背转移退激发；

(d) Auger 退激发（E_C 和 E_V 分别为 Si 的导带底和价带顶的能量）

低。反之，如果 $\tau_n \ll \tau_r$，即非辐射退激发很强，则器件的工作频率提高，但发光效率就会大大降低。这是掺 Er 硅中的一对矛盾，其根源在于辐射复合的寿命太长。

掺 Er 发光所存在的另一个问题是温度猝灭效应。虽然在低温和低的激发功率下，PL 的内量子效率可达到约 10%，但随着温度的升高，发光效率会急剧下降，这是因为背转移退激发过程随温度升高而占了主导作用。背转移是同 Si 禁带存在与 Er 有关的能级相联系的，为了减小能量背转移，最好减小这个能级的密度。但是 Er 的激发过程又同这个能级有关，减小这个能级的密度会降低 σ，因而降低发光效率，这又是一对矛盾。

上述这两个看起来不可避免的矛盾，在反偏工作的掺 Er 硅 p-n 结电致发光中得到了较好的解决。Coffa 等在其所用的二极管结构中，将掺 Er 层放在 p^+-n-n^+ 结构中的 n^+ 区。在反偏作用下，势垒区扩展使 Er^{3+} 都处于耗尽层中，Er^{3+} 的激发是靠耗尽层中强电场引起的碰撞激发，而在耗尽层中的 Er 能级对能量背转移贡献不大，耗尽层中的自由载流子浓度低，所以 Auger 退激发也不起主要作用，这些因素都使掺 Er 硅 p-n 结二极管在反偏工作下的温度猝灭大大减弱。低温时的发光效率比室温时升高仅 3～4 倍，而在正偏工作时约为 30 倍。另一方面，器件的调制频率可以做得比较高，因为当器件从反偏(发光)状态恢复到零偏(关闭)状态时，耗尽层收缩，掺 Er 层回到 n^+ 区中，这时很高的电子浓度使 Auger 退激发成为主要过程，τ_n 大大减小，因而调制频率提高。

7.8.4 掺铒硅发光管与 Si 集成电路的集成

最近，掺铒硅发光管的研究又取得了重要的突破，Michel 等人[32,33]利用 CMOS 工艺在同

一硅芯片上研制成功一个与掺铒硅发光管相串联的 MOSFET 驱动器的电路，如图 7-19 所示。这说明，掺铒硅发光管是可以与 Si 超大规模集成电路(VLSI)集成在一起的。

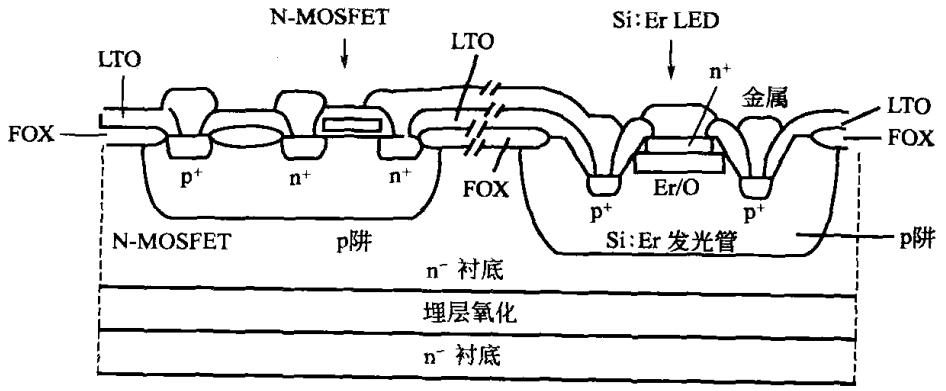


图 7-19　利用 CMOS 工艺制造的 LED-MOSFET 集成电路设计的横截面图

Kimerling 等人[34]采用标准的集成电路工艺，在 SOI 上将侧面光发射的掺铒硅发光管与硅波导集成在一起，如图 7-20 所示。这意味着在硅芯片上实现光互连的愿望也是可以实现的。

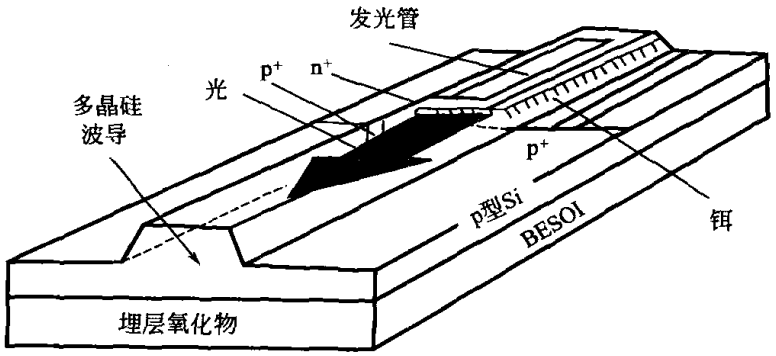


图 7-20　侧面发射的掺铒硅发光管与多模波导的集成

7.9　ZnO 量子点——半导体激光器新材料

7.9.1　ZnSe 基激光器存在的问题[35]

近年来，蓝绿激光器成为半导体激光器研究中的一个热点。早在 1991 年，美国 3M 公司首先实现了第ⅡA～ⅥA 族 ZnSe 基量子阱激光器的 77K 脉冲工作，在国际上引起轰动。以后美国的 Brown、Purdue 大学联合研究组、荷兰 Philips 公司和日本 Sony 公司等先后实现了激光器的室温连续工作，到 1996 年时，Sony 公司以 ZnSe/ZnCdSe 为量子阱，ZnMgSSe 为限制层的第ⅡA～ⅥA 族蓝绿激光器室温连续工作寿命达到 100h，但是 ZnSe 基激光器的发展并不像人们原先预期的那样迅速。激光器的工作寿命从 1h 提高到 100h，整整花费了近 5 年时间，而要进一步提高，难度很大。其主要原因在于 ZnSe 是一种离子性强、共价性弱的晶体，它很“软”，极易产生损伤。在受激发射运行时，容易因温度升高而造成缺陷的大量增殖。ZnSe 材料的这种固有缺点使人们对它作为蓝绿激光器的前景产生了很大的疑虑，特别是 1996 年以后，随着 GaN 蓝色发光二极管和激光二极管的出现，ZnSe 材料系列的前景变得更加黯淡。自从 GaN 激光器实现了室温连续工作后，对 ZnSe 体系在蓝绿激光器方面持消极的观点已占了上风。

第ⅡA～ⅥA 族半导体在蓝绿激光器方面的研究是否已经陷入绝境呢？除了一些研究组还在继续改进 ZnSe 的外延材料质量(如采用 ZnSe 单晶作为衬底，减小 ZnSe/GaAs 界面的失配位错)、提高 p 型掺杂浓度、改进电极的欧姆接触外，目前还有两条新的尝试途径。第一种是用

铍化物 ZnMgBeSe，但由于 Be 有剧毒，使不少人望而生畏，不敢尝试；第二种途径是采用 ZnO 材料。

ZnO 具有宽的带隙、很高的化学稳定性和热稳定性，在大气中不易被氧化，与第ⅢA～ⅤA 族氮化物和第ⅡA～ⅥA 族的硒化物相比，其材料的稳定性是其他材料所无法比拟的。高达 60meV 的束缚激子能再加上量子限制效应，使得此种材料制成的紫外二极管或紫外激光器的潜在应用价值很大。在室温下观察到用光泵激发的受激发射，使人们对 ZnO 的研究兴趣更浓厚。ZnO 已成为继第ⅢA～ⅤA 族氮化物和第ⅡA～ⅥA族硒化物之后又一新的宽禁带半导体激光器材料，并已经显示出其独特的优越性。

7.9.2 ZnO 材料的基本特性

宽禁带 ZnO 半导体为直接带隙，室温带隙为 3.37eV，且束缚激子能高达 60meV，是一种具有很大潜在应用价值的紫外半导体光电器件材料。许多年以前，在低温条件下已经观察到了 ZnO 体材料中由电子束激发的受激发射，但是由于受激发的强度随着温度的升高而很快猝灭，因而 ZnO 作为光电子材料长期以来一直受到人们的冷落。近年来随着 GaN 体系火热起来，ZnO 材料又被用来作为 GaN 外延层与 SiC 衬底间的缓冲层。这是因为它具有下面几个基本性质。

① ZnO 与 GaN 具有相同的纤锌矿型晶格结构，其 a 轴晶格常数为 0.325nm，与 GaN 的晶格失配小于 2%，其 c 轴晶格常数为 0.527nm。

② ZnO 的 n 型掺杂浓度可达 $10^{19}cm^{-3}$，电子迁移率为$260cm^2/(V\cdot s)$，具有良好的电学特性。

③ 根据电子亲和势与能带偏移的共同阴离子规则，ZnO 的导带底比 GaN 和 SiC 的导带底分别低 0.7eV 和 0.4eV，所以用它作为 GaN 与 SiC 之间的缓冲层，不会造成阻挡电子运动的势垒。而在通常的 GaN/AlN/SiC 结构中，缓冲层 AlN 与 GaN 和 SiC 的导带偏移分别为 2.1eV 和 2.4eV，缓冲层 AlN 成为一个很高的电子势垒。

④ ZnO 相对于氮化物半导体来说，材料比较软，切变模量较小，用其作为缓冲层时，可以使晶格失配引起的位错不向 GaN 有源层延伸。

⑤ 高密度、定向生长的 ZnO 薄膜是一种具有良好压电性质的材料。利用射频磁控溅射法在 200℃的 Si 基片上沉积的 c 轴定向的 ZnO 薄膜具有很好的压电性，在 0.9GHz 附近的高频区表现出很好的电声转换效应及低嵌入损耗(4.9dB)等特征，是制备高频纤维声光器件如声光调制器等压电转换器的材料。

⑥ ZnO 是一种气体敏感材料，经某些元素掺杂之后对有害性气体、可燃气体、有机蒸气等具有很好的敏感性，可制成各种气敏传感器。未掺杂的 ZnO 对还原性、氧化性气体具有敏感性；掺 Pd、Pt 的 ZnO 对可燃性气体具有敏感性；掺 Bi_2O_3、Cr_2O_3、Y_2O_3 等的 ZnO 薄膜对 H_2 具有敏感性；掺 La_2O_3、Pd 或 V_2O_5 的 ZnO 对酒精、丙酮等气体表现出良好的敏感性，用其制备的传感器可用于健康检测、监测人的血液酒精浓度以及监测大气中的酒精浓度等。

⑦ ZnO 薄膜的压敏性质主要表现在非线性伏安特征上。ZnO 压敏材料受外加电压作用时，存在一个阈值电压，即压敏电压(U_{1mA})。当外加电压高于该值时即进入击穿区，此时电压的微小变化即会引起电流的迅速增大，变化幅度由非线性系数(α)来表征。这一特征使 ZnO 压敏材料在各种电路的过流保护方面已得到了广泛的应用。

7.9.3 ZnO 的外延生长

由于 ZnO 体材料中的缺陷较多，只能实现低温条件下的受激发射，因此 ZnO 体材料用在器件上是不适宜的。为了提高晶体质量和束缚激子能，就必须应用外延薄膜或低维量子结构。

到目前为止，成功地生长出的高质量的 ZnO 都是采用 MBE 技术。生长 ZnO 的衬底都是(0001)的 Al_2O_3。虽然 ZnO 与 Al_2O_3 的晶格失配度达 16%，但应变释放可导致三维生长出 ZnO 量子点。MBE 生长 ZnO 过程中一个最大的难题是氧气进入生长室。以下简要介绍一下两种生长 ZnO 的 MBE 技术。

① 加微波的 MBE 技术　由于氧气分子的结合能高达 5.16eV，传统的 MBE、CVD 等生长材料的方法都很难使氧气分子分解为氧原子，并且受系统条件的限制，很难提高氧气的流量，因此制备出的 ZnO 体材料的质量不是很高。要想制备出高质量的 ZnO 材料，一种最简单的方法是在氧气与 Zn 反应之前使氧分子分解为氧原子，并且这样还可以减小氧气的流量。日本一个小组巧妙地用微波的方法使氧分子离化为等离子体后再通入生长室，微波源的功率为 120W，气体的流量由一漏阀控制。衬底选用(0001)蓝宝石，生长温度保持为 500～550℃。

②L-MBE 生长技术　另外一种生长技术是用大功率的激光烧蚀纯度为 99.999%的 ZnO 靶，使 ZnO 溅射到温度为 500℃的(0001)蓝宝石衬底上。在生长的过程中，由于激光的功率很大，靶的局部温度很高，ZnO 的分解是难免的。为了保证晶体的质量，生长室内要求富氧的气氛。一般可采用通入束压为 1.33×10^{-4}Pa 氧气的办法。

在外延 ZnO 的起始阶段，生长模式为二维层状生长。随着 ZnO 厚度的增加，外延层中的应变能积累到一定程度后会通过位错的方式释放出来，这样就形成了三维生长核。外延 ZnO 的 $[21\bar{1}0]$、$[11\bar{2}0]$ 晶向分别平行于 Al_2O_3 的 $[1\bar{1}00]$、$[1\bar{2}10]$ 晶向。ZnO 的厚度为 55nm 时，从原子力显微镜的图像上可看到由三维生长而形成的、有规律排列的岛状微晶，直径约为 50nm，涨落为 10%。与体材料相比，以上两种方法降低了杂质和缺陷的浓度，使受激发射在室温条件也能出现。

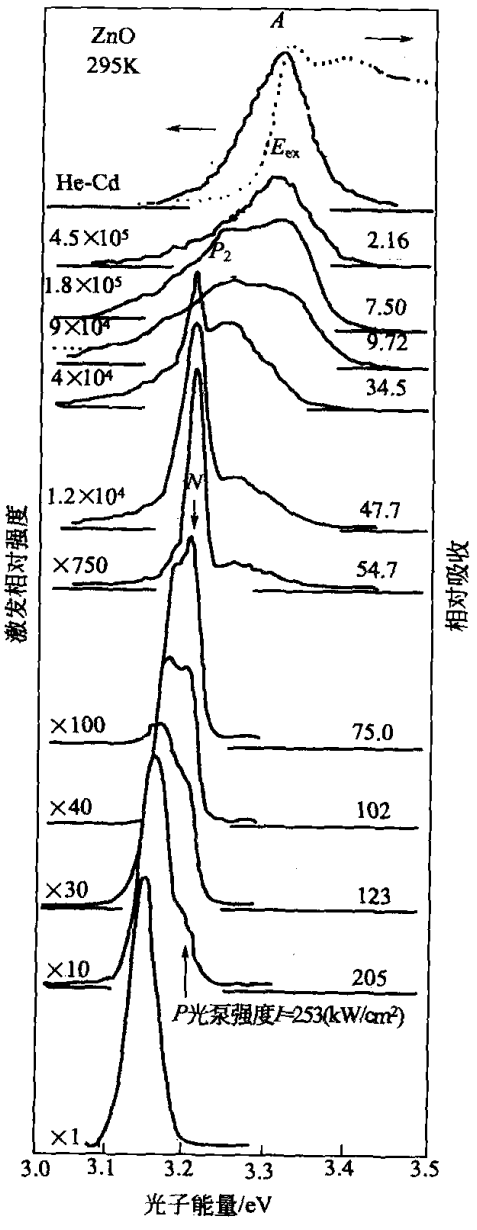


图 7-21　不同激发强度下的受激发射峰

7.9.4　ZnO 量子点的光学特性[36]

虽然 ZnO 的带隙为 3.37eV，且在低温下实现了受激发射，但在室温下从未观察到受激发射，因此不被人们关注。成功地生长出 ZnO 量子点后，人们观察到了在室温下激子束缚能为 60meV 的光泵受激发射。如此之高的激子束缚能将大大降低低温下的激射阈值。下面将简要介绍 ZnO 量子点的光泵受激发射。

激发光源的 cwHe-Cd(355nm,15ps)激光器在不同的激发强度下，可以观察到不同的复合过程，如图 7-21 所示。

图 7-21 中自由激子峰 A 对应低强度激发时，自由激子受激发射峰为 E_{ex}。在激发强度较高的情况下，自由激子峰逐渐被一新的、低于 E_{ex} 约为 70meV 的 P_2 峰所代替，此峰是两激子碰撞过程中的自发辐射峰，其强度随光泵强度的增加而线性增加。在两激子碰撞过程中，其中一个激子从另外一激子处吸收能量而跃迁到高能量态 P_n，激子从不稳定的高能量态跃回基态时释放出一个光子。

$$P_n = E_{ex} - E_b^{ex}\left(1-\frac{1}{n^2}\right)-\frac{3}{2}kT \quad (n=2,3,4,\cdots,\infty) \tag{7-11}$$

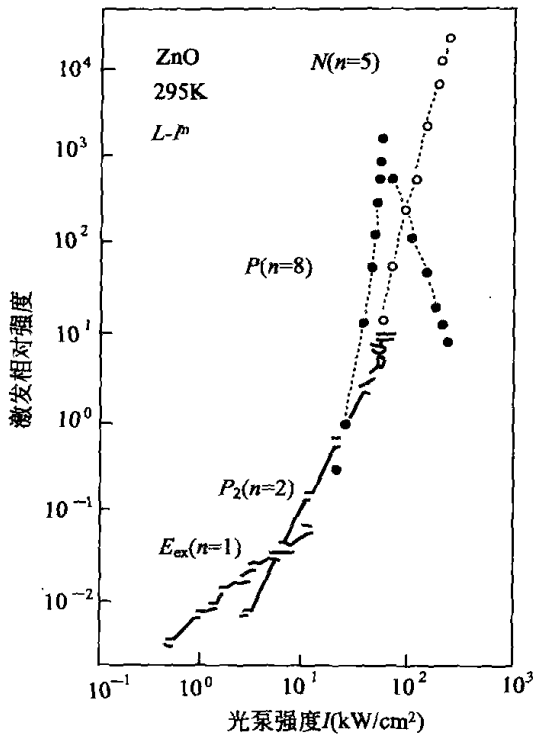


图 7-22 受激发射峰的强度随光泵强度的变化

其中 $E_b^{ex}\approx 60meV$，是 ZnO 的激子束缚能；k 为玻尔兹曼常数；T 为温度。当光泵强度达到阈值 $I_{th}^{ex}\approx 24kW/cm^2$ 时，新的受激发射峰 P 逐渐代替 P_2 峰；进一步增加光泵强度至阈值 $I_{th}^{EHP}=50kW/cm^2$ 时，新的受激发射峰 N 会出现。受激发射强度 L 与光泵强度 I 的关系见图 7-22，当激发强度超过阈值 I_{th}^{EHP} 后，峰 P 的强度随激发强度的升高而降低，这是因为激发光源太强，以致产生高浓度的等离子体。

参 考 文 献

[1] Canham L T. Appl. Plys. Lett., 1990, 57: 1046.
[2] Efros L A and Efros L A. Soviet Phys. Semicond, 1982, 16: 772.
[3] Engvall J, Olajos J, Grimmeiss H G, et al. Phys Rev., 1995, B51: 2001-2004.
[4] Lockwood D J, Lu Z H, Bairbeau J M. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 539-541.
[5] 林峰，盛篪，龚大卫等. 半导体学报，1998，19：561-564.
[6] Maeda Y, Tsukamot N, Yazawa Y. Appl. Phys. Lett., 1991, 59: 3168.
[7] Maeda Y. Phys. Rev., 1995, B51: 1658.
[8] Kanemitsu Y, Ogawa T, Shiraishi K. Phys. Rev., 1993, B48: 4883.
[9] Hayashi S, Kataoka M and Yamamoto K. Jpn. J. Appl. Phys., 1993, 32: 1274.
[10] Campboll T H and Fauchet P M. Solid State Commun, 1986, 58: 739.
[11] 张仿清，郭永平，宋志忠等. 无机材料学报，1993，8：99.
[12] Pavesi L, et al. Nature, 2000, 408: 440.
[13] 鲍希茂. 物理学进展，1993，13 (1～2)：280.
[14] Cullis A G and Canham L T. Nature, 1991, 353: 335.
[15] Beale M I J, Benjamin J D, M J Uren. J. Cryst. Growth, 1985, 73: 622.
[16] Witten T A and Sander L M. Phys. Rev. Lett., 1981, 47: 1400.
[17] Strite S, Morkoc H. J. Vac. Sci. Technol., 1992, B10 (4): 1237.
[18] Morkoc H, et al. J. Appl. Phys., 1994, 76 (3): 1363.
[19] Nakahara K, et al. IEEE Photonics Technol. Lett., 1998, 10: 487.
[20] Nakamura S, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1997, 36: L1568.
[21] 孙殿照. 物理，2001，30 (7)：413.
[22] Pakove J, et al. International Electron Device Meeting Technical Digest. ed IEEE, 1994, 389.
[23] 万寿科，王占国等. 功能材料（增刊），2001，170.
[24] 衣立新，徐叙容等. 功能材料，2001，32：337.
[25] Bringuier E. Phys. Rev. Lett., 1998, 57: 2280.
[26] Ridley B K, El-Ela F A. Solid State Electronics, 1989, 32: 1393.

[27] Liu G, Xiao T, Lobban K, et al. 9th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, extended abstract, 179. USA, 1998.
[28] Park W, Jones J C, Wangner B K, et al. Appl. Phys. Lett., 1999, 74: 892.
[29] 万钧，王迅. 物理，1999，28 (3)：157.
[30] Ennen H, Schneider J, Pomrenke G, et al. Appl. Phys. Lett., 1983, 43: 943.
[31] 盛篪，王迅. 物理，1995，24：402.
[32] Michel J, Zheng B, Palm J, et al. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1996, 422: 317.
[33] Coffa S, Franzo G, Priolo F. Appl. Phys. Lett., 1996, 69: 2077.
[34] Kimerling L C, Kolenbrander K D, Michel J, et al. Solid State Phys., 1997, 50: 333-336.
[35] 柯炼，缪熙月，王迅等. 物理，1999，28：30.
[36] Yu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. Eds M Scheffler, R Zimmermann. 23th Intern Conf on the Physics of Semiconductor, World Scientific. 1996, 1453.

第8章

介质薄膜材料

8.1 概述[1]

介电功能材料是以电极化为基本电学特征的功能材料。所谓电极化就是指在电场（包括光频电场）作用下，正、负电荷中心相对移动从而出现电矩的现象。电极化随材料的组分和结构、电场的频率和强度以及温度、压强等外界条件的改变而发生变化，所以介电功能材料表现出多种多样的、有实用意义的性质，成为电子和光电子技术中的重要材料。

介电功能材料的分布很广：按化学分类有无机材料、有机材料以及无机与有机的复合材料；按形态分类有三维(块体)材料、二维(薄膜)材料和一维(纤维)材料；按结晶状态分类有单晶、多晶和非晶材料。从实用的观点来看，按物理效应分类是一种较好的方法。表 8-1 列出了各类介电功能材料最主要的应用领域。需要指出的是，多种物理效应往往同时存在于同一种材料中。

表 8-1 介电功能材料按物理效应的分类及其主要应用[1]

材料类型	最主要的应用领域	材料类型	最主要的应用领域
绝缘材料	电路集成与组装	铁电材料	光电信息存储与显示
电容材料	电信号的调谐、耦合与储能	电光材料	电光调制
压电材料	机电换能、频率选择与控制	光折变材料	全息存储和集成光学
电致伸缩材料	机电传感及自动控制	非线性光学材料	激光变频和光信号处理
热释电材料	热释电探测与成像	声光材料	声光调制

本章所述介质薄膜材料系指介电功能薄膜材料。和介电功能材料一样，介质薄膜按物理效应也可分成很多类，如电介质薄膜、铁电薄膜、压电薄膜和热释电薄膜等。本章主要介绍电介质薄膜、铁电薄膜以及压电薄膜的制备、性质和应用。

8.2 电介质薄膜及应用

这里所说的电介质薄膜是指集成电路和薄膜元器件制造中所用的介电薄膜和绝缘体薄膜。通常人们将电阻率大于 $10^{10}\,\Omega\cdot\mathrm{cm}$ 的材料称为“绝缘体”，并且简单地认为电介质就是绝缘体，其实这是不确切的。严格地说，绝缘体是指能够承受较强电场的电介质材料，而电介质除了绝缘特性外，主要是指在较弱电场下具有极化能力并能在其中长期存在（电场下）的一种物质。与金属不同，电介质材料内部没有电子的共有化，从而不存在自由电子，只存在束缚电

荷，通过极化过程来传递和记录电子信息，与此同时伴随着各种特征的能量损耗过程。因此，电介质能够以感应而并非传导的方式来传递电磁场信息。

电介质薄膜按照主要用途来分类，可分为介电性应用类和绝缘性应用类。前者主要用于各种微型薄膜电容器和各种敏感电容元件，这类元件常用的薄膜有 SiO、SiO_2、Al_2O_3、Ta_2O_5；有时也用 AlN、Y_2O_3、$BaTiO_3$、$PbTiO_3$ 及锆钛酸铅（PZT）薄膜等；后者主要用于各种集成电路和各种金属-氧化物-半导体器件。在这类用途中，一是作为导电带交叉区的绝缘层；二是作为器件极间的绝缘层，常用的有 SiO、SiO_2、Si_3N_4 等。从组成上看介质薄膜主要是各种金属氧化物、氮化物及多元金属化合物薄膜。

本节主要介绍用于混合集成电路、半导体集成电路及薄膜元器件中的介质薄膜的制作、性质及应用。

8.2.1　氧化物电介质薄膜的制备及应用

8.2.1.1　氧化物电介质薄膜的制备[2,3]

氧化物电介质薄膜在集成电路和其他薄膜器件中有着广泛的应用，例如 SiO_2 薄膜的生长对超大规模集成电路平面工艺的发展有过重要的贡献。SiO_2 薄膜是 MOS（M 为金属，O 为氧化物，S 为半导体）器件的组成部分，它在超大规模集成电路多层（已达 6 层以上）布线中是隔离器件的绝缘层，并且能阻挡杂质向硅单晶的扩散。

除了用电子束蒸发、溅射、反应溅射等方法生长 SiO_2 薄膜之外，经常用硅单晶表层氧化的方法生长这种薄膜，这种方法是一种反应扩散过程。在硅单晶表面形成连续氧化层后，氧化剂通过氧化层扩散到氧化层/硅界面，和硅反应生成新的氧化层，使 SiO_2 薄膜厚度不断增大。薄膜厚度先按线性规律随时间 t 增大，此时为反应控制过程。激活能为 2.0eV，厚度增大到一定值后再按 $t^{1/2}$ 规律增长，此时为扩散控制过程，激活能为 1.23eV（干氧）或 0.71eV（湿氧）。生长成的 SiO_2 薄膜为非晶态，其中的硅和氧形成混乱网络结构。SiO_2 薄膜的密度为 2.2g/cm^3，相对介电常数为 3.9，熔点约 1700℃，热膨胀系数为 5×10^{-7}℃$^{-1}$，很小。

SiO_2 薄膜的氧化生长是平面工艺的基础，氧化法主要有三种：阳极氧化（室温）、等离子体阳极氧化（200～800℃）和热氧化（700～1250℃）。

硅的阳极氧化一般用于杂质分布的测定和结深的精确测定，亦可用于在绝缘膜上制作硅单晶（简称 SOI）的衬底。等离子体氧化具有低温等突出优点。

硅的热氧化有干法和温法之分。前者利用干燥的氧气，后者利用水汽或带有水汽的氧气。1050℃下 O_2、H_2O、H_2 在 SiO_2 中的扩散系数分别为 $D(O_2)=2.82\times10^{-14}$ cm^2/s、$D(H_2O)=9.5\times10^{-10}$ cm^2/s 和 $D(H_2)=2.2\times10^{-8}$ cm^2/s。H_2O 在 SiO_2 薄膜中的溶解度还比 O_2 大几百倍，从而使前者的浓度梯度大得多。由此可见，湿法氧化比干法氧化要快得多，相应的湿法氧化温度可以低一些。高压氧化（干法氧化可达几兆帕、湿法氧化可达几十兆帕）使氧化剂在 SiO_2 薄膜中的溶解度进一步加大，可以增加氧化速度或降低氧化温度。高压水汽氧化得到的 SiO_2 层的密度可以提高到 2.32g/cm^3。硅单晶的取向对氧化速度有影响，<111>Si 的氧化速度大于<100>Si 的氧化速度，多晶硅的氧化速度居于两者之间。

Si_3N_4 薄膜和 SiO_2 薄膜类似，它也可以在集成电路中起钝化的作用。它还是 MNOS 型（N 为氮化物）非易失存储器的组成部分。Si_3N_4 薄膜的最成熟的制备方法是 CVD 方法，例如用硅烷和氨热分解形成 Si_3N_4 薄膜。Si_3N_4 薄膜属于六角晶系，密度为 3.44g/cm^3，相对介电常数为 7.5（比 SiO_2 薄膜大约 1 倍），熔点约为 1900℃，热膨胀系数为 2.8×10^{-6}℃$^{-1}$，较大。

其他用作电容器材料的氧化物介质薄膜有 SiO、Ta_2O_5、Al_2O_3 薄膜等。SiO 的蒸气压很高（1150℃时达 133Pa），可以用通常的热蒸发方法制备。Ta_2O_5 和 Al_2O_3 薄膜主要用溅射、

反应溅射等方法制备，也经常用低成本的阳极氧化方法制备。阳极氧化方法制备氧化物薄膜时，将金属薄膜放入电解液中作为阳极，在恒定电流下生长氧化物薄膜。

8.2.1.2 氧化物电介质薄膜的应用[3]

(1) 用作电容器介质

在薄膜混合集成电路中，用作薄膜电容器介质的主要有 SiO、SiO_2、Ta_2O_5 以及 Ta_2O_5-SiO(SiO_2)复合薄膜等。这些薄膜用作薄膜电容器介质对其电性能和稳定性均有较严格的要求。

在实际应用中，如果已知介质薄膜的比容 C_S，则所设计电容器的容量可由下式得到：

$$C=C_S\times S \tag{8-1}$$

式中，C_S 是介质材料的单位面积电容，pF/mm^2；C 是设计电容器的电容，pF；S 是电容器的有效面积，mm^2。常用薄膜电容器介质的相对介电常数和单位面积电容如表 8-2 所示。

表 8-2 常用介质薄膜的性质

种类 / 性能	SiO	SiO_2	Y_2O_3	Ta_2O_5	Ta_2O_5-SiO(SiO_2)
相对介电常数	3.6～5	4	15	25	
单位面积电容 C_S/CpF/mm^2)	50～100	40～80	200	500～1000	100

按照应用场合，可将介质薄膜分为低损耗低介电常数薄膜和高介电常数薄膜。在生产上采用的前一类薄膜主要是 SiO 和 SiO_2，高介电常数薄膜是钽基介质薄膜。

一般情况下，若薄膜电容器的电容在 10～1000pF 范围，多选用 SiO 薄膜和 Ta_2O_5-SiO 复合介质薄膜；在 10～500pF 范围多选用 SiO_2 介质；在 500～5000pF 范围多选用 Ta_2O_5 介质。

(2) 用作隔离和掩膜层

在半导体集成电路中，利用杂质在氧化物（主要是 SiO_2 介质）中的扩散系数远小于在 Si 中的扩散系数这一特性，SiO_2 等氧化物常用作对 B、P、As、Sb 等杂质进行选择性扩散的掩膜层。此外，在进行离子注入掺杂时，SiO_2 等介质薄膜还被用作注入离子的阻挡层。

在使用介质掩膜进行选择性扩散时，必须注意的是，扩散不仅在垂直于 Si 片表面方向，在与 Si 片表面平行的方向仍然有扩散发生。在这两个方向杂质的分布存在一定差异。

为了保证杂质只在所要求的区域进行扩散，不需要掺杂的区域必须用一定厚度的 SiO_2 层加以掩蔽。掩蔽所需的氧化层厚度与掺杂种类、预淀积杂质的时间及温度有关。

对 GaAs、InP 等化合物半导体，进行选择性的杂质扩散所用介质的掩膜材料有 CVD·SiO_2 膜、Si_3N_4 膜、等离子体 SiN 膜及 Al_2O_3 薄膜等，所用的介质掩膜随扩散源、扩散温度和扩散时间而有所变化。例如 CVD·SiO_2 薄膜，在 700℃以上高温时，即使厚度达到 100nm，也会失去对 Zn 的掩蔽性。一般说来，Si_3N_4 膜和 Al_2O_3 膜与 SiO_2 相比较，在掩膜层的横向(即平行于表面方向)，杂质的异常扩散不容易发生，而且通过掩膜绝缘层的杂质量也很少，所以很适合用作选择性掩膜材料。此外，化合物半导体表面是否存在天然氧化膜，对于在掩膜体内杂质的横向扩散也有较大影响。

对于注入离子的掩膜来说，由于离子注入是低温工艺，所以对掩膜材料的温度性能要求不高，只需要在室温下性能稳定就可以。为了实现真正的掩蔽，掩膜层的厚度是关键，一个好的掩膜厚度应该把穿过的离子数降低到原注入离子数的 10^{-6} 以下。显然，掩膜厚度的选取与掩膜材料、注入离子种类和能量、剂量及衬底掺杂浓度等因素有关。必须指出，金属膜也可用作掩膜。

为了某些用途（例如隔离），往往希望硅片表面的某些区域被选择性地氧化，而其余区域不被氧化，这就是硅的局部氧化技术（又称 LOCOS 技术）。这时，一般多选用具有较强抗氧化能力的氮化硅作为选择性氧化的掩蔽膜。这是一种应用广泛的隔离技术。

(3) 表面钝化膜

薄膜电子元器件的性能及其稳定性与所用半导体材料的表面性质关系极大，而半导体或其

他薄膜材料的表面性质又与加工过程及器件工作环境密切相关。为了避免加工过程及工作环境对器件性能（含稳定性、可靠性）的影响，需要在器件表面淀积一层介质钝化膜。

常用的钝化膜主要有：在含氯气氛中生长的 SiO_2 膜、磷硅玻璃（PSG）膜、氮化硅膜（Si_3N_4），聚酰亚胺、半绝缘多晶硅（SIPOS）以及氮化铝膜和三氧化二铝膜（Al_2O_3）等。

在含氯气氛中生长的 SiO_2 膜，对钠离子钝化作用好，还能吸除重金属离子，提高少子寿命 2～3 个数量级，减少界面电荷。Al_2O_3 薄膜密度大，因此对钠离子的阻挡能力强；相对介电常数是 SiO_2 的 2 倍；Al_2O_3 中既有空穴陷阱，又存在电子陷阱，因此它有较强的抗辐射能力，但是 Al_2O_3 没有 PSG 对 Na^+ 的吸收作用。另外，它有较多的载流子陷阱，有可能造成表面性质的不稳定。由于这些原因，决定了 Al_2O_3 膜不宜单独地使用。

另外，作为钝化层，还常使用双层结构（如 SiO_2-PSG，SiO_2-Si_3N_4，SiO_2-Al_2O_3 和 SiO_2-SIPOS 等）和多层钝化结构。双层结构多是在金属化以前形成的，这是为了进一步提高器件的可靠性，在金属化以后又加的一层钝化层。此时的淀积或热处理温度均不能高于金属化的温度，因此必须采用低温技术，如用 PE-CVD 氮化硅、溅射氮化硅或聚酰亚胺等。

（4）多层布线绝缘膜[3,4]

多层布线技术最初仅用于双极型器件电路，近年来 MOS 型电路也开始布线多层化。多层布线技术目前已成为薄膜混合集成电路、VLSI、VHSI 和 MCM 的最重要技术之一。实现多层布线的关键是要求每两层导线之间有一层性能优良的绝缘层，而两层导线之间通过在绝缘层上开的互连孔连接。因此，若想获得满意的多层布线，必须解决以下几个关键问题。

首先是连通问题，所谓连通是指两层导线之间的互连，这种连通的最关键问题是实现低阻互连和高密度布线。其次是交叉问题，要求两层布线在相互交叉重叠时不能漏电，这不仅要求所用中间绝缘膜的质量高，而且也要求第一层布线的平整性好。最后是台阶覆盖问题，由于第二层布线是在第一层布线上穿过的，因此实际上要爬过一个由第一层布线和绝缘层所形成的台阶。在用 SiO_2 或 Si_3N_4 作为绝缘膜时，这个问题尤其需要注意。

为防止上述问题发生，除第一次布线的截面应做成上小下大的梯形外，还应采用平面化较好的绝缘材料（如聚酰亚胺、阳极氧化铝）。

应用多层布线工艺的典型结构有：Al-SiO_2-Al；Al-Al_2O_3-Al；Al-聚酰亚胺-Al；PtSi/TiW/(Al+Cu)-SiO_2-Al 及 $MoSi_2$-SiO_2-Al 等。

8.2.2　低介电常数含氟氧化硅薄膜[5]

随着超大规模集成电路的尺寸逐渐缩小，金属互连的电阻-电容（RC）延迟以近似二次方增加，导致信号传输延迟和串扰，直接影响器件的性能。为了降低信号传输延迟和串扰以及由于介电损失而导致功耗的增加，采用低介电常数材料是必要的。传统的二氧化硅薄膜的相对介电常数在 4.0 左右，远不能满足亚微米器件所需要的介电常数值。随着器件复杂性的增加，对介电常数的要求也愈苛刻（见表 8-3）。

表 8-3　金属间介质层介电常数的未来发展趋势[6]

项目 \ 年份	1995	1998	2001	2004
金属层数	2～3	3～5	5～6	6～8
特征尺寸/μm	0.35	0.25	0.18	0.10
频率/MHz	100～200	300	500	1000
电容率/(fF/μm)	0.17	0.19	0.21	0.24
相对介电常数	3.8	3.0	2.0～2.4	<2.0

目前有可能在集成电路中应用的低介电常数介质主要有含氟氧化硅（SiOF）、含氟碳膜、聚酰亚胺、多孔二氧化硅等。其中含氟氧化硅能与已有的 SiO_2 工艺很好地兼容，在热稳定性、

对无机物的黏结性等方面明显优于有机介质，是 SiO_2 理想的替代物。近几年国际上对 SiOF 进行了大量的研究，这里主要介绍 SiOF 薄膜的淀积方法和特性。

（1）含氟氧化硅（SiOF）薄膜的淀积

根据淀积机理不同，SiOF 薄膜的淀积可分为两大类：通过水解和聚合反应形成，如室温化学气相淀积（RT-CVD）、常压化学气相淀积（AP-CVD）；通过自由基反应形成，如等离子体增强化学气相淀积（PE-CVD）、电子回旋共振化学气相淀积（ECR-CVD）、高密度等离子体化学气相淀积（HDP-CVD）、间接等离子体增强化学气相淀积（RPE-CVD）。所采用的原料一般是含硅、氧、氟的前驱体，如 SiF_4/O_2、$SiH_4/O_2/SiF_4$、$SiH_4/O_2/CF_4$、$Si(NCO)_4/SiF_4/O_2$、$SiF_4/H_2/O_2$、$FSi(OC_2H_5)_3/H_2O$、$SiH_4/N_2O/CF_4$、$Si(OC_2H_5)_4/O_2/C_2F_6$ 等。

（2）SiOF 薄膜的特性

① 薄膜的化学键结构　通常淀积得到的 SiOF 薄膜中存在 Si—O、Si—F 键，其吸收峰位于约 $1083cm^{-1}$、约 $930cm^{-1}$ 处。与 SiO_2 薄膜相比，SiOF 薄膜中的 Si—O 键吸收峰的峰位高，峰更尖锐，并且随着氟含量的增加，Si—O 键吸收峰向高波数移动。这是由于受高电负性氟的影响，Si—O 键变强。采用不同的淀积技术所得薄膜的化学键结构是有差别的，这主要是由于薄膜的淀积机理不同。

② 薄膜的热性质　由于在集成电路工艺中常涉及热处理，所以 SiOF 薄膜受热性质的变化直接影响器件的性能。为了揭示其热处理时性质的变化，T. Homma[7] 研究了在氮气中高温热处理后薄膜性质的变化。经过热处理后样品中 OH^- 吸收带几乎完全消失，Si—O、Si—F 键的光谱特性以及薄膜的折射率、腐蚀速率、氟浓度均发生了变化，这是由于 Si—F 键的分解所致，并且温度越高，Si—F 键越易分解。薄膜的收缩率随着热处理温度升高而增加，这也与薄膜脱水以及 Si—F 键发生分解有关。由于薄膜收缩以及硅衬底与 SiOF 薄膜的热膨胀系数不同，所以随着热处理温度升高，SiOF 薄膜的残余应力由张应力转变为压应力，且不断增大。在不同的温度下漏电流密度均足够低，漏电流增加是由于氟从 Si—F 键中分解出来，产生了悬挂键；漏电流降低是由于氟从薄膜中分解出来，薄膜致密化，化学键结构重新排列以及碳浓度降低。

SiOF 薄膜中氟的脱附发生在淀积温度以上，但脱附的量很少，800℃退火后仍观察到 Si—F 键的吸收峰。由于 SiOF 薄膜在高温退火时会有氟逸出，所以将它用于器件中会使器件性能发生改变。增加衬底温度可以消除薄膜中较弱的 Si—F 键，从而使 SiOF 薄膜趋于稳定。

③ 薄膜湿稳定性　在 FTIR 中常用 Si—OH（约 $3680cm^{-1}$）和 H—OH（约 $3230cm^{-1}$）的吸收峰是否出现来证实 SiOF 薄膜的吸水情况。大量实验表明，SiOF 薄膜的湿稳定性与氟浓度有很大的关系，在氟浓度较低时表现出良好的抗水性能，甚至可在沸水中浸泡或进行压力蒸煮，然而当氟浓度超过临界值时，薄膜的抗水性能急剧恶化。这是由于此时薄膜中含有 $Si(O—)_2F_2$、$Si(O—)F_3$，而它们很容易水解。

虽然 SiOF 薄膜中有时会含有 SiOH 以及 Si 和 C 原子团，但它们都不是吸水的主要因素。为了得到抗水性较好的 SiOF 薄膜，适当控制掺氟的量，避免生成 $SiF_x(x=2,3)$，同时保持 SiOF 薄膜的高致密性，对阻止吸水也有利。为此可在富氧的条件下来淀积，即可增加氧气的流量。M. Sawada 等人[8] 还发现，以 $Si(NCO)_4$、SiF_4 为原料所得薄膜的抗水性随着衬底温度的升高而增加；若再向原料中加入 O_2，所得薄膜的抗水性进一步提高。若用 He 代替 Ar 来产生等离子体，所得薄膜有极好的抗水性，这都归因于降低了薄膜中易水解的组分 NCO。

④ 薄膜的相对介电常数　相对介电常数是一个与频率有关的、内在的材料性质，由电子的 $\Delta\varepsilon_e$、离子的 $\Delta\varepsilon_i$ 和构型的 $\Delta\varepsilon_c$ 贡献组成，即 $\varepsilon=1+\Delta\varepsilon_e+\Delta\varepsilon_i+\Delta\varepsilon_c$。随着频率的增加，只有那些能遵循外部电场振动频率的成分才能对整个介电常数有贡献。大量实验表明：随着薄膜中氟浓度的增加，其相对介电常数几乎呈线性降低，然而当氟浓度超过一定值时，薄膜的相对介电常数急剧增加，这是由于 Si—F 键水解产生了 SiOH 或吸附了水。表 8-4 是不同条件下得到

的 SiOF 薄膜的相对介电常数值，由此说明等离子体条件和薄膜中氟浓度影响其相对介电常数的大小。SiOF 薄膜在空气中相对介电常数的变化也与密度有关，为了保持稳定的相对介电常数，应尽可能使薄膜致密化，若用 O_2、N_2 或 N_2O 等离子体来退火，则薄膜的相对介电常数变得更稳定，其中用 N_2O 等离子体来退火效果最好。另外，用氮化硅作为 SiOF 薄膜的覆盖层时，随着氟含量的增加，薄膜的相对介电常数可以稳定下降。

表 8-4　不同 CVD 方法下 SiOF 薄膜的相对介电常数

气　源	淀积方法	相对介电常数	氟含量/%	气　源	淀积方法	相对介电常数	氟含量/%
$TEOS+O_3$	AP-CVD	4.3	0	$TEOS+O_2+C_2F_6$	PE-CVD	3.6	14
$FTES+H_2O$	RT-CVD	3.7	—	$CF_4+SiH_4+N_2O$	PE-CVD	2.6	—
$CF_4+SiH_4+N_2O$	PE-CVD	2.3	20	SiF_4+O_2	ECR-PCVD	3.14	14.5
$SiF_4+SiH_4+O_2$	RP-CVD	3.38	12	$FTES+O_2$	HDP-CVD	2.8	—
$Si(NCO)_4+SiF_4+O_2$	PE-CVD	3.3	6	FTES	PE-CVD	3.5	—

8.3　铁电薄膜及应用

铁电体是具有自发极化，而且自发极化矢量的取向能随外电场的改变而改变的材料。通常来讲，铁电材料具有电滞回线特性，如图 8-1 所示。它具有剩余极化强度，其极化强度在外加电压为零时并不等于零，当外加一反向电压时，其极化强度会沿曲线所示路线变化，这个特性与铁磁体的磁滞回线很相似，“铁电”的名称也由此而来[9]。

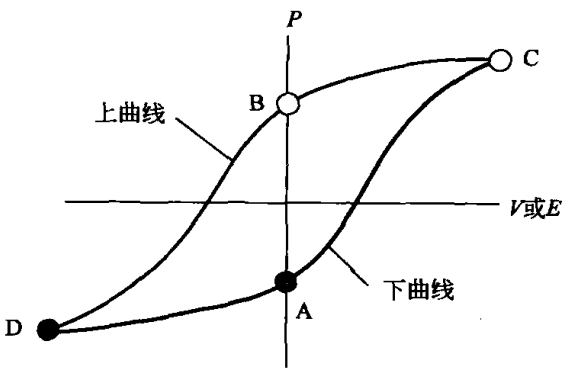


图 8-1　电滞回线图

具有铁电性且厚度尺寸为数十纳米到数微米的膜材料叫铁电薄膜，它具有良好的铁电性、压电性、热释电性、电光及非线性光学等特性，可广泛应用于微电子学、光电子学、集成光学和微电子机械系统等领域，成为国际上新型功能材料研究的一个热点。自 20 世纪 50 年代中期，人们就试图制备铁电薄膜和铁电体存储器。由于受到当时薄膜工艺技术的限制，铁电存储单元的厚度只能薄至 100μm 左右，完成电畴反转所需要的开关电压高达 100V，这与集成电路（IC）的源电压（5V）相差甚远，将使存储单元占据很大的空间，大大降低了存储密度。此外，由于铁电体材料的疲劳和存储单元间的“干扰脉冲”（即在一个单元寻址时，邻近单元有时也会突然发生开关）等问题，铁电存储器的研究未能深入下去。20 世纪 80 年代中期以来，铁电薄膜制备技术出现了一系列突破，发展了多种制备薄膜的方法，成功地制备出性能优良的铁电薄膜，即使膜厚度薄至 70nm，仍然具有良好的铁电性，很容易工作在 3～5V 的电压下，可以与硅或 GaAs 电路相集成。因此，铁电薄膜制备工艺技术与 IC 工艺技术的兼容成为可能，这大大地促进了铁电薄膜的制备与器件应用研究的发展[10]。

本节主要介绍铁电薄膜材料的制备、特性和应用。

8.3.1　铁电薄膜的结构制备和特性

（1）铁电薄膜的晶体结构[9]

铁电材料的典型结构称为钙钛矿结构，它是由 ABO_3 的立方结构构成，其中离子 A（例如 Ba^{2+} 或 Pb^{2+}）处在立方体的角上，离子 B（例如 Ti^{4+} 或 Zr^{4+}）处在立方体的体心，氧离子（O^{2-}）处于立方体各个面的面心。完全正常时，在一个晶胞内正离子与负离子的总数相等，但实际上晶体中总存在缺陷、畸变。正负离子之间相对位置移动，形成电偶极子，单位体积内

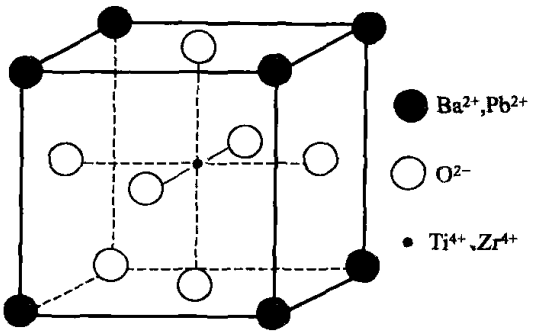


图 8-2 铁电材料晶胞示意图

的电偶极矩便是极化强度。取向一致的偶极畴即对外反映出具有剩余极化强度。典型的钙钛矿结构有 $BaTiO_3$（钛酸钡）、PZT[$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$]、PLZT（铅、镧、锆、钛）等。图 8-2 是铁电材料晶胞示意图。

（2）铁电薄膜的制备方法[10]

目前制备铁电薄膜的方法主要有：Sol-Gel 凝胶法、化学气相沉积法（MO-CVD）、脉冲激光沉积法（PLD）和溅射法。在这些制备方法中，每一种都有自身的特点。

① Sol-Gel 凝胶法 Sol-Gel 凝胶法是将金属的醇盐或其他有机盐溶解于同一种溶剂中，经过水解、聚合反应形成溶胶。通过甩胶在基片上形成薄膜，经过干燥和退火处理，形成铁电薄膜。此方法能够精确控制膜的化学计量比和掺杂，易于制备大面积的薄膜，适于大批量生产，设备简单，成本低，可与微电子工艺技术相兼容。但这种方法亦有不足之处，如膜的致密性较差，干燥处理过程中薄膜易出现龟裂现象，薄膜结构和生长速率对基片和电极材料很敏感。迄今为止，利用该方法已制备出 PT、PZT、PLZT、BT、ST、BST 等多种铁电薄膜。

② MO-CVD 法 MO-CVD 法是将反应气体和气化的金属有机物前体溶液通过反应室，经过热分解沉积在加热的衬底上形成薄膜。此法的主要优点是薄膜生长速率快，可制备大面积薄膜，能精确控制薄膜的化学组分和厚度。但这种方法受制于金属有机源（MO）的合成技术，难以找到合适的金属有机源，仅能用于少数几种薄膜的制备。采用此方法已制备出 PT、PZT、PLZT、BT 及 LN 等铁电薄膜。

③ PLD 法 PLD 法是 20 世纪 80 年代发展起来的一种新型薄膜沉积技术。它利用高功率的准分子脉冲激光照射到一定组分比的靶材上，使靶表面的数十纳米厚的物质转变为羽辉状等离子体，沉积到衬底上形成薄膜。这种方法的主要优点是：能源无污染；薄膜成分与靶材完全一致，因而可严格控制；衬底温度较低，可获得外延单晶膜；成膜速率快。但这种方法难以制备大面积均匀性好的薄膜。目前利用 PLD 方法已制备了 PT、PZT、BTO 及 KTN 等铁电薄膜。

④ 溅射法 溅射法包括直流溅射、射频磁控溅射和离子束溅射。溅射法的主要优点是工艺比较成熟，沉积温度较低，可获得外延膜。但这种方法沉积膜速率较慢，组分和结构的均匀性比较难以控制。

（3）铁电薄膜的物理性能及其表征[11]

① 物化结构性能表征 薄膜的物化结构性能表征主要包括三个方面：薄膜的组分，组分沿薄膜表面和纵向的分布，以及薄膜中各组元的化学价态；薄膜的结晶学性能，包括晶体结构与取向，晶格常数及其随温度的变化等；薄膜的形貌与显微结构，包括晶界、畴界和电畴取向等。

a. 组分及价态分析 分析薄膜的组分及组分的分布，大多采用能谱技术。通常采用的能谱技术是基于电子的能谱，如电子探针微区分析（EPMA）、X 射线光电子能谱（XPS）、俄歇电子能谱（AES）以及基于质子的能谱，如二次离子质谱（SIMS）、卢瑟福背散射谱（RBS）等。通过这些能谱技术，不仅可以对薄膜的成分进行定性或定量的分析，还可对薄膜的成分（包括杂质）进行微区分析、表面均匀性分析和断面（纵向）均匀性分析。

在 EPMA、XPS、AES、SIMS 和 RBS 等分析技术中，有的定量分析精度高，有的则不然。在实际工作中，往往需要采用两种或两种以上的方法进行对比分析，以期获得可靠的分析结果；还需注意上述分析方法一般都是在薄膜淀积完了以后再进行，要实现在制备过程中的原位（又叫在线）分析，往往需要昂贵的设备。如利用分子束外延（MBE）技术制备化合物半导体薄膜时，在 MBE 装置上配以质谱仪，即可在生长过程中对薄膜的成分进行原位分析。近来有人报道，在利用射频磁控溅射法制备锆钛酸铅镧（PLZT）铁电薄膜的过程中，利用薄膜淀积室内蒸气的发射光谱，由谱线的位置和谱峰的强度，可以确定 PLZT 薄膜中各组元的相对含量。

b. 结晶学性能分析　铁电薄膜的结晶学性能分析的内容包括：相分析，如是单相还是复相，是钙钛矿相还是焦绿石相，是非晶、多晶还是单晶，晶格常数及其随温度的变化等；取向分析，即分析多晶铁电薄膜是随机取向，还是沿某些特定的晶轴方向有选择地取向。如需要制备单晶薄膜，首先要确定薄膜是否是单晶结构，并确定薄膜与衬底之间的外延取向关系。

结晶学性能分析采用的主要技术是衍射技术，包括 X 射线衍射（XRD）和电子衍射，特别是反射式高能电子衍射（RHEED）。

在进行结晶学性能分析时，需要注意：薄膜的结晶学参数，往往不同于相应体材料的参数；判定多晶薄膜的主相和次相，特别是判定未知相时，要由一组衍射谱去分析，且需与标准衍射图谱中相应衍射面的衍射强度进行比较；要判定单晶薄膜，需结合 XRD 和 RHEED，给出相应的外延关系。

c. 形貌与微结构分析　铁电薄膜的形貌和微结构研究，无论是对铁电薄膜的性能分析还是器件应用，都是相当重要的。例如，铁电薄膜的疲劳和老化性能往往与微结构有密切的关系；当铁电薄膜用于随机存取存储器（FRAM）时，尽管不要求外延薄膜，但要求铁电薄膜的缺陷尽可能少。因为铁电薄膜的缺陷将严重影响薄膜的极化反转过程，也会大大降低薄膜的击穿电场强度。当利用铁电薄膜的光学性能制作光学器件时，则要求外延薄膜，因为多晶铁电薄膜的晶粒及晶粒边界有可能成为光的散射中心。

