



南京大学材料科学与工程系列丛书

现代材料科学与工程实验

袁长胜 韩 民◎主编



科学出版社

南京大学材料科学与工程系列丛书

现代材料科学与工程实验

袁长胜 韩 民 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书的实验内容立足于功能材料的物理与化学基础,结合现代功能材料领域近十年来的最新研究成果,引进与材料科学最新进展相关的先进制备与表征测试技术。根据材料学科的专业特点以及本科实验课程的教学要求,本实验教程包括现代材料科学基础实验、现代材料制备与加工实验、现代材料表征与测试实验、现代材料综合实验四部分内容。既考虑了本学科的基础与专业特点,注重体现材料研究的基本原理、常用实验方法与学科发展背景,又对材料的声、光、电、光电等性能均有所涉及;同时兼顾实验内容的先进性与代表性,涵盖了现代功能材料领域的诸多方面,使得不少实验可以作为专业应用型或学科前沿性实验研究专题,如先进材料性能的实验研究、微纳结构制备加工与表征等新技术的引入、先进材料在相应功能器件中的应用研究等。

本实验教程对培养学生的动手、思考和应用能力以及专业素质,激发学生的专业兴趣和科研热情,都具有积极有益的价值。本书可作为高等学校理工类材料科学与工程学科的本科生专业实验教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

现代材料科学与工程实验 / 袁长胜, 韩民主编. —北京: 科学出版社, 2013. 1
(南京大学材料科学与工程系列丛书)

ISBN 978-7-03-036321-3

I. ①现… II. ①袁…②韩… III. ①材料科学-实验-高等学校-教材 IV. ①TB3-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 309968 号

责任编辑: 张 析 丛洪杰 / 责任编辑: 张小霞

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

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>

竣工印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 1 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2013 年 1 月第一次印刷 印张: 15 1/4

字数: 295 000

定价: 38.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

材料科学与工程是当今迅猛发展且应用广泛的学科之一。先进功能材料(如信息材料、纳米材料、生物医学材料、新能源材料等)的探索与应用,已成为当代材料科学发展的前沿,受到广泛关注。随着对各种新材料及其性能的深入研究,与此相关的新技术与新工艺层出不穷,在相关工程与技术领域中的应用也日新月异。南京大学材料科学与工程学科多年来坚持“以理为基础,以工为方向,理工融合”的学科发展模式,基于国家战略经济发展与高新技术开发对高端人才的迫切需求,积极探索材料科学与工程学科创新型、复合型人才培养与实践,通过培养方案、课程体系建设与改革,逐渐形成了“理工融合”的人才培养模式,这些可以从即将出版的“材料科学与工程系列丛书”中反映出来。

材料科学是一门应用科学,实验教学在材料的研究与开发中起着举足轻重的作用。国内外材料科学专业的人才培养中,无不将材料制备与表征实验技能的训练置于重要地位。现代功能材料的制备与表征实验,与传统的理化基础实验相比,具有更高的综合性,其复杂性和专业性也大大增加。另外,材料制备与表征的新技术、新方法与新设备发展迅速,在材料实验教学中需要及时更新教学内容,引进与材料科学最新进展相适应的先进制备与测试技术的实验教学,才能避免实验教学与材料研究和应用之间的脱节。以“先进性、实用性和基础性”为标准,以培养学生扎实的材料科学研究与应用基础、接近材料科学发展的前沿、强化动手能力与创新意识为目的,建立材料制备、材料表征、材料性能测试等方面有代表性并兼顾先进性的实验系列,是材料科学实验教学建设的方向。

本实验教程的内容设计立足于功能材料的物理与化学基础,提炼并糅合了先进材料领域近十年来的最新研究成果,是南京大学材料科学与工程系教师集体智慧的结晶。根据材料学科的专业特点以及本科实验课程的教学要求,本实验教程包括现代材料科学基础实验、现代材料制备与加工实验、现代材料表征与测试实验、现代材料综合实验四部分内容。本实验课程的编排,一方面考虑了本学科的基础与专业特点,注重体现材料研究的基本原理、常用实验方法与学科发展背景,并对材料的声、光、电、光电等性能均有所涉及;另一方面,又兼顾了实验内容的先进性与代表性,几乎涵盖了现代功能材料领域的诸多方面,使得不少实验可以作为专业应用型或学科前沿性实验研究专题,如先进材料性能的实验研究、微纳结构制备加工与表征等新技术的引入、先进材料在相应功能器件中的应用研究等。

