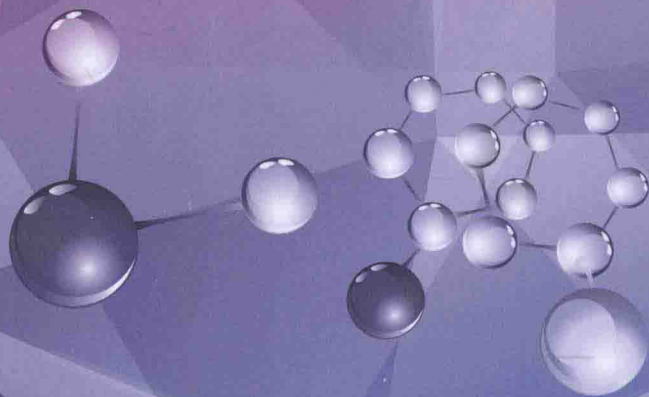


Yanghuaxin he Yanghuagui Nanocaimiao Cailiao  
de Weijiegou he Guangxue Texing

# 氧化锌和氧化硅纳米薄膜材料 的微结构和光学特性

■ 陈海霞 丁继军 著



國防工業出版社

National Defense Industry Press

西安石油大学优秀学术著作出版基金资助出版  
国家自然科学基金项目(114471116,11304246)资助  
陕西省教育厅专项科研计划项目(12JK0426)资助  
陕西省青年科技新星计划项目(2014KJXX-70)资助

# 氧化锌和氧化硅纳米薄膜材料的 微结构和光学特性

陈海霞 丁继军 著

国防工业出版社

·北京·

## 内 容 简 介

本书系统地研究了氧化锌和氧化硅纳米材料的晶体结构、表面形貌和光发射等性质。全书共包括 10 章:第 1 章为绪论;第 2 章详细地介绍了纳米材料的发光理论研究;第 3 章~第 8 章全面系统地研究了采用射频磁控溅射制备的铝、镁、钛和铜掺杂氧化锌纳米薄膜以及多层膜的结构特征和光学性质;第 9 章全面系统地研究了采用磁控共溅射制备的锗镶嵌氧化硅、硅镶嵌氧化硅和碳镶嵌氧化硅纳米薄膜的光学性质;第 10 章为部分主要结论。

本书可以作为高等院校材料科学和物理学及相关专业高年级本科生和研究生的参考书,也可作为从事纳米科技教学与研究工作者的参考用书。

### 图书在版编目(CIP)数据

氧化锌和氧化硅纳米薄膜材料的微结构和光学特性 /  
陈海霞,丁继军著. —北京:国防工业出版社,2015.9  
ISBN 978-7-118-10495-0

I. ①氧… II. ①陈… ②丁… III. ①氧化锌-纳米材料-薄膜-研究②氧化硅-纳米材料-薄膜-研究  
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 229233 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

新华书店经售

\*

开本 880×1230 1/32 印张 8 $\frac{1}{4}$  字数 258 千字

2015 年 9 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—1200 册 定价 48.00 元

---

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

# 前 言

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1~100nm)或由它们作为基本单元构成的材料,纳米尺度是相当于10~100个原子紧密排列在一起的尺度。诺贝尔奖获得者 Feyneman 在 20 世纪 60 年代曾经预言:“如果对物体微小规模上的排列加以某种控制,我们就能使物体得到大量的异乎寻常的特性,就会看到材料的性能产生丰富的变化”。这是对纳米材料的首次提出。纳米材料具有与常规材料截然不同的光、电、热、化学或力学性能。进入 21 世纪以后,纳米材料的研究领域迅速拓宽,其内涵也不断扩展。薄膜材料、薄膜科学与薄膜技术一直是高新技术研究中最活跃的研究领域之一,并已取得了突飞猛进的发展。随着科技的发展,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,包括在尺寸、结构、表面形貌及与基底的附着性等方面。为满足这些要求,就需要开发新的薄膜工艺、薄膜设备和薄膜材料。