铁电薄膜的形貌和微结构研究的内容很丰富，其中包括：表面与断面的形貌、晶粒尺寸、晶粒边界、多晶薄膜晶粒内或单晶薄膜中的电畴及其取向；薄膜的缺陷，如点缺陷、位错、孪晶、嵌镶、微裂纹；界面状况分析，如晶格失配、界面原子的互扩散等。

研究形貌与微结构的基本技术是电子显微技术，如采用扫描电子显微镜（SEM）、透射电子显微镜（TEM）或高分辨率透射电子显微镜（HRTEM）等进行观察。也有的研究工作者利用其他显微技术（如采用原子力显微镜，简记为 AFM）来分析铁电薄膜的形貌。

② 铁电薄膜的电学性能及其表征　作为一类铁电材料，铁电薄膜电学性能研究的内容与一般铁电材料相同，相应的名词、术语的含义也一样，只是考虑到薄膜材料的特殊性，研究方法和技术有所不同。

铁电薄膜的电学性能主要指其介电性、压电性、热释电性和铁电性，主要的电学参数有电阻率（或电导率）、介电常数、介电损耗、介电常数随温度的变化（介电温谱）、介电常数随频率的变化（介电频谱）、电滞回线及其矩形度、自发极化强度（P_s）、剩余极化强度（P_r）、矫顽电场强度（E_c）、机电耦合系数、压电系数、热释电系数、相关材料应用时的品质因数等。

铁电薄膜的介电性能（包括介电常数、介电损耗、介电温谱和介电频谱）大多采用阻抗分析仪（如惠普公司生产的阻抗分析仪）进行测试和表征。美国 Radient Technology 公司近年专门设计推出了 RT 6000 系列（如 RT 66A）铁电电滞回线商品型测试仪，用以测量铁电薄膜的铁电性，既方便，又实用，但价格比较昂贵。该测试仪不仅可给出铁电薄膜电滞回线的形状，还可同时给出自发极化（P_s）、正负剩余极化（$\pm P_r$）、正负矫顽场（$\pm E_c$）和电阻率（或电导率）的数值。利用在铁电薄膜表面上制作叉指电极对以激励和检测声表面波，并根据叉指电极对的斯密斯阻抗特性曲线，可以计算铁电薄膜的机电耦合系数，从而了解薄膜的压电特性。不过，这种测试铁电薄膜压电特性的方法所要求的工艺条件较高，也较复杂。表征铁电薄膜热释电性能的主要参数是热释电系数，通过测试薄膜在调制入射光束或改变辐照温度时的热释电电流，计算出薄膜的热释电系数。

③ 铁电薄膜光学性能的表征　铁电薄膜的光学性能主要包括光学常数、电光系数和二次谐波发生（SHG）系数。

a. 光学常数的测定　通常采用光谱仪（如 Perkin Elmer 300 型光谱仪）来测试铁电薄膜的光学透射谱，特别是在紫外到近红外波段（0.2～2.5μm）的光学透射谱，然后根据透射谱来计算薄膜的光学常数。由于测得的透射谱是入射的单色光在空气与薄膜、薄膜与衬底，以及

衬底与空气等界面经多次反射、折射后，入射光的透过率（或出射光的强度）与波长的关系，所以，该透射谱中包含了薄膜在所测波段内的光学常数信息。由透射谱中邻近的干涉振荡峰极值所在的波长，可以计算出薄膜的厚度、折射率、消光系数和吸收系数。

b. 电光系数的测定　铁电薄膜都具有电光效应。通常采用测量入射光在通过施加电场的材料后引起的位相延迟的改变来计算材料的电光系数，即：

$$\Delta(\Delta n)=\lambda_0\Delta\phi/2\pi d \tag{8-2}$$

式中，$\Delta\phi$ 是入射光通过电光材料后引起的位相延迟的改变量；d 是材料在通光方向上的厚度；λ_0 是入射光的波长（通常选用He-Ne激光，故 $\lambda_0=0.633\mu m$）；$\Delta(\Delta n)$是由于施加电场后引起的材料双折射的改变量。由 $\Delta(\Delta n)$可计算材料的电光系数。对一次电光效应，有：

$$\Delta(\Delta n)=-\frac{1}{2}n^3rE \tag{8-3}$$

对二次电光效应，有：

$$\Delta(\Delta n)=-\frac{1}{2}n^3RE^2 \tag{8-4}$$

在式（8-3）和式（8-4）中，E 为施加的外电场强度，n 为材料的折射率，r 和 R 分别是一次（线性）和二次电光系数。

c. 二次谐波发生（SHG）的测定　所谓二次谐波发生，是指入射到介质中的光波与介质发生相互作用后，产生倍频光，从而使入射光的频率增加一倍的现象。铁电薄膜也可用作二次谐波发生。测试铁电薄膜的二次谐波发生可以直接通过测试倍频光的强度来进行。根据淀积铁电薄膜的衬底是否透明，可以分别选用透射式（适用于透明衬底）或反射式（适用于非透明衬底）的方法。所测出的二次谐波的强度与在薄膜上所施加的电场强度间呈明显的二次函数关系。当外加电场强度等于零时，测得的二次谐波强度就是零场（又叫本征）二次谐波发生。

（4）氧化物铁电薄膜的生长及特性[12]

目前研究较多的氧化物铁电薄膜有：$Pb(Zr,Ti)O_3$（PZT）和$SrBi_2Ta_2O_9$（SBT）；$SrTiO_3$（ST）、$BaTiO_3$（BT）和$(Ba,Sr)TiO_3$（BST）；$(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$（PLZT）等。这里主要介绍PZT、SBT 和 BST 铁电薄膜的生长及特性。

① PZT 铁电薄膜材料的生长及特性　锆钛酸铅 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$（$0<x<1$，PZT）是研究得最广泛、最深入的铁电薄膜材料，至今人们的兴趣依然不减。PZT 材料顺电相点群为 3mm，呈三方相，铁电相最显著的特征是随着 x 的变化，结构和性质也随着发生显著的改变。当 $x<0.53$ 时，晶体点群为 4mm，呈四方相；当 $x>0.53$ 时，晶体点群为 3mm，呈三方相。人们已用不同的方法制备了 PZT 铁电薄膜：如溶胶-凝胶法（Sol-Gel）、射频-磁控溅射法（rf-magnetron sputtering）、金属有机化学气相沉积（MO-CVD）和激光脉冲沉积（PLD）等。利用溶胶-凝胶法在不同的衬底上已生长出 PZT 的多晶膜、择优取向膜及外延膜。溶胶-凝胶法制备的 PZT 薄膜呈现很好的铁电、介电特性。我国的研究人员用溶胶-凝胶法在（100）取向镍酸镧衬底上制备了高度（100）取向的 PZT 铁电薄膜，剩余极化达 $53.4\mu C/cm^2$。另外，C. Wesley Tipton 等利用激光脉冲沉积法制备了具有很大的热释电响应的 PZT 铁电薄膜[13]。I. Kanno 等用射频磁控溅射法在 MgO/Pt(100)衬底上生长了 c 轴取向的 PZT 薄膜，薄膜的剩余极化高达 $50\mu C/cm^2$，并具有极好的压电性[14]。

② BST 铁电薄膜材料的生长及特性　1996 年钛酸锶钡$(Ba,Sr)TiO_3$（BST）铁电陶瓷材料通过一系列的复杂工艺制成了非制冷红外焦平面，成为首次在军事领域获得应用的非制冷型热像仪。但 BST 陶瓷制成的红外焦平面的工艺非常复杂，成本高。人们希望将 BST 铁电材料直接以薄膜的形式沉积在制有读出电路的 Si 片上。在过去的几年里，人们采用了多种方法来研制 BST 薄膜，如射频-磁控溅射法、激光脉冲沉积法、金属有机物化学气相沉积法和溶胶-凝胶法。目前，人们用不同的方法已经能够制备出 BST 薄膜，并报道了 BST 薄膜的铁电性和热

释电性以及微波特性。

③ SBT 铁电薄膜材料的生长及特性　钽酸锶铋 $SrBi_2Ta_2O_9$（SBT）是层状钙钛矿结构铁电薄膜，因其具有无疲劳、长的极化寿命和在亚微米（<100nm）厚度下仍具有体材料的优良电学性质等特性，已成为铁电物理学中最热门的研究材料之一。近几年来，人们采用多种薄膜制备技术（射频-磁控溅射法、金属有机物化学气相沉积、激光脉冲沉积和溶胶-凝胶法）成功地制备了 SBT 薄膜，并对它的电学、光学性质以及抗疲劳机理进行了广泛的研究。最近，已有研究人员用金属有机化学气相沉积法在 Pt 衬底上生长了 SBT 薄膜，研究了它的结构、铁电及介电特性；随后又用 BTO 作为缓冲层，制备了 SBT 薄膜，发现 BTO 缓冲层能有效地改善 SBT 薄膜的特性。

8.3.2　铁电薄膜的应用

自铁电薄膜的制备技术在 20 世纪 80 年代中期获得突破性进展以来，人们一直致力于研究铁电薄膜在微电子技术、光电子技术和集成光学中的应用。在微电子领域研究最多也最为成熟的当属铁电存储器。在以开关效应为基础的铁电随机读取存储器（FeRAM）中，$Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT)基铁电薄膜是较常用的材料。由于 PZT 系铁电材料耐疲劳性能较差以及铅的公害问题，近年来人们对新材料体系进行了开发和研究，发现了铋系层状结构的 $Sr\text{-}Bi_2Ta_2O_9$(SBT)铁电薄膜。这类薄膜材料具有良好的抗疲劳特性，用其制作的 FeRAM，在 10^{12} 次重复开关极化后，仍无显著疲劳现象，且具有良好的存储寿命和较低的漏电流。以高容量为主要要求的动态随机存储器（DRAM）常采用高介电常数（ε_r）的铁电薄膜作为电容器的介质材料。选用高介电常数的铁电薄膜（ε_r 高达 $10^3 \sim 10^4$）作为电容介质，可大大降低平面存储电容的面积，有利于制备超大规模集成（ULSI）和 DRAM。目前研究的介质膜有 PZT、$SrTiO_3$(ST)、$BaTiO_3$(BT)和$(Ba,Sr)TiO_3$(BST)等。由于工作在铁电相的铅系铁电薄膜（如 PZT）具有易疲劳、老化及漏电流大、不稳定等缺点，目前介质膜的研究主要集中在高 ε_r 的顺电相 BST 薄膜。在光电子学应用方面，$(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$(PLZT)铁电薄膜是最受关注的材料。由于它具有良好的光学和电学性能，调整其化学组成可以满足电光、弹光及非线性光学等多方面的要求。此外，PLZT 还可用于集成光学，是一类很有希望的光波导材料。但 PLZT 铁电薄膜的化学组成复杂，且性能对组分的变化很敏感，这很不利于薄膜的制备。KTN 亦是一类很有希望用于光电子学的薄膜材料。在光学非线性和光折变效应方面，KTN 比 PLZT 更好一些，而且在薄膜制备方面不像 PLZT 那样苛刻。PLZT 和 KTN 均为钙钛矿结构材料。钨青铜结构的 SBN[$(Sr_{1-x}Ba_x)Nb_2O_6$]等铁电晶体是主要的电光材料，这类材料的薄膜化已有一些报道。随着光电子学的发展，这类铁电薄膜将日益受到人们的重视[10]。

(1) 铁电薄膜应用分类[11]

通过对铁电薄膜的制备和应用的广泛研究，人们已经提出或制备了一大批相关器件。这些应用可以按物理效应进行分类，如表 8-5 所列。

表 8-5　铁电薄膜按物理效应的应用分类

铁电薄膜的物理效应	主 要 应 用 示 例
介电性	薄膜陶瓷电容器、与硅太阳能电池集成的储能电容器、动态随机存取存储器(DRAM)、微波器件(谐振器、探测器、波导)、AC 电致发光器件、薄膜传感器
压电性	声表面波(SAW)器件、微型压电驱动器、微型压电马达
热释电性	热释电探测器及探测器列阵
铁电性	铁电随机存取存储器(FeRAM)、铁电激光光盘、铁电神经网络组件、铁电记录信用卡
电光效应	全内反光开关、光波导、光偏转器、空间光调制器、光记忆与显示器
声光效应	声光偏转器
光折变效应	空间光调制器
非线性光学效应	光学倍频器(二次谐波发生)

表 8-5 中列出的铁电薄膜的应用，有的已开发成产品，但多数尚处于实验室研究阶段。不过，这些器件的应用前景是肯定的，其潜在市场也是可观的。例如，作为小型轻量、可在室温下工作、具有广谱响应且分辨率较高的薄膜型热释电红外探测器及探测器列阵，在军事及民用上均有一定的市场；陶瓷电容器一直是微电子技术和光电子技术中的重要组件。为了适应微电子技术小型化、集成化和平面组装的要求，国内外都在致力于发展多层陶瓷电容器（MLC）。目前制作多层陶瓷电容器大多采用流延的工艺技术，而流延工艺所能制备的单层介质厚度最薄为 10μm 左右，要进一步减小膜厚（如到 5μm 左右），只能靠铁电薄膜。若这一方面的研究取得突破，其市场份额将会相当大。铁电薄膜存取存储器（FeRAM）目前已有 64K 的产品，据介绍在实验室已能制出 256K 的器件。如能制作出 1M 的 FeRAM，其市场将是巨大的，即使做不到，64K 和 256K 的 FeRAM，也会占有相当大的市场份额。

（2）铁电存储器[10]

铁电薄膜在存储器中的应用有多种不同的形式，所用材料及其性能也有很大的差别。铁电随机读取存储器（FeRAM）是利用铁电薄膜的双稳态极化特性（电滞回线）制备的非易失性存储器，具有高速度、抗辐照性、非挥发性和高密度存储等优点，并且与 IC 工艺相兼容，是一种理想的存储器。在计算机、航空航天和军工等领域具有广阔的应用前景。FeRAM 是当前铁电薄膜存储器的主要研究和开发方向，世界上许多大的半导体公司对此都十分重视。动态随机存储器（DRAM）是目前计算机中用量最大的半导体存储器，是在集成电路的硅平面工艺基础上发展起来的。为了提高其存储密度，必须采用高密度的平面布图。目前限制 DRAM 存储能力的关键因素是存储单元（电容器）的单位面积电荷存储密度。传统的 DRAM 采用 SiO_2/Si_3N_4 或 Ta_2O_5 作为电容器介质，目前能达到的最大容量为 16 M。为提高 DRAM 的集成度，必须减小平面电容器所占的面积，同时又要保持介质膜的综合电气特性，只有采用高介电常数的铁电薄膜材料作为电容器介质才能达到上述目的。近年来高介电常数的 BST 介质膜在新一代 DRAM 中的应用成为研究的热点。

（3）热释电红外探测器[10]

铁电薄膜在红外上的应用尤其是在军事方面的应用一直受到人们的关注。传统的红外探测器是 $Hg_xCd_{1-x}Te$ 等半导体光量子型探测器。为提高探测的信噪比，这类探测器需要在低温下工作，成像系统必须配有制冷装置，使用极其不便。与之相比，热释电红外探测器具有响应光谱宽、可在室温下操作等优点，能满足常温下对物体热成像的需要。热释电薄膜相对于热释电体材料，又具有小型轻量、分辨率高、反应快及能与微电子技术相集成的优点，因此铁电薄膜成为制作高性能薄膜型热释电红外探测器的首选材料。用于热释电红外探测器的铁电薄膜要求自发极化强度（P）的温度变化率 dP/dT 要尽可能高。由于这种器件不需要开关，矫顽场强（E_c）可以相对高些，ε_r 以 10^2 量级为好，ε_r 太高，探测器的灵敏度下降；而 ε_r 太低，则信噪比下降。PZT 或掺杂改性的 PT 铁电薄膜是较为理想的材料。随着集成铁电学的发展，利用微电子机械技术制作的具有高分辨率的二维列阵薄膜型热释电红外探测器（结构见图 8-3）不断涌现出来，它可在室温下实现红外凝视成像及跟踪，从根本上改变目前红外光电子学的面貌。

8.4 压电薄膜及应用

1880 年，法国科学家 P. 居里和 J. 居里兄弟首先在 α-石英晶体中发现，当在某一特定方向对晶体施加应力时，在与应力垂直方向两端表面能出现数量相等、符号相反的束缚电荷，这一现象被称为“正压电效应”。作用力相反时，表面电荷符号相反，电荷密度常与外加作用力大小成正比。压电效应的机理如图 8-4 所示。与此相关的另一个实验结果是，当一块具有压电效应的晶体处于外电场中，由于晶体的电极化造成的正负电荷中心位移，导致晶体形变，形变

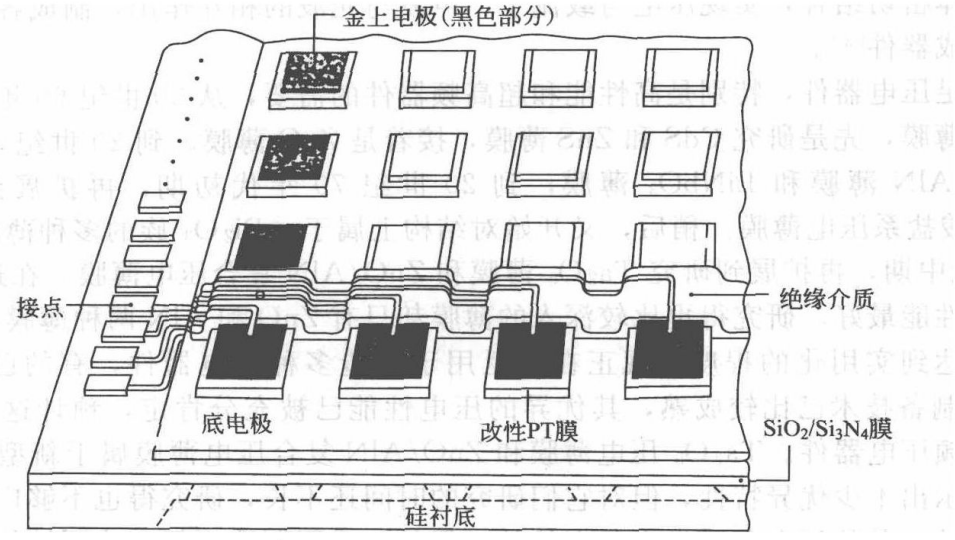
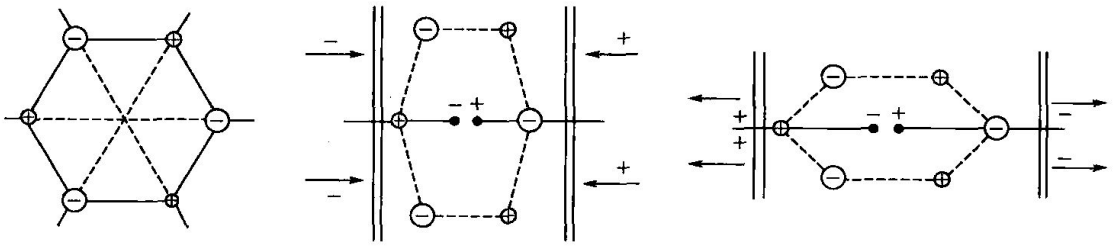


图 8-3　大面积集成二维列阵薄膜型热释电红外探测器结构示意图

量与电场强度成正比。这便是“逆压电效应”。具有压电效应的物体，被称为“压电体”(piezoelectrics)[15]。

对于陶瓷等多晶材料，晶粒无序排列而呈各向同性状态。只有当压电陶瓷体在较高电压的直流电场中进行“预极化”处理后，才呈现压电效应。近年来，压电材料研究进展很快，已远远超出了原有单晶的范围，在电、磁、声、光、热、湿、气、力等功能转换器件中发挥重要作用，“压电学”已形成材料科学与物理学中的一个很有前景的分支[15]。



(a) 无应力时正、负电荷中心重合　　(b) 受压应力　　(c) 受拉应力

图 8-4　压电效应机理示意图

压电材料可以分成很多类[1,3]。按成分，这类材料可分为无机材料和有机材料；按结构，则分为单晶材料和多晶材料，前者如压电石英，后者如压电陶瓷；按使用形态，这类材料又分为块状（体状）材料和膜状材料。

作为压电材料，单晶的优点是表面光滑，无孔洞，一致性和重复性好，随着时间的性能稳定，声波传输损耗小。其缺点是价格高，需要高精度加工技术，并且难以兼备大的机电耦合系数和小的声速温度系数。压电陶瓷的情况与压电单晶有些不同，这种材料的优点是价格低，制造加工容易，并且可以通过变化成分实现调整其机电耦合系数和声速温度系数。其缺点是均匀性差，气孔和晶界较大，表面很不平滑，因而传输损耗大，在其上难以制造精细的叉指电极。此外，这种材料的一致性和重复性差，可靠性差，相对介电常数大。由于相对介电常数大，它只适用于低阻抗型器件。除上述情况以外，单晶和陶瓷还有一个很大的共同缺点，就是难以制得很薄的膜，因而不适用于超高频压电器件。例如，用石英晶体做成的器件，目前最高频率也不超过 200MHz[3]。

压电薄膜则兼有单晶和陶瓷的优点，即表面光滑致密，易于制造，价格低廉，并且便于调变性能，可靠稳定。此外，使用薄膜，还可以通过调节薄膜厚度、基片类型和叉指电极形式等来调整器件的性能。更重要的是，使用薄膜可以使压电器件达到平面化和集成化，可以使压电

材料与半导体密切结合，实现压电与载流子、声波与光波的相互作用，制成各种新型压电和声光的单片集成器件[3]。

为了满足压电器件，特别是高性能和超高频器件的需要，从20世纪60年代初开始，就大力发展压电薄膜，先是研究CdS和ZnS薄膜，接着是ZnO薄膜。到20世纪60年代末期，已扩展到研究AlN薄膜和$LiNbO_3$薄膜；到20世纪70年代初期，再扩展到研究$PbTiO_3$、PLZT等钛酸盐系压电薄膜。稍后，又开始对结构上属于γ-Bi_2O_3族的多种薄膜的研究。到20世纪80年代中期，再扩展到研究Ta_2O_5薄膜和ZnO/AlN复合压电薄膜。在这些压电薄膜中，便于制造、性能最好、研究得也比较深入的薄膜却只有ZnO和AlN两种薄膜，其中ZnO薄膜前些年即已达到实用化的程度，现正在广泛用于制造多种压电器件，有的已投入大量生产。AlN薄膜的制备技术已比较成熟，其优异的压电性能已被充分肯定，预计这种薄膜将很快用于多种超高频压电器件。Ta_2O_5压电薄膜和ZnO/AlN复合压电薄膜属于新型压电薄膜。虽然它们已经显示出不少优异特性，但对它们研究的时间还不长，研究得也不够广泛和深入。除上述几种薄膜外，其他压电薄膜虽也各有长处，但是，或因制造不便，或因性能不佳，或因成本较高，至今未能得到广泛和深入的研究，因此很少应用[3]。

根据以上情况，在本节将重点介绍ZnO和AlN这两种成为当今微波器件关键材料的压电薄膜。

8.4.1 压电薄膜的制造技术[3]

概括地说，制造压电薄膜的方法主要是气相淀积法，其中包括物理气相淀积（PVD）法和化学气相淀积（CVD）法。有时也用或偶尔应用溶胶-凝胶（Sol-Gel）法、等离子喷涂法、热氧化法和阳极氧化法。随着科学技术的迅速发展，压电薄膜的制造技术也在不断地提高和更新。例如，在物理气相淀积技术中，一开始是用电阻加热蒸发，后又用电子束蒸发、激光蒸发和反应蒸发，近年来又用群离子束蒸发、反应离子镀和微波电子回旋共振（ECR）等离子体合成技术。因为在早期就已发现，用蒸发方法较难控制压电薄膜质量，故在20世纪60年代中期就已开始应用溅射方法，先是采用二极或三极溅射，后又采用磁控溅射，从平面磁控溅射靶到半球形磁控靶和磁控溅射枪。为了满足大量生产的需要，则使用同轴磁控靶。

（1）ZnO压电薄膜的制造

ZnO晶体具有压电性强、介电性能好的特点，而且这种材料价格低廉，无毒无害，易于形成单晶薄膜和择优取向薄膜，与硅比较匹配，所以ZnO压电薄膜是当前最重要的一种压电薄膜，已被广泛用于制造各种压电器件中。

从晶体的压电性质来说，ZnO的性质比CdS的优越，但实验结果表明，用蒸发法制成的ZnO薄膜，其压电性并不比CdS薄膜的性质好。此外，用一般的化学气相淀积（CVD）法制造ZnO薄膜，其表面比较粗糙，不符合应用要求。因此，现在制造ZnO压电薄膜普遍采用溅射方法，有的也采用激光蒸发法和金属有机物化学气相淀积（MO-CVD）方法。

压电薄膜的内部结构、化学成分和各种性能均取决于制膜方法和工艺条件。制造单晶薄膜，一般要用外延技术，用溅射方法和CVD方法都可以实现外延。关键之处是要使用单晶基片，提高基片温度和降低淀积速率，并且为了保证外延薄膜质量和易于实现外延，基片表面的二维晶格应该和薄膜面上的二维晶格相互匹配。用溅射方法制造ZnO单晶薄膜，用的是单晶基片和相应的晶面，并且所用的基片温度较高、淀积速率较低，因此，溅射功率密度较小。制造ZnO单晶薄膜的溅射方法，根据所用电源的不同，分为直流溅射和射频溅射。前者的优点是工作气压较高，用机械泵即可，无需高频电源和相应的调谐匹配网路，因而维修和设备费用较低，其缺点是只能用Zn靶或低阻ZnO靶。射频溅射的优点是可以使用高阻性绝缘ZnO靶，但因为其工作气压较低，必须加用扩散泵。

使用溅射法，为了得出适用于压电器件的、高电阻率的ZnO单晶薄膜，需用掺杂的高阻

性 ZnO 烧结靶；或者在富氧气氛中溅射，或者溅射以后在富氧气氛中进行高温（600℃左右）热处理。向 ZnO 烧结靶中掺杂，一般是在靶原材料粉体中加入 1%（摩尔分数）的 Li_2CO_3。但研究结果表明，掺入 1%～4%（摩尔分数）的 MnO_2 或 Cu_2O，效果更好，所得薄膜性能更佳。

制造微晶择优取向的 ZnO 薄膜，现在普遍采用的是磁控溅射法。在制造择优取向的 ZnO 薄膜时，可以用有相应二维结构的单晶基片，也可以用非晶基片：如熔融石英、硼硅玻璃等。显然用单晶基片更易得出择优取向的 ZnO 薄膜，但是成本较高。因为硅基片价廉、热膨胀系数较小，而且可以与 ZnO 薄膜实现压电效应和半导体载流子之间的耦合，所以常被采用。实验表明，基片不加热，也能制造出择优取向的 ZnO 薄膜。当然，基片加热，这种薄膜的微晶更易择优取向。然而基片温度不能偏高，否则，不但浪费加热电能，而且会导致基片热损伤和产生较大的残留应力，还会引起金属电极的热迁移。

在溅射过程中，除了加热源外，基片表面还受到等离子体的辐射热、入射粒子释放出的动能，以及薄膜由类液相到固相的凝结热的影响，因此，其表面温度，即实际的成膜温度常比测出的基片温度高很多，有时要高几十摄氏度。

溅射靶的结构形式有多种，在非磁控溅射设备中，用平面靶或同心半球靶。平面靶的结构虽然简单且易于制造，但是薄膜厚度、取向性和淀积速率等严重依从于基片的安放位置，因此改为在等离子体外侧倾斜放置或侧向放置，或者改用同心半球靶。这种靶可用于 ZnO 压电薄膜的批量生产。在磁控溅射设备中，采用的是平面磁控靶、空心磁控靶、同轴磁控靶和枪式磁控靶（有的称为溅射枪）。平面靶的缺点除上述以外，还有靶的溅射刻蚀区狭窄，因而靶的利用率低（<30%），再就是生产效率低。为了消除基片位置对薄膜质量的影响，可采用使基片自转和公转的旋转式基片支架或基片位移式支架。用同轴靶不但生产效率高，适合于批量生产，而且薄膜质量优异，靶的利用率高。枪式靶的优点是排除了电子对薄膜的轰击，有利于提高薄膜质量，并且还能提高靶的利用率，达到 60%～70%。此外，基片的温度也无需太高，100℃左右即可，因此这种靶很适于实验室用。

用金属 Zn 靶的好处是：这种靶制造方便，可达高纯，价格低廉，并且可用直流电源溅射，成膜速率高。其不足之处是：在成膜过程中，ZnO 薄膜的成分随 Zn 靶的氧化程度而灵敏地变化。此外，Zn 靶的热辐射较大。ZnO 靶的情况有些不同，其缺点是制造麻烦，且不适宜于直流溅射。因此现在多倾向于使用 Zn 靶，但也有人认为这种靶不宜用于 ZnO 薄膜的生产。

靶与基片间的距离最好不要超过溅射粒子的平均自由程，因此与溅射室内的气压密切有关。溅射室内的背景气压一般为 $p \leqslant 10^{-4}$ Pa，并且要求室内干净，无有机物，不漏气，最好是采用专用设备。在正式溅射前，先加热基片和预先溅射，借以达到清洁基片、靶和室内部件，以便得到附着牢固且取向优良的薄膜。

溅射室内的工作气体包括溅射气体和反应气体。前者通常为氩气，后者为氧气。工作气体中，氩气含量多时，溅射速率快，但容易造成 ZnO 薄膜中含氩量高和缺氧，使薄膜性能下降，如内应力增大，电阻率变小；严重时薄膜发生龟裂和脱落。氧气含量过多，则使 Zn 靶氧化，产生过多的二次电子，并且会使功率输入效率降低。薄膜含氧量偏多也不好，因为会使其晶粒变大，增加传输损耗。由此看出，应该优化工艺条件，制造出符合化学分子式量比的 ZnO 压电薄膜。

淀积速率（成膜速率）随溅射功率的提高而增大，但所用功率不能过高，否则，粒子（电子、二次电子、中性粒子）的能量过大，会损伤薄膜，使薄膜晶粒取向不良，还会使基片表面温升偏大。因此，现在实验室设备用的溅射功率多为 50～300W，生产设备则为 800～3000W。

（2）AlN 压电薄膜的制造

AlN 压电薄膜的特点是声速高、色散小，故特别适宜于超高频和宽频带压电器件。此外，它的化学性能很稳定、禁带宽，可用于高温器件。这种薄膜与 ZnO 压电薄膜相比，具有自己的独特优点，已成为发展潜力很大、应用前景很广的一种压电薄膜。和 ZnO 压电薄膜的制造

技术类似，已有多种方法可以制造 AlN 压电薄膜，如物理气相淀积法和化学气相淀积法。此外，还有化学液相淀积（CLD）法等。属于物理气相淀积法的有反应蒸发法（包括分子外延法）和反应溅射法。作为前一方法的改进，出现了辉光放电法和离子镀方法。其改进的关键之处是在蒸发室中用放电方法产生等离子体，以促进 Al 和 N_2 的化学反应。作为反应溅射方法的改进，在溅射室中加上了与电场垂直的正交磁场，以控制等离子体中的电子运动。由此产生了各种磁控溅射。属于化学气相淀积法的主要有两种方法：一种是用铝的卤化物经化学反应生成 AlN 压电薄膜；另一种是用铝的有机化合物。由于后一方法是一种改进的化学气相淀积（CVD）法，因而称为金属有机物化学气相淀积（MO-CVD）法。

按 AlN 薄膜的成膜温度，可将其制造方法分为两类，即低温（20～500℃）成膜法和高温（一般为 900～1300℃）成膜法。属于前者的是各种磁控溅射方法，其他方法基本上都属于高温成膜法。低温成膜技术是成膜技术的新发展，从 20 世纪 70 年代末期才开始得到应用。采用这种技术有许多好处，其中主要的是：可用低熔点基片；与半导体工艺的兼容性好；可将声表面波器件的叉指电极放在基片和压电薄膜之间；可用来制造体声波器件；减少薄膜中的热应力和界面态密度。

由于低温成膜技术有这些优点，所以现在被广泛用于制造 AlN 压电薄膜。这种薄膜的制造技术与 ZnO 压电薄膜的制造技术很接近。这是因为两者常用的都是溅射技术，而且这两种薄膜的微晶结构相同，都是纤锌矿型化合物，其微晶易于择优取向。但是相对来说，AlN 单晶薄膜比较难以外延，其多晶薄膜较难实现择优取向，因此，常用较高的基片温度和较低的淀积速率。此外，因为 AlN 靶很难溅射，故很少使用化合物靶。AlN 薄膜尚未用于器件的大量生产。在制造 AlN 薄膜时，可用纯 N_2 气，既可作为反应气体，又可作为溅射气体。同样地，也可以用纯 NH_3 气。但是，后一气体的放电电压较低，成膜（淀积）速率也较低。这是因为质子 H^+ 的质量小，溅射速率很低所致。此外，在 NH_3 气氛中，常会形成微晶 c 轴平行基片表面的 AlN 薄膜。

8.4.2 压电薄膜的压电性能[3]

表征压电材料的特性参数有介电常数、损耗角正切、压电常数、机电耦合系数、机械品质因数、频率系数等。对于制造压电器件来说，压电薄膜的介电性能和压电性能尤其重要。在研究压电薄膜的压电性能时要注意：同一压电薄膜的制法和成分不同，其性能会有所差别；当所用的测试方法和测试条件不同时，得出的具体数据也会有所不同。

压电薄膜的最大应用场合是表面波器件和体波器件。这里将介绍与这两种器件相关的 ZnO 和 AlN 压电薄膜的体波性能和表声波性能。

（1）体波性能

压电薄膜在体波方面所表现出的性能主要有机电耦合系数、声速，以及温度系数和声阻抗等。而这些性能与薄膜内晶体的弹性、介电、压电和热性能密切相关，因此，为使薄膜的体波性能优异，首先应该选用合适的材料制造薄膜。

ZnO、AlN 晶体的有关常数如表 8-6 所示。按机电耦合系数、声速和声阻抗的下列公式：

$$K_{ni}^2=\frac{d_{ni}^2 C_{ij}}{\epsilon_{nn}} \tag{8-5}$$

$$v=\left(\frac{c}{\rho}\right)^{1/2} \tag{8-6}$$

$$|Z_A|=(\rho c)^{1/2} \tag{8-7}$$

可以算出这三个性能的具体数值。

由于压电薄膜的结构并不是完好的晶体，特别是择优取向的多晶薄膜，因此它的性能与晶体会有些差别，见表 8-7。

表 8-6　ZnO 和 AlN 压电晶体的主要性能参数

晶体	点群/mm	弹性常数/(10^{10}N/m^2)	相对介电常数	压电常数/(10^{-12}C/N)	密度/(10^3kg/m^3)
ZnO	6	21.0(c_{11}^E) 21.0(c_{33}^E)	9.26($\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$) 11.0($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$)	−5.0(d_{31}) 10.6(d_{33})	5.68
AlN	6	34(c_{33}^E)	9.3($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$)	5.0(d_{33})	3.26

表 8-7　ZnO 和 AlN 压电晶体和薄膜的体波性能

材　料		机电耦合系数/%	声速/(m/s)	声阻抗/[10^6kg/(m^2 · s)]
ZnO	压电晶体	18.2(K_{31}),38(K_t),48(K_{33})	2945(ν_{TS},切变) 6400(ν_{TE},伸缩)	34～36.3
	取向薄膜	10(K_{31})17～28(K_t)	2945(ν,横波) 6400(ν_L,纵波)	
AlN	压电晶体	20(K_t) 30(K_{33})	10400(ν_{tE},伸缩) 5560(ν,横波)	34～44
	取向薄膜	18(K_{31}),20～28(K_t)	11300(ν_L,纵波)	

从表 8-6 和表 8-7 可以看出，AlN 的弹性常数特别大，密度较小，因而其声速为最高，特别适用于超高频器件。

为了利用压电薄膜制成“剪切波”模式器件，制造了 c 轴方向与基片法线呈一定夹角 β 的 ZnO 和 AlN 薄膜。据报道，当 ZnO 薄膜 c 轴的 β 角为 39° 时，其机电耦合系数可达到 37%，声速为 3240m/s。其机电耦合系数与夹角 β 的关系如图 8-5 所示。

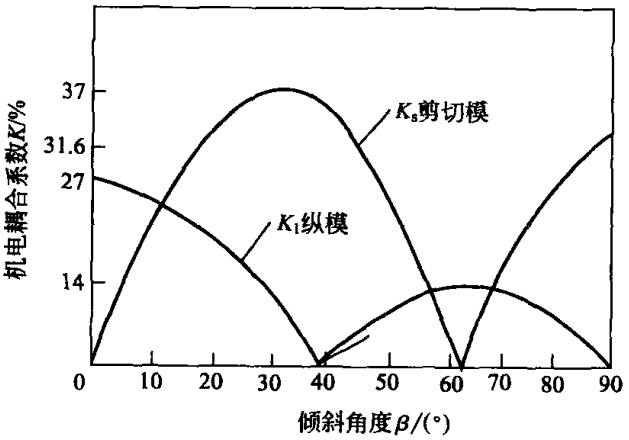


图 8-5　ZnO 薄膜的机电耦合系数随取向倾斜角度 β 的变化

压电薄膜的体波性能除了与激励模式有关以外，还与薄膜晶粒的取向和温度等密切相关。因为温度变化以后，晶粒的各种物理常数和密度都要发生改变，因而薄膜的体波性能有所变化。为了提高体声波器件的温度稳定性，必须选用温度系数较小的材料。

（2）表声波性能

在压电材料中的表声波有 3 个方向的质点位移分量，质点的位移轨迹比较复杂，而且其位移振幅随着离开材料表面的距离增大而呈指数性衰减，所以表声波的能量主要集中在材料表面以下 1～2 个波长范围内。因此，压电材料的表声波性能明显地不同于它的体波性能。

表声波的相速度为：

$$v_s=(\bar{c}/\rho)^{1/2} \tag{8-8}$$

式中，ρ 为压电材料密度；$\bar{c}$ 为有效弹性常数，它是弹性刚度系数张量和压电系数张量的非常复杂的函数。$\bar{c}$ 的数值略小于剪切刚度系数 c_{44}、c_{55} 和 c_{66}。因此，为了获得高声速 v_s，使器件达到更高的上限工作频率，应该选用坚硬（一般是熔点高的）而又密度低的材料。但是，在制造长延时器件时，则需用低声速材料。

表声波相速的温度系数为：

$$\alpha_v=\frac{1}{2}(\alpha_{\bar{c}}+\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3) \tag{8-9}$$

式中，$\alpha_{\bar{c}}$ 和 $\alpha_i(i=1,2,3)$ 分别为压电材料的弹性刚度系数的温度系数和材料的热膨胀系数。

表声波的机电耦合系数 k_s^2 为：

$$k_s^2\cong 2\frac{\Delta v}{v_\infty} \tag{8-10}$$

式中，v_∞ 是材料表面金属化区域的表声波相速；Δv 为表声波通过金属化区时速度的变化。因为瑞利声表面波比体波更接近于剪切波，所以具有大的剪切波耦合系数 k_{15} 的材料，一

般具有较高的 k_s^2 值。

压电材料的另一个表声波性能是用其机电功率流角 Ψ 来表示的。它被定义为最大机电功率通量方向与相速度方向之间的夹角。一般都希望 Ψ 较小。

与体波性能的情况相类似，薄膜的表声波性能也与薄膜的取向方向和薄膜的各种物理常数密切相关。但是，它们之间有一个显著不同处，即薄膜的表声波性能在很大程度上还依从其厚度 h，因而它随着厚度波长比 h/λ（或厚度波数积 kh，$k=2\pi/\lambda$）和基片而有很大的变化。此外，它的表声波性能还因叉指电极的位置（在压电薄膜表面上，也可在薄膜和基片之间）不同而有显著的差异。

总的说来，薄膜表面波的性能与薄膜原材料、基片、薄膜、波模式、传播方向、叉指电极形式和厚度波数积有关。

为了对压电薄膜的表声波性能给出一个量的概念，引入表 8-8。但是需要说明的是，该表中的数据只是参考性的。因为表声波性能是一个多种因素的函数，而且与薄膜质量密切相关。如果在薄膜中有晶粒错向、晶粒极性反向、残留应变以及各种缺陷和杂质等，都会影响到薄膜的表声波特性。

表 8-8 ZnO 和 AlN 压电薄膜的表声波特性

压电薄膜	声速/(m/s)		声速温度系数 /$10^{-6}℃^{-1}$	耦合系数 k_s^2 /%	传输损耗 /(dB/mm)
	垂直 c 轴	平行 c 轴			
ZnO	2650	5560	15～25	0.6～2.4	0.41～0.58 (57～212 MHz)
AlN	5560～6200	9650～11300	42	0.18～1.0	0.20～0.40

薄膜的另一个表声波特性是其传输损耗。因为在表声波器件中，压电薄膜也常作为传声介质。传输损耗的来源主要是声波在薄膜和基片中的散射，如在薄膜的粗糙表面、薄膜的晶粒界面、薄膜的内部缺陷、薄膜与基片的界面的散射等。显然，当基片的质量较好时，传输损耗主要产生在薄膜中。在这种情况下，薄膜越厚，器件的传输损耗越大。除了散射损耗外，传输损耗还来自扩散损耗和吸收损耗。后者是由于基片（如半导体基片）对载流子的吸收。

8.4.3 压电薄膜的应用[3]

薄膜器件的优点是体积小、质量轻、工作频率可以很高、易成多层结构，而且温度特性好、制造方便。因此，随着微电子技术和光电子技术的发展，压电薄膜和其他薄膜一样，得到了越来越广泛的应用。至今，压电薄膜的实际应用已经不少。按其应用形态，有体波器件、表声波器件和复合谐振器件。在表声波器件中，按器件的工作原理，又分为无源器件、有源器件和声光器件。前者是压电薄膜与非压电基片相结合的一种结构，后者是利用表声波与激光相互作用的原理。表声波有源器件是一种压电薄膜与半导体基片相结合的基本结构，用以实现表声波产生的高频电场与半导体中的载流子的相互作用。

表声波技术有许多优点，其中最主要的是能较简单地、经济地制造出不用调整的多种功能固态器件，而且器件的可靠性高。此外，还可方便地实现器件的平面化和集成化。用压电薄膜制造表声波器件有不少好处，例如，可用廉价材料作为波导；便于制造长延迟波导；传输损耗小；能更有效地激励出表声波。

压电薄膜不但可用于低频器件，而且特别适合于超高频和微波器件。

① 体声波器件　现在已使用压电薄膜制造出了多种体声波器件，如微波延迟线、复合谐振器、音叉振荡器、微音器以及多种（温度、应力、加速度等）敏感器件。各器件的核心部分是压电体波换能器。

微波延迟线由压电换能器、匹配网路和延迟介质构成。依所用换能器的数目，分单端式和双端式；按换能器激励的体声波波形，分纵波延迟线和横波延迟线。按换能器的功率，还分为小功率和大功率延迟线。目前，微波延迟线的工作频率已从 1GHz 提高到了 16GHz。

体波换能器的谐振频率取决于体声波速度 v_{bi}（纵波或横波，或剪切波）和压电薄膜的厚度 h，如式（8-11）所示。由于纵波和横波的波速有很大不同，所以用同样厚度的薄膜，换能器的谐振频率会有显著不同。

$$f_0 = 2v_{bi}/h \tag{8-11}$$

② 表声波器件　在表声波器件中，关键部分是由压电薄膜和叉指电极构成的叉指换能器。用这种换能器直接激励和接受表声波。换能器的中心频率 f_0 由表声波相速度 v_s 和电极的周期 λ_0 根据下式确定：

$$f_0 = v_s/\lambda_0 \tag{8-12}$$

式中，$\lambda_0 = 4d$，这里 d 为电极指条宽度。

在表声波器件中，分为无源器件和有源器件。

表声波无源器件包括滤波器、延迟线、谐振器、振荡器、均衡器、鉴别器、分波器、耦合器、环流器以及多种敏感器件等。

表声波有源器件和基本工作原理是利用伴随表声波传输的高频电场与半导体中的载流子的相互作用，因此要求传播表声波的压电体能与半导体密切结合。压电薄膜对此显示出了极大的优越性，因为它能直接淀积在半导体表面上，形成两者的直接结合。在表声波有源器件中有放大器、振荡器、卷积器、图像扫描器和存储器等。它们所用的基片有 Si、GaAs、SOS（在蓝宝石上外延硅）等。

③ 声光器件　利用表声波和光波的相互作用，现已制成了多种声光器件，如光偏转器、光调制器、光模变换器、光频移器、光开关等。在这些器件中，可以使用压电薄膜/非压电基片这种组合作为基础。由于多数光集成回路是在非压电基片上形成的，所以在表面声光器件和光集成中，压电薄膜有很重要的作用。

声光器件的制作是利用了光弹效应的原理。由于超声波的波长与入射光束的直径有关，因而发生光的折射和衍射两种现象。在超声波的波长 λ 比光束直径 ϕ 大得多的情况下，光通过折射率发生缓慢变化的介质而产生折射现象。但是当超声波波长比光束直径小得多时，介质折射率的周期性变化起到衍射栅的作用，使光发生衍射。声光器件通常是利用介质的衍射现象制作而成的。

参　考　文　献

[1]《高技术新材料要览》编委会编．高技术新材料要览．北京：中国科学技术出版社，1993，第 6 章.
[2] 吴自勤，王兵．薄膜生长．北京：科学出版社，2001. 第 12 章.
[3] 曲喜新等．电子薄膜材料．北京：科学出版社，1996，第 5、7 章.
[4] 沈文正，李荫波，胡骏鹏等．实用集成电路工艺手册．北京：宇航出版社，1989.
[5] 丁士进，张卫，王鹏飞等．功能材料，2000，31：452.
[6] Laxman R K. Semiconductor International，1995，71-74.
[7] Homma T. J Electrochem Soc.，1996，143：1084.
[8] Sawada M，Nakagami Y，Shirafuji T，et al. Jpn. J. Appl. Phys.，1997，36：4911.
[9] 汤庭鳌．半导体技术，1996，6：1.
[10] 朱信华，刘治国．物理，1999，28：68.
[11] 肖定全．物理，1995，24：433.
[12] 王根水．红外，2001，5：7.
[13] Wesley C Tipton，et al . Appl. Phys. Lett.，2000，77：2388.
[14] Kanno I，et al. Appl. Phys. Lett.，1997，70：1378.
[15] 李言荣，恽正中．电子材料导论．北京：清华大学出版社，2001，第 6 章.

