

薄 膜 物 理

李 謨 介 编 著

薄 膜 物 理

李 谟 介 编著

华中师范大学出版社

内 容 摘 要

本书系统地介绍了现代薄膜科学的物理基础。全书共分十章。第一、二章是阐述薄膜技术(PVD和CVD)的有关原理，第三章是论述薄膜的生长理论，第四章是介绍薄膜的结晶学结构，第五章是阐述薄膜的力学性质，第六章至第十章是论述在现代科学技术中有着重要作用的导电薄膜、光学薄膜、半导体薄膜、磁性薄膜以及超导薄膜的工作原理。全书着重于物理原理的论述，但在指导思想上却是以应用的需要为前提。

本书可作应用物理有关专业的教学用书，也可供从事固体薄膜研究和有关技术工作的人员参考。

薄 膜 物 理

李谟介 编著

*

华中师范大学出版社出版
（武昌桂子山）

新华书店湖北发行所发行
华中师范大学印刷厂印刷

*

开本850×1168 1/32 印张 8.25 字数 212 千字
1990年9月第1版 1990年9月第1次印刷

ISBN 7-5622-0582-5/O·64

印数：1—1200 定价：4.95元

§3.6 优先核形成	73
§3.7 核的形态	73
§3.8 薄膜初期生长的类型	77
第四章 薄膜的结构	81
§4.1 薄膜的结构	81
§4.2 结晶薄膜中的点缺陷	82
§4.3 结晶薄膜的位错	86
§4.4 结晶薄膜的其它缺陷	91
§4.5 非晶与异常结构薄膜	92
第五章 薄膜的力学性质	96
§5.1 薄膜的附着	96
§5.2 内应力	105
§5.3 弹性与内耗	115
§5.4 拉伸性质	119
第六章 金属薄膜的电导	121
§6.1 不连续薄膜	121
§6.2 连续薄膜	132
第七章 光学薄膜	147
§7.1 基础理论	147
§7.2 薄膜光学	153
§7.3 连续薄膜的光学性质	160
§7.4 岛状薄膜的光学性质	169
§7.5 非均质透明薄膜	173
§7.6 透明导电膜	175
第八章 半导体薄膜	181
§8.1 半导体的特征长度与半导体薄膜的特性	181
§8.2 多晶半导体薄膜	190
§8.3 非晶半导体薄膜	196

第九章 磁性薄膜	198
§9.1 薄膜的铁磁性	198
§9.2 薄膜的磁各向异性	203
§9.3 薄膜的磁畴与磁畴壁	209
§9.4 薄膜的磁化过程	213
§9.5 薄膜的磁共振	217
第十章 超导薄膜	222
§10.1 超导	222
§10.2 超导薄膜	231
§10.3 隧道效应	234
§10.4 约瑟夫逊效应	241
附 表	245

绪 论

薄膜物理是一门新兴的学科，在现代科学技术中它占据着引人注目的地位。该学科的主要研究对象，是对材料科学、微电子学、现代光学等科技领域有着重要影响的固体薄膜。它的主要任务是研究薄膜的形成过程理论、薄膜的力学性质、薄膜的电导理论、以及光学薄膜、半导体薄膜、磁性薄膜、超导薄膜和其它技术领域里的薄膜的特殊性质。

固体薄膜，一般是指在表观上聚积厚度极薄、以至需要用微米(μm)甚至埃(Å)作为其计量单位的材料。而在严格的学术意义上，则认为只有聚积厚度小于某一特征厚度的材料才是真正薄膜，否则便是一般的薄材料，其性质仍然属于块材。

所谓特征厚度，是利用物质的某些基本性质在物质聚积厚度很薄的情况下会发生异常变化的现象而确定的。即当被选定为参考的某一物理性质或机械性质开始显示出不同于它通常所具有的特点时的厚度，便是该物质的薄膜特征厚度。显然，不同的物质它们的特征厚度是不同的，而对于同一种物质，如果选定不同的物理性质为参考，相应的特征厚度也可能存在差异。所以，引入特征厚度的概念并没有对薄膜给出一个普适的唯一性的判别标准。而且，在薄膜技术或薄膜物理的一般研究中，通常也并不把工作对象严格地拘泥于某一特征厚度所规定的范围内，实际上往往把厚度为数埃至数微米的材料都当作薄膜。虽然如此，在开始学习薄膜物理时建立特征厚度的概念，对于理解薄膜的许多基本性质，以及将来进行某些深入的研究，确是有一定意义或不可缺少的。

