

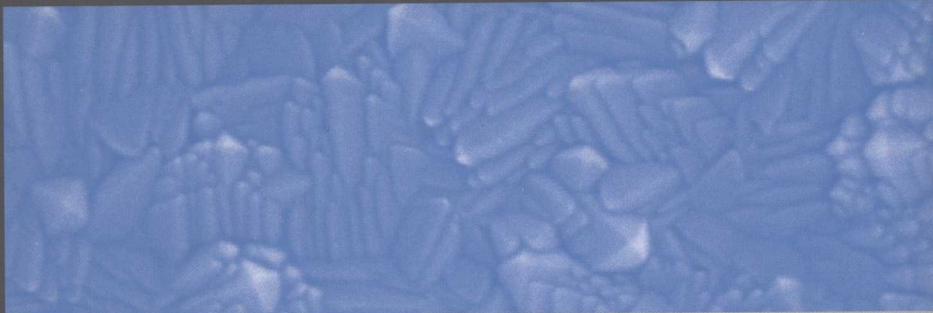


当代科学前沿论丛

NEW FRONTIERS OF SCIENCES

Transparent Conductive Oxide Films

透明导电氧化物薄膜



姜辛 孙超 洪瑞江 戴达煌 著



高等教育出版社 HIGHER EDUCATION PRESS

当代科学前沿论丛
NEW FRONTIERS OF SCIENCES

透明导电氧化物薄膜

Transparent Conductive Oxide Films

姜 辛 孙 超 洪瑞江 戴达煌 著

高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容提要

本书主要论述透明导电薄膜的性能与技术,比较系统全面地介绍了透明导电氧化物薄膜的结构、性能、制备、表征与应用,反映了当前透明导电氧化物薄膜性能与技术研究、发展的前沿信息。全书共七章,包括了透明导电氧化物薄膜的基本特征、沉积制备、性能分析检测、微细结构、电学性能、光学性能及应用等内容。书中不仅包含作者近年来在国内外的最新研究成果,还概括了国内外很多学者在透明导电氧化物薄膜研究上的主要成就,是本比较系统全面的透明导电氧化物薄膜论著。

图书在版编目(CIP)数据

透明导电氧化物薄膜 / 姜辛等著. —北京: 高等教育出版社, 2008. 10

ISBN 978-7-04-025059-6

I. 透… II. 姜… III. 氧化物-导电薄膜-研究
IV. TQ171.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 133853 号

策划编辑 李冰祥 责任编辑 张海雁 封面设计 刘晓翔
责任绘图 吴文信 版式设计 陆瑞红 责任校对 金辉
责任印制 陈伟光

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100120	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landraco.com
印 刷	涿州市星河印刷有限公司		http://www.landraco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×960 1/16	版 次	2008 年 10 月第 1 版
印 张	22	印 次	2008 年 10 月第 1 次印刷
字 数	410 000	定 价	45.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 25059-00

出版者的话

人类创造了科学技术，科学技术推动了人类的文明进程。两者的互动影响，今天已达到了前所未有的程度：人类的经济发展和进步的需要，为科学技术迅猛的创新，提供了强大的动力；科学技术的发展，在急剧地改变着人类的思维方式、学习方式、工作方式、生活方式、娱乐方式。科学技术已成为强大的社会生产力和巨大的社会资本。现在，每个国家，每个地区，甚至每个单位，都把科学技术创新、科学技术转化为生产力作为头等大事，抢占科学技术制高点，以此来提高自己的综合实力。

新中国成立 50 多年特别是改革开放 20 多年来，随着经济的蓬勃发展，科学技术得到了长足的进步，两弹一星、载人飞船、生物工程、信息技术等正在大步追赶国际先进水平。科学技术转化成的强大生产力，对国民经济发展和进步，对增强综合国力产生了重大的影响。

改革开放以来，在中国共产党的“科教兴国”方针的鼓舞下，举国上下，尊重科技，学习科技，普及科技，创新科技，应用科技，发展科技，已蔚然成风。科技结硕果、神州尽彩虹的绚丽画面，正展示于世人面前。自 16 世纪中叶中国科学技术失去世界领先地位后所形成的中西科学技术的差距，现在正在缩小。重振中华科学技术雄风的序幕已经拉开。

