



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

薄膜物理 与器件

肖定全 朱建国 朱基亮 申林 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

薄膜物理与器件

肖定全 朱建国 朱基亮 申林 编著

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书主要论述了薄膜物理与薄膜器件的基本内容,并概括介绍了在新材料技术领域中有重要应用的几类主要的薄膜材料。书中比较系统地介绍了薄膜的物理化学制备原理与方法,包括蒸发镀膜、溅射镀膜、离子镀、化学气相沉积、溶液制膜技术等;同时介绍了薄膜的形成,薄膜的结构与缺陷,薄膜的电学性质、力学性质、半导体性质、磁学性质、超导性质等;此外,还扼要介绍了几类重要薄膜材料及其性能,分析归纳了相关研究发展动态。

本书可作为材料科学与工程、电子科学与工程、电子材料与元器件、半导体物理与器件、应用物理学等专业的教材或教学参考书,也可供相关科技、企业、公司的管理和技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

薄膜物理与器件/肖定全等编著. —北京:国防工业出版社,2011.5

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-118-07238-9

I. ①薄... II. ①肖... III. ①薄膜—表面物理学—高等学校—教材②薄膜技术—高等学校—教材
IV. ①0484②TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 247991 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 21½ 字数 496 千字

2011 年 5 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 45.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

薄膜技术在工业上有着广泛的应用,薄膜材料在新材料技术领域中占有极其重要的地位。要获得具有不同性能的薄膜,并使薄膜能在重要的技术领域获得应用,必须掌握相关的成膜技术并熟悉薄膜物理的基本内容。

薄膜的制备技术、薄膜物理学以及薄膜的技术应用等,都是正在迅速发展中的科学与技术。有关薄膜形成的机理和薄膜生长动力学、薄膜的某些重要物理性质,还在不断地研究和探索之中;薄膜的制备技术也在不断地发展和完善。因此,本书着重介绍薄膜的物理及化学制备基本原理与方法,薄膜的形成、结构与缺陷的基本内容,以及薄膜物理中的主要方面,使薄膜技术的初学者能大体掌握薄膜技术的概貌。

本书在编写时,力求注意内容丰富,取材新颖,重点突出,兼顾理论与实际,使全书具有较好的系统性、综合性和实用性,以满足材料科学与工程、电子科学与工程、电子材料与元器件、半导体物理与器件、应用物理学等专业本、专科教学的需求;同时,各章也具有相对的独立性,使本书可供不同专业的师生和相关科技、企业、公司的管理和技术人员选用与参考。撰写时,注意文字简练,条理清楚,信息量大,避免冗长的数学推导,使读者易学易懂。

本书由肖定全负责全书的编著、统稿和审稿,以及第一、二、三、六章的改稿;朱建国参加了第八章的编写和第四、五、七章的改稿,并负责全书的最后定稿;朱基亮编写了第九章;申林参加了第一章至第七章初稿的编写。国防工业出版社和四川大学在本书编写过程中给予了大力支持,在此谨表谢意。

在本书的编写过程中参阅了大量国内外有关文献,由于篇幅限制,不能在文中一一列出,在此一并致谢。主要参考文献均列入书末。

由于编著者水平有限,书中定有不足之处,恳请读者不吝指正。

编著者
2010年11月

目 录

第一章 真空技术基础	1
1.1 真空基础	1
1.1.1 真空的定义及其度量单位	1
1.1.2 真空的分类	2
1.1.3 气体与蒸气	3
1.2 稀薄气体的性质	3
1.2.1 理想气体定律	4
1.2.2 气体分子的速度分布	4
1.2.3 平均自由程	5
1.2.4 碰撞次数与余弦散射定律	5
1.2.5 真空在薄膜制备中的作用	6
1.3 真空的获得	7
1.3.1 气体的流动状态	7
1.3.2 真空的获得	8
1.4 真空的测量	13
1.4.1 热偶真空计和热阻真空计	14
1.4.2 电离真空计	15
1.4.3 薄膜真空计	15
1.4.4 其他类型的真空计	16
习题与思考题	16
第二章 薄膜的物理制备工艺学	18
2.1 薄膜制备方法概述	18
2.2 真空蒸发镀膜	19
2.2.1 真空蒸发原理	19
2.2.2 蒸发源的蒸发特性	26
2.2.3 蒸发源的加热方式	29
2.2.4 合金及化合物的蒸发	35
2.3 溅射镀膜	37
2.3.1 概述	37
2.3.2 辉光放电	38
2.3.3 表征溅射特性的基本参数	41