氧化锌是一种非常重要的直接宽带隙半导体材料,被誉为第三代半导体材料。氧化锌具有六角纤锌矿晶体结构,室温下直接带隙宽度为 3.2~3.4eV,激子束缚能高达 60meV,这使得其在低温甚至在室温下都能产生基于激子复合的激光发射行为;氧化锌无毒,原料廉价易得,且具有较高的化学、机械稳定性及优异的光电学特性,有望在光发射二极管、透明电极、蓝/紫光发射器件等方面产生广泛的应用。另外,薄膜结构是硅基集成的最佳结构,在硅基发光材料中,锗镶嵌氧化硅、硅镶嵌氧化硅和碳镶嵌氧化硅的发光特性特别引起人们的关注,半导体纳米镶嵌薄膜由于其稳定性好,受热及外界化学气氛影响小的特点,作为基质的氧化硅薄膜在硅器件和集成电路工艺中有着极其广泛的应用。对氧化锌和半导体镶嵌氧化硅纳米薄膜材料的结构和光学性质进

行深入的研究,同时更深刻理解薄膜的发光机理,为下一步在光发射器件领域产生广泛的应用奠定基础。

作者一直以来从事纳米功能材料的结构和物性的研究。渴望将近年来的研究成果总结出版,以便和相关专业的老师、同学以及科研工作者交流和讨论。全书共 10 章:第 1 章介绍纳米材料的概念、制备方法、表征方法、应用、发展趋势和研究现状;第 2 章详细地介绍了纳米材料的发光理论研究;第 3 章研究了采用射频磁控溅射在各种不同溅射条件下制备铝掺杂氧化锌纳米薄膜的结构特征和光学性质;第 4 章研究了镁掺杂氧化锌纳米薄膜的结构特征和光学性质,并提出了发光机制;第 5 章研究了钛掺杂氧化锌纳米薄膜的结构特征和光学性质,并对第 4 章提出的发光机制进行了验证;第 6 章研究了铜掺杂氧化锌纳米薄膜的结构特征和光学性质;第 7 章研究了 Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zn/ZnO 多层膜结构的结构特征和光学性质;第 8 章研究了几种缓冲层对 ZnO 薄膜的结构和光学特性的影响;第 9 章全面系统地研究了采用磁控共溅射制备的锗镶嵌氧化硅、硅镶嵌氧化硅和碳镶嵌氧化硅纳米薄膜的光学性质;第 10 章为部分主要结论。

本书由陈海霞和丁继军共同撰写,其中第 3 章~第 10 章由陈海霞撰写,第 1 章、第 2 章由丁继军撰写。全书由陈海霞进行统稿和审定。在撰写过程中,西北师范大学的马书懿教授和美国得克萨斯州农工大学的李映峰博士提出了许多有益的建议。此外,本书的撰写得到了西安石油大学优秀学术著作出版基金、国家自然科学基金(项目号:11447116;11304246)、陕西省教育厅专项科研项目(项目号:12JK0426)、陕西省青年科技新星计划项目(项目号:2014KJXX-70)资助出版,作者在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,加之纳米材料是一门新兴的学科且知识面广,疏漏之处在所难免,敬请读者批评指正。

作者

2015 年 4 月

# 目 录

第1章 绪论 .....	1
1.1 纳米材料概述 .....	1
1.2 纳米材料的制备方法 .....	2
1.2.1 磁控溅射法 .....	2
1.2.2 化学气相沉积法 .....	5
1.2.3 金属有机化学气相沉积 .....	5
1.2.4 分子束外延法 .....	6
1.2.5 溶胶—凝胶法 .....	7
1.2.6 脉冲激光沉积法 .....	8
1.2.7 喷雾热分解法 .....	9
1.3 纳米材料的表征方法 .....	9
1.3.1 X射线衍射 .....	10
1.3.2 扫描隧道显微镜 .....	11
1.3.3 原子力显微镜 .....	13
1.3.4 扫描电子显微镜 .....	14
1.3.5 透射电子显微镜 .....	15
1.3.6 场发射电子显微镜 .....	15
1.3.7 椭圆偏振光谱仪 .....	15
1.3.8 二次离子质谱探针 .....	16
1.3.9 透射谱和吸收谱 .....	16
1.3.10 拉曼光谱 .....	17
1.3.11 红外光谱测试仪 .....	18
1.3.12 光致发光谱 .....	19