本实验教程作为南京大学材料科学与工程系本科生基础与专业实验教材,经

过十多年来的使用和教学实践,对培养学生的动手、思考和应用能力以及专业素质,激发学生的专业兴趣和科研热情,产生了积极有益的影响。本书可作为高等学校理工类材料科学与工程学科的本科生专业实验课程教材或参考书。

本实验教程由袁长胜、韩民主编,主要承担实验内容与体系的确立、实验项目的筛选与目标建设、实验方法与讲义编写的统筹规划、实验教学的具体执行等。但本书的形成与最终出版是南京大学材料科学与工程系教师集体智慧与辛勤劳动的结晶,凝聚了大家十多年来的心血和汗水。参与本书编写与实验教学工作的人员如下:袁长胜(前言,实验十一、二十三),韩民(实验二、三、四、六、七、十三、十四、二十五),李爱东(实验九、十),丁怀平(实验二、三、四、六、七),孟祥康(实验十二、十七、三十七),李辉(实验五、二十六),王前进(实验二十四、二十七),葛海雄(实验二十一、二十二),姚淑华(实验一),周健(实验八),操振华(实验十二),顾正彬(实验十五),张善涛(实验十六),唐少春(实验十七),高峰(实验十八),张弢(实验十九),胡勇(实验二十),唐月锋(实验二十八),李涛(实验三十),卢明辉(实验三十一),吴迪(实验二十九),夏奕东(实验三十二),刘建国(实验三十三),祝名伟(实验三十四),陈向飞(实验三十五),陆延青(实验三十六)等。本书在编写出版过程中承蒙材料系全体人员的积极参与和大力支持,并得到科学出版社张析老师的热情帮助,在此谨致以衷心的感谢。

本实验教程体现了现代材料学科领域实验课程的崭新体系,且涉及的内容丰富,仍需要在今后的教学实践中不断加以修正与完善。鉴于本书编者水平有限,存在问题与不足之处在所难免,欢迎广大读者指正。

编 者

2012年8月于南京大学

目 录

前言

第一章 现代材料科学基础实验	1
实验一 光学浮区法晶体生长	1
参考文献	6
实验二 真空热蒸发制备金属薄膜	7
参考文献	13
实验三 等离子体增强化学气相沉积制备薄膜	14
参考文献	21
实验四 材料的显微硬度测量	22
实验五 固体材料红外透射光谱测量	28
参考文献	32
实验六 原子力显微镜	33
参考文献	38
实验七 纳米结构的光学性质表征	39
参考文献	48
实验八 材料设计——第一性原理计算	49
参考文献	55
第二章 现代材料制备与加工实验	56
实验九 溶胶-凝胶法制备 BaTiO_3 铁电薄膜	56
参考文献	60
实验十 金属有机物分解法制备 LaNiO_3 导电氧化物薄膜	61
参考文献	64
实验十一 离子辅助电子束真空蒸发制备介电超晶格	65
参考文献	71
实验十二 金属薄膜的磁控溅射制备及其电阻性能表征	72
参考文献	77
实验十三 金属纳米颗粒的化学法制备	78
参考文献	84
实验十四 团簇束流沉积制备纳米粒子薄膜	85
参考文献	93

实验十五 反应磁控溅射及离子束溅射方法生长氧化物薄膜	94
参考文献	98
实验十六 脉冲激光沉积法(PLD)制备氧化物薄膜	99
参考文献	103
实验十七 金属颗粒膜的电化学制备及其性能表征	104
参考文献	109
实验十八 水热法合成 TiO_2 纳米材料	110
参考文献	112
实验十九 溶液中聚丙烯酰胺的自由基聚合制备及其表征	113
参考文献	119
实验二十 醇盐水解法制备纳米二氧化硅微粒及表征	120
参考文献	124
实验二十一 光刻正胶材料聚对叔丁氧基羰基氧苯乙烯的制备与应用	125
参考文献	129
实验二十二 光刻技术与微加工工艺	130
参考文献	135
实验二十三 等离子与反应离子刻蚀	136
参考文献	141
实验二十四 聚焦离子束微加工技术	142
参考文献	146
第三章 现代材料表征与测试实验	147
实验二十五 半导体发光器件的电致发光测量	147
参考文献	154
实验二十六 粉末 X 射线衍射测定及物相定性分析	155
参考文献	162
实验二十七 材料的扫描电子显微分析	163
参考文献	168
实验二十八 激光粒度法测定粉料粒径分布	169
参考文献	174
实验二十九 Sawyer-Tower 电路测量铁电薄膜的电滞回线	175
参考文献	180
实验三十 亚波长金属光栅透射光谱的测量	181
参考文献	187