2.3.4	溅射过程与溅射镀膜	49
2.3.5	溅射机理	52
2.3.6	主要溅射镀膜方式	53
2.3.7	溅射镀膜的厚度均匀性分析	61
2.3.8	溅射镀膜与真空蒸发镀膜的比较	63
2.4	离子束镀膜	64
2.4.1	离子镀的原理与特点	65
2.4.2	离子轰击及其在镀膜中的作用	66
2.4.3	粒子轰击对薄膜生长的影响	68
2.4.4	离子镀的类型及特点	68
2.5	分子束外延技术	72
2.5.1	外延的基本概念	72
2.5.2	MBE 装置及原理	72
2.5.3	MBE 的特点	73
2.6	脉冲激光沉积技术	74
2.6.1	脉冲激光沉积技术概述	74
2.6.2	脉冲激光沉积技术的特点	75
2.6.3	脉冲激光沉积薄膜技术的改进	77
2.6.4	脉冲激光沉积薄膜技术的发展	77
	习题与思考题	82
第三章	薄膜的化学制备工艺学	85
3.1	概述	85
3.2	化学气相沉积	85
3.2.1	化学气相沉积简介	85
3.2.2	CVD 的基本原理	86
3.2.3	CVD 法的主要特点	90
3.2.4	几种主要的 CVD 技术简介	91
3.3	薄膜的化学溶液制备技术	97
3.3.1	化学反应镀膜	97
3.3.2	溶胶—凝胶法(Sol—Gel)法	99
3.3.3	阳极氧化法	99
3.3.4	电镀法	100
3.3.5	喷雾热分解法	101
3.4	薄膜的软溶液制备技术	102
3.4.1	软溶液制备技术的基本原理	102
3.4.2	水热电化学	103
3.5	超薄有机薄膜的 LB 制备技术	104

3.5.1 概述	104
3.5.2 LB薄膜技术	105
习题与思考题	106
第四章 薄膜制备中的相关技术	109
4.1 基片	109
4.1.1 各种基片的性质	109
4.1.2 基片的清洗	114
4.1.3 超清洁表面	117
4.2 薄膜厚度的测量与监控	120
4.2.1 力学方法	121
4.2.2 电学方法	122
4.2.3 光学方法	124
4.2.4 其他膜厚监控方法	127
4.3 薄膜图形制备技术	128
4.3.1 薄膜图形加工的主要方法	128
4.3.2 光刻法	129
4.4 薄膜制备的环境	136
4.4.1 尘埃与针孔	136
4.4.2 超净工作间标准与级别	136
习题与思考题	138
第五章 薄膜的形成与生长	140
5.1 凝结过程与表面扩散过程	140
5.1.1 吸附过程	140
5.1.2 表面扩散过程	141
5.1.3 凝结过程	142
5.2 薄膜晶核的形成与生长	145
5.2.1 晶核形成与生长的物理过程	145
5.2.2 晶核形成理论	146
5.3 薄膜的形成与生长	151
5.3.1 薄膜生长的三种模式	151
5.3.2 薄膜形成过程	153
5.3.3 溅射薄膜与外延薄膜的生长特性	155
5.3.4 非晶薄膜的生长特性	158
5.3.5 影响薄膜生长特性的因素	160
5.4 薄膜形成过程的计算机模拟	162
5.4.1 蒙特卡罗法计算机模拟	162
5.4.2 分子动力学计算机模拟	164

