

材料表面薄膜技术

Cailliao Biaomian Bomo Jishu

杨烈宇 关文铎 顾卓明 编著

人民交通出版社

内 容 提 要

材料表面薄膜技术是赋予金属与非金属表面多种特性的一项新技术。当前,薄膜技术作为材料科学的一个重要组成部分已得到了人们广泛地重视和研究,其应用范围正在不断地扩大和深化。

本书是一本专著,全书分三篇共十四章,详细地介绍了薄膜制作的主要技术、形成机理、制作中的相关问题,以及薄膜的多种力学、电学、磁学、光学和半导体、超导体薄膜的性质及其在多种领域中的应用。

材料表面薄膜技术

杨烈宇 关文铎 顾卓明 编著

责任编辑:蔡培荣 蒋明耀

插图设计:陈竞 正文设计:乔文平

责任校对:高琳

人民交通出版社出版发行

(北京和平里东街10号)

各地新华书店经销

北京顺义县印刷厂印刷

开本:787×1092 1/32 印张:22.375 插页:1 字数:487千

1994年5月 第1版

1994年5月 第1版 第1次印刷

印数:0001—3,000册 定价:21.95元

ISBN7-114-00917-8

TB·00007

目 录

第一篇 材料表面薄膜技术概论

第一章 薄膜制作技术.....	(2)
第一节 物理气相沉积法.....	(2)
一、真空蒸镀.....	(3)
二、溅射.....	(15)
三、离子镀.....	(27)
第二节 化学气相沉积法.....	(34)
一、热分解反应.....	(36)
二、化学合成反应.....	(39)
三、化学输运反应.....	(40)
第三节 薄膜制作的新技术.....	(46)
第二章 薄膜形成的机理.....	(62)
第一节 气体在固体表面的吸附.....	(62)
第二节 固体表面的结构和表面徙动.....	(68)
一、晶体表面的结构.....	(68)
二、表面徙动 (surface migration) ...	(73)
第三节 薄膜形成的类型及观察.....	(75)
一、薄膜形成的三种类型.....	(75)
二、薄膜的两种观察方法.....	(77)
第四节 薄膜的形核理论.....	(86)
一、薄膜形核的唯象理论.....	(87)
二、薄膜形核的原子理论.....	(94)

第五节	薄膜的核长大的理论.....	(113)
一、	原子作随机游动的模型.....	(114)
二、	二维气体扩散模型.....	(117)
三、	单层生长.....	(120)
第六节	薄膜的结构.....	(124)
一、	组织结构.....	(124)
二、	晶体结构.....	(128)
第七节	薄膜中的缺陷.....	(130)
一、	点缺陷.....	(130)
二、	位错.....	(133)
三、	堆垛层错.....	(135)
四、	晶界.....	(136)
五、	其它缺陷.....	(138)
第三章	薄膜制作的相关技术.....	(142)
第一节	膜厚的分类.....	(142)
第二节	膜厚的测量方法.....	(144)
一、	形状膜厚 d_T 的测量法.....	(145)
二、	质量膜厚 d_M 的测量法.....	(150)
三、	物性膜厚 d_F 的测量法.....	(156)
第三节	基片材料.....	(161)
一、	金属.....	(162)
二、	玻璃.....	(162)
三、	陶瓷.....	(164)
四、	塑料.....	(165)
第四节	基片的清洗.....	(167)
一、	化学清洗法.....	(167)
二、	超声波清洗法.....	(171)

三、	离子轰击和真空烘烤·····	(174)
四、	干燥法·····	(176)

第二篇 薄膜的性质

第四章	薄膜的力学性质及其测试·····	(181)
第一节	薄膜的弹性性质·····	(181)
一、	自持膜及其密度·····	(181)
二、	薄膜的弹性常数·····	(183)
三、	薄膜的内摩擦·····	(187)
第二节	附着·····	(190)
一、	附着现象·····	(190)
二、	附着力·····	(191)
三、	附着力的测定方法·····	(192)
四、	附着力的测定结果·····	(201)
五、	附着机理与增大附着力的方法·····	(203)
第三节	内应力·····	(207)
一、	内应力的测定方法·····	(208)
二、	内应力的测定结果·····	(212)
三、	内应力的发生原因·····	(218)
第四节	抗拉特性·····	(223)
一、	抗拉特性的测定方法·····	(223)
二、	抗拉特性的测定结果·····	(226)
第五章	薄膜的电学性质与电迁移现象·····	(232)
第一节	非连续性薄膜·····	(233)
一、	一般特征·····	(233)
二、	热电子发射过程·····	(236)
三、	激活隧道过程·····	(240)

