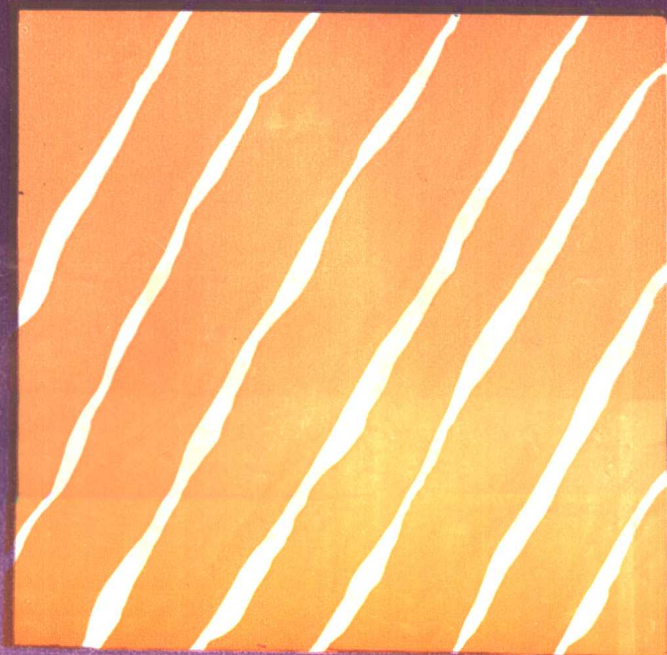


真空沉积技术

李学丹 万英超 姜祥祺 杜元成 编著



浙江大学出版社

真空沉积技术

李学丹 万英超 编著
姜祥祺 杜元成

浙江大学出版社

(浙)新登字 10 号

真空沉积技术

李学丹 万英超 编著
姜祥祺 杜元成

责任编辑 宗贤钧

*

浙江大学出版社出版

浙江大学出版社计算机中心电脑排版

德清第二印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

*

787×1092 16开 15.75印张 383千字

1994年8月第1版 1994年8月第1次印刷

印数 0001—1500

ISBN 7-308-01326-X/O · 107 定价:7.45元

前 言

我们为大学本科生开设“薄膜技术”课程多年。本书是在该课程教材的基础上经修编而成的，并定名为“真空沉积技术”。主要内容有：真空与低温等离子体物理基础、成膜技术、薄膜的检测与分析以及等离子体刻蚀。本书可作为物理电子技术、半导体与光电子技术、电子器件与材料以及功能材料等专业的本科生和研究生的教材或参考书。也可供有关工程技术人员阅读、参考。

本书的编写大纲经集体讨论，由姜祥祺执笔。李学丹编写第1、2、3和9章；万英超编写第4和5章；姜祥祺编写第8章；杜元成编写第6和7章。全书由李学丹统稿。

本书的出版是我们多年来教学与科研实践的结果，并参照许多有关书、刊的材料。我们向有关作者致谢。

由于我们水平有限，不妥和错误之处，恳请读者指正。

编 者

1993年2月于杭州

2A004/107

目 录

1 概 论	(1)
1.1 所谓薄膜	(1)
1.2 薄膜的制备	(1)
1.3 薄膜的检测	(2)
1.4 薄膜的特征	(3)
1.5 薄膜的应用	(4)
2 真空沉积的物理基础	(5)
2.1 真空物理基础	(5)
2.1.1 真空与压强	(5)
2.1.2 气体粒子间的碰撞	(6)
2.1.3 气体分子与固体表面的作用	(8)
2.1.4 真空中气体的流动,管道的流导	(10)
2.1.5 抽气过程的参数和基本方程	(12)
2.2 低温等离子体的物理基础	(12)
2.2.1 概述	(12)
2.2.2 低气压气体放电基础	(13)
2.2.3 低气压、冷阴极放电的伏安特性和着火电压	(18)
2.2.4 低气压、热阴极放电的伏安特性和着火电压	(24)
2.2.5 磁控辉光放电	(24)
2.2.6 高频放电	(26)
2.2.7 空心阴极放电	(27)
2.2.8 低温等离子体的特征	(29)
3 蒸发镀膜	(34)
3.1 蒸发和升华现象	(34)
3.2 蒸发时的残余气体压强	(35)
3.3 蒸发特性	(36)
3.3.1 饱和蒸汽压	(36)
3.3.2 蒸发粒子的速率和能量	(36)
3.3.3 蒸发速率	(37)
3.4 沉积特性	(37)

