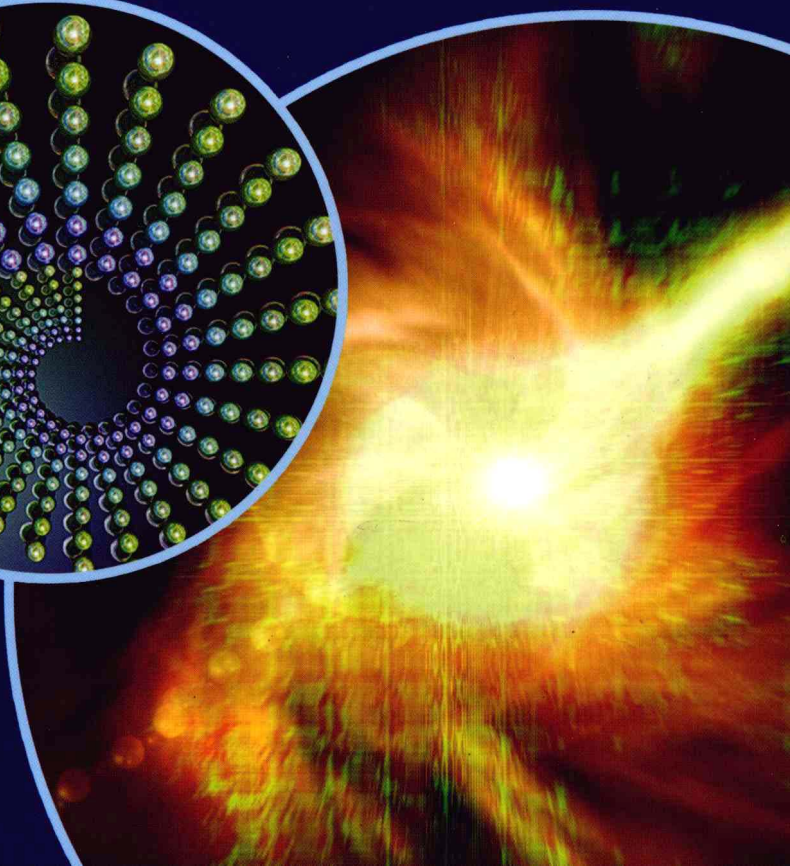
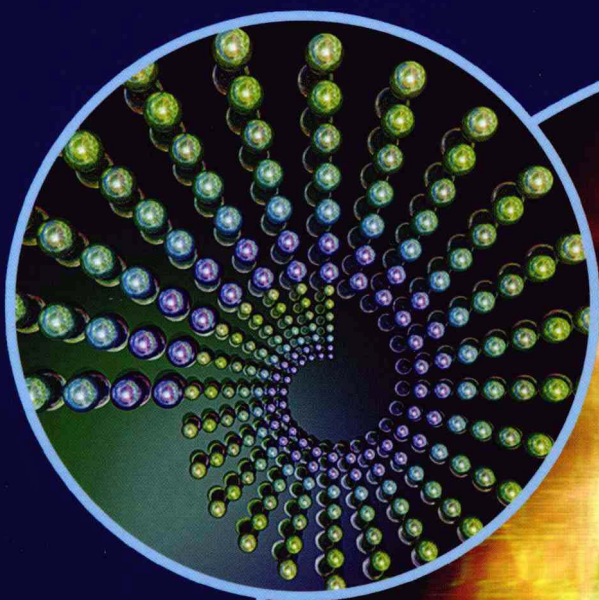