习题与思考题.....	167
第六章 现代薄膜分析方法	168
6.1 概述	168
6.2 X射线衍射法	169
6.2.1 X射线衍射原理.....	169
6.2.2 X射线衍射的应用.....	170
6.3 扫描电子显微镜	171
6.3.1 扫描电子显微镜的工作原理	171
6.3.2 扫描电子显微镜的应用	173
6.3.3 新型扫描电子显微镜.....	174
6.4 透射电子显微镜	175
6.4.1 透射电子显微镜的工作原理	175
6.4.2 TEM的应用	176
6.4.3 TEM的发展	176
6.5 俄歇电子能谱	178
6.5.1 俄歇电子能谱的工作原理	178
6.5.2 俄歇电子能谱的应用与发展	180
6.6 X射线光电子能谱	182
6.6.1 X射线光电子能谱的工作原理	182
6.6.2 XPS的定性分析	184
6.6.3 XPS的定量分析	185
6.7 二次离子质谱	185
6.7.1 二次离子质谱发展简介	185
6.7.2 SIMS的原理	185
6.7.3 SIMS的应用	187
6.7.4 SIMS的新进展	188
6.8 卢瑟福背散射法	189
6.8.1 基本原理	189
6.8.2 分析方法	189
6.8.3 RBS的实验设备与样品.....	191
6.9 原子力显微镜	192
6.9.1 原子力显微镜的基本原理	192
6.9.2 原子力显微镜的成像模式	193
6.9.3 压电响应力显微镜.....	194
习题与思考题.....	195
第七章 薄膜的物理性质	196
7.1 薄膜的力学性质	196

7.1.1	薄膜的附着力	196
7.1.2	薄膜的内应力	200
7.1.3	薄膜的硬度	203
7.2	薄膜的电学性质	204
7.2.1	金属薄膜的电学性质	204
7.2.2	介质薄膜的电学性质	207
7.2.3	半导体薄膜的电学性质	216
7.3	薄膜的光学性能	222
7.3.1	薄膜光学的基本理论	222
7.3.2	薄膜光学性能的测量	224
7.3.3	薄膜波导与光耦合	226
7.4	薄膜的磁学性质	227
7.4.1	薄膜的磁性	227
7.4.2	磁各向异性	229
7.4.3	薄膜的磁畴	229
7.4.4	磁阻效应	229
7.4.5	薄膜制备条件对磁性能的影响	230
7.5	薄膜的热学性质	231
7.5.1	薄膜热导率测量方法	231
7.5.2	薄膜热扩散率测量方法	235
7.5.3	薄膜热容的测量方法	236
7.5.4	薄膜热膨胀系数测量方法	237
	习题与思考题	238
第八章	几种重要的功能薄膜材料	240
8.1	半导体薄膜	240
8.1.1	概述	240
8.1.2	半导体薄膜的制备方法	240
8.1.3	元素半导体薄膜	241
8.1.4	Ⅲ—V族化合物半导体薄膜	243
8.1.5	Ⅱ—Ⅵ族化合物半导体薄膜	245
8.1.6	氧化锌薄膜	249
8.2	超导薄膜	252
8.2.1	超导薄膜的制备与性能	252
8.2.2	超导薄膜的研究进展	254
8.3	铁电薄膜	258
8.3.1	概述	258
8.3.2	铁电薄膜的制备	259