3.4.1	沉积速率与凝结系数	(37)
3.4.2	沉积膜的膜厚分布	(38)
3.5	蒸发源	(41)
3.5.1	电阻加热源	(41)
3.5.2	高频感应加热源	(45)
3.5.3	电子束加热源	(45)
3.5.4	激光束加热源	(46)
3.5.5	电弧加热蒸发源	(48)
3.6	蒸发材料	(49)
3.6.1	纯金属	(49)
3.6.2	合金	(52)
3.6.3	化合物	(52)
3.7	特殊蒸发技术	(56)
3.7.1	闪蒸蒸镀法	(56)
3.7.2	多蒸发源蒸镀法	(56)
3.7.3	反应蒸镀法	(57)
3.7.4	三温度蒸镀法	(58)
3.7.5	分子束蒸镀法(分子束外延法)	(58)
3.7.6	离子辅助镀法	(60)
3.8	蒸发镀膜实例	(60)
3.8.1	铝膜	(60)
3.8.2	镍—铬(Ni—Cr)薄膜	(60)
3.8.3	In_2O_3 — SnO_2 系透明导电膜	(62)
3.9	影响蒸镀膜性能的因素	(63)
3.9.1	沉积速率的选择	(63)
3.9.2	基片温度	(63)
3.9.3	基片的净化	(64)
4	溅射镀膜	(65)
4.1	概述	(65)
4.2	溅射基本规律	(66)
4.2.1	溅射机理	(66)
4.2.2	溅射率	(67)
4.2.3	溅射粒子的状态、能量分布及角分布	(72)
4.2.4	合金和化合物的溅射	(75)
4.3	直流溅射	(76)
4.3.1	直流二极溅射	(76)
4.3.2	直流三极溅射	(77)
4.4	射频溅射	(78)
4.5	磁控溅射	(80)

4.5.1	磁控溅射工作原理	(80)
4.5.2	平面磁控溅射	(84)
4.5.3	圆柱型磁控溅射	(87)
4.5.4	S枪与溅射枪磁控溅射源	(88)
4.6	对向靶溅射	(92)
4.7	反应溅射	(94)
4.7.1	概述	(94)
4.7.2	反应过程	(96)
4.7.3	反应溅射工艺参数	(97)
4.8	离子束溅射	(97)
4.8.1	离子源	(98)
4.8.2	低能离子束沉积	(100)
4.8.3	离子束溅射沉积	(100)
4.8.4	离子束辅助沉积	(102)
4.9	溅射成膜的特性	(103)
4.9.1	溅射膜生长机理	(103)
4.9.2	溅射膜的成份与结构	(105)
4.9.3	溅射成膜速率	(109)
4.9.4	溅射膜的均匀性	(112)
4.10	实例	(114)
4.10.1	纯钽与氮化钽薄膜	(114)
4.10.2	ITO透明导电膜	(115)
4.10.3	Y-Ba-Cu-O超导膜	(118)
4.10.4	垂直磁记录薄膜	(119)
4.10.5	溅射沉积类金刚石薄膜	(121)
5	离子镀	(124)
5.1	概述	(124)
5.2	离子镀原理与过程	(126)
5.3	离子轰击效应	(128)
5.3.1	溅射效应	(129)
5.3.2	基体和薄膜产生缺陷	(129)
5.3.3	结晶变化	(129)
5.3.4	表面形貌变化	(129)
5.3.5	引入气体	(129)
5.3.6	温度升高	(129)
5.3.7	表面成份变化	(130)
5.3.8	物理混合	(130)
5.4	离子镀过程中的离化率	(131)
5.5	离子镀过程的工艺参数	(134)