固体薄膜材料 与制备技术

Thin Solid Film Materials and
Preparation Technology

宁兆元 江美福 辛煜叶 超 编著



科学出版社
www.sciencep.com

固体薄膜材料与制备技术

Thin Solid Film Materials and
Preparation Technology

宁兆元 江美福 辛煜 叶超 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书较全面地介绍了有关薄膜材料制备技术的基础知识,总结了近年来薄膜材料制备领域的新进展,并融入了作者多年来在从事薄膜材料研究中所取得的成果。全书共10章,第1章主要介绍了薄膜材料的基本概念、特征,并扼要介绍了薄膜材料的物性和结构的分析方法。第2章和第3章讲述的是有关薄膜制备技术中涉及的基础知识,包括真空技术和等离子体技术等。第4章和第5章是本书的重点,着重讨论了制备薄膜材料的物理气相沉积技术和化学气相沉积技术的基本原理和方法,包括蒸发、溅射、离子束、脉冲激光和等离子体化学气相沉积技术,以及分子束外延和液相法生长技术等。第6章讨论了薄膜材料的厚度和沉积速率的检测方法。第7~10章则有选择地介绍了当前国际上研究的几种热点薄膜材料的制备和检测技术,如超低和超高介电常数薄膜、发光薄膜、超硬薄膜、巨磁电阻薄膜等,其目的是使读者进一步了解薄膜材料的广泛应用及其发展方向。

本书可供从事薄膜材料研究的科研工作者参考,也可以作为物理学、材料科学与工程、电子科学与技术等专业高年级本科生或研究生的参考读物。

图书在版编目(CIP)数据

固体薄膜材料与制备技术=Thin Solid Film Materials and Preparation Technology/宁兆元等编著. —北京:科学出版社,2008

ISBN 978-7-03-021206-1

I. 固… II. 宁… III. ①薄膜-工程材料②薄膜技术 IV. TB43
TQ320.72

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第035230号

责任编辑:耿建业 杨 然 / 责任校对:刘亚琦

责任印制:刘士平 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

丽源印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年5月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008年5月第一次印刷 印张:8 3/4

印数:1—2 500 字数:164 000

定价:30.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

薄膜是一种低维材料,广泛应用于多种制品中。当今,薄膜科学与技术已经发展成为一门跨多个领域的综合性学科,涉及物理、化学、材料科学、真空和等离子体技术等领域。它包括制备薄膜的各种方法,如物理气相沉积、化学气相沉积、等离子体和离子束沉积技术等;还包括薄膜的结构、成分和性质的检测技术,以及薄膜的应用技术。薄膜的研究涉及当今科技的诸多方面,如:粒子束、光束与物质表面的相互作用;物质的气化、吸附、成核生长;材料的表面与界面;非晶态和准晶态的形成;纳米尺度、杂质和微观缺陷的行为等。薄膜科学与技术的发展推动了当今凝聚态物理、等离子体物理、等离子体化学、纳米材料等学科的发展。

同时,薄膜也已发展成规模巨大的产业。当今的计算机、通信设备、控制系统、探测仪器等现代电子装备是用微电子、光电子、微机械、微传感器等器件构成的,而这些器件基本上是由薄膜材料制成,因而薄膜材料的发展水平在很大程度上决定了电子器件,乃至电子设备的先进程度。世界上很多国家都将薄膜材料和它的制备技术列为关系国家重大利益的战略关键技术。近年来,集成电路等电子器件的特征尺寸已由微米向着纳米线宽发展,向着更高集成度、更高性能化前进,从而也极大地推动了人们去发现具有更优异性能的薄膜材料,去研制新型的薄膜制备设备和工艺。

长期以来,由于多种原因,我国的集成电路工业采取了成套引进的战略,基本上依赖于国外的设备、技术和人员。随着我国经济力量的增强,国家已经做出决策改变这种状况,我国开始投资建立自己的半导体产业体系。同时,外资企业和合资企业也纷纷在我国建立了电子器件和整机的生产厂。这些单位的设立需要较多的懂得薄膜材料制造和分析的技术人才和管理人员。可以说,学习和掌握薄膜材料技术已成为在微电子、通信、航天、新材料等高新技术产业和科研单位工作的必要条件。编写本书的目的就是为那些将要进入这些岗位工作的研究生、本科生以及新进入的技术人员提供一本全面了解薄膜材料制备技术的基本知识和发展状况的书。

本书较全面地介绍了有关薄膜材料制备技术的基础知识,总结了近年来

薄膜材料制备领域的新进展,并融入了作者多年来从事薄膜材料研究所取得的成果。全书共 10 章。第 1 章主要介绍了薄膜材料的基本概念、特征,并扼要介绍了薄膜材料的物性和结构的分析方法。第 2 章和第 3 章讲述重要的预备知识,即真空技术和等离子体技术。第 4 章和第 5 章着重讨论了制备薄膜材料的物理气相沉积技术和化学气相沉积技术的基本原理和方法,包括蒸发、溅射、离子束、脉冲激光和等离子体化学气相沉积技术。第 6 章则讨论了薄膜材料的厚度和沉积速率的测量方法。第 7~10 章重点介绍了当前国际上研究的几种热点薄膜材料,如低介电常数薄膜、氧化锌发光薄膜、铁电薄膜和硅基等的制备方法、结构和性质。