实验三十一 一维亚波长周期性结构的声学透射谱和空间声场分布的 测量.....	188
参考文献.....	194
实验三十二 阻变存储器电阻开关特性的测量与分析.....	195
参考文献.....	203
第四章 现代材料综合实验	205
实验三十三 质子交换膜燃料电池铂基电催化剂的电化学性能测试.....	205
参考文献.....	212
实验三十四 染料敏化太阳能电池(DSSC)的制备与性能表征	213
参考文献.....	216
实验三十五 光纤激光器及测量.....	217
参考文献.....	223
实验三十六 液晶材料的光电性质.....	224
参考文献.....	230
实验三十七 金属表面高性能涂层的制备及其性能表征.....	231
参考文献.....	233

第一章 现代材料科学基础实验

实验一 光学浮区法晶体生长

一、实验内容与目的

1. 掌握光学浮区法晶体生长技术的基本原理。
2. 了解浮区法晶体生长的优缺点。
3. 掌握光学浮区法晶体生长过程及影响晶体质量的因素。

二、实验原理概述

1952年6月, Pfann^[1]发表名为 *Principles of Zone-Melting* 的论文, 描述了区域熔化和区域精炼方法, 使用这种方法进行材料的物理提纯^[2]。区域熔化的方法为后来的浮区法的诞生奠定了基础。第二年, Keck 和 Golay 发表论文提出区熔技术用于晶体生长, 即浮区法生长晶体^[3]。之后, 又有许多科学家独立地提出了浮区法生长晶体技术。

采用卤素灯或氙灯利用椭圆面聚焦光进行加热的浮区技术, 常称为光学浮区法(optical floating zone)。光学浮区晶体生长炉可以生长的材料范围很广, 如金属、氧化物(包括非线性光学材料、高温超导、磁性材料等)和半导体。光学浮区法是一种垂直的区熔法。在生长装置中, 使多晶料棒和籽晶两端保持垂直, 在要生长的晶体和多晶棒之间有一段靠光学聚焦加热的熔区, 该熔区由液相的表面张力所支持, 熔区移动, 通过籽晶与料棒的移动造成固液界面熔区自上而下或自下而上发生移动生长晶体, 以完成结晶过程。浮区法的主要优点是不需要坩埚, 是一种无坩埚技术, 避免了熔体和坩埚材料之间的反应, 使污染可以降到最低限度; 也由于加热不受坩埚熔点限制, 可以生长熔点极高的晶体; 同时, 在生长过程中可以直接观察。在浮区法晶体生长过程中, 熔区的稳定是非常重要的, 这种稳定靠熔体的表面张力和重力间平衡来维持。表面张力指向熔体, 防止熔区液相的塌陷, 并维持熔化区的形状, 使熔区保持稳定, 而重力引起熔区的塌陷。熔区是否稳定与生长材料性质密切相关, 因此, 要求材料要有较大的表面张力和较小的熔态密度。综上所述, 光学浮区法适合于表面张力大、熔态密度小、熔点高(特别是难熔的金属和化合物)、熔体蒸气压较小和熔体的黏度适中的材料的晶体生长, 生长出的晶体沿轴的