为了能使我国的科学技术水平在不久的将来赶上并达到世界先进水平，我们不仅要自己进行科学技术创新，也要学习世界上一切国家的先进科学技术；不仅要靠国内的科技工作者发展我国的科学技术，还要借助海外学者特别是华人学者的力量。在这种思想的指导下，我们萌生了组织海外学者编写科技前沿丛书的想法。这一想法在海内外学者中引起了强烈的反响：在他们中，有的出谋献策，有的出资开会，有的撰稿，有的审稿，有的愿把稿酬作为基金，……海内外学者的诚言乐行，极大地感染着我们，鼓舞着我们；这一想法得到了教育部陈至立部长和分管我社的周远清副部长的肯定和支持，这增加了我们开展此项工作的决心和信心。根据各方面意见，经过反复研究，最后将丛书定名为《当代科学前沿论丛》。《论丛》是我们献给祖国母亲的 21 世纪的圣礼，企盼我国能在 21 世纪夺回三四百年前失去的科学技术领先的地位。《论丛》如能

在推动我国科学技术进步和“科教兴国”中有所作用，将是我们的最大欣慰。为了做好本《论丛》的出版工作，我们邀请了国内一些著名科学家和在海外工作的部分优秀学者组成《论丛》的专家委员会，帮助筹划、组织和评议《论丛》的出版。随着学科的发展，专家委员会的成员可能会有所变化。我们向一切关心和支持《论丛》出版工作的人士，表示衷心的感谢。由于缺乏经验，《论丛》出版后，编辑出版方面的不足，在所难免，诚望各方指正。

高等教育出版社

2000年6月

序

半导体物理学在最近几十年取得了惊人的进展,其动力源于半导体材料及其广阔的应用背景与理论和应用的有机结合。这一方面推动了基础理论的进步,另一方面促进了新型实用材料体系和先进工艺制备技术的不断涌现。充分体现新材料是支撑现代文明社会的基础和促进高技术发展的先导。

微电子技术特别是显示技术和太阳能光电转换技术等热点领域的巨大需求,使得无论从基础研究还是应用开发方面,推动了一个很重要的领域——氧化物半导体透明导电薄膜体系——的蓬勃发展。这类材料体系具有宽的禁带,在紫外区的截止,在可见光区的高透射率,在红外区的高反射率和对微波的强衰减性;同时具有低电阻率,透明导电薄膜的应用都围绕这些特性来进行,包括平板显示器的透明导电电极、红外减反射涂层以及电磁防护屏等等。随着科学技术研究的不断深入和高新技术及现代国防的需要,透明导电薄膜将会在新型的电子薄膜材料中占有重要的地位,对其研究也将更加深入更加系统化。

本书作者多年来从事透明导电薄膜和其他电磁功能薄膜的研究,完成了许多高水平研究结果。他们对目前相对成熟的几种透明导电薄膜的制备技术、光学和电学性能及其影响机制、相关的应用及应进一步需要解决的问题进行了讨论,形成了本领域较系统全面的《透明导电氧化物薄膜》一书献给读者,是一件很有意义的工作。该书的出版对我国本领域和相关学科的研究人员、工程技术人员是一本有价值的参考资料;对于相关专业的研究生和大学生,也可以作为一本实用的专业教科书或参考书。

师昌绪

2008年7月20日

前 言

新型电子薄膜是当代微电子学、光电子学、磁电子学、太阳能利用、传感器、电子物理器件等新兴交叉学科和产品的材料基础,并广泛渗透到当代科技的各个领域。随着薄膜科学与技术的迅速发展,各种新的薄膜制备方法与新的技术不断出现,特别是以等离子体反应为代表的新技术开发,为薄膜制备技术、材料表面改性提供了崭新的技术手段;为开发新型功能薄膜和更先进的微电子器件工艺开辟了许多新的研究方向,取得了令人瞩目的应用成果。