四、	热电子发射电流和激活隧道电流的比较.....	(245)
五、	在非连续薄膜中, 电子的传导路径.....	(248)
第二节	连续薄膜.....	(248)
一、	一般特性.....	(248)
二、	连续薄膜内部的电子输运—桑德海默 (Sondheimer) 理论.....	(251)
三、	自由电子论和玻尔兹曼输运方程.....	(252)
四、	利用玻尔兹曼方程计算薄膜的电导率.....	(253)
五、	有磁场存在时的电子输运.....	(261)
六、	考虑晶界的电子散射理论——Mayadas-Shatzkes理论.....	(264)
七、	量子尺寸效应和电传导.....	(268)
八、	温差电动势.....	(272)
第三节	金属薄膜中的电迁移现象.....	(275)
一、	电迁移现象.....	(275)
二、	电迁移现象的解释.....	(276)
三、	电迁移的测试.....	(277)
第六章	薄膜的磁学性质.....	(282)
第一节	自发磁化.....	(282)
一、	自发磁化.....	(282)
二、	薄膜的自发磁化.....	(285)
第二节	薄膜的磁各向异性.....	(289)
一、	形状各向异性.....	(289)
二、	多晶坡莫合金薄膜面内感应单轴磁各向异性.....	(290)

三、	多晶磁性薄膜的垂直磁各向异性	(297)
第三节	薄膜的磁畴和畴壁	(300)
一、	磁畴和畴壁的观察方法	(301)
二、	薄膜的畴壁	(304)
三、	薄膜的磁畴	(311)
四、	具有正垂直磁各向异性薄膜的磁畴构造	(313)
五、	条纹磁畴和旋转各向异性	(318)
六、	泡磁畴	(321)
第四节	薄膜的磁化过程	(327)
一、	静态磁化过程	(327)
二、	坡莫合金薄膜的高速转换	(339)
三、	畴壁运动	(345)
四、	磁泡的动态特性	(352)
第五节	磁共振	(356)
一、	铁磁共振	(357)
二、	自旋波共振	(359)
第七章	薄膜的光学性质	(367)
第一节	基础知识	(368)
一、	斯内尔定律和光学常数	(368)
二、	费马原理	(369)
三、	菲涅耳公式	(370)
四、	吸收体的反射	(372)
五、	薄膜的反射和透射	(374)
第二节	薄膜光学常数的测量方法	(378)
一、	偏光分析法	(378)
二、	阿贝勒 (F. Abelès) 方法	(381)

三、	迈勒 (D. Male) 方法.....	(383)
第三节	光学性质的测量结果.....	(385)
一、	透明连续薄膜.....	(385)
二、	吸收薄膜.....	(386)
第四节	金属薄膜中的等离子体共振.....	(391)
一、	光学常数与物性常数.....	(391)
二、	金属内的电子等离子体振荡.....	(392)
三、	特鲁德方程式与复介电常数.....	(392)
四、	表面等离子体.....	(393)
五、	金属薄膜中的光、等离子体共振.....	(394)
第五节	特殊薄膜.....	(398)
一、	非均质薄膜.....	(398)
二、	岛状薄膜.....	(401)
三、	多层膜的性质.....	(406)
第八章	半导体薄膜的性质及特性测试.....	(414)
第一节	半导体的特征长度与薄膜特性.....	(415)
一、	少数载流子扩散长度.....	(415)
二、	表面空间电荷层.....	(420)
三、	平均自由程.....	(424)
四、	德拜长度.....	(426)
五、	光吸收系数的倒数.....	(427)
六、	其他特征长度.....	(428)
第二节	单晶薄膜和非晶质薄膜.....	(430)
第三节	半导体薄膜的特性测试方法.....	(432)
一、	电阻的测定.....	(432)
二、	通过测定电容-电压确定杂质浓度的 分布.....	(433)