5.5.1	放电气体压力的影响	(134)
5.5.2	蒸发源与基体之间的距离	(134)
5.5.3	基体的几何形状	(135)
5.5.4	基体偏压的影响	(136)
5.5.5	基体温度	(136)
5.5.6	沉积速率	(137)
5.6	离子镀特点	(138)
5.6.1	离子镀沉积的涂层附着力	(138)
5.6.2	离子镀沉积技术的绕射性能	(138)
5.6.3	离子镀膜层组织致密	(139)
5.6.4	离子镀适用材料广泛	(139)
5.6.5	离子镀的沉积速度快	(139)
5.7	各类离子镀技术	(140)
5.7.1	DC(直流)二极型离子镀	(140)
5.7.2	三极型及多阴极型离子镀	(143)
5.7.3	活性反应离子镀	(143)
5.7.4	空心阴极离子镀	(148)
5.7.5	射频离子镀	(153)
5.7.6	热灯丝等离子枪离子镀	(156)
5.7.7	离子束团离子镀	(157)
5.7.8	多弧离子镀	(159)
5.7.9	磁控溅射离子镀	(162)
5.8	实例:Cr、Cr-C、Cr-N、Ti-N、Ti-C涂层的制备	(163)
6	化学气相沉积	(169)
6.1	化学气相沉积和物理气相沉积的比较	(169)
6.2	各类CVD方法	(170)
6.2.1	常压CVD	(171)
6.2.2	低压CVD(LPCVD)	(173)
6.2.3	MOCVD	(174)
6.2.4	PECVD	(177)
6.2.5	光辅助CVD(光CVD)	(179)
6.3	实例	(187)
6.3.1	SiO ₂ 膜	(187)
6.3.2	Si ₃ N ₄ 膜	(188)
6.3.3	多晶硅(poly-Si)膜	(189)
6.3.4	类金刚石和金刚石膜	(189)
7	干法刻蚀	(193)
7.1	概述	(193)

7.2	等离子刻蚀	(194)
7.3	反应离子刻蚀(RIE)	(196)
7.4	反应离子束刻蚀	(199)
7.5	光辅助干法刻蚀	(201)
8	薄膜厚度、沉积速率的测量和监控	(210)
8.1	膜厚的概念、物理意义及其分类	(210)
8.2	形状膜厚测量法	(212)
8.2.1	触针法	(212)
8.2.2	多光束干涉(MBI)法	(212)
8.2.3	薄膜断面直接观察法	(214)
8.3	质量膜厚测量法	(215)
8.3.1	微量天平法	(215)
8.3.2	石英晶体振荡(QCO)法	(216)
8.3.3	电离离子检测法	(219)
8.3.4	电子碰撞发射光谱(ELES)法	(220)
8.3.5	原子吸收光谱法	(221)
8.3.6	背散射法	(221)
8.4	物性膜厚测量法	(223)
8.4.1	电阻法	(223)
8.4.2	电容法	(224)
8.4.3	品质因数法(亦称涡流法)	(225)
8.4.4	椭圆偏振法	(226)
8.4.5	光电极值法	(228)
8.4.6	光吸收法	(230)
9	薄膜的形貌、组成与结构	(232)
9.1	薄膜形貌的观察	(232)
9.2	薄膜的组成分析	(233)
9.2.1	成份分析	(233)
9.2.2	化学结合态的分析	(236)
9.3	薄膜的结构分析	(239)
9.3.1	X射线衍射分析	(239)
9.3.2	电子衍射分析	(240)

1 概 论

1.1 所谓薄膜

薄膜是不同于其它物态(气态、液态、固体和等离子态)的一种新的凝聚态,有人称之为物质的第五态。顾名思义,薄膜就是薄层材料。它可以理解为气体薄膜,如吸附在固体表面的气体薄层。也可理解为液体薄膜,如附着在液体或固体表面的油膜。我们这里所指的薄膜是固体薄膜,即使是固体薄膜,也可分为薄膜单体和附着在某种基体上的另一种材料的固体薄膜,这里所指的薄膜属后者。它可以是在固体表面上镀上一层与基体材料不同的薄层材料;也可以是利用固体本身生成一层与基体不同的材料。至于薄膜的厚度应为多少,这无严格的定义,通常是指厚度为几微米以下的薄层。