本书的前 6 章是在宁兆元教授真空薄膜技术课程教案的基础上修改而成的,其中第 1 章和第 6 章、第 2 章和第 4 章、第 3 章和第 5 章分别由江美福副教授、辛煜副教授、叶超副教授参考有关文献执笔修改。第 7~10 章则分别取自叶超、辛煜、江美福、葛水兵、吴雪梅等博士论文的主要章节。全书最后由宁兆元教授统稿。在此,作者衷心地感谢对本书稿作出贡献的历届博、硕士研究生们。

本书可以作为物理学、材料科学与工程、半导体物理与器件、电子科学与技术、化学工程等专业本科生或研究生相关课程的教材或参考书,也可供相关专业的科研和工程技术人员参考。

由于编者水平有限且时间仓促,书中不妥之处在所难免,恳请各位读者和同行、专家们批评指正。

宁兆元
2008 年 2 月于苏州

目 录

前言

第 1 章 薄膜的特征	1
1.1 薄膜的定义	1
1.2 表面效应	2
1.3 薄膜的结构和缺陷	3
第 2 章 真空技术基础	8
2.1 真空的基本概念	8
2.2 气体的动力学描述.....	10
2.3 气体的流动与抽气.....	12
2.4 真空的获得.....	15
2.5 真空的测量.....	20
第 3 章 等离子体技术基础	23
3.1 等离子体的基本概念.....	23
3.2 等离子体的分类.....	25
3.3 低温等离子体的产生.....	27
第 4 章 薄膜的物理气相沉积	37
4.1 蒸发沉积.....	37
4.2 溅射沉积.....	47
4.3 离子束沉积.....	54
4.4 脉冲激光沉积.....	56
第 5 章 化学气相沉积	58
5.1 热化学气相沉积.....	58
5.2 等离子体化学气相沉积.....	59
5.3 高密度等离子体化学气相沉积.....	61
5.4 其他化学气相沉积.....	65
第 6 章 膜厚和沉积速率的测量	68
6.1 光学法.....	69

6.2	天平法	78
6.3	电学方法	81
6.4	表面粗糙度仪法	82
第7章	低介电常数薄膜材料	84
7.1	低介电常数材料的研究背景	84
7.2	碳基低介电常数薄膜	87
7.3	硅基低介电常数薄膜	90
7.4	SiCOH 多孔(超)低介电常数材料的制备与性能	94
第8章	氧化锌薄膜材料	97
8.1	氧化锌薄膜的特性和用途	97
8.2	氧化锌薄膜的制备和光致发光谱	98
第9章	钛酸锶钡铁电多层薄膜	103
9.1	铁电多层薄膜的研究意义	103
9.2	BaTiO ₃ /Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ 多层薄膜的介电增强效应	104
9.3	界面对 BaTiO ₃ /SrTiO ₃ 多层膜的介电学性质的影响	108
9.4	多层膜的铁电性能	111
第10章	硅基颗粒复合发光薄膜	113
10.1	硅基发光材料研究的意义及历史	113
10.2	硅基颗粒复合发光薄膜的制备	115
10.3	Si-SiO ₂ 和 Ge-SiO ₂ 薄膜的光致发光和电致发光特性	116
	参考文献	123

第 1 章 薄膜的特征

薄膜是一种二维材料,它在厚度方向上的尺寸很小,往往为纳米至微米量级。薄膜还是一种人造材料,其结构和性质与制备方法和工艺条件密切相关。本章首先介绍薄膜材料的基本特征。