8.3.3 铁电薄膜的研究进展	260
8.4 磁性薄膜	262
8.4.1 概述	262
8.4.2 磁记录薄膜	263
8.4.3 磁光薄膜	263
8.4.4 磁阻薄膜	265
8.4.5 氧化物磁性薄膜	267
8.5 磁电薄膜	269
8.5.1 概述	269
8.5.2 单相磁电薄膜	270
8.5.3 多相复合磁电薄膜	272
8.6 光学薄膜	276
8.6.1 光波导薄膜	276
8.6.2 光开关薄膜	278
8.6.3 薄膜透镜	279
8.6.4 薄膜激光器	280
8.7 金刚石薄膜	281
8.7.1 概述	281
8.7.2 金刚石膜的制备方法	281
8.7.3 金刚石膜的性能	282
习题与思考题	284
第九章 薄膜应用	285
9.1 半导体薄膜应用	285
9.1.1 非晶硅半导体薄膜应用	285
9.1.2 多晶硅半导体薄膜应用	287
9.1.3 化合物半导体薄膜应用	288
9.1.4 碳化硅薄膜应用	293
9.2 光学薄膜应用	295
9.2.1 减反射膜	295
9.2.2 反射膜	298
9.2.3 分光膜	302
9.3 磁性薄膜应用	306
9.3.1 磁记录薄膜	306
9.3.2 磁光薄膜	309
9.4 超硬薄膜应用	310
9.4.1 金刚石薄膜的应用	310
9.4.2 类金刚石薄膜的应用	312

9.5 发光薄膜应用	313
9.5.1 薄膜发光显示器	313
9.5.2 有机电致发光薄膜	314
9.6 铁电薄膜应用	315
9.6.1 铁电存储器	315
9.6.2 红外热释电探测器	315
9.6.3 铁电薄膜微机电系统(MEMS)	317
9.6.4 铁电光波导及铁电超晶格	317
9.7 超导薄膜应用	319
9.7.1 SQUID 仪器	319
9.7.2 超导微波器件与超导红外探测器	320
9.7.3 超导滤波器	321
9.7.4 超导数字计算机	322
9.8 LB 膜的应用	322
9.8.1 LB 膜在生物膜仿生模拟上的应用	322
9.8.2 LB 膜技术制备超薄膜	323
9.8.3 LB 膜在光学上的应用	324
9.8.4 LB 膜在半导体材料中的应用	324
9.8.5 LB 膜在铁电材料中的应用	325
9.8.6 LB 膜在传感器上的应用	325
习题与思考题	326
主要词汇汉英索引	327
参考文献	333

第一章 真空技术基础

一般用物理方法(如真空蒸发、溅射镀膜和离子镀膜等)制备薄膜材料以及薄膜的后续加工处理和表征都是在较低气压下进行的,薄膜制备过程还涉及到气相的产生、输运或气相反应。因此,关于气体性质、真空的获得方法和测量技术等方面的基础知识是薄膜技术的基础。本章将简要介绍真空的基本概念、稀薄气体的基本知识、真空的获得以及真空测量方法等基本内容。

1.1 真空基础

1.1.1 真空的定义及其度量单位

真空指的是低于正常大气压(一个大气压)的气体空间,同正常的空气相比是比较稀薄的气体状态。在平衡状态下,可用气体状态方程来描述气体的性质,即

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

也可表示为

$$PV = \frac{m}{M}RT \quad (1-2)$$

式中, P 为压强(Pa); n 是气体分子密度(个/cm³); V 为体积(m³); M 为气体摩尔质量(kg/mol); m 是气体质量(kg); T 是热力学温度(K); k 是玻耳兹曼常数(1.38×10^{-23} J/K); R 为气体普适常数(8.314 J/mol·K),也可用 $R = N_A \cdot K$ 来表示, N_A 是阿伏加德罗常数(6.023×10^{23} 个/mol)。因此,由式(1-1)可得 n 值

$$n = 7.2 \times 10^{22} \frac{P}{T} \text{ (个/m}^3\text{)} \quad (1-3)$$

由上式可知,在标准状态下(一个大气压,室温),任何气体分子的密度约为 3×10^{19} 个/cm³。即使在 $P = 1.3 \times 10^{-11}$ Pa (1×10^{-13} Torr), $T = 293$ K 的高真空时, $n = 4 \times 10^{13}$ 个/cm³。因此,真空是“相对真空”,只是一个相对概念,绝对的真空是不存在的。

在工程技术特别是真空技术中对于真空度的高低,可以用多个物理量来表示,最常用的有“真空度”和“压强”。“真空度”和“压强”是两个概念,压强越低意味着单位体积中气体分子数越少,真空度越高;反之,真空度越低则压强就越高。由于真空度与压强有关,所以真空的度量单位习惯上用压强单位来表示。