第9章

高温超导薄膜材料

9.1 概述

1908年荷兰科学家昂纳斯（Onnes）成功地获得了液态氦，使它的温度能达到4.2K。3年以后，他发现水银的电阻在4.2K时突然下降到无法检测的程度。当温度下降到某一值（T_c）时，水银的电阻突然消失（小于人们所能检测的最小值$10^{-27}\Omega \cdot m$），这种现象称为超导电性，T_c称为超导转变温度。在超导体里流动的电流将持续不变，而不会有损耗。当温度低于T_c时，可用外磁场破坏超导电性，使金属处于正常态，破坏超导电性所必需的最小磁场H_c称为临界磁场[1]。

在1986年发现氧化物高温超导体以前，已经发现有20多种金属元素具有超导电性，当时铌是T_c(9.25K)最高的超导元素，铌的许多合金和化合物都是T_c较高的材料。其中Nb_3Ge薄膜的T_c达到23.2K最高值。超导发展简史见图9-1[1]。

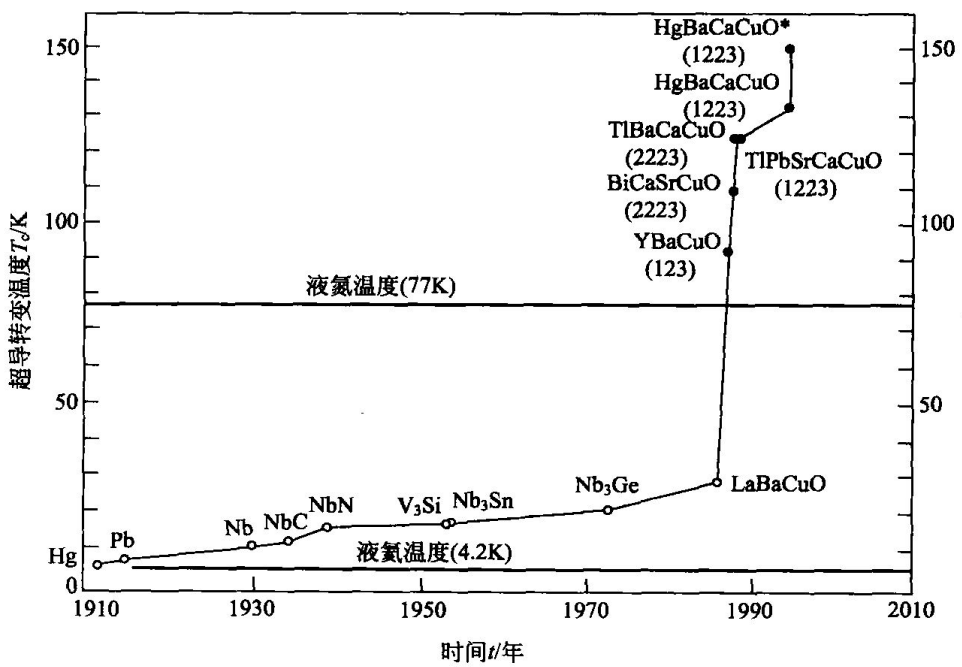


图9-1 超导发展简史

自从发现超导现象后，提高 T_c 一直是人们追求的目标。终于在 1986 年，人们发现了高温超导体。1986 年初，瑞士 IBM 公司的 K. A. Miller 和 J. G. Bednorz 发现，LaBaCuO 体系可能存在 T_c 为 35K 的高温超导电性。随后不久，由他本人及日本东京大学的 Tanaka 等人用测量交流磁化率的方法证实了 LaBaCuO 体系 40K 超导电性的存在。在此之后两年多的时间里，高温超导以不可想象的速度突飞猛进。在 1987 年人们先后又发现了 T_c 值为 90K 的 YbaCuO 和 T_c 值为 110K 的 BiSrCaCuO 超导体。1993 年又发现了 T_c 值为 135K（高压下可达 163K）的 HgBaCaCuO 新材料。这些发现终于实现了人们渴望在液氮温度（77K）下应用超导电技术的愿望[1]。

现代电子器件是以薄膜为基础的，特别是集成电子器件更是如此。因此，在发现高温超导体后，科学家们注意到建立和发展高温超导薄膜技术的重要性，立即投入了巨大力量进行研究。通过溅射、激光沉积、分子束外延（MBE）、金属有机化学气相淀积（MO-CVD）等方法均能得到实用化的高温超导薄膜。高质量的外延 YBaCuO 薄膜的临界温度达 90K 以上，零磁场下 77K 时临界电流密度 J_c 已超过 8MA/cm^2，工艺已基本成熟，并已有了一批高温超导薄膜电子器件问世。高温超导体是由多种元素（YBCO 是组元最少的一个，由 3 种金属和氧原子组成）组成的化合物。在制膜过程中必须使薄膜各元素间具有特定的化学计量比。高温超导体往往还有几个不同的相，制膜工艺必须使它形成正确的高温超导相。如 YBCO 薄膜，必须生成正交的 123 结构的相，T_c 才能达到 90K。高温超导体的高度各向异性还要求制备出高度取向的薄膜。控制各元素间的比例，形成正确的相，生长成所需的晶体方向，这三方面的要求使高温超导薄膜制备工艺具有相当大的难度。高温超导体全部都是氧化物，这给制膜工艺带来另外一个困难。现代制膜技术都是以真空设备为基础的。氧的存在，使真空设备中处于高温的部件严重氧化，特别是使一些发热元件氧化，因而大大降低了寿命。这给真空设备中材料的选择带来了相当大的困难。尽管有这么多的难题要解决，科学家们还是迅速地找到了解决途径，使高温超导薄膜制备技术得到了突破[1]。

在所有高温超导体中，YBCO 薄膜受到了更多的重视，得到了更好的发展。原因之一是，YBCO 的 T_c 为 92K，离液氮温度 77K 相差较大，这使它可在此温度下正常工作。Bi（铋）系超导体的 T_c 虽高于 YBCO，但是它的高温相不易形成，增加了制备难度。铊（Tl）系超导体的 T_c 更高些，但制备过程中有剧毒物质存在，需要采取防护措施。Tl 和 Tl_2O_3 都是易挥发物，在制备过程中容易损失 Tl 原子，使成分控制难度增大。与 Bi 系和 Tl 系高温超导体相比，钇（Y）系薄膜的制备要容易一些。目前人们主要是以 Y 系薄膜为主要研究材料和应用对象[1]。

YBCO 与 TBCCO 微波损耗非常之小，用这样的薄膜制备微波元件，其性能将远远超过 Cu 薄膜器件，而接近性能良好但体积庞大的波导型器件。HTSC（高温超导）薄膜微波器件（谐振器、滤波器、延迟线、天线、开关、耦合器、功分器等）的体积和质量都只是波导器件的 1/10，这对于许多微波系统来说是很重要的，对于卫星与航天飞机的通信系统则是至关重要的。

由于 HTSC 在微波器中应用的诱人前景，美国海军实验室于 1988 年开始实施了“高温超导电性空间实验”（简写为 HTSSE）研究计划。其内容包括研制各种微波无源器件，如滤波器、谐振器、延迟线、天线等，在卫星上进行检测，其目的在于考察采用 HTSC 后所带来的优越性，以便对空间飞行器进行重大改革。HTSSE 第一阶段试验（HTSSE-Ⅰ）包括 14 个薄膜器件与 1 个体材料谐振腔，已通过了空间环境模拟试验，在 1993 年升空进行轨道实验。该实验室已于 1991 年开始实施 HTSSE 第二阶段计划（HTSSE-Ⅱ），包括对信道滤波器组、天线阵列、延迟线、模拟信号处理器、带通接收机、60GHz 通信接收机、模拟-数字转换器及吉赫兹数字多路调制器等复杂元件和子系统的研制及轨道实验。1999 年 5 月，HTSSE-Ⅱ被送入空间轨道，并周期性地监测器件的电信参数。现已进行了 HTSSE-Ⅲ实验，发展的趋势是卫星

上的全部器件由 HTSC 薄膜无源微波器件替代，可以大幅度地减轻质量，即使使用微型制冷机，增加的质量与常规导体相比还可以减轻 29%的有效负载。该实验室认为，HTSC 在微波系统中的应用是一项革命性的技术，将使卫星与航天飞机的设计发生重大变化，并由此可以带动一系列民用通信产品的开发。

HTSC 薄膜的应用并不仅仅限于上述微波无源器件，HTSC 薄膜有源器件（以超导结为基础的约瑟夫森器件）的研究和应用近年来也取得了很大的进展。本章我们主要介绍氧化物高温超导薄膜的结构、制备和应用。

9.2 高温超导薄膜的制备

9.2.1 对制膜技术的要求[2]

高温超导体是复杂的化合物，含有 4～5 种组元，组元间比例严格一定，往往还存在几种晶体结构不同的物相。例如，Y-Ba-Cu-O 体系，只有 Y/Ba/Cu 等于 1/2/3，而且呈正交结构、氧含量超过 6.8 时，薄膜零电阻温度 T_{c_0} 才能达到 90K 以上。在 BiSrCaCuO 体系中，只有 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 的 T_{c_0} 才为 110K，而 TlBaCaCuO 体系中，$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 与 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 的 T_{c_0} 超过 90K（分别为 95K 与 125K）。要获得性能良好的 HTSC 薄膜，首先必须使组分正确，再使晶体结构正确。组分问题要在薄膜淀积过程中加以解决，而晶格结构则需在高温下淀积薄膜（称为原位热处理），或在淀积之后进行高温处理（称为后热处理）来解决，所需的高温在 600～900℃之间，与薄膜种类和淀积方法有关。

HTSC 是氧化物，必须在氧气氛中才能形成，氧的分压在 10^{-2}Pa 以上。高氧压与高温对镀膜设备是很有害的，它使高温下工作的部件（如灯丝与发热元件）迅速损坏。

HTSC 属于层状结构，具有高度各向异性。*ab* 平面内的临界电流密度比沿 *c* 轴方向的要大 10～100 倍。这就需要将 HTSC 制成具有确定晶轴取向的外延薄膜。为使薄膜晶轴定向生长，需要选用适当的单晶材料作为基片，其晶格结构要能与 HTSC 匹配。同时，HTSC 是化学性质活泼的物质，很容易与常用的基片材料发生反应或扩散，使超导性能变坏，所用基片材料必须与 HTSC 不发生化学反应或扩散，或反应与扩散不明显，不显著影响超导性。这两个要求大大限制了基片的种类，进一步增加了制备 HTSC 薄膜的难度。

制备 HTSC 薄膜常用的基片材料是 $SrTiO_3$（STO）、$LaAlO_3$（LAO）、钇稳定的 ZrO_2（YSZ）和 MgO。STO 和 LAO 与 YBCO 晶格匹配相当好，扩散不显著，可以用来外延出很好的 YBCO 薄膜。对于 YSZ 和 MgO，若直接按 YBCO 晶格生长，则失配度较大，但若 YBCO 晶格与它们的晶格呈 45°角，则可达到较好的匹配，也可外延出很好的 YBCO 薄膜。STO 的相对介电常数很高（>300），介质损耗角正切值大，不宜于在微波器件中使用。LAO 与 MgO 的相对介电常数适中（前者约 20，后者约 10），介质损耗角正切值也很小（$\tan\delta<10^{-4}$，77K 下），适宜于在微波器件中使用。YSZ 介质损耗较大，但价格便宜，在我国使用较广泛。LAO 存在明显的孪晶及机械强度不够的缺点。MgO 容易潮解，也不理想，人们仍在不断地努力来寻找更好的、适宜于 HTSC 薄膜生长的基片材料。在半导体工艺中具有举足轻重地位的 Si 片，由于扩散问题，不能直接用来制备 HTSC 薄膜。微波性质良好的蓝宝石由于同样原因也不能直接作为 HTSC 的基片。微波性能良好的白宝石（γ-Al_2O_3）可用作生长 HTSC 薄膜的衬底材料，但需要在其表面制备一薄层 CeO_2 阻挡层，防止铝向 HTSC 薄膜扩散形成过渡层，损害薄膜的超导性能。

9.2.2 高温超导薄膜的制备方法[2]

（1）磁控溅射法

在 Ar 气中进行辉光放电，Ar 离子打到处于负电位的靶材上，将动能转移给固体原子，使其脱离固体，淀积在基片上形成薄膜。在靶的表面加上一定形状的磁体，磁场将电子约束在靶附近，增加与气体的碰撞概率，增加 Ar 离子数量，这就大大增加了靶的溅射率，从而大大提高淀积率，这就是磁控溅射法。这种方法已广泛地被用来制备薄膜。磁控溅射法制备 HTSC 薄膜工艺的重复性良好。

为了提供 HTSC 所需的各种元素，可采用多靶同时溅射。在一定条件下，采用单一的化合物靶也可得到所需化学配比的薄膜，这样，设备更简单，控制也更容易。在制备 HTSC 氧化物薄膜时，往往要加入适量的氧气，使薄膜充分氧化。系统内的负氧离子打到处于正电位的基片上产生反溅射，会改变已淀积薄膜的成分。为了克服反溅射，可以采用高气压（10～100Pa）增加分子碰撞概率，使高能氧离子经碰撞变成低能的粒子落到基片上，此时不再产生反溅射，从而可获得与靶成分相同的薄膜。O. Meyer 等人[3]采用 80Pa 的 Ar 与 O_2 的混合气（$Ar/O_2=2$），用 ϕ40mm 的化合物平面靶，在无规取向的 Al_2O_3 片上制备的 YBCO 的 T_{c_0}达到 83K；在（100）$SrTiO_3$ 单晶片上原位制备[3]出 YBCO 外延薄膜，T_{c_0}为 89K，77K 零磁场的 $J_c(77K)=1.3\times10^6 A/cm^2$。在这个工艺中，基片位于靶的轴线上，与靶平面平行，称为在轴溅射。也有人采用较低的气压（4.2Pa），但用 ϕ20cm 的靶，仍用在轴溅射，在 ϕ5cm 的（100）$LaAlO_3$ 单晶片上制备了均匀的 YBCO 外延薄膜，$T_{c_0}=88K$，$J_c(77K)=2.8\times10^5 A/cm^2$。在此工艺中，靶上的溅射刻蚀环内径大于基片直径，基片已脱离反溅射严重的区域，也可获得组分正确的高质量薄膜。

另一个克服反溅射的途径是将基片远离靶的轴，脱离靶的溅射环下的反溅射区，称为离轴溅射。有人采用离轴溅射，并使基片与靶面垂直，在（100）STO 片上制备了 YBCO 外延薄膜，$T_{c_0}=90K$，$J_c(77K)=1.4\times10^6 A/cm^2$，所用气压为 26.6Pa。为了改善离轴溅射中基片不同部分与靶的距离不同而造成的厚度不均匀性，J. Talvacchio 等人[4]使基片旋转，用 ϕ5cm 的小尺寸靶在 ϕ5cm 的大尺寸 LAO 片上制备了 YBCO 薄膜，厚度均匀程度达到±10%，而 T_{c_0}则在（91.1±0.5）K 范围内。

将靶做成圆环形，在圆环内表面产生辉光放电，基片放在圆环的轴线上，也可很好地克服反溅射。

（2）脉冲激光淀积法

这是一种新近发展起来的制膜技术。高能量的脉冲光可将固体表面原子蒸发出来，淀积在附近的基片上，形成薄膜。激光光束可在空气中传播，不受电场与磁场的影响，因而比电子束和离子束镀膜简单得多。自 1987 年激光淀积法开始应用于 HTSC 薄膜的制备以来，已取得很大进展，被许多实验室所采用。为了获得高平整度的 HTSC 薄膜，需要采用波长较短的准分子激光器或红外激光器的高次谐波光束。有人用 Nd：YAG 激光器的三次谐波（355nm），能量密度为 $3J/cm^2$，脉冲宽度为 8ns，以 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$化合物为靶材，氧压为 26Pa，在 STO 单晶片上原位外延 YBCO 薄膜，$T_{c_0}=92\sim93K$，J_c（77K）高达 $6\times10^6 A/cm^2$。一个小组[5]采用 KrF 准分子激光器，波长为 248nm，能量密度为 $1.5J/cm^2$，脉冲宽度为 20ns，脉冲重复频率在 1～100Hz 间变化时，YBCO 淀积率可在 0.1～14nm/s 间变化，而 YBCO 的 T_{c_0}均在 90K 以上，没有明显变化。在淀积率高于 7 nm/s 时，薄膜中含有少量的 a 轴取向晶粒，c 轴晶粒取向度略略降低。高速淀积高质量的 HTSC 薄膜为规模性生产打下了良好的基础。淀积率高，是脉冲激光法的一个优点。用激光束扫描，或使基片运动，或将二者结合，可在较大面积基片上制备均匀的 HTSC 薄膜。

导电材料与不导电材料均可用激光法制成薄膜，所需的靶材尺寸小，在同一设备中可安装多个不同材料的靶材，可同时制备多种薄膜或多层膜。激光法的这种高度灵活性使它在探索新型薄膜材料和各种多层膜中发挥了巨大的作用。用激光法在 Si 片上外延一层 YSZ 薄膜，再外

延 YBCO[6]，T_{c_0}达到 86～88K，J_c（77K）达到 $2.2\times10^6 A/cm^2$（YSZ 层起阻挡层作用）。这为 HTSC 与半导体工艺结合打下了重要的基础。由于激光淀积法的优越性与广阔的发展前景，它已被越来越多的实验室所采用。

（3）电子束共蒸发法

用电子束加热使物质蒸发是传统的、成熟的镀膜方法。HTSC 各组元蒸发温度相差很远，必须采用多源共蒸发方法来制备 HTSC 薄膜。多源方法可灵活地改变薄膜成分，但增加了设备造价与工艺复杂性。电子束的传输需要高真空，产生电子束的灯丝也需在高真空条件下工作。同时，要生成 HTSC 薄膜必须要有足够的氧气。为了解决这一矛盾，通常在基片近旁通入氧气，造成局部空间氧分压高，满足 HTSC 生长的需要，其余部分仍维持足够的真空，使灯丝寿命不至于过短。在制备 YBCO 时，Ba 是很易氧化的金属，其氧化物覆盖在融化的 Ba 表面妨碍 Ba 的蒸发，热量的积累造成突然爆发，使 Ba 蒸发不稳定。采用 BaF_2 作为 Ba 源可克服此问题。薄膜淀积后，需用 O_2+H_2O 气对薄膜进行热处理，使膜内 BaF_2 分解，并生成 YBCO 高温超导相。有人采用 Y、BaF_2、Cu 三源电子束共蒸发法镀膜，然后在 H_2O+O_2 气中经 900℃热处理 30min，再在纯 O_2 和 525℃的气氛中使四方相变成正交相的 YBCO 外延薄膜，$T_{c_0}=90.0K$，$\Delta T_c=0.5K$，$J_c(77K)=1\times10^6 A/cm^2$。电子束镀膜中基片与蒸发源间距离大，可在较大面积上获得均匀的薄膜。采用后热处理工艺，可在基片的两面同时制备高质量的 YBCO 薄膜是这种方法重要的特点。双面 HTSC 薄膜对于某些微波器件来说是非常必要的。

（4）化学气相沉积法（CVD）

这是另一种应用很广泛的制膜方法。载气将含有所需元素的化合物蒸气带入反应室中，在高温下分解出所需元素，淀积在基片上形成薄膜。若通入活性气体，如氧、氮，则可生成化合物薄膜（氧化物、氮化物）。CVD 法可在形状复杂的基片上镀膜，淀积率高，便于生产。CVD 在半导体工艺中占有重要地位。将 CVD 法用来制备 HTSC 薄膜时，遇到了一个巨大困难：具有合适的蒸发温度的含 Ba 化合物是一种很稀有的、价格昂贵的有机物。这一点使 CVD 制备 HTSC 薄膜法的发展受到了严重的阻碍，使它仅限于少数实验室。

CVD 法的一个成功的例子是：用 β-二酮螯合物 $Y(C_{11}H_{19}O_2)_3$、$Ba(C_{11}H_{19}O_2)_2$、$Cu(C_{11}H_{19}O_2)_2$ 作为 Y、Ba、Cu 源，666Pa 的 $Ar+N_2O$ 作为载气，与反应气体在 730℃的 LAO 上原位外延 YBCO 薄膜，$T_{c_0}=89K$，$J_c(77K)=2.3\times10^6 A/cm^2$。另一个小组将上述 3 种化合物混合压成棒，使其缓缓进入 300℃的炉内，3 种有机物在棒端同时气化，被载气（He）与氧气带入反应室，制得 YBCO 外延薄膜，$T_{c_0}=85\sim91K$，$J_c(77K)=4\times10^6 A/cm^2$。一旦有机 Ba 化合物能更方便地制取后，CVD 制备 HTSC 薄膜技术将会得到更好的发展。

9.2.3 阻挡层技术[2]

为了能在 HTSC 薄膜技术中利用 Si 与蓝宝石的特长，人们发展了阻挡层技术，以解决扩散与晶格匹配的问题。在 R-切割的蓝宝石片（R-Al_2O_3）上外延一层 50nm 的 STO 作为阻挡层，在其上外延 YBCO[7]，T_{c_0}达到 86.5K，J_c(77K)达到 $2\times10^6 A/cm^2$。这说明 YBCO 外延质量是很好的，更重要的是它的微波表面电阻 $R_S(10GHz,10K)=65\mu\Omega$，是没有阻挡层的 6.5%左右。这一结果引起了人们很大的兴趣。在 R-Al_2O_3 上外延 YSZ 作为阻挡层也得到了很好的结果。这样就可用微波性能良好的蓝宝石来制备 HTSC 薄膜了，这对于微波应用是很重要的。

前面提到的在 Si 片上外延 YSZ，再外延 YBCO，获得高质量的 YBCO 薄膜[6]，是 HTSC 与半导体技术相结合道路上的重要一步，受到了极大的重视。但是，YBCO 的热膨胀系数是 Si 的 3.6 倍，当 YBCO 膜厚度超过 50nm 时，YBCO 上出现微裂纹，使 J_c(77K)降低一个数量级。Si 与 YBCO 间热膨胀的匹配问题，是亟待解决的一个难题。

在柔性材料，如金属带或石英纤维一类的材料上制备 HTSC 薄膜是一个很有应用前景的

课题。目前 HTSC 线材的 J_c（77K）仍然相当低，不能在电工设备中使用；而 HTSC 薄膜的 J_c(77K)已达到了实用的要求。若能在柔性材料上制备出同样质量的 HTSC 薄膜，将是一项重大的技术突破。柔性材料与 HTSC 间存在明显的扩散，必须加阻挡层才有可能制备出质量高的 HTSC 薄膜。在镍基合金带上制备 YSZ 作为阻挡层，再制备 YBCO 薄膜，使 T_{c_0} 达到 87K，同时 J_c(77K)达到 3×10^4 A/cm^2。要使 J_c(77K)达到 10^6 A/cm^2，还要解决一系列的技术问题，使 YBCO 薄膜具有高度的择优取向是必须要解决的关键问题。

9.3　高温超导薄膜材料的结构和性质

9.3.1　高温超导薄膜材料的结构[8]

图 9-2（a）是（La，Ba)$_2$CuO$_4$ 的晶体结构，它属于变形的 K_2NiF_4 结构，其中底层（或顶层）的 Cu-O 层和中间的 Cu-O 层中 Cu 和 O 的原子比均为 1∶2，但前者的 Cu 位于正方形顶点，后者的 Cu 位于正方形中心。晶胞内 3 个 Cu-O 层（底层、中层和顶层）之间各有两层（La，Ba）-O 层，（La，Ba）和 O 的原子比均为 1∶1。但两者在正方形中的位置不同，一种是(La,Ba)在中心、O 在顶点；另一种是 O 在中心而（La，Ba）在顶点，中层 Cu-O 层上下各两层(La,Ba)-O 层，其堆垛次序是相反的。晶胞内共有 2 个 Cu-O_2 层（底层和顶层折合为属于晶胞的一层）、4 个(La,Ba)-O 层，符合(La,Ba)$_2$CuO$_4$ 的化学比。图中画出了晶胞中心的 Cu-O 八面体，实际上把晶胞向外延伸后可以看出，晶胞的 8 个顶点也是 Cu-O 八面体的中心。

图 9-2(b)是 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的结构，它是一种层状化合物，在 c 轴方向以 Y、Ba-O、Cu-O 层按一定次序堆垛而成，相当于 3 个（缺氧的）钙钛矿结构单元的堆垛。它是一种缺氧的（$\delta>0$）化合物，晶胞中有 3 个 Cu-O 层，$\delta=0$ 时顶面和底面的氧处于 b 轴的 O1 位置，使 b 大于 a，成为正交晶胞。$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$中的 δ 约为0～0.6。超导转变温度 T_c 和 δ 有关，$\delta<0.2$ 时，T_c 可达到 90K；$\delta=0.2\sim0.6$ 时，T_c 只有 60K；$\delta=0.6$ 时（缺氧多时），顶面和底面的氧以等概率处于 a 和 b 轴上，使晶胞从正交转变为四方，并且不再是超导体。

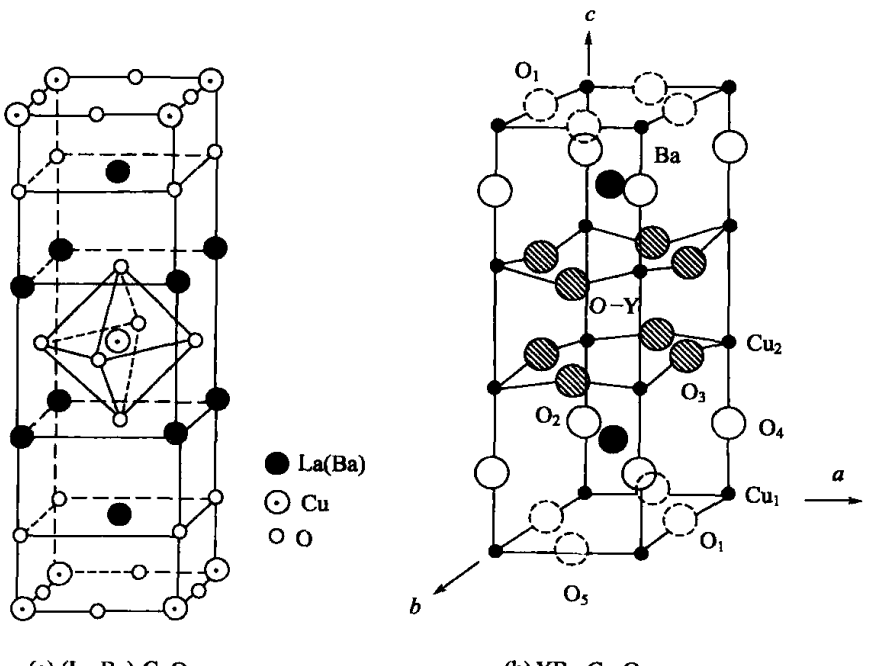


图 9-2　(La，Ba)$_2$CuO$_4$ 和 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的结构

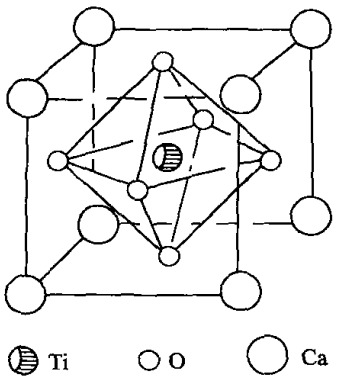


图 9-3 $CaTiO_3$ 的结构

与图 9-3 的钙钛矿（$CaTiO_3$，它由顶面和底面的 Ca-O 层和中间的 $Ti\text{-}O_2$ 层堆垛而成）的结构比较后可以知道，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 晶胞中间的 2 个 $Cu\text{-}O_2$ 层相当于 $Ti\text{-}O_2$ 层，2 个 Ba-O 层相当于 Ca-O 层，Y 层相当于缺了一个 O 的 Ca-O 层，顶面和底面的 Cu-O 层相当于缺了 1～2 个 O 的 $Ti\text{-}O_2$ 层。3 个钙钛矿结构单元应该有 6 个金属原子、9 个氧原子，由于缺了 2～3 个氧原子，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 晶胞中只有 6 个金属原子及不到 7 个氧原子。如果 Y、Ba-O、Cu-O 层堆垛中各层的比值变化，就会形成另一种化合物，例如从上述的 123 相（以金属离子之比为标记）转化为 124 相和 248 相（O 原子数相应增加）。

表 9-1 是 1986 年以来研究高潮中得到的 5 种氧化物高温超导体中转变温度 T_c 最高的氧化物的化学式、晶系、晶格常数和热膨胀系数。

表 9-1 5 种氧化物高温超导体的晶系、晶格常数和热膨胀系数

高温超导体	晶系	结构类型	晶格常数/nm	热膨胀系数
$La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$	四方	K_2NiF_4	$a=0.378, c=1.223$	$(10\sim15)\times10^{-6}℃^{-1}$
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	正交	类钙钛矿	$a=0.382, b=0.389, c=1.168$	$(10\sim15)\times10^{-6}℃^{-1}$
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	四方	类钛酸铋	$a=0.38, c=3.71$	$12\times10^{-6}℃^{-1}$
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	四方	类钛酸铋	$a=0.385, c=3.566$	
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	四方	类钛酸铋	$a=0.385, c=1.578$	

几种 T_c 更高的高温超导体具有类钛酸铋（$Bi_4Ti_3O_{12}$）结构。它们除了也有氧缺位外，c 轴方向上也用多种堆垛，如铋系化合物中除了表 9-1 中的 Bi2223 相外，还有 Bi2201 相、Bi2212 相、Bi2234 相。铊系化合物除了表 9-1 中的双层 Tl2223 相外，还有双层 Tl2201 相、Tl2212 相、Tl2234 相，此外还有单层 Tl1201 相、Tl1212 相、Tl1223 相、Tl1234 相、Tl1245 相、Tl1256 相。汞系化合物的堆垛和单层铊系化合物的情况类似，除了表 9-1 中的 Hg1223 相，还有 Hg1201 相、Hg1212 相。当然，随着 c 轴方向的堆垛层数的变化，c 值也相应变化，而 a 值的变化很小。

要得到高质量的氧化物高温超导体薄膜，也需要采用外延生长的方法，使用的衬底材料一般是氧化物单晶。表 9-2 是外延氧化物超导体薄膜中使用的几种衬底单晶材料的晶系、晶格常数和热膨胀系数。表中的晶体 $SrTiO_3$ 属于钙钛矿结构（见图 9-3）。$LaAlO_3$ 具有畸变的钙钛矿结构，和 $CaTiO_3$ 的差别仅仅是基矢之间的 3 个夹角从立方晶系的 90°改变为 90.066°，即它是赝立方结构。MgO 属于 NaC，结构。这些晶体都有显著的离子键，可以和氧化物高温超导体中的离子成键。

对表 9-1 和表 9-2 的数据进行比较后可以得出：$YBa_2Cu_3O_7$ 的 a 和 b 和 $SrTiO_3$ 以及 $LaAlO_3$ 的错配度很小（均约为 2%）；和 MgO 的错配较小；和 Y 稳定的立方 $Zr(Y)O_2$ 在转动 45°后的错配度约为 5%～6%。从热膨胀系数看，它和 $SrTiO_3$ 的匹配最差。从价格上看，$Zr(Y)O_2$ 比较便宜，$SrTiO_3$ 和 MgO 居中，$LaAlO_3$ 最贵。这几种单晶的（100）是外延高温超

表 9-2 外延氧化物超导体薄膜中常用单晶的晶系、晶格常数和热膨胀系数

衬底晶体	晶 系	晶格常数/nm	热膨胀系数/$\times10^{-6}℃^{-1}$
$SrTiO_3$	立 方	$a=0.3905$	8.6
$Zr(Y)O_2$	立 方	$a=0.516$	10
MgO	立 方	$a=0.4203$	13.8
Al_2O_3	六 角	$a=0.4763, c=1.3003$	$7.8(\perp c)$
$LaAlO_3$	赝立方	$a=0.3788$	10
$LaGaO_3$	正 交	$a=0.5519, b=0.5494, c=0.777$	10.6

导体薄膜工艺中最经常使用的衬底。

对外延高温超导体薄膜（主要是 Y 系和 Bi 系）的微结构进行了多方面的研究。X 射线衍射得出：这些薄膜有显著的织构，取向差一般小于 1°。用高分辨率电镜研究得出：$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜中有螺形位错、孪晶和层错等缺陷。扫描探针显微镜研究得出：$SrTiO_3$ 衬底邻晶面斜切角大于 3°时，$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ 薄膜的 MOCVD 生长以台阶流动方式为主，图 9-4 是用原子力显微镜（AFM）得到的这种薄膜的表面形貌，仔细测量 A、2、1、0 等处的台阶后得出：每个台阶的高度大体上等于晶格常数 c。如果此薄膜的衬底的斜切角小于 0.3°（衬底上台阶很少），从形貌就可以看出，生长以二维成核方式为主。这种生长模式的变化和化合物半导体薄膜的外延生长模式的变化类似。

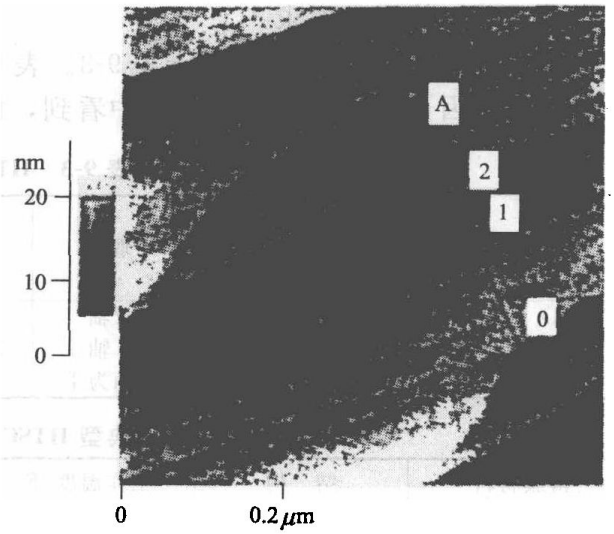


图 9-4　用 AFM 得到的 BiSrCaCuO 薄膜的台阶流动生长方式为主的表面形貌

9.3.2　高温超导薄膜材料的性质[1,9]

铜氧化合物高温超导体有：钇（Y）系、铋（Bi）系、铊（Tl）系及汞（Hg）系。在这些超导体系中都分别有好几个相，它们的超导临界转变温度 T_{c_0} 可分为几挡：钇钡铜氧（YBCO）≈90K；铋锶钙铜氧（BSCCO）≈110K；铊钡钙铜氧（TBCCO）≈125K；汞钡钙铜氧（HBCCO）≈135K。在美国高温超导空间实验室进行的 HTSSE-Ⅰ及 HTSSE-Ⅱ试验中，既采用了 Y 系薄膜器件，也采用了 Tl 系薄膜器件。Y 系薄膜研究得最多，技术最成熟，它的 T_{c_0} 最高可达 93K，临界电流密度 J_c（77K）最高达 $6\times10^6\,A/cm^2$，制备的微波器件可在 77K 下运行。$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$（Tl-2212）薄膜最高的 T_{c_0} 可达 107K，J_c（77K）达 $7\times10^6\,A/cm^2$，制备的器件可在 82K 下运行。$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$（Tl-2223）薄膜 T_{c_0} 可达 125K，J_c（77K）达 $1.5\times10^5\,A/cm^2$，制备的器件可在 100K 下运行。$TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$（Tl-1223）薄膜的 T_{c_0} 达 121K，并可承受较大的临界电流密度。但是制备高质量的 Tl-1223 并不容易，必须用 Pb 部分替代 Tl，形成 $Tl_{1-x}Pb_xBa_2Ca_2Cu_3O_7$ 薄膜[9]。

到目前为止，国际上已开发了多种 HTSC 微波器件，主要采用 YBCO 及 Tl-2212、Tl-2223 高温超导薄膜。若将使用温度提高到 100K，必须使薄膜 $T_{c_0}\geqslant110K$，因此有必要研制 $T_{c_0}\geqslant125K$ 的薄膜。与 YBCO 薄膜相比，用 TBCCO 薄膜制作微波器件具有如下优点[9]：

① TBCCO 薄膜具有高的结构稳定性，对潮湿环境的抵抗力较强，性能一般不易退化；

② TBCCO 薄膜微波表面电阻明显低于 YBCO，故品质因子大大提高；

③ TBCCO 薄膜的工作温度可高达 100K，而 YBCO 为 77K；

④ TBCCO 薄膜滤波器的功率使用容量明显优于 YBCO 薄膜滤波器，可达 100W 以上。

Tl 膜的制备一般采用先沉积非晶前驱物，再用高温后退火 Tl 化将薄膜转化为超导相。许多薄膜制备设备，如磁控溅射、脉冲激光沉积等均被用于生长前驱物薄膜，Tl 化工艺过程更加重要，尤其是大面积双面薄膜需要结构与厚度非常均匀的单晶，因此它的制备工艺要比外延 YBCO 单晶薄膜困难得多[9]。

从以上的 T_{c_0} 值来看，用这些薄膜制备的微波器件都需要配备低温制冷机。在欧美已具备有经过长期考验且适用于空间的高效率小型低温制冷机，而卫星的阴面环境温度约 100K，也可运用辐射制冷解决 HTSC 超导薄膜微波器件的制冷问题，大大减低耗电费用。我国的低

温技术本来是有基础的，但是由于不够重视及资金不足，现在与国际水平相比处于落后状态，不能满足空间使用的要求[9]。

几种 HTSC 薄膜的性能列于表 9-3。表 9-4 给出了同样条件下典型 HTSC 器件与常规导体铜器件品质因子 Q 之比，从 Q/Q_c 中看到，HTSC 器件的 Q 值比常规导体器件高出几十倍。

表 9-3 HTSC 薄膜的性能[9]

薄膜材料	相纯度	取向	T_{c_0} /K	J_c(77K) /(10^6A /cm^2)	R_S (77K,10GHz) /$\mu\Omega$	R_S/R_c (77K, 10GHz)
YBCO	纯	c 轴	约 90	2～4	约 250	1.7×10^{-2}
Tl-2212	纯	c 轴	107～110	1～7	约 130	9.0×10^{-3}
Tl-2223	2223 及少量 2212	c 轴为主	110～125	≥1	约 86	5.7×10^{-3}

表 9-4 典型 HTSC 薄膜微波谐振器的特性[9]

薄膜材料	结 构	工作温度/K	f_0/GHz	Q	Q/Q_c
YBCO	微带线	80	5	5900	25
TBCCO	微带线	80	5	11800	50

超导体的电阻为零是对于直流电流而言的，而交流电流超导体是有电阻的。其原因在于，在传导交变电流时，超导电子运动方向不断地反向，需要有电场存在，这就引起正常电子的运动并产生损耗，也就是说具有电阻。这种电阻是很小的，只有在频率高于 10^8 Hz 以上时才是显著的。BCS 理论指出，超导体的表面电阻（在高频下，由于集肤效应，只有表面电流）R_S 跟频率 f 和温度 T 的关系为：

$$R_S \propto f^2 \exp(-\Delta/kT)$$

式中，k 是玻耳兹曼常数；Δ 是超导能隙。此式指出 R_S 与 f 的二次方成正比，随 T 的变化按指数规律下降。常规超导体的 R_S 符合此关系式。HTSC 的 R_S 与 f^2 近似成正比，但温度关系与此式不同。大面积双面 YBCO 薄膜的制备已随着集成微波器件发展的要求成为当前超导薄膜研究的热点。应用要求大面积双面膜的性能和单面内各点性能一致性、均匀性要好，为此，目前国内外所采用的单面分别沉积、对靶双面同时沉积、单靶双面旋转同时沉积等方法中，同时沉积法比翻面分别沉积法更有优势[1]。

在 77K 下，Cu 的 R_S 与最好的 YBCO 的 R_S 之比值在 500GHz、100GHz、10GHz、1GHz 时分别为 2、8、100、200，所以 YBCO 的最佳应用频率为 1～10GHz。在 77K、10GHz 下，YBCO 外延薄膜的 R_S 的最好结果是 Cu 的 1%～3.3%。在 77K、10GHz 下，BSCCO 薄膜的 R_S 约比 YBCO 高一个数量级，这是由于它不容易制成单相外延薄膜，且表面平整度不高造成的。TlBaCaCuO 薄膜的微波特性则接近于 YBCO。c 轴取向的 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 薄膜的 R_S (10GHz,4.2K)=(23±5)$\mu\Omega$，与最好的 YBCO 薄膜的结果[(16±3)$\mu\Omega$]相近；但在 77K 时，TBCCO 的 R_S(130$\mu\Omega$)只有 YBCO 的 1/2[1]。

YBCO 与 TBCCO 微波损耗如此之小是令人鼓舞的。用这样的薄膜制备微波元件，其性能将远远超过 Cu 薄膜器件，而接近性能良好但体积庞大的波导型器件。HTSC 薄膜微波器件（谐振器、滤波器、延迟线、天线、开关、耦合器、功分器等）的体积和质量都只是波导器件的 1/10，这对于许多微波系统来说是很重要的，对于卫星与航天飞机的通信系统则是至关重要的[1]。

9.4 高温超导薄膜材料的应用

9.4.1 概述

1986 年，高温氧化物超导体的发现，引起全世界科学界极大的兴趣和关注。其原因首先

是它具有重要的科学意义，特别是高温超导机制可能对固体中电子强关联理论的发展有重要的影响。同时，超导体作为材料的特殊形态，有许多独特的性质，如无电阻、完全抗磁性和超流隧道效应（约瑟夫森效应）等，科学家利用这些性质发展了许多在科学上和生产上有重要价值的应用领域，如强磁体和超导量子干涉仪（SQUID）。人们预料超导技术将对电子技术和电工技术产生巨大的影响。

常规超导体电子器件早已显示出巨大的优点。超导量子干涉仪用于测量微弱磁场，灵敏度可比常规仪器高 1～2 个数量级。这使它在生物磁性测量、寻找矿藏等领域发挥了巨大的作用。超导隧道效应被用来保持电压基准，它的准确度比化学电池法高 2 个数量级。超导隧道效应还可使微波接收机的灵敏度大大提高。超导薄膜数字电路可用来制作超高速、超小体积的大型计算机，在这方面它远远优于半导体器件。超导电子器件是以超导薄膜为基础的。经过几十年的研究，常规超导体薄膜已达到很成熟的程度，像 SQUID 这样的超导仪器已作为实用仪器得到了相当广泛的应用。一些高性能的超导电子器件也已在一些高科技领域中起到了重要作用。

但是，由于常规超导电子器件工作在液氦温区（4.2K 以下），或冷冻设备所能达到的温度（10～20K）下，这个温区的获得困难，维持成本相当高，技术也复杂，使常规超导电子器件的应用范围受到了很大的限制。比如，由于保持 20K 以下的温度需要质量较大的冷冻设备，因此到目前为止，卫星与航天飞机的设计者们仍不愿意采用性能优越的超导器件。高温超导体的临界温度已突破液氮温区（77K），由它所制成的器件可在这个温区下正常地工作，这就打破了常规超导器件的局限性，使超导器件可在更大的范围内发挥作用。还有一点也是很重要的：高温超导体的工作温度与一些半导体器件重合，二者结合起来，就可发展出更多的有用器件。

超导电子学元件有许多重要特性：超导体工作在低温下，热噪声低；超导体在直流电流下工作无电阻，即使在高频电磁场中，损耗也远低于正常金属。由于低损耗和工作在低温环境中，元件可以实现高密度设计；超导体与其正常态之间存在能隙，能隙值在毫伏（mV）量级，而根据测不准原理，正常态与超导态的转换时间在皮秒（ps）量级，所以超导元件原则上可达到很快的运转速度；超导体组成的隧道结，在电压偏置小于能隙电压时，由于能隙区无电子态，电子隧道是禁止的，这时没有电流流过隧道结，而当电压值达到能隙电压时，大量电子隧道通过位垒，形成陡增的隧道电流，在超导隧道 I-U 曲线中出现很强的非线性；超导体是宏观量子态，超导体中的超导电子可用统一的波函数描述，超导电子在一定条件下可越过位垒，产生约瑟夫森效应。约瑟夫森超流 J_s 与位垒两边超导体的相位差 $\Delta\varphi$ 有关，即 $J_s = J_c \sin\Delta\varphi$。当电流超过临界电流 J_c 时，约瑟夫森结两端出现电压，同时存在正常电子隧道和超导电子隧道，这时隧道结两边的能级不再相等（差 2eV）；电子对从一边跃迁到另一边将辐射或吸收光子，结两边出现高频振荡。约瑟夫森超流对磁场特别灵敏。在一定结构下可出现类似光学的干涉现象，干涉现象受磁通调制，对磁通有极高的灵敏度，以此原理构成的超导量子干涉仪是目前世界上最灵敏的磁敏感元件。

高温超导约瑟夫森结技术近年来发展很快，特别是台阶结、双晶结、双外延结、边缘结和临近效应结已达到实用水平，并应用于超导量子干涉器件、数字信号处理和高频有源器件中。作为高温超导无源器件，高温超导红外探测器研究已成为超导电子学中的重要内容之一，这是因为高温超导探测器的研制水平已达到实用阶段，并且成为光电探测技术发展的一个新方向。由于高温超导薄膜制造技术和刻蚀技术的进展，现在已能制造多种超导元件，如微带传输线、谐振器、滤波器、延迟线、环行器以及定向耦合开关器件等。本节将对高温超导薄膜在这几个方面的应用分别进行介绍。

9.4.2　高温超导约瑟夫森结技术及其应用[10]

（1）高温超导约瑟夫森结

1962 年，Josephson 在理论上预言：若两个超导体之间隔有一层很薄的绝缘介质（约几纳

米），弱电流（μA～mA）也能无阻地穿过。不久，这一预言被贝尔实验室的实验证实，这种现象称为约瑟夫森效应。

如同半导体工业的基础是晶体管一样，超导电子学的基础是超导隧道结技术。超导隧道结通常是由两块超导体中间夹一薄绝缘层构成。为保证超导电子（电子对）隧道有足够的概率，绝缘层一般仅 1nm 量级。高温超导体发现以前，约瑟夫森结的构成除了超导结-绝缘层-超导（SIS）结以外，还有微桥型、点接触型和邻近效应型等结构。微桥型与点接触型约瑟夫森结是由一窄超导区连接两边大块超导体，形成约瑟夫森效应。邻近效应结是正常金属层连接两块超导体。高温超导体发现以后，人们对于高温超导隧道结的工艺和物理性质进行了广泛的研究。由于高温超导体的相干长度很短，约 1nm 量级，而高温超导薄膜的成膜温度一般高于 700℃，高温成膜使隧道结在制造过程中很难避免扩散，从而破坏隧道结的形成，使高温超导隧道结的制造有很大困难。到目前为止，世界上还没有制成真正的 SIS 高温超导隧道结。尽管如此，利用高温氧化物超导体的颗粒结构，容易形成自然的约瑟夫森弱连接。在高温氧化物超导体发现后不久制成的约瑟夫森结就是利用这种特性：将高温超导块或薄膜刻成微米级尺度的桥，桥内的颗粒结构形成约瑟夫森结，并将这种结制成 SQUID。这类器件制造工艺简单，但工艺重复性、可靠性都比较差，器件性能很难控制。由于形成器件的材料是颗粒结构，很容易被捕获或逸出磁通线；器件的噪声很大，难以制成高质量的器件。经过几年的努力，已经发展出许多人工可控制的高温超导约瑟夫森结技术，其中比较成功的有双晶晶界结、台阶衬底结、台阶边绝缘结、双外延结和邻近效应结。这里简要介绍这几种结的工艺及其结的特性，同时介绍几种高温约瑟夫森结的应用。

（2）高温超导约瑟夫森结技术及其性质

为制成适合于器件用的高质量的约瑟夫森结，对薄膜的质量和器件的性能有一定的要求，这就是薄膜必须外延生长。为达到外延生长的目的，要求衬底基片的晶格结构与氧化物超导体匹配，晶格常数要接近；温度要在 700℃以上，衬底与氧化物超导材料之间不互相扩散，或扩散不严重；考虑到器件的稳定性，还要注意基片与氧化物超导薄膜的热膨胀系数比较接近等。目前 YBaCuO 氧化物薄膜工艺最成熟，常用的基片有 $SrTiO_3$、$LaAlO_3$ 和 MgO 等。TlBaCaCuO 薄膜也已能够外延生长。外延生长的薄膜结晶完整，薄膜的临界电流密度高，膜内不易产生磁通冻结，因而噪声低，制成器件的质量高。高温超导薄膜噪声测量表明，为了达到低于 $100fT/Hz^{1/2}$ 的噪声，YBCO 薄膜临界电流密度 J_c 必须在 $10^6 A/cm^2$ 以上。

理想的约瑟夫森结满足正弦电流相位关系，对弱连型结要求桥区超导连接的尺度小于相干长度，这种情况下的弱连约瑟夫森结的特性（若不考虑结电容）一般可用电阻分路结 RSJ 模型描述。对恒流源电路，$I=I_c\sin\Delta\varphi+V/R_n$。如果约瑟夫森结桥区超导连接的尺寸大于相干长度，或者弱连由多个约瑟夫森结并联、串联组成，那么结不能用单一的 RSJ 方程描述，结的性能也不好。

另外，根据不同的应用目的，对约瑟夫森结的特性有不同要求。如对高频应用，希望结电容小；对数字电路应用，要求 RI_c 大；对混频器应用，要求非线性。

① 台阶结和邻近效应台阶结　以 $SrTiO_3$ 单晶基片为例，在（100）取向的 $SrTiO_3$ 单晶基片上，用 Ar^+ 剥离方法，刻蚀高度为 200nm 左右的台阶。刻蚀时用光刻胶或金属 Nb 膜作为掩膜，基片放在水冷基片架上，Ar^+ 能量一般用 500eV，刻蚀速率小于 0.1nm/s；刻蚀后基片在氧气流中热处理，制成有一定台阶角 θ 的台阶基片。用激光蒸镀或溅射方法在台阶基片上外延生长 YBCO 薄膜，薄膜厚度 d 一般不超过台阶高度 h，d/h 控制在 2/3～1 之间，然后用湿刻或离子刻蚀将过台阶的 YBCO 膜刻成几微米宽的桥。湿刻通常用 5%以下含量的磷酸水溶液。为了保证器件在实际使用中的稳定性，做好的器件表面应涂上一层 $SrTiO_3$ 之类的氧化物或某类树脂，以保护薄膜在冷热循环和长期保存的情况下不变质。

对台阶结的微结构和超导临界电流的研究结果表明[11]，若台阶角 $\theta<30°$，在台阶处的膜

不形成晶界，超导桥不形成约瑟夫森结，其临界电流密度 J_{ce} 仅比大片膜 J_{cs} 稍有减少。当 0°～(50°～60°) 时，在台阶上、下边界出现 (103) (103) 相邻的 45°晶界，这时 J_{ce} 开始明显减小。对更陡的台阶，$\theta \geqslant 60°$，J_{ce} 与原膜 J_{cs} 的比值下降 2 个数量级以上，这时在上面台阶处形成 (103) (103) 晶界，而下面晶界是 (103) (103) 和 (010) (001) 混合晶界。由于台阶上、下有两种晶界，一般说来，形成的两个串联约瑟夫森结的 J_c 是不同的。

台阶结本质上是晶界结，晶界的质量决定结的质量。在制备台阶结的工艺过程中，必须保证台阶上、下边缘能形成清晰的晶界。为此要求：台阶角大于 45°；台阶边缘陡直，不要形成圆棱，为此，用金属 Nb 等作为掩膜比光刻胶的效果好；此外，膜厚与台阶高之比 (d/h) 约为 1。

制备台阶结的成品率比较高，工艺简单，台阶结在基片上的位置可以根据要求设计制作，目前单个台阶结的性能已达到实用要求。由于这种结的性质依赖于台阶边缘的晶界的性质，它的尺度和分布情况以及极细微的结构差别都可能对其超导性产生影响，所以台阶结的成品率虽然比较高，但结性能的一致性和重复性还需进一步研究改进，这对于需要组成结阵的大规模应用是很重要的。

改进台阶结工艺一致性的一种可能方案是用邻近效应台阶结[12]。在台阶基片上以一定角度外延 YBCO 膜，膜在台阶处不连续，再在台阶处蒸上正常金属，形成超导-正常金属-超导弱连接。这类结在工艺上与台阶结类似，但在结的性质上却有很大区别，台阶结是晶界造成的弱连，而邻近效应结却是正常金属的邻近效应导致的弱连。

② 双晶结和双外延结　在双晶基片上外延生长 YBCO 薄膜，在晶界处形成约瑟夫森弱连接。具体工艺过程如下：首先制备双晶基片。将两块有一定结晶学取向的单晶体表面抛光，将抛光面合在一起，然后进行高温、高压热处理（温度低于晶体的熔点，压力小于弹性极限值，经几十小时长时间的热处理）形成双晶体，双晶体两边晶体取向存在差角。将双晶体沿一定方向切片，制成双晶基片。在双晶基片上外延生长超导膜，并沿晶界刻蚀几微米尺度的微桥，形成约瑟夫森结。

微结构分析表明，在双晶晶界处外延生长的 YBCO 薄膜有大量位错和氧缺陷等，导致界面处超导性减弱。这些缺陷与晶体取向差角有关。选择合适的晶向差角及微桥尺寸，可以得到临界电流密度符合需要的约瑟夫森结。

双晶结的制备工艺简单，成品率高，重复性也比较好，但双晶基片上生长约瑟夫森结的位置不能随意安排，有些器件的应用受到限制。

衬底晶体取向不同，外延膜在晶界处可形成弱连接，根据这一思想，人们发展了双外延技术。例如在蓝宝石基片的一半先外延一层 MgO，然后再在整个基片上外延一层 $SrTiO_3$ 膜，在它的两边存在取向差，YBCO 膜在 $SrTiO_3$ 层上外延生长，在晶界处形成弱连[13]。双外延结要求多层外延技术，技术要求高，难度大，但只要工艺成熟，可控性优于前面的几种工艺。

③ 边缘结　文献 [14] 给出制备边缘结的工艺过程。首先在单晶基片上外延约 200nm 厚的 YBCO 膜，再在上面外延与 YBCO 同晶型且晶格常数相近的 PrBaCuO 膜。为增加绝缘性能，在 PBCO 上再生长一层 ZrO_2 膜。用倾斜的 Ar^+ 束刻蚀 3 层，形成约 45°的斜面，斜面经低压 Ar^+ 清洗后淀积 PrBaCuO 薄位垒层和 YBCO 顶层。最后沿斜面刻蚀窄桥，形成边缘型约瑟夫森结。这类结的临界电流与温度的关系满足 $I_c \propto (1-T/T_c)^2$，具有 SNS 结的特征。

边缘型结是通过斜面位垒层实现基平面 YBCO 膜和顶层膜之间的弱连接。类似的位垒层有 MgO 和正常态 YBCO 膜等。边缘结属多层结构，超导层、绝缘层和位垒层都可相互外延生长，才能保证超导薄膜的质量。约瑟夫森结形成在斜面处，因此，斜面的清洗和位垒层的控制是保证结质量的关键。

(3) 高温超导约瑟夫森结的应用

随着高温超导约瑟夫森结技术的发展，高温超导电子学应用取得明显的进展。高温超导量

子干涉仪的灵敏度已超过商用低温 SQUID 的水平，发展了许多实用的仪器。高温约瑟夫森结制成的数字信号处理系统和高频有源器件的性能优于常规器件。半导体和超导体的混合电路、场效应器件等的研究也有很大进展。

① 高温超导量子干涉器　超导量子干涉器 SQUID 是由超导环和约瑟夫森结组成，包含 1 个结的是射频 SQUID，包含 2 个结的是直流 SQUID。在正常工作条件下，SQUID 产生的电压信号是穿过磁通环磁通的周期函数，周期为磁通量子 $\Phi_0=2.07\times10^{-15}$ Wb。SQUID 实际上是极灵敏的磁通-电压转换器。SQUID 最重要的用途是作为弱磁敏感元件及通过信号变换产生弱磁信号的其他测量系统，如弱电压、弱电流的测量等。在高温超导发现以前，低温 SQUID 的灵敏度已接近量子极限，能量分辨率已做到优于10^{-31}J/Hz。高温超导体工作在液氮温度，从 SQUID 理论分析，高温 SQUID 的热噪声比工作在 4.2K 的低温 SQUID 约高 20 倍。目前制成性能最好的工作在 77K 的高温 SQUID 的能量分辨率已达到 10^{-30}J/Hz。在采用合适的磁通变换器以后，最好的 SQUID 磁强计的磁场噪声，在白噪声区已降到约 10fT/$Hz^{1/2}$，1Hz 时噪声低达 24fT/$Hz^{1/2}$。这样高的性能已足可应用于生物磁、地磁及不破坏检测等许多应用和研究领域。

噪声低的高温 SQUID 在技术上要求外延超导膜的 J_c 在 10^6 A/cm^2 以上，形成的约瑟夫森结的临界电流在 25～100μA 之间，结电阻为几欧姆，SQUID 的电感 L 在 10～100pH 之间（使参数 $\beta_L=2LI_0/\Phi_0\approx1$）。为达到高的磁场灵敏度，要求增加 SQUID 的有效面积。增加有效面积最常用的方法是用磁通变换器，磁通变换器用多层膜技术最容易实现。高温超导多层膜技术还不十分成熟，可以用直接耦合方法、flip-chip 和磁聚焦等方法来增加有效面积。

高温 SQUID 磁强计目前已有商品，它已被应用于心磁测量和不破坏检测。在大地电磁测量中，SQUID 探头的灵敏度，在低频端（≤1Hz）明显优于常规的感应式探头，因而将在探矿、测深及其他地磁研究中发挥作用。

② 数字信号处理　用无回滞的约瑟夫森结没有稳定的电压态。结在输入信号作用下，从零电压态经瞬时电压态又回到零电压态，前后位相仅改变 2π，实现单磁通量子 SFQ 跳变，使开关速度达到皮秒（ps）级。这是一种脉冲型逻辑电路。脉冲信号的能量仅在 10^{-8}J 左右，它的时钟频率可以超过几十吉赫兹，而功耗每个门仅为微瓦（μW）量级。SFQ 逻辑电路可进行各种特殊的信号处理功能，在远红外焦平面成像处理以及通讯和雷达等方面将得到应用。

用台阶结制成的试验性的二级高温超导 SFQ 位移寄存器，根据信号命令已实现磁通量子储存和运动。高温超导数字电路一般要包含大量的约瑟夫森结，因此要求结的重复性好、J_c 的分散性小及要求多层技术。从原则上讲，高温超导数字信号处理有很大的优越性，为实现这项技术，工艺上还要克服许多困难。

另一种是用约瑟夫森结制成的快速数字电路元件，叫量子磁通参量元件 QFP。它的基本电路由 2 个射频 SQUID 共用 1 个负载电感组成。QFP 的运转速度达 1～10ps，而功耗仅有纳瓦（nW）的量级。

用工作在 77K 的高温超导磁通流器件作为半导体 CMOS 记忆元件的读出元件，将大大减少通过时间，使记忆元件的速度和功耗比单纯用 CMOS 元件有重大改进。这类半导体和超导体的混合电路有很大的发展潜力。

③ 高频有源器件　在长的约瑟夫森结旁的控制线中加电流，则在约瑟夫森结中形成涡线，涡线在洛仑兹力的作用下沿结运动，结两端产生的电压正比于涡线数和它们的运动速度。以这种原理制成的磁通流三极管已用在 3mm 波段的放大器中，得到近 8dB 的增益，噪声为 4dB。用 YBCO 双晶结制成的 30μm 长磁通流三极管，在 70K 以下电流增益大于 1。电流增益和噪声性能决定磁通流器件的实用价值，而改进结的质量，提高结的 J_c，将使磁通流器件性能达到实用阶段。

相位锁定的可调谐窄带振荡器也是高温超导器件的研究目标。目前，在小的一维串联约瑟

夫森结阵中，由于结性能分散性太大，只有 40%结被锁定。对于大的结阵，希望结的 I_c 和 R_N 分散性尽量减小（小于 7%～8%），以实现可调谐窄带振荡器。

约瑟夫森结是很好的非线性元件，高温超导结属于微桥型结，其电容小、高温超导能隙高，所以高温超导约瑟夫森结可以在很高频率（THz 级）下实现混频。频率上限实际由 I_cR 限制。目前高 T_c 结的工艺达到的 I_cR 值远低于高 T_c 材料的能隙值（10 meV 以上）。最近用台阶结制成的微桥约瑟夫森结，在 15K 时的 I_cR 达 1.8 meV。在 110GHz 的混频器实验中，证实该器件可工作到频率 2.29 THz。通过结性能的进一步改进可实现更高频率的混频。

9.4.3　高温超导探测器的研究进展与应用前景[15]

目前，高温超导红外探测器研究成为超导电子学中的重要内容之一，高温超导探测器的研制水平已达到实用阶段，并且成为光电探测技术发展的一个新方向。与传统的半导体探测器比较，高温超导探测器在大于 20μm 的长波探测中将成为优良的接收器件，填补了电磁波谱中远红外至毫米波段的空白。此外，它还具有高集成密度、低功率、高成品率、低价格等优点。预计这一技术将在天文探测、光谱研究、远红外激光接收和军事光学等领域有着广泛的应用前景。

（1）高温超导探测器的探测机理

用超导体检测红外辐射，早在 20 世纪 50 年代就开始了，但由于 20K 以下深低温的工作条件而一直停滞不前。高温超导材料的问世，使这一技术领域得以新生，探测机理有如下九种。

① 电阻与温度关系机制　它是利用超导体从正常态转变到超导态时，电阻随温度变化而急剧改变的特性来检测红外辐射的。现有的高温辐射热计（bolometer）就是依据这个原理研制的。

② 电感与温度关系机制　它是根据超导膜处在 T_c 下，其动态电感随温度变化而急剧改变这一原理而制成探测器的。在 T_c 下工作，可消除高温辐射热计的热噪声，非常精确地测定动态电感 L_K 引起的频率变化，具有制作简单、灵敏度高的特点。

③ 磁化率与温度关系机制　当红外辐射照射在超导敏感元件上并引起温度上升时，其磁化率也迅速变化，它有如“磁场快门”，是一种抗磁机制的改变或者交流磁化率的变化来实现对入射辐射检测的，已试制出最小可探测功率 NEP（NEP 定义为入射辐射功率所产生的信号电压等于器件本身的噪声电压时的入射功率）约 $10^{-11}\,W/Hz^{1/2}$ 的探测器。这种探测机制不涉及电流输运，不需要电学连续性，这对探测器在低温下工作、室温下读取信号的设计非常有利。