组分不均匀性较小。图 1.1 为本实验室使用的光学浮区晶体生长炉。

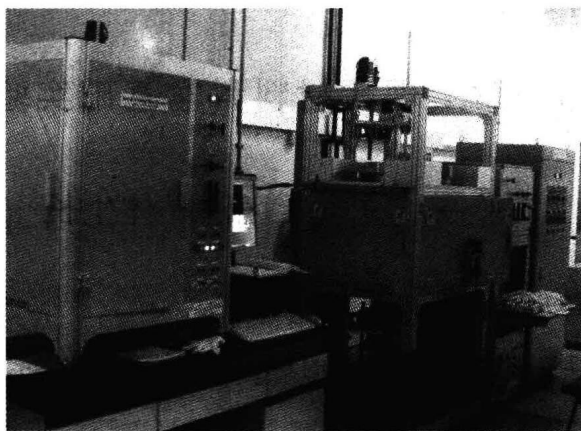


图 1.1 本实验室使用的光学浮区晶体生长炉

晶体生长的温场是否合适直接影响生长的晶体质量。浮区生长晶体的加热有很多方式,如激光加热、感应加热、光辐射聚焦加热等。本实验采用的生长设备是光辐射聚焦加热(图 1.2 为光学浮区生长炉外形图)。光辐射聚焦加热是通过曲面反射使能量聚焦在原料棒上,进行加热熔化,可以实现较高的生长高温(可以高达 2800°C)。由于浮区法晶体生长对熔体的搅拌是通过进料杆和籽晶杆的相对旋转来实现的,因此容易出现熔体混合不均。该方法对加热和机械传动装置的要求比较高。

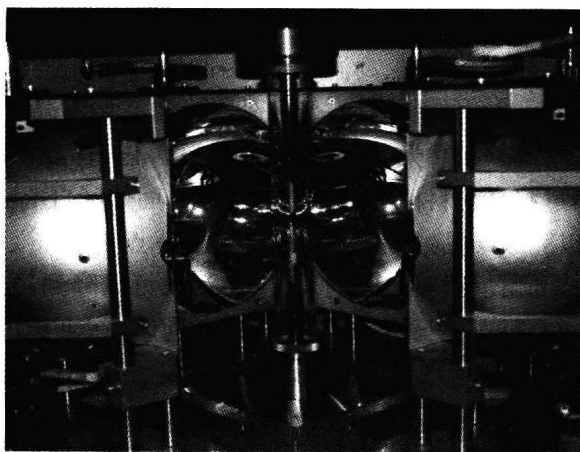


图 1.2 光学浮区生长炉外形图

另外,这种生长方法的装置可以实现熔区移动的方式,因此可以生长具有不均匀组分固熔体材料。还可以采用与助熔剂相结合的方法生长非同成分熔化或者具

有包晶体系的晶体,即在原料棒的末端可以加入适当的助熔剂来实现非一致熔融或包晶化合物的生长^[4,5]。

从上面的实验原理来看,浮区法是使晶体在受迫条件下进行生长,生长炉内梯度较大,所以生长的晶体的直径尺寸较小(一般为 5~10mm),晶体的内应力较大,一般需要退火处理消除内应力。

三、实验方法与步骤(以 TiO_2 为例)

(一) 原料的制备

浮区生长晶体的初始原料为粉末样品。根据要生长的晶体选择合适的高纯原料配比,通过固相烧结制备多晶原料。在浮区法生长晶体的情况下,熔融区的体积必定小于其他熔体生长方法,如 Czochralski 法。因此,组分很小的变化对于生长的晶体的组分会有较大的影响,必须严格控制起始材料的组分。 TiO_2 生长直接用高纯 TiO_2 多晶粉末为多晶原料。

(二) 料棒的烧结制备

1. 料棒的制备(图 1.3)

将预烧结好的多晶原料装入适当直径和长度的橡皮管内,用玻璃棒捣压,使橡皮管内的粉末分布均匀,同时将料棒置于平滑的有机玻璃板之间滚压,使料棒内的应力得到释放,粉体均匀分布。然后用机械真空泵抽出多晶原料的橡皮管中的空气。放入等静水压机容器内,进行加压。采用手动水压机对原料棒压制到大约 $700\text{kg}/\text{cm}^2$ 。用这种技术把料棒压实是为了防止毛细管的作用而渗流出现空段。压制完毕后,压好的料棒和橡皮管分离,再在棒上钻一个大约 1mm 直径的孔。压制的料棒在这一阶段很容易破碎,操作一定要仔细小心,合格的料棒光滑平直。

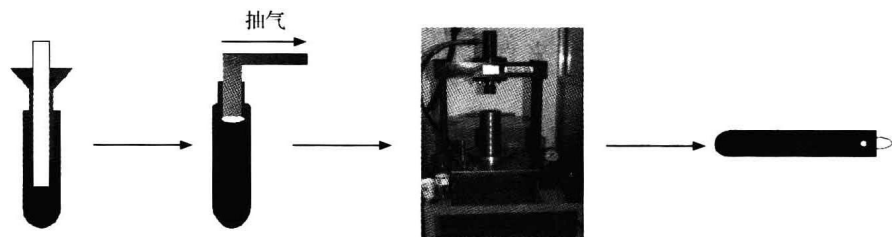


图 1.3 料棒制备示意图

2. 料棒烧结(图 1.4)