在国际单位制(千克·米·秒制,即 SI 制)中压强采用的计量单位是帕斯卡(Pascal),简写为帕(Pa)。1Pa=1N/m²。另外,目前在实际工程技术中仍然采用几种非法定计量单位,如 Torr(托)、mmHg(毫米汞柱)、bar(巴)、atm(标准大气压)、at(工程大气压)、inchHg(英寸汞柱)和 psi(普西,即磅力每平方英寸)等,原因在于完全改变以前的数据并不容易。目前标准大气压定义为:在 0℃ 时,水银密度 $\rho = 13.59509$ g/cm³,重力加速度

$g=980.665\text{cm/s}^2$ 时,760mm 水银柱所产生的压强为 1 标准大气压,用 atm 表示。

$$1\text{atm} = 760 \times 13.59509 \times 980.665 = 1013249 (\text{dyn/cm}^2) = 101324.9\text{Pa} \approx 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$$

各种真空度之间的换算关系如表 1-1 所列。

表 1-1 压强单位换算表

	帕/Pa	托/Torr	微巴/ μbar	标准大气压/atm	工程大气压/at	英寸汞柱/inch Hg	磅力每平方英寸/psi
1 帕	1	7.5006×10^{-3}	10	9.869×10^{-4}	1.0197×10^{-5}	2.9530×10^{-4}	1.4503×10^{-4}
1 托	1.3332×10^2	1	1.3332×10^3	1.3158×10^{-3}	1.3595×10^{-3}	3.9370×10^{-2}	1.9337×10^{-2}
1 微巴	10^{-1}	7.5006×10^{-4}	1	9.8692×10^{-7}	1.0197×10^{-6}	29.9530×10^{-4}	1.4503×10^{-5}
1 标准大气压	1.0133×10^5	760.0	1.0133×10^6	1	1.0332	29.921	14.695
1 工程大气压	9.8067×10^4	735.56	9.8067×10^5	9.6784×10^{-1}	1	28.959	14.223
1 英寸汞柱	3.3864×10^3	25.4	3.3864×10^4	3.8421×10^{-2}	3.4532×10^{-2}	1	0.49115
1 普西	6.8948×10^3	51.715	6.8948×10^4	6.8046×10^{-2}	7.0307×10^{-2}	2.0360	1

1.1.2 真空的分类

目前,采用最新的技术可以达到的真空度约为 10^{-12}Pa ,而大气压力大致为 10^5Pa 。为了科学研究和实际工程应用的需要,常把真空划分为:低真空($1 \times 10^5\text{Pa} \sim 1 \times 10^2\text{Pa}$)、中真空($1 \times 10^2\text{Pa} \sim 1 \times 10^{-1}\text{Pa}$)、高真空($1 \times 10^{-1}\text{Pa} \sim 1 \times 10^{-5}\text{Pa}$)、超高真空($1 \times 10^{-5}\text{Pa} \sim 1 \times 10^{-9}\text{Pa}$)和极高真空($< 1 \times 10^{-9}\text{Pa}$)五个等级。随着真空度的提高,真空的性质(特别是气体分子的性质)将逐渐发生变化。

1.1.2.1 低真空

在低真空状态下,气态空间的特性和大气差异不大,每立方厘米内的气体分子数约为 10^{19} 个 $\sim 10^{16}$ 个,气体分子数目多,并仍以热运动为主,分子之间碰撞十分频繁,气体分子的平均自由程很短。在低真空状态,可以获得压力差而不改变空间的性质。例如,电容器生产中所采用的真空浸渍、吸尘器、液体输运及过滤等所需的真空度就在此区域。

