

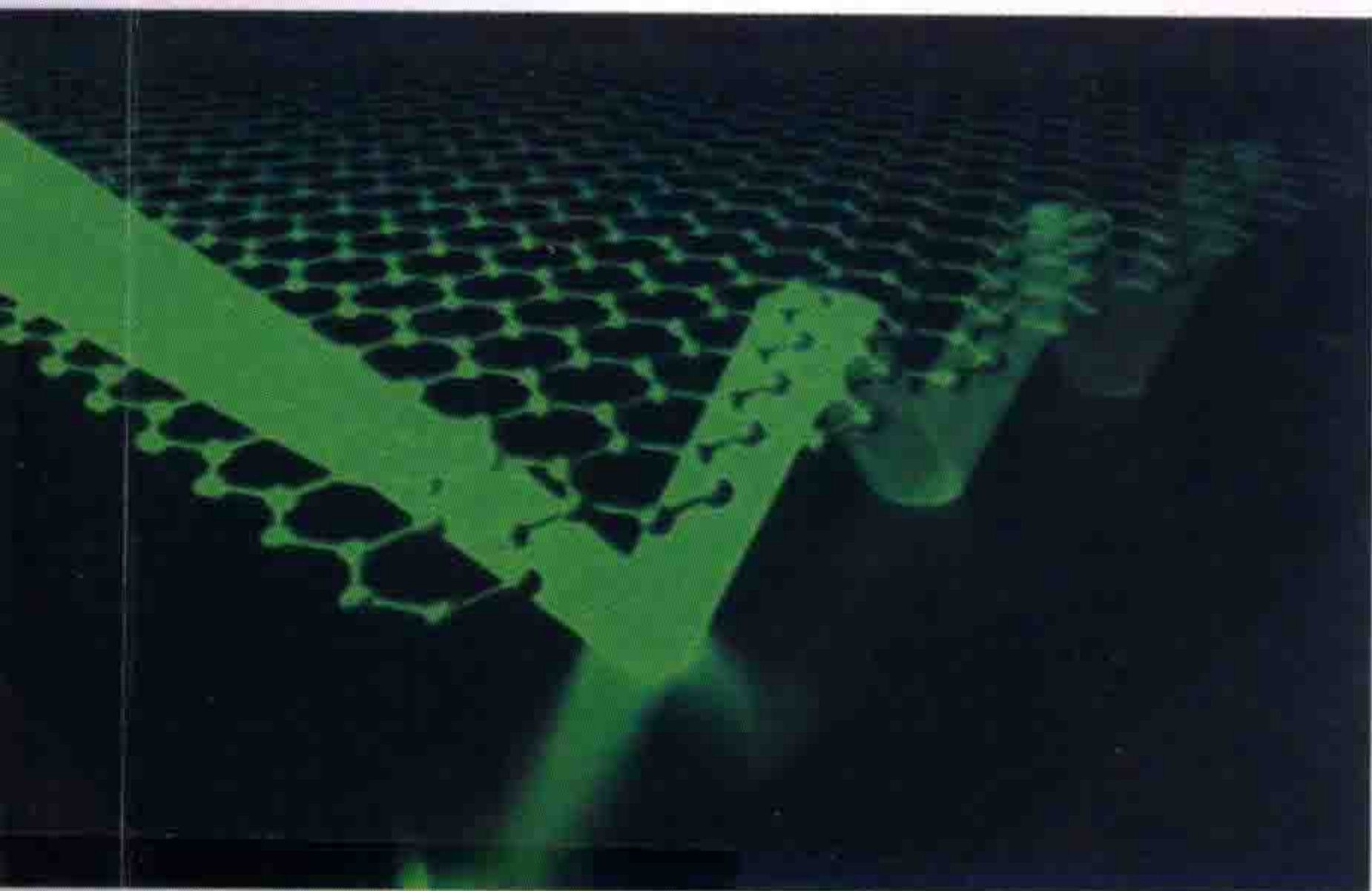


湖北省学术著作出版专项资金资助项目  
新材料科学与技术丛书

# 金属基底上氧化物纳米 结构的制备与应用

JINSHU JIDISHANG YANGHUAWU NAMI

JIEGOU DE ZHIBEI YU  
YINGYONG



刘金平◎著



武汉理工大学出版社  
WUTP Wuhan University of Technology Press

湖北省学术著作出版专项资金资助项目  
新材料科学与技术丛书

# 金属基底上氧化物纳米 结构的制备及应用

刘金平 著

武汉理工大学出版社

· 武 汉 ·

## 内 容 提 要

本书主要以金属基底上氧化物纳米结构为研究对象,系统介绍了其合成、生长动力学及在光电、电化学能源和传感器件等领域的应用。

主要内容包括:利用简单的低温液相法直接在金属基底上生长形貌丰富的氧化锌纳米结构(纳米针、纳米线、铅笔状纳米棒、纳米片等),系统分析了其光致发光及场发射应用;在金属基底上合成氧化锡纳米棒、氧化铁纳米管阵列和白钨矿钼酸盐薄膜;介绍了合金基底上水滑石纳米/微米结构薄膜及其衍生的复合氧化物薄膜的制备方法及其结构;分析了上述典型有序阵列/薄膜在锂离子电池应用中的性能和机理,阐述了阵列化微纳结构的设计在提高电池性能方面的重要作用;介绍了碳-氧化锌纳米棒阵列和钾钨青铜纳米片薄膜在电化学葡萄糖传感器中的应用,提出了纳米阵列结构的优势。

