

新材料与应用技术丛书

NEW MATERIALS AND APPLIED TECHNOLOGY

新型 电子薄膜材料

陈光华 邓金祥 等编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

新材料与应用技术丛书

新型电子薄膜材料

陈光华 邓金祥 等编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

新型电子薄膜材料/陈光华, 邓金祥等编著. —北京: 化学工业出版社, 2002.9

(新材料与应用技术丛书)

ISBN 7-5025-3969-7

I. 新… II. ①陈…②邓… III. 电子材料-薄膜 IV. TN04

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 051068 号

新材料与应用技术丛书

新型电子薄膜材料

陈光华 邓金祥 等编著

责任编辑: 宋向雁 朱 彤

责任校对: 陈 静

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 15¼ 字数 408 千字

2002 年 9 月第 1 版 2002 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3969-7/TQ·1566

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

材料是社会技术进步的物质基础与先导。现代高技术的发展，更是紧密依赖于材料的发展。一种新材料的突破，无不孕育着一项新技术的诞生，甚至导致一个领域的技术革命。

新材料是指那些新出现或已在发展中的、具有传统材料所不具备的优异性能和特殊性能的材料。其范围主要是：电子信息、光电、超导材料；生物功能材料；能源材料和生态环境材料；高性能陶瓷材料及新型工程塑料；粉体、纳米、微孔材料和高纯金属及高纯材料；表面技术与涂层和薄膜材料；复合材料；智能材料；新结构功能助剂材料、优异性能的新型结构材料等。

新材料的应用范围非常广泛，发展前景十分广阔。当前，新材料产业已渗透到国民经济、国防建设和人民生活的各个领域，对电子信息、生物技术、航空航天等一大批高新技术产业的发展起着支撑和先导的作用，同时也推动着诸如机械、能源、化工、轻纺等传统产业的制造和产品结构的调整。因此，世界各国对新材料的研究、开发和产业化都给予了高度重视。我国也将新材料列为各重大科技开发和产业化计划重点支持的技术领域，这些计划的实施，已有力地推动了中国新材料产业的发展。

由于新材料是近几十年才快速发展起来的领域，国内这方面的图书较少，为了配合新材料的发展，满足我国广大读者的需要，我社组织国内有关专家编写了《新材料与应用技术丛书》。这套丛书包括以下几个分册：《新型电子薄膜材料》、《环境材料》、《现代功能材料及其应用》、《功能陶瓷材料》、《新型碳材料》、《新型高分子材料》、《绿色建筑材料》、《功能复合材料》、《功能橡胶及橡胶制品》、《储氢材料》、《光电子材料》和《稀土功能材料》等。

丛书力求充分体现“新材料”的特点，选择了一些科技含量

高、未来发展空间大、实现产业化基础较好的且对我国国民经济有重要支撑作用的新材料。内容上以材料性能和应用技术作为重点，具有一定的先进性、技术性和实用性，适当体现前瞻性。我们希望这套丛书的出版对于我国新材料领域的科研生产、应用推广和技术进步起到一些推动作用，从而提高新材料行业的整体发展水平。

化学工业出版社

2002 年 4 月

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 MWECD 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、变化膜、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、7、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	3
1.1.3 薄膜材料的特殊性	6
1.1.4 薄膜结构缺陷	13
1.1.5 薄膜的光学特性	15
1.2 薄膜材料研究现状	19
1.3 新型薄膜材料发展前景	22
参考文献	25
第 2 章 新型半导体薄膜材料	26
2.1 概述	26
2.2 硅基非晶态半导体薄膜	27
2.2.1 非晶态半导体薄膜材料结构特点	27
2.2.2 非晶态半导体薄膜材料的制备方法	28
2.2.3 非晶态半导体薄膜材料的能带模型	35
2.2.4 非晶态半导体薄膜材料电学特性	41
2.2.5 非晶态半导体的光学性质	53
2.2.6 非晶态半导体薄膜材料在光电器件方面的独特性能	61
2.2.7 非晶态半导体薄膜材料质量的研究近况	61
2.3 多晶硅和微晶硅薄膜	64
2.3.1 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜	64
2.3.2 多晶 Si 薄膜	70
2.4 a-Si:H 太阳能电池	81
2.4.1 单晶太阳能电池与非晶硅太阳能电池的优缺点	81
2.4.2 a-Si:H 太阳能电池的工作原理和参数	83
2.4.3 a-Si:H 太阳能电池的结构和性能	87