④ 光助隧道效应(photon-assisted tunneling effect)　当对高温超导约瑟夫森（隧道）结施加恒定电场时，结区产生高频电流，并辐射或吸收电磁波，其频率 ν 与电压 U 有如下关系：$\nu=eU/h$，h 为普朗克常数。就是说，光子能量 $h\nu$ 可以引起超导隧道结的 U-I 特性发生变化。根据这个原理可制成性能优良的红外探测器，其理论上的 NEP 值可达 $10^{-21}\,W/Hz^{1/2}$，响应时间 τ 约为 10^{-10}s，光谱响应可到微波范围。

⑤ 非平衡光电效应(non-equilibrium photo effect)　在 1971 年，Testardi 用 Ar^+ 激光照射超导 Pb 膜时，发现感应出电阻现象，即超导电性消失，称这种现象为非平衡光电效应。Testardi 认为这是借助于光子破坏了超导库珀电子对而产生准粒子，准粒子的存在使超导能隙被压缩，并破坏了超导电性，也即实现了对红外辐射的检测。如今，已在 Sn、Pb 及其他氧化物、BaPbBiO 和 YBCO 等材料中观察到这种现象，其响应时间小于 10^{-6}s。

⑥ 光磁量子效应(photofluxonic effect)　这一效应是从超导相位滑移物理概念发展起来的，1990 年，由 Kadin 等人形成光磁量子探测红外辐射的新型机理[16]。当条状超导体宽度小于超导相干长度时，在临界电流 I_c 下，其超导电性的破坏要经过局部相位滑移，并形成中心涡旋。就是说，超导能隙 Δ 局部压缩为零，超导相位重复地滑移。对于二维超导体来说，这个滑移过程就连接成圈，形成涡旋-反涡旋对，在两个涡旋中产生横向的洛伦兹力，彼此排斥而分开，同时产生了净磁通为 Φ_0 的电压脉冲。当有入射辐射时，一个光子在超导膜中产生净

磁通 Φ_0，则 N 个光子在单位时间（s）产生净直流平均电压 $U=(\Phi_0/h\nu)P$（P 为极化强度），则有磁量子电压响应率 $R_\nu=\Phi_0/h\nu=1/(2e\nu)$。已用 NbN 和 BaPbBiO 膜在实验上证实了这种光助涡旋磁量子探测辐射的微观机制，分别得到 R_V 为 6000V/W 和 10^4V/W 的结果，其 τ 值小于 10^{-9}s。

⑦ 能斯特效应　当入射光照射高温超导膜时，膜内产生了垂直于表面的温度梯度，在外加磁场下沿膜表面可测出红外辐射的存在。它是由磁通线的消钉扎和温度梯度驱动磁通线的机制实现检测的，其响应速度较快，为 10^{-6}s 数量级。

⑧ 电流与温度关系机制　1993 年，Flik 等人提出了一种新型辐射探测器，称为本征超导辐射探测器（ISRD）。它是利用超导薄膜的临界电流 I_c 与 T 的关系制成的，美国麻省理工学院（MIT）获得的结果如下：$R=1000$A/W，NEP 值 $=2.6\times10^{-12}$ W/Hz$^{1/2}$，$D^*=2.7\times10^9$ cm·Hz$^{1/2}$/W，有潜力达到声子噪声限。

⑨ 热电子型　它是由美国 Berkeley 大学提出来的深低温探测器，其 D^* 达到 1.15×10^{15} cm·Hz$^{1/2}$/W 的高性能。

（2）高温超导探测器的技术水平与特点

根据上述九种探测机理都已设计制造了各种样式的高温超导红外探测器，其中较成熟的是根据 R-T 关系制造的 Bolometer 型器件，其次是 Josephson 结型器件。表 9-5 列出了几种水平较高的高温超导探测器的主要性能。

表 9-5　高温超导探测器的主要性能

超导材料	类　型	NEP 值 /(W/Hz$^{1/2}$)	D^* /(cm·Hz$^{1/2}$/W)	研究机构
YBCO	Bolometer	7.0×10^{-14}	2.0×10^{10}	中科院昆明物理研究所
YBCO	Bolometer	1.1×10^{-13}	1.8×10^{10}	中科院上海技术物理研究所
GBCO	Bolometer	3.8×10^{-12}	1.7×10^{10}	西北大学，中科院物理研究所
YBCO	Bolometer	7.8×10^{-12}	8.3×10^{9}	华中理工大学
YBCO	Bolometer	1.6×10^{-11}	6.0×10^{9}	美国宇航局(NASA)
YBCO	Bolometer	5.0×10^{-12}	1.4×10^{10}	Berkeley 大学
YBCO	ISRD	2.6×10^{-12}	2.7×10^{9}	美国麻省理工学院
YBCO	Bolometer	4.5×10^{-12}	约 5.0×10^{9}	美国加利福尼亚大学

从表 9-5 可以看出，单元超导探测器的性能已达到实用水平。它们多是用 $YiBa_2Cu_3O_7$ 材料制造的，主要原因是该材料制膜工艺成熟（T_c 约为 90K），探测器的热学设计容易实现。

由于实际应用，多元列阵与焦平面列阵（FPA）的研究极为活跃，已有 1×8 元、1×12 元、1×64 元、3×4 元、8×8 元面阵的报道，特别值得注意的是，进行高 T_c 红外焦平面列阵（IR-FPA）的研究机构竟有 10 多家，如美国 Honeywell 公司、TRW 公司、西屋公司、超导公司、NASA/God-dard 空间中心、美国海军研究实验室（NRL）和加利福尼亚大学等。图 9-5 是上海技术物理所试制的 4×4 元面阵，对于这种电阻型的 Bolometer，每个敏感元有两根信号读出线，面阵器件的制造和工艺实现成为一个难点。从图 9-5 可看出，利用面阵中各个敏感元公用电极编组的巧妙设计，引用集成微加工技术，对 YBCO 薄膜光刻，试制出了 4×4 元面阵。它的 D^* 值为（1.2～7.2）$\times10^8$cm·Hz$^{1/2}$/W，工作温度为 88K。与延迟线时钟脉冲读取信号方法比较，它具有两维同时读出信号的特点。这一独特的设计方法还可以试制 4N 系列的焦平面器件（如 4×8 元、4×128 元等），并可引用制造光导型 HgCdTe、热电阻等传统红外探测器面阵。

图 9-6 示出的是引用同步辐射源光刻出 0.8μm 线条的高温超导探测器敏感元照片。它不仅提高了接收入射辐射的能量，而且为制造高密度的多元列阵打下了技术基础。

对于光子型 Josephson 型高温探测器，目前还不成熟，但研究工作相当广泛，主要有 SIS 结、SNS 结、晶粒边界结和 Josephson 微桥 4 种，这些研究都存在工艺复杂、成结不稳定的问题。

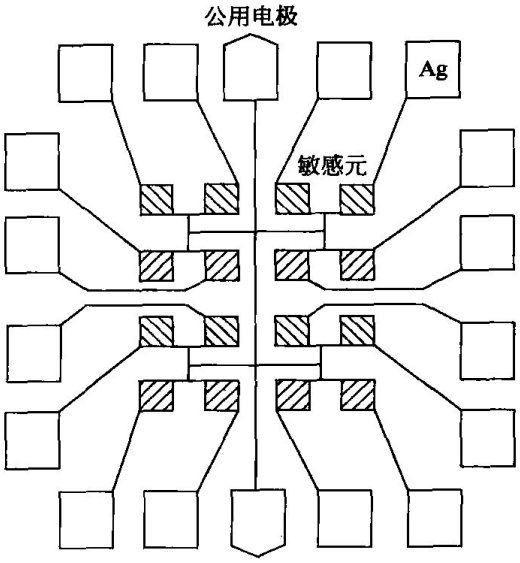


图 9-5　4×4 元面阵结构

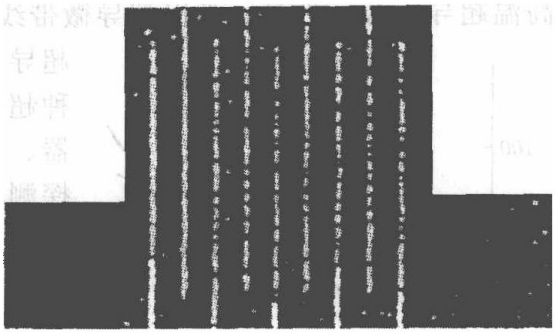


图 9-6　亚微米结构敏感元

目前，半导体 IR-FPA 面临着两个难题：一是制造工艺；二是功耗。从制造工艺上看，半导体 IR-FPA 包括探测器的组合件、前置放大器和二维的信号读出线路。这样的混成结构，在单一基片上制造出电学特性均匀的大面积列阵是相当困难的，很难要求结构低于 $100\mu m^2$；对于 FPA 为 100×100 以上元数的器件就必须是镶嵌的组合件。通常，超导电路尺寸仅为几微米，而半导体电路则要几十微米，因而在一定面积上，超导线路可以完成更为复杂的信息处理。关于功耗，美国战略防御局（SDIO）有个指标，即所设计的系统，每个像元功耗在 $10\mu W$ 之内。按照这个要求，对于像元数目巨大的半导体 IR-FPA 系统，其功率总消耗量也是相当大的，如一个 1000×1000 元面阵则要有 10W 的功耗，这对航空或航天整机系统带来很多技术困难。

如今，正在开发的超导 IR-FPA 技术却能够有效地克服半导体 IR-FPA 的上述困难，为研制高密度低功耗 IR-FPA 展现了良好的前景。归纳起来有如下 4 个优点。

① 低功耗　超导电路可以认为是无功耗的，但实际上功耗是存在的。通常它比相同作用的半导体电路功耗低 2 个数量级，如现已采用超导量子干涉放大仪（SQUID），其噪声级低 10^{-2}。超导IR-FPA的研究内容，除敏感元之外还包括前放（可选 SQUID）、A/D 转换和信息处理电路。总的来看，功耗低 1～2 个数量级。

② 超导线路尺寸可极小　从亚微米和纳米结构研究报道看，微米级的器件加上微米级的线路将比半导体 IR-FPA 有更高的密度，完成更为复杂的信息处理。

③ 便于研制大面积均匀列阵　由于超导均匀膜已有 ϕ76mm 尺寸，利用现有的光刻技术可以制造大面积均匀敏感元。工艺表明，坏器件可极少，甚至没有。

④ 成品率高、价格低　这是由于超导制膜和光刻工艺可靠所确定的。如高温超导体淀积在 Si 微结构上的薄膜制成 Bolometer 器件，成品率高，其成本比 HgCdTe 低 5～6 个数量级。

超导 IR-FPA 技术的主要问题在于超导器件与线路是低阻抗的，因此信息读出的匹配问题必须解决。有关研究正在进行之中。

（3）应用前景

目前，尽管热敏型器件尚有若干技术难点，但已无重大的难以逾越的障碍，目前有较成熟的发展，单元和线阵将会实际应用，部分可商品化。而光子型器件也将有技术突破并试用，但它不会取代前者，和红外探测器现状一样也将是两大类探测器并行发展。下列应用仪器将实际应用于诸多领域：① 光谱仪，高温超导器件用于傅里叶光谱仪的中、远红外区要比热电堆、热释电器件优越，特别是快扫描型的傅里叶光谱仪则更好；② 快速低温测温仪及辐射计；③ 热像仪，用于大于 $20\mu m$ 至亚毫米波段的成像是最佳器件；④ 地物波谱仪，长波地物辐射波

谱检测应是首选的；⑤ 远红外激光器的接收；⑥ 托卡马克等离子体电子温度测量；⑦ 射电天文亚毫米波接收机、天文探测的光谱仪，特别是天文卫星对外层空间探测；⑧ 军事上多种装备可用，如主动式亚毫米波型扫描器、红外前视等。

9.4.4 高温超导薄膜无源器件及应用[17]

高温超导无源元件是一类以超导微带线为基础，没有超导结的非约瑟夫森器件。由于高温超导薄膜制造技术和刻蚀技术的进展，现在已能制造多种超导无源元件，如微带传输线、微带天线、微带谐振器、滤波器、延迟线、环行器、定向耦合器，以及红外探测器和开关器件等。红外探测器在前面已进行了介绍，下面简单介绍微带传输线、微带谐振器、微带滤波器和微带延迟线。

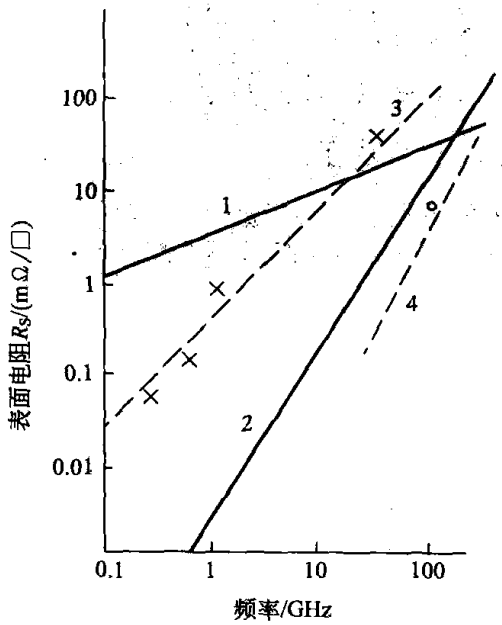


图 9-7 Cu、Nb 和 YBaCuO 材料的表面电阻
1—Cu(77K)；2—Nb(7.7K)；3—YBCO 块材(77K)；4—YBCO 薄膜(77K)

(1) 微带传输线

利用掩模板及刻蚀方法，制造高温超导薄膜微带传输线，作为微线板、多层布线板的互连线，以组装大规模集成电路芯片。此外，还用于混合集成电路和其他微电路。因超导传输线损耗低、色散小、不失真，可传输宽带微弱信号，故特别适宜于微波电路和高速数字电路。

为了说明高温超导薄膜在损耗方面的优异特性，引入图 9-7[18]，从该图可以看出，YBaCuO 高温超导薄膜即使在 77K 时，其表面电阻 R_S 也低于 Nb 在 7.7K 时的表面电阻，因此，这种薄膜的表面电阻与 Cu 的表面电阻的相交频率远高于 Nb 的相应频率，而高达 200GHz。即在 200GHz 以下，高温超导薄膜的传输损耗都小于 Cu 导体。

(2) 微带谐振器

最常用的微带谐振器有两种结构：线形谐振器和环形谐振器（见图 9-8）。前者的优点是对其微波信号的耦合情况可进行严格的分析，后者的优点是辐射损耗较小。

现在已经用平面工艺试制出高温超导薄膜微带谐振器，所用的基片为 MgO 或蓝宝石。但是，它们的性能（如谐振频率、Q 值、工作温度）不够好，尚有待大力提高。由于谐振器是多种微波器件（如振荡器等）的基础，因而从事研究高温超导薄膜微带谐振器的人员颇多。

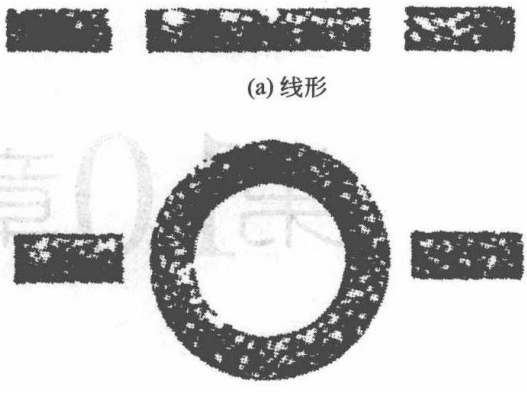
(3) 微带滤波器

现在，微带滤波器通常用于阻抗恒定（通常是 50Ω）的系统。微带滤波器有多种结构形式。作为示例，图 9-9 中给出了两种结构形式，其中图 (a) 是由不同阻抗的微带线段串接而成，图 (b) 则是用线段间的选频性耦合原理构成。

用超导微带线的好处是可以显著降低滤波器的损耗，获得高 Q 值的频率响应。改善噪声和干扰特性，对于高灵敏度接收的前级，特别需要损耗很小的滤波器。用高温超导薄膜微带线可制成超导滤波器，例如，用三段 YBaCuO 微带线制成的滤波器，其中心频率为 1.6GHz，带宽为 333MHz，通带插入损耗为 0.54dB (77K)；而同样的黄铜微带滤波器的通带插入损耗却高达 1.8dB。

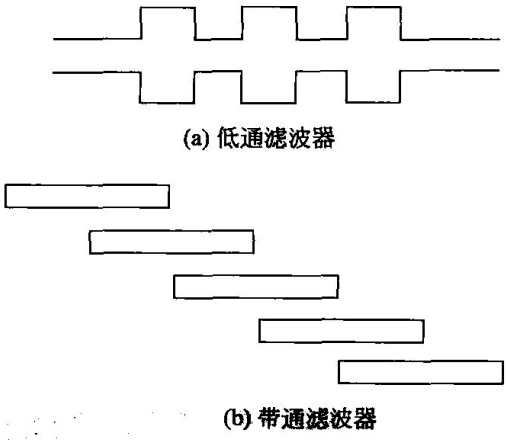
(4) 微带延迟线

用超导材料作为延迟线的目的是减少损耗。这是因为随着延迟线的微型化，其线条越来越细。现在研制的超导微带延迟线有非色散型和色散型两类。在非色散型延迟线中，又有螺旋线形和波折线形两种结构。近来，用 $LaGaO_3$ 基片试制出了 YBaCuO 高 T_c 超导薄膜微带延迟线。



(a) 线形　　(b) 环形

图 9-8　微带谐振器的两种常用结构



(a) 低通滤波器　　(b) 带通滤波器

图 9-9　平面滤波器的两种结构形式

参　考　文　献

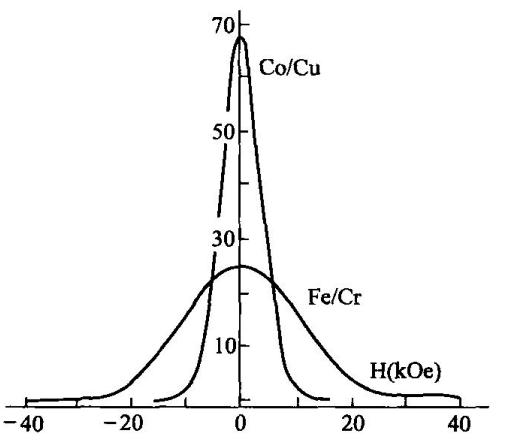
[1] 李言荣，恽正中．电子材料导论．北京：清华大学出版社，2001，第 4 章.
[2] 李宏成．物理，1995，24：53.
[3] Meyer O，et al. Phys. Rev. B.，1988，37：9757.
[4] Talvacchio J，et al. IEEE Trans. Magn. 1991，MAG-27：978.
[5] Wu X D，et al. IEEE Trans. Magn. 1991，MAG-27：1445.
[6] Fork D K，et al. Appl. Phys. Lett.，1990，57：1137.
[7] Char K，et al. Appl. Phys. Lett.，1990，57：409.
[8] 吴自勤，王兵．薄膜生长．北京：科学出版社，2001，第 12 章.
[9] 李林．物理，2001，30：392.
[10] 杨乾声．物理，1995，24：172.
[11] Friedl，G，et al. Appl. Phys. Lett.，1991，59：2751.
[12] Ono R H，et al. Appl. Phys. Lett.，1991，59：1126.
[13] Char K，et al. Appl. Phys. Lett.，1991，59：733.
[14] Gao J，et al. IEEE Trans. Magn. 1991，27：3062.
[15] 刘心田．物理，1999，28：260
[16] Kadin A M，Leung M，Smith A D，et al. Appl. Phys. Lett.，1990，57：2847.
[17] 曲喜新等．电子薄膜材料．北京：科学出版社，1997. 第 1 章.
[18] Lancaster M J. New Materials and Their Applications. IOP Publishing Ltd.，1990.

第10章

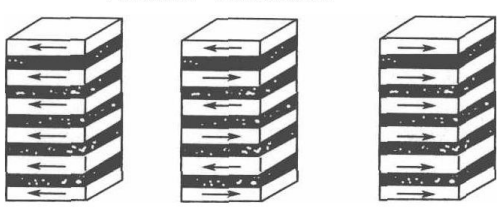
巨磁阻薄膜材料

10.1 概述

众所周知，磁场可以使许多金属的电阻发生改变，只不过变化率很小，一般不超过2%～3%，这种由磁场引起的电阻变化被称为磁致电阻（magnetoresistance，缩写为MR）。1988年，Baibich等人报道了惊人的发现[1]，在由Fe、Cr交替沉积而形成的多层膜$(Fe/Cr)_N$（N为周期数）中，发现了超过50%的磁电阻变化率。由于这个结果远远超过了多层膜中Fe层MR的总和，所以这种现象被称为巨磁电阻效应（giant magnetoresistance，缩写为GMR）。图10-1是这种多层膜的结构示意图及电阻变化率$\Delta R/R$（%）与外加磁场H的关系曲线。随后，世界各国的许多实验室相继开展了GMR的研究工作，在短短几年的时间里取得了引人注目的理论及实验成果，并使研究成果迅速地进入应用领域[2]。早期报道存在GMR现象的多层膜样品，都是用分子束外延法（MBE）制备的，这是一种超高真空镀膜技术，在镀膜过程中，平均每分钟才形成1个单原子层，可想而知，这一定是一种十分复杂、精密而且价格昂贵的设备。这当然限制了GMR的研究范围。1990年美国IBM公司的S. S. Parkin等人[3]在用磁控溅射法制取的多晶$(Fe/Cr)_N$、$(Co/Ru)_N$多层膜中观察到了GMR现象和层间耦合振荡，因为磁控溅射法的设备简单、价格低廉，GMR的研究工作得到了极大的推进。同时，这也使GMR材料的广泛应用成为可能[2]。在1991年美国举行的第一届21世纪薄膜科学与技术国际讨论会上，磁学组认为磁性材料的研究“将来取决于薄膜”，近年发现的巨磁电阻效应特别受到青睐。到会的人员一致认为：“巨磁电阻效应多层膜材料的进展，不仅将获得巨大的经济效益，而且还对固体中磁性量子理论提供了新的了解”[4]。1994年IBM公司宣布利用具有巨磁电阻



(a) Fe/Cr、Co/Cu多层膜的电阻变化率$\Delta R/R$(%)与外加磁场H的关系曲线



(b) 多层膜结构示意图

图10-1 多层膜的结构示意图及电阻变化率$\Delta R/R$（%）与外加磁场H的关系曲线（1Oe=79.5775A/m）

效应的多层金属膜（自旋阀）制成的硬磁盘磁头，大大提高了磁记录密度，引发了世界范围的巨磁电阻材料和器件的研究热潮。

大量的研究工作表明，GMR 效应广泛存在于过渡金属磁性多层膜、纳米尺度的磁性颗粒膜、自旋阀结构以及氧化物薄膜中，本章将分别予以介绍。

10.2　磁性多层膜的巨磁阻效应

10.2.1　GMR 效应的发现和简单原理[2]

GMR 效应的发现并非偶然，它是长期以来人们对磁性本质问题探索的结果，而近代人工微结构高技术的发展为 GMR 效应的发展提供了技术条件。

早在 1856 年，英国著名物理学家 W. 汤姆逊就发现了磁致电阻现象。但是，直到 20 世纪 20 年代，量子力学理论建立以后，物理学家才能解释该现象的成因。针对铁磁性过渡金属元素非整数磁矩问题，Stoner 提出了能带劈裂交换模型（见图 10-2）。由于交换作用，对磁矩有贡献的 d 电子的能带产生劈裂，自旋向上的 d 电子能带降到费米能级以下，因而，自旋向下的电子要比自旋向上的电子少，二者的差异造成了铁磁过渡金属元素原子磁矩的非整数性。

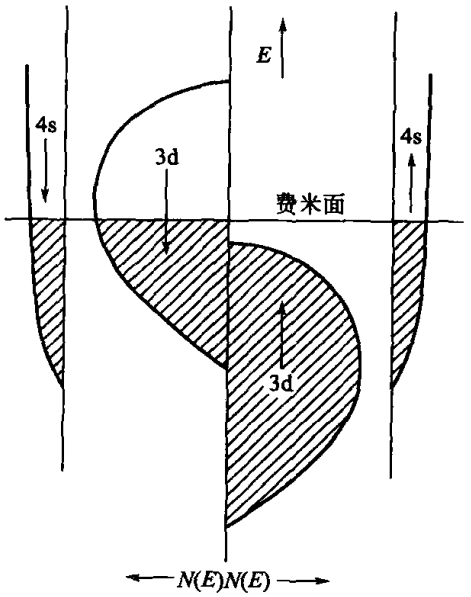


图 10-2　过渡金属的态密度函数 N（E）示意图

受到这一模型的启示，英国著名物理学家、诺贝尔奖获得者 N. F. Mott 提出一个关于铁磁性金属导电的理论，即所谓二流体模型：Mott 认为，在铁磁金属中，导电的 s 电子要受到磁性原子磁矩的散射作用（即与局域的 d 电子作用），散射的概率取决于导电的 s 电子自旋方向与固体中磁性原子磁矩方向的相对取向。进一步的实验表明，自旋方向与磁矩方向一致的电子受到的散射作用很弱，自旋方向与磁矩方向相反的电子则受到强烈的散射作用，而传导电子受到散射作用的强弱直接影响到材料电阻的大小。1986 年，德国人 P. Grunberg[5] 在 Fe/Cr/Fe 三明治结构中发现，当 Cr 层厚度合适时，两 Fe 层之间存在反铁磁耦合作用。根据这一结果，几十年来一直致力于研究薄膜中磁致电阻现象的法国巴黎大学的物理学家 A. Fert 设计了如图 10-1 所示的 $(Fe/Cr)_N$ 多层膜，成功地使磁电阻效应得到放大，使之成为巨磁电阻。

研究表明，能够产生 GMR 现象的多层膜系统必须满足以下几个条件：① 相邻磁层磁矩的相对取向能够在外磁场作用下发生改变，更一般地说，体系磁化状态可以在外磁场作用下发生改变；② 每一单层的厚度要远小于传导电子的平均自由程；③ 自旋取向不同的两种电子（向上和向下），在磁性原子上的散射差别必须很大。

10.2.2　GMR 及层间耦合的振荡现象[2]

在具有 GMR 效应的多层膜系统中，存在着一种 GMR 数值随非磁层厚度变化而周期性振荡的现象，这种现象已成为多层膜系统 GMR 的特征。在 Co/Cu 多层膜系统，GMR 随 Cu 层厚度而变化，在 Cu 层厚度约为 0.9nm、1.9nm、3.0nm 处，GMR 分别有一明显的峰值。

不仅如此，随着非磁层厚度的变化，多层膜中磁层的层间耦合状态也出现铁磁↔反铁磁振荡，对应于 GMR 峰值处，层间耦合为反铁磁状态。实验发现，在由 Fe、Co、Ni 及它们的合金与非磁性过渡金属或贵金属元素构成的多层膜系统中，无论是否有 GMR 现象，都存在层间

磁矩耦合的振荡现象[6]，振荡周期有一个普遍适用的值，大致在1～1.2nm之间。但Cr元素除外，它的振荡周期大约为1.8nm。此外，在Fe/Cr/Fe单晶楔中，不仅观察到了长周期的层间耦合振荡现象，而且还发现了一种周期仅为2个Cr原子层的短周期振荡现象。这种通过非磁层为媒介的磁层间交换作用的机理是许多理论研究的课题。

10.2.3 GMR与多层膜结构的依赖关系[2]

磁性金属多层膜的饱和GMR值强烈依赖于多层膜的具体结构，如磁层、非磁层的厚度和结构、周期数N、缓冲层的成分及厚度等。此外，制膜的条件，如基片的温度、溅射速率、溅射气压等也能影响到样品的性能。这意味着同样成分、结构的样品，如果制备条件有差异，将失去可比性。因此，在实验中保证样品制备条件的稳定性是十分重要的。

(1) GMR与多层膜周期数N的关系

决定磁性金属多层膜总厚度的周期数N是多层膜结构方面的一个重要的量。多层膜GMR值的大小通常与它有很大的关系。实验表明，随着N的增加，GMR值也增大；当N达到一定值时，GMR值趋近饱和。这一结果可以简单解释为：当N很小时，膜的厚度较小，由于膜表面的散射作用，膜电阻很大，这导致GMR效应变小。当N增加到使膜厚达到可与传导电子的平均自由程相比时，GMR值开始趋向饱和。当然，膜厚增加会影响到多层膜中晶粒的生长情况，不同膜厚产生的大量晶界变化也将影响到GMR的值。

(2) GMR与磁层厚度的关系

假设导致GMR现象的传导电子的自旋相关散射只发生在磁层内部即体散射，则可以定性地解释多层膜GMR的起因。我们可以很容易地把这个假设推广，把界面处自旋相关散射的影响也包括进去。这时，体散射和界面散射的相对贡献问题就变得很重要了。这也是多层膜GMR的一个研究热点。通常采取的做法是改变磁层的厚度，以引起磁层与非磁层界面状况的改变，再观察GMR所发生的变化。对Fe/Cr多层膜进行实验研究：当测量温度为4.2K，样品的其他条件一样，只是铁层的厚度有规律地增加（由0.15nm增至30nm）结果表明，当铁层厚度为0.8nm时，样品的GMR值最大，而铁层厚度在2～30nm范围里变化时，GMR近似与铁层厚度成反比。这表明在Fe/Cr多层膜中，界面处的自旋相关散射占主导地位。

10.2.4 GMR材料的应用[2]

GMR效应是近几年凝聚态物理、材料科学的研究热点，它具有重要的科学意义。同时，GMR材料也具有重大的应用价值。首先，用GMR材料制成的计算机用高密度磁头，可使硬磁盘面记录密度提高数倍，这将使信息高速公路上图像传输通道的“瓶颈”得以突破；其次，用GMR材料制造的磁电阻随机存储器（MRAM）比现有的RAM具有更多优点，如非易失性、抗辐射、长寿命和低成本等，这在计算机、通信、广播特别是军事等领域都有很好的应用前景。此外，GMR材料制造的传感器在未来的传感器市场将占有重要的位置，它具有尺寸小、灵敏度高、抗恶劣环境和长寿命等优点，在家电、汽车、自动控制方面将有广泛的应用。巨磁电阻现象表明，纳米材料中电子的输运性质与自旋和磁矩的取向有关，磁体与电子学有机地结合在一起，开拓了磁体电子学新的研究领域。目前，一些磁电子学新器件的构想已经提出，如自旋晶体管、自旋极化场效应晶体管，但尚未付诸实践。

10.3 颗粒膜的巨磁阻效应

纳米（nanometer）即毫微米，是长度的单位，$1nm=10^{-9}m$，形象而颇为粗略地可表述为相当于头发丝直径的十万分之一的尺度。广义的纳米材料泛指三维空间中至少有一维处于纳

米量级的材料，例如，厚度为纳米量级的薄膜、多层膜；直径为纳米量级的线、管；三个维度均为纳米量级的微粒、微晶及其所组成的材料。狭义的纳米材料主要指后者。所谓纳米量级指1～100nm。本节介绍纳米微粒镶嵌于薄膜中所形成的复合纳米材料体系，通常称之为颗粒膜。1988 年，多层膜巨磁电阻效应的发现叩开了磁电子学新学科的大门，在全球范围内引起了人们对基础研究与应用研究的广泛兴趣，在其启发与推动下，1992 年在磁性颗粒膜的非均匀相结构系统中，发现同样存在巨磁电阻效应，继后扩展到熔融快淬、机械合金化等非均匀磁系统的研究。为了降低产生巨磁电阻效应的饱和磁场，多层膜与颗粒膜的研究却殊途同归，二者的结合产生了低饱和磁场的间断膜与混合膜。本节主要介绍颗粒膜的巨磁电阻效应。

10.3.1　颗粒膜及其制备[7]

颗粒膜是指微颗粒弥散于薄膜中所构成的复合薄膜，例如 Fe、Co 微颗粒镶嵌于 Ag、Cu 薄膜中而构成 Fe-Ag、Co-Ag、Co-Cu 等颗粒膜，其中 Fe、Co 与 Ag、Cu 固溶度很低，因此不构成合金、化合物，而以微颗粒的形式弥散于薄膜中，所以颗粒膜区别于合金、化合物，属于非均匀相组成体系。颗粒膜中丰富的异相界面对电子输运性质和磁、电、光等特性有显著的影响，控制其组成比例、颗粒尺寸、形态就可以对颗粒膜的特性进行人工选择。

颗粒膜与多层膜有不少相似之处，二者均属于二相或多相复合的非均匀体系，所不同的是纳米微粒在颗粒膜中呈混乱的统计分布，而多层膜中相分离具有人工周期结构。对物理问题的理论处理，多层膜优于颗粒膜，然而工艺制备颗粒膜却比多层膜简便，因而在实用上颇受青睐。

颗粒膜可以采用共蒸发、共溅射、离子注入以及化学工艺制备，实验室中常采用磁控溅射、离子束溅射等方法，所用的靶材为所需组分的复合靶，例如 Co-Ag 颗粒膜的靶，可采用在 Ag 靶上贴 Co 片，调整二者的相对面积，可以制备出不同 x 值的 Co_xAg_{1-x} 颗粒膜。当 Co 颗粒的体积分数低于 Ag 时，Co 以微颗粒的形式嵌于 Ag 膜中，当二者体积分数相近时，$f_V \approx 0.5$，形成网络状的迷宫图形，称为逾渗阈值(percolation)。通常在逾渗阈值附近会产生反常的电、磁、光等性质的变化。

10.3.2　颗粒膜的巨磁电阻效应[7]

多层膜的巨磁电阻效应源于与自旋相关的电子散射，因此从本质上讲，颗粒膜与多层膜没有多大区别，从多层膜的巨磁电阻效应延伸到颗粒膜是顺理成章的，它们有内在的必然性。电子在颗粒膜中输运时，将受到磁性颗粒与自旋相关的散射，该散射源于磁性颗粒的体散射以及磁性颗粒的表面（界面）散射。实验与理论都表明，颗粒膜中的巨磁电阻效应主要来源于界面散射，它与颗粒直径成反比。例如对 $Co_{20}Ag_{80}$ 颗粒膜的巨磁电阻效应与钴颗粒半径的倒数(r^{-1})成很好的线性关系，见图 10-3。

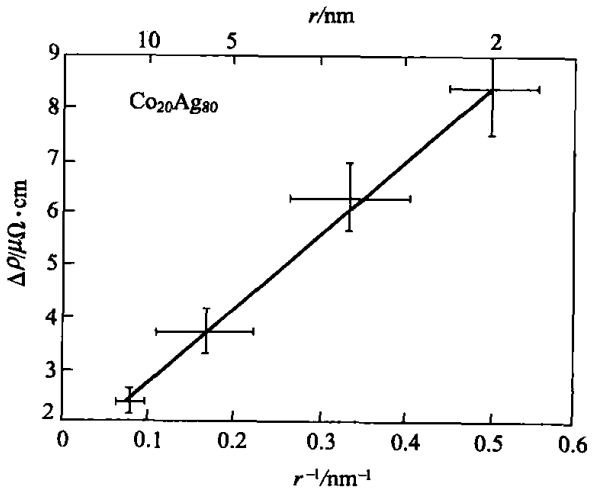


图 10-3　$Co_{20}Ag_{80}$ 颗粒膜的巨磁电阻效应与 Co 颗粒半径的关系曲线

通常将颗粒膜系统中的铁磁颗粒的磁矩看为空间呈混乱分布，加磁场后必然导致颗粒磁矩趋向沿磁场方向排列，从巨磁电阻源于与自旋相关的散射这一机制出发，传导电子的散射必然与颗粒磁矩的取向排列有关。理论计算表明，颗粒膜的 $\Delta\rho/\rho$ 与 $(M/M_s)^2$ 成正比。对 $Co_{16}Cu_{84}$ 颗粒膜样品，实验曲线与理论曲线 $\Delta\rho/\rho=-0.065(M/M_s)^2$ 在低磁场部分符合得不错，在高场部分有些偏差，见图 10-4，图中曲线为理论曲线，圆点为实验数据点。

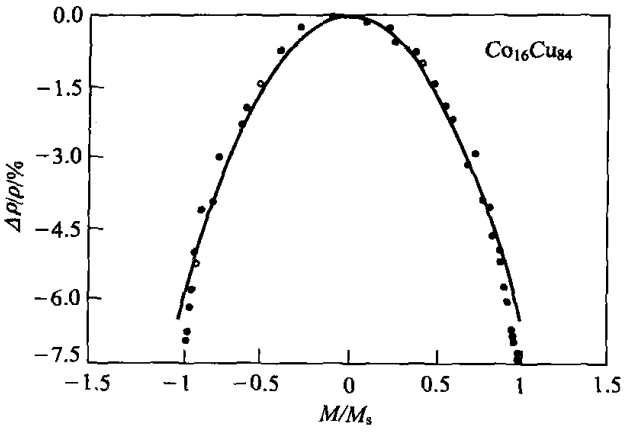


图 10-4 $Co_{16}Cu_{84}$ 颗粒膜的巨磁电阻效应与 M/M_s 的关系曲线

目前，颗粒膜巨磁电阻的研究主要有两个系列：其一是银系，如 Co-Ag、FeNi-Ag 等；其二是铜系，如 Co-Cu、FeCo-Cu 等。Co_xAg_{1-x} 颗粒膜的巨磁电阻与 Co 含量（x，原子分数，下同）之间的关系见图 10-5，大约在 $x=22\%$ 组成时呈现巨磁电阻效应极大值。不同系列颗粒膜产生巨磁电阻效应极大值的组分组成范围大致与铁磁微粒体积分数介于 15%～25%之间相当，低于形成网络的逾渗阈值。可以这样来理解：当磁性颗粒体积分数低时，颗粒数目少，散射中心少，此外颗粒间距大，如间距大于电子在介质中的平均自由程时，亦将降低巨磁电阻效应，因此随着铁磁颗粒浓度增加，总的趋势是增大巨磁电阻效应的。然而随着颗粒浓度增大的同时，颗粒尺寸亦将变大，当颗粒尺寸超过电子在颗粒内的平均自由程时，亦将降低巨磁电阻效应。此外，随着颗粒浓度增加，颗粒间相互作用增强，当一定浓度时在颗粒膜中可以形成磁畴结构，巨磁电阻效应将消失，于是在一定铁磁颗粒浓度时将呈现巨磁电阻效应极大值。理论研究表明，当铁磁颗粒尺寸与电子平均自由程相当时，巨磁电阻效应最显著。除颗粒尺寸外，巨磁电阻效应还与颗粒形态相关[8]，对颗粒膜进行退火处理可以促使进一步相分离[9]，从而影响巨磁电阻效应。

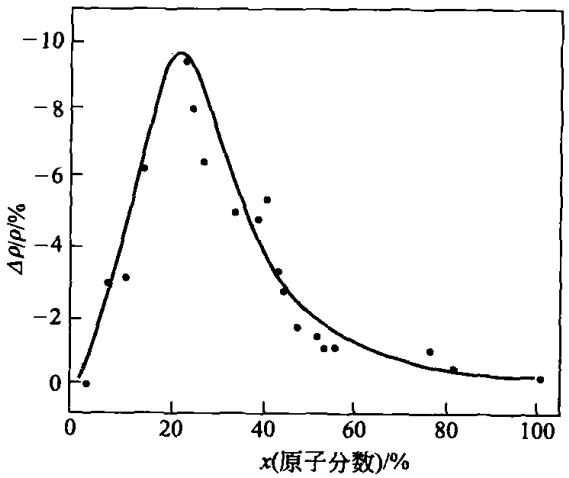


图 10-5 Co_xAg_{1-x} 颗粒膜的巨磁电阻效应与 Co 含量（x）的关系

颗粒膜所存在的问题是饱和磁场较高，较适宜应用于磁传感器件中，研究的方向是降低饱和磁场，提高磁场灵敏度。此外，颗粒间的相互作用及其对磁电阻效应的影响，尚待研究。

10.3.3 间断膜和混合膜的巨磁电阻效应[7]

单纯的多层膜、颗粒膜虽然巨磁电阻效应远高于各向异性磁电阻效应，但所需饱和磁场亦高，磁场灵敏度并不显得优越，而作为读出磁头以及随机存储器，磁场灵敏度是十分重要的参量。在多层膜中采用自旋阀的构型（后面将介绍）显著地提高了磁场灵敏度，降低了饱和场，作为高密度读出磁头已实用化，但自旋阀多层膜的 GMR 效应较小[10]。提高磁场灵敏度的另一途径是将多层膜在合适的温度下进行退火处理，使其成为间断膜（也可称为不连续膜）。间断膜类似于颗粒膜。形成间断膜后可以降低层间的反铁磁性耦合，达到降低饱和磁场的目的。基于相似的考虑，亦可制备成层状与颗粒状混合型的纳米结构，即混合膜。在混合膜中，磁性层很薄，实际上是以纳米微粒的形式镶嵌于膜中。间断膜的例子，如在 Si/SiO_2 基片上生成 Ta(10nm)/Ag(2nm)/[NiFe(2nm)/Ag(4nm)]$_4$/NiFe(2nm)/Ta(4nm)多层膜，经 315℃在(5%H_2+95%Ar)气氛中退火，获得高磁场灵敏度的间断膜[11]。混合膜的例子如[Co(0.4nm)/Ag(4nm)]/[NiFe(4nm)/Ag(4nm)]$_{15}$。

将传统[NiFe/Ag]$_n$ 多层膜进行适当的热处理，可以形成间断膜（不连续多层膜）。由于 Ag 原子的热扩散，打破了原有均匀的多层膜结构，磁性层被分割成一个个具有横向解耦的小岛，但还没有形成颗粒膜中的单畴铁磁颗粒。在适当条件下，耦极子场使小岛磁矩反平行排

列，在较低饱和场下可获得高的磁场灵敏度和高的 GMR 值，因此间断膜（不连续多层膜）以其独特的结构特征和极高的低场灵敏度，成为继自旋阀之后又一类有希望被应用于高密度磁记录读磁头的巨磁电阻材料[12]。

用直流磁控溅射和快速真空磁场退火工艺在玻璃基片上可以制备出$[NiFe/Ag]_n$间断膜（不连续多层膜）[12]。溅射系统为国产的溅射台，采用双靶溅射，本底真空度优于 1.3×10^{-3} Pa，溅射气氛为氩气，溅射气压为 4Pa。基片采用普通医用载玻片，用超声波进行清洗，不用任何缓冲层，$[NiFe/Ag]_n$ 多层膜直接沉积在基片上，基片温度低于 60℃。NiFe、Ag 的溅射速率分别为 0.103nm/s 和 0.097nm/s，各层膜厚度由溅射时间控制。对所制备出的 $[NiFe/Ag]_n$ 多层膜，采用快速真空磁场退火处理形成间断膜（不连续多层膜）。退火系统真空度为 2～4Pa，所加外磁场电流为 2A。采用碘钨灯加热，升温时间为 2～3min，保持一定的温度和一定的退火时间，然后自然冷却至室温。用四探针法测量了常温下薄膜的磁电阻值，磁场和电流都在膜面内，且相互平行。常温下$[NiFe/Ag]_n$间断膜（不连续多层膜）的巨磁电阻变化率为 13%，饱和磁场强度 $H_s<800$ A/m，磁场灵敏度为 1.6×10^{-4}m/A。

间断膜（不连续膜）模型介于多层膜模型和颗粒膜模型之间，如图 10-6 所示[12]。图中，FM 代表铁磁层，NM 代表非铁磁层。NiFe 和 Ag 为非固溶金属，退火前 NiFe 层和 Ag 层之间有清晰的界面，单层 NiFe 内原子磁矩都平行一致排列，如图 10-6（a）所示；快速真空磁场退火后，一方面 Ag 原子热扩散，NiFe 层被分割成一个个具有横向解耦的小岛，每个小岛有多畴结构。由于静磁相互作用[11]，小岛磁矩不再平行一致排列，而有反平行排列的趋势，降低了单层 NiFe 的磁化强度 M，即减小了 NiFe 层间的反铁磁耦合。对于多层膜，反铁磁耦合 $J_{AF}=-M_s t_F H_s/4$，因而饱和场 H_s 也得到减小；另一方面，热处理使 NiFe 和 Ag 界面面积增大，界面粗糙度增大，这都增加了电子自旋相关的散射，巨磁阻效应得以提高，从而获得高的磁场灵敏度。

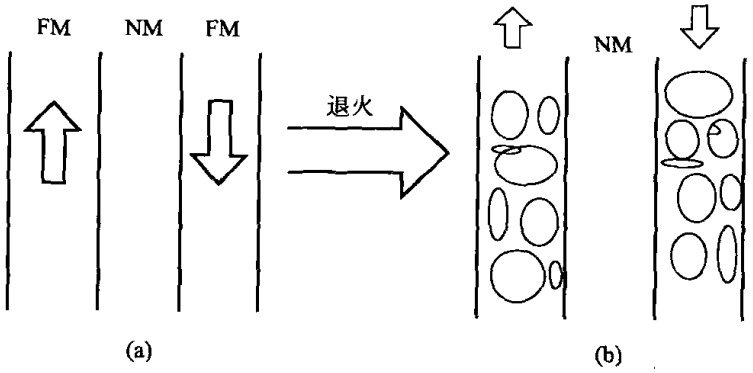


图 10-6　$[NiFe/Ag]_n$ 多层膜退火处理形成间断膜（不连续多层膜）

10.4　自旋阀多层膜的巨磁阻效应

出于应用的目的，人们在寻找低饱和场、单位磁场电阻变化率高的 GMR 材料方面做了大量的工作。由磁性金属膜与非磁性金属膜交叠而成的周期性金属多层膜中，表现出巨磁电阻效应。但是这种结构的饱和磁场强度较高（室温下最低也要 8×10^3A/m 左右）。Dieny[13]提出的 GMR 自旋阀(spin valve)多层膜，将饱和磁场降至每米几十个安培，率先进入实用化。尽管自旋阀多层膜的磁电阻比值不大，但是灵敏度很高。目前，自旋阀多层膜的物理过程和材料制备仍然是需要进一步研究的问题。这里简单介绍自旋阀多层膜的结构和巨磁阻效应。

10.4.1　自旋阀多层结构和巨磁阻效应[2]

自旋阀多层膜是一种具有低饱和场强度和高单位磁场电阻变化率的 GMR 材料。图 10-7 即是自旋阀结构示意图及 MR 曲线。自旋阀主要是由钉扎层（一般由 $Fe_{50}Mn_{50}$ 层和 $Ni_{80}Fe_{20}$ 层构成）、

自由层（$Ni_{80}Fe_{20}$层）和隔离层 Cu 构成。为了防止 $Fe_{50}Mn_{50}$氧化，一般最后再镀一层保护层。

在钉扎层中 FeMn 和 NiFe 之间存在交换耦合作用，这导致 NiFe 层中出现单向各向异性。因此，钉扎层的磁滞回线将以一非零场 H_B 为中心，H_B 即所谓的偏置场，所以这种结构有时也叫做交换偏置三明治结构（exchange biased sandwiches）。自由层通过 Cu 层与钉扎层中的 NiFe 层存在很弱的耦合，所以自由层的磁滞回线基本上是以零场为中心的。因此，类似于多层膜中 GMR 的起因，在这样的结构中也存在较大的磁致电阻。在偏置场的作用下，钉扎层的磁矩方向在外场小于 H_B 时不发生改变，而自由层磁矩的方向则随外场方向变化而改变。当自由层磁矩与钉扎层磁矩平行时，体系处于低电阻态；当二者反平行时，体系处于高电阻态（见图 10-7）。由于体系的电阻随自由层磁矩方向的变化而改变，所以形象地称这种结构为自旋阀。考虑到 FeMn 在空气中极易氧化，人们目前正尝试以 NiO[14]来替代 FeMn。

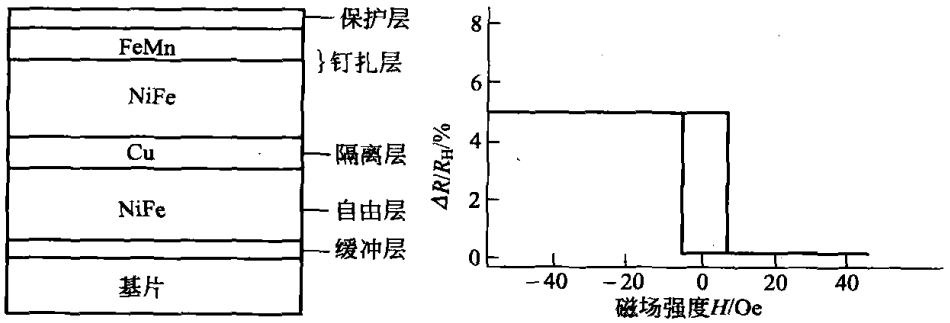


图 10-7 自旋阀结构示意图及其 $\Delta R/R$ 与外磁场的关系曲线

10.4.2 磁控溅射法制备自旋阀多层膜[15]

采用两步沉积法可以优化自旋阀的磁电阻效应、层间耦合作用和交换耦合作用。自旋阀多层膜是在两种不同的氩气压下连续沉积而成。研究发现，通过在不同氩气压下沉积自旋阀各层薄膜，控制各层薄膜的微织构及各界面状态，不仅可以改进巨磁电阻效应和层间耦合作用，而且交换耦合作用得到明显增强。

样品的制备方法如下所述[15]。采用 4 靶磁控溅射台制备Ⅰ和Ⅱ两个系列的自旋阀样品，连续在（100）硅片上依次沉积 Ta(10nm)/$Ni_{78}Fe_{22}$(10nm)/Cu(3nm)/$Ni_{78}Fe_{22}$(5nm)/$Fe_{50}Mn_{50}$(12nm)/Ta(6nm)薄膜。工艺条件：本底真空 2.5×10^{-5} Pa，用射频溅射方法沉积 Ta 层，用直流磁控溅射方法沉积 NiFe、Cu 和 FeMn 层。Ta、NiFe 和 FeMn 的沉积速率大约为 0.2nm/s，Cu 的沉积速率大约为 0.1nm/s。沉积时在基片上外加 16kA/m 的均匀磁场，用来感生自由层的单轴磁各向异性和排列 FeMn 反铁磁层的钉扎方向。Ⅰ系列样品是自旋阀所有层(Ta/NiFe/Cu/NiFe/FeMn/Ta)在同一氩气压下沉积，其氩气压取值分别为 0.4Pa、0.5Pa、0.6Pa、0.72Pa、0.82Pa、0.93Pa、1.1Pa、1.4Pa。Ⅱ系列样品是自旋阀下部(Ta/NiFe/Cu)在 0.4Pa 的低氩气压下沉积，上部(NiFe/FeMn/Ta)在另一氩气压下沉积，取值分别为 0.4Pa、0.47Pa、0.56Pa、0.66Pa、0.76Pa、0.83Pa、0.94Pa、1.2Pa。

通过研究上述Ⅰ、Ⅱ两个系列的样品性质得到如下结论[15]。Ta/NiFe/Cu/NiFe/FeMn/Ta 自旋阀多层膜性能对各层薄膜的微结构和界面状态极为敏感，可以通过调整溅射氩气压来改变薄膜的微结构。当所有自旋阀薄膜在低氩气压沉积时，薄膜有强(111)晶体织构，结构致密，界面光滑，铁磁层的层间耦合作用弱。但由于分流作用和界面互混，巨磁电阻效应有所降低。当所有自旋阀薄膜在较高氩气压沉积时，薄膜的(111)峰值强度降低，界面互混减小，巨磁电阻效应增加，但铁磁层的层间耦合增加，铁磁层和反铁磁层的交换耦合减弱。进一步升高氩气压，巨磁电阻效应降低。实验发现，可以分层优化的薄膜的生长条件，达到同时提高自旋阀多层膜几种重要参数的性能。当自旋阀下部(Ta/NiFe/Cu)在低氩气压沉积，上部(NiFe/FeMn/Ta)在高气压沉积时，薄膜具有强(111)晶体织构，并且界面互混减小，不仅可以提高

巨磁电阻效应和降低铁磁层的层间耦合作用，而且铁磁层和反铁磁层间的交换耦合作用得到明显增强。实验得到：磁电阻比值约 2.6%，交换耦合层约 28kA/m，层间耦合场约 0.1kA/m。

10.5　掺杂稀土锰氧化物的巨磁电阻效应

1993 年，Helmolt 等人在 $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ 薄膜中观察到巨磁电阻效应的现象，引起了巨大的反响[16]，因为此结果将巨磁电阻效应的研究由金属、合金样品推广到氧化物材料。在 $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ 薄膜中，观察到室温巨磁电阻比率达 60%。具有钙钛矿结构的 $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ 化合物随掺杂浓度的变化存在反铁磁-铁磁转变。掺杂锰氧化物的结构、磁性和电阻率的变化在 20 世纪 50～60 年代做过系统研究。由于对有本征层状结构的锰氧化物巨磁电阻效应研究开始时的几篇文章借用了常用的名词，因此称之为 GMR 效应。刚开始的工作致力于研究样品的制备条件与巨磁电阻比率的关系。在 $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 和 $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 样品中观察到在磁场下样品的电阻率下降几个数量级的巨磁电阻效应。为了描述这样巨大的负磁电阻效应，现在一般以 $\Delta R/R_H=(R_0-R_H)/R_H$ 来计算磁电阻变化率［但是，在多层膜与颗粒膜的研究中，巨磁电阻比率常以 $\Delta R/R_0=(R_0-R_H)/R_0$ 计算，其中 R_0 表示零磁场下的样品电阻值，R_H 为磁场下的样品电阻值］。由 $\Delta R/R_H=(R_0-R_H)/R_H$ 计算得到在 $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 和 $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 样品中观察到的巨磁电阻比率分别大于 10^3 和 10^4[17]。

对掺杂稀土锰氧化物巨磁效应的深入研究使人们认识到，在这一材料中观察到的磁场下反常的输运性质，有别于金属磁性超晶格与多层膜样品中的巨磁电阻效应。现在，国外已将在掺杂稀土锰氧化物中观察到的磁场对电阻率的影响改称为 Colossal Magnetoresistance 效应，简写为 CMR 效应。目前国内已有建议使用“超大磁电阻”、“极大磁电阻”、“宏磁电阻”或“庞磁电阻”来表述 CMR 效应。为简单起见，本节仍用巨磁电阻来表述 CMR 效应[17]。

除物理原因外，掺杂稀土锰氧化物反常输运性质的可能应用前景也是吸引很多人进行研究的重要原因。巨大的负磁电阻效应以及对施加磁场的记忆效应都可能开发出应用项目。然而为实现实际应用，在物理研究方面和材料研究方面还有许多工作需要完成。本节简要介绍掺杂稀土锰氧化物的巨磁电阻效应。

10.5.1　掺杂稀土锰氧化物的巨磁电阻效应[17]