使用马弗炉预烧结料棒。利用铂丝圈将压制的 TiO_2 料棒垂直悬挂在旋转提升器陶瓷刚玉棒的末端钩子上面,并将其装入马弗炉。设定重复升降的时间和次

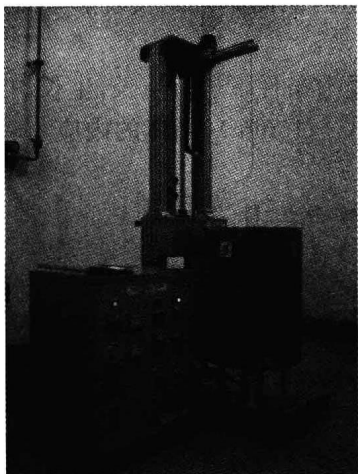


图 1.4 料棒烧结炉外形图

数,并开始烧结。根据设定的间隔时间升降次数结束后,烧结的料棒将自动移动到顶部位置。为了使烧结棒平直、密度均匀,料棒必须连续旋转,并上下移动以保证得到均匀的加热过程。从炉子底部可以通入所需气氛气体。在烧结时,烧制棒必须连续旋转并且上下移动以防止棒弯曲或局部烧结,需要做到烧结棒直并均匀,这对于保持稳定的浮区是必需的。

(三) 晶体生长

使用浮区炉生长是最关键的一步,需要熟练的技术和丰富的经验。主要程序有以下几个步骤。

1. 装炉

1) 籽晶

选用高质量的具有一定方向的 TiO_2 晶体作为籽晶,然而在许多情况下,并没有适当单晶可以作籽晶。可以借用烧结棒用作籽晶,有时还可以直接用铂丝作引导,生长单晶。当借用多晶烧结棒或铂丝作籽晶时,可以采用逐步淘汰法最后得到单晶。籽晶或料棒要用镍丝或铂丝固定在陶瓷的籽晶杆上。

2) 进料棒

进料棒由铂丝圈悬挂在浮区炉上部的钩子上。籽晶和进料棒装好后,校准籽晶和进料棒的准直,以保证生长过程中熔区的稳定。

2. 晶体生长过程(图 1.5)

在生长过程中,光学浮区法生长晶体的一个很重要的优点是在生长过程中可以很容易用 CCD 实时观察系统来直接监控晶体生长。晶体生长具体操作过程如下。

(1) 打开氧气瓶,设定氧气流量。

(2) 设定籽晶和进料棒上下杆的转速。并使上面的进料棒和下面的籽晶以相反方向旋转,转速为 $30\sim 60\text{r/min}$ 。

(3) 打开加热灯,待加热灯稳定后根据生长晶体的熔点设置升温曲线并运行。在加热的起始阶段,进料棒和籽晶处于分离状态,其距离约为几个毫米。

(4) 等待籽晶和料棒微熔后停止程序升温,缓慢手动升温至籽晶和料棒刚刚熔化,液滴圆润。慢慢使籽晶和料棒接触,仔细观察熔区,熔区的长度要调整到一个适当的水平进行晶体生长。熔区在表面张力和重力的作用下能够保持并稳定存