1.1 薄膜的定义

薄膜在英文中用 Thin Film 来表示,类似的词还有 Coating(涂层)等。

最古老的薄膜制备可上溯至三千多年前的中国商代,那时我们的祖先就已经会给陶瓷上“釉”了。汉代发明了用铅作助溶剂的低温铅釉。到了唐、宋时代,中国人的彩釉工艺达到了顶峰。釉涂层不仅是漂亮的装饰层,而且增加了陶瓷器的机械强度,还使其不易污染、便于清洗。近代,对薄膜的认识始于 19 世纪初,人们在辉光放电过程中发现沉积出了固体薄膜。20 世纪后,电解法、化学反应法和真空蒸镀法等当代制备薄膜的主要方法相继问世,人们开始从科学的角度研究薄膜,薄膜技术获得了迅速的发展,无论是在理论上还是在实际应用中都取得了丰硕的成果。光学薄膜首先得到研究,各种增透膜、高反膜、滤光膜、分光膜等被精确地制备、检测和分析,并在光学仪器、太阳能电池、建筑玻璃等领域得到广泛的应用。20 世纪 50 年代以后,微电子器件的发展极大地推动了薄膜技术的进步。薄膜工艺,包括薄膜的沉积和刻蚀已是集成电路制作的基础。

构成薄膜的材料可以是气体(如吸附在固体表面的气体薄膜)、液体(如附着在液体或固体表面的油薄膜),但研究和应用最广泛的还是固体薄膜。它们可以是无机材料,也可以是有机材料,或是它们的混合物;可以是单质,也可以是化合物;可以是绝缘体,也可以是半导体,还可以是金属。其结构可能是单晶、多晶、非晶、微晶或超晶格。

从宏观上讲,薄膜是位于两个平面之间的一层物质,其厚度与另外两维的尺寸相比要小得多。从微观角度来讲,薄膜是由原子或原子团凝聚而成的二维材料。但是究竟“薄”至何等尺度才可以认为是薄膜,并没有严格的界限。

通常,薄膜物理和工艺研究的是厚度在纳米至微米之间的薄膜,超过微米的膜被称作厚膜。

薄膜材料的性质和结构有什么特点呢?

1.2 表面效应

随着科技的进步,人们发现物质尺寸的量变在一定条件下会引起物质性质的质变。当物质的尺度到达纳米的时候,即使物质的种类还未改变,但物质的性质可能已经发生了巨大变化,表现出许多奇异的物理或化学性质。如纳米铝会变成一种具有优异弹性的金属。再如,当采用高倍率电子显微镜对直径约为 2nm 的金颗粒实施观察时,发现这些颗粒会形成多种形状(如立方八面体、十面体、二十面体等),它既不同于一般固体,又不同于液体,是一种准固体,其表面具有很高的活性。

通常认为三维块状材料的某种物理特性与其体积无关,这是因为块状材料内部的物理量是连续的。但是,一旦材料的厚度变得很小时就形成了二维的薄膜,有些物理量会在表面处中断,表面的能态与内部的能态迥然不同导致表面上的粒子所受到的力不同于体内的粒子,产生明显的非对称性,因而呈现一系列不同于块状材料的电学、磁学、光学、热学特性和化学特性等。下面举几个例子。

1.2.1 表面散射

薄膜是具有巨大比表面的材料,即它的表面积与体积的比值很大。我们看看薄膜的表面电子输运现象的影响。假定电子和表面弹性碰撞的概率为 p ($0 \leq p \leq 1$),非弹性碰撞概率为 $(1-p)$ 。取电场方向(沿薄膜表面)为 x 方向,与膜表面垂直的方向为 z 方向,分布函数为 $f(z, v_x)$ 。沿 x 方向的电流密度 j_x 由下式给出:

$$j_x = -2e \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int v_x f dV \quad (1-1)$$

式中, e , m 分别为电子电荷和质量; h 为普朗克常量。

可以根据 $j_x(z)$ 在膜厚方向的平均值 \bar{j} 和电场的关系求得薄膜的电导率 σ 为

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = 1 - \frac{3(1-p)L_\infty}{8d} \quad (1-2)$$

式中, d 为膜厚; L_∞ 和 σ_∞ 分别是块材时(膜厚为 ∞)的电子平均自由程和电导率。可见, 随着薄膜厚度 d 的减小, 其电导率 σ 将明显地降低而偏离块材的电导率。薄膜表面的散射效应还会影响它的电阻温度系数、霍尔系数、热电系数等。