掺杂稀土锰氧化物样品的电阻-温度曲线的共同特征是存在电阻率极大值。图 10-8 是一个 $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 薄膜样品电阻随温度及磁场变化的实验曲线。在零磁场下，样品电阻在 T_p 处出现电阻极大值。T_p 为出现电阻极大值的峰值温度。样品在比峰值温度 T_p 高的温区，有类似半导体 $d\rho/dT<0$ 的电阻行为；在比 T_p 低的温区，表现出 $d\rho/dT>0$ 的金属性行为。外加磁场条件下，在 T_p 温度附近，样品电阻值被大大压低，即可以观察到样品有很大的巨磁电阻效应。该样品在 205K 与 8T 磁场下的巨磁电阻比率约 3000%。由图 10-8(b)可见，在 8T 磁场下样品的巨磁电阻比率仍未饱和。

在掺杂稀土锰氧化物 $R_{1-x}M_xMnO_3$ 样品中（其中 R 代表三价稀土元素，M 代表二价替代掺杂元素），随着二价元素替代浓度的改变，样品的电阻率峰值温度有系统的变化。在 $x=0.4$ 附近，La 系样品的电阻率峰值温度在室温附近。Pr 系样品中改变二价元素替代浓度对样品电阻率随温度变化的影响可在图 10-9 中观察到[18]。由图 10-9 可见，随着样品中二价元素浓度的改变，样品电阻率极大值 ρ_{max} 与峰值温度 T_p 由成分为 $x=0.4$ 样品的 $\rho_{max}=0.028\ \Omega\cdot cm$ 和 $T_p=266K$ 变为成分为 $x=0.2$ 的样品的 $\rho_{max}=13.5\ \Omega\cdot cm$ 和 $T_p=136K$。掺杂锰氧化物的输运性质和磁学性质还与氧的含量有关。由于薄膜样品的制备过程可以影响样品的氧含量，因此观察到样品电阻曲线随制备时衬底温度不同而发生系统的变化。在 $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ 系列中

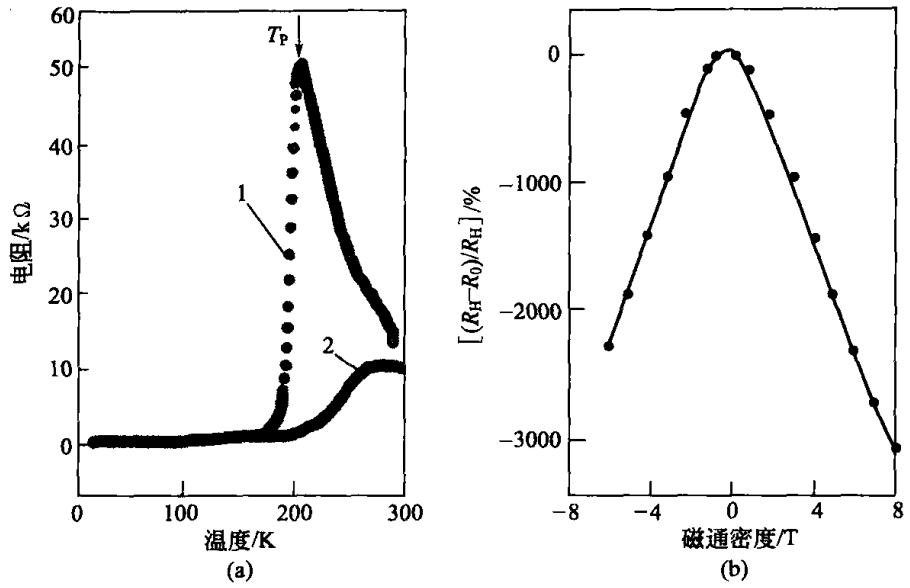


图 10-8 薄膜样品电阻随温度及磁场变化的实验曲线

(图中箭头指示零磁场下样品的电阻峰值温度)

(a) 外延生长的 $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 薄膜在零磁场下(曲线 1)与 8T 磁场下磁场下(曲线 2)的样品电阻随温度的变化 (b) 在 205K 下的样品负磁电阻比率随磁场的变化

观察到的不同氧含量样品电阻率变化如图 10-10 所示[18]。仅仅改变样品的氧含量，$Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ 样品的电阻率峰值温度 T_p 由 100K 变化到 173K，而电阻率极大值由 60.6 Ω·cm 变为 3.0Ω·cm(在图 10-10 中,样品 c 与 d 的电阻率数值被分别乘以 3 与 5)。

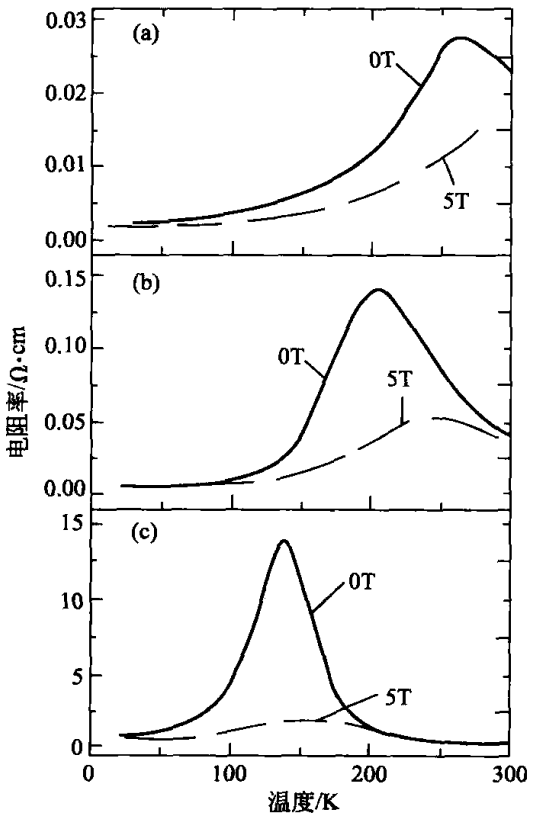


图 10-9 不同成分 $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ 薄膜样品在 0T 和 5T 磁场下样品电阻率随温度的变化

(a) 二价元素掺杂浓度 $x=0.4$；(b) 二价元素掺杂浓度 $x=0.3$；(c) 二价元素掺杂浓度 $x=0.2$

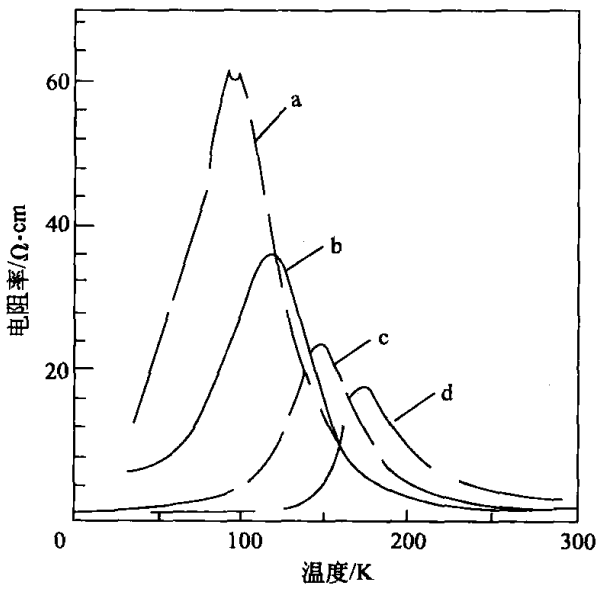


图 10-10 氧含量不同的 $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ 薄膜样品电阻率随温度的变化

在 77K 温度下，$La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 薄膜样品中观察到巨磁电阻比率大于 10^3(磁通密度为 6 T)。在 $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 外延薄膜样品中观察到巨磁电阻比率大于 10^4(60K 和 8T 磁通密度)。近年来，

Kuwahara 等人报道在相对比较低的磁场下(0.4 T)观察到单晶样品$(Nd,Sm)_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$的电阻率下降 3 个数量级[19]。一些巨磁电阻比率大的样品在低温显示出对磁场的记忆行为，由$Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$样品的电阻率-温度曲线可以观察到样品对外加磁场历史的记忆[18]。

对掺杂锰氧化物材料的巨磁电阻效应的研究表明，样品的巨磁电阻行为伴随有磁学性质的变化；样品电阻率的压力效应与施加外磁场的效果相似；磁致伸缩测量显示：样品的巨磁电阻行为与样品晶格的变化相联系。以上这些实验结果说明，掺杂锰氧化物材料的巨磁电阻行为是复杂的综合效应。在考虑物理模型时必须解释所有的实验现象。近来在 La-Sr-Co-O 样品中也观察到巨磁电阻效应，使得这一方面的研究得到进一步的扩展。

10.5.2　掺杂稀土锰氧化物材料的结构和早期的研究结果[17]

对掺杂稀土锰氧化物材料的结构、磁学性质和电阻率的变化在 20 世纪 50～60 年代做过系统研究。在有本征层状结构的$R_{1-x}M_xMNO_3$材料中，研究过的有三价稀土元素 La、Pr 和 Nd 的化合物。常用的二价替代掺杂元素为 Ca、Ba 或 Sr。$La_{1-x}Ca_xMnO_3$是相对研究比较多的体系。以$La_{1-x}Ca_xMnO_3$为例，这一系统两端的化合物$LaMnO_3$与$CaMnO_3$都是反铁磁绝缘体。由于 La 的价态为三价，而 Ca 的价态为二价，在两种化合物中，Mn 的价态分别为三价与四价。没有掺杂的$LaMnO_3$晶体结构为有畸变的钙钛矿结构。随着二价元素 Ca 的掺杂，$La_{1-x}Ca_xMnO_3$晶格的畸变量减少并转变为有$d\rho/dT>0$行为的铁磁导体。$CaMnO_3$具有没有畸变的钙钛矿结构，并且所有锰离子近邻均为反铁磁有序的磁矩排列。

在$La_{1-x}Ca_xMnO_3$化合物中，随着二价元素 Ca 的掺杂，Mn 变为三价与四价离子的混合态。不仅$La_{1-x}Ca_xMnO_3$的晶格随掺杂有向立方结构的转变，而且材料由反铁磁转变为铁磁。随着掺杂浓度增加，材料的铁磁转变居里温度升高。掺杂浓度 x 在 0.3～0.4 之间，样品的居里转变温度在室温附近，样品的电阻率最小。对这些现象通常以三价 Mn 离子与四价 Mn 离子之间存在通过中间氧位电子的“双交换作用”(double exchange)来解释。在材料中存在着Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{3+}的半共价结构。在这样的结构中，锰离子之间存在通过中间氧位交换电子的耦合。锰离子之间通过这样双交换的耦合强度由磁矩取向和三价与四价锰离子的比例决定。由于存在双交换作用，使得三价锰离子与四价锰离子的磁矩平行时能量最低。这导致随掺杂浓度的增加，材料有由反铁磁向铁磁的转变。在双交换作用下，锰离子磁矩平行有利于电子的交换并导致样品电阻率下降。20 世纪 50～60 年代的研究结果表明，利用双交换作用模型可以定性地解释掺杂稀土锰氧化物材料的磁学性质和电阻率随掺杂浓度和温度的变化趋势。

10.5.3　锰氧化物的巨磁电阻机制的研究[17]

在掺杂稀土锰氧化物材料中观察到的巨磁电阻效应是与样品铁磁转变有关的。样品在零磁场下电阻率随温度的变化表明，铁磁转变是与样品电阻率急剧下降和电阻$d\rho/dT<0$的行为相联系的。综合实验结果，锰氧化物的巨磁电阻行为应与样品磁矩有序关联。虽然双交换作用模型可以定性地解释一些现象，但不能对观察到的与巨磁电阻效应有关的实验给予圆满解释。目前，对掺杂稀土锰氧化物材料中巨磁电阻行为机制正在从理论和实验两方面开展研究。

已经提出了几种模型（如磁极化子模型[16]）来理解掺杂锰氧化物材料的巨磁电阻行为。但是存在一些不能解释的实验现象，如利用磁极化子模型就难以理解掺杂锰氧化物材料的巨磁电阻行为与样品的磁化强度没有很好的对应关系。样品的电输运性质与磁性质缺少很好的对应关系的可能原因之一是样品中存在缺陷、晶粒间界等。样品中的缺陷和晶粒间界可以对样品的电输运性质有相当大的影响而对磁性质影响不大。在极化子模型中，考虑在掺杂锰氧化物材料中存在一些无序势。根据 Anderson 的理论，Coey 认为材料中存在无序势可以造成电子局域。在掺杂锰氧化物材料中，离子价态的无序分布形成的无序势场可以在样品中造成电子的局域，

而局域电子的跳跃是描述样品铁磁转变前的电导机制[20]。

综合光电子能谱实验和电子能带结构的计算结果，并对照有相似钙钛矿结构的高温氧化物超导材料的研究，可以得到以下推论：在稀土锰氧化物材料中，可能存在由于掺杂引起的新的能隙填充态，正是这些新的能隙填充态直接影响样品的导电行为。与高温超导体不同的是，在钙钛矿结构锰氧化物中，Mn 离子有很强的局域的固有磁矩。通过中间氧位电子的交换，在磁矩之间存在很强的相互作用。这样，在铁磁转变之前掺杂锰氧化物材料中存在的磁矩无序分布也有可能造成电子的局域化，这时电导是由迁移率边附近热激活的载流子跃迁到未占有的扩展态所决定的。在铁磁转变之后或施加外磁场，会造成磁矩的有序并继而造成电子的退局域，这对应于随温度变化带来的电阻急剧下降和外加磁场引起的巨磁电阻行为。这样，考虑到磁矩引起的材料电子能带结构的变化，可以定性地解释掺杂稀土锰氧化物的电输运性质变化与巨磁电阻效应。

Millis 等人利用双交换作用计算了预期的巨磁电阻比率并得出结论：在解释掺杂锰氧化物材料的巨磁电阻行为时，仅仅考虑双交换作用是不够的[21]。他在文章中建议考虑 Janh-Teller 电声子相互作用。Millis 等人的建议与在实验上观察到的伴随样品磁矩有序晶格也有相应变化的结果是一致的。对掺杂稀土锰氧化物材料，Pickett 等人计算了多种可能的晶体结构和磁矩有序对样品电子能带结构的影响[22]。计算结果显示，晶格畸变可能是造成 $LaMnO_3$ 具有反铁磁绝缘性能的重要原因，而造成 $CaMnO_3$ 材料为绝缘体的重要原因可能是 Mn 离子近邻均为反铁磁有序的磁矩排列情况。电子能带结构的计算说明，晶体结构和磁矩有序对掺杂锰氧化物材料电输运性质有相当大的影响。近来的磁致伸缩与对样品施加压力的实验表明，伴随样品铁磁转变和磁矩有序，样品的晶格也有相应的变化[23]，而施加压力后样品晶格的变化对电阻率的影响类似于施加磁场的影响[24]。

对掺杂稀土锰氧化物材料中产生巨磁电阻行为的机制目前还没有统一的模型解释。从理论和实验两方面开展的研究都表明，影响掺杂稀土锰氧化物材料中巨磁电阻行为的因素很多，在构造物理模型解释时需要综合考虑这些影响。

参 考 文 献

[1] Baibich M N, et al. Phys. Rev. Lett., 1988, 61: 2472.
[2] 姜宏伟. 物理; 1997, 26: 562.
[3] Parkin S S, More N, Roche K P, Phys. Rev. Lett., 1990, 64: 2304.
[4] Chang R P H, Poate J M, Mater Res., 1991, 11: 63.
[5] Grunberg P, et al. Phys. Rev. Lett., 1986, 57: 2442.
[6] Parkin S S. Phys. Rev. Lett., 1991, 67: 3598.
[7] 都有为. 物理, 1997, 26: 627.
[8] Sang H, et al. Phys. Rev. B., 1996, 53: 15023.
[9] Du J H, et al. J. Phys. Condens. Matt., 1995, 7: 9425.
[10] Valet T, Jacquet J C, Galtier, P, et al. Appl. Phys. Lett., 1992, 61: 3187.
[11] Hylton T L, et al. Science, 1993, 261: 1021.
[12] 张怀武, 冉崇斌, 钟智勇. 真空科学与技术, 2001, 21: 154.
[13] Dieny B, J Magn. Mat., 1994, 136: 335.
[14] Anthong T C, Brug J A, Chang S. IEEE Trans. Mag., 1994, 30: 3819.
[15] 卢正启, 柴春林, 赖武彦. 物理学报, 2000, 49: 328.
[16] R von Helmolt, et al. Phys. Rev. Lett., 1993, 71: 2331.
[17] 熊光成, 戴道生, 吴思诚. 物理, 1997, 26: 501.
[18] de Gennes P G. Phys. Rev., 1960, 118: 141.
[19] Kuwahara H, et al. Science, 1996, 272: 80.
[20] Coey J M D, et al. Phys. Rev. Lett., 1995, 75: 3910.
[21] Millis A J, Littlewood P B, Shrainman B I. Phys. Rev. Lett., 1995, 74: 5144.
[22] Pickett W E, Singh D J. Phys. Rev. B., 1996, 53: 1146.
[23] Ibarra M R, et al. Phys. Rev. Lett. 1995, 75: 3541.
[24] Neumeier J J, et al. Phys. Rev. B., 1995, 52: R7006.

第11章

其他薄膜材料

11.1 概述

薄膜材料种类繁多，发展十分迅速，可以说几乎所有的固体物质都可以变成薄膜形式。除前面10章介绍的薄膜材料内容外，还有不少重要内容未涉及。由于篇幅有限，本章将综合介绍这些内容中的一部分：超晶格和量子阱薄膜材料、有机电致发光膜、透明导电膜、窄带隙半导体HgCdTe红外膜、变色薄膜和防伪薄膜等，还有一些新薄膜材料不能收入本书。

这些薄膜材料都有很重要的科学内涵和应用价值，并已成为各自研究领域的热门课题。

11.2 超晶格和量子阱薄膜材料

半导体超晶格量子阱（superlattice and quantum well）材料是近20年来迅速发展起来的。它是按特定设计的能带结构，用分子束外延（MBE）和金属有机物化学气相淀积（MO-CVD）等技术，对材料进行原子级尺度的微细加工而制备出来的超薄多层结构材料。材料的组分和掺杂可以随意改变，每层的厚度可薄至0.1～1nm，层的数目可多至几十、几百，甚至上千层。这种材料会呈现出一系列新的物理特性，如量子尺寸效应、室温激子非线性光学效应、迁移率增强效应、量子霍尔效应和共振隧穿效应等。可用于研制各种结构新颖、性能优异的新型半导体光电子、超高速和微波器件，从而开拓出新一代的半导体科学技术[1～6]。

11.2.1 超晶格概念的提出、发展及其意义

以往的半导体材料主要是指硅、锗等元素半导体和砷化镓、磷化铟等化合物材料，它们都具有固定的能带结构，材料性能的控制主要是通过掺杂和形成p-n结等方法。但掺杂不能改变其固有的能带结构，如何能获得具有人工设计的能带结构和新的物理特性的半导体新材料是人们长期追求的目标。1969年，美国IBM公司的江畸和朱肇祥提出了超晶格的概念。所谓超晶格是指两种（或两种以上）组分不同、或导电类型不同的、极薄的薄膜交替地叠合在一起而成的多周期结构。当初他们提出这种结构是基于这样的考虑：由固体物理知道，布里渊区的大小与材料的晶格周期性有密切的关系，超晶格材料是在两种材料交替生长的方向上引入了一个远大于原晶格常数a的周期d，而d小于电子的德布罗依波长。他们预计，在原来的周期性的晶

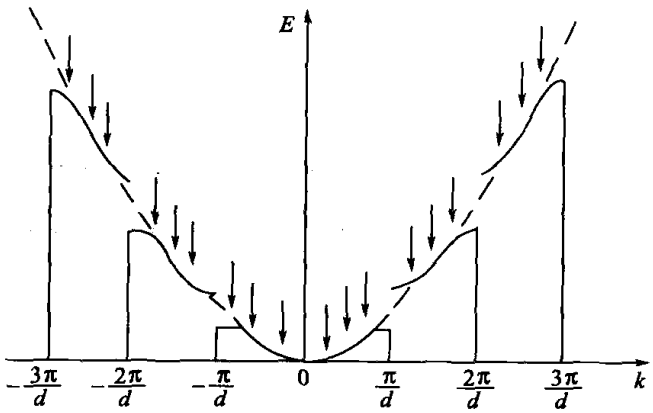


图 11-1 超晶格的微小布里渊区和子能带

格势场上再加上这样一个人为的一维周期势，电子的运动状态会有很大的变化，如在生长方向上的原来边界为$\frac{\pi}{a}$的布里渊区会分裂成边界为$k\left(k=\frac{\pi}{d}\right)$的许多微小布里渊区，原来抛物线形的能带（如图 11-1 中虚线所示）会分裂为许多子带（如图 11-1 中实线所示），称之为布里渊区的折叠。子带中的电子在此周期势方向的外加电场作用下，很容易通过 E-k 曲线上的$\frac{\partial^2 E}{\partial K^2}=0$的点，从正加速区进入负加速区，而在宏观上出现负阻效应。此外，电子还有可能到达微小布里渊区的边界而出现布洛赫振荡效应，并预计其振荡频率可高达 1000GHz。1972 年，美国 IBM 公司的张立刚等人首先用分子束外延技术生长出了 100 个周期的 ALGaAs/GaAs 超晶格材料，并在外加电场超过 2V 时观察到了负阻效应，与理论计算的结果基本一致，从而证实了理论上的预言。从此，超晶格微结构的研究引起人们极大的兴趣，并进行了广泛的研究。

超晶格微结构材料的出现具有十分重大的意义，在这种新结构材料中，人们可以在原子尺度上人工设计和改变材料的结构参数和组分，改变材料的能带结构和物理性能，它使得人工创造各式各样的新材料和新器件的设想成为现实，因此被称为“能带工程”。超晶格概念的提出至今虽只有 20 多年的历史，但在材料制备和物性研究及其器件应用等各个方面都取得了突飞猛进的发展，已研制的超晶格微结构材料已不下数十种。生长制备方法除了 20 世纪 70～80 年代发展起来的分子束外延和金属有机化合物化学气相淀积外，近几年来又发展了化学束外延（CBE）和原子层外延（ALE）等技术。以超晶格微结构材料为核心研制的具有新颖结构和优异特性的新型半导体器件大量涌现，开拓了一代新的半导体科学技术，而超晶格微结构材料的新物理效应的研究则是当今凝聚态物理学中最主要的前沿研究领域之一。

11.2.2 不同类型的半导体超晶格材料及其主要特征

20 多年来，超晶格材料研究的范围十分广泛，种类已不下数十种，见表 11-1。它们涉及第ⅢA～ⅤA 族、第ⅡA～ⅥA 族、第ⅣA～ⅥA 族、第ⅣA 族和非晶态等多种材料体系。随着材料生长技术的进步和对能带结构设计水平的提高，半导体超晶格的种类和数目一定还会愈来愈多。超晶格按其所含的组分数目可以区分为只含一种组分的掺杂超晶格，如 $n_i p_i$(GaAs)；含两种组分的组分超晶格和含两种以上组分的复型超晶格。根据组分材料之间的晶格匹配情况可分为晶格匹配的超晶格和失配的应变层超晶格。超晶格还在向每层仅几个原子层厚和低维度方向发展，因此还有所谓的短周期超晶格和一维、零维超晶格等新型结构。此外，还有将不同特征的超晶格组合在一起的、具有更为复杂能带结构的混合型晶格等。下面介绍几种不同类型的重要的超晶格材料和它们的主要特征。

（1）组分超晶格

这种超晶格是由能带结构不同的两种半导体材料周期性地相互交叠构成，其特性在很大程度上取决于异质结界面上能带结构的不连续性。通常，半导体异质结界面处的局部能带结构都是不连续的，导带的不连续值 ΔE_c 等于半导体电子亲和势之差。由于空间电荷效应，在异质结界面附近的能带还会产生渐变性弯曲。异质结界面处能带的不连续陡变主要有如图 11-2 左侧所示的 4 种情况：(a) Ⅰ型；(b) Ⅱ型-交错；(c) Ⅱ型-反转；(d) Ⅲ型。图 11-2 的中部表示异质结界面附近的能带弯曲和载流子限制情况。图 11-2 的右侧为所组成的超晶格的能带结

构和类型。下面分别介绍Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ三类组分超晶格的主要特点。

表 11-1　已研制出来的部分半导体超晶格材料

超晶格材料体系	晶格失配度	生　长　方　法
(第ⅢA～ⅤA族)/(第ⅢA～ⅤA族)		
GaAs-$Ga_{1-x}Al_xAs$	0.16%	MBE,MO-CVD,CBE
(GaAs-AlAs)	$x=1$	
GaAs-InAs	7%	MBE,CBE
InAs-GaSb	0.61%	MBE
($In_{1-x}Ga_xAs$-$GaSb_{1-y}As_y$)		
GaSb-AlSb	0.66%	MBE
InAs-AlSb	1.26%	MBE
(InAs-$AlSb_{0.84}As_{0.16}$)	(约 0%)	
InAs-GaSb-AlSb		MBE
GaSb-InSb	6.29%	溅射
InP-$In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$, $x=0.12$, $y=0.26$	约 0%	LPE,MO-CVD,CBE
InP-$In_{1-x}Ga_xAs$, $x=0.47$	约 0%	MO-CVD,CBE,MBE,CBE
GaAs-$In_{1-x}Ga_xP$($In_{1-x-y}Ga_xAl_yP$)		
GaAs-$GaAs_{1-x}P_x$, $x<0.5$	1.79%, $x=0.5$	MBE,MO-CVD,CBE
GaAs-GaP,GaAlAs-GaP	3.7%	MBE,CBE
GaP-$GaP_{1-x}As_x$, $x<0.5$	1.86%	MO-CVD
GaP-AlP($Al_xGa_{1-x}P$)	0.01%, $x=1$	CBE
GaAs-$In_xGa_{1-x}As$, $x=0.2$	1.43%	MBE
$In_xGa_{1-x}As$-$In_yAl_{1-y}As$	$x=0.2$	MBE
GaAs(n)-GaAs(P)		MBE
GaAs-InP		MBE
第ⅣA/第ⅣA		
Si-Ge_xSi_{1-x}, $x<0.22$	0.92%, $x=0.2$	MBE,CVD
Si-Ge		
(第ⅢA～ⅤA族)/第ⅣA族		
GaAs/Si,InP/Si,GaP/Si	4%,8%,0.36%	MBE,MO-CVD
GaAs-Ge	0.08%	MBE
第ⅡA～第ⅥA		
CdTe-HgTe	0.74%	MBE
(CdTe-$Hg_xCd_{1-x}Te$)		
CdTe-CdMnTe		MBE
ZnTe-HgTe		MBE
ZnSe-ZnS		MBE,MO-CVD
ZnSe-ZnSSe		MBE,MO-CVD
ZnSe-ZnMnS		MBE
ZnSe-ZnTe		MBE,MO-CVD
MnSe-MnTe		MBE
第ⅣA族～第ⅥA族		
PbTe-$Pb_{1-x}Sn_xTe$, $x=0.2$	0.44%, $x=0.2$	热壁外延
PbTe-$Pb_{1-x}Ge_xTe$, $x=0.03$		MBE
PbTe-PbEuTe		MBE
PbEuSSe-PbTe		MBE
PbTe(n)-PbTe(p)		MBE

① Ⅰ型　其特点是两种半导体的带隙完全交叠，两者的导带底的能量不连续值 ΔE_C 和价带顶的能量不连续，随 ΔE_V 反号，带隙差 $\Delta E_g = |\Delta E_C| + |\Delta E_V|$。超晶格的周期势是由能带的周期改变所形成的，在每两个相邻的势垒之间夹着一个势阱，电子和空穴的势阱都在窄禁带的半导体中。GaAs-AlGaAs(AlAs)、InP-InGaAs(P)、GaSb-AlSb 和 GaAs-GaP 等重要的化合物材料都属于这一类型，其中 GaAs-AlGaAs 是研究得最早、最广泛和最先进入器件应用的超晶格材料，图 11-3 是它的结构和能带结构示意图。

在阱中的载流子可以看成是二维的电子气和空穴气，它们在势阱中的能量分布构成了以量子化分立能级 E_n 为起点的子能带，可表示为：

$$E=E_n+\left(\frac{h^2}{2m^*}\right)(k_x^2+k_y^2) \tag{11-1}$$

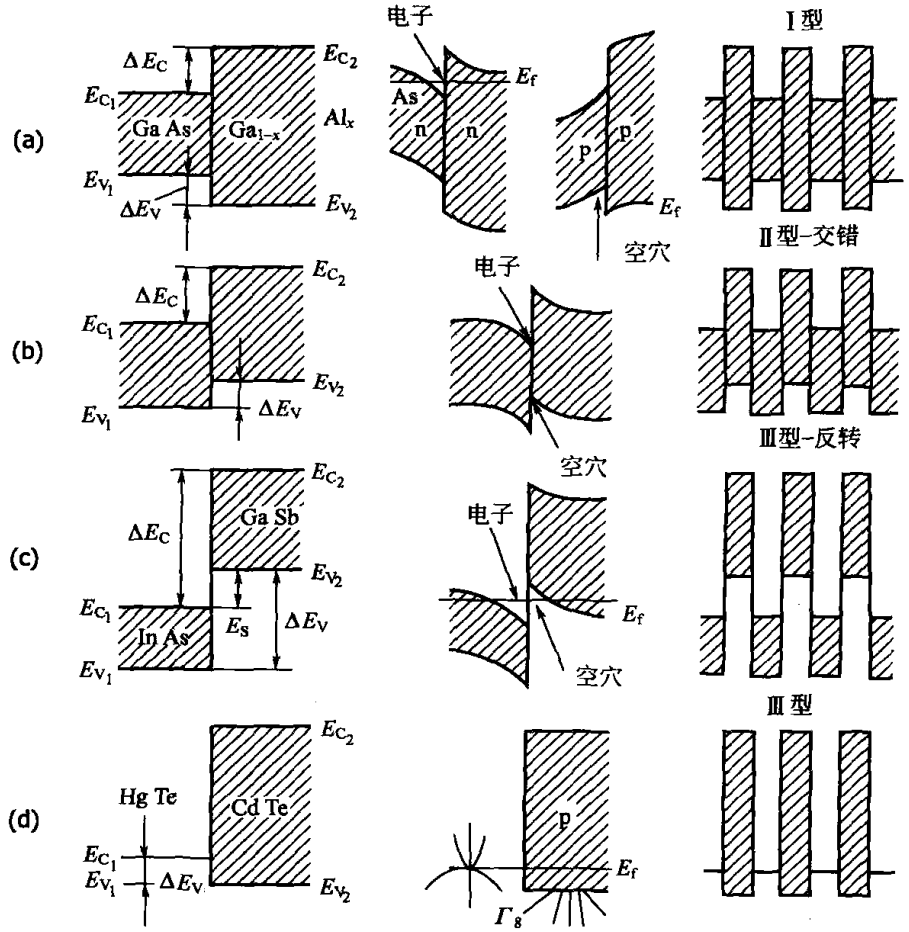


图 11-2 异质结界面能带边不连续的 4 种情况
和 3 类超晶格的能带结构

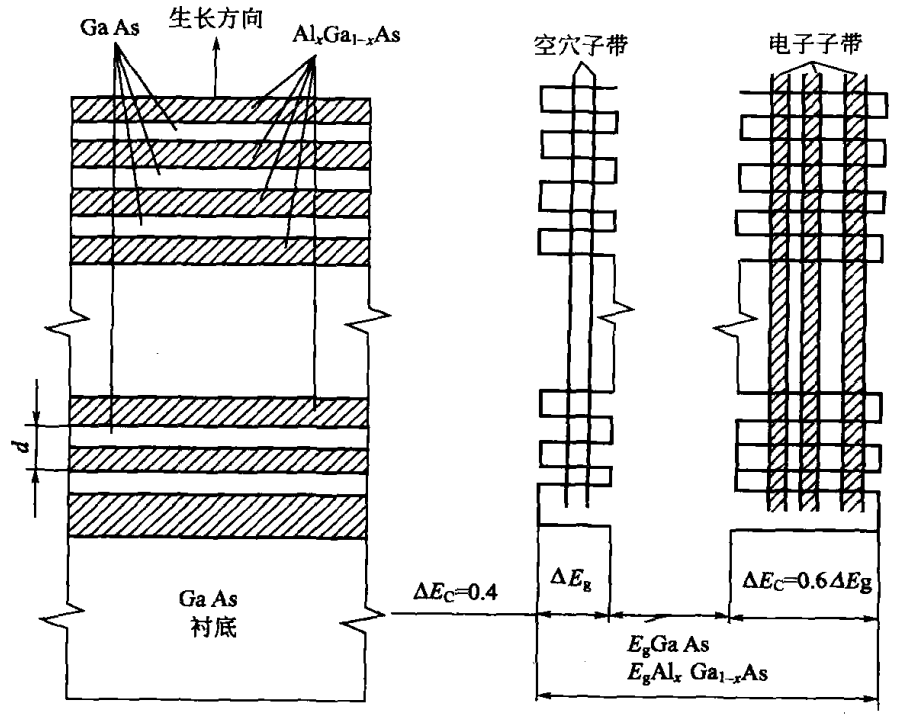


图 11-3 GaAs/AlGaAs 超晶格（Ⅰ型）结构和能带图

m^* 为电子或空穴的有效质量。当许多单个势阱结合在一起而势垒宽度较小时，相邻单阱中 z 方向分立的量子化能级 E_n 会相互耦合展宽形成子能带，这就是前面所说的超晶格的情况。如果势垒层较厚，相邻势阱中的波函数不交叠，量子化能级仍保持分立的能值，称这样的结构为“量子阱”。除 GaAs-AlGaAs 而外，近几年来对 InP-InGaAsP 超晶格和量子阱的研究也十分活跃。新型的超晶格量子阱器件的研制主要集中于这两种材料体系。

② Ⅱ型　其特点是两种半导体的带隙完全分开，如图 11-2(a)所示；或部分交叠，如图 11-2(b)所示。ΔE_C 和 ΔE_V 同号，带隙差 $\Delta E_g = |\Delta E_C| - |\Delta E_V|$，电子和空穴的势阱分别在不同的半导体中。如 InAs-GaSb 异质结界面有独特的能带结构，GaSb 的价带顶位于 InAs 的导带底之上，能量差 E_s 为反转型。

③ Ⅲ型　这是另一类有独特能带结构的超晶格材料，它是由宽禁带的 CdTe（低温下，$E_g = 1.60$eV）和零能隙的 HgTe 组成。图 11-4 左边为 CdTe 的能带结构，中间为 HgTe 的能带结构，右边为它们所组成的超晶格的能带结构，E_1 是最低导带，I 为基态轻空穴带，HH_1 为第一个重空穴带，位于禁带的 I 带对应于界面态。超晶格的有效能隙可以通过改变周期来调节，使其在 0～1.6eV 之间变化。

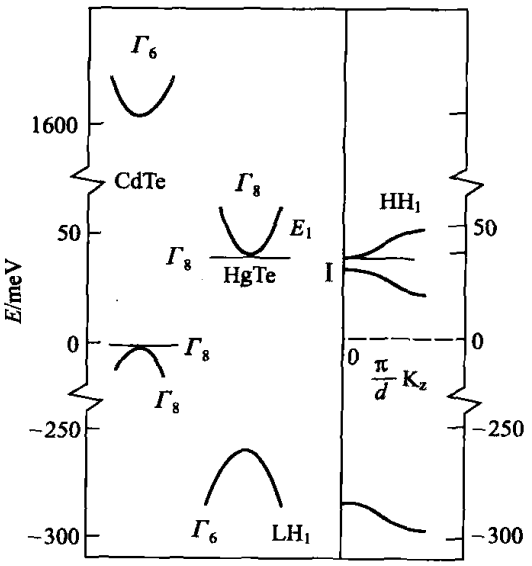


图 11-4　CdTe、HgTe 和 CdTe、HgTe 超晶格能带结构示意图

（2）复型超晶格

这也是 Esaki 等人提出的一种新型的超晶格材料，它是由晶格差别不大而能隙相差较大的 3 种不同半导体材料组成的周期性结构。目前已考虑的材料是 AlSb（$a_0 = 0.6136$nm）、GaSb（$a_0 = 0.6095$nm）和 InAs（$a_0 = 0.6058$nm），AlSb 的导带底在 k 空间的 X 点，禁带宽度为 1.6eV，而 GaSb 和 InAs 的导带底在 Γ 点，禁带宽度分别为 0.68eV 和 0.36eV。它们组成的超晶格的能带结构兼有 I 型和Ⅱ型两类超晶格的特点。

（3）掺杂超晶格（$n_i p_i$ 结构）

它是由一种半导体材料的 n 型和 p 型掺杂层周期性交替构成（或者在 n 层和 p 层之间夹入本征 i 层），它又可称为 $n_i p_i$ 结构，其优点是不存在易产生缺陷的异质结界面。掺杂超晶格的周期势是由沿生长方向周期变化的空间电荷势形成，它的导带和价带边呈正弦形变化。在一维周期势的作用下，导带和价带也分裂成子能带，其有效能隙 E_g^{eff} 为 $n=1$ 的电子子能带和 $n=1$ 的空穴子能带的能量差。随周期和掺杂浓度的不同，E_g^{eff} 可在主晶体的禁带宽度 E_g 和零值（甚至可能是负值）之间变化。这种超晶格最独特的性能是在外界条件作用下（如光照或电注入），它的有效能隙和载流子浓度可在较大范围内调制。这是由于电子和空穴在空间上被分隔在不同的交替层内，形成实空间的间接能带结构，使得它的非平衡载流子的复合寿命比主晶体材料高几个数量级，因此即使是在弱光激发或低注入条件下，在这种结构中也可以保持高浓度的非平衡载流子，所以电子和空穴的浓度在很大范围内可调制。

（4）应变层超晶格

它是由晶格常数差别很大的两种超薄层材料交替组成的超晶格结构，只要各层的厚度不超出一定的临界值，则层间晶格的失配可由晶格的弹性形变来调节，而不会在界面产生失配位错。其结果是，晶格失配大到 7%的材料也可以制备出高质量的超晶格，称这类结构为“应变层超晶格”。由于应变层超晶格不要求其组成材料晶格匹配，这就极大地扩大了可选择材料的范围，其能带结构及相关的光、电性能又可通过应力、层厚和合金组分改变来调节，这不仅为研制各种具有特殊能带结构的新型材料开拓了广阔的道路，而且在基础物理研究和新型器件应用方面也具有重要意义。已研究了第ⅢA～ⅤA 族、第ⅡA～ⅥA 族和第ⅣA 族等多种体系的

应变层超晶格材料，其中 GaAsP-GaAs(GaP)、InGaAs-GaAs、GaAsSb-GaAs 和 SiGe-Si 等已成功地制出了器件。如利用 InGaAs/GaAs 应变层超晶格材料已制出了高质量的光探测器、激发器、发光管等光电子器件和性能优于 GaAs/AlGaAs 系的高电子迁移率晶体管等超高速器件。

(5) 短周期超晶格

这是一种层厚仅为几个原子层的超晶格结构：如$(GaAs)_m/(AlAs)_n$超晶格(m 或 $n=1,2,3,\cdots$)，m 和 n 分别表示组成 GaAs 和 AlAs 的分子层数（通常小于 10）。前面我们所说的超晶格都是在原来晶体的周期性晶格上加上一个人为的超晶格周期，而短周期超晶格，特别是 m 或 $n=1$ 的超晶格则完全是 GaAs 和 AlAs 分子的新的周期排列，因此它的晶体结构、能带结构和物理性能与通常的 GaAs/AlGaAs 超晶格会有很大差别。在实验上已观察到 m 或 $n=1$ 的短周期超晶格的晶体结构的对称性由原来晶体的立方晶系的 T_d 对称性变为正方晶系的 D_{2a} 对称性，其光学性质也有很大变化，这在物理研究及实际应用方面都很有意义，如有人用不同 m 或 n 值的 GaAs/AlAs 短周期超晶格取代不同组分的 $Al_xGa_{1-x}As$ 可解决 AlGaAs 的合金无序问题，并可提高界面的平整度和减少掺杂 n-$Al_xGa_{1-x}As$ 中的深能级 D_x 中心。

(6) 非晶超晶格

用非晶态材料制作超晶格，可以不考虑晶格匹配问题，因而具有很大的自由度。实验已获得超薄多层结构，如 a-Si：H/a-SiN_x：H，它也具有与晶格超晶格相类似的量子尺寸效应，如光吸收随层厚变化等。近两年来还生长了 n 型和 p 型交替的掺杂超晶格，载流子在空间分离，复合概率小。

(7) 一维量子线和零维量子盒

前面介绍的均为载流子的运动在一个空间方向上受限制的准二维情况。如果在两个空间方向上受限制而只有一个方向可自由运动，则称这种材料结构为一维量子线。如果在三个空间方向上都受到限制，则载流子只能在几十纳米见方的小空间内运动，则称这种材料结构为零维量子盒。图 11-5 为几种不同维度材料的结构和它们的状态密度 $g(E)$ 的分布。随着材料维度的降低，其光、电特性更为优越。根据理论的预计，电子的迁移率将大大提高；激光器会有更低的阈值电流、更高的增益和特征温度。计算得到 GaAs/Al-GaAs 量子盒激光器的增益为体材料（$n>3.5\times10^{18}$ cm^{-3}）的 10 倍，而 GaInAs/InP 材料则可达 15 倍。零维、一维材料在工艺制备上更为困难，最近已有人用分子束外延方法在同一外延层上生长出一半是 GaAs 阱、一半是 AlAs 势垒的一维量子线结构，这是一维材料生长方法上的突破。

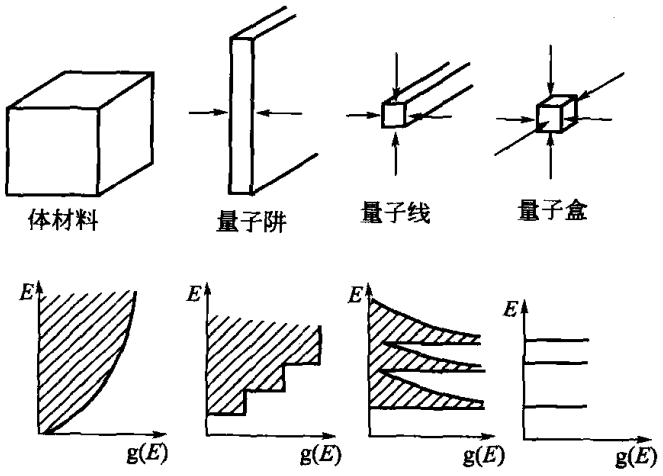


图 11-5 不同维度材料的结构和态密度分布

11.2.3 半导体超晶格材料的生长技术

用来制作超晶格的材料范围虽然很宽，但要真正实现并不容易，要能交替重复生长出数十层、甚至上百层的且厚度仅为原子层量级的高纯完整单晶薄膜，对材料的生长技术有极高的要求。传统的半导体薄膜生长技术（如气相外延和液相外延等）的层厚的控制精度只能达到 0.1～0.2μm，难以用来制备超晶格材料。1969 年江崎和朱肇祥虽然提出了组分超晶格和掺杂超晶格的概念，但直到 1972 年和 1979 年才分别被张立刚、Ploog 等人实现，关键在于 20 世纪 70 年代初出现了分子束外延超薄层材料生长技术。因此，可以认为超晶格微结构领域的兴起，应归功于超薄层材料生长技术的发展。最早是 20 世纪 70 年代初出现的分子束外延，继后是金属有机化合物化学气相淀积技术。在 MBE 和 MOCVD 的基础上，近几年来还新发展了化学束外延和原子层外延等技术。这些生长方法均可采用微机控制生长。

11.2.4　超晶格微结构材料的主要性能及应用

超晶格微结构材料具有一系列优异的物理特性，在高效率、低功耗的光电子器件和超高速器件两个方面的应用已取得很大进展。下面简单介绍研究得最多、应用最广的一些超晶格微结构材料的重要特性及其器件。

(1) 超晶格量子阱结构

① 能态密度的台阶状态分布和量子阱激光器：　量子阱中载流子的能量分布形成以量子化分立能级 E_i 为起点的子能带。二维运动的载流子状态密度为：

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{D}E}=\frac{m^*}{2\pi h^2} \tag{11-2}$$

由式 (11-2) 可得知，它是一个与能量无关的常数。图 11-6 示出量子阱中载流子的波函数 (a) 和以量子化能级为起点的子能带 (b) 以及总的台阶状态密度分布 (c)。当载流子的热运动能量 kT 远小于子带之间的能级差时，载流子将仅处于 $n=1$ 的子能带之上。当注入数量相同的电子，量子阱材料的准费米能级位置会比体材料的提高更多。因此，若将双异质结激光器的有源区制成量子阱结构 (量子阱激光器)，则具有阈值低、增益高和单色性好等特点 (目前阈电流密度已能低至 100A/cm^2，阈值电流已小于 1mA)。此外，由于电子和空穴的复合发光是发生在子能带之间，因此量子阱激光器具有更好的温度稳定性 (目前在室温区 T_0 已大于 300K)。

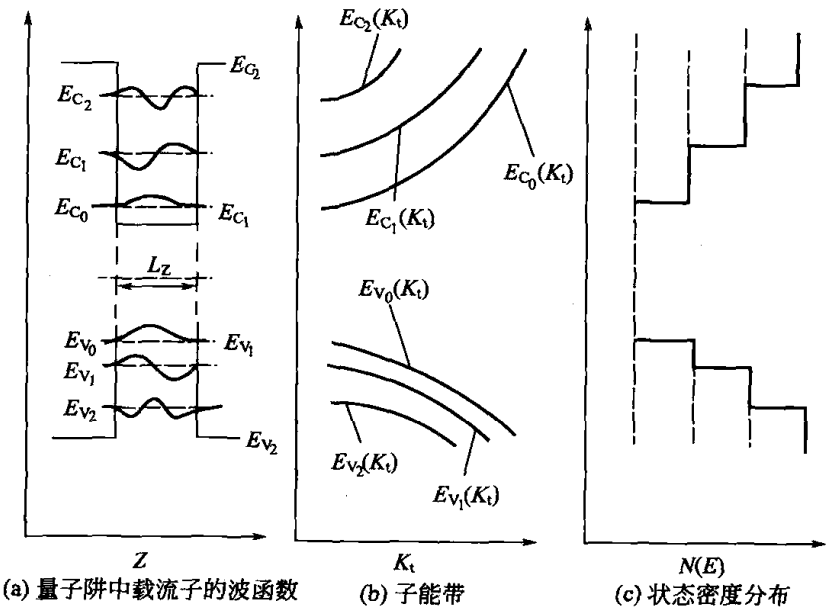


图 11-6　量子阱中载流子的波函数和以量子化能级为起点的子能带以及总的台阶状态密度分布

迄今已研制了多种半导体材料体系的量子阱激光器，其工作波长覆盖范围从可见光到远红外，其中 GaAs/AlGaAs 体系已进入生产，并已在光盘、光印刷、光通信和激光光泵等多方面进入实际应用。

② 电场下电子空穴离化率比值的增大，可制成超晶格雪崩光电二极管：在外场下因加速运动从势垒 AlGaAs 落入势阱 GaAs 的电子和空穴，在通过异质结界面时所突然增加的能量相差很大，它们碰撞离化率的比值增加也就会相当大，α/β 可提高到约 10。若采用渐变能隙的超晶格结构，则 ΔE_C 将大于或等于 GaAs 的碰撞电离能，在电场作用下电子可获得很大的能量而形成雪崩倍增。

③ 室温激子的非线性光学效应可作为光双稳器件。

④ 量子限制斯塔克效应可制成光调制器。

⑤ 量子阱纵向输运特性及负阻高速器件。

a. 共振隧道效应：一般说来，量子阱中的载流子有一定的概率穿透势垒，当载流子的能

量与阱内量子化能级一致时穿透率达到极大，这种效应称为共振隧道效应，它的 I-U 曲线存在负阻效应，利用此负阻效应可制作多种高频和高速的负阻器件。

b. 热电子注入效应和超高速器件：量子阱结构中两种材料导带底的能量不同（$\Delta E_C \neq 0$），当电子从宽禁带的势垒（如 AlGaAs）向窄禁带的势阱（如 GaAs）注入时，ΔE_C 转变为电子动能形成高速电子的快速输运。将它应用到异质结双极管（HBT）结构的器件中，可大大缩短电子渡越基区到达收集极的时间，可用以发展各种热电子输运和弹道输运超高速器件。

⑥ 量子阱电子子带间的跃迁可制成远红外器件。

（2）调制掺杂异质结构

1978 年 Dingle 等人利用 MBE 技术做出了第一个调制掺杂异质结，在低温下具有很高的电子迁移率，引起了人们的极大兴趣。图 11-7 是调制掺杂异质结的结构和能带示意图。所谓调制掺杂（或称选择性掺杂）是指在异质结的 AlGaAs 层中掺入 n 型杂质 Si，而 GaAs 不掺杂；n-AlGaAs 中离化施主所贡献的导带电子的能量大于 GaAs 导带底的，从而进入 GaAs 层并积累在界面处的三角形势阱中，形成高浓度的二维电子气；它们在空间上与 AlGaAs 中的离化施主分开，中间还可加一层不掺杂的 AlGaAs 隔离，这样使得离化施主对电子的库仑散射作用大大减弱，电子具有很高的迁移率。尤其是在低温下，晶格散射作用也大大减小，这种迁移率的增强效应更为显著，目前，0.3K 时迁移率最高已达到 $1.1\times10^7\,cm^2/(V\cdot s)$，图 11-8 为迁移率随温度的变化和迁移率的逐年增长情况，并与体 GaAs 材料进行了对比。有人还研制了在 AlGaAs 中掺 Be 的调制掺杂异质结构，界面处 GaAs 阱中的二维空穴气的迁移率也获得极大提高，4.2K 时已接近约 $10^5\,cm^2/(V\cdot s)$。

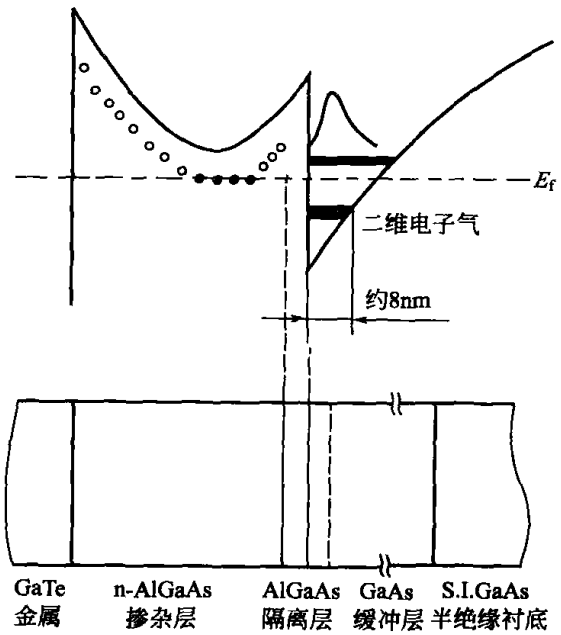


图 11-7 调制掺杂 GaAs/n-AlGaAs 异质结的结构和能带示意图

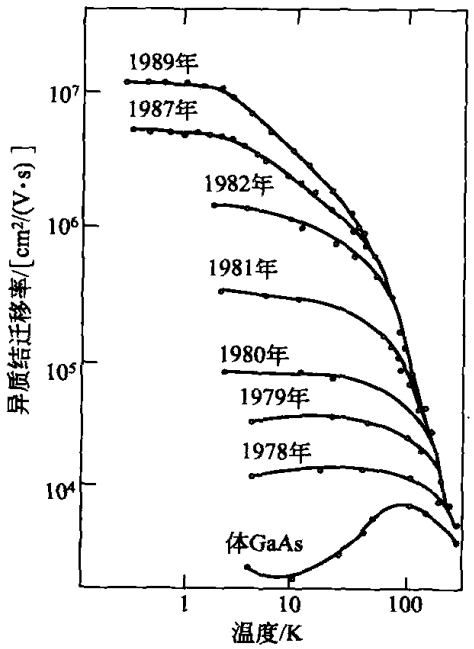


图 11-8 GaAs/AlGaAs 调制掺杂异质结迁移率随温度的变化

11.3 有机电致发光薄膜[7]

11.3.1 有机电致发光的特点

自从无机发光板（硫化锌和磷化镓化合物）发明以来，它们已被广泛应用在很多领域，取得了令人瞩目的成就。但是它们还存在着许多缺点，如发光材料品种较少，器件制作工艺复杂、成本高、能耗大，很难提供全色显示等。相反，有机材料的选择范围很广，并可进行分子

设计，因此有机电致发光器件具有无机发光板无法比拟的优势：① 可以获得全可见光谱的发光颜色，尤其是无机材料很难得到的蓝色发光；② 制作工艺简单，可实现超薄型的大面积平板显示；③ 直流低压驱动，可与集成电路相匹配。正是这些潜在的优势，引起了国内外许多科研工作者的极大兴趣。

人们对于有机化合物电致发光现象的研究始于 20 世纪 30 年代中期。1936 年，Destriau 将有机荧光化合物分散在聚合物中制成薄膜，得到了最早的电致发光器件。1963 年 Pope 第一个报道了蒽单晶的电致发光。随后又报道了蒽、萘、丁香油等稠环芳香族化合物的电致发光。为了降低驱动电压，器件的薄膜化是关键的因素。Vincett 等人分别采用真空沉积法和 LB 膜法制成薄膜，得到驱动电压低于 30V 的电致发光器件，但是器件的量子效率很低。在此后的 20 多年里有关有机材料的电致发光一直处于停滞不前的状况。

1987 年，美国 Kodak 公司的 C. W. Tang 等人采用超薄膜技术及空穴传输效果更好的 TPD 有机空穴传输层，制成了直流电压（小于 10V）驱动的高亮度（大于 1000cd/m^2）、高光视效能（1.5 Lm/W）的有机薄膜电致发光器件，使有机电致发光获得了划时代的发展。随后日本九州大学的 Saito 教授领导的小组报道了采用多层结构制成稳定、低驱动电压、高亮度的器件。1990 年英国剑桥大学的 J. H. Burronghes 等人首次提出用共轭高分子 PPV 制成聚合物有机电致发光器件，使得有机电致发光的研究向纵深发展，并成为世界的研究热点。