在,这是本方法生长晶体的关键阶段,必须认真观察和操作。

(5) 设定生长速度,即设置籽晶和进料棒的下降速度,生长过程中要仔细观察熔区的情况并根据生长情况及时调整温度。

(6) 达到生长的长度后,准备结束生长过程。首先缓慢降温,然后使晶体的生长速度大于进料棒的下降速度,使之慢慢脱离。不能直接把进料棒和晶体直接分开。

(7) 分离后,进料棒停止旋转及下降,生长的晶体要继续旋转和下降,晶体杆下降至晶体离开控温区域。

(8) 设定降温程序进行降温。

(9) 降温结束,关闭氧气阀门,关闭加热灯,半小时后即可打开炉门,小心取出晶体。

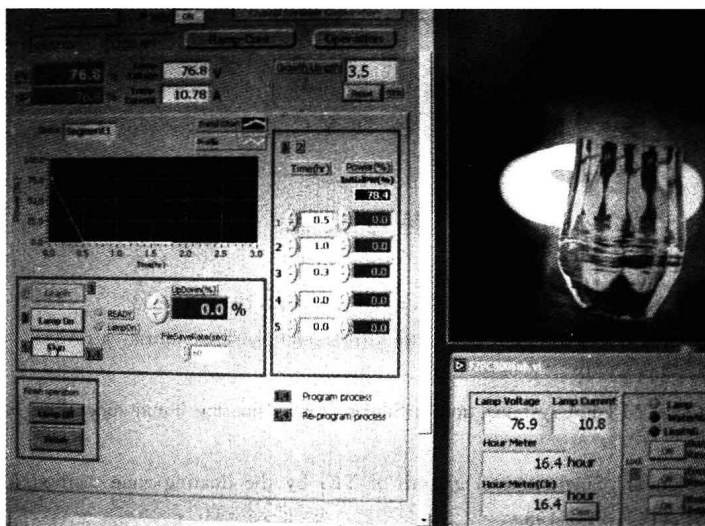


图 1.5 晶体生长过程

(四) 晶体的后处理工艺

由于光学浮区法生长的晶体的速度较快,温场的温度梯度较大,导致生长的晶体的热应力较大,一般要对晶体进行退火处理,以消除晶体的应力。

四、思考与讨论

1. 光学浮区法生长晶体的优缺点?
2. 光学浮区法可以生长非一致熔融的晶体吗? 从光学浮区法的实验原理解释。

3. 图 1.6 为 Fe_2O_3 - Y_2O_3 的二元相图, 要生长 YIG ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) 晶体可以采用浮区法生长吗? 请设计一个完整的实验方案, 包括原料的配比以及生长的过程。

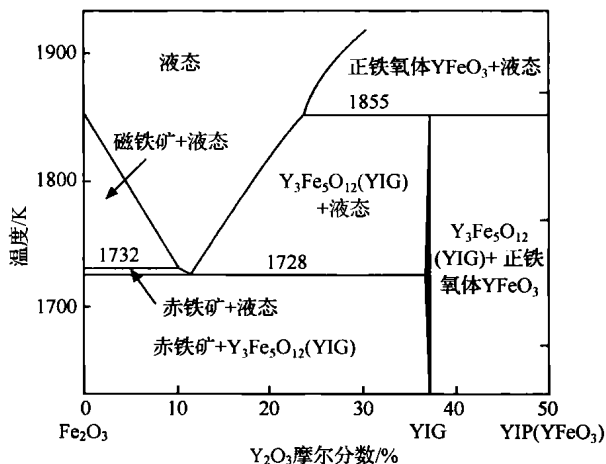


图 1.6 Fe_2O_3 - Y_2O_3 相图^[6]

参 考 文 献

- [1] Pfann W G. Principles of zone melting. Trans AIME, 1952, 194: 747-753
- [2] Kimura S, Kitamura K. Floating zone crystal growth and phase equilibria; a review. J Am Ceram Soc, 1992, 75(67): 1140-1146
- [3] Keck P H, Golay M J E. Crystallization of Silicon from a floating liquid zone. Phys Rev, 1953, 89(6): 1297-1297
- [4] Kimura S, Shindo I. Single crystal growth of YIG by the floating zone method. Journal of Crystal Growth, 1977, 41(2): 192-198
- [5] 闵乃本. 晶体生长的物理基础. 上海: 上海科学技术出版社, 1982
- [6] Van Hook H J. Phase relations in the ternary system Fe_2O_3 - FeO - YFeO_3 . J Am Ceram Soc, 1962, 45(4): 162-165

(姚淑华)

实验二 真空热蒸发制备金属薄膜

一、实验内容与目的

1. 通过实验掌握真空热蒸发制备薄膜的基本原理,了解真空热蒸发制备薄膜的过程。
2. 学会利用真空热蒸发技术制备薄膜。
3. 通过本实验对真空系统、镀膜系统以及薄膜生长等物理现象有更深层次的了解。