本书可供从事纳米材料及其应用的科研人员、教师和研究生参考使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

金属基底上氧化物纳米结构的制备及应用/刘金平著. —武汉:武汉理工大学出版社,2017.9

(新材料科学与技术丛书)

ISBN 978-7-5629-5398-2

I. ①金… II. ①刘… III. ①金属基-氧化物-纳米材料-研究  
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 011392 号

项目负责人:李兰英

责任校对:刘 凯

出版发行:武汉理工大学出版社

网 址:<http://www.wutp.com.cn>

印 刷:荆州市鸿盛印务有限公司

印 张:12.75

版 次:2017年9月第1版

印 次:2017年9月第1次印刷

定 价:50.00元

责任编辑:李兰英

封面设计:匠心文化

邮 编:430070

经 销:各地新华书店

开 本:710mm×1000mm 1/16

字 数:201千字

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

本社购书热线电话:027-87785758 87384729 87165708(传真)

· 版权所有 盗版必究 ·

# 前 言

氧化物纳米结构薄膜/阵列在微电子装置、能量转换和存储(光伏电池、锂电池、超电容、储氢装置等)、化学生物传感器、光发射显示器、药物传输和分离以及光存储等方面有着潜在的应用价值。有效控制薄膜/阵列的取向、形貌、表面积、孔隙度及材料尺寸是实现其实际应用的前提。然而,现今比较成熟的制备高质量纳米结构薄膜/阵列的方法大多是在条件苛刻/烦琐(比如高温,利用种晶,多步)的情况下进行的。并且,由于合成条件及方法的限制,大部分薄膜/阵列只能生长在小面积半导体/绝缘基底或者导电玻璃上,极大地限制了它们在特殊光电、能源和传感装置应用上的结构和动力学优势。本研究旨在开发简单普遍的合成手段来实现多种氧化物纳米结构在导电惰性金属基底上的大面积生长,实现材料与金属基底间牢固的电学和力学结合,同时将合成的基于 ZnO、SnO<sub>2</sub> 及 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的薄膜/阵列直接(无须传统制膜技术)作为电极应用于场发射、电化学能源和生物传感装置。主要研究内容如下:

1. 提出了用简单的低温液相法( $60\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )使形貌丰富的 ZnO 纳米结构(纳米针、纳米线、铅笔状纳米棒、纳米片等)生长在各种导电且柔软的金属基底(包括 Fe-Co-Ni 合金, Ni、Cr、Ti 片等)上面,研究了生长动力学。此方法重复性好,成本低, ZnO 与基底结合力强,适合于大面积(如约  $10 \times 10\text{ cm}^2$  基底或更大)合成。进一步研究了阵列的光致发光和场电子发射特性。ZnO 纳米针阵列表现出非常优异的场发射性能,在柔软型场致发射显示器方面有巨大的应用前景。

2. 采用水热法在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  下实现了 SnO<sub>2</sub> 纳米棒阵列在 Ni 片、Ti 片和合金片上的可控生长(棒的直径、长度和阵列密度可控),研究了生长机理。

3. 以合成的 ZnO 针状纳米棒阵列为模板,采用液相室温浸泡法结合后退火处理合成了  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  多孔顶端封闭的纳米管阵列。有趣的是, ZnO 模板能在浸泡过程中原位去除,由此提出了“牺牲模板加速水解”的生长

机制。通过控制铁盐浓度可以灵活控制纳米管表面结构。更重要的是,利用不同柔软金属基底上生长的 ZnO 为模板,可以将  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管转移到不同金属基底上;金属基底上随机的或者低取向度的 ZnO 结构同样可以作为模板合成  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管;浸泡后的产物在氢气中退火可以得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  多孔顶端封闭纳米管阵列。

4. 首次研究了金属基底上纯 ZnO 针状纳米棒阵列作为锂离子电池负极材料的电化学性能。相对于传统方法制备的 ZnO 薄膜电极,一步生长取向阵列形态的 ZnO 纳米结构表现出更大的容量和更长的寿命。通过进一步处理后得到碳修饰的 ZnO 纳米棒阵列电极,极大地提高了锂离子存储能力,尤其是快速充放电下的电池性能明显提高。

5. 提出了从 Al 基底上直接合成 Zn-Al 水滑石纳米片薄膜的新方法,讨论了薄膜生长过程。室温下通过“双金属基底同时浸泡法”在镀 Zn 的 Fe-Co-Ni 合金上生长了形貌可控的 Zn-Al 水滑石有序纳米片结构。该方法可以推广到镀有其他二价金属的合金片上,实现多类水滑石结构的生长,比如在镀 Cu 的合金上制备 Cu-Al 水滑石。在惰性气体下煅烧 Zn-Al 水滑石得到 ZnO/ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  多孔复合纳米片薄膜,纳米片由纳米颗粒组装而成,尖晶石  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  在 ZnO 纳米颗粒中原位均匀分布。经实验发现,与锂不发生电化学反应的均匀分散的尖晶石  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  可以作为惰性“基质”有效地缓冲 ZnO 纳米颗粒在嵌脱锂过程中的体积膨胀,从而在很大程度上提高了电极的循环性能,为发展新型锂电池负极材料提供了新的思路和实验依据。