关于薄膜的制备方法，虽然不是本书的基本内容，但它却是进行薄膜物理研究的基础。所以我们首先概要地介绍一下各种制

膜方法的主要特征。薄膜的制备方法很多，但可将其归纳成附表1所示的若干系列。这些系列大致上分属于两大类别：一是将薄膜物质淀积到衬底表面上的淀积技术；另一是将某些元素的原子从外界渗入到衬底的内部，使其形成一个具有新特性的表面薄层的渗入技术。淀积技术的特点是：除外延以外，对薄膜和衬底材料的性质，原则上没有特别的限制；渗入技术的特点是，能够精细地控制所生成的薄膜的形域和成份。

淀积技术又可以分成将构成薄膜的物质气化后再淀积到衬底上的气相淀积，和在液体中镀膜的液相淀积。气相淀积比较容易控制薄膜的组分，也易于形成图形；液相淀积因是在接近于热平衡的条件下成膜，所以能够获得较好的膜质。

在现代薄膜科学中，气相淀积特别引人注目。物理气相淀积(Physical Vapor Deposition, 简称PVD)和化学气相淀积(Chemical Vapor Deposition, 简称CVD)，是目前薄膜物理与技术的主要基础。气相淀积的一般过程由以下要素构成：

1. 原料及衬底的预处理

2. 原料的气化

(1) 以分子、原子、离子等形态向真空发射(PVD的气化方式)

蒸发、升华、溅射、离化

(2) 以化合物形态气化(CVD的气化方式)

3. 将粒子输送到衬底上

(1) 分子、原子、离子的飞行(PVD的输运方式)

(2) 扩散(CVD的输运方式)

4. 粒子在衬底上析出

(1) 附着(真空蒸镀, CVD)

(2) 植入(溅射, 离子射线)

5. 薄膜的形成

热运动

碰撞

结合

由于薄膜物理与薄膜技术有着不可分割的联系，所以在本书中将首先讨论薄膜技术的有关物理基础和基本原理。本书引用了一些图表、数据，其中尚有个别非法定单位，为保持原作者成果的真实性，只作注释，未予一一换算、修正。

空 真 1.1.2

真空干燥。基于对流干燥的原理，当空气中的水蒸气被加热时，水分子的运动速度增加，扩散系数也增大，因此在干燥过程中，水分子的扩散系数比空气大，所以干燥速率快于空气干燥。干燥速率与干燥时间成正比，即干燥速率与干燥温度无关。干燥速率与干燥时间成正比，即干燥速率与干燥温度无关。干燥速率与干燥时间成正比，即干燥速率与干燥温度无关。

干燥速率 1.1.1

干燥速率，即单位时间内单位面积内干燥的湿物料重量，通常以每小时干燥的湿物料重量表示，即干燥速率 = 干燥时间

$$R = \frac{W_0 - W}{t} \quad (1-1)$$

式中 R 为干燥速率， $kg/m^2 \cdot h$ ； W_0 为湿物料的原始重量， kg/m^2 ； t 为干燥时间， h ； W 为干燥后物料的重量， kg/m^2 。

$$(1-1) \quad R = \frac{W_0 - W}{t} = \frac{Q}{A}$$

$$(1-2) \quad \left(\frac{Q}{A} \right)_{\text{湿}} = \left(\frac{Q}{A} \right)_{\text{干}} \left(\frac{W_0}{W} \right) = (1-1)$$

第一章 真空蒸镀和溅射的物理基础

在真空蒸镀、溅射以及其它物理气相沉积过程中，都需要一定的真空环境和适当的气化条件。为了比较具体地理解这些条件的必要性和重要性，在本章中将根据气体分子运动论进行概要的分析。

§ 1.1 真 空

相应的真空条件是进行物理气相沉积的基础。对于真空蒸镀来说，这既是为了防止蒸发源中处于高温下的材料与空气中的氧或其它反应性气体发生化学反应，也是为了减少空气分子作为不纯物质掺入到所生成的薄膜中的数量，同时还是为了避免气化粒子在飞行过程中被大量散射而影响对衬底的到达率。对于溅射来说，一定的真空度则是发生电离从而产生溅射现象的基本条件。