1.1.2.2 中真空

在中真空区域,每立方厘米内的气体分子数约为 10^{16} 个 $\sim 10^{13}$ 个。气体分子密度与大气状态有很大差别,气体中的带电离子在电场作用下,会产生气体导电现象。这时,气体的流动也逐渐从黏稠滞留状态过渡到分子状态,这时气体分子的动力学特征明显,气体的对流现象明显消失。因此,如果在这种情况下加热金属,可基本上避免与气体的化合作用,因此真空热处理一般都在中真空区域进行。此外,随着容器中压强的降低,液体的沸点也大为降低,由此而引起剧烈蒸发,从而实现“真空冷冻脱水”。在此真空区域,由于气体分子数减少,分子的平均自由程可以与容器尺寸相比拟,分子间的碰撞次数减少,而分子与容器壁的碰撞次数大大增加。

1.1.2.3 高真空

此时每立方厘米内的气体分子数约为 10^{13} 个 $\sim 10^9$ 个,容器中分子数很少。因此,分

子在运动过程中相互间的碰撞很少,气体分子的平均自由程已大于一般真空容器的线度,绝大多数的分子与容器相碰撞。因而在高真空状态蒸发的材料,其分子(或微粒)将基本按直线方向飞行。另外,由于容器中的真空度很高,容器空间的任何物体与残余气体分子的化合作用也十分微弱。在这种状态下,气体的热传导和内摩擦已变得与压强无关。拉制单晶、表面镀膜和电子管生产等都需要高真空。

1.1.2.4 超高真空

此时每立方厘米的气体分子数约为 10^9 个 $\sim 10^5$ 个。分子间的碰撞极少,分子主要与容器壁相碰撞。超高真空的用途在于得到纯净的气体,同时可获得纯净的固体表面。此时气体分子在固体表面上是以吸附停留为主。薄膜沉积、表面分析、粒子加速器、低温致冷等都需要超高真空。

1.1.2.5 极高真空

此时每立方厘米的气体分子数少于 10^5 个,分子的平均自由程大于 10^9 cm,分子与容器壁碰撞频率较低。极高真空的用途主要在于进行空间模拟和纳米分析。

1.1.3 气体与蒸气

对于每种气体都有一个特定的温度,高于此温度,气体无论如何压缩都不会液化,这个温度称为该气体的临界温度。温度高于临界温度的气态物质称气体,低于临界温度的气态物质称为蒸气。在实际应用中,通常以室温为标准来区分气体与蒸气。

表 1-2 列出了各种物质的临界温度。从该表可以看出,氮、氢、氩、氧和空气等物质的临界温度远低于室温,所以在常温下它们是“气体”。二氧化碳的临界温度与室温接近,极易液化,而水蒸气、有机物质和气态金属均为蒸气。

表 1-2 某些物质的临界温度

物质	临界温度/ $^{\circ}\text{C}$	物质	临界温度/ $^{\circ}\text{C}$
氮(N_2)	-267.8	氩(Ar)	-122.4(150.71K)
氢(H_2)	-241.0(33.23K)	氧(O_2)	-118.0(154.77K)
氖(Ne)	-228.0(44.43K)	氪(Kr)	-62.5(209.38K)
氦(He)	-147.0(126.25K)	氙(Xe)	14.7(289.74K)
空气	-140.0	二氧化碳(CO_2)	31.0
乙醚	194.0	铁(Fe)	3700.0
氨(NH_3)	132.4	甲烷(CH_4)	-82.5
酒精	243.0	氯(Cl_2)	144.0
水(H_2O)	374.2	一氧化碳(CO)	-140.2
汞(Hg)	1450.0		

1.2 稀薄气体的性质

稀薄气体的性质主要包括气体分子的速度分布、平均自由程、碰撞次数等,与压强 P 、

体积 V 、温度 T 和质量 m 四个参量密切相关。其中, P 、 V 、 T 三个参量之间主要由三个理想气体定律来描述, 这几个定律可由式(1-1)、式(1-2)在一定的条件下推出。