二、实验原理

薄膜是功能材料的重要组成部分。薄膜制备技术在材料科学研究中具有重要地位。薄膜工艺及其产品在机械、电子、光学、航天、建材、轻工等工业部门已得到广泛的应用,特别是在电子工业中占有极其重要的地位。例如,各种集成电路器件、发光器件、太阳能电池、磁记录介质、传感器、滤光器,乃至电阻器、电容器等都涉及薄膜的制备工艺。目前,薄膜工艺已成为一门独立的应用技术,也是改善材料表面性能和提高工艺水平的重要手段。

真空热蒸发是一种基本、常用而有效的制备薄膜的工艺,其特点是设备简单,操作容易,由于沉积是在较高的真空度下进行,导致薄膜纯度高、质量好、厚度可控。同时,成膜速度快、效率高,并可引入掩模获得清晰图形,薄膜生长的机理也比较单纯。本实验通过实际操作真空热蒸发镀膜,对这种典型的薄膜工艺的原理^[1-3]和基本操作过程进行初步了解。

真空蒸发镀膜是把待镀膜的衬底或工件置于高真空室内,试料置于电阻加热丝或加热舟上,通过加热使之气化(或升华)而沉积到衬底上,从而形成一层薄膜的工艺过程。

真空蒸发制备薄膜包含以下三个基本过程:①加热蒸发。对蒸发源材料加热,使其升温,达到几帕的平衡蒸气压,蒸发源材料由凝聚相转变成气相。每种物质在不同温度有不同的饱和蒸气压。通过控制加热温度来获得预定的蒸气压。②气化原子或分子在蒸发源与基片之间的输运。在这一过程中,原子或分子与真空室内的残余气体分子碰撞。发生碰撞的次数,取决于蒸发原子的平均自由程以及源与基片的距离。为了减少蒸发物原子或分子与空气分子的碰撞,以避免膜层受到污染甚至形成氧化物,保证形成均匀连续薄膜,需要保持高的真空度。③被蒸发的原子或分子在衬底表面的沉积。由于衬底温度远低于蒸发源温度,原子或分子到达衬底后凝结、成核、生长、成膜。

因为真空蒸发镀膜的质量与真空室的真空度、膜料蒸发温度和衬底的温度都有很大的关系,因而在实验过程需要严格控制各个环节。对影响蒸发镀膜质量的主要因素和成膜原理简述如下。

1. 真空度

为了同时保证膜层的质量及生产效率和成本,通常要选择合适的真空度。在镀膜过程中,抽真空后处在同一温度下的残余气体分子相对于蒸发出的膜料原子(分子)可以视为静止,因此膜料原子(分子)在残余分子中运动的平均自由程可写为

$$\lambda = \frac{1}{n\pi(r+r')^2}, \quad p = nkT \quad (1.1)$$

式中, n 为残余气体分子的密度; r' 为残余气体分子半径; r 为蒸发膜料分子的半径; p 为残余气体的压强; k 为玻尔兹曼常量; T 为气体温度(K)。若蒸发源到衬底的距离为 L , 为使得膜料分子中的大部分不与残余气体分子碰撞而直接到达衬底表面,则一般可以取平均自由程 $\lambda \geq 10L$, 这样就要求真空度达到:

$$p \leq \frac{kT}{10L\pi(r+r')^2} \quad (\text{Pa}) \quad (1.2)$$

2. 蒸发温度

蒸发镀膜时,膜料的加热温度直接影响成膜的速度和膜层的质量。在一定温度下,真空室内膜料的蒸气与固体膜料平衡过程中所表现出的压力称为膜料物质的饱和蒸气压。物质的饱和蒸气压随温度的上升而增大,在一定的温度下,各种物质的蒸气压各不相同,但每种物质都具有恒定蒸气压。为了达到迅速蒸镀的目的,通常要把膜料加热到使其饱和蒸气压达到 $10^{-2} \text{Torr}(1.33 \text{Pa})$ 以上,此时的温度称为蒸发温度。通常材料的蒸气压 p 与温度 T 之间有如下的近似关系:

$$\lg p = A - \frac{B}{T} \quad (1.3)$$

式中, A 、 B 为和材料有关的常数,可直接由实验测得或者查阅文献得到。

图 1.7 列出了常见元素的平衡蒸气压随温度的变化曲线。

对大多数金属,当温度达到熔点时,其平衡蒸气压低于 10^{-1}Pa ,因此需将物质加热到熔点以上足够高的温度,才能获得有效的薄膜沉积。而对于 Cr、Ti、Mo、Fe、Si 等材料,在低于熔点时,固体的平衡蒸气压已相对较高,因此可以直接利用由固态物质的升华,实现薄膜沉积。