6. 研究了合金上  $\text{SnO}_2$ 、碳/ $\text{SnO}_2$  纳米棒阵列直接用于锂离子电池负极材料的充放电性能,并系统研究了阵列结构参数对于电池性能的影响。平均直径 60 nm、长度 670 nm 的  $\text{SnO}_2$  纳米棒组成的阵列在 0.1C 倍率下循环 100 次之后可以保留 580 mA·h/g 的容量,此阵列还适合在高的充放电倍率(2~5C)下工作。

7. 对多孔  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (碳/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) 顶端封闭的纳米管阵列作为锂电池负极材料的性能进行了研究。基于碳颗粒在  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  管壁内部的均匀分布以及中空多孔隙的结构优势,重点阐述了如何通过控制新型纳米结构来提高锂电池负极材料的电化学性能。

8. 将 Ti 片上碳修饰的 ZnO 纳米棒阵列固定生物酶分子后直接作为

工作电极,构建了首个基于氧化物纳米结构阵列电极的直接电化学生物传感器。在检测葡萄糖和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度方面,其表现出优异的检测性能。

9. 在空气中直接加热经 KOH 浸泡过的钨(W)片,合成了  $\text{K}_{0.33}\text{WO}_3$  纳米片薄膜。研究表明,该材料同时具备良好的电导性(优于 ZnO 五个数量级)、亲水性以及生物兼容性(这在氧化物纳米结构中极其少见)。将生长在钨片上的  $\text{K}_{0.33}\text{WO}_3$  薄膜直接用作电化学葡萄糖传感器工作电极,修饰葡萄糖氧化酶后,展现出极高的探测灵敏度、低的探测极限和强的选择性。

另外,我们还简要阐述了多元氧化物(如白钨矿  $\text{CaMoO}_4$ 、 $\text{SrMoO}_4$ 、 $\text{BaMoO}_4$ )分层次纳米片薄膜在 Al(Ti)基底上的低温合成,证明了多元氧化物薄膜/阵列在金属衬底上生长的可能性。

总之,本研究发展了多种在惰性金属基底上制备一系列功能氧化物纳米结构薄膜/阵列的简单溶液化学法,原位实现了材料与基底的优良结合,使得将这些阵列材料直接用于各种纳米器件成为可能。我们重点开发的纳米结构薄膜/阵列在锂离子电池和直接电化学生物传感器应用上的优越性,拓展了纳米结构薄膜/阵列在新型前沿领域的应用。

刘金平

2015年10月

# 目 录

<b>1 绪论</b>	1
1.1 引言	1
1.2 薄膜的定义及分类	1
1.3 薄膜材料的制备方法	8
1.4 纳米薄膜	12
1.5 半导体氧化物纳米结构薄膜/阵列	13
1.6 现今氧化物纳米结构薄膜/阵列研究的不足	28
1.7 本研究的主要内容及创新点	31
参考文献	33
<b>2 金属基底上 ZnO 阵列的合成及其光致发光及场发射性能</b>	46
2.1 引言	46
2.2 实验部分	47
2.3 实验结果与讨论	48
2.4 本章小结	61
参考文献	62
<b>3 金属基底上合成 SnO<sub>2</sub> 纳米棒、<math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米管阵列和白钨矿钼酸盐薄膜</b>	67
3.1 引言	67
3.2 实验部分	69
3.3 实验结果与讨论	70
3.4 多元氧化物薄膜在金属基底上的合成	80

3.5 本章小结 .....	90
参考文献 .....	91
<b>4 合金基底上水滑石纳米/微米结构薄膜及其衍生的复合氧化物薄膜</b> .....	101
4.1 引言 .....	101
4.2 实验部分 .....	103
4.3 产物成分、形貌和结构分析及生长机理 .....	104
4.4 本章小结 .....	117
参考文献 .....	118
<b>5 有序阵列/薄膜的锂离子电池应用</b> .....	123
5.1 引言 .....	123
5.2 锂离子电池负极材料的研究概况 .....	124
5.3 有序纳米结构阵列/薄膜的储锂研究 .....	128
5.4 本章小结 .....	152
参考文献 .....	153
<b>6 C-ZnO 纳米棒阵列和 <math>K_{0.33}WO_3</math> 纳米片薄膜的电化学生物传感器应用</b> .....	163
6.1 引言 .....	163
6.2 纳米结构阵列/薄膜用于葡萄糖直接电化学生物传感器 .....	166
6.3 本章小结 .....	184
参考文献 .....	185
<b>后记</b> .....	193