1.2.2 熔点降低

考虑一个半径为 r 的固体球, 它在溶解时与球外液体之间的界面能为 ϵ , 熵变为 ΔS , 固体的密度为 ρ , 溶解热为 L 。当质量为 dm 的固体熔化成液体后, 球的表面积变化为 dA , 其热力学平衡关系如下:

$$Ldm - T_s \Delta S dm - \epsilon dA = 0 \quad (1-3)$$

对于块状材料, 则有

$$Ldm - T_m \Delta S dm = 0 \quad (1-4)$$

式中, T_s, T_m 分别是小球和块材的熔点。

将 $\Delta S = \frac{L}{T_m}, \frac{dA}{dm} = \frac{2}{\rho r}$ 代入式(1-3)后, 得到

$$\frac{T_m - T_s}{T_m} = \frac{2\epsilon}{\rho L r} > 0 \quad (1-5)$$

由此可见, $T_m > T_s$, 也就是说小球的熔点低于块材料的熔点, 并且随着小球半径 r 的减小, 其熔点降得更低。以 Pb 为例, 当 $r = 10^{-7}$ cm 时, $T_m - T_s = 150$ K, 即纳米铅的熔点要比普通铅的熔点低 150°C。

实验结果表明, 薄膜材料的熔点普遍低于它的相应块材料的熔点。

1.3 薄膜的结构和缺陷

薄膜的形成包括成核、长大、凝结等过程, 其结构明显地依从于制造工艺条件, 如气压、流量、功率、温度等宏观参量, 因而薄膜的结构和缺陷是千差万别的, 远比块状材料复杂。

1.3.1 薄膜的结构

薄膜的结构可分为三种类型: 组织结构、晶体结构和表面结构。

1. 薄膜的组织结构

薄膜的组织结构是指它的结晶形态, 包括非晶、多晶和单晶结构。

1) 非晶薄膜

非晶结构有时也称作无定形态或玻璃态结构。从原子排列情况来看,它是一种无序结构。例如,在基片温度较低时形成的硫化物和卤化物薄膜往往是无定形结构。一些氧化物薄膜(如 TiO_2 、 Al_2O_3 等),在室温基片上就可能形成非晶薄膜。室温下采用等离子体化学气相沉积法制备的氟化类金刚石薄膜也是无定形薄膜。

2) 多晶薄膜

在薄膜形成过程中会生成许多岛状的小晶粒,由这些小晶粒聚结形成的薄膜就是多晶薄膜。多晶薄膜是由若干大小不等的晶粒所组成的,晶粒之间的交界地区(面)称为晶粒间界。

多晶薄膜的晶粒可以按一定的取向排列起来形成不同的结构。如纤维结构薄膜是晶粒具有择优取向的薄膜,根据取向方向、数量的不同,又分为单重纤维结构和双重纤维结构。前者是各晶粒只有一个择优取向,后者则在两个方向上有择优取向。前者称为一维取向薄膜,后者称为二维取向薄膜。

在玻璃基片上生长的 ZnO 压电薄膜是纤维结构薄膜的典型代表,这种薄膜具有优良的压电性能,它与各微晶的取向基本相同有关。这种薄膜中属于六方晶系的各个微晶的 c 轴择优取向都垂直于薄膜表面或基片表面。

薄膜中晶粒的择优取向可发生在薄膜生长的各个阶段:初始成核阶段、小岛聚结阶段和最后阶段。若吸附原子在基片表面上有较高的扩散速率,晶粒的择优取向可发生在薄膜形成的初期阶段。在起始层中原子排列取决于基片表面、基片温度、晶体结构、原子半径等因素。如果吸附原子的表面扩散速率较小,初始膜层不会产生择优取向。当膜层较厚时择优取向的程度依赖于基片温度、气相原子入射角度和沉积速率等。