薄膜的基体材料有绝缘体,如玻璃、陶瓷等。也有半导体,如硅、锗等。也有各种金属材料。薄膜材料也可以是各种各样的,如从导电性来分,可以是金属、半导体、绝缘体或超导体。从结构上来分,它可以是单晶、多晶、非晶(无定形)、微晶或超晶格的。从化学组成上来看,它可以是单质,也可以是化合物,它可以是无机材料,也可以是有机材料。

1.2 薄膜的制备

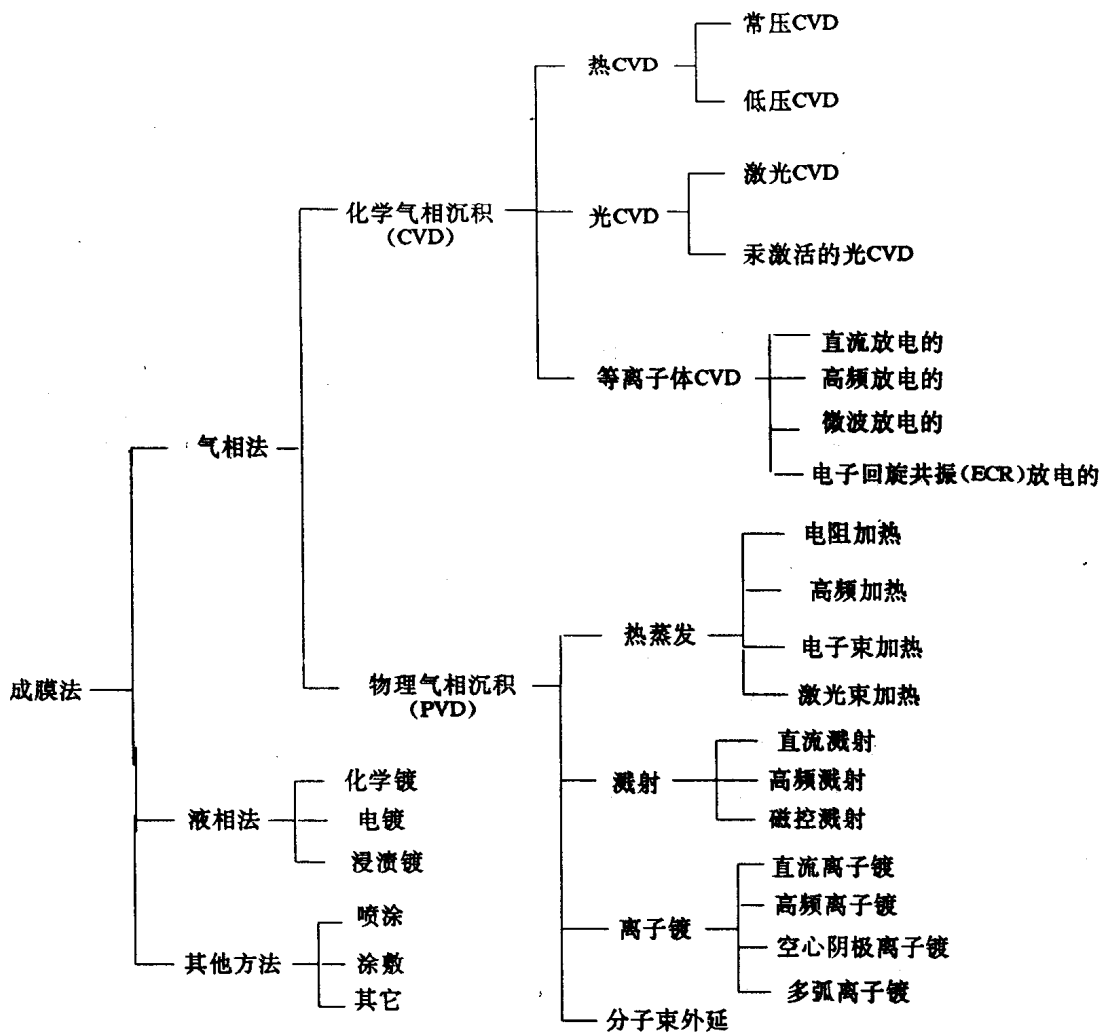
一般,对于制备薄膜的要求,可以归纳如下。

- (1)膜厚均匀;
- (2)膜的成份均匀;
- (3)沉积速率高,生产能力高;
- (4)重复性好;
- (5)具有高的材料纯度,保证化合物的配比;
- (6)具有较好的附着力(与基体),较小的内应力。