# 1 绪 论

## 1.1 引 言

20 世纪以来,人们对物质的物理性质的系统研究,使物理学成为一个庞大的学科领域。在这个领域中,一些专门知识进一步发展成为诸多独立分支,薄膜物理就是其中一个。近 40 年来,薄膜科学迅速发展,在制备技术、分析方法、结构观察及形成机理等方面的研究都包含了极其丰富的内容<sup>[1]</sup>。20 世纪末以来,“纳米尺度”成为热门话题。纳米科技的发展直接促进了许多新型薄膜材料的出现。新型纳米薄膜材料对于当代高新技术起着非常重要的作用,是国际科技研究的热门话题之一<sup>[2]</sup>。开展新型纳米薄膜材料的研究,直接关系到微电子技术、信息技术、计算机科学、环境和能源等领域的发展方向与进程,必将给人类生活带来日新月异的变化。正如我国著名科学家钱学森曾预言的那样:“纳米左右及纳米以下的结构将是下一阶段科技发展的一个重点,会是一次技术革命,从而将是 21 世纪的又一次产业革命。”<sup>[2]</sup>

## 1.2 薄膜的定义及分类

### 1.2.1 薄膜的定义

1000 多年前,人们就已经开始制作陶瓷器皿表面的彩釉,这是最早的贵金属薄膜的制备和应用实例。但是直到近 40 年来,对薄膜的研究才真正成为一门学科。现今,薄膜材料已涉及物理、化学、电子、冶金等多个学科,有着非常广泛的应用。

“薄膜”这个名词是随着科学技术的发展而自然出现的,很多时候与“涂层”“层”“箔”有着相同的含义,但也有些差别。通常,人们用厚度对薄膜加以描述,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标准,规定其厚度在  $1\ \mu\text{m}$  左右。但是随着科技工作的不断发展和深入,不同应用领域对于薄膜厚度的要求不同,因此有时把厚度为几十微米的膜层也称作薄膜。从表面科学研究的角度来讲,通常是对材料表面几个至几十个原子层进行研究,这也是薄膜物理研究的范围。随着纳米技术的进步,基于纳米结构阵列的薄膜也被归结为新型薄膜材料。薄膜材料可以由各种单质元素、无机化合物或有机化合物组成,也可以由固体、液体或气体物质来合成。与块状物体一样,薄膜可以是单晶膜、多晶膜、纳米晶膜、多层膜、超晶格膜等。

### 1.2.2 薄膜材料的特性

薄膜材料不是将块体材料压模而成的,而是通过特殊方法(如物理气相沉积、化学气相沉积或水热法等)制备的。例如,真空薄膜沉积,完全可以看成是原子级的铸造工艺,即单个原子在衬底表面上通过成核和生长形成薄膜。所以其原子结构虽类似于块状结构,却发生了巨大的变化。众所周知,块体固体物理是以原子周期性排列为基本根据,电子在晶体内的运动服从布洛赫定理,电子迁移率极大。然而,在薄膜材料中,除了部分单晶薄膜外,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作用,迁移率变小,这将会使得薄膜材料的光学、电学、力学性能受到很大影响。因此,薄膜材料表现出如下特性:

#### (1) 表面能级很多

薄膜的表面积与体积之比很大,因此薄膜材料的表面效应非常突出。表面能级的产生是由于在固体的表面,原子周期性排列的连续性发生了中断。在该情况下,电子波函数的周期性受到了影响。塔姆(Tamm)在1932年通过计算得到了电子表面能级,因此电子表面能级也称塔姆能级。通常情况下,这些能级位于该物体内能带结构的禁带之中,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在同一个数量级。薄膜的表面能级对膜内电子运输状态有着显著影响,尤其是对薄膜半导体表面电导和场效应产生了非常大的影响,从而影响半导体器件的性能。

## (2) 薄膜中有内应力存在

薄膜通常是在非常薄的基片上沉积而成的。在这种情况下,几乎所有物质的薄膜,其基片都会发生弯曲,尽管程度有所差别。其原因是薄膜中有内应力存在。弯曲可以分为两种:一种是弯曲使得薄膜成为弯曲面的内侧,另一种是弯曲使薄膜成为弯曲面的外侧。前一种情况是让薄膜的某些部分与其他部分之间处于压缩的状态,后一种则是处于拉伸状态。前一种应力称为压应力,后一种应力称为拉应力。内应力的来源可以分为两大类,即本征应力和非本征应力。本征应力来自于薄膜中的缺陷,比如位错。薄膜中的非本征应力主要来自于薄膜对衬底的附着力。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入薄膜,或者金属薄膜与衬底发生化学反应时在薄膜和衬底间形成的金属化合物同薄膜紧密结合,即使有轻微的晶格失配也能把应力引进薄膜。另外,我们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余下的体积,也会使薄膜和衬底间产生应力。

对于内应力很大的薄膜,比如超硬金刚石薄膜、 $C_3N_4$ 和c-BN膜,在制备过程中极容易发生薄膜的裂开或卷皮现象。当薄膜的厚度非常小时,应力值情况比较复杂;但当膜厚超过100 nm时,其应力在绝大多数情况下是确定值。