1.3.13	光致激发谱 .....	20
1.3.14	荧光寿命光谱 .....	20
1.3.15	发光量子产率 .....	20
1.3.16	发光强度 .....	20
1.3.17	X 射线光电子能谱仪(XPS) .....	21
1.3.18	俄歇电子能谱仪 .....	21
1.3.19	伏安特性 .....	22
1.3.20	场发射特性 .....	22
1.3.21	穆斯堡尔谱 .....	26
1.3.22	方块电阻 .....	27
1.4	纳米材料的理论模拟方法 .....	28
1.4.1	量子化学法 .....	29
1.4.2	分子动力法 .....	29
1.4.3	Monte Carlo 法 .....	30
1.5	纳米材料结构中的缺陷 .....	31
1.5.1	点缺陷 .....	31
1.5.2	线缺陷 .....	32
1.5.3	面缺陷 .....	32
1.6	纳米材料的应用 .....	33
1.6.1	纳米技术在微电子学上的应用 .....	33
1.6.2	纳米技术在光电领域的应用 .....	35
1.6.3	纳米技术在分子组装方面的应用 .....	37
1.6.4	纳米技术在其他方面的应用 .....	38
1.7	几种纳米材料的发展趋势 .....	38
1.7.1	硅材料 .....	38
1.7.2	GaAs 和 InP 单晶材料 .....	41
1.7.3	半导体超晶格、量子阱材料 .....	41
1.7.4	一维量子线、零维量子点半导体微结构材料 .....	44
1.7.5	碳纳米材料 .....	45
1.7.6	团簇材料 .....	46
1.7.7	宽带隙半导体材料 .....	48

1.8	氧化锌纳米材料概述 .....	49
1.8.1	ZnO 的基本性质 .....	50
1.8.2	ZnO 的制备 .....	63
1.8.3	ZnO 薄膜的应用 .....	70
1.8.4	ZnO 的研究进展 .....	74
1.8.5	ZnO 薄膜光学特性研究中的不足 .....	77
1.9	氧化硅纳米材料概述 .....	79
1.9.1	SiO <sub>2</sub> 的基本性质 .....	80
1.9.2	研究进展 .....	81
1.9.3	半导体纳米镶嵌 SiO <sub>2</sub> 材料的研究意义 .....	84
1.9.4	纳米粒子镶嵌 SiO <sub>2</sub> 材料的制备 .....	85
1.9.5	纳米粒子镶嵌 SiO <sub>2</sub> 材料光致发光和电致 发光机制 .....	86
	参考文献 .....	88

## 第2章 纳米材料发光的基础理论 .....

2.1	固体发光基本概念 .....	95
2.2	固体中电子的能量状态 .....	99
2.3	晶格热容的量子理论 .....	100
2.3.1	量子谐振子(晶格振动可近似为简谐振动) .....	101
2.3.2	晶格热容的量子理论 .....	103
2.3.3	爱因斯坦模型 .....	104
2.3.4	德拜模型 .....	104
2.4	半导体的激发与发光 .....	109
2.4.1	直接带隙半导体和间接带隙半导体 .....	109
2.4.2	半导体辐射复合发光类型 .....	110
2.5	半导体纳米材料的量子效应 .....	113
2.5.1	量子尺寸效应 .....	114
2.5.2	介电限域效应 .....	114
2.5.3	量子隧穿效应 .....	115
2.5.4	库仑阻塞效应 .....	116