1.2.1 理想气体定律

1.2.1.1 波义耳定律

一定质量的气体, 在恒定温度下, 气体的压强与体积的乘积为常数, 即

$$PV = C \quad (C \text{ 为常数}) \quad (1-4)$$

或

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (1-5)$$

1.2.1.2 盖·吕萨克定律

一定质量的气体, 在压强一定时, 气体的体积与热力学温度成正比, 即

$$V = CT \quad (C \text{ 为常数}) \quad (1-6)$$

或

$$V = \frac{V_0}{T_0} \cdot T \quad (1-7)$$

1.2.1.3 查理定律

一定质量的气体, 如果体积保持不变, 则气体的压强与热力学温度成正比, 即

$$P = CT \quad (C \text{ 为常数}) \quad (1-8)$$

或

$$P = \frac{P_0}{T_0} \cdot T \quad (1-9)$$

1.2.2 气体分子的速度分布

在稳定状态, 气体分子速度满足一定的统计分布规律, 通常称为麦克斯韦—玻耳兹曼分布。即在平衡状态下, 当气体分子间的相互作用可以忽略时, 分布在任一速度区间 $v \sim v+dv$ 内分子的概率为

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv \quad (1-10)$$

上式中, N 为容器中气体分子总数; m 为气体分子质量; T 为气体温度(K); k 为玻耳兹曼常数。

如果定义速度分布函数为

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 \quad (1-11)$$

则当气体确定(m 确定), 温度确定时, dN/N 只与 v 有关。

所以, 式(1-10)变为

$$\frac{dN}{N} = f(v) dv \quad (1-12)$$

速度分布函数 $f(v)$ 表示分布在速度 v 附近单位速度间隔内的分子数占总分子数的比率, 也称麦克斯韦速率分布定律, 其分布曲线如图 1-1 所示, 可反映出分子速度随温度的变化情况。

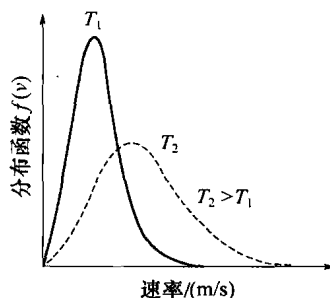


图 1-1 麦克斯韦速率分布曲线

根据麦克斯韦速率分布规律可从理论上推知在某一 v_m 处分子速率取得极大值, 称为最可几速度 v_m

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1.41\sqrt{\frac{RT}{M}} \text{ (cm/s)} \quad (1-13)$$

气体分子的平均速度 v_a 为

$$v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1.59\sqrt{\frac{RT}{M}} \text{ (cm/s)} \quad (1-14)$$

气体分子的均方根速度 v_r 为

$$v_r = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1.73\sqrt{\frac{RT}{M}} \text{ (cm/s)} \quad (1-15)$$

比较 v_m 、 v_a 、 v_r 表达式可知, 三种速度中, 均方根速度 v_r 最大, 平均速度 v_a 次之, 最可几速度 v_m 最小。在讨论速度分布时, 要用到最可几速度 v_m ; 在计算分子运动的平均距离时, 要用到平均速度 v_a ; 在计算分子的平均动能时, 则要采用均方根速度 v_r 。

1.2.3 平均自由程

将每个分子在任意连续两次碰撞之间的路程定义为“分子自由程”, “分子自由程”的统计平均值称为“平均自由程”。

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n} \quad (1-16)$$

式中, σ 为分子直径。由此可见, 平均自由程与分子直径 σ 的平方和分子密度 n 成反比关系。将式(1-1)代入式(1-16), 可得

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 P} \quad (1-17)$$

此式表明, 气体分子的平均自由程与压强成反比, 与温度成正比。因此, 在气体种类和温度一定的情况下有

$$\bar{\lambda} \cdot P = \text{常数} \quad (1-18)$$

例如: 在 25℃ 下的空气中, $\bar{\lambda} \cdot P \approx 0.667 \text{ (cm} \cdot \text{Pa)}$ 。显然, 真空度越高, 分子的平均自由程越大。