三、	范德波伍 (Van der pauw) 法测定 霍尔效应·····	(438)
四、	步进式腐蚀和电阻, 霍尔效应测定的 组合·····	(440)
五、	光学测定法·····	(441)
第九章	超导薄膜·····	(446)
第一节	超导体的一般性质和薄膜化效应·····	(447)
一、	超导体的一般性质·····	(447)
二、	超导薄膜的性质·····	(453)
三、	超导薄膜的制作·····	(458)
第二节	超导结及其制作·····	(463)
一、	超导结·····	(463)
二、	约瑟夫逊效应·····	(470)
三、	超导结的制作·····	(477)

第三篇 薄膜的应用

第十章	薄膜在摩擦学领域中的应用·····	(487)
第一节	低剪切强度的薄膜在减摩和耐磨方面 的应用·····	(487)
第二节	硬质膜—耐磨保护镀层·····	(500)
第十一章	装饰膜和耐蚀膜·····	(515)
第一节	表面装饰膜的应用·····	(515)
第二节	薄膜在耐蚀保护上的应用·····	(520)
第十二章	导电薄膜和磁性薄膜的应用·····	(523)
第一节	导电薄膜的应用·····	(523)
一、	薄膜电阻·····	(523)
二、	薄膜电阻的性能试验和实例·····	(529)

三、	透明导电膜.....	(532)
四、	集成电路 (IC) 配线.....	(540)
五、	其他应用.....	(544)
第二节	磁性薄膜的应用.....	(557)
一、	磁记录.....	(557)
二、	磁性传感器.....	(567)
三、	光磁存储器.....	(573)
四、	其他应用.....	(580)
第十三章	薄膜在光学上的应用.....	(588)
第一节	薄膜光路元件.....	(588)
一、	光波导.....	(589)
二、	平面光波导光学元件.....	(591)
第二节	光功能元件.....	(602)
一、	光调制器.....	(602)
二、	光开关.....	(607)
三、	光存储器件.....	(609)
第三节	薄膜激光器.....	(612)
一、	薄膜激光器的特征.....	(613)
二、	薄膜激光器的结构和材料.....	(617)
三、	薄膜激光器的种类.....	(617)
第十四章	半导体薄膜和超导薄膜的应用.....	(626)
第一节	半导体薄膜的应用.....	(626)
一、	摄像器件.....	(626)
二、	电子摄像.....	(635)
三、	太阳能电池.....	(636)
四、	薄膜晶体管.....	(645)
五、	场致发光.....	(651)

六、	阴极发光.....	(655)
七、	电子发射.....	(660)
八、	薄膜传感元件.....	(665)
第二节	超导薄膜的应用.....	(673)
一、	超导薄膜开关元件.....	(674)
二、	超导薄膜存储元件.....	(681)
三、	超导量子干涉仪.....	(684)
四、	电压基准.....	(692)

第 一 篇

材料表面薄膜技术概论

目前，薄膜技术作为材料制备的新技术，已从实验室的探索性研究转而应用于大规模的工业生产，并且正在向各个行业中渗透，其应用范围和作用还正在不断地扩大和深化。这门新技术不仅涉及到物理学、化学、结晶学、表面科学和固体物理等基础学科，还和真空、冶金和化工等技术领域密切相关。薄膜技术作为材料科学的一个重要组成部分得到了人们的广泛重视和研究。

为了不断地提高薄膜的研制水平，必须重视薄膜技术的基础理论研究，力求把一般性的技艺和经验上升为科学理论。从薄膜的制作过程来看，应当着重把握薄膜的形成过程，即形成薄膜时的形核和核长大的全过程以及影响这些过程的主要因素。此外，对薄膜工作者来说，还应当掌握国内外薄膜技术的现状和发展趋势；了解与薄膜质量有关的相关技术。

本篇介绍薄膜制作的主要技术，薄膜的形成机理，它的结构、缺陷和影响薄膜质量的主要因素。此外，还介绍了和薄膜制作过程相关的基底选择、基底的清洗和膜厚的测量等方面的问题。