2.4.4	a-Si:H 太阳能电池的制造	94
2.4.5	提高 a-Si:H 太阳能电池效率和降低成本的一些措施	96
2.5	薄膜晶体管与大面积液晶显示器	102
2.5.1	a-Si:H TFT 的结构、制备和工艺	102
2.5.2	a-Si:H TFT 工作特性	106
2.5.3	新型 $\mu\text{C-Si:H/a-Si:H}$ 双有源层结构薄膜晶体管	107
2.5.4	a-Si:H TFT 在有源矩阵中的应用	110
	参考文献	117
第 3 章	金刚石薄膜及相关材料	119
3.1	概述	119
3.2	金刚石薄膜	120
3.2.1	金刚石薄膜的结构	121
3.2.2	金刚石薄膜的优异特性	123
3.2.3	金刚石薄膜的制备方法	128
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	137
3.2.5	织构金刚石薄膜的制备	143
3.3	类金刚石膜 (DLC)	146
3.3.1	类金刚石薄膜的相结构	147
3.3.2	类金刚石膜的制备方法	147
3.3.3	类金刚石薄膜直流电导特性研究	152
3.3.4	类金刚石膜的光学特性	157
3.3.5	类金刚石薄膜的力学特性	161
3.3.6	类金刚石膜的其他特性	162
3.3.7	类金刚石膜的应用	163
3.4	立方氮化硼薄膜	165
3.4.1	氮化硼的 4 种异构体	166
3.4.2	立方氮化硼的性质和应用前景	169
3.4.3	立方氮化硼薄膜的制备方法	171
3.4.4	氮化硼薄膜的 n 型掺杂	176
3.4.5	立方氮化硼薄膜的研究现状及面临的问题	182
3.5	$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜	184
3.5.1	$\beta\text{-CN}_x$ 薄膜的原子结构	185

3.5.2	β - C_3N_4 薄膜的制备与特性表征	187
3.5.3	β - C_3N_4 的应用前景	190
3.6	BCN 薄膜	191
3.6.1	BCN 薄膜结构	191
3.6.2	薄膜制备	192
3.6.3	BCN 薄膜的电学性质	195
3.6.4	BCN 薄膜光学带隙	195
3.7	其他硬质薄膜	196
3.7.1	氮化物、磷化物、硼化物及氧化物	196
3.7.2	硬质薄膜材料的物性	199
3.7.3	硬质复合薄膜材料	203
3.7.4	固体润滑膜	203
3.8	宽带隙薄膜材料场电子发射研究的现状和问题	206
3.8.1	引言	206
3.8.2	金刚石薄膜的场电子发射	208
3.8.3	类金刚石 (DLC) 薄膜的场发射	211
3.8.4	其他宽带隙材料薄膜的场发射	213
3.8.5	存在的问题	214
	参考文献	214
第 4 章	纳米薄膜材料与可见光发射	218
4.1	概述	218
4.1.1	半导体纳米材料的特殊性质及研究的意义	218
4.1.2	半导体量子点	220
4.2	发光机理及 Si 发光面临的问题	220
4.2.1	发光机理及发光类型	220
4.2.2	可见发光材料	222
4.2.3	人眼的视感度与 LED 的视感度	223
4.2.4	Si 发光面临的问题	223
4.3	Ge/Si 超晶格和量子阱结构材料	224
4.3.1	Ge/Si 超晶格	225
4.3.2	$\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 超晶格	225
4.3.3	Si/SiO_2 超晶格	225
4.4	Ge/SiO ₂ 、Si/SiO ₂ 纳米膜发光	226