1.2.4 碰撞次数与余弦散射定律

单位时间内在单位面积的容器壁上发生碰壁的气体分子数称为入射频率 ν :

$$\nu = \frac{1}{4}nv_a \quad (1-19)$$

式(1-19)称为赫兹—克努曾(Herz-Knudsen)公式, 它是描述气体分子热运动的重要公式。由式(1-1)和式(1-14), 可以得到入射频率的另一表达式:

$$\nu = \frac{P}{\sqrt{2\pi m kT}} \quad (1-20)$$

例如, 对于 20℃ 的空气有

$$\nu = 2.86 \times 10^{18} P \text{ (个/cm}^2 \cdot \text{s)} \quad (1-21)$$

式中, P 的单位为帕(Pa)。

表 1-3 列出了一些常用气体的性质。由表 1-3 可知, 在 1.33×10^{-4} Pa 的压强下制备薄膜时, 若气体分子以 $50\text{nm/min} \sim 100\text{nm/min}$ 的速度入射, 只需经过 $1\text{s} \sim 2\text{s}$, 即可形成该气体的单层分子层。

表 1-3 几种常用气体的性质

气体	化学符号	摩尔质量 $M/10^{-3}\text{kg}$	分子质量 m $\text{ms}/10^{-23}\text{g}$	平均速度 $v_a/(\times 10^4\text{cm/s}, 0^\circ\text{C})$	分子直径 $d/(\times 10^{-8}\text{cm}, 0^\circ\text{C})$	平均自由程/ $\bar{\lambda}(\text{cm} \cdot \text{Pa}, 25^\circ\text{C})$	在 1.33×10^{-4} Pa 时			
							碰撞次数/ $(\times 10^{14}/\text{cm}^2 \cdot \text{s})$	形成单分子层的时 间/s	单分子层分子数/ $(\times 10^{14}/\text{个}/\text{cm}^2)$	厚度/ (nm/min)
氢	H ₂	2.0	0.3	16.9	2.8	1.2	15.1	1.0	15.3	16.3
氧	O ₂	32	5.3	4.3	3.6	0.72	3.8	2.3	8.7	9.5
氩	Ar	40	6.6	3.8	3.7	0.71	3.4	2.5	8.6	8.7
氮	N ₂	28	4.7	4.5	3.8	0.67	4.0	2.0	8.1	11.3
空气		29	4.8	4.5	3.7	0.68	4.0	2.1	8.3	10.8
水蒸气	H ₂ O	18	3.0	5.7	4.9	0.45	5.0	1.1	8.3	26.8
一氧化碳	CO	28	4.7	4.5	3.8	0.67	4.0	2.0	8.0	11.5
二氧化碳	CO ₂	44	7.3	3.6	4.7	0.45	3.2	1.7	5.3	16.8

入射到固体表面的气体分子从固体表面反射遵从余弦定律: 碰撞到固体表面的气体分子, 它们飞离表面的方向与原入射方向无关, 而按与表面法线方向所成角度 θ 的余弦进行分布。因此, 一个分子在离开固体表面时, 处于立体角 $d\omega$ (与表面法线成 θ 角) 中的概率为

$$dp = \frac{1}{\pi} d\omega \cdot \cos\theta \quad (1-22)$$

式中的 $1/\pi$ 为归一化条件 (即位于 2π 立体角中的概率为 1)。

余弦定律揭示了固体表面会将分子原有的方向性彻底“清除”, 均按余弦定律反射; 另外, 余弦定律还表明气体分子在固体表面要停留一定的时间, 这是气体分子能够与固体进行能量交换和动量交换的先决条件。

1.2.5 真空在薄膜制备中的作用

真空在薄膜制备中的作用主要有两个方面: 减少蒸发分子与残余气体分子的碰撞; 抑制蒸发分子与残余气体分子之间的反应。提高真空度, 有利于获得更好质量的薄膜。

蒸发分子在行进的路程中总会受到残余气体分子的碰撞。设 N_0 个蒸发分子行进距离 d 后未受到残余气体分子碰撞的数目为

$$N_d = N_0 e^{-d/\bar{\lambda}} \quad (1-23)$$

被碰撞的分子 N_1 与分子总数 N_0 的比例为