有内应力存在意味着应变能的存在。假设薄膜的内应力为 $\sigma$ ,弹性模量为 $E$ ,则单位面积薄膜中储存的应变能 $u(10^{-7} J/cm^3)$ 为: $u = \sigma^2 / (2E)$ 。因此,单位体积衬底上附着厚度为 $d$ 的薄膜所具有的应变能为: $d\sigma^2 / (2E)$ 。如果应变能超过了薄膜与衬底间的界面能,薄膜就会从基底脱落。

## (3) 薄膜与衬底的附着力

由于薄膜是从基片上生长的,所以就和基片之间存在相互作用,这种相互作用一般的表现形式就是附着。基片与薄膜隶属不同种物质,附着现象所考虑的对象是两者间的边界和界面。两者间的相互作用能就称为附着能,附着能可以看作是界面能的一种。附着能对基片-薄膜距离的微分的最大值就是附着力。

从微观角度来讲,用物质间最普遍的相互作用“范德瓦尔斯力”可以成功地解释很多附着现象。这种力是永久偶极子、感应偶极子之间的作用力和其他色散力的总称。设两个分子间的上述相互作用能为 $U$ ,则 $U$

可以表示成如下形式:

$$U = -[3a_A a_B / (2r^6)] \cdot [I_A I_B / (I_A + I_B)]$$

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 和 B 分别表示 A 分子和 B 分子。

一个特殊例子, 如果薄膜和基片都是导体, 而且两者的费米能级不同, 由于薄膜的形成, 从一方到另一方发生了电子转移, 界面上就会形成带电的双层。此时, 薄膜和基片会存在静电力, 即:

$$F = \frac{\sigma^2}{2\xi_0}$$

式中,  $\sigma$  为界面上出现的电荷密度;  $\xi_0$  为真空中的介电常数。

此时要充分考虑这种力对于附着的贡献。

除此之外, 与附着力相关的因素还有相互扩散。这种扩散在薄膜、基片的两种原子间相互作用力大的情况下发生。两种原子的混合或者化合, 造成界面消失, 附着能变成混合物或者化合物的凝聚能。凝聚能要比附着能大。此外, 基片的表面并非绝对平整, 从微观上讲, 当基片表面粗糙时, 薄膜的原子会进入基片中, 像钉子一样使得薄膜附在基片上, 也就是说, 可以产生“锚连”作用, 类似于胶黏剂的作用。实验结果表明: ①一般来讲, 易被氧化的元素其薄膜附着力较大; ②在玻璃基片-金属薄膜系统中, Au 薄膜的附着力最弱; ③基片经过离子辐射, 附着力会增大; ④在通常情况下, 在沉积过程中或沉积完后对薄膜加热, 均可以使得附着力得到极大的提高。

如果从宏观的角度研究附着力的问题, 则与浸润性问题类似, 从热力学角度看属于表面能/界面能问题。分析薄膜在基片上能否附着良好, 就看两者能否很好地相互浸润。这意味着, 由于薄膜附着的存在, 系统的表面能应该降低。表面能是指建立一个新的表面所需要的能量(金属为高表面能材料, 而氧化物则是低表面能材料)。表面能的相对大小决定了一种材料是否和另一种材料相互浸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浸润。如果沉积材料具有高表面能, 则它容易在具有高表面能的基片上形成原子团, 即“起球”。

#### (4) 薄膜中的缺陷存在

薄膜中的缺陷随着制膜方法的不同而变化。薄膜生长时的温度越

低,薄膜中的点缺陷特别是空位的密度就会越大。空位密度大,以及杂质和应变的存在,导致薄膜内空位的状态在很多情况下不是确定的,因此空位的产生、消失和移动的激活能分布在能谱上的跨度是相当宽的。另一种类型的点缺陷是杂质。在薄膜生长的过程中,杂质很多时候都是从周围环境混入薄膜之中的。

位错是薄膜中存在的另一类缺陷。实验结果表明,薄膜中的位错容易发生在岛状膜的凝聚过程中,最大的位错密度可达  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  左右。和大块材料中的位错相比,薄膜中的位错相对难以变动,在力学、热力学上是比较稳定的。并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。

另外,由于薄膜中的晶界多,在薄膜中还可以发现层错四面体、位错环等其他不同特征的缺陷。

### 1.2.3 薄膜材料的分类

薄膜材料(图 1-1)按照功能及其应用可以分为以下几类:

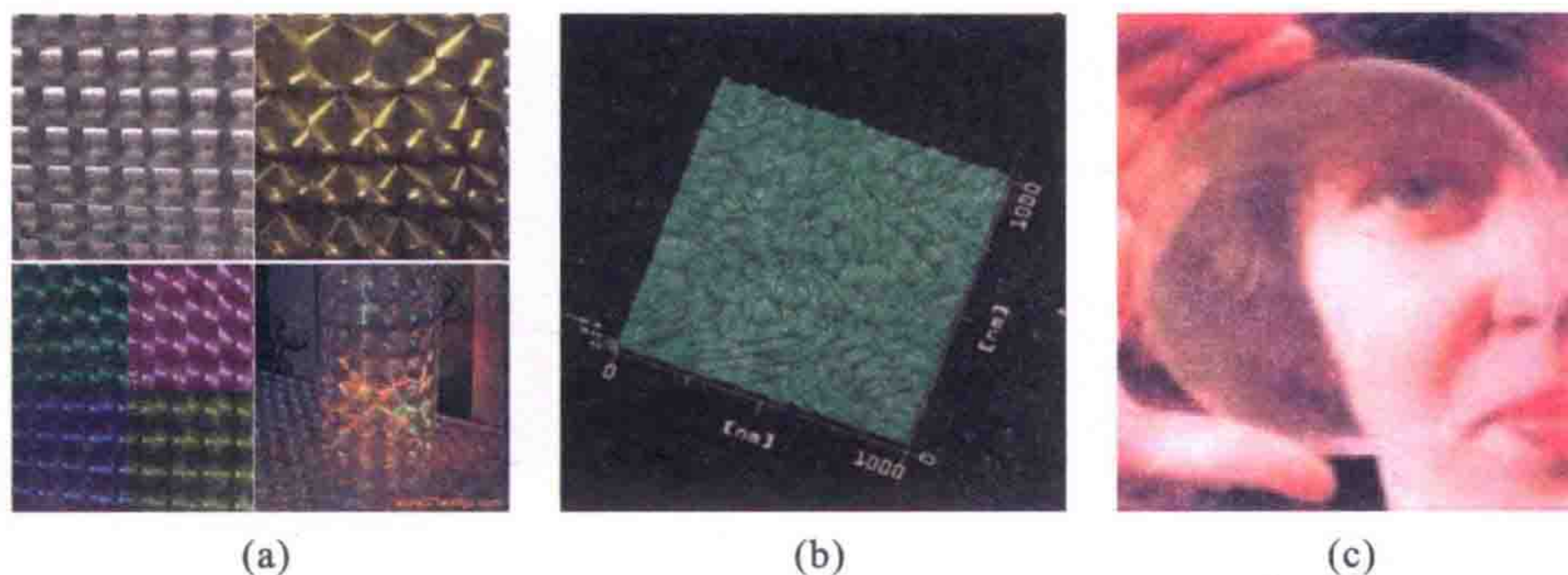


图 1-1 薄膜材料在实际生活中的应用

(a)“猫眼光学膜”<sup>[9]</sup>; (b)ITO 电学薄膜<sup>[10]</sup>; (c)透明金刚石薄膜<sup>[11]</sup>

#### (1) 光学薄膜

① 反射膜。如民用镜和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等。

② 减反射膜。各种光学仪器透镜和棱镜上镀的单层  $\text{MgF}_2$  薄膜和双层或多层  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  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  $\text{ZnS}$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等红外减反射膜。

③ 照明光源中所用的反热镜和冷光镜薄膜。

④ 太阳能控制膜( $\text{Cr}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ag}$  等)和低辐射率膜[ $\text{TiO}_2$ - $\text{Ag}$ - $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ITO}$ (掺锡氧化铟)等]。

⑤ 分光镜、滤光片、彩色扩印及放大设备中所用的三色滤光片上镀的多层膜。

⑥ 激光唱片与光盘中的光存储薄膜。如硫系半导体化合物薄膜。

⑦ 集成光学元件与光波导中所用的介质薄膜以及半导体薄膜。

## (2) 电学薄膜

① 半导体器件与集成电路中用到的导电材料和介质薄膜材料,如  $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Au}$ 、多晶硅、硅化物、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等薄膜。

② 敏感元件及固体传感器中的薄膜,如  $\text{SnO}_2$  薄膜。

③ 薄膜电容、薄膜电阻、薄膜阻容网络与混合集成电路。

④ 光电子器件中使用的功能薄膜,特别是近年来研发成功的  $\text{GaAs}$ / $\text{GaAlAs}$ 、 $\text{HgTe}/\text{CdTe}$ 、 $\text{a-Si:H}$ 、 $\text{a-SiGe:H}$  等一系列晶态和非晶态晶格薄膜。

⑤ 太阳能电池用的薄膜,如  $\text{CuInSe}_2$  和  $\text{CdSe}$  薄膜。

⑥ 静电复印鼓用的  $\text{SeTeAs}$  合金膜和非晶硅膜。

⑦ 平板显示器件用的薄膜。如三大类平板显示(液晶显示、等离子体显示及电致发光显示)器件所用的透明导电电极(氧化铟锡薄膜)。薄膜电致发光屏是用多层功能薄膜(包括氧化铟锡透明导电膜,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  等介质膜,  $\text{ZnS:Mn}$  等发光膜,  $\text{Al}$  电极膜等)组成的全固态平板显示器件。

⑧ 声表面波滤波器薄膜。主要有  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{AlN}$  等。

⑨ 超导薄膜。特别是近年来国内外普遍重视的高温超导薄膜,如  $\text{YBaCuO}$  系稀土元素氧化物超导薄膜、 $\text{BiSrCaCuO}$  系和  $\text{TlBaCuO}$  系非稀土元素氧化物超导薄膜等。