2.6	纳米材料的发光机理研究	117
2.6.1	量子限制发光模型	118
2.6.2	界面层中的激子效应发光模型	118
2.6.3	与氧有关的缺陷发光模型	119
2.6.4	量子限制效应—发光中心发光模型	120
2.6.5	直接跃迁发光模型	120
2.7	ZnO 中与可见光发射相关的缺陷理论	121
2.8	功函数	123
	参考文献	124
<b>第3章</b>	<b>铝掺杂氧化锌薄膜的微结构及光学特性</b>	<b>126</b>
3.1	引言	126
3.2	实验工艺和基本参数	126
3.3	Zn <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> O 薄膜的微结构及光学性质研究	127
3.3.1	Al 的掺杂浓度对 ZnO 薄膜微结构和光学特性的影响	128
3.3.2	氧分压对 Zn <sub>0.976</sub> Al <sub>0.024</sub> O 薄膜微结构和光学特性的影响	134
3.3.3	衬底温度对 Zn <sub>0.976</sub> Al <sub>0.024</sub> O 薄膜微结构和光学特性的影响	139
3.3.4	溅射功率对 Zn <sub>0.976</sub> Al <sub>0.024</sub> O 薄膜微结构和光学特性的影响	142
3.3.5	退火温度对 Zn <sub>0.976</sub> Al <sub>0.024</sub> O 薄膜微结构和光学特性的影响	147
3.3.6	退火时间对 Zn <sub>0.976</sub> Al <sub>0.024</sub> O 薄膜微结构和光学特性的影响	150
3.4	小结	153
	参考文献	153
<b>第4章</b>	<b>Mg 掺杂 ZnO 薄膜的光学性质研究</b>	<b>156</b>
4.1	引言	156

4.2	实验工艺和基本参数	156
4.3	Zn <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> O 薄膜的微结构及光学性质研究	157
4.3.1	Zn <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> O 薄膜的晶体结构	157
4.3.2	Zn <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> O 薄膜的表面形貌	160
4.3.3	Zn <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> O 薄膜的光学特性	162
4.4	小结	166
	参考文献	167
<b>第5章 Ti 掺杂 ZnO 薄膜的光学性质研究</b>		<b>170</b>
5.1	引言	170
5.2	实验工艺和基本参数	170
5.3	Zn <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O 薄膜微结构表征及光学性质研究	171
5.3.1	溅射功率对 Zn <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O 薄膜微结构及光学性质的影响	171
5.3.2	衬底类型对 Zn <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O 薄膜微结构及光学性质的影响	180
5.3.3	氧分压对 Zn <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O 薄膜微结构及光学性质的影响	182
5.4	小结	186
	参考文献	187
<b>第6章 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的光学性质研究</b>		<b>190</b>
6.1	引言	190
6.2	实验工艺和基本参数	190
6.3	Zn <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> O 薄膜结构表征及光学性质研究	191
6.3.1	Cu 掺杂浓度对 ZnO 薄膜微结构和光学特性的影响	191
6.3.2	氧分压对 ZnO 薄膜微结构和光学特性的影响	194
6.3.3	衬底温度对 ZnO 薄膜微结构和光学特性的影响	199

6.3.4 退火温度对 ZnO 薄膜微结构和光学特性的影响 .....	203
6.4 小结 .....	204
参考文献 .....	205
<b>第 7 章 Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zn/ZnO 多层薄膜的微结构和光学性质</b> ...	<b>208</b>
7.1 引言 .....	208
7.2 实验工艺和基本参数 .....	209
7.3 Si/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Zn/ZnO 多层膜的微结构和光学特性 .....	209
7.3.1 Si/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Zn/ZnO 多层膜的晶体结构 .....	209
7.3.2 Si/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Zn/ZnO 多层膜的表面形貌 .....	211
7.3.3 Si/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Zn/ZnO 多层膜的光学特性 .....	211
7.4 小结 .....	217
参考文献 .....	217
<b>第 8 章 不同缓冲层对 ZnO 薄膜的微结构和光学性能影响</b> .....	<b>220</b>
8.1 引言 .....	220
8.2 实验工艺和基本参数 .....	221
8.3 不同缓冲层 ZnO 薄膜的微结构和光学特性 .....	222
8.3.1 不同缓冲层类型对 ZnO 薄膜光学特性的影响 .....	222
8.3.2 不同 Zn 缓冲层厚度对 ZnO 薄膜光学特性的影响 .....	226
8.4 小结 .....	230
参考文献 .....	230
<b>第 9 章 镶嵌纳米锗粒、纳米碳粒和纳米硅粒氧化硅膜的电致发射对比研究</b> .....	<b>232</b>
9.1 引言 .....	232
9.2 实验工艺和基本参数 .....	235