透明导电薄膜是新型电子薄膜系列中的一种重要光电薄膜,尤其是透明导电氧化物薄膜是性能优良的透明导电材料,它在太阳光谱的可见光学范围透明,对红外光有较强的反射,且又有低的电阻率,还与玻璃有较强的附着力和良好的耐磨性及化学稳定性。因而它是当今一种比较理想的能效材料和优良的透明导电材料,已在太阳能电池、液晶显示器、气体传感器、高层建筑的幕墙玻璃、飞机和汽车窗导热玻璃(防雾和防结冰)等高档产品上得到广泛应用,目前已发展成高新技术产业。透明导电薄膜材料应用前景广阔,正在不断深入发展;现在还可用在柔性衬底(有机薄膜)上,进一步扩大了氧化物透明导电薄膜的应用领域。

虽然在国内外透明导电薄膜的研究与工业应用取得了令人瞩目的成就和发展,但在这方面出版的论著中,以新型电子薄膜材料、薄膜材料与器件、薄膜与技术等为多;在已出版的著作中,论述透明导电薄膜或透明导电氧化物薄膜仅占很少的章节,谈不上全面系统的论述这一既导电又透光的特殊功能材料,特别是透明导电的氧化物薄膜的专著在国外也不多见,出版甚微;在国内至今尚未见有专著出版。为推动这一高新技术薄膜材料的发展和广泛的应用,我们力求从全面、系统的视角讲述透明导电氧化物薄膜的基本特征、微观结构、制备技术、光学性能、电学性能与发展应用。尽我们的所能,把我们自己在国内外的主要研究成果,特别是近五年多来所做的研究与国内外学者在透明导电氧化物薄膜方面的主要研究成果反映在本著作之中。力求做到概念清晰,易于理解。尽力反映当今这方面相关学科与技术的先进水平。全书共分七章。主要内容是:第一章透明导电薄膜概述,第二章透明导电氧化物薄膜的制备技术,第三章薄膜分析和性能检测技术,第四章透明导电薄膜的结构特性,第五章透明导电薄膜的电学性

能,第六章透明导电薄膜的光学性能,第七章透明导电薄膜的应用研究。

由于透明导电氧化物薄膜是一种新型的电子薄膜,涉及应用时又和其他电子功能薄膜掺融在一起,其在透明、导电共同并存特殊性能上的贡献,涉及的理论较深、较广、较新,专业跨度又大,加上我们学术水平、专业水平所限,书中错误和疏漏难免,敬请读者指正。

我们诚挚感谢高等教育出版社对本书出版的全力支持,并衷心感谢中国科学院、中国工程院院士,著名的材料科学家师昌绪先生为本书作序。本书涉及的一些研究工作得到了国家自然科学基金、中国科学院金属研究所界面材料中心和德国科学技术基金的资助,在此也表示我们衷心的感谢。

作者

2008年5月20日于沈阳

缩写一览表

3C	computer、communication、consumptive electronics, 电脑、通信、消费电子
AC	alternating current, 交流(电)
AES	auger electron spectroscopy, 俄歇电子能谱
AFM	atomic force microscopy, 原子力显微镜
ALE	atomic layer epitaxy, 原子层外延
AZO	aluminium-doped zinc oxide, 铝掺杂氧化锌
BSE	back scattered electrons, 背反射电子
CCD	charge-coupled device, 电荷耦合器件
CRT	cathode ray tube, 阴极射线管
CVD	chemical vapour deposition, 化学气相沉积
DC	direct current, 直流(电)
ED	electron diffraction, 电子衍射
EDS	energy dispersive spectrometer, 能谱仪
EDAX	energy dispersive analysis of X-ray, X 射线能量弥散分析
EL	electro luminescent, 场致发光
EMA	effective medium approximation, 有效介质近似
EPMA	electron probe micro-analysis, 电子探针显微分析
ESCA	electron spectroscopy for chemical analysis, 化学分析用的电子能谱
FIM	field ion microscope, 场离子显微镜
FPD	flat panel display, 平面显示器
FWHM	full width of half maximum, 半高宽
HEED	high energy electron diffraction, 高能电子衍射
HRTEM	high resolution transmission electron microscope, 高分辨率透射电子显微镜
IDT	interdigital transducer, 叉指换能器
IR	infrared, 红外