1.1.1 防止沾污

当物体处于每单位体积内含有 n 个分子的气体中时，根据气体分子运动论的结论，在每秒钟内碰撞到该物体每单位表面面积上的气体分子数为

$$\int_0^\infty n v_n f(v_n) dv_n$$

v_n 是气体分子速度在垂直于物体表面方向上的分量， $f(v_n)$ 是速度分量 v_n 的分布函数。根据阿伏伽德罗定律：

$$n = \frac{p}{kT} \quad (1-1)$$

和麦克斯韦速度分布律：

$$f(v_n) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{mv_n^2}{2kT} \right) \quad (1-2)$$

可求得

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} n v_n f(v_n) d v_n &= \frac{p}{kT} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{mv_n^2}{2kT} \right) v_n d v_n \\ &= \frac{p}{kT} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{kT}{m} \\ &= \frac{N_A p}{(2\pi M_m R T)^{1/2}} \\ &= 8.33 \times 10^{22} \frac{p}{(M_m T)^{1/2}} \end{aligned}$$

这里 M_m 是摩尔分子量。将空气主要成分的 M_m 值代入上式，便可计算出在标准状况下每秒钟碰撞到物体每平方毫米表面上的分子数约为 10^{21} 。这一数值远远地大于一般固体物质每平方毫米表面上所具有的原子数—— 10^{13} 。说明了若在非真空条件下进行蒸发沉积，则所生成的薄膜便会因为受到大量空气分子的沾污而严重地改变其性质，并且，还会使处在高温下的蒸发源等器材因为氧化而迅速地损坏。计算的结果表明，如果沉积过程是在 10^{-2} — 10^{-3} Pa 的真空中进行，那么，每秒钟内碰撞到物体表面上的分子数便和物体表面的原子数相当，这样，受沾污的程度就会明显地降低。所以， 10^{-2} Pa 往往被认作是物理气相沉积的基本真空条件。一般把 10^{-1} Pa 以上的低压空间称为低真空，把 10^{-1} — 10^{-6} Pa 称为高真空，把 10^{-6} Pa 以下的称为超高真空。无论在什么真空条件下，都会存在着一定的剩余气体。

1.1.2 保证气化粒子的到达率

气化粒子从蒸发源或靶中飞出以后，随时可能与剩余气体的分子发生碰撞，根据气体输运理论，设气化粒子在与剩余气体分子的两次连续碰撞之间所通过的自由路程的平均值为 λ_f ，则 N 个气化粒子通过 dx 路程时，被剩余气体分子散射的粒子数 $-dN$ 应由下式给出

$$-dN = \frac{N}{\lambda_f} dx \quad (1-3)$$

对该式进行积分并代入条件：当 $x=0$ 时， $N=N_0$ ，即可得到

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{r'}}\right) \quad (1-4)$$

该结果说明，当 $\bar{\lambda}_{r'}$ 小于 x 时， N 值就会急剧减小。如果 x 为蒸发源至衬底的距离，那么为了保证有足够的气化粒子能够到达衬底，便需要满足 $\bar{\lambda}_{r'} > x$ 的条件。

设每个气化粒子在每秒钟内与剩余气体分子相碰撞的平均次数为 $\omega_{r'}$ ，气化粒子的平均速率为 \bar{v} ，则

$$\bar{v} = \omega_{r'} n_r \quad (1-5)$$

由于 $\omega_{r'} = O \bar{v} n_r$ (1-6)

这里， O 是碰撞截面， n_r 是剩余气体的分子数密度。将 (1-6) 式代入 (1-5) 式可得到

$$\bar{v} = \frac{O \bar{v} n_r}{\lambda_{r'}} \quad (1-7)$$

又由于 $O = \pi(r+r')^2$ (1-8)