## (3) 磁性薄膜

目前已经广泛应用,给人类社会的生产和生活带来重大影响的录音、录像磁带和计算机用磁盘均属于磁性薄膜。这类薄膜的主要成分为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co-Ni}$ 、 $\text{Co-Ni-P}$ 、 $\text{Co-Cr}$  等,用溅射、涂覆或者化学反应的方法使以上物质沉积在基底上制成。作为计算机外存储设备的磁带和磁盘就是

通过在带基和盘基上沉积磁性薄膜来记录信息的。2007年诺贝尔物理学奖的获得者发现由铁、铬、铁三层材料组成的薄膜及铁和铬组成的多层材料薄膜具有巨磁阻效应<sup>[14]</sup>。

#### (4) 有机分子薄膜

有机分子薄膜也称为 LB(Langmuir-Blodgett)膜,它是羧酸及其盐、脂肪酸烷基族之类的有机物和染料、蛋白质等构成的分子薄膜,厚度为一个分子层的膜被称为单分子膜;厚度为多分子层的膜被称为多层分子膜。多层分子膜可以是同一材料组成的,也可以是由多种材料构成的调制分子膜,即超分子薄膜。

#### (5) 金刚石薄膜及超硬宽带隙薄膜

金刚石薄膜具有极高的强度和热导率,较好的电绝缘性以及化学稳定性,在非常宽的光波段范围内透明,与 Si、GaAs 等半导体材料相比有较宽的禁带。金刚石薄膜的优异光学性质使其可用于各种光学器件中,以改善这些器件的性能和减小其磨损程度。金刚石薄膜的应用前景主要是在微电子技术、超大规模集成电路及光学、光电子方面,它极有可能成为继 Ge、Si、GaAs 之后的新一代半导体材料。

其他超硬材料主要由 III、IV、V 族共价键化合物(碳化物、氮化物)组成,硬度一般也大于 40 GPa,有非晶、单晶和多晶等多种形式。如立方氮化硼(c-BN)、氮化碳( $C_3N_4$ ,  $CN_x$ )、硼碳氮(BCN)及金刚石碳(DLC)等。不同于金刚石,这些材料没有天然对应物,皆为人工合成。

#### (6) 铁电、压电薄膜

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。具有铁电性且厚度尺寸为几十纳米到几微米的膜材料叫作铁电薄膜,它具有良好的铁电性、压电性、热释电性、光电性及非线性光学等特性。铁电材料的典型结构为钙钛矿结构,它是由  $ABO_3$  的立方结构构成,其中离子 A 处在立方体的角上,离子 B 处在立方体的体心,氧离子处于立方体各个面的面心上。典型的钙钛矿结构有  $BaTiO_3$  (钛酸钡)、PZT[或  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ]、PLZT(铅、镧、锆、钛)等。图 1-2 为铁电  $Pb(Zr,Ti)O_3$  纳米管阵列。