II 缩写一览表

ITO	indium tin oxide, 氧化锡铟
JCPDS	joint committee on powder diffraction standards, 粉末衍射标准联合委员会
LCD	liquid crystal display, 液晶显示器
LEED	low-energy electron diffraction, 低能电子衍射
MF	mid frequency, 中频
MFC	mass flow control, 质量流量计
MFM	magnetic force microscope, 磁力显微镜
MOCVD	metalorganic chemical vapour deposition, 金属有机化学气相沉积
MS	magnetron sputtering, 磁控溅射
MSE	mean square error, 均方差
OLED	organic light-emitting diode, 有机发光二极管显示面板
PDA	personal digital assistant, 个人数字助理
PDP	plasma display panel, 等离子体显示屏
PECVD	plasma enhanced chemical vapour deposition, 等离子体增强化学气相沉积
PEM	plasma emission monitor, 等离子体发生谱监控
PES	photoelectron spectroscopy, 光电子能谱
PID	proportional integral differential, 比例积分微分
PLD	pulsed laser deposition, 脉冲激光沉积
PSTM	photon scanning tunneling microscope, 光子扫描隧穿显微镜
PVD	physical vapour deposition, 物理气相沉积
QCM	quartz crystal monitors, 石英晶体微天平
RBS	rutherford backscattering, 卢瑟福背散射谱
RF	radio frequency, 射频
RHEED	reflection high energy electron diffraction, 反射式高能电子衍射
RMS	reactive magnetron sputtering, 反应磁控溅射
RT	room temperature, 室温
SAD	selected area diffraction, 选区电子衍射
SAW	surface acoustic wave, 表面声波
SE	secondary electrons, 二次电子
SEM	scanning electron microscope, 扫描电子显微镜
SICM	scanning ion-conductance microscope, 扫描离子传导显微镜
SIMS	secondary ion mass spectrometry, 二次离子质谱
SNMS	secondary neutral mass spectrometry, 二次中性粒子质谱

SNOM	scanning near-field optical microscope, 扫描近场光学显微镜
SPM	scanning probe microscope, 扫描探针显微镜
SRA	specular reflectance accessory, 镜面反射附件
STEM	scanning transmission electron microscope, 扫描透射电子显微镜
STM	scanning tunneling microscope, 扫描隧穿显微镜
TCO	transparency conducting oxide, 透明导电氧化物
TEM	transmission electron microscope, 透射电子显微镜
TFSC	thin film solar cell, 薄膜太阳能电池
TFT	thin film transistor, 薄膜晶体管
UHV	ultra-high vacuum, 超高真空
UPS	ultraviolet photoelectron spectroscopy, 紫外光电子能谱
UV	ultraviolet, 紫外
WDS	wavelength dispersive spectrometer, 波谱仪
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, X 射线光电子能谱
XRD	X-ray diffraction, X 射线衍射

主要符号一览表

B	magnetic induction	磁感强度 (T)
c_0	velocity of light	光速, $2.997\,924\,58 \times 10^8$ m/s
C_x	concentration of the element x	元素 x 的浓度 (%)
d	film thickness	薄膜厚度 (nm)
e	electronic charge	电子电荷, $1.602\,2 \times 10^{-19}$ C
E	electric field strength	电场强度 (V/m)
E_g	optical band gap	光学带隙 (eV)
f_{Ar}	Ar flow	Ar 流量 (sccm)
f_{O_2}	oxygen flow	氧气流量 (sccm)
F_{TC}	figure of merit	性能指数
h	Planck constant	普朗克常数, $6.626\,1 \times 10^{-34}$ J · s
\hbar	$h/2\pi$	$1.054\,6 \times 10^{-34}$ J · s
J	current density	电流密度 (A/m ²)
l	grain size	晶粒尺寸 (nm)
L	mean free path	平均自由程 (nm)
m^*	effective mass of free electron	自由电子的有效质量 (kg)
m_0	mass of electron	电子质量, $9.109\,4 \times 10^{-31}$ kg
n	refractive index	折射率
N	carrier concentration	载流子浓度 (cm ⁻³)
P	power	功率 (kW)
P_{O_2}	oxygen partial pressure	氧气分压 (Pa)
P_{tot}	total gas pressure	总压强 (Pa)
R	optical reflectance	光反射率 (%)
r_H	Hall scattering factor	霍尔散射因子
R_H	Hall constant	霍尔常数
R_{sh}	sheet resistance	薄片电阻 (Ω)
R_s	square resistance	方块电阻 (Ω)