3) 单晶薄膜

在适当的单晶基片、温度、沉积速率等条件下,薄膜可以沿着单晶基片的结晶轴方向呈单晶生长,称为外延(epitaxis)。外延生长是半导体器件和集成电路生产中常用的一种工艺技术。实现外延生长必须满足三个基本条件:第一,吸附原子有较高的表面扩散速率,所以基片温度和沉积速率就相当重要。第二,基片与薄膜材料相容。假设基片材料的晶格常数为 a ,薄膜材料的晶格常数为 b ,在基片上外延生长薄膜的晶格失配数 $m = (b - a) / a$ 。 m 值越小,表明外延生长的薄膜晶格结构与基片越相似,外延生长就越容易实现。第三,整体表面必须清洁、光滑和化学稳定性好。

2. 薄膜的表面结构

从热力学理论分析,为了使总能量达到最低值,薄膜应该有最小的表面积,即应该成为理想的平面状态。实际上这种薄膜是无法得到的。在薄膜的形成过程中,入射到基片表面上的气相原子沉积到基片表面上之后,会在表面上作横向扩散,占据表面上的一些空位,导致薄膜表面积缩小,表面能逐步被降低。另外,先期到达表面的原子在表面的吸附、堆积,会影响后到达的原子在基片表面的扩散,容易形成“阴影”。

吸附原子在表面上横向扩散运动的能量的大小与基片的温度密切相关。一般来说,基片温度较高时,吸附原子的表面迁移率增加,凝结优先发生在表面凹处,或沿某些晶面优先生长。因为各向异性和表面粗糙度将增加表面能,结果薄膜在制备生长过程中倾向于使表面光滑。基片温度较低时,因原子迁移率很小,表面将比较粗糙,且面积较大,容易形成多孔结构。

1.3.2 薄膜的缺陷

薄膜中原子的不完善排列就形成缺陷。如薄膜在生长过程中会产生空位、位错,吸附杂质还会产生点缺陷、线缺陷、台阶、晶界等。一般来讲,薄膜中的缺陷密度往往高于相应的体材料,薄膜中的缺陷在外力作用下会产生运动,重新排列。人们可以通过退火、气氛处理等多种方式对薄膜进行再加工,以改变和控制薄膜的结构,改善缺陷的状况。

1. 点缺陷

对于周期有序排列的单晶薄膜,空位、填隙原子和杂质原子等会对晶格的周期性造成破坏。如果这种情况发生在一个或几个晶格常数的线度范围内,则这类缺陷统称为点缺陷。薄膜中除了包含和体材料一样的内部点缺陷外,还存在大量的表面点缺陷,它对薄膜的结构和特性有显著的影响。包括表面空位、台阶上的空位、表面增原子、台阶增原子、表面间隙原子以及表面合金原子等。薄膜中的点缺陷密度比体材料大得多。

已形成的点缺陷在薄膜生长过程乃至薄膜退火过程中仍可能发生变化,如一个空位可能与其他空位合并形成双空位、三空位,甚至孔洞等,也可能迁移至薄膜的表面,被其他沉积原子填充而消失。薄膜体内的缺陷在表面露头也会引起表面原子排列变化,位错、晶粒间界都将引起表面缺陷。

2. 线缺陷

当缺陷发生在晶体内部一条线的周围时,称之为线缺陷。线缺陷主要是位错,包括刃位错、螺位错和混合位错。在晶体中沿某个原子面(一般是密排面)的某个区域使其两侧发生相对位移,就会形成位错。

在薄膜中,位错往往能贯穿至薄膜的表面,位错穿过表面的部分在表面上产生运动所需的能量很高,从而处于钉扎状态。与体材料中的位错相比,薄膜中的位错相对来说更难于运动,在力学和热力学上是较为稳定的,也难以通过退火来消除。

3. 面缺陷

单晶薄膜中的面缺陷主要有孪晶界和堆垛层错。孪晶界两侧的晶体正好形成镜像关系;而堆垛层错实际上可以近似看成相邻的两个孪晶界面。在薄膜沉积生长过程中,孪晶和堆垛层错都可看成是薄膜原子面的堆垛秩序发生错乱而引起的。