$$n_r = \frac{p_r}{kT} \quad (1-9)$$

这里， r 、 r' 分别是气化粒子和剩余气体分子的半径， p_r 是剩余气体的压强。这样，将 (1-8) 和 (1-9) 式代入 (1-7) 式即得

$$\bar{v} = \frac{kT}{\pi(r+r')^2 p_r} \quad (1-10)$$

在一般情况下，可以大致地认为 $r+r'=4\text{ \AA}$ ，那么，在常温下便近似地得出

$$\bar{v} \approx \frac{10^{-2}}{p_r} \quad (1-11)$$

由于在真空蒸镀装置中，衬底与蒸发源的距离 (x) 通常为数十厘米，那么根据 (1-11) 式即可得知，为了保证气化粒子对衬底

有足够的到达率，即满足 $\lambda_r > \alpha$ 的条件，则需要具有 $p_r < 10^{-2}$ Pa 的真空度。

在达到一定真空度的真空系统中，剩余气体主要是由系统内物体表面的解吸、蒸发源的释气和真空泵的回流现象所致。当气压低于 10^{-4} Pa 时，在设计良好而洁净的系统中，剩余气体的主要来源是被解吸的吸附分子。

剩余气体的沾污后果，即剩余气体与正在形成过程中的膜质以及蒸发源之间的反应，是一个比较复杂的问题。在许多情况下，水气是剩余气体的主要成分，水气可与金属膜质以及蒸发源发生化学反应，生成氧化物和释放出氢。

§ 1.2 蒸发

蒸发是在真空蒸镀中使材料气化的方式，因此它是真空蒸镀的一个基本要素。蒸发过程对真空蒸镀的效果有着直接而重要的影响，所以，关于蒸发规律的讨论对真空蒸镀具有十分明确的实际意义。

1.2.1 蒸发速率

从凝聚的蒸发材料表面蒸发出来的粒子（分子、原子或原子团），在空间依靠热运动而形成粒子流。根据气体分子运动论的结论，在单位时间内，蒸发粒子流碰撞到其束流方向单位面积上的粒子数，即粒子流强度 J_v 可由下式给出

$$J_v = \frac{1}{4} n \bar{v} \frac{p_e}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (1-12)$$

这里 n 是蒸发粒子的数密度， p_e 是平衡蒸气压。但由于碰撞到蒸镀面上的粒子只有一部分被凝聚，其余的经蒸镀面反射后又回到了气相空间，所以，在单位时间内每单位蒸镀面上凝聚的蒸发粒子数，即凝聚流强度 J_c 应为

$$J_c = \frac{\alpha_c p_e}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (1-13)$$

这里 α_e 是凝聚系数。当系统处于平衡状态时，蒸发粒子流的强度 J_v 等于 J_c ，这样，利用(1-13)式便可求出蒸发速率。

利用(1-13)式并通过 $J_v = J_c$ 所给出的是物质表面蒸发速率的一般规律。在考虑实际问题时，还必须注意到蒸发源的形状对蒸发效果的影响。蒸发源的具体形状和结构虽然多种多样，但是大致上可归纳成如图 1-1 所示的克努森壶型、自由蒸发型和坩埚型三类。

1. 克努森 (Knudsen) 壶型

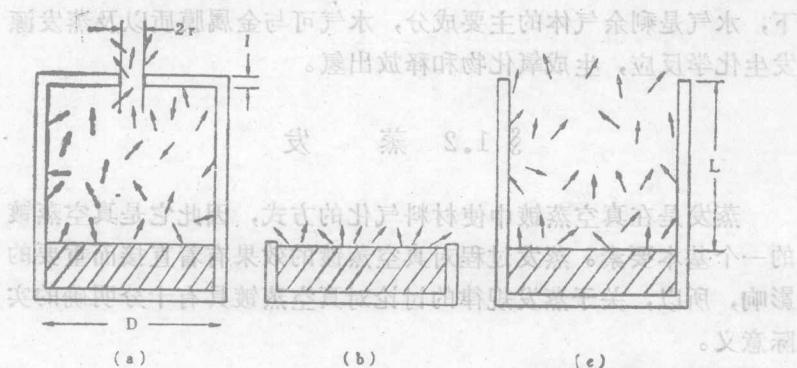


图 1-1 蒸发源的类型

a 克努森壶型 b 自由蒸发型 c 坩埚型

设蒸发源蒸气喷出口的面积为 A_0 ，半径为 r ，壁厚或喷嘴长度为 l ，蒸发源内的蒸发面积为 A ，蒸发粒子的平均自由程为 λ 。如果 $2r \leq \lambda$ ，则通过喷口的是可以忽略其相互碰撞作用的粒子流。另外，如果 $A_0 \ll A$ （因而可近似地认为蒸发源内的压强为平衡蒸气压），而且在 $l \ll r$ 的情况下，则根据 λ 与 $2r$ 之比 ($\lambda/2r$) 可将喷向真空的蒸气流分成以下三种状态。 $\lambda/2r$ 叫做克努森数，用 K_n 表示。