9.3 镶嵌纳米锗粒(碳粒或硅粒)氧化硅膜的电致发射 对比研究 .....	235
9.3.1 锗/氧化硅纳米多层膜的电致黄光发射研究 ...	235
9.3.2 锗/氧化硅和硅/氧化硅薄膜电致发光的比较 研究 .....	238
9.3.3 锗/氧化硅和碳/氧化硅薄膜电致发光的比较 研究 .....	241
9.3.4 镶嵌纳米碳粒和纳米硅粒氧化硅膜的电致 红光发射研究 .....	243
9.4 小结 .....	247
参考文献 .....	247
<b>第 10 章 结论与展望</b> .....	<b>249</b>
10.1 总结 .....	249
10.1.1 ZnO 薄膜的发光性质 .....	249
10.1.2 硅基纳米镶嵌材料 .....	250
10.2 展望 .....	251
10.2.1 实现掺杂 ZnO 薄膜中三基色的同时发射 .....	251
10.2.2 可用于太阳能电池中的 ZnO 基异质结的 研究 .....	251
10.2.3 硅基纳米器件 .....	252

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 纳米材料概述

纳米材料定义为基本单元的颗粒或晶粒尺寸至少在一维上小于 100 nm,且具有与常规材料截然不同的光、电、热、化学或力学性能的一类材料体系。纳米材料的种类很多,按照维度来区分,包括:零维,是指在空间中三维尺度都处于纳米范围,如纳米颗粒、原子团簇等;一维,是指在空间中有两维处于纳米尺度,如纳米管、纳米线、纳米棒等;二维,是指在空间中有一维处于纳米尺度,如纳米薄膜、多层膜、超晶格等。由于这些单元往往具有量子性质,所以零维、一维和二维的基本单元又分别被称为量子点、量子线和量子阱,纳米薄膜材料就是二维纳米材料。纳米材料的奇异性是由于其构成基本单元的尺寸及其特殊的界面、表面结构所决定的。在纳米材料中,由于纳米尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度等物理特征尺寸相当或更小,使得晶体周期性的边界条件被破坏、纳米微粒的表面层附近的原子密度减小;另外,在纳米材料中,电子的平均自由程很短,使得局域性和相干性增强;同时,尺寸下降还使纳米体系包含的原子数大大下降,宏观固定的准连续能带转变为离散的能级。纳米材料的这些特征导致其宏观的声、光、电、磁、热、力学等的物理效应与常规材料有所不同。

1959 年,著名物理学家、诺贝尔奖获得者 Feynman 预言:如果我们对物体微小规模上的排列加以某种控制,就能使物体得到大量异乎寻常的特性,就会看到材料的性能产生丰富的变化。这是对纳米材料的首次提出。1963 年,Uyeda 用气体蒸发冷凝法制备了金属纳米微粒,并对其进行了电镜和电子衍射研究。1984 年,德国物理学家格莱特(Grant)制备得到了只有几个纳米大小的超细粉末,包括各种金属、无

机化合物和有机化合物的超细粉末。1990年7月,在美国召开了第一届国际纳米科学技术会议(International Conference on Nanoscience & Technology),正式宣布纳米材料科学成为材料科学的一个新分支。1991年,科学家成功地合成了碳纳米管,并发现其质量仅为同体积钢的1/6,强度却是钢的10倍,因此称为“超级纤维”。这一纳米材料的发现标志着人类对材料性能的发掘达到了新的高度。

自20世纪70年代纳米颗粒材料问世以来,从研究内涵和特点大致可划分为三个阶段。

第一阶段(1990年以前):主要是在实验室探索用各种方法制备各种材料的纳米颗粒粉体或合成块体、研究评估表征各种材料的方法、探索纳米材料不同于普通材料的特殊性能;研究对象一般局限在单一材料和单相材料,国际上通常把这种材料称为纳米晶或纳米相材料。

第二阶段(1990年至1994年):人们关注的热点是如何利用纳米材料已发掘的物理和化学特性,设计纳米复合材料、复合材料的合成和物性探索一度成为纳米材料研究的主导方向。

第三阶段(1994年至今):纳米组装体系、人工组装合成的纳米结构材料体系正在成为纳米材料研究的新热点。国际上把这类材料称为纳米组装材料体系或者纳米尺度的图案材料,这类材料的基本内涵是以纳米颗粒以及它们组成的纳米丝、管为基本单元在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系。