对多晶薄膜而言,内部则还存在一类重要的面缺陷——晶(粒间)界。连接两个不同取向晶粒的晶界处的原子不可避免地会出现严重错排。在两晶粒的取向差较小时,晶界上的原子会通过局域构成位错的方式来弛豫这种畸变,这就是小角度晶界的位错模型。而两晶粒夹角大于 10° 的晶界称为大角度晶界。晶(粒间)界和一般物体的界面一样具有一定的自由能。一般的多晶体在较高的温度下,晶粒的大小都会发生变化,大的晶粒逐步侵蚀小的晶粒,具体表现为晶界的运动。在这个过程中,晶界存在一定的张力作用。在固态的相变过程中,晶界也起着重要的作用,新产生的固相,在许多情况下是在晶界处形成晶核而开始生长的。原子可以比较容易地沿着晶界扩散,所以外来的原子可以渗入并分布在晶界处,内部的杂质原子或夹杂物也往往容易集中在晶界处。这些都可以使晶界具有复杂的性质,并产生各种影响。

1.3.3 异常结构和非理想化学计量比

大多数薄膜是在非平衡状态下制备的,其结构和相图不一定相符,称为异常结构。这种结构通常属于介稳态,它可以在一定条件下转变成稳定结构。

非晶态薄膜就是一种异常结构,例如,室温下采用射频反应磁控溅射石墨晶体靶,在一定的工艺条件下制备出的非晶碳薄膜的硬度高、耐摩擦性能好且

具有低介电常数,可以作为绝缘材料应用。而石墨则较软、导电性能好,常被用作电极。非晶碳薄膜经过退火处理后可以转变成石墨晶体。非晶态结构材料具有许多晶态材料所没有的电、磁、气、热性能,已引起业内人士的广泛关注。

再如晶态金属 Bi 不具有超导电性,但是在 4K 温度下蒸镀制备出的非晶态 Bi 薄膜具有优异的超导性。BN 晶体是六方结构,但是化学气相沉积制备的 BN 薄膜却是立方结构,称为立方氮化硼(C-BN),它的硬度仅次于金刚石。

化合物的理想化学计量比是确定的,但是多组元化合物薄膜的成分往往偏离其理想化学计量比。例如,使用多弧离子镀制备的 TiN_x ($0 \leq x \leq 2$),随着 x 的不同,其物性差异很大,这种成分的偏离叫做成分偏析。

1.3.4 薄膜和基片

薄膜大都是附着在各种基片上,薄膜和基片构成一个复合体系,它们之间存在着相互作用。在各种应用领域中薄膜的附着力与内应力是首先要研究的课题。只有薄膜和基片之间有了良好的附着特性,研究薄膜的其他性质才有可能。另外,薄膜在制造过程中,其结构受工艺条件影响很大,在薄膜内部产生一定的应力;基片材料和薄膜材料之间的线胀系数不同,也会使薄膜产生应力。例如,若附着不牢,就不能对内应力进行观察,过大的内应力甚至会将薄膜从基片上剥落下来。附着、扩散和内应力是薄膜的固有特征。

第 2 章 真空技术基础

薄膜材料的制备和处理通常是在真空环境中进行的,薄膜的一些重要性能的检测也需要真空环境,因此,真空技术是薄膜制备与性能检测的基础知识之一。本章叙述真空的基本概念、真空的获得、真空测量以及真空系统组成等基本知识。

2.1 真空的基本概念

2.1.1 真空的定义和单位

所谓“真空”是指压强低于一个标准大气压的气体空间(国际单位规定一个标准大气压为 101325Pa),其分子数密度小于标准大气压时的密度,为稀薄气体状态。

对于稀薄气体,当气体处于平衡态时,气体状态可以使用理想气体状态方程来描述,即

$$P = nkT \quad (2-1)$$

或

$$PV = \frac{m}{M}RT \quad (2-2)$$

式中, P 是压强; n 是分子数密度; V 是体积; T 是温度; M 是分子摩尔质量; m 是分子质量; k 是玻尔兹曼常量; R 是摩尔气体普适常数。

由式(2-2)可知,在标准大气压下气体的分子数密度约为 $n=3 \times 10^{19}$ 个/ cm^3 。在所谓的真空状态下,例如,当 $P=1.3 \times 10^{-6}$ Pa 时, $n=3 \times 10^9$ 个/ cm^3 。可见,即使在 10^{-6} Pa 这样的高真空状态下,气体的分子数密度仍高达 10^9 个/ cm^3 。因此,所谓的“真空”是相对的,绝对真空是不存在的。