$$K_n > 1.00$$

粒子流 分子流

$$K_n < 0.01$$

粘滞流

$$0.01 < K_n < 1.00$$

中间流

设蒸发粒子的直径为 δ , 则 λ 可近似地由下式给出

$$(1-13) \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2\pi n \delta^2}}$$

$$(1-14) \quad \frac{kT}{\sqrt{2\pi p \delta^2}}$$

如果蒸发过程发生在充气环境中, 则必须知道蒸发粒子(以角标 A 表示)在气氛(以角标 B 表示)中的平均自由程 $\bar{\lambda}_A$ 。为此,

$$(1-15) \quad \bar{\lambda}_A = \frac{\delta_A + \delta_B}{2}$$

设则混合气体中的 $\bar{\lambda}_A$ 应由下式给出

$$(1-16) \quad \frac{1}{\bar{\lambda}_A} = \sqrt{2\pi n_A \delta_A^2} + \pi n_B \delta_{AB}^2 \left(1 + \frac{v_B^2}{v_A^2}\right)^{1/2}$$

当 $n_A \ll n_B$ 时, (1-16)式可简化为

$$(1-17) \quad \frac{1}{\bar{\lambda}_A} = \pi n_B \delta_{AB}^2 \left(1 + \frac{v_B^2}{v_A^2}\right)^{1/2}$$
$$= \pi n_B \delta_{AB}^2 \left(1 + \frac{T_B}{T_A} \cdot \frac{M_A}{M_B}\right)^{1/2}$$

这里, M_A 、 M_B 分别是蒸发粒子和气氛分子的分子量。由于在一般情况下, 蒸发源的温度 T_A 远高于环境温度 T_B , 所以(1-17)式的后项可以忽略。另外, 如果近似地取 $\delta_{AB} \approx \delta_B$, 那么, 便可认为 $\bar{\lambda}_A$ 大致等于气氛气体的分子平均自由程。

2. 自由蒸发型

对于这种类型来说, 值得注意的是在固相蒸发(昇华)的情况下, 当计算蒸发面积时必须考虑到表面粗糙度对实际蒸发面积的影响, 因而应该采用有效蒸发面积。特别是使用粉末蒸发材料时, 粉末的颗粒大小和粉末层的厚度都会对蒸发速率产生影响。

3. 坩埚型

在坩埚内蒸气压较低因而可以把蒸气流看成粒子流的情况下, 由于器壁对碰撞到它上面的蒸发粒子的散射作用, 会使一部分粒子再回到并凝聚在蒸发面上, 所以, 器壁对蒸发粒子流起着阻碍作用, 从而使蒸发速率减小。现引入一表示在单位时间内从

坩埚口流出的粒子数对蒸发材料表面蒸发速率之比的量 f , 即

$$f = \frac{A_0 J_0}{\alpha_c A p_e (2\pi m k T)^{-1/2}} \quad (1-18)$$

这里, A_0 是坩埚上端蒸气出口的面积, J_0 是经 A_0 面每单位面积蒸发粒子流出的速率, A 是蒸发材料的蒸发面积。当 $\alpha_c A = A_0$ 时, f 便等于克劳省 (Clausing) 系数 C_l 。设坩埚的截面半径为 r , 坩埚口至蒸发面的距离为 L , 则 C_l 与 L/r 的关系如图 1-2 所示。当 $L=0$ 时, $C_l=1$, 当 $(L/r) \rightarrow \infty$ 时, $C_l \rightarrow 8r/3L$ 。这里值得注意的是 $\alpha_c \ll 1$ 和 $A \ll A_0$ 的情况, 当满足 $\alpha_c \ll 1$ 时, 返回蒸发面的粒子多数不能凝聚而会被再反射出去; 当满足 $A \ll A_0$ 时, 即使 $\alpha_c=1$, 大部分粒子也会由于碰撞到坩埚底面上而被反射。所以, 在这两种情况下, 气化粒子基本上都会从坩埚口流出, 这样就会使得 $f=1$ 。