11.3.2　器件的结构和制备

（1）结构

根据发光材料的载流子注入和传输特性的不同，可以制成如表 11-2 所示的 4 种不同的器件结构。

表 11-2　有机薄膜电致发光器件剖面图

单层结构(SL)	双层结构 A(SH-A)	双层结构 B(SH-B)	三层结构(DH)
	MgAg	MgAg	MgAg
MgAg	EML	ETL	ETL
EML	HTL	EML	EML
ITO	ITO	ITO	HTL
玻璃衬底	玻璃衬底	玻璃衬底	ITO
			玻璃衬底

注：ITO 为氧化铟锡；EML 为发射层；HTL 为空穴传输层；ETL 为电子传输层；MgAg 为银镁合金。

其中单层结构（SL）除了透明导电层 ITO 和背电极 MgAg 合金以外，只有一层有机薄膜材料发光层，这种最原始的有机电致发光板，因它发光效率太低、驱动电压高，已没有实用价值了。在双层结构 A(HS-A)中，空穴由 ITO 电极注入到 HTL 内，然后再注入到发射层，电子由金属电极直接注入到发射层并向两个层交界处迁移，在发射层内，空穴与电子在交界区相遇，在这一区域内产生载流子复合过程。在双层结构 B(SH-B)中，空穴直接注入到具有空穴传输的发射层内，电子则由 MgAg 顶部电极注入到电子传输层，再注入到发射层内，在此产生复合。三层结构（DH）极薄的发射层被夹在空穴传输层和电子传输层之间，电子和空穴分别由上述两层注入到发射层并在其中复合，产生电致发光发射（见图 11-9）。

（2）制备

要制备一个好的器件，选择电极是首先遇到的问题，对于注入空穴的电极要使用高功函数材料，一般都用 ITO 导电玻璃，其方块电阻为 10～50Ω/□，ITO 的厚度约为 100nm 左右，用等离子溅射或化学气相沉积法制备，并根据电致发光板的设计要求光刻成电极条。而电子注入电极要选择功函数低的金属，一般为 MgAg 合金，厚度为 150nm，用真空蒸发技术沉积。在蒸发过程中，分别对两种金属源进行控制，一个源蒸发 Mg，另一个源蒸发 Ag，基板在真

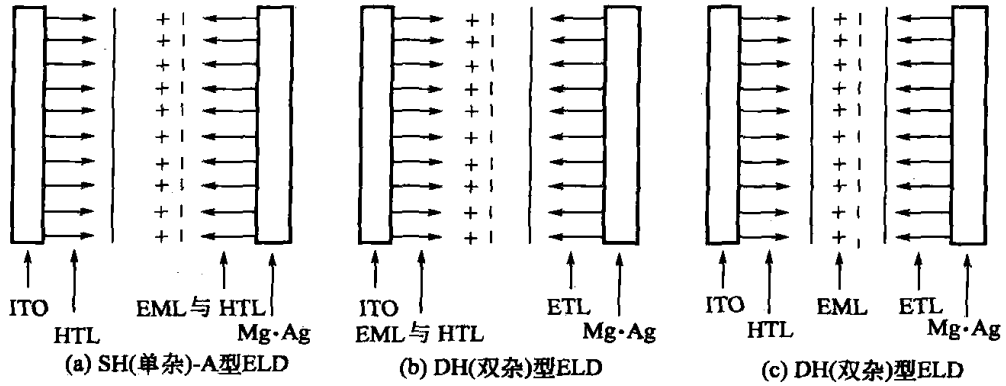


图 11-9 3种类型的有机电致发光器件（HTL为空穴传输层，ETL为电子传输层，EML为发射层）

空中旋转以保持蒸发的均匀度，Mg的蒸发速率为0.4nm/s，而银则为0.04nm/s。

真空加热蒸发是目前有机小分子材料成膜最常用的技术。在真空度为$1\times10^{-3}\sim10^{-4}$Pa条件下，以0.2～0.5μm/s的蒸发速率在经腐蚀及高度清洁的ITO导电玻璃上分别蒸镀发光层和载流子传输层。厚度控制在50～100μm之间，最后蒸镀MgAg背电极，这样便制成了一个简单的电致发光器件。

11.3.3 有机电致发光膜材料

有机电致发光膜材料首先要满足以下两点：① 材料易形成致密的非晶态膜且不随时间变化而形成结晶；② 材料具有固态下的荧光性，其次还要考虑电离能、电子亲和能，对发光材料要选择适当的发光波长，对传输材料要考虑电荷的注入及传输性优良的物质，另外还要选择热稳定性好的材料等。

具有电子传输性能的发光材料有金属螯合物、多环缩合或共轭芳香烃化合物、噁唑衍生物以及香豆素衍生物等，具有空穴传输性能的发光材料有三苯胺衍生物、乙烯基咔唑衍生物等。

C. W. Tang研制的有机电致发光器件是采用了Alq螯合物。从综合性能看，它是有机电致发光器件中最优秀者之一，几乎满足了有机电致发光器件的所有要求。这是因为Alq具有高的电子迁移率$10^{-5}cm^2/(V\cdot s)$及好的成膜性能和高的玻璃化温度，并且在固态下有高的发光效率。Alq的物理参数见表11-3，图11-10为Alq的吸收和发射光谱。

表 11-3 Alq的热、光、电性能

性能	数值	性能	数值
分子式	$C_{27}H_{18}N_3O_3Al$	半高宽/nm	112
相对分子质量	459	寿命/ns	15
熔点/℃	412	最高被占分子轨道能级/eV	−5.6
玻璃化温度/℃	174	最低空分子轨道能级/eV	−2.9
最大吸收波长/nm	396	带隙/eV	−2.8
线性吸收系数/cm^{-1}	4.6×10^4	电子迁移率/[$cm^2/(V\cdot s)$]	-1.0×10^{-4}
最大荧光/nm	528	空穴迁移率/[$cm^2/(V\cdot s)$]	$<1.0\times10^{-5}$

为了向有机物中有效地注入载流子，电极材料的功函数是至关重要的。

要有效地从阳极或阴极向有机物中注入空穴或电子，要求阳极的功函数尽可能高，阴极功函数尽可能低，而且必须一侧是透明的ITO。这种ITO的功函数理论值为4.5eV，在空气中用紫外线光电分析测得的值为5.0eV。作为阴极用的低功函数金属化学性能活泼，非常容易被氧化，为此，Tang等人把低功函数金属与稳定的金属一起蒸发形成化学上稳定的合金。与Al（功函数为4.28eV）相比，改用Mg（功函数为3.66eV）之后，发光亮度可提高5倍，各种可能的电极材料见表11-4。

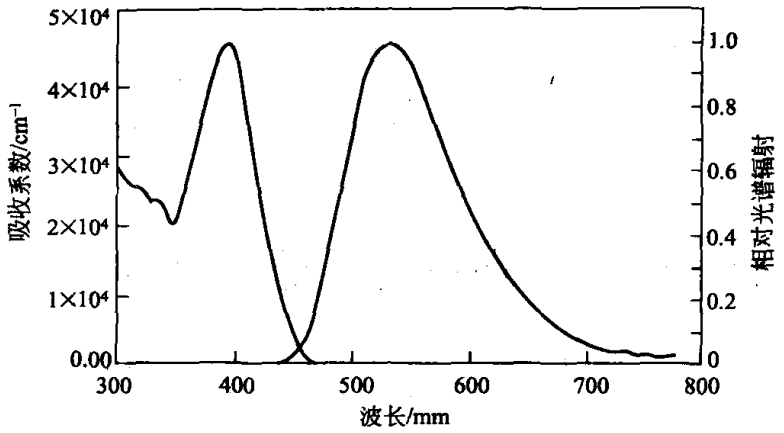


图 11-10　Alq 的吸收和发射光谱

表 11-4　电极材料

阳极	高功函数金属、氧化铟锡、导电聚合物(聚苯胺)
阴极	Mg:Ag、Li:Al、LiF:Al

在考虑金属电极时，除了功函数外，还要考虑其化学稳定性。采用合金作为电极是最好的方法。

11.3.4　蓝色有机电致发光

对于有机化合物，蓝色发光并不是重要问题，首先不会存在原理方面的问题，但这并不意味着在有机电致发光器件中获得蓝色电致发光不再有困难，只是有机电致发光蓝色发光的困难与无机电致发光的情况不尽相同，对于有机电致发光板的蓝色问题主要是几十纳米厚的薄膜稳定性太差，这种稳定性的问题是由于难以制成几十纳米量级厚度的均匀多晶集合体薄膜。

有机电致发光最大的特征是全色显示，通过使用各种染料可获得三基色电致发光，它们的光谱如图 11-11 所示。

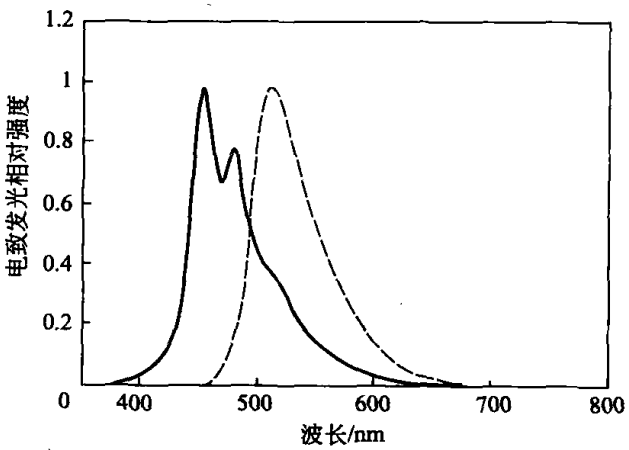


图 11-11　三基色电致发光光谱

红绿蓝（RGB）发光波长分别位于 626nm、514nm、462nm，有关特性列于表 11-5。

据 1997 年 10 月份报道，日本出光兴产公司已制成 12.5cm 全色有机电致发光板，能显示 1600 多种颜色，驱动电压为 20V，厚度为 2mm，质量为 80g，当亮度为 100cd/m² 时，半亮度寿命为 20000h，他们在 1998 年生产出 640×480 像素的 25cm 有机电致发光板，现在正在研制 1m 壁持式的有机电致发光板。

表 11-5　Alq RGB 发射器特性

项目	特性		
EL 颜色	蓝	绿	红
主材料	BAlq	Alq	Alq
掺杂材料	Perylene	Coimarin 6	DCJT
亮度/(cd/m²)	355	1980	770
CIE$_x$	0.163	0.263	0.616
CIE$_y$	0.194	0.619	0.381
驱动电压/V	10	8	9
光视效能/(lm/W)	0.56	3.9	1.3

今后有机薄膜电致发光显示屏需要解决的问题是：彩色化，提高清晰度，扩大屏面。从整个有机及聚合物 LED 基础研究来看，由于发展速度太快，许多光物理过程还不甚清楚，有关电致发光的激发机制及老化机理仍需进一步研究。目前，世界上有 60 多家研究所从事研究和开发，就开发综合实力及水平来看，日本仍占世界前列。5～10 年内有机电致发光板将在市场上发挥重要的作用。

11.4 透明导电膜及其在电子工业方面的应用[8]

透明导电膜（TCO）是一种十分重要的光电材料，其特点是低电阻率和高透光率。由于它具有优异的光电特性，在太阳能电池、液晶显示器、气体传感器、飞机和汽车窗导热玻璃（以防雾和防结冰）等领域得到广泛的应用。目前已发展成为一类高新技术产业。过去这种膜是以玻璃为衬底，现在也可应用在柔性衬底（有机薄膜）上，可以挠曲和大面积化，成本也较低。

11.4.1 透明导电膜的种类与特性

透明导电膜分为金属薄膜、半导体薄膜、复合膜和高分子电介质膜等，其薄膜的构成、导电性以及透明度见表 11-6。金属薄膜系列虽然导电性好，但是透明度稍差。半导体薄膜系列以及高分子电介质系列恰恰相反：导电性差，透明度好。多层膜系列的导电性与透明度都很好。

表 11-6 透明导电薄膜的种类

透明导电材料		特性	
		表面方块电阻/(Ω/□)	透光率/%
金属薄膜	Au	$1\sim10^2$	60～80
	Pd	$10^3\sim10^8$	60～80
	Pt	$10^3\sim10^8$	60～80
	Ni-Cr	$10^3\sim10^8$	60～80
	Al	$1\sim10^4$	15～50
	Al 网	$10\sim10^2$	60～70
半导体薄膜	In_2O_3-SnO_2	$10^3\sim10^6$	75～85
	CuI	$10^4\sim10^6$	70～80
	CuS	$10^4\sim10^6$	70～80
复合薄膜	$Bi_2O_3/Au/Bi_2O_3$	1～10	70～80
	$TiO_2/Ag/TiO_2$	1～10	70～85
高分子电介质	聚苯乙烯磺酸盐①		
	聚三甲基苄基乙烯氯化铵①		

① 它自身不是透明导电薄膜，但它可使薄膜具有透明导电性。

若仅考虑表面电阻值和光透过率，则用玻璃作为衬底是比较好的。但是若从衬底的厚度和面积等方面来看，塑料薄膜衬底是最合适的，特别是塑料薄膜还具有可弯曲、易加工等特点。

11.4.2 透明导电膜的制备方法

（1）透明导电玻璃

在玻璃衬底上制作透明导电薄膜时，由于可以采用高温处理过程，因此考虑到高透明度和良好的导电性以及薄膜的力学性能等因素，用金属氧化物是比较合适的。其中常见的是氧化锡（SnO_2）和氧化铟（In_2O_3-SnO_2）系列，透明导电膜与氧化锡相比存在着阻值热稳定稍差的缺点，但是由于它容易刻蚀，因此近来也常常被采用。

透明导电膜的制作方法有：喷雾法、涂覆法、浸渍法、化学气相沉积法、真空蒸镀法、溅射法等，下面就几种主要方法进行简单介绍。

① 喷雾法 将清洗干净的玻璃放在炉内，加热到 500～700℃后，用氯化锡（$SnCl_4$）溶于

水或在有机溶剂中形成的溶液均匀喷涂在玻璃衬底表面上，形成一定厚度的薄膜。如衬底温度较低，膜的附着力则较差。成膜的反应过程如下：

$$SnCl_4 + 2H_2O \longrightarrow SnO_2 + 4HCl \tag{11-3}$$

若在涂料里添加氯化锑、氢氟酸和氟化铵等物质，则可提高薄膜的透明度和导电性。用这种方法已获得了电阻率 $6.5\times10^{-4}\Omega\cdot cm$左右的透明导电膜。

② 浸渍法　与喷雾法相同，将玻璃衬底加热到 500～700℃，同时将主要溶解有锡盐的有机溶液加热至沸腾，然后将玻璃短时间地浸入溶液后取出，慢慢地冷却。这样得到的膜质地较硬，与喷雾法相比，在长、宽等方向上的均匀性也很好。

③ 化学气相沉积法　将玻璃衬底加热至高温，并使其表面吸附金属有机化合物的热蒸气，然后通过喷涂在基片表面上引起分解氧化反应，由此析出金属氧化物。金属有机化合物可用 $(CH_3)_2SnCl_2$ 等，并且还可以掺杂 $SbCl_3$。

④ 溅射法　应用磁控溅射法可直接溅射 SnO_2 和 In_2O_3。也可以应用反应溅射法，使 In、Sn 在氧气氛中一边反应，一边沉积在衬底上。为了补偿在氧气流中的氧化不足，提高与衬底材料的结合力并生长出坚固的薄膜，需要提高衬底温度。

(2) 透明导电薄膜

在塑料薄膜上制作透明导电薄膜的典型方法是真空镀膜法，就是在真空中使金属等材料气化，然后附着在塑料薄膜表面形成薄膜，真空镀膜法又分为真空蒸镀法、离子镀和溅射法。

真空蒸镀法是在 $1.33\times10^{-2}\sim1.33\times10^{-3}$Pa 左右的真空中，若将金属、金属氧化物加热到熔点以上，则其蒸气可以扩散到几十厘米远的地方。若使冷却的塑料薄膜通过这种气氛，金属蒸气就会在其表面上凝聚并形成微粒，由此得到薄膜。

加热金属材料使其气化的方法有电阻加热法、电磁感应加热法及使高能电子直接轰击蒸镀材料的电子束加热法等。电子束加热法对于蒸发物质的限制少，可以得到不含杂质的高纯膜。目前，作为透明导电膜使用的多半是聚酯（PET）薄膜。

可形成透明导电层的材料有 SnO_2、In_2O_3、In_2O_3-SnO_2、Cd_2SnO_4、Au、Pd 等。金属薄膜中由于存在着自由电子，因此即使很薄的膜仍呈现出很好的导电性，若选择其中对可见光吸收小的物质就可得到透明导电膜。

11.4.3　透明导电膜的用途

透明导电膜在电子照相、太阳能电池、显示材料、防静电、热反射、光记录、磁记录等领域中有非常广泛的用途。表 11-7 列出了这些应用领域对透明导电膜的特性要求，在此不再进行详细讨论。

表 11-7　透明导电膜的用途

应用领域	特性要求/(Ω/□)	用　途	透明导电膜的一些有用性质
电子照相记录	$10^4\sim10^7$(≥80%)	O. H. P，第二原图，幻灯片，缩微胶片	面积大，可弯曲，透明度高
固定显示	≤5×10^2(≥85%)	EL 液晶，电致变色，电泳显示	质量轻，厚度薄，易加工，耐冲击
光存储器	≤10^3(≥80%)	热塑型记录，铁电体存储器，合成橡胶型	面积大，可弯曲，透明度高
终端设备	≤5×10^3(≥80%)	透明平板，透明开关	面积大，可弯曲
防静电(静电屏蔽)	≤10^9(≥85%)	金属窗，电视阴极射线管，温室窗，半导体包装材料，电磁场屏蔽	耐冲击，可弯曲，易加工，质量轻，面积大
光电转换器件	≤5×10^2(≥80%)	太阳能电池异质窗，光放大器	易加工，透明度高
热反射	≤10^2(≥80%)	热反射，选择性透射膜	面积大，耐冲击
面积发热体	≤5×10^2(≥80%)	除霜，飞机，汽车，冷冻设备	面积大，耐冲击，透明度高

11.5 窄带隙红外光导薄膜材料（HgCdTe）

11.5.1 红外探测器与 HgCdTe

红外探测器是把光子和能量转换成电信号，它是一项十分重要的高新技术。随着航天与航空遥感技术的发展，红外探测器已成为预警、侦察、气象、资源、天文等卫星中的核心部件，同时也是飞机、坦克中的前视仪、导弹制导仪以及各种用途的热像仪的关键部件。红外遥感仪器的质量与性能在很大程度上取决于红外探测的性能。在相同的工作温度下，HgCdTe 窄禁带半导体材料是目前性能最佳的红外探测器材料。经过 30 年的发展，现在已能制成 1～3μm、3～5μm 与 8～14μm 三个大气窗口波段的优质红外探测器列阵，其特点是探测率高，响应时间快，并能在 77K 或高于 77K 温度下工作。20 世纪 90 年代的发展方向是 10^4～10^6 个元件组成的红外焦平面阵列器件的商品化，红外仪器从机械扫描向固体自扫描方向发展，大大缩小了仪器的体积，减轻了重量，提高了红外图像的空间分辨率和温度分辨率。同时还可进一步提高红外焦平面的均匀性与稳定性，降低器件的成本，探索单片集成工艺的途径与研究新探测器的机理。HgCdTe 属于第ⅡA～ⅥA 族化合物，其禁带宽度接近于零（如 $Hg_{0.85}Cd_{0.45}Te$），是带隙最窄的半导体材料，也是最好的红外光导材料之一。

11.5.2 HgCdTe 薄膜材料的制备方法和特性[9]

由于红外探测器的要求，早期发展的体材料 HgCdTe 已不能满足焦平面阵列器件的要求，而 HgCdTe 的外延技术则愈来愈显示其优越性，下面对三种主要外延技术进行介绍。

（1）HgCdTe 液相外延（LPE）

1978 年，Harman、Finn 与 Wang 等人同时用 Te 作为母液进行液相外延技术生长 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜。目前用 CdTe 或 $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ 作为衬底已生长出近 40mm 的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延片。

液相外延温度为 500℃左右。在富碲条件下生长，汞压一般只有 1.33×10^4～2.67×10^4Pa，设备较为简单，工艺较成熟。1988 年 Bailey 已用液相外延片做成 256×256 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 混成焦平面器件，在室温下，工作波长范围为 0.9～2.6μm。混成焦平面的最大 HgCdTe 外延片面积为 10mm×10mm。

其主要问题是衬底 CdTe 或 CdZnTe 很不容易获得大面积优质的单晶。CdTe 的孪晶形成能很小，在生长单晶时很容易出现孪晶，得到单晶的成品率很低，因此其价格要比 GaAs 高 10 倍左右。

（2）HgCdTe 分子束外延

HgCdTe MBE 是 Faurie 在 1981 年首先发展起来的。它与 GaAs 分子束外延一样，在超高真空室内，用 Te、CdTe 与 Hg 气体束流喷射到加热的衬底上，生长成 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 单晶薄膜。喷射到 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 表面上的 Hg 原子只有百分之一或万分之一的原子黏附在 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 表面上，其余的 Hg 原子都反蒸发到超高真空系统中，被液氮低温阱所冷凝。

通过反射式高能电子衍射仪（RHEED）的监控能获得优质的 HgCdTe 外延层。分子束外延有下述一些优点。

① HgCdTe MBE 薄膜已达到优质的器件级材料，满足焦平面阵列器件的要求。

② HgCdTe MBE 的衬底除了采用价格昂贵的 CdTe 与 CdZnTe 外，还可用多种的替代衬底，最常用的是 GaAs 衬底。其价格比 CdTe 便宜 1 个数量级，直径可超过 50.8mm(2in)，晶体结构的完整性与力学性能优于 CdTe，还能切割成不同晶向的大面积 GaAs 片子，它在 0.9～20μm的波段内透光性能很好。

③ MBE 的衬底可旋转，在 50.8mm(2in)的 GaAs 衬底上生长 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 外延膜，其组分极为均匀，组分的偏差为 0.7%，厚度的偏差为 0.6%。现正在研究 3 片 50.8mm(2in)的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 同时生长，大大提高了外延片的产量。

④ 原位生长 p-n 结与异质结是 MBE 重要的优点之一。$Hg_{1-x}Cd_xTe$ MBE 的生长温度为 180～200℃，汞的束流变化可使 p 型变到 n 型。外延膜在不退火下可直接获得优质的 p 型与 n 型 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料。

⑤ HgTe-CdTe 超晶格可减少长波红外探测器 p-n 结的隧道电流，提高长波红外焦平面阵列的 R_0A 值，在高速电子器件与非线性光学方面也有潜在的应用前景。

(3) HgCdTe 有机金属化学气相沉积法

近年来与 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ MBE 平行发展的是 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ MOCVD，1981 年，英国 Irvine 与 Mullin 首先发表用有机金属化合物作为气体源进行 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 气相外延。一般采用二乙基碲、二甲基镉（DMCd）与汞作为有机源，有机源温度控制在 0～20℃以下，氢气携带气体。为了降低裂解温度也采用二甲基汞（DMHg）、二异丙基碲（DIPTe）作为有机源。用高频加热或红外线加热石墨衬底托，石墨外面涂一层 SiC 或用石英包起来以免污染。衬底温度控制在 350～440℃。外延系统分水平气流与垂直气流两种，图 11-12 表明有机源气流分两路进入。二甲基镉容易被汞源吸收，在进入系统时与汞隔开。在生长 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 时，控制 x 值可调节有机碲镉与汞的分压（一般为 $10.1\sim1.01\times10^5$Pa）与 H_2 的流速。1984 年，Irvine 等人用交替生长 HgTe 与 CdTe 层，每层厚度小于 300nm。因为 MOCVD 生长温度较高，HgTe 与 CdTe 之间的互扩散很大，使外延层得到均匀的组分。只要控制 HgTe 与 CdTe 层的厚度比，就能获得不同组分的均匀的 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 单晶膜。这种方法称为互扩散多层工艺（IMP）。

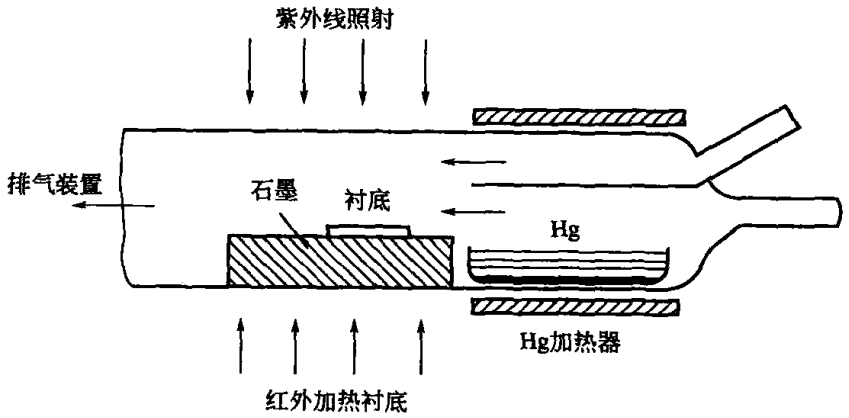


图 11-12　$Hg_{1-x}Cd_xTe$ MOCVD 水平生长装置

$Hg_{1-x}Cd_xTe$ MOCVD 有以下四个优点：

① $Hg_{1-x}Cd_xTe$ MOCVD 薄膜电学性质达到器件级水平。美国 Rockwell 国际科学中心用 IMP 技术在 50.8mm(2in) Al_2O_3 衬底上生长 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 薄膜，经过汞蒸气中退火以后，n 型材料的 77K 迁移率样品已超过 LPE。

② 可采用 50.8mm(2in)的 GaAs 与 Al_2O_3 作为替代衬底，并且电学性能都已接近与超过液相外延水平。

③ $Hg_{1-x}Cd_xTe$ MOCVD 已经成功地进行 p 型与 n 型的掺杂。

④ 降低 MOCVD 的生长温度。

从上面分析来看，$Hg_{1-x}Cd_xTe$ MBE 与 MOCVD 最适合于生长下一代红外焦平面阵列的材料。但是目前红外焦平面的材料与器件的工艺还很不成熟，128×128 像素焦平面阵列价格高达 6 万～10 万美元。

最理想的衬底是 Si，它比 GaAs 更便宜，完整性更好，直径也更大。目前混成焦平面阵列的信息处理器也是用 Si 制成的。$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的红外器件与信息处理器之间用铟柱加以连接。

在 GaAs/Si(100)衬底上生长 CdTe(111)外延层，采用 MBE 与 MOCVD 两种方法的晶体结构质量基本相同。用 MOCVD 方法做成 3～5μm 焦平面阵列的 R_0A 达到 10^5～$10^6\Omega \cdot cm^2$。对于截止波长 λ_C 为 10.1μm 的 R_0A 达到 $5\Omega \cdot cm^2$，说明器件性能已经达到相当高的水平。

总之，在 Si 衬底上生长 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 的研究工作是大有前途的。要改善长波 8～12μm 红外焦平面阵列，关键还是要降低位错密度，减少 p-n 结的产生复合电流。用异质结 p-n 结与超晶格结构进一步降低各种暗电流，是今后 HgCdTe 的研究方向。

$Hg_{1-x}Cd_xTe$ 作为红外探测器材料，在 1～3μm 的近红外或 3～5μm 的中红外与 8～14μm 的热红外这三个大气窗口的波段中都具有最高的探测率、快速的响应时间，以及较为方便的工作温度（77K）。在军事的侦察、制导、预警、飞机和坦克上的前视仪器，以及气象、资源、天文等卫星中的广泛使用，都具有重大的价值。其不足之处是 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 材料与器件工艺较难控制，使外延工艺与集成工艺水平都落后于硅工艺，集成度比 Si 低一个多数量级，为此不少人力求用其他材料代替并进入市场竞争。

11.6 变色薄膜材料

变色现象是指物质在外界环境的影响下而产生一种对光反应的改变，这种现象普遍存在于自然界。人们感兴趣的是一种可逆的变色现象，即在一定外界条件（热、光、电）下使它改变颜色并能复原。变色膜是一类具有广阔应用前景的功能材料。目前变色膜有三类，即电致变色、光致变色和热致变色。

11.6.1 电致变色膜[10]

电致变色膜是指在电流或电场的作用下，材料发生可逆变色。早在 20 世纪 30 年代就有电致变色的报道。20 世纪 60 年代，在研究有机染料时发现了电致变色现象，70 年代研制出薄膜电致变色器，所用材料为 WO_3。20 世纪 70～80 年代初，电致变色已用于电子显示器件(ECD)，后来美国人提出了以电致变色膜为基础的一种新型节能窗。20 世纪 90 年代作为太阳能材料利用，可用于建筑物采光控制的一个执行元件。美国、瑞典、日本、德国、英国等都在致力于电致变色材料的应用发展。电致变色膜物质有两类，即有机材料和无机材料。

有机电致变色材料中具有代表性的是紫罗碱（Viologen）和四硫杂富瓦烯（TTF），在加电场条件下可变各种颜色。

无机电致变色材料有：主要为过渡元素金属氧化物。按着色方式，包括还原过程阴极着色材料，如 W、Mo、V、Nb、Ti 等氧化物；还包括氧化过程阴极着色材料，如 In、RH、Ni、Co 等氧化物。

几种常见的无机电变色材料及性能见表 11-8，这些薄膜材料都可用磁控和射频溅射法制备。

表 11-8 几种常见的无机电变色材料

电致变色材料	着色方式	颜色变化
WO_3	阴极着色	无色⇔蓝色
NoO_3		无色⇔深蓝色或黑色
Nb_2O_5		无色⇔浅蓝色
V_2O_5		黄色⇔蓝色
TiO_2		无色⇔浅蓝色
NiO_x	阳极着色	无色⇔黑褐色
Ir_2O_3		无色⇔蓝黑色
Rh_2O_3		黄色⇔深绿色
CoO_x		红色⇔蓝色
$LuH(PC)_2$		紫色⇔蓝色⇔绿色⇔红色
InN		橙黄色⇔红褐色⇔灰色

11.6.2　光学变色膜[11]

光学变色膜是指一种随观察角度不同而改变颜色的多层光学薄膜，它在防伪领域有着十分重要的应用价值。其原理是基于多层光学薄膜中光的干涉。变色膜的颜色是多层膜干涉所特有的，并且会随着观察角度的变化而改变，其他方法无法复制。基于这个理由，1973 年加拿大国家研究院 Dobrowolski 等人就提出，变色膜在防伪领域会得到应用。他们于 1987 年设计并制备了一种颜色可从金黄色变到绿色的全介质变色膜，并在 1988 年版的 50 加元货币上首次获得实际应用。这里介绍一种制备金属/介质型纳米复合变色膜的新技术。

（1）变色膜膜系设计

有两种变色膜系：全介质 HL^3HL^3H 膜系（H、L 分别代表高低折射率介质）和金属-介质 $M_1/D/M_2$ 膜系（这里 M 为金属 D 为介质），这两种膜系各有优缺点，下面专门讨论金属-介质膜等。

对于 $M_1/D/M_2$ 膜系，计算表明，为使反射光色纯度好，M_1 应选用折射率与消光系数之比（n/k）接近于 1 的材料，D 应选用低折射率材料，M_2 则应选用高反射率材料。考虑到稳定性和成本两个方面，最佳膜系是 $Cr/SiO_2/Al$ 和 $Ti/SiO_2/Al$。膜系设计的原则是：尽可能使膜堆在可见光区只有一个高而窄的反射峰，或者除了中心峰外，只在可见光的边缘区有其他反射峰。要说明的是，这种膜系因含有半透明的吸收层，其各层膜的厚度与普通的光学薄膜是有差别的。下面给出 Cr/D/Al 膜系的一些数值计算结果。

① Al 和 Cr 膜层厚度对反射光谱的影响　Al 和 Cr 膜层分别起增加反射和提高对比度的作用。由于物理方法得到的金属膜的光学常数基本上不会变化，因此只需考虑它们的厚度变化对反射光谱的影响。

图 11-13 表明 Al 膜层不影响反射峰的位置和形状，反射峰的高度随 Al 膜厚度的增加而增加，为了获得最大的反射，Al 膜厚度应不低于 50nm，下面 Al 膜厚度取为 100nm。

由图 11-14 可知，Cr 膜层的厚度对反射峰的位置、高度和宽度都有明显影响，这是因为在感兴趣的波段范围内，Cr 的折射率和消光系数都比较大，光束经过 Cr 膜层时，不仅要被 Cr 部分吸收，而且相位也要改变。Cr 膜层厚度为 10～20nm 时可得到最好的反射峰。

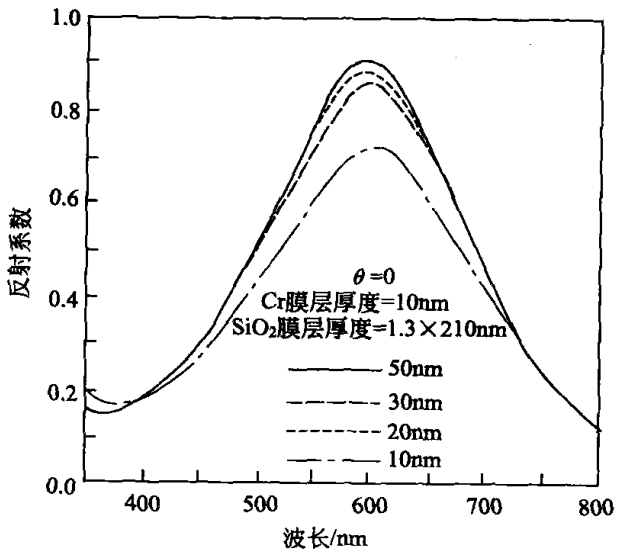


图 11-13　变色膜反射光谱与 Al 反射层厚度的关系

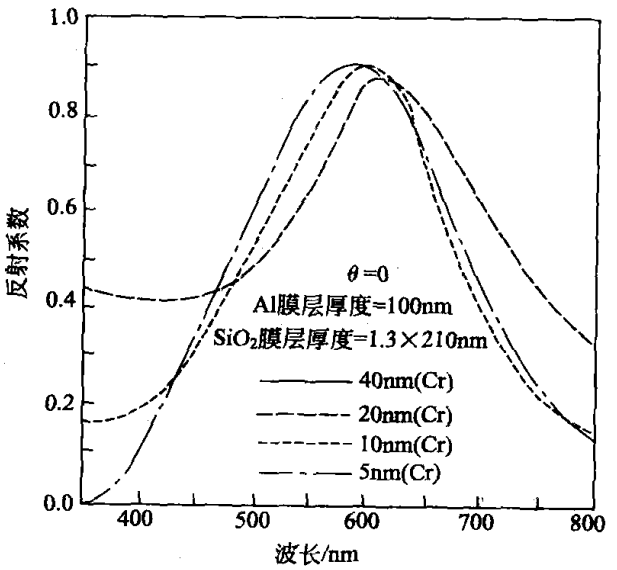


图 11-14　变色膜反射光谱与 Cr 吸收层厚度的关系

② 介质层折射率和厚度对反射光谱的影响　用溶液-凝胶法制备的介质膜的密度和折射率可以在比较大的范围内变化，对于介质层，可给出折射率和厚度变化两个方面的结果。

a. 在保持光学厚度 nd 不变的情况下，介质层的折射率越低，反射峰越窄，且当角度增大

时，峰位的移动量越大，但峰的高度保持不变。

b. 折射率不变时，小范围内厚度的变化主要使峰位移动，介质层厚度增加，峰位红移，峰的宽度略有增大，但峰的高度基本不变。

c. 当介质层的光学厚度按下式：

$$(nd)_D = 2m \times (\lambda_0/4) - (nd)_A \tag{11-4}$$

取值时，反射峰的位置基本保持不变。这里，$(nd)_D$ 和 $(nd)_A$ 分别表示介质层 D 和吸收层 A 的光学厚度，m 为正整数，$m=1$，2，3，4 的计算结果见图 11-15，图中设计中心波长 λ_0 取为 560nm。可见，介质层越厚，峰宽越窄，这一点对提高色纯度是有利的；但介质层太厚时会在可见光区产生多个反射峰，影响色纯度。因此，介质层光学厚度有一个合适的范围，即（2qw～6qw）$-(nd)_A$，最佳值是 4qw$-(nd)_A$，qw 为四分之一波长。

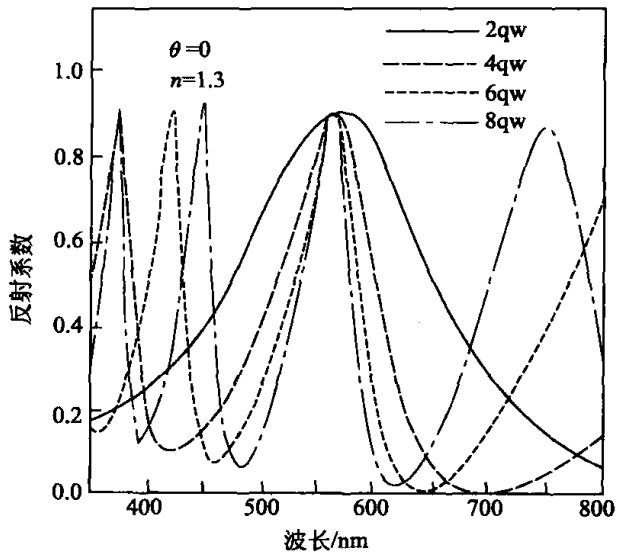


图 11-15 具有最优化介质层光学厚度的变色膜的反射光谱

从工艺方面考虑，希望能够降低介质层的厚度。由于斜入射的反射光谱相对垂直入射总是蓝移，为了保证变色效果，垂直入射时的反射峰应该位于 520nm（绿光）以上，对于 $n=1.3$ 和 $n=1.8$ 的介质，计算所得相应的最小厚度要求分别是 180nm 和 125nm。

需要说明的是，薄膜的光学常数与体材料是不同的，它不仅与厚度有关（尺寸效应），而且与具体的制备工艺有关。在上面的计算中，Al 和 Cr 的光学常数采用的是手册上给出的块体光学常数。由于 Al 膜较厚（100nm），这样处理是可以的；Cr 膜厚度仅 10nm，其光学常数与块体有较大的差别。另外，Al 膜暴露空气后，表面会生长一层约 7nm 的氧化层，其主要成分是 Al_2O_3，上面的计算也没有考虑这一因素。

（2）纳米复合变色膜样品的制备

① SiO_2 溶胶的制备　采用 Sol-Gel 工艺镀膜的关键步骤之一是要配制适合镀膜的、能够在较长时间保持稳定的溶胶。溶胶的制备一般都是以易水解的有机醇盐、酯等为源，在酸或碱的催化作用下发生水解和缩聚反应而得，关于 SiO_2 溶胶的制备已有很多的文献报道，这里不再叙述。

② 样品纳米复合变色膜的制备　为了考证 NCT 的可行性，在 K9 玻璃、硅片和塑料薄膜基底上制备了样品。样品的制备过程如下：

a. 在真空镀膜机上，蒸镀一层厚度不低于 100nm 的 Al 膜；

b. 以预备的 SiO_2 溶胶为源，用旋转涂覆法在 Al 膜上制备纳米多孔 SiO_2 膜，镀膜后先在室温下干燥 15min，再置于设定温度的烘箱内烘烤数小时，去除残余的有机物；

c. 最后，用溅射法制备一层 10～30nm 的 Ti 膜。

11.6.3 热致变色膜[12]

热致变色膜是指该薄膜的颜色随温度而变化。典型的材料是 VO_2 薄膜，其特点是由于它的相变温度离室温较近（$T_c=68$℃）。这种材料从低温半导体态相变到高温金属态的过程中，伴有明显的光学和电学性能的变化。由于变化是高速、可逆相变，所以具有广泛的应用前景。特别是 VO_2 热致变色薄膜可用于包括热激活电子开关和光开关器件、亚微米波段的调制器和偏振器、适时耦合光学数据处理器、透射/反射开关、高速随机存取扫描激光器及化学传感器、

节能涂层等。

实验中，在不同衬底温度（300～500℃）下，改变 $O_2/Ar+O_2$ 的比例，沉积了一系列薄膜。对衬底温度为 400℃下薄膜电阻的测量表明：在 $O_2/(Ar+O_2)$为 7.8%时，低温电阻率与高温电阻率的比 ρ_S/ρ_m 达到极大。说明这时 VO_2 相的含量最大。在优化沉积参数的条件下，对所沉积的薄膜进行了 X 射线衍射测量。用计算机与 X 射线衍射标准谱图检索进行对比，没有发现任何其他相存在，说明在 X 射线衍射所能达到的测量精度范围内，膜的组分非常纯，且只有 VO_2 相存在。

测量了 VO_2 热致变色薄膜低温（20℃）和高温（80℃）下的透射光谱和电阻变化，测试波段范围为 500～2500nm，结果表明：高、低温下，光透过率发生了明显的变化。特别是在红外波段，在波长大于 2000nm 处，光透过率从低温态的 60%降低到高温态的 18%，变化了 42 个百分点。实验发现，波长小于 500nm，透过率很小，接近于零，而且不随温度变化。这是由于当入射光子能量大于 VO_2 半导体态的禁带宽度时，由本征吸收造成的结果。将 VO_2 的热致变色光学效应和热致变色电学效应相比较发现，越是热致变色电学效应明显（ρ_S/ρ_m 较大）的样品，其热致变色光学效应也更加显著。当电阻率的变化小于 10^2 以后，样品无明显的热致变色效应，高、低温下光透过率的改变趋于零（20～100℃）。热致变色的电学效应和光学效应的一致性说明它们的物理本质是相同的，同为自由电子导电强弱决定。

11.7　防伪技术和光学防伪膜[13]

11.7.1　防伪技术的现状与薄膜防伪技术的发展

防伪已成为日益严重的社会问题。各种假币、假证件、假信用卡及其他假冒伪劣商品正严重影响着人们的日常生活、社会的稳定以及国家的安全。许多企业为了保护自身的利益和信誉，不断采用新的防伪技术，制造防伪商标。为此产生了一门防伪学，发展了一门涉及范围很广的防伪技术，并要求技术含量越来越高。

（1）旧防伪技术面临的问题

目前，防伪技术面临的主要威胁是：① 高性能彩色复印机；② 高性能制版设备，如 CAD、CTD、电子分色机等；③ 高准确套印的印刷设备。

以上的威胁使靠单纯印刷方法进行防伪保护的技术变得毫无用处，从而使现代防伪技术越来越多地应用了光学、电磁学、化学、材料学等多方面的高新技术，产生一种综合的防伪体系，以得到最佳的防伪效果。

在这种防伪体系中，已经用到的技术有：① 凹印高手感图纹；② 凹印隐形图纹；③ 胶凹印微细图纹和文字；④ 特种油墨，包括有色、无色荧光油墨，红外油墨，可定量检测的磁性油墨、激光油墨、光变油墨等；⑤ 全息片；⑥ 莫尔干涉图纹印刷；⑦ 条件配色印刷；⑧ 特种纸张，如水印、安全线、有色或无色荧光纤维、特殊明显的填加物等。

（2）光学防伪膜的特点

在各种防伪方法中，基于光学原理的防伪技术优势明显，理由是：① 技术较秘密，难度较高；② 生产前期投资大；③ 大批量生产时低成本；④ 有很好的可鉴别性且容易在普遍条件下与仿制品相区别。

基于光学原理的防伪技术近一二十年来取得重大发展的有：① 全息术；② 多层膜技术。

全息防伪目前在商标、信用卡上得到了广泛应用。多层膜防伪技术已在纸币、证件、商标等方面得到了应用，特别是在纸币、证件的防伪方面受到了世界各国的高度重视，成为目前该方面防伪的最主要的技术手段。

应用多层膜干涉原理的薄膜防伪技术研究，开始于 20 世纪 70 年代的加拿大，经过 10 年

的努力，加拿大发明了一种 04 整膜的薄膜防伪技术，并将它应用于加拿大纸币；接着美国人发明了另一种薄膜防伪技术——碎膜防伪术，申请了专利，并已用于纸币。目前，大约有 20 多个国家正在将这种碎膜的防伪术应用于本国的纸币。

我国对薄膜防伪技术的研究开始于 20 世纪 80 年代，主要研究方向是人民币防伪。不久的将来用薄膜防伪的人民币将问世。薄膜防伪油墨已开始上市，而新一代的薄膜防伪技术正在开发。

薄膜防伪与其他防伪技术相比，具有如下特点。

① 薄膜防伪的光学效应（例如在不同角度下观察呈不同颜色）是由于多层膜的干涉效应导致的，而这种干涉效应是薄膜所特有的，而且是不能用其他方法实现的，从而防止了用复印机印刷的办法来复制伪造的可能性。

② 防伪薄膜的生产前期投资巨大，如需要有特殊设计的大规模的卷绕式镀膜机，其设备专用性很强，从而阻止了中、小生产者进行投资仿造的可能。

③ 光学效果明显，在一般情况下不需要特殊的检测设备，用人眼就可鉴别真伪。同时防伪膜特殊设计的颜色和图形具有一定的装饰效果。

④ 由于防伪膜系为特殊设计，而一个薄膜系统的成分、结构、层数、厚度等均难精确分析出来，因此在未知具体膜系生产工艺参数的条件下想用镀膜仿制防伪膜系是困难的。

⑤ 在大规模生产时，生产速度高，成本低，可以满足各种防伪的需求。

11.7.2 光学防伪膜的基本原理

（1）防伪膜分类

防伪膜种类很多，从使用方法可分成反射式和透射式；按膜系材料可以分成全介质膜系和金属介质组合膜系；从膜系形态可分为整膜防伪和碎膜防伪；按膜系结构可分为规整膜系、非规整膜系和超薄膜；按膜系附着方式可以分为直接镀膜式、间接镀膜转移式或间接镀膜剪贴式。

反射式防伪膜主要应用于纸币等不透明物体，人们观察到的是膜系反射光颜色，例如新版加拿大币上的防伪膜，在垂直入射面观察时，防伪膜呈金黄色，在斜入射观察时，防伪膜呈绿色。

透射式防伪膜主要用于透明物体。

整膜和碎膜是指膜的形态而言。整膜是指一般意义上的防伪膜系，碎膜是指将反射式防伪膜系进行破碎，然后将碎片加入油墨中制成防伪油墨，再用这种防伪油墨进行防伪印刷。

直接镀膜是指直接在被保护物上镀防伪膜系，再在外增加保护层而形成；间接镀膜转移式是指在塑料薄膜上镀防伪膜系，再用热烫印等方法将膜系转移到被保护物上；间接镀膜剪贴式是指将镀有防伪膜系的塑料薄膜进行剪切，再粘贴到被保护物上。

（2）防伪膜的色度理论

防伪膜的基本原理是利用了多层膜的干涉特性在不同的角度下具有不同的颜色。颜色有 3 个属性：明度、色调和饱和度。其中明度是人眼对防伪膜明暗的感觉：对反射式防伪膜来说，反射率越高则明度越高；对透射式防伪膜来说，透射率越高则明度越高。色调是指彩色彼此互相区分的特性，对反射式防伪膜而言，其光谱反射率的特性决定了防伪膜的色调；对透射式防伪膜，其光谱透射率特性决定了防伪膜的色调。饱和度是指彩色的纯度。其中单色光是最饱和的彩色，防伪膜的色饱和度决定于物体的光谱分布，在防伪膜的设计中既可用最饱和的单色光，也可用饱和度低的复色光或多色光，如紫红色光等。

（3）防伪膜的膜系理论

对透射式防伪膜而言，主要采用带通滤光片理论，它们可以采用全介质的法布里-珀罗干涉滤光片结构，也可采用多半波滤光片结构以及诱导透射滤光片结构，其典型膜系结构如：HLHL……H^2LH……LHLH。

对反射式防伪膜而言，主要采用反射板结构，在采用全介质膜系时，基本膜系是：HLH……LH，但膜系的基底上必须加入黑色吸收衬底，否则其光学特性将被基底的反射光所

破坏。在采用金属介质组合膜系时，其基本膜系是 $M_1 4LM_2$，其中 M_1 和 M_2 是不同材料、不同厚度的两种金属，L 是介质膜。

以上防伪膜的膜系理论是成熟的。目前正在发展的防伪膜理论是具有超薄膜的膜系理论和它的制作工艺，在应用超薄膜的情况下可以得到很高反射率的窄带反射镜，这种反射镜颜色很纯，在角度变化时色彩鲜艳明显，是很有前途的一类防伪膜系。

11.7.3　整膜防伪膜的设计与工艺

（1）全介质整膜防伪膜的设计

加拿大新版的 50 元加元在其正面左上角有防伪膜，在垂直观察时为金色，在 45°观察时呈绿色，膜的寿命为 3 年半，相当于 50 加元的平均使用寿命。据我们分析，其膜系为 HLHLH，其中高折射率层用 ZrO_2，低折射率层用 SiO_2，其 0°和 45°的分光曲线如图 11-16 所示。

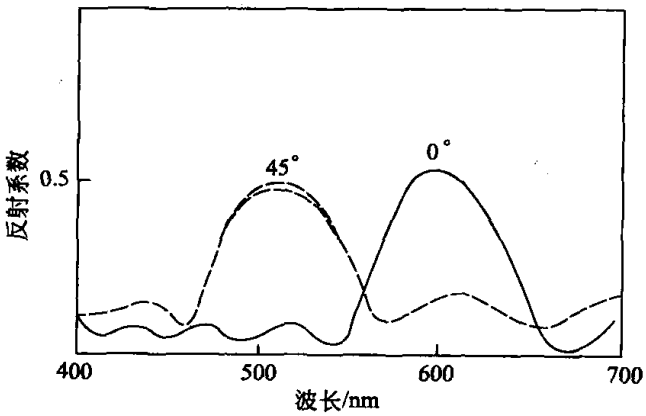


图 11-16　分光曲线图

（2）金属介质组合膜的设计与工艺

在透明塑料上镀膜系为 30Cr4L400Al2H，即先在塑料上镀 3nm 的 Cr，接着镀介质膜 SiO_2，其光学厚度为监控波长 λ_O，λ_O 决定了防伪膜的颜色，如取 $\lambda_O = 480nm$，则防伪膜在垂直时观察呈蓝色，在斜入射时观察呈紫红色或棕色。镀完 SiO_2 后镀 40nm 铝，然后在最外层镀 $\frac{\lambda_O}{2}$ 的 ZrO_2 保护膜。

从钟罩取出镀完膜的塑料，并在膜上涂不干胶，剪裁成一定形状后即可将它作为防伪商标贴在商品上。

11.7.4　碎膜防伪技术要点

将反射式防伪膜制成碎片，并以它作为颜料配成各种防伪油墨，其膜系和工艺的要点如下：

① 碎膜防伪膜系与整膜防伪膜系的不同点是：膜系的入射介质和基底都是油墨，碎膜防伪膜系不能用全介质膜系而只能用金属介质组合膜系，且膜系采用对称结构，使正、反两面具有相同的光学效果，如膜系设计成 30Cr4L400Al4L30Cr；

② 镀膜工艺在卷绕式镀膜机上进行，基底可采用涂有脱膜剂的塑料；

③ 用超声波碎膜，碎片必须足够小；

④ 对碎片表面进行油墨化处理，改善表面吸油性；

⑤ 构成油墨的连接料必须能很好地湿润碎片，其性能不能与油墨成分相差过大；

⑥ 制墨时不能碾轧，只能搅拌，以免损伤碎片的光学表面；

⑦ 油墨印刷时，在印刷后形成的油墨层内，碎膜片会像鱼鳞一样整齐地重叠排列，这时大部分的碎膜片的反射角是相同的或相近的，从而使整个印刷层体现出颜色角度效应，实现防伪的目的。

11.7.5　防伪膜防伪效果的加强

单纯的防伪膜系仅凭颜色和颜色的变化来实现防伪，这对于各种防伪用途来说显然有点单薄，而几何图形的加入可以强化防伪效果，增加装饰效应。

在一个防伪膜系中加入图形的难度和它所提供的防伪安全程度，将取决于图形产生的方法和设计。产生图形的方法介绍如下。

① 对未镀膜表面进行图形处理：先在未镀膜表面进行图形处理，再镀防伪膜，这样形成的防伪膜系统的表面特性将由油墨印刷表面光学特性和多层膜系的光谱特性共同决定。图形的对比度取决于油墨的颜色，防伪膜系最好采用全介质膜系。

② 在已镀完的膜系上印刷图形，形成由油墨和膜系共同构成的图形。

③ 膜系热烫印：先将防伪膜镀在有脱膜剂的塑料上，然后用热烫印的方法将防伪膜以图形的形式转移到被保护物表面。

④ 在镀膜过程中采用修正挡板控制薄膜沉积，使得防伪膜系按几何图形分布的不同而不同，从而产生一个防伪的图形。修正挡板可用静止挡板系统，也可用移动挡板系统。对膜系的修正可以是膜系的某一层或某几层或整个膜系。利用各种类型的挡板系统可以形成复杂的图形和颜色变化，由于很难精确地知道生产防伪膜的挡板设计参数，所以这类防伪膜很难仿制。

⑤ 薄膜系统的激光刻蚀：用高功率激光器对膜系进行刻蚀以形成图形，方法有激光掩膜一次性刻蚀和激光细光束扫描刻蚀。

⑥ 薄膜系统的离子束刻蚀。

参 考 文 献

[1] 孔梅影．高技术新材料要览．北京：中国科学技术出版社，1993，634.
[2] Esaki LIEEE J Quantum Electron，1986，22：1611.
[3] Herman M A and Sitter H. Moleculer beam epitaxy，fundamental and current status. Berlin：Springer-Verlag，1989.
[4] Tsang W T. J Quantum Electron，IEEE.，1984，20：1119.
[5] Miller D A B，Chemla D S and Schmitt R S. Phys. Rev. B.，1986，33：6976.
[6] Chang L L and Loog K. Molecular beam epitaxy and bet-ero-structures，NATO SAI Series，Series：Applied Sciences-NO. 87. Martinus Ni jhoff Publishers，1985.
[7] 乔希竹．光电子技术，1998，18 (2).
[8] 田民波，刘德令．薄膜科学与技术（下）．北京：机械工业出版社，1991，597.
[9] 孔梅影．高技术新材料要览．北京：中国科学技术出版社，1993，623.
[10] 谢亮．电致变色 NiO_xH_y 薄膜的制备及性能研究：博士论文．兰州：兰州大学，1998.
[11] 赖珍荃，周斌，王钰等．功能材料与器件学报，2001，7(2)：141.
[12] 崔敬忠，达道安．第8届全国非晶微晶材料与物理年会论文集．1997，228.
[13] 林永昌．薄膜科学与技术，1995，8 (3)：227.