第一章 薄膜制作技术

薄膜制作的过程是将一种材料（薄膜材料）转移到另一种材料（基底）的表面，形成和基底牢固结合的薄膜的过程。所以，任何的薄膜制作方法都包括：源蒸发、迁移和凝聚三个重要环节。“源”的作用是提供镀膜的材料（或被镀材料中的某种组分）。通过物理或化学的方法使镀膜材料成为气态物质。“迁移”过程都是在气相中进行的，在气态物质迁移时，为了保证膜层的质量，一般都是在真空或惰性气氛中进行，并施加电场、磁场或高频等外界条件来进行活化，以增加到达基底上的气态物质的能量，提供气态物质发生反应的能量，即提供气态物质反应的激活能。薄膜在基底上的形成过程是一个复杂的过程，它包括：膜的形核、长大，膜与基底表面的相互作用等等。近年来，薄膜制作时还在基底上施加电场、磁场、离子束轰击等辅助手段，其目的都是为了控制凝聚成膜的质量和性能。根据成膜方法的基本原理，可以将其分为物理气相沉积，化学气相沉积和兼有物理和化学方法的等离子体增强化学气相沉积法等。

第一节 物理气相沉积法

物理气相沉积法(Physical Vapor Deposition简称PVD技术)是由三个基本方法，即真空蒸镀、离子镀和溅射法组成，由这些基本方法又派生出了各种改进的方法。应当指出的是，近年来的PVD技术中引入了反应气体，使物质迁移过程中还伴随着化合物的形成，所以PVD法已并非

是一种单纯的物理过程。PVD技术的基本方法和由此而派生出的改进技术如表1-1所示 [1] 。

PVD技术的分类

表1-1

基 本 类 型	改 进 的 方 法
真空蒸镀 (通过热能来蒸发和活化原子)	一般的蒸镀 反应性蒸镀 电场蒸镀 电子束蒸镀 激光蒸镀 闪光蒸镀 气体散射蒸镀
离子镀 (通过电子束蒸发, 用等离子体或高频电磁场等来活化原子)	一般的离子镀 反应性离子镀 低压离子镀 低压反应性离子镀 空心阴极离子镀 反应性空心阴极离子镀 活性反应离子镀 高频离子镀
溅射 (通过等离子体溅射和活化原子)	一般的溅射 反应性溅射 高频溅射 反应性高频溅射 磁控溅射 离子束溅射

一、真 空 蒸 镀

这是一种发展得较早和应用得较广泛的镀膜技术, 至今仍有着重要的地位。但是从近年的发展来看溅射和离子镀膜技

术更为优越一些。目前，即使在真空蒸镀中也已引进了很多新的内容。

真空蒸镀是在 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa的压力下，采用各种形式的热能转换方式使镀膜材料蒸发，并成为具有一定能量的气态粒子（原子、分子或原子团），蒸发的气态粒子通过基本上无碰撞的直线运动方式传输到基底，然后在基底上凝聚成薄膜。基底通常接地，不加偏压。

在真空蒸镀时，气态粒子是由放于蒸发源中的蒸发材料产生的，而蒸发源的加热可以采用电阻法、高频感应法、电子束轰击、激光蒸发或放电法等。图1-1是真空蒸镀设备和一些蒸发源的简图。该真空蒸镀设备的工作室为金属钟罩，并备有手动的或液压的提升机构。底盘下面是由机械泵和扩散泵组成的抽气系统，通过真空阀门对工作室抽真空。气体通过针阀进入真空室，底盘上有真空测试用的规管。利用上述的抽气系统可以使工作室的真空度达 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa以上，采用加热器烘烤基片以便去除基片上吸附的气体。镀膜材料是通过电阻加热的蒸发源来蒸发的，它们可以呈丝状或加工成舟状。镀膜材料呈“游标”状态悬挂着或缠绕在蒸发源丝的上面。有些材料是从陶瓷坩埚中蒸发，用螺旋形加热器通电加热。