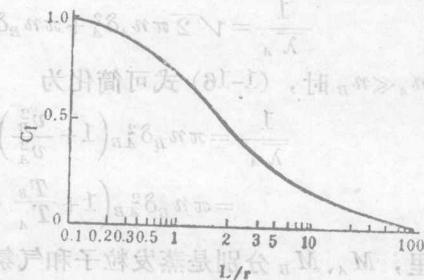


图 1-2 半径为 r 的圆导管的克劳省系数

如果坩埚中的蒸发材料为熔融的金属, 则由于 $\alpha_c A = A_0$, 因此即使 $L/r=2$, 从图 1-2 也可以看出, 其蒸发速率约为自由蒸发条件下的 $1/2$ 。但是从坩埚口所发射出来的粒子流具有方向性。

如果缩小坩埚的出口, 即可将其看作是克努森壶。不过, 对于这种具有大喷口的克努森壶来说, 壶内的压强不能以平衡蒸气压 p_e 表示, 而应采用有效压强 p_k , 其表达式为

$$p_k = p_e \left(1 + \frac{C_{ls}}{\alpha_c A} \right) \quad (1-19)$$

这里 C_{ls} 是面积为 A 的喷出口的克劳省系数。

1.2.2 分子束的形成

用开孔模板限制从克努森壶喷出的分子流, 就能够获得分子

射束。不过，要使分子束具有良好的汇聚性，则必须使喷出口的直径 d 充分地小。这一要求虽然与分子流形成的条件—— $\lambda \geq d$ 并不矛盾，但由于 λ 反比于压强，因此当给定了 d 值以后，壶内的压强值就必须保证满足 $\lambda \leq d$ 的条件。这样，用克努森壶获得分子流，其流束的强度就存在着由分子运动论所要求的界限。

为了获得高强度分子束流，可以采用喷束法。这种方法是使蒸气从克努森壶或尖细的喷嘴向真空中喷出。当壶内压强较高而使得 $\lambda < d$ 时，蒸气便以粘滞流的形态通过喷嘴，并在真空中进行绝热膨胀而形成超声速束流。设蒸气的密度为 ρ ，定压比热 C_p 与定容比热 C_v 之比 (C_p/C_v) 为 γ ，分子的平均速度为 v ，理想气体中的音速 u 即可由下式给出。

$$u = \left(\frac{\rho}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\pi \gamma}{8} \right)^{\frac{1}{2}} v \quad (1-20)$$

因单原子气的 $\gamma_1 = 1.67$ ，双原子分子气的 $\gamma_2 = 1.40$ ，所以相应的音速为 $u_1 = 0.81v$ ， $u_2 = 0.71v$ 。如果形成高马赫数的流体，则可以获得强度比由克努森壶所产生的分子流的强度高得多的分子束。这里所说的强度比较，是在 $\rho \times A_0$ (A_0 为喷出口的面积) 相等的情况下，喷出速度 $v = A_0 n \bar{v} / 4$ 之比。能获得高强度的原因是蒸气流的流速高，并且在超音速的条件下流线具有聚束效应的缘故。有人用这种方法以 NH_3 进行过实验，当壶内的压强为 $4 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时，得到的分子束强度为 $2 \times 10^{16} \text{ 分子/m}^2 \cdot \text{s}$ 。后来又有人以 N_2 进行实验，在壶内的压强为 $10^2 \sim 10^4 \text{ Pa}$ 的范围内，所达到的强度为 $10^{21} \text{ 分子/m}^2 \cdot \text{s}$ 。

以上是在高压强条件下进行实验所获得的结果。如果考虑真空蒸镀，则要使壶内的蒸气压超过 10^3 Pa 就很困难了。有人测得出壶内压强为 133 Pa ，温度为 295 K 的 CO_2 ，向真空喷出的速度 $v = 450 \text{ m/s}$ ，喷出后的温度 $T = 150 \text{ K}$ 。由于在 295 K 时， $\bar{v} = 370 \text{ m/s}$ ， $u = 270 \text{ m/s}$ ，因而可以求得其 v 的马赫数 M 为 1.67 。另外，根据壶内 CO_2 分子的平均自由程 $\lambda = 0.03 \text{ mm}$ ，而喷嘴的