4.4.1	Ge 纳米发光膜的制备	227
4.4.2	Ge 纳米晶的发光特性	228
4.4.3	Ge 纳米晶发光机理	229
4.4.4	硅纳米晶激光器初现端倪	230
4.5	多孔硅发光	232
4.5.1	多孔硅的结构	234
4.5.2	多孔硅的光学性质	235
4.5.3	多孔硅的形成机理	238
4.5.4	多孔硅的制作及其钝化	240
4.6	GaN 基薄膜材料发光	241
4.6.1	氮化镓基材料的特点及其应用	241
4.6.2	氮化镓基材料的制备	246
4.6.3	氮化镓基器件	249
4.7	薄膜发光显示器 (II-VI 族化合物)	253
4.7.1	薄膜电致发光显示器件的制备方法及结构	254
4.7.2	薄膜电致发光的物理过程	255
4.7.3	薄膜电致发光材料	257
4.7.4	薄膜电致发光器件	260
4.8	硅中掺铒 (Er) 的发光特性及机理	261
4.8.1	Er 在 Si 中的原子构型	262
4.8.2	Er 在 Si 中的电子态	262
4.8.3	掺 Er 硅的发光机理	264
4.8.4	掺铒硅发光管与 Si 集成电路的集成	268
4.9	ZnO 量子点——半导体激光器新材料	268
4.9.1	ZnSe 基激光器存在的问题	268
4.9.2	ZnO 材料的基本特性	269
4.9.3	ZnO 的外延生长	271
4.9.4	ZnO 量子点的光学特性	272
	参考文献	273
第 5 章	硫系及其他多元化合物薄膜	275
5.1	概述	275
5.2	硫系化合物半导体	275
5.2.1	硫系化合物半导体材料的形成能力	275

5.2.2	硫系化合物材料制备方法	277
5.2.3	硫系化合物掺杂的特点	279
5.2.4	硫系非晶态半导体的电学性质	279
5.2.5	硫系半导体的光致结构变化效应	283
5.3	CuInSe ₂ (CIS) 薄膜及薄膜太阳能电池	286
5.3.1	CIS 和 CIGS 薄膜太阳能电池	286
5.3.2	制备 CIGS 薄膜过程中掺镓技术	288
5.4	CdTe 太阳电池	289
5.4.1	多晶薄膜 CdTe 太阳电池的出现与发展	290
5.4.2	大面积多晶薄膜 CdTe 太阳电池	290
5.5	薄膜静电成像——复印鼓	291
5.5.1	静电成像原理	292
5.5.2	静电成像的基本过程	293
5.5.3	薄膜静电成像材料	294
5.5.4	复印机	296
5.6	纳米 Sn 太阳能吸热膜	296
5.6.1	太阳能吸热膜的基本原理	296
5.6.2	纳米 Se 吸热膜的制备方法和特性	297
	参考文献	299
第 6 章	介质薄膜材料	300
6.1	概述	300
6.2	电介质薄膜及应用	301
6.2.1	氧化物电介质薄膜的制备及应用	301
6.2.2	低介电常数含氟氧化硅薄膜	307
6.3	铁电薄膜及应用	310
6.3.1	铁电薄膜的结构制备和特性	311
6.3.2	铁电薄膜的应用	318
6.4	压电薄膜及应用	321
6.4.1	压电薄膜的制造技术	323
6.4.2	压电薄膜的压电性能	328
6.4.3	压电薄膜的应用	331
	参考文献	333
第 7 章	高温超导薄膜材料	335

7.1 概述	335
7.2 高温超导薄膜制备方法	338
7.2.1 对制膜技术的要求	338
7.2.2 HTSC 薄膜制备方法	340
7.2.3 阻挡层技术	343
7.3 高温超导薄膜材料的结构和性质	344
7.3.1 高温超导薄膜材料的结构	344
7.3.2 高温超导薄膜材料的性质	347
7.4 高温超导薄膜材料的应用	351
7.4.1 引言	351
7.4.2 高温超导约瑟夫森结技术及其应用	353
7.4.3 高温超导探测器的研究进展与应用前景	359
7.4.4 高温超导薄膜无源器件及应用	365
参考文献	367
第 8 章 巨磁阻薄膜材料	368
8.1 概述	368
8.2 磁性多层膜的巨磁阻效应	369
8.2.1 GMR 效应的发现和简单原理	369
8.2.2 GMR 及层间耦合的振荡现象	370
8.2.3 GMR 与多层膜结构的依赖关系	371
8.2.4 GMR 材料的应用	372
8.3 颗粒膜的巨磁阻效应	372
8.3.1 颗粒膜及其制备	373
8.3.2 颗粒膜的巨磁电阻效应	374
8.3.3 间断膜和混合膜的巨磁电阻效应	376
8.4 自旋阀多层膜的巨磁阻效应	378
8.4.1 自旋阀多层结构和巨磁阻效应	378
8.4.2 磁控溅射法制备自旋阀多层膜	379
8.5 掺杂稀土锰氧化物的巨磁电阻效应	380
8.5.1 掺杂稀土锰氧化物的巨磁电阻效应	381
8.5.2 掺杂稀土锰氧化物材料的结构和早期研究结果	384
8.5.3 锰氧化物的巨磁电阻机制研究	385
参考文献	387