第12章

薄膜制备的新技术和检测手段

12.1 概述[1,2]

薄膜的制备方法以气相沉积法为主，包括物理气相沉积法（PVD）和化学气相沉积法（CVD）。物理气相沉积中发生物理过程，化学气相沉积中包含了化学反应过程。目前常用的物理气相沉积法有溅射、分子束外延（MBE）、脉冲激光沉积（PLD）等方法。常用和新发展起来的化学气相沉积方法包括金属有机化学气相沉积（MO-CVD）、微波电子回旋共振化学气相沉积（MW-ECR-CVD）、直流电弧等离子体喷射 CVD 和触媒化学气相沉积（Cat-CVD）技术。非气相沉积方法主要有溶胶-凝胶法（Sol-Gel）、电沉积等。

对薄膜材料性能进行检测的手段很多，它们分别被用来研究薄膜的结构、组分和物理性质。随着薄膜材料应用的多样化，其研究手段和对象也越来越广泛。特别是在对各种微观物理现象利用的基础上，发展出了一系列新的薄膜结构和成分的检测手段，为对薄膜材料的深入分析提供了现实可能性。可以说没有这些分析检测手段的建立和广泛使用，现代意义上的薄膜技术也根本不能存在。

12.2 溅射法[1,3~5]

所谓“溅射”是指荷能粒子轰击固体表面（靶），使固体原子（或分子）从表面射出的现象。这些被溅射出来的原子将带有一定的动能，并且具有方向性。应用这一现象将溅射出来的物质沉积到基片或工件表面形成薄膜的方法称为溅射（镀膜）法。溅射法属于物理气相沉积的一种，射出的粒子大多呈原子状态，常称为溅射原子。用于轰击靶的荷能粒子可以是电子、离子或中性粒子，因为离子在电场下易于加速并获得所需动能，因此大多采用离子作为轰击粒子，该离子又被称为入射离子。溅射法现在已经广泛地应用于各种薄膜的制备之中，如用于制备金属、合金、半导体、氧化物、绝缘介质薄膜，以及化合物半导体、碳化物及氮化物薄膜，

乃至高温超导薄膜等。

12.2.1 基本原理

溅射法基于荷能粒子轰击靶材时的溅射效应，而整个溅射过程都是建立在辉光放电的基础之上，即溅射离子都来源于气体放电。因而，我们首先需要对气体放电这一物理现象有所了解，其后再详细介绍薄膜的沉积过程以及射频溅射方法。

（1）辉光放电

辉光放电是在真空度约为1～10Pa的稀薄气体中，两个电极之间加上电压时产生的一种稳定的自持放电，是气体放电的一种类型。第2章图2-2、图2-4分别表示辉光放电的*I-U*特性曲线和辉光放电过程中阴极附近分子状态示意图。随着两极电压逐渐升高，带电离子和电子的运动速度逐渐加快，与中性气体分子之间的碰撞使气体分子电离为正离子与电子，新产生的电子和原有电子继续被电场加速，使更多的气体分子被电离，使电流平稳地增加，电压却由于受到电源的高输出阻抗限制而呈一常数，此过程被称为汤森放电。在汤森放电的后期，在电场强度较高的电极尖端部位开始出现一些跳跃的电晕光斑，因此，这一阶段被称为电晕放电。当电压进一步增加时，气体突然发生放电击穿现象，电路的电流大幅度增加，同时放电电压显著下降。在这一阶段，导电粒子的数目大大增加，在碰撞过程中的能量也足够高，因此会产生明显的带有颜色的辉光。这一阶段也被称为正常辉光放电。电流的继续增加将使得辉光区域扩展到整个放电长度上，辉光亮度提高，电流增加的同时电压也开始上升，此阶段被称为异常辉光放电。

在辉光放电时，电极之间有明显的放电辉光产生，其典型的区域划分及对应的电压、光度强、外观分布如第2章图2-3所示。其中，暗区相当于离子和电子从电场获取能量的加速区，而辉光区相当于与不同粒子发生碰撞、复合、电离的区域。负辉光区是发光最强的区域，它是已获加速的电子与气体原子发生碰撞而电离的区域。

（2）溅射率

溅射率又称溅射产额或溅射系数，它是指正离子轰击靶阴极时，平均每个正离子能从阴极上打出的原子数，常用*S*表示。

影响溅射率的主要因素是正离子的加速电压，即溅射的离子能量大小。但溅射率一般随离子能量增加会出现峰值，把溅射率为零的离子最大能量称为界限能，这时对应的加速电压称为阈值电压。大于这个阈值时，溅射率随电压的增大而增大。当加速电压很大时，因被加速的正离子能量很大，深深打入到靶子的晶格内，溅射率反而随电压的增加而减小。溅射率还与离子入射角度有关，当离子入射方向与被溅射的靶表面法线间的夹角在60°～70°之间时，溅射率最大。此外，溅射率随入射离子原子序数的变化而周期性地变化，溅射率与靶原子的序数同样呈现出周期性的关系。由图12-1可以看出，使用惰性气体作为入射离子时，溅射率较高，而且重离子的溅射率明显高于轻离子。多数情况下，均采用Ar离子作为溅射沉积时的入射离子。

（3）溅射原子的状态

产生溅射时飞出来的原子状态主要指其能量和方向。

一般由蒸发源蒸发出来的原子的能量为0.1eV左右，而在溅射中，由于被溅射原子是与具有高能量（几百～几千电子伏）的正离子交换动量与能量而飞溅出来的，所以，溅射原子具有较大的能量，这一能量随正离子的种类、加速电压和靶材物质不同而不同。如以1000eV加速的Ar^+溅射铝等轻金属元素时，逸出原子的能量约为10eV，而溅射钨、钼、铂时，逸出原子的能量约为35eV。用溅射法形成的薄膜与基片具有较强的附着力。

溅射时，如果靶面是由粒径小的多晶体组成，溅射出来的原子基本仍遵循余弦法则。但是，当靶材为单晶时，则会产生不均匀的溅射，在原子排列最稠密方向上最容易发生溅射。例

如：面心立方晶格的金属在晶面指数（110）方向上最易溅射，其次是（100）、（111）方向，而其他方向却难以发生溅射。体心立方晶格的金属却在（111）方向上最易溅射，而（100）、（110）方向则次之。

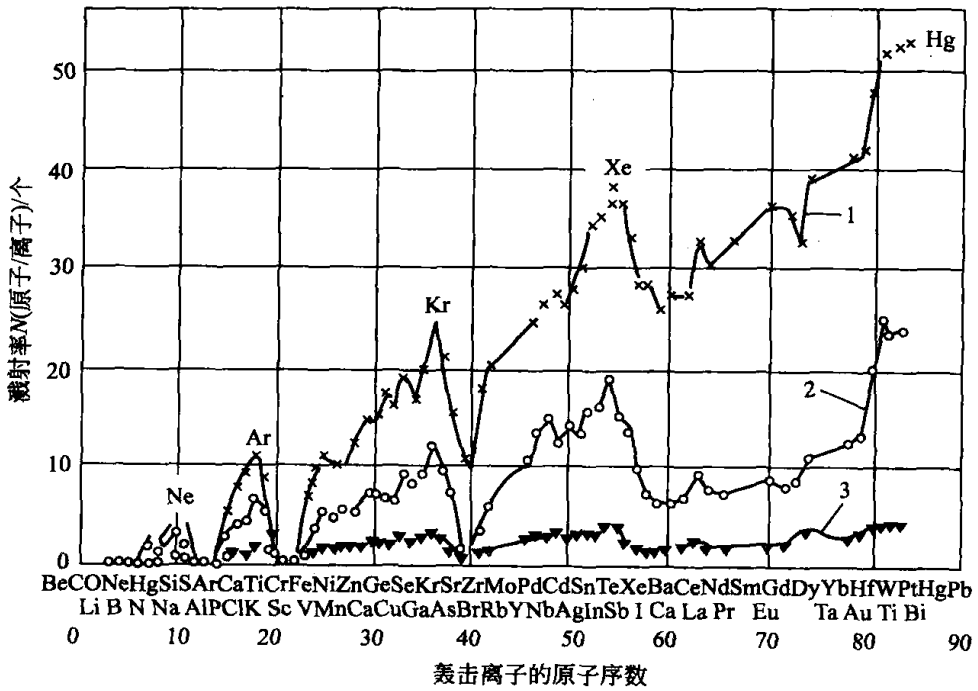


图 12-1　溅射率与入射离子的原子序数的关系

1—Ag 靶；2—Cu 靶；3—W 靶

12.2.2　射频溅射

在溅射靶上加的射频电压类的溅射称为射频溅射，它是适用于各种金属和非金属材料的一种溅射沉积方法。射频溅射装置如第 2 章图 2-1（制备 a-Si：H 薄膜的辉光放电装置）所示。一般来说，在溅射中使用的高频电源频率已属于射频范围，其频率区间为 5～30MHz。国际上通常采用的射频频率多为美国联邦通讯委员会（FCC）建议的 13.56MHz。

在射频电场的作用下，电子在被阳极吸收之前，能在阴、阳极之间的空间来回振荡，因而有更多的机会与气体分子产生碰撞电离，因此射频溅射可以在低气压（低到 2×10^{-2}Pa）下进行。

射频溅射的主要特点是可以溅射任何材料，包括导体、半导体和绝缘体材料做的靶。这主要是因为在绝缘靶表面上建立起负偏压的缘故。图 12-2 说明了射频溅射过程中靶上负偏压的

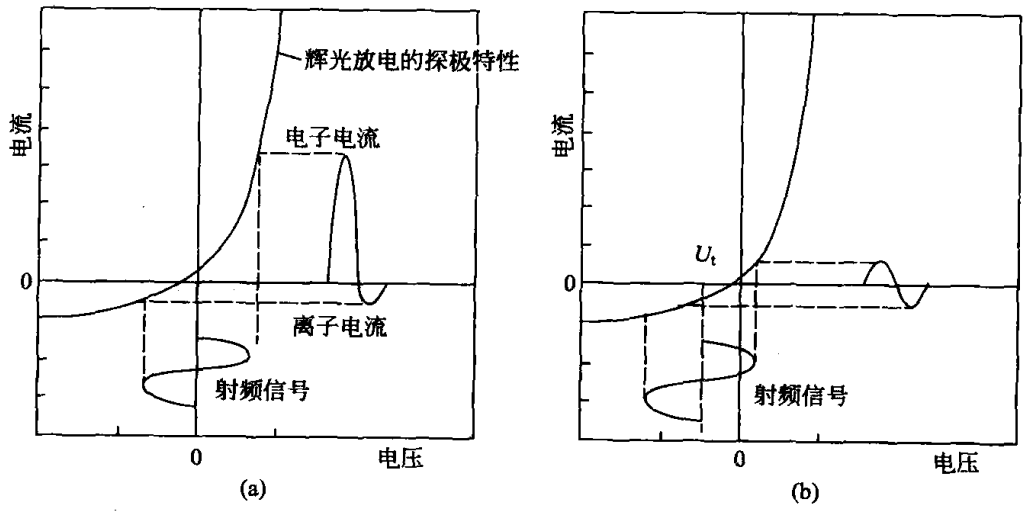


图 12-2　射频溅射中负偏压形成的原理图

形成过程。图 12-2（a）是辉光放电的探极特性。由于电子的迁移率高于离子的迁移率，因此当靶电极通过电容耦合加上射频电压时，到达靶上的电子数目将远大于离子数目，因而逐渐在靶上有电子的积累，使靶带上一个直流负电位。在平衡状态下，靶上的负电位使得到达靶的电子数目和离子数目相等，因而通过电容与外加射频电源相连的靶电路中就不会有直流电流流通。实验表明，靶上形成的负偏压的幅值大体上和射频电压的峰值相等，见图 12-2（b）。对于绝缘体材料的靶，正是由于靶面上的负偏压，使得正离子能不断地轰击它而溅射；而在射频电压的正半周期间，电子对靶面的轰击又能中和积累在靶面上的正离子。

射频溅射不需要用次级电子来维持放电。但是，当离子能量高达数千电子伏时，绝缘靶上发射的次级电子数量也相当大，又由于靶具有较高负电位，电子通过暗区得到加速，将成为高能电子轰击基片，导致基片发热、带电并损害薄膜的质量。为此，需将基片放置在不直接受次级电子轰击的位置上，或者利用磁场使电子偏离基片。

12.2.3 磁控溅射

磁控溅射是 20 世纪 70 年代迅速发展起来的一种高速溅射技术。在磁控溅射中引入了正交电磁场，使气体的离化率提高了 5%～6%，对许多材料，溅射速率达到了电子束蒸发的水平。

磁控溅射的原理如图 12-3 所示。溅射产生的二次电子在阴极位降区内被加速成为高能电子，但它们并不能直接飞向阳极，而是在电场和磁场的联合作用下进行近似摆线的运动。在运动中高能电子不断地与气体分子发生碰撞，并向后者转移能量，使之电离而本身成为低能电子。这些低能电子沿磁力线漂移到阴极附近的辅助阳极而被吸收，从而避免了高能电子对工件的强烈轰击。同时，电子要经过大约上百米的飞行才能到达阳极，碰撞频率大约为 10^7 Hz，因此磁控溅射的电离效率高。

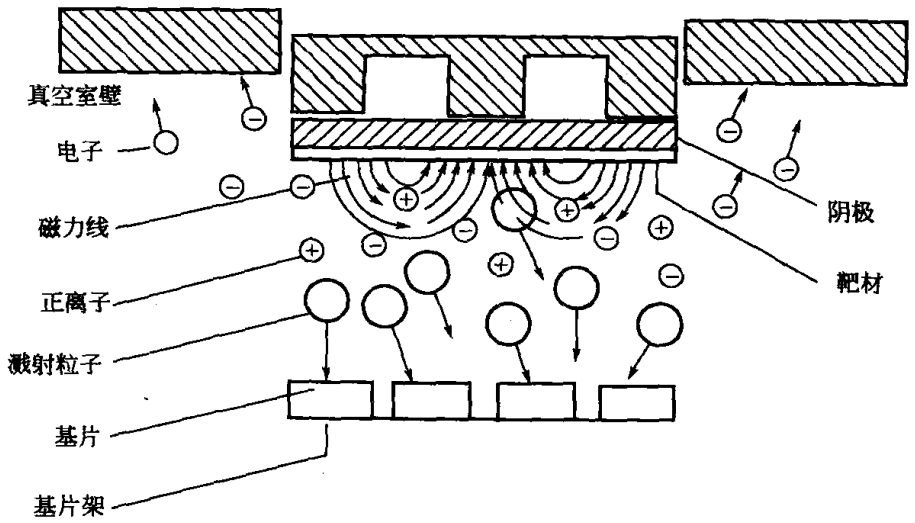


图 12-3 磁控溅射原理图

磁控溅射不仅可以得到很高的溅射速率，而且在溅射金属时还可避免二次电子轰击而使基板保持接近冷态，这对使用单晶和塑料基板具有重要意义。但是磁控溅射存在 3 个问题：① 不能实现强磁性材料的低温高速建设，因为几乎所有磁通都通过磁性靶子，所以在靶面附近不能加外加强磁场；② 使用绝缘材料的靶会使羁绊基板温度上升；③ 靶子的利用率低。

磁控溅射按照溅射源的类型分为平面磁控溅射、圆柱面磁控溅射和 S 枪溅射，如图 12-4 所示。

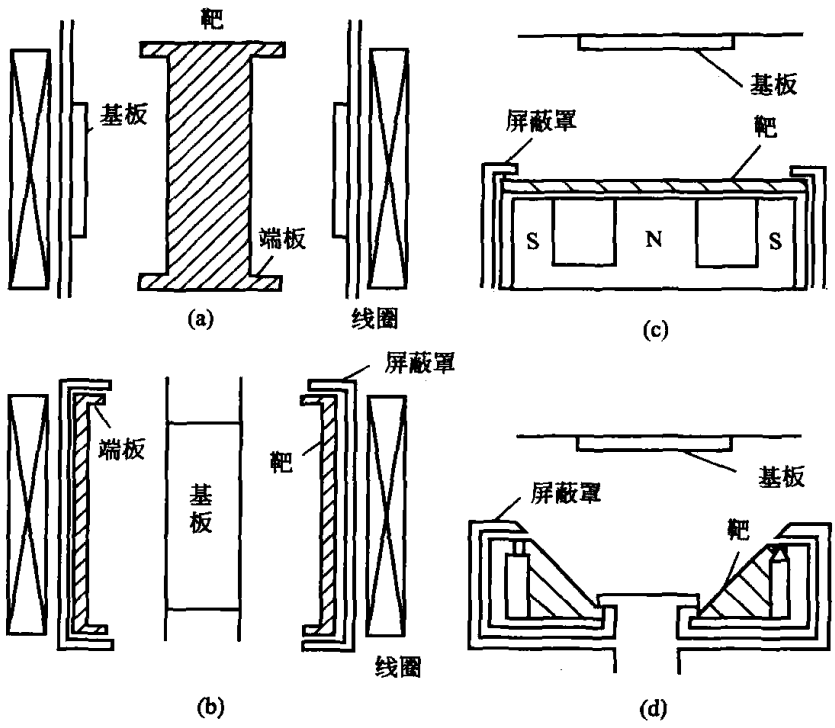


图 12-4　各种不同的磁控溅射装置

12.3　微波电子回旋共振化学气相沉积法[6]

通过气体放电来增强反应的技术已被广泛采用。微波电子回旋共振化学气相沉积（MW-ECR-CVD）就是利用微波电子回旋共振（MW-ECR）等离子体增强化学反应的，是新近发展起来的一种新型薄膜制备技术。MW-ECR 等离子体具有离化率高、运行气压低、离子能量低、沉积温度低、离子能量和流强独立可控、粒子活性高等优点，可用于沉积金刚石、BN、SiC、Si_3N_4、DLC、SiO_2、a-Si 等多种薄膜材料。

12.3.1　原理

（1）磁场对带电粒子的约束作用

磁场对带电粒子的约束作用基于如下两个假设条件。

① 讨论的带电粒子不发生粒子间的碰撞，或粒子与器壁之间的碰撞。

② 带电粒子产生的感应场和外场相比可以忽略。

应用牛顿定理，可分析得出带电粒子在磁场中的运动是由两部分运动合成的，即在沿磁场方向进行匀速直线运动的同时，又环绕磁力线（引导中心）进行匀速圆周运动。通常把这种运动叫拉摩运动，拉摩角频率 ω 和半径 r 分别为：

$$\omega = qB/m \tag{12-1}$$

$$r = mv_{\perp}/qB$$

由此可见，磁场对带电粒子具有约束作用，并且由 ω 和 r 可以看出，磁场越强，拉摩角频率越大，回旋半径越小，约束得越紧。

（2）电子回旋共振

在低气压中馈入具有一定频率的微波，则在等离子体腔中某一点处电子的拉摩角频率和微波的频率相等，此时发生电子回旋共振吸收，微波把能量耦合给电子，电子能量升高，动能增加，在沿磁力线方向的运动过程中，与中性原子和分子发生碰撞，失去能量，如果碰撞是弹性

的，则分子和中性原子的动能增加，气体温度升高；如果是非弹性碰撞，则原子、分子发生激发。离解和电离，结果产生许多不同的离子和原子团，这些粒子都是化学活性的，可生成新粒子和发生化学反应，新生成的电子又被加速，与其他原子、分子碰撞，重复上述过程，气体急速电离，短时间内形成等离子体。

12.3.2 特点

MW-ECR 是很好的溅射等离子体源、CVD 沉积等离子体源和等离子体刻蚀源。虽然在 20 世纪 60 年代早期就已提出，但开始一直用于聚变等离子体中的电子加热，直到 1983 年才开始应用于薄膜沉积。现在 MW-ECR 技术已广泛应用于 CVD 制备工艺。MW-ECR-CVD 技术具有以下一些特点。

① 运行气压低　MW-ECR 等离子体的工作气压一般在 10^{-2}～1Pa，相对于辉光放电 CVD 的 1～500Pa 和微波等离子体 CVD 常用的几百帕要低得多。在低于 133.3Pa 的气压下，离子的平均自由程比源（source）和流（stream）的尺度大，因而可通过控制 MW-ECR 等离子体势和磁场位形来控制到达衬底的离子能量。

② 能量转化率高　95%以上的微波能量可转化为等离子体能量。

③ 工艺温度低　可在室温～约 200℃沉积，因而可以制备具有良好物理、化学性质的薄膜。而传统辉光放电 CVD 的温度则高于 300℃。

④ 离子能量低　一般为 10～50 eV，这一能量范围的离子轰击对薄膜良好的物理和力学性能极为重要。

⑤ 气体高度分解　参与成膜过程的活化粒子和原子团浓度高，这有利于在沉积薄膜时提高气体利用率和生长速率。

⑥ 微波在波导中以横电波或横磁波方式传播，故 MW-ECR 是无内电极放电，避免了电极对薄膜的污染，并使轰击衬底的荷电粒子能量的单独控制成为可能。

⑦ 等离子体产生区和沉积区分开，这使得独立控制轰击样品的荷电粒子的能量和电流强度成为可能。

⑧ 通过改变磁场和它的结构，控制轰击衬底离子的能量。

12.3.3 系统

MW-ECR-CVD 系统主要由微波发生系统、真空室（等离子体产生室和沉积室）、真空系统及等离子体检测系统组成，见第 3 章图 3-9。

磁控管通常是 MW-ECR-CVD 系统中微波的产生装置，由阳谐振系统、阴极、能量输出装置、频率调谐机构、磁路系统组成。阴极发射电子，阳极谐振系统储存着由电子与高频振荡相互作用所产生的高频能量（微波功率），并通过能量输出器把大部分高频能量馈送给负载。

微波与等离子体的耦合一般有两种方式，一种是天线耦合，另一种是窗口耦合。窗口起密封真空室和透过微波的作用。微波窗口一般采用介电常数高的材料如 Al_2O_3 陶瓷、石英等，其厚度应为微波在该材料中波长的 1/4。它具有以下几种功能和要求。

① 它可使微波以特定模式传播等离子体而窗口本身对微波无损耗，而且窗口部件间对微波无吸收。

② 在大的微波功率、等离子体密度和气压范围，匹配微波传输波导的阻抗和 MW-ECR 等离子体的阻抗。

③ 起真空密封作用，使等离子体室保证高的真空度。

④ 它不应成为 PA-CVD 沉积中的粒子源，即不对沉积薄膜产生污染。

⑤ 与微波传输线结合的窗口要能提供微波传播到吸收区的径向均匀性。

⑥ 要能够阻止反向电子的轰击，并耐电子和离子的轰击。

MW-ECR-CVD 系统可分为紧凑型和延长型两种，前者衬底与共振区间距离短，等离子体密度高；后者衬底与共振区间距离加长，等离子体的径向均匀性好。

12.4　分子束外延法[3,7~9]

分子束外延（MBE）技术主要是一种可在原子尺度上精确控制外延厚度、掺杂和界面平整度的超薄层薄膜制备技术。它是在 20 世纪 50 年代发展起来的真空淀积第ⅢA～ⅤA 族化合物的三温度法，以及 1968 年 Arthur 对镓和砷原子与 GaAs 表面相互作用的反应动力学研究的基础上，由美国 Bell 实验室的卓以和于 20 世纪 70 年代初期开创的。它推动了以半导体超薄层结构材料为基础的新一代半导体科学技术的发展。分子束外延技术常被用来生长异质结化合物半导体薄膜，可以生长出高质量的异质结，例如，在 GaAs 衬底上生长的 GaAlAs、InGaAs、GaAsP、GaSbAs 等薄膜。分子束外延技术制备的半导体超晶格和量子阱材料也是近十几年来半导体物理学和材料科学中的一个重大突破。这种完全由人工合成的新结构显示了天然晶体中所不存在的许多新现象和技术上的重要性。因此分子束外延技术目前在固态微波器件、光电器件、超大规模集成电路、光通讯和制备超晶格结构新材料及纳米材料等领域有着广泛的应用。

12.4.1　基本概念

所谓“外延”就是在一定的单晶体材料衬底上，沿着衬底的某个指数晶面向外延伸生长一层单晶薄膜。外延单晶薄膜在纯度和性能上有可能比体单晶材料有明显的改善，而且用外延术可以制造很难用其他方法制造的大面积或特殊材料的单晶薄膜。此外，外延单晶工艺可以把材料制备和器件制造工艺统一安排，有利于提高器件的成品率和稳定性，并为研制新的电子器件提供了新的途径。近 30 年来发展了多种外延薄膜的制备技术，主要有气相外延、液相外延和分子束外延。

分子束外延是新发展起来的外延制膜法，它是在超高真空条件下精确控制原材料的中性分子细流即分子束强度，把分子束射入被加热的底片上而进行外延生长的。MBE 属于真空蒸镀。由于其蒸发源、监控系统和分析系统的高性能和真空环境的改善，MBE 优于液相外延生长和气相外延生长法。它不同于过去真空蒸镀的是能够得到极高质量的薄膜单晶体。从这一意义上说，MBE 是以真空蒸镀为基础的一种全新的薄膜生长法。

12.4.2　生长原理及方法

MBE 的生长是按动力学方式进行的。从分子束喷射出的分子到达衬底表面时，由于受到表面力场的作用而被吸附于衬底表面，经过在表面上的迁移、再排列等若干动力学过程，最后在适当的位置上释放出气化热，形成晶核或嫁接到晶格结点上，形成外延薄膜。但是也有可能因其能量大而重新返回到气相中。因此，在一定的温度下，吸附与解吸处于动态平衡。当分子到达衬底的速率（分子到达率）小于衬底温度下的再蒸发速率时，衬底上就得不到外延沉积，只有分子到达率大于再蒸发速率时才会有沉积。

MBE 生长室结构示意如图 12-5 所示，它主要由工作室、分子束喷射源、超高真空系统和各种监控仪器组成。将制备薄膜所需要的物质如 Al、Ga 和掺杂剂等分别放入系统中若干喷射源的坩埚内，加热使物质熔化（升华）就能产生相应的分子束。在 MBE 中，目前多采用克努曾喷射源（即孔径远小于容器内蒸气分子的平均自由程），而且从每个喷射源中出来的分子束流的中心部分与衬底相交，通过选择合适的喷射源的炉温和衬底的温度就可以得到所希望的化学组分和按晶格位置生长的结晶薄膜。为了控制外延的生长，在每个喷射源和衬底之间都单独

装有挡板，可瞬间打开与关闭。为了控制分子束的种类和强度，在分子束经过的路径上安装有四极质谱仪（QMS）。除了 QMS 外，通常还装有高能电子衍射仪（RHEED）和俄歇电子能谱（AES）等原位检测仪器，用来观察薄膜晶格结构的变化及组分等。

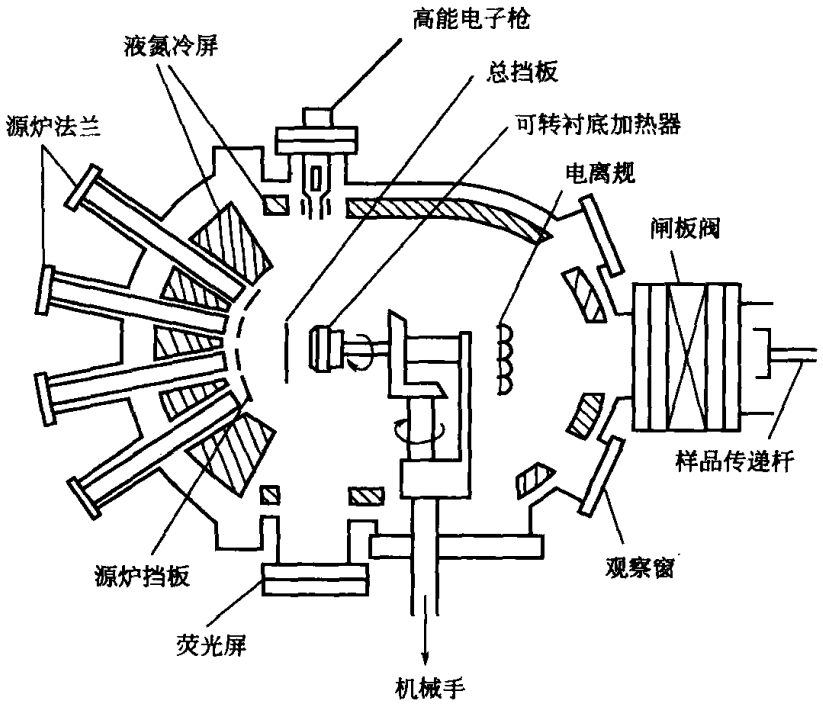


图 12-5 MBE 生长室结构示意图

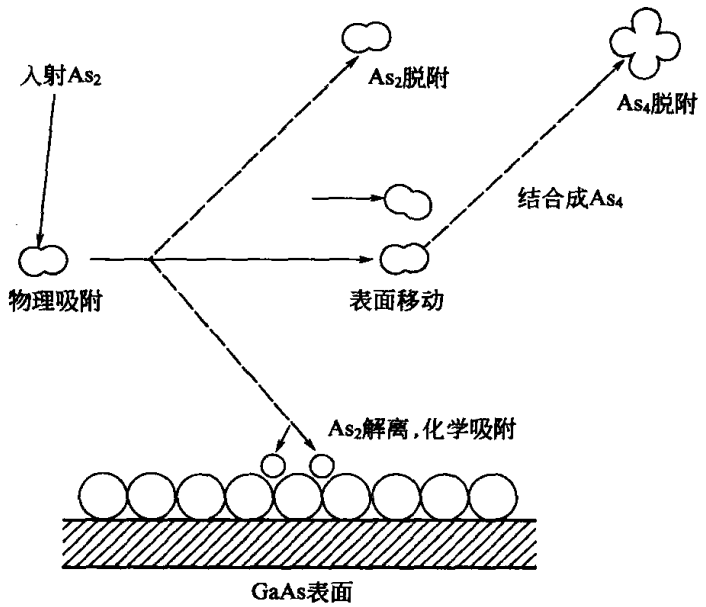


图 12-6 Ga 和 As_2 分子束外延生长 GaAs 的一种生长模型

图 12-6 是由 Ga 和 As_2 分子束外延生长 GaAs 的一种生长模型。As_2 分子首先被吸附于一个可移动的弱键合的预备状态(物理吸附)，当吸附的 As_2 分子在表面上移动而遇到一对 Ga 的格位时，As_2 就发生解离。当表面上没有自由的 Ga 吸附原子时，As_2 不会发生冷凝。在衬底温度小于 330℃时，表面上吸附的 As_2 分子成对结合，并以 As_4 的形式脱附。由此可见，可以分别控制 Ga 炉和 As 炉的温度以调整 As_2 的到达率大于 Ga 的到达率，就有可能生长按化学计量比的 GaAs。

12.4.3 生长特点

MBE 生长过程是在非热平衡条件下完成的，受基片的动力学制约，具有如下特点。

① MBE 系统的真空高达 10^{-8}Pa，系统内残余分子数目要小得多，从喷射炉射出的分子在到达衬底前与残余分子的碰撞概率基本上可以忽略不计。因此外延薄膜受污染的机会较少，外延薄膜生长速率可以控制得很低，这样不仅有利于获得原子级厚度和平整度的外延膜，而且厚度可以精确控制。

② MBE 的衬底温度一般比 VPE 和 LPE 的衬底温度低，因此降低了界面上热膨胀引起的晶格失配效应和衬底杂质向外延层中的扩散。所以 MBE 外延层界面清晰，可以形成界面处突变的超精细结构。

③ 可以根据需要在喷射室内安放多个喷射炉，分别调制各个组分的分子束流，可同时精确控制生长层的厚度、组分和掺杂分布。因此采用 MBE 再结合适当的控制技术，可生长二维和三维图形结构的薄膜或器件。

④ MBE 生长是一个动力学过程，可以用来生长按照普通热平衡生长方法难以生长的薄膜。

⑤ MBE 是在超高真空环境中进行的，而且衬底与分子束源相隔较远，因此可用多种表面分析仪器实时观察生长面上的成分、结晶结构和生长过程，进行生长机制的研究和实现实时监控和监测。

12.5　金属有机化学气相沉积法[7,8,10]

金属有机化学气相沉积（MO-CVD）又叫金属有机气相外延（MO-VPE），它是利用有机金属热分解进行气相外延生长的先进技术，目前主要用于化合物半导体（第ⅢA～ⅤA族、第ⅡA～ⅥA族化合物）薄膜的气相生长上，其最近的应用还包括高温超导陶瓷薄膜的制备。

12.5.1　原理[16]

MO-CVD 法是用氢气把金属有机物蒸气和气态非金属氢化物送入反应室，然后利用热来分解化合物，其原理与利用硅烷（SiH_4）热分解得到硅外延生长的技术相同。因此作为含有化合物半导体元素的原料化合物必须满足以下条件：

① 在常温下较稳定且容易处理；

② 反应生成的副产物不应妨碍晶体生长，不应污染生长层；

③ 为适应气相生长，在室温附近应具有适当的蒸气压（≥133.322Pa）。

通常可选用金属的烷基或芳烃基衍生物、乙酰基化合物、羟基化合物等为原材料。在生长第ⅢA～ⅤA族化合物半导体薄膜时，采用金属有机物（三甲基镓、三甲基铝）和肿烷、膦烷等化合物气相混合。其反应式一般可表示为：

$$(R^1-M_1)+(R^2-M_2)\xrightarrow[650\sim750^\circ C]{H_2}(M_1-M_2)+(R_1-R_2) \tag{12-2}$$

式中，M_1 = ⅢA、ⅡB、ⅥA，$R^1=CH_3-$、C_2H_5-；M_2 = ⅤA、ⅥA、ⅥA，R^2 = H—、CH_3-、C_2H_5-。

12.5.2　制膜系统[16,17]

MO-CVD 系统和一般气相外延生长一样，分为卧式和立式两种。加热方式有高频感应加热和辐射加热。根据反应室的工作压力可以分为常压 MO-CVD（AP-MO-CVD）和低压 MO-CVD（LP-MO-CVD）。MO-CVD 系统主要包括气体处理系统、反应室和尾气处理系统，其示意图如图 12-7 所示。

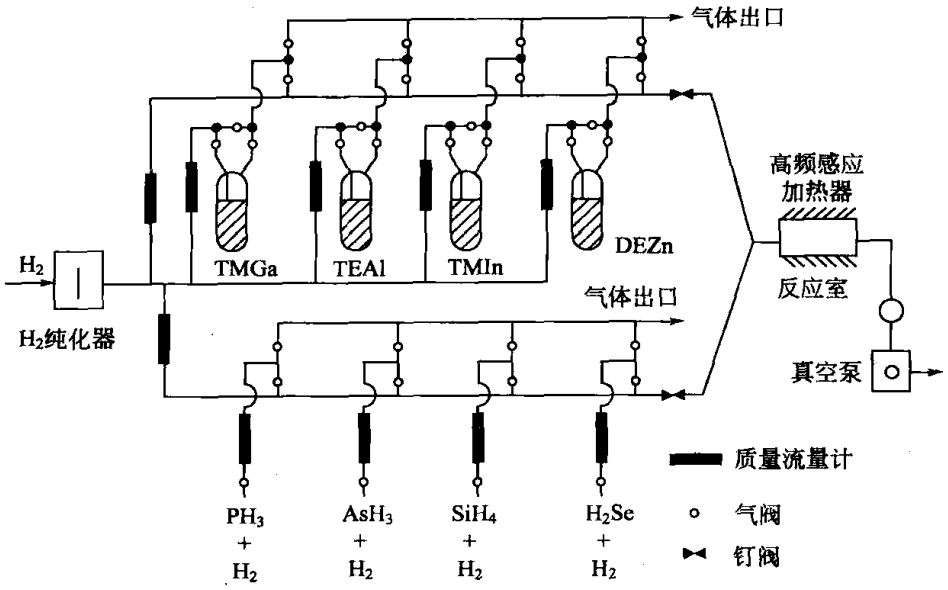


图 12-7 MO-CVD 生长装置示意图

气体处理系统的功能是向反应室输送各种反应剂，并精确控制其浓度、送入时间和顺序以及流过反应室的总气体流速等，改变生长特定成分与结构的外延层。

反应室是原材料在衬底上进行外延生长的地方，它对外延层厚度、组分的均匀性、异质结的结果及梯度、本底杂质浓度以及外延膜产量有极大的影响。一般对反应室的要求是：① 不要形成气体湍流，而是层流状态；② 基座本身不要有温度梯度；③ 尽可能减少残留效应。通常反应室由石英玻璃制成，近年也有部分或全部由不锈钢制成的工业型反应器，应用最普遍的反应室有两种：垂直式反应室和水平反应室。垂直反应室的反应

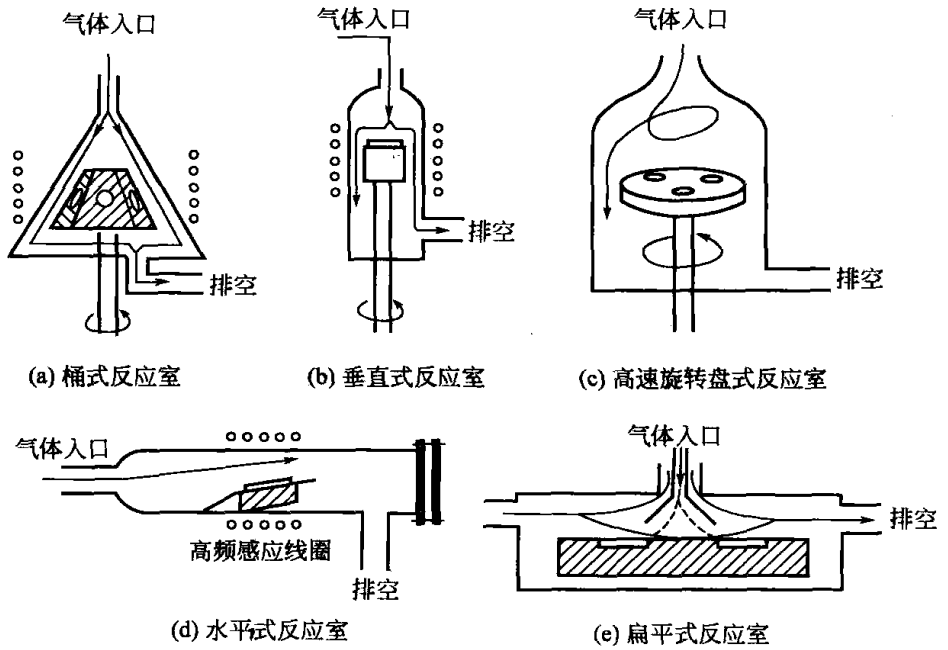


图 12-8 MO-CVD 反应室类型

物是从顶部引入，衬底平放在石墨基座的顶部，在入口处安装一个小偏转器，把气流散开［见图 12-8（b)］。水平反应室是利用一个矩形的石墨基座，为了改善均匀性，把它倾斜放入气流，有时在前方放一个石英偏转器，以减少几何湍流［见图 12-8（d)］。这两种反应室容纳衬底少，适于研究工作用。除此之外，还有桶式反应室、高速旋转盘式反应室和扁平式旋转反应室，它们适用于多片批量生产，但较难控制厚度、组分和掺杂均

匀性。

由于 MO-CVD 使用的原材料大多数是易自燃及有毒的，因此在反应室排出的尾气中含有大量有毒和危险物质，在向大气排放前必须经过处理。常用的去掉有毒气体的方法有：利用物理吸附作用的活性炭过滤器，利用化学反应吸收毒气的干式或湿式过滤器，以及通过热分解或燃烧使毒气转化为粉尘再过滤的方法，也可将它们组合起来使用。

12.5.3　特点

目前，MO-CVD 已成为多用途的生长技术，日益受到人们的广泛重视，它具有下列显著的特点。

① 可以合成组分按任意比例组成的人工合成材料，形成厚度精确控制到原子级的薄膜，从而又可以制成各种薄膜结构型材料，例如量子阱、超晶格材料。从理论上讲，有机物能同元素周期表上的全部元素，包括金属和非金属元素化合形成有机化合物，且在较低的温度下成为气态，气体能以最快的速度均匀混合，而反应产物除合成的材料外均为挥发性气体。因此，可以通过精确控制各种气体的流量来控制外延层的成分、导电类型、载流子浓度、厚度等特性，可以生长薄到零点几纳米到几纳米的薄层和多层结构。

② 可制成大面积均匀薄膜，是典型的容易产业化的技术。例如超大面积太阳能电池和电致发光显示板等。

③ 纯净的材料生长技术：不使用液体容器及低温生长的气相反应，使得污染来源减到了最少，而且有机源特有的提纯技术使得 MO-CVD 技术比采用其他半导体材料技术生长的材料纯度提高了一个数量级。

④ 低气压外延生长是 MO-CVD 技术中很有特色的技术：低气压外延生长提高了生长薄层的控制精度，能减少自掺杂；有希望在重掺 Te 衬底上进行窄过渡层的外延生长，能减少外延生长过程的存储效应和过渡效应，从而获得衬底-外延层界面杂质分布更陡的外延层；低压下，减少某些气相中的化学反应，便于生长 InP、GaInAsP 等含 In 组分的化合物外延层。

MO-CVD 法的重要缺陷是缺乏实时原位监测生长过程的技术。最近提出的用表面吸收谱来实现原位监测的技术，虽然由于设备昂贵，还不能广泛应用，但它已为 MO-CVD 的原位监测开辟了一条途径。

12.6　直流电弧等离子体喷射化学气相淀积法[11,12]

直流电弧等离子体喷射（DC arc plasma jet）CVD 方法属于等离子体增强化学气相沉积技术的一种，由于其具有大面积、高沉积速率（面积小于 $1cm^2$ 时可达 $930\mu m/h$）、设备简单的特点，主要用于制备大面积金刚石薄膜。

直流电弧等离子体喷射 CVD 系统主要由等离子体炬、沉积腔体、真空系统组成，其中等离子体炬是直流电弧等离子体喷射 CVD 系统中最关键的部件。在沉积制备金刚石薄膜的过程中，在等离子体炬的杆状阴极和环状阳极间施加直流电压，用 Ar 气引弧，当气体通过时引发电弧加热气体，高温膨胀时的气体由阳极嘴高速喷射出来，形成等离子射流。形成等离子射流后，通入反应气体 CH_4 和 H_2，在形成的等离子射流中被离化后到达水冷工件台上的基体，形核生长成金刚石薄膜。因为等离子体温度高达上万摄氏度，而且等离子体的密度又比其他方法高很多，所以，它的沉积速率是目前已知方法中最高的。

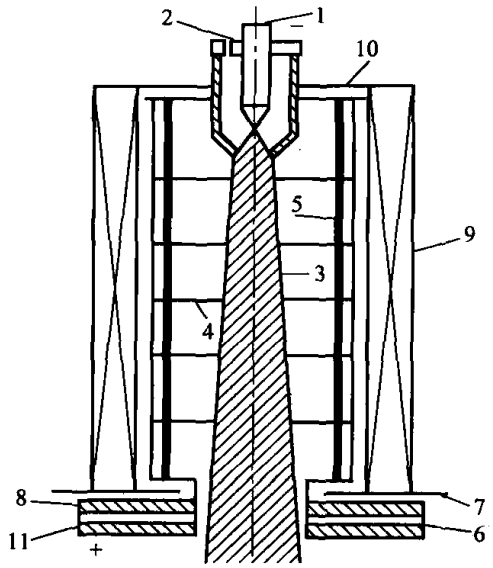


图 12-9 等离子体炬结构示意图

1—铈钨阴极；2—Ar-H_2 气体入口；3—等离子体射流；4—限束环；5—绝缘环；6—气体入口；7—冷却水入口；8—冷却水出口；9—磁场线圈；10—等离子体炬外壳；11—阳极

由于含碳气源必须从等离子体炬下部适当位置引入，而引入的含碳冷气流不会和高温弧中的氩和氢自动混合，反而会形成一层包裹高温弧柱的冷气层，使高温弧柱进一步受到压缩。利用磁场和流体力学原理可以使电弧弧根在设定的位置旋转，则旋转的电弧将会形成一道火墙，使流经喷口的气流再次受到加热，迅速膨胀而从喷口高速喷出。同时旋转的电弧也起到电磁搅拌器的作用，保证了大面积电弧等离子体的温度和成分的均匀性。如图 12-9 所示，“限束环”使径向的等离子体能量密度能在大面积上均匀分布，与磁场线圈和切向的旋转气源结合，有效控制电弧的稳定，提高气体的离化率，使 Ar、H_2 和 CH_4 气源充分混合，可以在直径大于 100mm 的衬底面积上获得高达 40～50μm/h 的金刚石薄膜沉积速率。

12.7 溶胶-凝胶法[3,13]

12.7.1 概述

溶胶-凝胶（Sol-Gel）合成是一种近期发展起来的能代替高温固相合成反应制备陶瓷、玻璃和许多固体材料的新方法。它从金属的有机或无机化合物的溶液出发，在溶液中通过化合物的加水分解、聚合，把溶液制成溶有金属氧化物微粒子的溶胶液，进一步反应发生凝胶化，再把凝胶加热，可制成非晶体玻璃、多晶体陶瓷。

溶胶-凝胶法制备薄膜通常利用金属醇盐或其他盐类溶解在醇、醚等有机溶剂中形成均匀的溶液，溶液通过水解和缩聚反应形成溶胶，进一步的聚合反应经过溶胶-凝胶转变形成凝胶。再经过热处理，除去凝胶中的剩余有机物和水分，最后形成所需要的薄膜。与其他制备薄膜的方法相比，这种技术有以下几个特点：

① 工艺设备简单，不需要任何真空条件或其他昂贵的设备，便于应用推广；

② 通过各种反应物溶液的混合，很容易获得所需要的均匀相多组分体系，且易于实现定量掺杂，可以有效地控制薄膜的成分及结构；

③ 对薄膜制备所需温度低，从而能在较温和条件下制备出多种功能材料，对于制备那些含有易挥发组分或在高温下易发生相分离的多元体系来说非常有利；

④ 很容易大面积地在各种不同形状（平板状、圆棒状、圆管内壁、球状及纤维状等）、不同材料（如金属、玻璃、陶瓷、高分子材料等）的基底上制备薄膜，甚至可以在粉体材料表面制备一层包覆膜，这是其他传统工艺难以实现的；

⑤ 溶胶-凝胶技术制备薄膜从纳米单元开始，在纳米尺度上进行反应，最终制备出具有纳米结构特征的材料，因此又是制备纳米结构薄膜材料的特殊工艺；

⑥ 用料省，成本较低。

12.7.2 溶胶-凝胶方法制备薄膜工艺

溶胶-凝胶法（Sol-Gel）制备薄膜工艺按照溶胶的形成方法或存在状态，可以分为有机途

径和无机途径。有机途径是通过有机金属醇盐的水解与缩聚而形成溶胶。在该工艺过程中，因涉及水和有机物，所以通过这种途径制备的薄膜在干燥过程中容易龟裂（由大量溶剂蒸发而产生的残余应力所引起），客观上限制了制备薄膜的厚度。无机途径则是将通过某种方法制得的氧化物微粒，稳定地悬浮在某种有机或无机溶剂中而形成溶胶。通过无机途径制膜，有时只需在室温 F 进行干燥即可，因此容易制得 10 层以上而无龟裂的多层氧化物薄膜。但是用无机法制得的薄膜与基底的附着力较差，而且很难找到合适的、能同时溶解多种氧化物的溶剂。因此，目前采用溶胶-凝胶法制备氧化物薄膜仍以有机途径为主。Sol-Gel 方法制备薄膜可分为下列几个步骤。

① 复合醇盐的制备　按照所需材料的化学计量比，把各组分的醇盐或其他金属有机物在一种共同的溶剂中进行反应，使各组元反应成为一种复合醇盐或者是均匀的混合溶液。

② 成膜　采用匀胶技术或提拉工艺在基片上成膜。匀胶技术所用的基片通常是硅片，它被放到一个 1000r/min 的转子上，而溶液被滴到转子的中心处，这种膜的厚度可以达到 50～500nm。提拉工艺首先把基片放到装有溶液的容器中，在液体与基片的接触面形成一个弯形液面，当把基片从溶液中拉出时，基片上形成一个连续的膜，使用适当的假设可以得到一个膜厚与拉出速率、膜厚与氧化物含量之间的关系式。用浸渍法获得 50～500nm 厚的薄膜是容易的，要获得厚膜可以通过反复浸渍，但这种膜干燥时易发生脱皮和开裂。

③ 水解反应与聚合反应　使复合醇盐水解，同时进行聚合反应。有时为了控制成膜质量，可在溶液中加入少量水或催化剂。在反应的初级阶段，溶液随反应的进行逐渐成为溶胶，反应进一步进行，溶胶转变成为凝胶。

④ 干燥　刚刚形成的膜中含有大量的有机溶剂和有机基团，称为湿膜。随着溶剂的挥发和反应的进一步进行，湿膜逐渐收缩变干。在干燥过程中，大量有机溶剂的蒸发将引起薄膜的严重收缩，这通常会导致龟裂，这是该工艺的一大缺点。但人们发现当薄膜厚度小于一定值时，薄膜在干燥过程中就不会龟裂，这可解释为当薄膜小于一定厚度时，由于基底的黏附作用，在干燥过程中薄膜的横向（平行于基片）收缩完全被限制，而只能发生沿基片平面法线方向的纵向收缩。

⑤ 焙烧　通过聚合反应得到的凝胶是晶态的，含有 H_2O、R—OH剩余物及—OR、—OH基团。充分干燥的凝胶经热处理，去掉这些剩余物及有机基团，即可得到所需要晶型的薄膜。

采用 Sol-Gel 工艺制备多晶陶瓷薄膜，如果基片的晶体常数与薄膜晶体常数相近，以及在基片和薄膜有相近的热膨胀系数时，会得到沿某一晶轴择优取向的薄膜，甚至获得外延生长膜。例如，在 MgO(100)单晶衬底上生长出沿（100）的高取向的 $PbTiO_3$ 薄膜，在 α-AL_2O_3 (0001)衬底上制备了沿 c 轴择优取向的 $LiNbO_3$ 薄膜。这种取向的铁电薄膜在制备光波导、探测、固态存储器等方面具有很大的商业价值。

12.8　电沉积法[14,15]

12.8.1　概述

电沉积是一种电化学过程，也是一种氧化还原过程。近年来，应用电沉积的方法成功制备了金属化合物半导体薄膜、高温超导氧化物薄膜、电致变色氧化物薄膜及纳米金属多层膜，使这种技术又引起了人们的关注。

电沉积是一种电解方法进行镀膜的过程，它研究的重点是“阴极沉积”。电沉积是在含有被镀金属离子的水溶液（或非水溶液、熔盐等）中通直流电，使正离子在阴极表面放电，得到金属薄膜。

电沉积按照沉积中所用溶液种类可以分为水溶液电沉积、非水溶液电沉积和熔盐电沉积。

水溶液电沉积是在水中溶解可溶于水的金属盐，电解该溶液进行薄膜沉积。通常说的电镀就是指这种水溶液的电沉积制备金属膜。非水溶液电沉积是在有机溶剂或无机溶剂中溶解金属盐，电解该溶液制备薄膜，目前制备超导氧化物薄膜多采用这种方法。熔盐电沉积是加热熔化金属盐类，然后电解熔化盐来得到薄膜。

按照基片在沉积过程中的作用可以分为阴极沉积和阳极沉积。阴极沉积把所要沉积的阳离子和阴离子溶解到水溶液或非水溶液中，同时溶液中含有易于还原的一些分子或原子团，在一定的温度、浓度和溶液的 pH 值等实验条件下，控制阴极电流和电压，就可以在电极表面沉积出各种薄膜。阳极沉积一般在较高 pH 值的溶液中进行，一定的电压下溶液中的金属低价阳离子在阳极表面被氧化成高价阳离子，然后高价阳离子在电极表面与溶液中的 OH^- 发生反应生成各种薄膜。

12.8.2 特点

电沉积技术与气相沉积、等离子喷涂、自蔓延高温合成等技术相比，具有以下优点：

① 沉积温度低，可在常温下进行，因此薄膜中不存在残余热应力问题，有利于增强基片与薄膜之间的结合力；

② 电沉积技术不是直线过程，因此可以在形状复杂和表面多孔的基底上制备均匀的薄膜材料；

③ 可以进行大面积样品的镀覆；

④ 通过控制电流、电压、溶液的组分、pH 值、温度和浓度等实验参数，能精确地控制薄膜的厚度、化学组成、结构及孔隙率等；

⑤ 不需要真空，所需设备投资少，原材料利用率高，工艺简单，易于操作。

电沉积法虽然工艺简单，但影响因素却相当复杂，薄膜性能不仅决定于电流、电压、温度、溶剂、溶液的 pH 值及其浓度、还受到溶液的离子强度、电极的表面状态等因素影响，尤其是用电沉积法制备理想的、复杂组成的薄膜材料较为困难。另外，对于基体表面上晶核的生成和长大速度不能控制，制得的化合物半导体薄膜多为多晶态或非晶态，性能不高。

12.9 脉冲激光沉积法[16,17]

脉冲激光沉积(PLD)是 20 世纪 80 年代后期发展起来的一种新型薄膜制备技术，当时，以 $Yb_2Cu_3O_{7-x}$ 为代表的多元氧化物高温超导体被发现，PLD 在制备该类薄膜材料方面获得巨大成功。随后，PLD 技术又被用于制备日益重要的微电子和光电子用多元氧化物薄膜及其异质结，也被用于制备氮化物、碳化物、硅化物以及各种有机物薄膜等广泛领域；制备一些难以合成的材料如金刚石薄膜、立方氮化硼薄膜也取得了很大进展；PLD 还扩展到制备纳米颗粒等其他领域。

12.9.1 基本原理及物理过程[19]

典型的 PLD 装置如图 12-10 所示，它是将准分子脉冲激光器所产生的高功率脉冲激光束聚焦作用于靶材表面，使靶材表面产生高温及熔蚀，并进一步产生高温、高压等离子体($T \geqslant 10^4$ K)，这种等离子体定向局域膨胀发射并在衬底上沉积而形成薄膜。脉冲激光作为一种新颖的加热源，其特点之一是能量在空间和时间上的高度集中。目前在所用的脉冲激光器中以准分子激光器效果最好。整个 PLD 过程可以分为 4 个阶段。

(1) 材料的一致气化及等离子体的产生

当高强度的脉冲激光辐射在不透明的凝聚态物质上被吸收时，被照射表面下的一个薄层被加热，使表面温度升高，与此同时物质的内层发生热传导，使被加热层的厚度增加。由于热传导引起的热输运速度随时间而减慢，因此热传导不能使足够的热量进入物质内部，这导致表面