当在某一特定的方向对晶体材料施加应力时,在与力垂直的方向两端的表面就会出现数量相等的束缚电荷,这一现象被称为压电效应。具

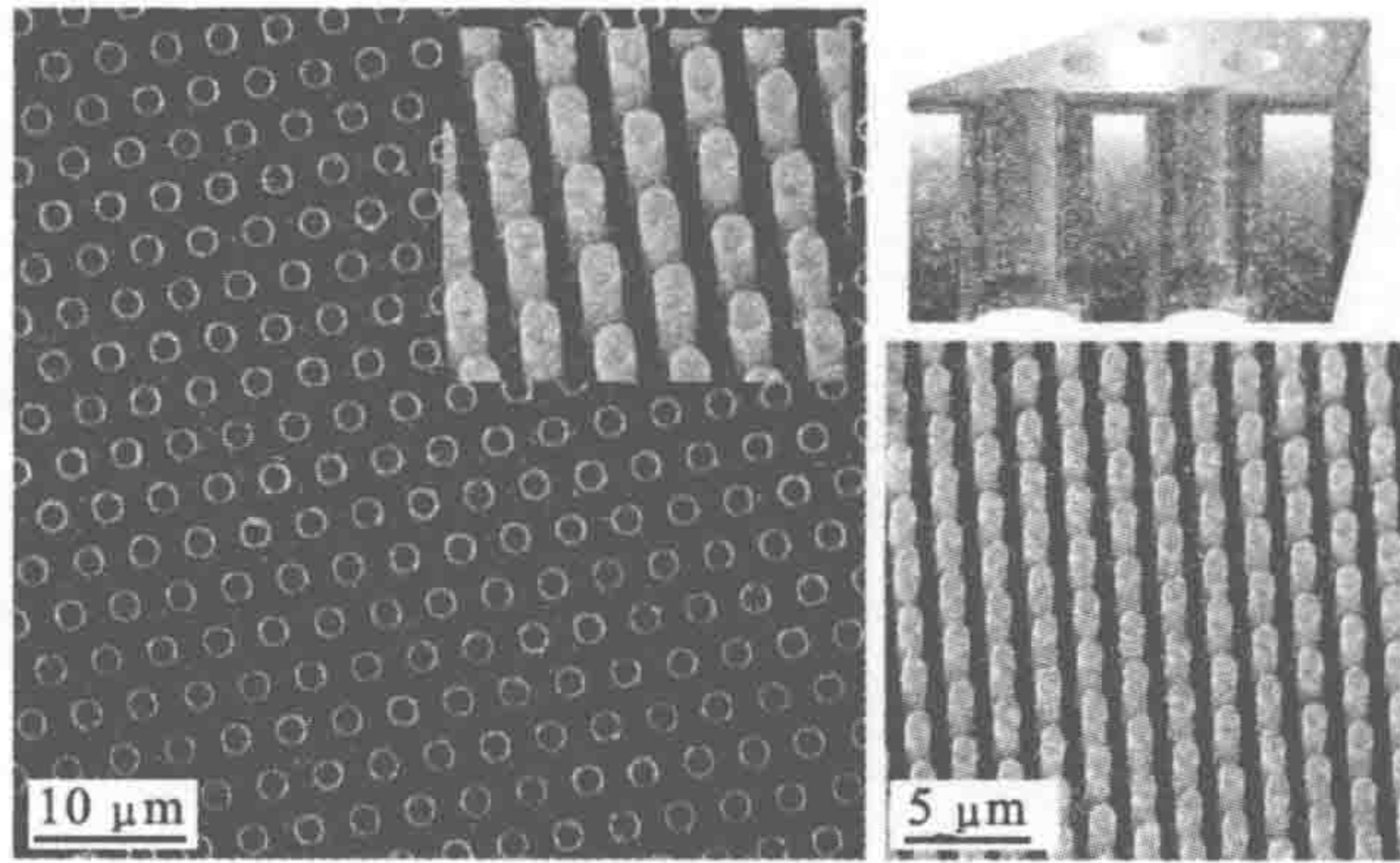


图 1-2 铁电  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  纳米管阵列<sup>[15]</sup>

有压电效应的物体被称作“压电体”。为了满足压电器件的要求,人们大力发展了一系列压电薄膜,其中典型的包括: $\text{ZnO}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{ZnO}/\text{AlN}$  复合、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{PLZT}$ 、 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  压电薄膜等。

(7) 硬质膜、耐蚀膜、润滑膜和各种装饰膜。

### 1.3 薄膜材料的制备方法

传统薄膜的制备方法主要是气相沉积法,包括物理气相沉积法(PVD)和化学气相沉积法(CVD)。目前常用的物理气相沉积法有溅射法、脉冲激光沉积法(PLD)、分子束外延法(MBE)。常用的和新发展的化学气相沉积方法包括金属有机化学气相沉积法(MOCVD)、微波电子回旋共振化学气相沉积法(MW-ECR-CVD)、直流电弧等离子体喷射法和触媒化学气相沉积技术(Cat-CVD)等。非气相沉积方法主要有溶胶-凝胶法(Sol-Gel)和电沉积法等。以下简单介绍几种主要的制备手段。

#### 1.3.1 溅射法

“溅射”是指用荷能粒子轰击固体表面(靶),使固体原子或分子从表面发射出来的现象。这些溅射出来的原子、分子将具有一定的动能,并具有方向性。利用这一现象将溅射出来的物质沉积到基片表面形成薄膜的



方法称为溅射法,也叫镀膜法。用于轰击靶的荷能粒子可以是电子、离子或者中性粒子。因为离子在电场下容易加速并获得所需动能,因而通常情况下采用离子作为轰击粒子,该离子又被称为入射离子。溅射法现今已广泛地应用于各种薄膜材料的制备过程中。如制备金属、合金、半导体、氧化物、绝缘介质薄膜,以及碳化物和氮化物薄膜,还有高温超导薄膜等。

溅射法主要可分为磁控溅射法和射频溅射法两类。磁控溅射法在沉积过程中引入电磁场,既可以得到很高的溅射速率,还可以在溅射金属时避免二次电子轰击,使基板保持冷态,这对使用单晶和塑料基板具有尤为重要的意义。在溅射靶上加射频电压类的溅射法称为射频溅射法,它是适用于各种金属和非金属材料的一种沉积手段,可以溅射导体、半导体和绝缘体类的任何材料。

### 1.3.2 分子束外延法

分子束外延法(MBE)作为一种超薄层薄膜制备技术,可以在原子尺度上精确控制外延厚度、界面平整度,以及掺杂。它是在20世纪50年代发展起来的真空沉积Ⅲ-V族化合物的“三温度法技术”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基础上,由美国贝尔(Bell)实验室的卓以和于20世纪70年代初期提出的。此技术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飞速发展。

MBE是在超高真空中精确控制原材料的中性分子束强度,把分子束射入被加热的基片上进行外延生长。此技术常被用来生长高质量的异质结化合物半导体薄膜。例如,在GaAs衬底上生长GaAlAs、InGaAs、GaSbAs和GaAsP等薄膜。MBE用于制备高质量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。这种完全人工合成的新结构显示出天然材料中所不存在的许多新现象和技术上的重要性。因此,MBE目前在固体微波器件、超大规模集成电路、光通信、光电器件、超晶格结构新材料和纳米材料等领域有着广泛的应用价值。