## 1.2 纳米材料的制备方法

常用的纳米薄膜沉积技术,如磁控溅射、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、激光脉冲沉积(PLD)、分子束外延(MBE)、原子层外延(ALE)、喷雾热分解、溶胶-凝胶(Sol-Gel)、热蒸发、电镀等,这些方法均可用于制备半导体薄膜,且得到的薄膜晶体质量一般都较为理想。

下面对各种制备方法做一简单介绍。

### 1.2.1 磁控溅射法

“溅射”现象是1852年由英国物理学家Grove发现的,现在已广泛

应用于各种薄膜的制备中。溅射镀膜是一种物理气相沉积镀膜技术,其过程是:首先利用辉光放电磁控溅射法(Magnetron Sputtering Method)是20世纪70年代迅速发展起来的建立在气体辉光放电基础上的一种溅射技术,具有“低温”“高速”两大特点。所谓“溅射”是指荷能粒子轰击固体表面(靶材),使固体表面的原子(或分子)从表面射出现象。这些从固体表面射出的粒子大多呈原子状态,通常称为被溅射原子。常用的轰击靶材的荷能粒子为惰性气体粒子(如氩离子)和其快速中性粒子,它们又被称为溅射粒子。当溅射粒子轰击靶材时,靶材表面的原子离开靶材表面成为被溅射原子,这些被溅射原子沉积到衬底上就形成了薄膜。所以这种薄膜制备技术又称为溅射法。溅射法是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基础上的,即溅射离子都来源于气体放电。不同的溅射技术所用的辉光放电方式有所不同。由于电场 $E$ 的作用,一方面,在阴极靶的周围形成一个高密度的辉光等离子区,在该区域电离出大量的氩离子 $Ar^+$ 来轰击靶的表面,溅射出大量的靶材粒子向工件表面沉积;另一方面,二次电子在加速飞向靶表面的同时受到磁场 $B$ 的洛伦兹力作用以摆线和螺旋线的复合形式在靶表面作圆周运动。随着碰撞次数的增加,二次电子的能量逐渐降低,传给基片的能量很小,故基片的温升较低。当溅射量达到一定程度后,靶表面的材料也就被消耗掉,形成拓宽的腐蚀环形凹状区。

磁控溅射的原理是:当经过加速的入射离子轰击靶材(阴极)表面时,会引起电子发射,在阴极表面产生的这些电子(初始电子)开始向阳极加速后进入负辉光区,并与中性的气体原子碰撞,产生自持的辉光放电所需的离子,限制了气体原子的离化效率。但加上一平行于阴极表面的磁场后,就可以将初始电子的运动限制在邻近阴极的区域,从而增加气体原子的离化效率。溅射的种类根据靶材在沉积过程中是否发生化学变化,可分为普通溅射和反应溅射,按工作电源类别可分为直流(DC)磁控溅射和射频(RF)磁控溅射,直流溅射法利用的是直流电压产生的辉光放电,适用于导体靶材;射频溅射法是利用射频电磁场产生的辉光放电,适用于导体和半导体靶材。射频磁控溅射相对于直流磁

控溅射的主要优点:它不要求作为电极的靶材是导电的。因此,理论上利用射频磁控溅射可以溅射沉积任何材料。需要注意的是,射频溅射的质量受到预抽真空度、溅射时的氩气压强、溅射功率、溅射时间、衬底温度等因素的影响,要想得到理想的溅射膜,必须优化这些影响因素。射频磁控溅射的原理示意图如图 1.1 所示。