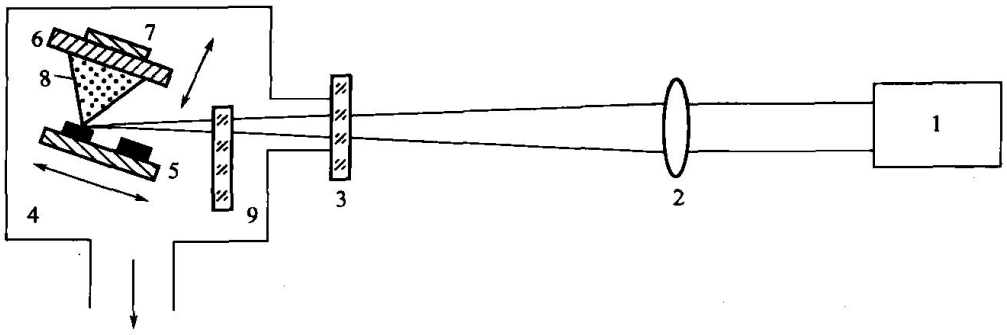


图 12-10　脉冲激光沉积装置示意图

1—激光器；2—焦透镜；3—激光辐射窗；4—真空室；
5—可换靶材的支架；6—基片；7—带加热器和冷却器的支架；
8—等离子体；9—透明保护板

和表面附近的温度持续上升，直到蒸发开始。在 PLD 所常用的功率密度下，蒸气的温度可很高，足以使相当多的原子被激发和离化，于是蒸气开始吸收激光辐射，导致在靶的表面出现等离子体。在靶表面附近形成复杂的层状结构，如图 12-11 所示。

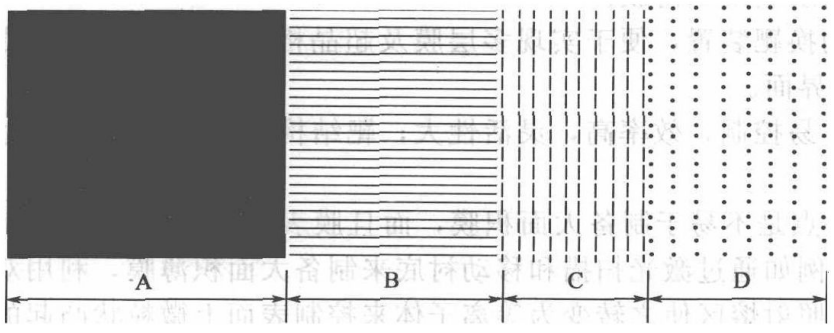


图 12-11　激光脉冲期间靶表面的结构示意图

A—固态靶；B—熔化的液态层；C—气态和等离子体层；D—膨胀后的等离子体

（2）等离子体的定向局域等温绝热膨胀发射

靶表面等离子体形成后，继续与激光束作用，吸收激光束的能量，形成在靶面法线方向的高温和压力梯度，使其沿靶面法线方向向外进行等温（激光作用时）和绝热（激光终止后）膨胀发射，这种高速膨胀发射过程发生于数十纳秒的瞬间，具有微爆炸的性质以及沿靶面发现方向向外的轴向约束性，可形成一个沿靶面法线方向向外的细长的等离子体区，即所谓的等离子体羽辉。

（3）激光等离子体与基片表面的相互作用

激光等离子体与基片表面相互作用时也会产生原子的溅射。激光等离子体与基片表面相互作用的机理可描述如下：开始时向基片输入高能量离子，其中一部分表面原子溅射出来，由于输入离子流和从表面打出的原子相互作用，形成了一个高温和高粒子密度的对撞区，阻碍了落入离子流直接通向基片，如图 12-12 所示。

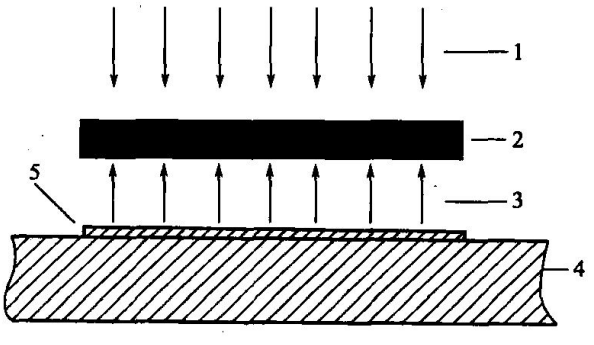


图 12-12　粒子流相互作用图

1—入射光流；2—热区；3—激射逆流；4—基片；5—凝聚物

（4）在衬底表面沉积成膜

在上述情况下，薄膜在热化区形成以后才开始形成。热化区是凝聚粒子源，凝聚速度随时间上升，从其速度超过由靶材跃出粒子速度的瞬间起，热化区开始瓦解。当热化区最终消散后，薄膜的增长只能靠直接粒子流，其动能这时已降到 10eV。

实验结果表明，在合适的条件下，用 PLD 技术

制备薄膜，具有很强的形成单晶和取向织构的倾向，而完全的随机取向多晶薄膜却不易形成。同时，用 PLD 技术制备薄膜，由于高能粒子的轰击，薄膜生成初期的三维岛状生长受到限制，薄膜倾向于二维生长，有利于连续纳米薄膜的形成。

12.9.2 特点

近 10 年来，PLD 技术在制备以高温超导体、铁电体、特大巨磁电阻材料为代表的复杂氧化物薄膜方面取得了极大的成功，其突出的优点在于以下几方面。

① 可以生长与靶材成分一致的多元化合物薄膜，甚至是含有易挥发元素的多元化合物薄膜。由于等离子体的瞬间爆炸式发射，不存在成分择优蒸发效应，以及等离子体发射的沿靶轴向的空间约束效应。这样，脉冲激光沉积的薄膜易于准确再现靶材的成分。

② 由于激光能量的高度集中，PLD 可以蒸发金属、半导体、陶瓷等无机材料，有利于解决难熔材料的薄膜沉积问题。

③ 易于在较低温度（如室温）下原位生长取向一致的织构膜和外延单晶膜，适用于制备高质量的光电、铁电、压电、高温超导等多种功能薄膜。

④ 能够沉积高质量纳米薄膜。

⑤ 由于灵活的换靶装置，便于实现多层膜及超晶格薄膜的生长，多层膜的原位沉积便于产生原子级清洁的界面。

⑥ 设备简单，易控制，效率高，灵活性大；靶结构形态可以多样，适用于多种材料薄膜的制备。

PLD 方法的缺点是不易于制备大面积膜，而且膜表面质量不太理想。人们付出很大努力来克服这些困难，例如通过激光扫描和移动衬底来制备大面积薄膜，利用双激光束技术先把靶面局部熔化，然后照射熔区使之转变为等离子体来控制表面上微粒状凸起的产生等。近几年发展的激光分子束外延技术，可以在薄膜生长过程中进行单原子层水平检测与控制，并在其基础上实现单原子层的生长。

12.10 触媒化学气相沉积法[18,19]

1985 年，日本的 Matsumura 教授采用加热钨丝分解气体的方法，获得了高质量的 a-Si：F：H 薄膜。作为一种不同于传统化学气相沉积技术的薄膜制备方法，特别是鉴于加热钨丝可能起到的作用，被称为触媒化学气相沉积（catalytic CVD，简称 Cat-CVD）。后来，美国的 Mahan 教授采用完全一致的方法制备出光照稳定、H 含量低的 a-Si：H 薄膜，并称之为 Hot-Wire CVD。2000 年在日本召开的第一届 Cat-CVD(Hot-Wire CVD)国际学术会议更促进了这种新型化学气相沉积技术的发展。目前，随着这项技术的完善与研究工作的深入，除可以制备 a-Si：H、SiC、SiN 等硅系薄膜材料以外，还扩展到金刚石、GaAs、铁电、超导等薄膜材料，另外在纳米薄膜的制备方面也表现出极大的潜力。

Cat-CVD 系统装置示意图如图 12-13 所示。在真空条件下，将热丝加热到 1500～2500℃的高温，通入含有薄膜材料组分的源气体，气体通过热丝时，在热丝的催化作用下被分解为活性基团，这些活性基团在 800～1200℃的基体上反应并生长成所需要的薄膜。在这个过程中，热丝的材料、温度、热丝与衬底间的距离、气体种类比例、衬底温度等对薄膜的形核和生长都有影响。

Cat-CVD 具有低温生长的特性，且不存在等离子体引起的损伤，适应于大面积薄膜的制备，并引入较少的 H，因此在制备成本、化合物半导体、稳定性等方面显示出很强的优势。同时，由于发展这种技术的时间不长，还存在一些科学与技术问题。Cat-CVD 过程中既有热丝的催化作用，又有原子 H 对表面的刻蚀作用，对于它的沉积机制还有待于进一步的认识。

如果使 Cat-CVD 技术与其他业已成熟的方法完美结合、优势互补，必将推动 Cat-CVD 技术研究与产业化的发展。

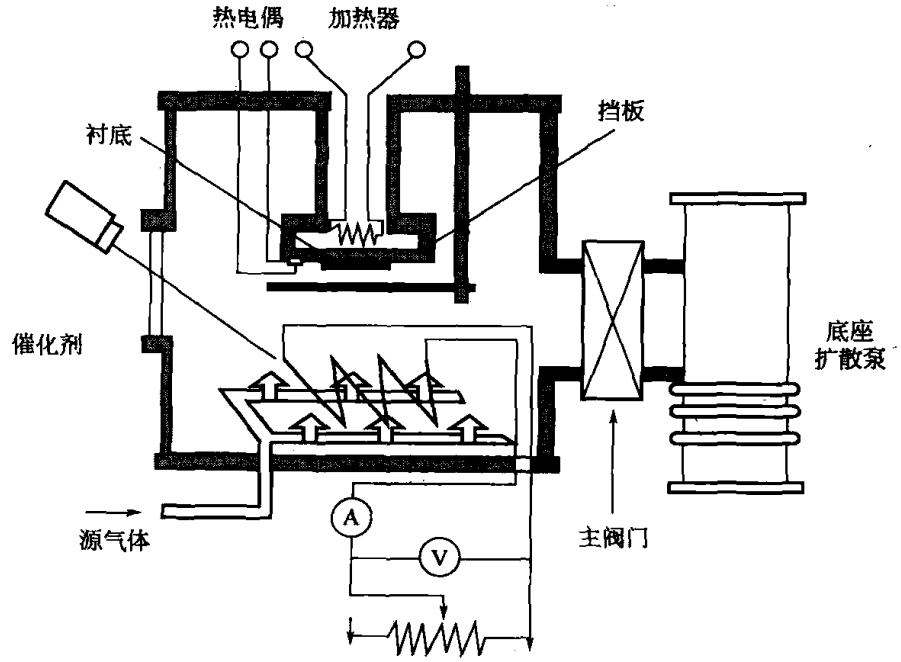


图 12-13　Cat-CVD 装置结构示意图

12.11　薄膜检测手段

12.11.1　薄膜厚度测量[2,3]

（1）椭偏仪法

椭偏仪法利用椭圆偏振光在薄膜表面反射时会改变偏振状态的现象，来测量薄膜厚度和光学常数，是一种经典的测量方法。

光波（电磁波）可以分解为两个互相垂直的线性偏振的 S 波和 P 波，如果 S 波和 P 波的位相差不等于 $\pi/2$ 的整数倍时，合成的光波就是椭圆偏振光。

若一束平行光以 φ_0 的角度斜入射到薄膜表面上，光波在空气/薄膜界面和（或）薄膜/衬底界面反复反射和折射，计算得到反射率 R 和透射率 T 分别是：

$$R=[r_{01}+r_{12}\exp(-2i\delta)]/[1+r_{01}r_{12}\exp(-2i\delta)] \tag{12-3}$$

$$T=[t_{01}t_{12}\exp(-i\delta)]/[1+r_{01}r_{12}\exp(-2i\delta)] \tag{12-4}$$

$$\delta=(2\pi n_1 d/\lambda)\cos\varphi_0 \tag{12-5}$$

式中，d 和 n_1 是薄膜的厚度和折射率；r_{01}、r_{12}、t_{01}、t_{12} 分别是 0、1 和 1、2 介质（0、1、2 分别代表空气、薄膜和衬底）界面上的反射率和透射率，它们可以分别由 p 分量和 s 分量的不同费涅耳公式计算出来。因此，s 分量和 p 分量的 R 值可以从对应的界面上的 s 分量和 p 分量计算得到。

由此可得椭圆偏振测量的基本方程为：

$$R_0/R_s=\tan\Psi\exp(i\Delta) \tag{12-6}$$

结合公式，测量 Ψ 和 Δ，就可以求出折射率 n_1 和薄膜的厚度 d。

图 12-14 是椭偏法测量 Ψ 和 Δ 的原理图。激光（一般用 He-Ne 激光器产生的 632.8nm 激光）经过起偏器成为线偏振光，再经过 1/4 波片成为椭圆偏振光，转动起偏器即可改变椭圆偏振光的椭圆形状。当椭圆偏振光斜入射于薄膜样品表面时，经反射所得的反射光偏振状态将发

生改变。对于一定厚度的薄膜，调节起偏器的方位角，总存在一个相应的方位角使反射光变为线偏振光，即引入的位相差与反射光的位相差相等且方向相反，使反射产生的位相差恰好得到补偿。这发射的线偏振光再经过检偏器调整达到消光状态，使得由光电倍增管测得的反射光的强度达到最小值，得到起偏器和检偏器的方位角分别为 P 和 A。此时，$\Psi=A$，$\Delta=90°-2P(A>0)$或 $270°-2P(A<0)$。再根据 R_p 和 R_s 中的已知参数得到薄膜的厚度和折射率。这种测量方法又被称为零位椭偏仪法，这是一种最常用的方法。

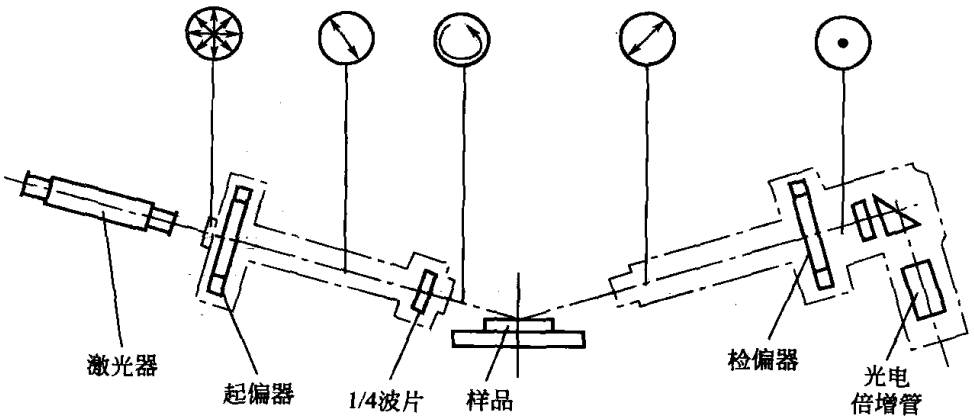


图 12-14 椭偏法测量 Ψ 和 Δ 的原理图

椭偏仪法可以用来测量薄膜的厚度、复折射率（实部折射率 n 和虚部消光系数）、电介质薄膜的能隙等物理性质。它的特点是能够测量厚度小至 1nm 的薄膜。它的常用测厚范围为 1～300nm；测定时对样品不要进行特殊处理，测量过程又是非接触的，所以是非破坏性的。

（2）表面粗糙度仪法[1,3]

表面粗糙度仪法又叫触针法，它利用直径很小的触针滑过被测薄膜的表面，同时记录下触针在垂直方向的移动情况，并画出薄膜的表面轮廓。这种方法长期以来就用作测定表面粗糙度的方法之一，采用这种方法可以测量从基片到膜面的高度，即测定膜厚。

粗糙度仪触针的前端采用半径为 2.5μm、5μm、10μm、12.5μm 等不同规格的金刚石球，在触针上加有 1～30mg 的可以调节的压力，进行上下运动，通过机械、光学、电气方法把纵向运动位移放大到 10^3～10^4 倍，因而垂直位移的分辨率最高可以达到 1nm 左右。

粗糙度仪法测膜厚的优点如下。

① 直观　可以直接显示薄膜的几何厚度与表面（或厚度）的不均匀。

② 精度高　在精确测量中，精度可达到 0.5nm，通常也能达到 2nm，因此常用来校验其他膜厚测试方法的测试结果。

粗糙度仪法测膜厚的主要缺点如下。

① 容易划伤较软的薄膜并引起测量误差。

② 对于表面粗糙的薄膜，其测量误差较大。

③ 需要事先制备带有台阶的薄膜样品。

④ 只能用来测量制成的薄膜的厚度，不能用于制膜过程中的实时监控。

尽管在触针上施加的压力很小，但是由于触针头部直径也很小，因而触针对薄膜表面的压强很大，即在薄膜较软时，薄膜的划伤和由此引起的误差是不能忽略的。因此，测量薄膜台阶高度时，应尽量选用头部直径较大的触针。

12.11.2 扫描电子显微镜分析[1,20,21]

扫描电子显微镜（SEM）是目前材料结构研究的最直接的手段之一。这主要是因为这种方法既像光学金相显微镜那样可以提供清晰直观的形貌图像，同时又具有分辨率高、观察景深长、可以采用不同的图像信息形式、可以给出定量或半定量的表面成分分析结果等一系列

优点。

图 12-15 是扫描电镜示意图。由电子枪（炽热的灯丝阴极）发出的电子束（直径为 50μm 左右）在加速电压的作用下，经过 3 个磁透镜聚焦成直径为 5nm 或更细的电子束。在扫描线圈的控制下，使电子束在试样表面进行逐点扫描。3×10^4eV 左右能量的电子束在入射到样品表面之后，将与表面层的原子发生各种相互作用，产生二次电子、背散射电子等各种信号（见图 12-16），将这一系列信号分别接收处理之后，即可得到样品表层的各种信息。表 12-1 列出了扫描电子显微镜可提供的样品表层信息。

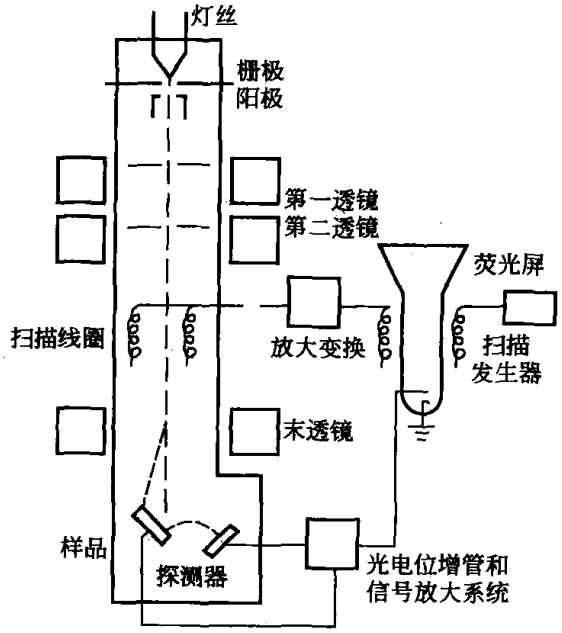


图 12-15　扫描电镜示意图

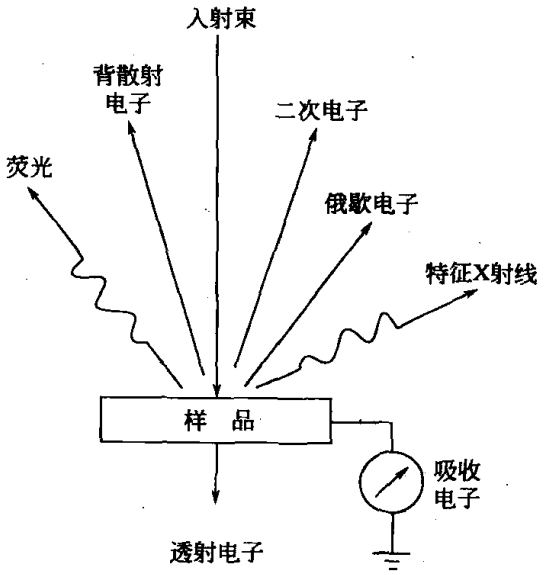


图 12-16　电子束与表面原子相互作用图

表 12-1　扫描电子显微镜可提供的样品表层信息

所用信号	特　点	可提供的信息
二次电子	电子能量较低，产生区域较小（即样品表面最外层的几层原子）；图像分辨率高	高分辨率的样品表面形貌，样品的电压衬度（显示半导体器件的性能），样品的磁衬度和磁畴显示
背散射电子	电子能量分布范围广，从几个电子伏到等于入射电子的初始能量，产区最远可达微米量级	表面形貌，原子序数（化学成分）衬度，晶体取向衬度，提供电子通道图样，确定晶体取向
吸收电子	样品中吸收残余电子；图像质量欠佳，只适用于某些特殊情况	表面形貌，原子序数衬度，晶体取向衬度，提供电子通道图样，确定晶体取向
荧光	价电子受激弛豫发光；信号较弱	表面反射和透射模式的荧光图像
特征 X 射线	内层电子电离，外层电子填补空位产生弛豫电磁辐射，产生区可达微米量级	任何部位的元素分析和元素分布图
俄歇电子	内层电子电离，弛豫过程产生的另一能级上电离的电子产生于样品表面几个原子层	样品表面薄层中的轻元素分析和元素分布图

观察样品表面形貌时，检测器主要是收集二次电子和部分背散射电子，信号随着样品表面的形貌不同而发生变化，从而产生信号衬度，经放大器放大后，调制显像管的亮度。二次电子像的突出特点是具有较高的分辨率，其最佳分辨率可以达到 5nm。同时，二次电子像信号的产生与接受方式决定了这一观察方式的景深很大，因而几乎任何形状的样品都可以被直接观察，而并不需要经过抛光处理。但是为了防止样品上产生电荷积累而影响观察，需要样品具有一定的导电能力。对于导电性较差的样品，可以采取喷涂一层导电性较好的 C 或 Au 膜的方法。背散射电子像的分辨率低于二次电子像，但作为二次电子像的补充，它可以被用来分辨表

面成分的宏观差别。

12.11.3 原子力显微镜分析[2,22]

1986年，诺贝尔奖金获得者Binnig等人发明了原子力显微镜（AFM），这种新型的表面分析仪器是靠探测针尖与样品表面微弱的原子间作用力的变化来观察表面结构，得到的是对应于表面总电子密度的形貌。AFM不仅可以观察导体和半导体的表面形貌，而且可以观察非导体的表面形貌，适用于所有样品，弥补了扫描隧道显微镜(STM)只能直接观察导体和半导体之不足。

AFM测定样品表面形貌的模式有三种：接触式、非接触式和轻敲式。接触式测量时针尖和样品表面接触，它利用针尖原子和样品表面原子之间的排斥力($10^{-12}\sim10^{-9}$N)控制针尖的高度。它的优点是横向分辨率可以高达1.0nm，它的缺点是容易损伤样品。非接触式测量时针尖和样品表面有5～20nm的距离，它利用针尖原子和样品表面原子之间的微弱吸引力控制针尖的高度。它的优点是不会损伤样品，缺点是横向分辨率约为5nm，比接触式有量级上的降低。轻敲式测量集中了两者的优点，它令针尖在样品表面上方不断振动（振幅一般大于20nm），当针尖振动到下方的一小段时间内针尖和样品表面接触，它的横向分辨率也可以高达1.0nm，同时几乎不会损伤样品。

AFM的工作原理如图12-17所示，将一个对微弱力极敏感的微悬臂一端固定，另一端有一微小的针尖，针尖与样品表面轻轻接触。由于针尖尖端原子与样品表面原子间存在极微弱的排斥力，通过扫描控制这种力的恒定，带有针尖的微悬臂将对应于针尖与样品表面原子间作用力的等位面而在垂直于样品的表面方向起伏运动。利用光学检测法或隧道电流检测法，可以测得微悬臂对应于扫描各点的位置变化，从而可以获得样品表面形貌的信息。

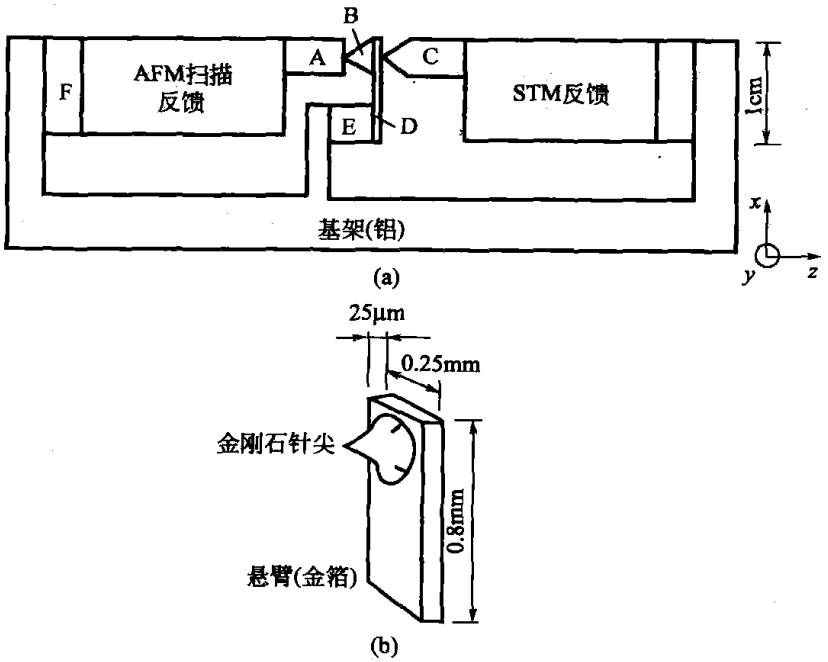


图12-17 AFM的工作原理图

A—AFM样品；B—AFM金刚石针尖；C—STM针尖（金）；
D—微悬臂；E—调整压电陶瓷；F—氟橡胶

目前，用AFM已经获得了包括绝缘体和导体在内的许多不同材料的原子级分辨率图像，如石墨、氮化硼、氟化锂等离子晶体。利用AFM测量中对力的极端敏感性，它还可以测量样品表面的纳米级力学性质，如样品的弹性、塑性、硬度及悬臂针尖与样品表面之间的范德华引力和黏结力。作为AFM应用的另一个扩展，用光学检测法来测量微悬臂侧向弯力还能够在原

子水平上测量摩擦力。

12.11.4　X 射线衍射（XRD）分析[4,23]

X 射线衍射分析的基础是 X 射线晶体学，它利用电磁波（或物质波）和周期结构的衍射效应对材料进行结构分析。

XRD 分析薄膜样品时的工作原理如图 12-18 所示。其中的 X 射线束是从专门的 X 射线管中发射的具有一定波长的特征 X 射线。常用的几种特征 X 射线有 Al 的 Kα 射线(0.834nm)、Cu 的 Kα 射线(0.1542nm)、Cr 的 Kα 射线(0.229nm)、Fe 的 Kα 射线(0.194nm)。X 射线束入射到分析样品表面后产生反射，检出器收集反射的 X 射线信息。当入射 X 射线波长 λ、样品与 X 射线束夹角 θ 及样品晶面间距 d 满足布拉格公式时：

$$2d\sin\theta=n\lambda \tag{12-7}$$

检出器可检测到最强的信息。因此，采集入射和衍射 X 射线的角度信息及强度分布的方法，可以获得晶体点阵类型、点阵常数、晶体取向、缺陷和应力等一系列有关的材料结构信息。

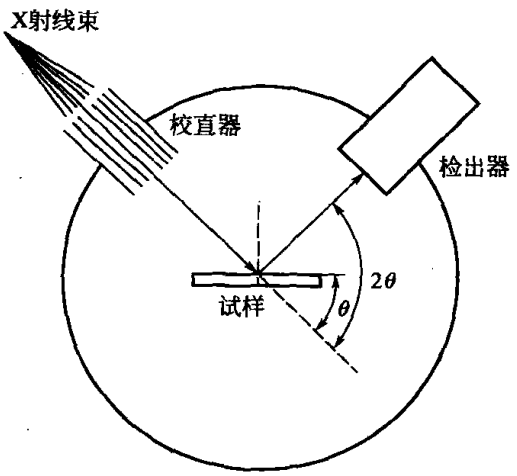


图 12-18　X 射线衍射仪原理图

因为常规的 X 射线不能用电磁透镜聚焦，它的束斑尺寸较大。另外，X 射线分析样品时受原子外壳层电子的散射较弱，所以有很强的穿透能力。用常规 XRD 分析样品时对于晶粒的尺寸和薄膜的厚度都有一定的要求。

对于极薄样品可以采用全反射 XRD 方法。全反射 XRD 法利用 X 射线的全反射性质得到极薄表面层的结构信息。由于 X 射线折射率略小于 1，它只能从空气中以$<1°$的角度掠入射到晶面发生全反射。X 射线掠入射全反射时进入表面层的典型深度为几纳米。同时，这种方法大大增加了参与衍射的样品原子数，提高了 XRD 分析的空间分辨本领。

12.11.5　傅里叶变换红外光谱分析[20,23]

红外辐射光的波数可分为近红外区(10000～4000cm^{-1})、中红外区(4000～400cm^{-1})和远红外区(400～10cm^{-1})，其中最常用的是中红外区，大多数化合物的化学键振动能级的跃迁发生在这一区域，在此区域出现的光谱为分子振动光谱，即红外(IR)光谱。分子的每一种正振动对应于一定的振动频率，在红外光谱中就可能出现该频率的谱带，但是并不是每一种振动都对应有一条吸收谱带。分子吸收红外辐射必须满足两个条件。

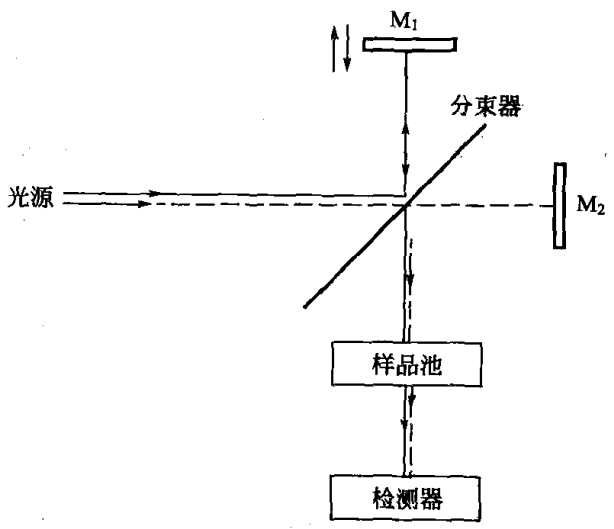


图 12-19　傅里叶变换红外光谱仪原理图

① 只有在振动过程中，偶极矩发生变化的那种振动方式才能吸收红外辐射，从而在红外光谱中出现吸收谱带，称为红外活性的振动方式。

② 振动光谱的跃迁规律是 $\Delta\nu\pm1$，±2，…因此当吸收的红外辐射其能量与能级间的跃迁相当时才会产生吸收谱带。

由于红外线光源较弱，为了提高探测效率，一般用傅里叶变换红外光谱（FTIR）仪进行观测。在傅里叶变换红外光谱仪中，用迈克尔逊干

涉仪测得的时域图（光强随时间变化的谱图），其原理如图 12-19 所示。傅里叶变换红外光谱仪同时检测所有入射的光，大大提高了探测效率，使信号/噪声比显著提高。它的分辨率主要由双光束干涉仪形成的光程差决定，比常规的光栅光谱仪有量级上的提高。FTIR 光谱的获得过程如图 12-20 所示，由于过程复杂，目前都是由计算机完成的。

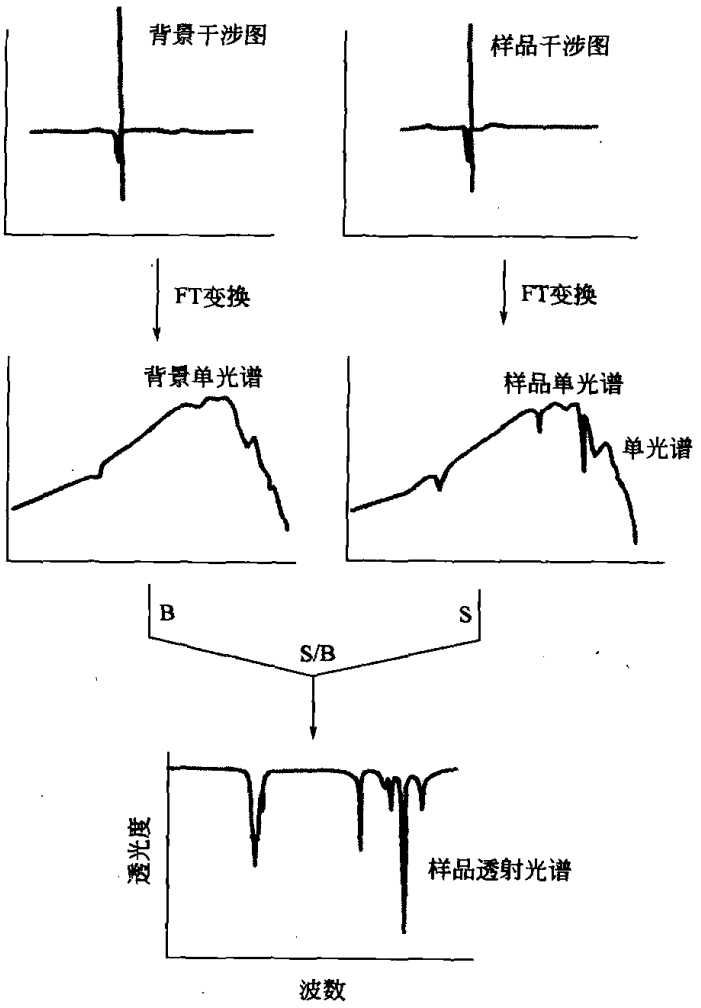


图 12-20 FTIR 光谱获得过程示意图

12.11.6 激光拉曼光谱（Raman）分析[2,11]

当一束频率为 ν_0 的入射光照射到样品时，有一部分入射光光子与样品分子发生有能量交换的非弹性碰撞而向各个方向散射，即为拉曼散射。在拉曼散射过程中，若光子把一部分能量传给样品分子，使大量的散射光能量减少 ΔE，在垂直方向测量到的散射光中，可以检测到频率为 $\left(\nu_0-\frac{\Delta E}{h}\right)$ 的线，称为斯托克斯线；相反，若光子从样品分子中获得能量，在大于入射光频率处接收到散射光线，则称为反斯托克斯线。处于基态的分子与光子发生非弹性碰撞，获得能量到激发态可得到斯托克斯线；反之，如果分子处于激发态，与光子发生非弹性碰撞就会释放能量而回到基态，得到反斯托克斯线。斯托克斯线或反斯托克斯线与入射光频率之差称为拉曼位移。

拉曼光谱就是在入射光频率收集拉曼散射信号而得到的光谱，是散射光谱。固体中拉曼散射产生的原因是光子吸收或发射声子，声子的能量很小，因此，由此引起的入射光的波数改变值，即拉曼位移在 $2000cm^{-1}$ 以下。固体的晶格振动和固体的状态（非晶态或晶态）和结构（立方、四方等）有密切的关系，不同结构的固体有不同的晶格振动能量谱，其中包括一定的

峰状结构。因此拉曼光谱可以提供分子振动频率的信息，对材料的拉曼散射光谱进行分析是了解材料分子结构的主要手段。一般的拉曼散射谱仪用氩离子激光器的514.6nm 谱线或 488.9nm 谱线作为光源，并用透镜会聚到样品上。

图 12-21 为 CdS 在 InP(110)衬底上生长 2～100ML，(图中 ML 表示分子层数）的过程中拉曼散射谱的变化。由于拉曼光谱是一个散射过程，因而任何尺寸、形状、透明度的样品，只要能被激光照射到，就可直接用来测量。由于激光束的直径较小，且可进一步聚焦，因而极微量样品都可测量。

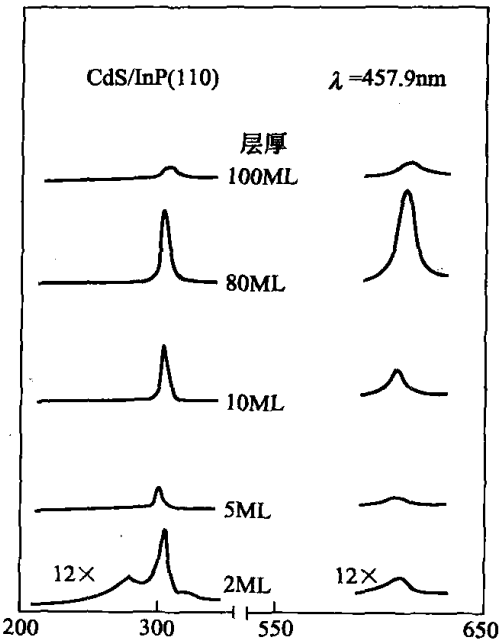


图 12-21　CdS 在 InP(110)衬底上生长过程的拉曼散射谱

12.11.7　X 射线光电子能谱分析[1,11]

不仅电子可以被用来激发原子的内层电子，能量足够高的光子通过光电效应也可以产生出具有一定能量的光电子。X 射线光电子能谱（XPS）分析就是利用能量较低的 X 射线作为激发源，通过分析样品发射出来的、具有特征能量的电子，达到分析样品化学成分的目的。

一个自由原子或离子的结合能，等于将此电子从所在的能级转移到无限远处所需的能量。XPS 分析中，对于固体样品，电子结合能可以表示为：

$$E_b = h\nu - E_k - W \tag{12-8}$$

式中，ν 为入射 X 射线的频率；E_k 是光电子的动能；W 为仪器材料的功函数。对于一台仪器而言，当仪器条件不变时，它的功函数是固定的，一般在 4eV 左右。因此，只要测量出光电子的动能 E_k，就可以计算出样品中某一原子不同壳层电子的结合能 E_b。

各种原子和分子的不同轨道电子的结合能是一定的，具有标识性。因此，在入射 X 射线波长固定的情况下，只要借助 X 射线光电子能谱仪得到结合能 E_b，就可以方便地鉴别出物质的原子（元素）组成和官能团类别。

原子的一个内壳层电子的结合能同时受核内电荷与核外电荷分布的影响，当这些电荷分布发生变化时，就会引起结合能的变化，反映在 XPS 谱图上就是发生谱线的位移。因此，XPS 分析还可以从理论上推测出化合物的结构或元素（离子）与周围其他离子的结合状态。

X 射线光电子能谱仪主要由激发源、样品分析室、能量分析器、电子检测器、记录控制系

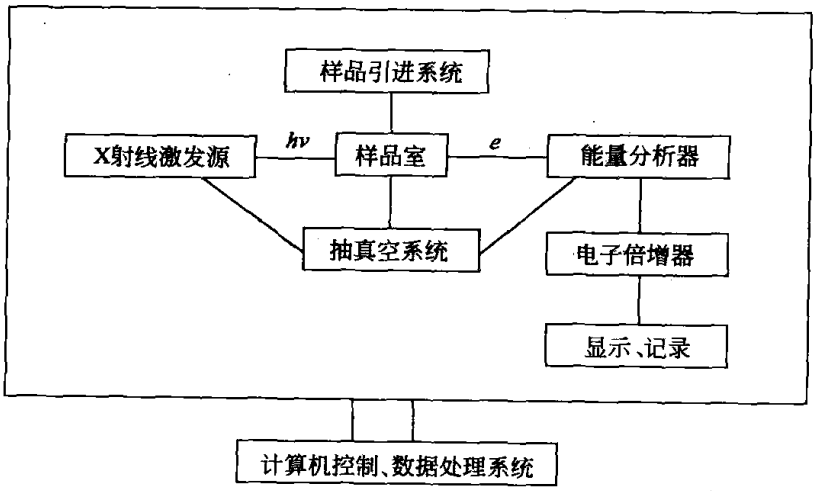


图 12-22　X 射线光电子能谱仪基本构成示意图

统和真空系统等组成，图 12-22 是它的方框示意图。激发源一般采用能量较低的软 X 射线激发光电子(如 Mg 的 Kα、Al 的 Kα 射线)。尽管软 X 射线的能量不是很高，但仍然可以穿透几纳米厚的固体表层并引起那里的原子轨道上的电子电离。这样的软 X 射线对不同的材料具有不同的穿透深度，对于金属材料约为 0.5～3nm，对于无机材料大约为 2～4nm，而对于有机高聚物可以达到 4～10nm。因此，XPS 是一种分析深度很浅的表面分析技术。

12.11.8 俄歇电子能谱分析[1,4]

俄歇电子能谱（AES）法是分析薄膜样品的先进分析技术之一，它与 X 射线光电子能谱技术和二次离子质谱技术一样，属于表面分析技术。

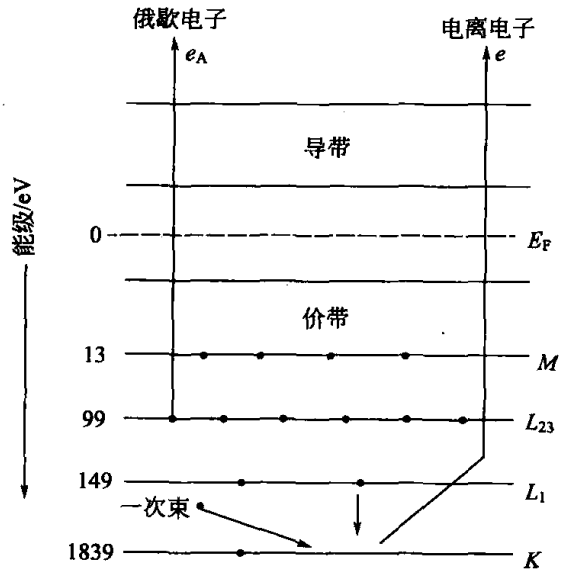


图 12-23 Si 中俄歇电子的产生过程

当原子处于基态时，核外电子依次排列在有一定能量的能级 K、L、M 上。在入射电子作用下，K 能级上的一个电子被激发电离留下空位，原子则处于不稳定的激发态。要达到稳定状态，假定 L_1 层的一个电子跃迁到 K 层上填补空位，这时它将释放出多余的能量(E_k-E_{11})。这部分能量可通过两种方式消耗掉：一种是发射特征 X 射线光子，另一种是将 L_{23} 层的电子激发电离，这个电子就是俄歇电子（见图 12-23)。根据能量守恒定律，认为 L_{23} 层和 L_1 层的能量近似相等，则俄歇电子动能可表示为 $E=E_k-2EL_1$。因为对每种元素的原子来说，每一能级的能量都有其不同的特征值，所以只要测得俄歇电子的动能，就可以进行元素鉴定。

典型的俄歇电子能谱仪示意图如图 12-24 所示。从样品表面逸出的俄歇电子经同心金属圆桶将能量过高和过低的电子分别阻挡掉。表面分析用的俄歇电子能谱仪一般使用 10^4eV 以下能量的电子束，探测的俄歇电子能量一般小于 2000eV，这种能量的电子的非弹性散射只有几个单原子层，因此只有从表面发出的俄歇电子才能保持其原有的特征能量。

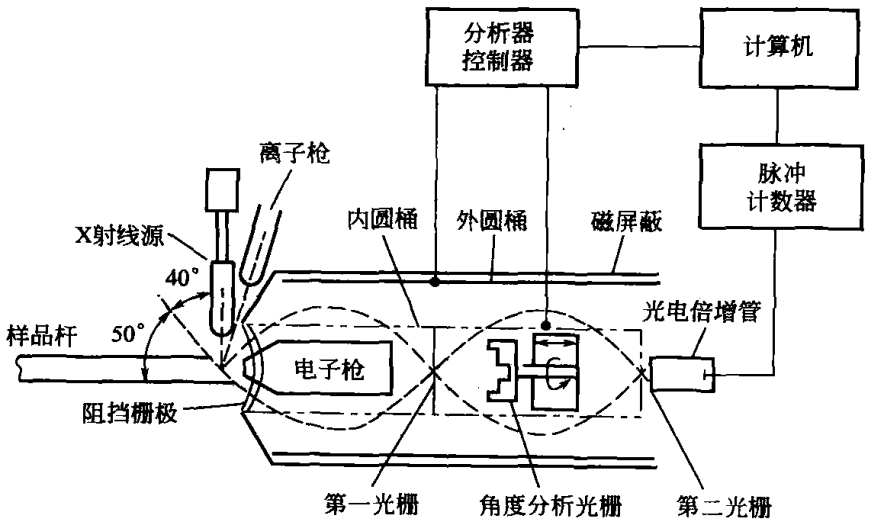


图 12-24 俄歇电子能谱仪结构示意图

俄歇电子能谱技术的特点是：适合分析原子序数小于 13 的轻元素和超轻元素；入射电子束的束斑小，适合分析微区成分；与扫描电镜相配合可在分析样品形貌的同时再进行俄歇能谱

分析；根据化学位移效应可鉴别元素的化学状态；与溅射离子枪相配合，可对样品一边进行溅射剥离一边进行元素分析，从而得到元素沿深度分布的信息。

12.11.9　二次离子质谱分析[1,2,11]

所谓质谱是指样品分子（或原子）离子化后形成具有各种质荷比（质量与电荷比）的离子，进而在电磁场的作用下被分离，并将收集到的离子按质荷比大小排列而成的谱。质谱仪可以直接对处于气体状态的原子或分子进行分析，但对于固态物质，就需要先用特定的手段将它变成可供分析的离子状态。千电子伏特量级的离子会引起固体表面层中原子的溅射，溅射过程中除中性的原子或原子团簇之外，也有少量离子，它们被称为二次离子。二次离子质谱（SIMS）分析就是利用从样品上溅射出来的二次离子的质谱，对样品表面组分进行定量分析。由于被溅射出来的离子的逸出深度只有大约 1nm，因此二次离子质谱是分析固体表面成分的一种有效方法。

二次离子质谱仪由离子枪、加速部件、样品室和质谱计等组成，其结构示意图如图 12-25 所示。离子枪提供能量大约在 $2\sim1.5\times10^3$eV 的 Ar^+、Cs^+ 及 O^{2-} 等离子束，离子束轰击样品后产生出的二次离子或离子团首先被引入离子能量分析器，然后再经过质量分析系统，由仪器后部的探测器检出。质量分析系统根据带电粒子在磁场中的旋转运动，通过控制磁场强度可以将不同质量的离子区分开来。

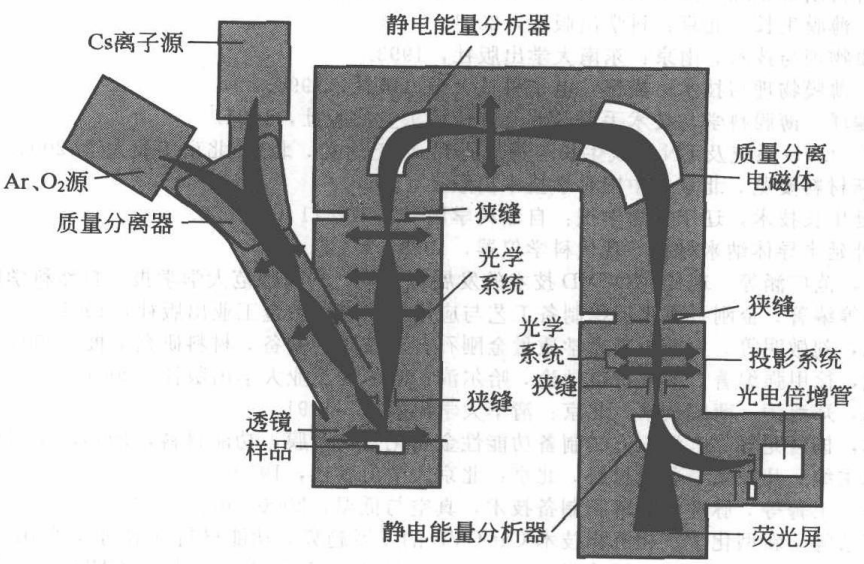


图 12-25　二次离子质谱仪结构示意图

由于离子束溅射一定时间后可以剥离掉一薄层样品，利用二次离子质谱不仅可以进行静态的表面成分分析，还可以进行成分的动态深度分析。在静态成分分析中，要求离子的表面溅射速率要低一些，以保证在一次分析中样品的表面状态变化不大。在进行成分的深度分析时，采用的离子溅射速率较大，在溅射进行的同时分析溅射离子的质量，从而得出成分随溅射时间或溅射深度变化的曲线。

二次离子质谱分析能检测包括氢在内的全部元素，它的突出优点是检测灵敏度高。这是由于二次离子质谱中对信号有干扰的背底很低的缘故，它能探测样品表面痕量级组分（百万分之一）。二次离子质谱的缺点是难以进行定量分析，主要是由于难以确定从样品表面溅射出来的粒子中少量离子的百分比，另外它是一种破坏性的分析探测方法。

12.11.10　卢瑟福背散射分析[1,2]

利用具有较高能量而质量较小的离子在与物质碰撞的过程中会发生散射的现象，分析薄膜

材料的化学成分和分布的方法，被称为卢瑟福背散射（RBS）技术。

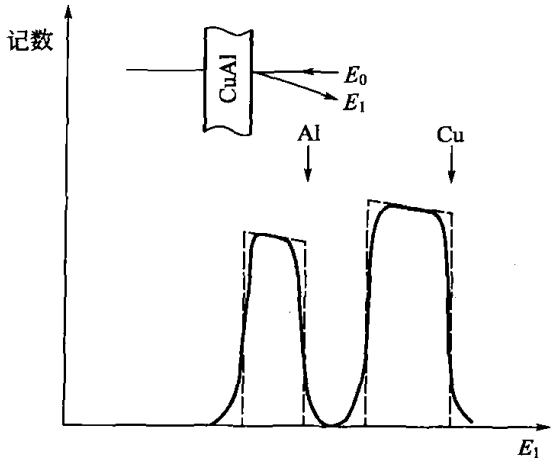


图 12-26 Cu-Al 薄膜的 RBS 谱

从加速器射出的能量为 2×10^6eV 的 He 离子打到试样中会与其中的原子发生卢瑟福背散射，根据碰撞后 He 离子的能量与入射能量间的关系可以鉴别薄膜中的原子。由于入射离子在通过物质时发生了连续的能量耗散，因而与薄膜内部原子发生弹性碰撞发生时的离子能量已有所降低，同时，散射的离子要再次通过物质体内，又要损失一部分能量。因此，薄膜中某一元素引起的卢瑟福背散射能量谱对应于一定的能量区间。图 12-26 是 Cu-Al 薄膜的 RBS 谱，梯形峰的低能端和高能端分别表示从薄膜背面和薄膜表面 Cu、Al 原子背散射回来的 He 离子的能量。

从 RBS 谱中的各个梯形峰的宽度、高度、位置可以得出：样品分成几层，各层薄膜的厚度及膜中元素的含量等结果，在薄膜研究中有广泛的应用。

参 考 文 献

[1] 唐伟忠著．薄膜材料制备原理、技术及应用．北京：冶金工业出版社，1998.
[2] 吴自勤，王兵著．薄膜生长．北京：科学出版社，2001.
[3] 陈国平主编．薄膜物理与技术．南京：东南大学出版社，1993.
[4] 杨邦朝，王文生．薄膜物理与技术．成都：电子科技大学出版社，1994.
[5] 田民波，刘德令编译．薄膜科学与技术手册．北京：机械工业出版社，1991.
[6] 张生俊．MWECR CVD 系统及 BN 薄膜生长与特性研究：博士论文．北京：北京工业大学，2001.
[7] 孔梅影．高技术新材料要览．北京：中国科学技术出版社，1993.
[8] 黄和鸾．现代外延生长技术，辽宁大学学报：自然科学版，1994，21（4）：30.
[9] 孔梅影．分子束外延半导体纳米材料．现代科学仪器，1998，1～2：55.
[10] 文尚盛，廖常俊，范广涵等．现代 MOCVD 技术的发展与展望．华南师范大学学报：自然科学版，1999，(3)：99.
[11] 戴达煌，周克崧等编著．金刚石薄膜沉积制备工艺与应用．北京：冶金工业出版社，2001.
[12] 吕反修，唐伟忠，刘敬明等．大面积高光学质量金刚石自支撑膜的制备．材料研究学报，2001，15(1)：41.
[13] 曹茂盛，关长斌，徐甲强编著．纳米材料导论．哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2001.
[14] 王力衡，黄运添，郑海涛．薄膜技术．北京：清华大学出版社，1991.
[15] 安茂忠，王久林，杨哲龙等．电沉积方法制备功能性金属化合物薄膜，功能材料，1999，30(6)：585.
[16] 吴锦雷，吴全德主编．几种新型薄膜材料．北京：北京大学出版社，1999.
[17] 李美成，杨建平，王菁等．脉冲激光薄膜制备技术，真空与低温，2000，6(2)：63.
[18] 严辉，王波，汪浩等．新型化学气相沉积技术 Cat-CVD 的发展趋势．功能材料（增刊），2001.
[19] Imamori K，Masuda A，Matsumura H. Influence of a-Si：H deposition by catalytic CVD on transparent conducting oxides. Thin Solid Films，2001，395：147.
[20] 吴刚主编．材料结构表征及应用．北京：化学工业出版社，2002.
[21] 朱宜，汪裕苹，陈文雄编著．扫描电镜图像的形成处理和显微分析．北京：北京大学出版社，1991.
[22] 白春礼编译．扫描隧道显微术及其应用．上海：上海科学技术出版社，1992.
[23] 杨南如主编．无机非金属材料测试方法．武汉：武汉工业大学出版社，1990.

Document generated by Anna’s Archive around 2023-2024 as part of the DuXiu collection (https://annas-blog.org/duxiu-exclusive.html).

Images have been losslessly embedded. Information about the original file can be found in PDF attachments. Some stats (more in the PDF attachments):

{
  "filename": "MTI5OTc0Mzguemlw",
  "filename_decoded": "12997438.zip",
  "filesize": 86272182,
  "md5": "1f8b5c2fc9fd664ea5cfebcfa01601c6",
  "header_md5": "6dad2198f60e675c10eafcc007f6df0d",
  "sha1": "c1045949a345ba9921422d523b66322564ec5161",
  "sha256": "ac6aea51bd5244b156f3af14153cf64645c6c012dcc4912aea36e731dc59959a",
  "crc32": 3145754113,
  "zip_password": "",
  "uncompressed_size": 90528937,
  "pdg_dir_name": "\u2568\u252c\u2568\u2550\u2561\u03c4\u256b\u2559\u2592\u00ed\u2500\u00f1\u2593\u2500\u2534\u2567\u2561\u250c2\u2591\u00b5_12997438",
  "pdg_main_pages_found": 340,
  "pdg_main_pages_max": 340,
  "total_pages": 355,
  "total_pixels": 2180043936,
  "pdf_generation_missing_pages": false
}