第 9 章 其他薄膜材料	389
9.1 概述	389
9.2 超晶格和量子阱薄膜材料	389
9.2.1 超晶格概念的提出、发展及其意义	389
9.2.2 不同类型的半导体超晶格材料及其主要特征	391
9.2.3 半导体超晶格材料的生长技术	398
9.2.4 超晶格微结构材料的主要性能及应用	399
9.3 有机电致发光薄膜	402
9.3.1 有机电致发光的特点	402
9.3.2 器件结构和制备	403
9.3.3 有机电致发光膜材料	405
9.3.4 蓝色有机 EL 电致发光	406
9.4 透明导电膜 (TCO) 及其在电子工业方面的应用	408
9.4.1 透明导电膜的种类与特性	408
9.4.2 透明导电膜的制备方法	409
9.4.3 透明导电膜的用途	411
9.5 窄带隙红外光导薄膜材料 (HgCdTe)	411
9.5.1 红外探测器与 HgCdTe	411
9.5.2 HgCdTe 薄膜材料的制备方法和特性	412
9.6 变色薄膜材料	415
9.6.1 电致变色膜	416
9.6.2 光学变色膜	417
9.6.3 热致变色膜	420
9.7 防伪技术和光学防伪膜	421
9.7.1 防伪技术的现状与薄膜防伪技术的发展	421
9.7.2 光学防伪膜的基本原理	423
9.7.3 整膜防伪膜的设计与工艺	425
9.7.4 碎膜防伪技术要点	426
9.7.5 防伪膜防伪效果的加强	426
参考文献	427
第 10 章 薄膜制备的新技术和检测手段	428
10.1 概述	428
10.2 溅射法	428

10.2.1	基本原理	429
10.2.2	射频溅射	431
10.2.3	磁控溅射	432
10.3	微波电子回旋共振化学气相沉积	434
10.3.1	MW-ECR 原理	434
10.3.2	MW-ECR-CVD 的特点	435
10.3.3	MW-ECR-CVD 系统	436
10.4	分子束外延 (MBE)	437
10.4.1	基本概念	437
10.4.2	MBE 生长原理及方法	438
10.4.3	MBE 生长的特点	440
10.5	金属有机化学气相沉积	441
10.5.1	MOCVD 法原理	441
10.5.2	MOCVD 制膜系统	441
10.5.3	MOCVD 法的特点	443
10.6	直流电弧等离子体喷射 CVD 法	444
10.7	溶胶-凝胶法	445
10.7.1	概述	445
10.7.2	溶胶-凝胶方法制备薄膜工艺	446
10.8	电沉积	448
10.8.1	概述	448
10.8.2	电沉积的特点	449
10.9	脉冲激光沉积法	449
10.9.1	PLD 的基本原理及物理过程	450
10.9.2	PLD 技术的特点	452
10.10	触媒化学气相沉积	453
10.11	薄膜检测手段	454
10.11.1	薄膜厚度测量	454
10.11.2	扫描电子显微镜 (SEM) 分析	457
10.11.3	原子力显微镜 (AFM) 分析	459
10.11.4	X 射线衍射 (XRD) 分析	460
10.11.5	傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 分析	461
10.11.6	激光拉曼光谱 (Raman) 分析	462

10.11.7 X射线光电子能谱 (XPS) 分析	464
10.11.8 俄歇电子能谱 (AES) 分析	465
10.11.9 二次离子质谱 (SIMS) 分析	467
10.11.10 卢瑟福背散射 (RBS) 分析	469
参考文献	469