利用电阻加热器加热蒸发的镀膜机的构造简单、造价便宜、使用可靠，可用于熔点不太高的材料（低于 1300°C ）的蒸发镀膜，尤其适用于对膜层质量要求不太高的大批量的生产中。迄今为止，在镀铝制镜的生产中仍然大量使用着电阻加热蒸发的工艺。采用电阻加热蒸发的蒸镀技术时，值得注意的是加热器材料的选用。常用的电阻加热器的材料为W、Ta和Mo等高熔点的金属。表1-2为蒸发加热器材料的性

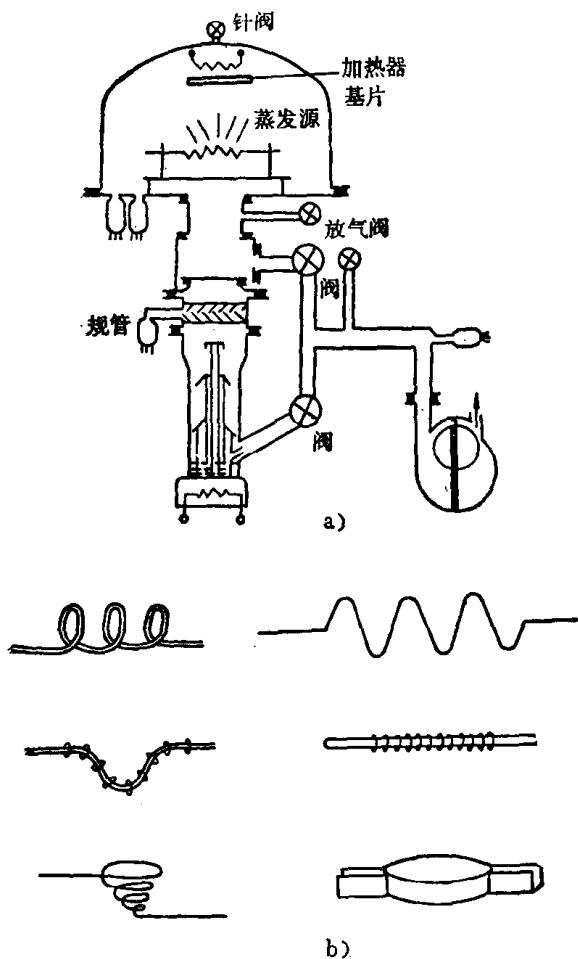


图1-1 真空蒸镀设备和蒸发源

a) 真空蒸镀设备简图；b) 丝状蒸发源和蒸发舟

质。在加热时，加热器材料被蒸发的分子数非常少，这样才能减少使加热器材料作为杂质而进入薄膜的可能性。为了做到这一点，加热器材料的使用温度应当低于它的平衡蒸气压

加热器用金属材料性质

表1-2

材料性质	温度 (°C)	27	1027	1527	1727	2027	2327	2527
W	电阻率($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	5.66	33.66	50	56.7	66.9	77.4	84.7
熔点3380°C	蒸汽压(Pa)	-	-	-	1.3×10^{-9}	6.3×10^{-7}	7.6×10^{-5}	1.0×10^{-3}
相对密度19.3	蒸发速度($\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$)	-	-	-	1.75×10^{-12}	7.82×10^{-11}	8.79×10^{-9}	1.12×10^{-7}
Ta	电阻率($\Omega\cdot\text{cm}$)	15.5 (20°C)	54.8	72.5	78.9	88.3	97.4	102.9
熔点2980°C	蒸汽压(Pa)	-	-	-	1.3×10^{-8}	8×10^{-8}	5×10^{-4}	7×10^{-3}
相对密度16.6	蒸发速度($\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$)	-	-	-	1.63×10^{-12}	9.78×10^{-11} (1927°C)	5.54×10^{-8}	6.61×10^{-7}
Mo	电阻率($\Omega\cdot\text{cm}$)	5.6(25°C)	35.2 (1127°C)	47.0	53.1	59.2	72	78
熔点2630°C	蒸汽压(Pa)	-	2.1×10^{-13}	1.1×10^{-6}	5×10^{-5}	5×10^{-3}	1.9×10^{-1}	1.3
相对密度10.2	蒸发速度($\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$)	-	2.5×10^{-17}	1.1×10^{-10}	5.3×10^{-9}	5.0×10^{-7}	1.6×10^{-5}	1.01×10^{-4}