3. 蒸发和凝结速率

略去复杂的数学推导过程,这里直接给出蒸发速率和蒸气压以及温度之间的关系:

$$N_m = m\alpha N_v = 4.375 \times 10^{-3} \alpha \cdot p \sqrt{\frac{u}{T}} \quad (1.4)$$

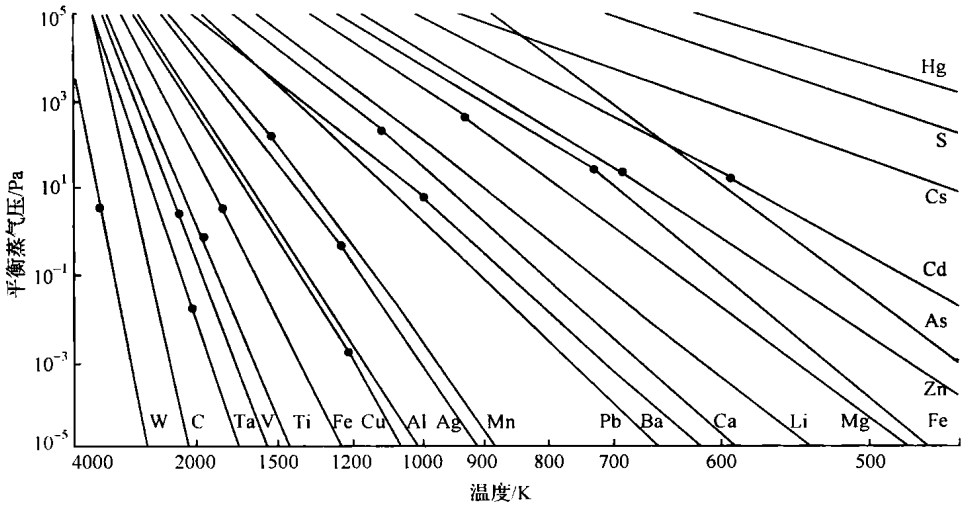


图 1.7 常见元素的平衡蒸气压随温度的变化曲线(黑点表示相应元素的熔点)

式中, N_m 为质量蒸发速率, 即单位时间从单位面积蒸发的质量; N_v 为单位时间由单位面积蒸发的分子数; m 为蒸发单个分子的质量; p 为温度为 T 时的饱和蒸气压 (Pa); u 为摩尔质量; T 为蒸发温度 (K); α 为蒸发系数。

蒸发速率正比于材料的饱和蒸气压, 温度变化 10%, 饱和蒸气压变化一个数量级。由此可见温度的变化将引起蒸发速率的显著变化, 因此, 要控制蒸发速率就要严格的控制蒸发温度。为保持稳定的薄膜沉积, 加热时应避免出现过大的温度梯度。

4. 成膜过程^[2]

典型的薄膜形成过程为: 原子入射-凝结核-结晶核-小岛-网状阶段-膜。射向衬底及薄膜表面的原子、分子与表面相碰撞, 其中一部分被反射, 另一部分在表面上停留。停留于表面的原子、分子, 在自身所带能量及衬底温度所对应的能量作用下, 发生表面扩散及表面迁移, 一部分再蒸发, 脱离表面, 一部分落入势能谷底, 被表面吸附, 即发生凝结过程。凝结伴随着晶核形成与生长过程, 岛形成、合并与生长过程, 最后形成连续的膜层。该过程可以分为新相的成核与薄膜的生长两个阶段。成核阶段是薄膜形成的最初阶段, 一些气态的原子或分子凝聚到衬底上, 由于热涨落作用, 在衬底上成了均匀细小、而且可以运动的原子团(岛或核)。当这些岛或核小于临界成核尺寸时, 可能会消失也可能长大; 而当它大于临界成核尺寸时, 就开始接受新的原子而逐渐长大, 而岛的数目则很快达到饱和。小岛互相合并而扩大, 而空出的衬底表面上又形成了新的岛。形成与合并的过程不断进行, 直到孤立的小岛之间相互连接成片, 一些孤立的孔洞也逐渐被后沉积的原子所填充, 最后形成薄膜。小岛合并的过程一般要进行到薄膜厚度达到数十纳米的时候才结束。