II 主要符号一览表

s_1, s_2	Fourier coefficient	傅里叶系数
T	optical transmittance temperature	光透射率 (%) 温度 (°C)
T_s	substrate temperature	基体温度 (°C)
V_H	Hall voltage	霍尔电压 (V)
α	absorption coefficient	吸收系数
χ	magnetic susceptibility	磁化率
ε	dielectric function	介电函数
ε_0	permittivity of vacuum	真空介电常数, $8.8542 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
ε_1	real part of the dielectric function	介电函数的实部
ε_2	imaginary part of dielectric function	介电函数的虚部
Φ	work function	功函数 (eV)
η	doping efficiency	掺杂效率 (%)
λ	wavelength	波长 (nm)
λ_p	plasma wavelength	等离子体波长 (nm)
μ	carrier mobility	迁移率 [$\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$]
θ	incidence angle of the X ray	X 射线入射角 (°)
ν	frequency	频率 (Hz)
ψ, Δ	ellipsometric parameter	椭偏参数 (°)
ρ	resistivity	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
σ	conductivity stress	电导率 (S/m) 应力
τ	relaxation time	弛豫时间 (s)
ω_p	plasma frequency	等离子频率 (Hz)

<h1>目 录</h1>	
第一章 透明导电薄膜概述	1
1.1 概述	2
1.2 透明导电薄膜的分类	4
1.3 透明导电薄膜的基本特性	5
1.3.1 透明导电金属薄膜	5
1.3.2 透明导电氧化物薄膜	6
1.4 透明导电氧化物薄膜的研究现状	22
1.4.1 SnO ₂ 薄膜及其掺杂体系	23
1.4.2 Cd ₂ SnO ₄ 薄膜体系	25
1.4.3 In ₂ O ₃ 薄膜及其掺杂体系	27
1.4.4 ZnO 薄膜及其掺杂体系	29
1.5 透明导电氧化物薄膜的应用	32
1.5.1 ITO 薄膜的主要应用	32
1.5.2 ZnO 薄膜的主要应用	34
1.5.3 透明导电薄膜的其他应用	35
参考文献	35
第二章 透明导电氧化物薄膜的制备技术	45
2.1 概述	46
2.2 真空蒸发镀膜	50
2.2.1 真空蒸发镀膜原理	50
2.2.2 真空蒸发的方式和设备	52
2.3 溅射镀膜	57
2.3.1 概述	57
2.3.2 溅射镀膜原理	59
2.3.3 溅射镀膜的特点	64
2.3.4 溅射镀膜装置	64

2.3.5	磁控溅射沉积 ITO 薄膜	78
2.3.6	ITO 镀膜生产实例	82
2.3.7	磁控溅射沉积 ZnO 薄膜	85
2.4	化学气相沉积	86
2.4.1	化学气相沉积的原理	86
2.4.2	化学气相沉积的分类与特点	88
2.4.3	化学气相沉积 ITO 薄膜工艺	91
2.4.4	化学气相沉积的 ZnO 薄膜制备工艺	92
2.5	其他化学沉积方法	94
2.5.1	溶胶-凝胶法制备透明导电薄膜	94
2.5.2	喷涂热分解法制备透明导电薄膜	95
2.6	透明导电薄膜制备技术的比较	97
2.6.1	不同技术沉积的 ITO 薄膜的性能比较	97
2.6.2	不同技术沉积的 ZnO 薄膜的性能比较	98
2.6.3	其他透明导电薄膜的制备技术	99
	参考文献	100
第三章 薄膜的分析和性能检测技术		109
3.1	概述	110
3.2	薄膜形貌分析	113
3.2.1	扫描电子显微镜	114
3.2.2	透射电子显微镜	117
3.2.3	扫描探针显微镜	120
3.3	薄膜相结构分析	123
3.3.1	X 射线衍射	124
3.3.2	电子衍射	125
3.4	薄膜成分分析	126
3.4.1	概述	126
3.4.2	电子探针 X 射线显微分析	127
3.4.3	电子能谱分析	130
3.4.4	二次离子质谱 (SIMS)	132
3.5	表面电子态分析	134
3.6	表面原子态分析	135
3.7	薄膜厚度测量	136
3.7.1	薄膜厚度的概念	136