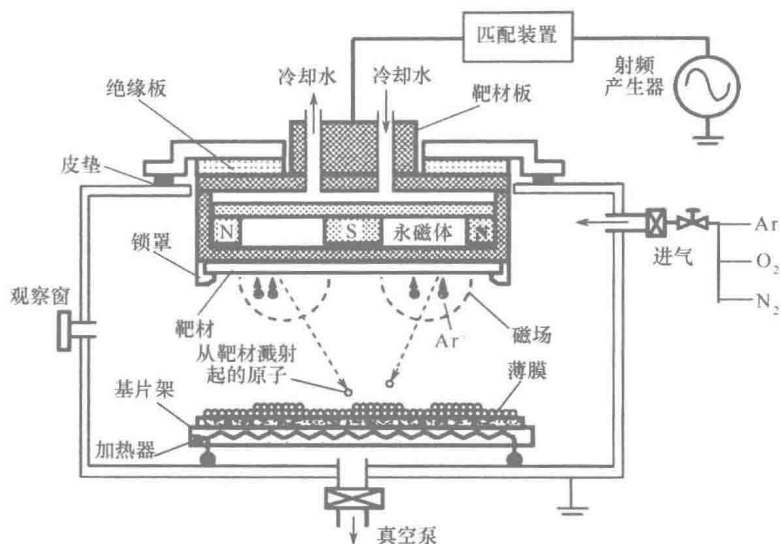


图 1.1 射频磁控溅射的原理示意图

磁控溅射法的优点是:设备简单,成本低,易操作,成膜速率高,基片温度低,膜的黏附性好,可实现大面积镀膜等。通过磁控溅射法可获得可见光透过率较高及良好电学、光学性能的薄膜,适用于各种压电、气敏和透明导体薄膜的制备。其缺点是:溅射过程中所涉及的控制参数多,实验工艺相对复杂,使得人们对制备薄膜的生长行为及结晶特性的了解还不够深入,所制备薄膜的质量难以满足光电器件的要求;同时,高能沉积使得粒子轰击衬底或已生长的薄膜表面易造成损伤,因此生长单晶薄膜或本征的低缺陷浓度半导体有很大的难度;另外,在采用磁控溅射方法制备薄膜时,通入氩气过多还会使材料沉积过程中由于碰撞而损失大量能量,导致材料和衬底接触时,能量较低、迁移能力差、结合能力低、薄膜疏松、取向性不好。



## 1.2.2 化学气相沉积法

化学气相沉积系统是在 1968 年出现的,由 Rock Well 实验室的 Manasevit 首先报道了用化学气相沉积技术生长了 GaAs 半导体单晶薄膜,现在已成为多用途的生长技术,所用材料非常广泛。

化学气相沉积是反应物质在气态条件下发生化学反应,生成固态物质沉积在加热的固态基体表面,进而制得固体材料的工艺技术。它本质上属于原子范畴的气态传质过程。与之相对的是物理气相沉积(PVD)。化学气相沉积是一种制备材料的气相生长方法,它是把一种或几种含有构成薄膜元素的化合物、单质气体通入放置有基材的反应室,借助空间气相化学反应在基体表面上沉积固态薄膜的工艺技术。化学气相沉积一般包括以下过程:表面吸附;配合基(如 H、CH<sub>3</sub> 等)的热解或还原丢失;原子的沉积。已沉积的原子或分子可催化上述分解或还原过程,促进所需原子团簇的生长。

化学气相沉积的特点是:在中温或高温下,通过气态的初始化合物之间的气相化学反应而形成固体物质沉积在基体上;可以在常压或者真空条件下(负压)进行沉积,通常真空沉积膜层质量较好,采用等离子和激光辅助技术可以显著地促进化学反应,使沉积可在较低的温度下进行;涂层的化学成分可以随气相组成的改变而变化,从而获得梯度沉积物或者得到混合镀层;可以控制涂层的密度和涂层纯度;绕镀件好;可在复杂形状的基体上以及颗粒材料上镀膜;适合涂覆各种复杂形状的工件。由于它的绕镀性能好,所以可涂覆带有槽、沟、孔,甚至是盲孔的工件;沉积层通常具有柱状晶体结构,不耐弯曲,但可通过各种技术对化学反应进行气相扰动,以改善其结构;可以通过各种反应形成多种金属、合金、陶瓷和化合物涂层。

## 1.2.3 金属有机化学气相沉积

金属有机化学气相沉积(MOCVD)又称金属有机化合物气相外延(MOVPE)。它是一种利用含 Zn 的有机金属化合物为 Zn 源,在一定的温度条件下汽化、分解和沉积的气相外延生长薄膜的 CVD 技术。常用 ZnO 源为二甲基锌(DMZn)和二乙基锌(DEZn)。氧源可以选择为