国际上采用帕斯卡(Pa)作为压强的法定计量单位,它是千克米秒单位制单位, $1 \text{ Pa} = 1\text{N}/\text{m}^2$ 。国际上广泛使用的另一种压强单位是托(Torr),即毫米汞柱(mmHg)。帕和托之间的关系是: $1 \text{ Pa} = 7.54 \times 10^{-3}$ Torr。西欧各国

还采用毫巴(mbar)、巴(bar)作压强的度量单位, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ 。

各种真空单位的换算系数如表 2-1 所示。

表 2-1 压强单位的换算系数

系 数 单 位	帕 (Pa)	托 (Torr)	毫巴 (mbar)	大气压 (atm)
帕(Pa)	1	7.5×10^{-3}	0.01	9.87×10^{-6}
托(Torr)	133	1	1.33	1.32×10^{-3}
毫巴(mbar)	100	0.75	1	9.87×10^{-4}
大气压(atm)	1.01×10^5	760	1013	1

2.1.2 真空的特点和应用

真空状态与大气环境相比具有突出的特点。在真空状态下,气体分子数密度降低,分子之间的碰撞频率减少,平均自由程加大,气体分子与器壁之间的碰撞频率也减少,气体在器壁表面上的吸附率降低,气体中的活性气体(如氧、水、……)成分减少,因而真空状态是一个相对“干净”的环境。

人们有时根据压强的大小来区分真空区域:

低真空 $10^5 \sim 10^2 \text{ Pa}$

中真空 $10^2 \sim 10^{-1} \text{ Pa}$

高真空 $10^{-1} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$

超高真空 $< 10^{-5} \text{ Pa}$

不同的薄膜制备设备工作对于真空度的要求是不同的,一般来说,蒸发沉积法要求压强小于 10^{-3} Pa 的高真空,溅射沉积法要求 $10 \sim 10^{-2} \text{ Pa}$ 的中、高真空,化学气相沉积法要求 $100 \sim 10^{-3} \text{ Pa}$ 的中、高真空。

在低真空状态,气体的分子数密度仍较高,分子之间的碰撞仍较频繁,平均自由程短,仍以热运动为主。通常利用这段真空区域是为了获得压力差。

在中真空状态,每立方厘米的分子数约为 $10^{13} \sim 10^{16}$ 个,与大气状态相比有了较大的减少,气体的流动状态也逐渐从黏滞流过渡到分子流。在电场作用下,气体中的带电粒子会被加速获得能量,它们碰撞电离中性气体分子产生气体放电现象,形成等离子体。这时气体的动力学性质明显,对流现象消失,剩余气体的化学作用大大减弱。沉积薄膜时大都选择在此区域。

在高真空状态,气体分子数密度很低,因而分子之间的相互作用很弱,气

体分子碰撞的平均自由程大于容器的线度,绝大多数的气体分子会与器壁表面发生碰撞,气体的热导和内摩擦与压强无关。真空镀膜设备的本底真空度都在这个区域。

超高真空状态,分子数密度已经降低到 10^{10} 个/cm³ 以下,分子间的碰撞极少,主要是与器壁之间的碰撞。这时可以获得纯净的固体表面,减少各种束流在传输过程中的损失。分子束外延设备工作在这个真空区域。

2.2 气体的动力学描述

真空中的气体是一种稀薄气体状态,可以使用理想气体的动力学理论来描述。

2.2.1 气体分子的速度分布

气体分子处于不停的运动之中,它们相互之间及和器壁之间会发生碰撞,各个分子的速度是不同的,而且不断地发生着变化。在稳态时其速度分布服从麦克斯韦分布,即

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2RT}} \quad (2-3)$$

根据式(2-3)可以求出气体的几种速率:

$$\text{最可几速率} \quad v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (2-4)$$

$$\text{平均速率} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (2-5)$$

$$\text{均方根速率} \quad v_r = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (2-6)$$

2.2.2 平均自由程

气体分子两次碰撞之间走过的平均路程叫做平均自由程,它为

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n} \quad (2-7)$$

它与分子数密度 n , 直径 σ 有关。

根据式(2-1),式(2-7)可以改写成