3.7.2	薄膜厚度的测量方法	137
3.8	薄膜电学性能测量	139
3.8.1	四点探针法	139
3.8.2	霍尔效应	142
3.9	薄膜光学性能测量	145
3.9.1	透射率和反射率测量	145
3.9.2	椭圆偏振测量技术	146
	参考文献	151
第四章 透明导电薄膜的结构特性 152		
4.1	概述	153
4.2	ITO 薄膜的结构特性	154
4.2.1	ITO 薄膜的相结构	154
4.2.2	ITO 薄膜的成分分布及化学态	156
4.2.3	ITO 薄膜的组织形貌	158
4.3	ZnO:Al 薄膜的结构特性	164
4.3.1	ZnO 薄膜的相结构	164
4.3.2	ZnO 薄膜的晶体生长模式	166
4.3.3	ZnO 薄膜的成分分布及化学态	183
4.3.4	ZnO 薄膜的能带结构及表面功函数	184
	参考文献	192
第五章 透明导电薄膜的电学性能 194		
5.1	概述	195
5.2	半导体薄膜中的电荷输运现象	195
5.2.1	单晶半导体材料中的电传导	197
5.2.2	多晶材料中的电传导	199
5.2.3	非晶材料中的传导机制	200
5.3	未掺杂透明导电薄膜的电学性能	201
5.3.1	沉积工艺参数的影响	201
5.3.2	薄膜厚度的影响	205
5.3.3	沉积后退火处理的影响	207
5.4	掺杂透明导电膜的电学性能	211
5.4.1	掺杂量的影响	212
5.4.2	沉积工艺参数的影响	218

5.4.3	沉积后退火处理的影响	229
5.5	透明导电薄膜导电机制的实验研究	233
5.6	透明导电氧化物薄膜电学性能的几个值得关注的问题	241
	参考文献	242
第六章 透明导电薄膜的光学性能		247
6.1	概述	248
6.2	光学常数	251
6.2.1	折射系数和消光系数	251
6.2.2	禁带宽度	254
6.3	光学和电学性质的关联性	255
6.4	半导体氧化物薄膜的光学性质	259
6.4.1	禁带宽度	260
6.4.2	折射系数和消光系数	270
6.4.3	透射、反射和吸收	273
6.5	提高透明导电氧化物薄膜光学性能值得关注的技术	284
	参考文献	285
第七章 透明导电薄膜的应用研究		289
7.1	概述	290
7.2	透明导电薄膜的性能指数	291
7.3	波长(频率)选择特性应用	293
7.3.1	波长(频率)选择特性	293
7.3.2	掺杂对光学性能的影响	294
7.4	在薄膜太阳能电池上的应用	296
7.4.1	薄膜太阳能电池结构	297
7.4.2	透明导电氧化物薄膜太阳能电池	298
7.4.3	透明导电薄膜用于太阳能电池的面电极	299
7.5	在显示器件上的应用	301
7.5.1	透明导电薄膜在发光二极管上的应用	302
7.5.2	ITO 透明导电薄膜在长寿命电致发光器件上的应用	306
7.5.3	SnO_2 、ITO 透明薄膜电极在 PbO 光电导靶上的应用	307
7.5.4	SnO_2 、ITO 透明导电薄膜电极在液晶显示器上的应用	309
7.6	在气敏元件上的应用	310
7.6.1	甲烷和丙烷气敏元件	312