薄膜制备的方法很多,并可将它们分类,如分为化学法、物理法或化学物理法。现我们按气相、液相法分类,如下表。

气相法是利用各种材料在气相间、气相和固体基体表面间所产生的物理、化学过程而沉积薄膜的一种方法。它又可以分为化学气相沉积(Cheical Vapour Deposition,简称CVD)和物理气相沉积(Physical Vapour Deposition,简称PVD)。根据促使化学反应的能量可以来自加热、光照和等离子体,因此CVD又可分为热CVD、光CVD和等离子体CVD。物理气相沉积也可分为利用加热材料而产生的热蒸发沉积、利用气体放电产生的正离子轰击阴极(靶材)所产生的溅射沉积、把蒸发和溅射结合起来的离子镀以及分子束外延。

应该指出的是CVD中不是单一的只存在着化学过程,它同时也存在着物理过程,如原子或分子的激发、电离,各种粒子的扩散和在固体表面的吸附等。反之,PVD中也可能产生化学过程,如在蒸发或溅射过程中充入活性气体(O_2 、 N_2 等),则它们可和蒸发或溅射出来的粒子产生化学反应而



生成不同于靶材的薄膜,即所谓反应镀膜。液相法又可分为化学镀、电镀和浸渍镀。本书在成膜技术中着重介绍气相沉积技术。

1.3 薄膜的检测

对于制备后的薄膜,通常要进行检测,检查是否达到各方面的要求,因此检测是多方面的。如形貌的观察,观察薄膜表面的凹凸情况,有无裂纹、形状、密度、晶界尺寸,薄膜的截面结构等。薄膜的组成分析,以检查薄膜材料的纯度,有否杂质混入。化学结合态的分析,以确定薄膜材料的组分配比,即确定其为何种化合物。通常,对薄膜厚度无严格的要求,但对于光学薄膜除外,因膜厚的变化将引起薄膜的光学特性的改变,因此薄膜制备后要进行薄膜厚度的测量。由于同一材料的薄膜,如结晶态不同,它具有不同的特性,因此要测定其晶态、是单晶、多晶,还是微晶、非晶。

由于不同的薄膜具有不同的用途,制备后的薄膜除作上述检测外,还要进行特性的测试。如电学性、光学性、磁学性、光电性和力学性等。某些力学性具有普遍性,例如对于薄膜与基体间的附着力的测定,薄膜内部应用的测定等。

1.4 薄膜的特征

薄膜与大块材料相比,它具有某些特有的性能,正是这种特殊的性能,在某些方面得到应用^[1]。

(1)结构特征:由于薄膜有很大的表面积,很容易受环境气氛和基片状况的影响,所以除分子束外延法外,一般镀膜方法制成的薄膜的有序化程度较大块材料差,杂质浓度和缺陷都高于大块材料。例如在超高真空及 800℃单晶 Si 基片上可蒸镀成结构完整的 Si 膜,但当基片温度降为 500℃时,制成的膜中已含有大量的堆垛层错;而在室温基片上蒸发沉积的 Si 膜则为非晶态。又如 Ti、Mo 等在薄膜状态下为面心立方结构,而在大块时则为体心立方或六角结构。Ta 的块材一般只有体心立方结构,而在薄膜状态下形成四方结构,即 β Ta。

(2)金属薄膜的电导:薄膜的电子性质与大块材料的电子性质的差异非常明显,某些在薄膜上见到的物理效应,在大块材料上根本不存在。

对大块金属来说,其电阻因温度降低而减小,在高温区,电阻随温度的一次方减小,而在低温区,电阻随温度的五次方减小。但薄膜的情况不同。一方面,薄膜的电阻率要比大块金属的电阻率大;另一方面,温度降低后薄膜的电阻率不如大块样品下降得那样快。因为在薄膜情况下,表面散射对电阻的贡献很大。一般厚度小于 30nm 的薄膜,即使在 300K 的温度,表面散射对电阻的贡献也已经表现出来。

薄膜电导异常的另一个表现是磁场对薄膜电阻的影响:处于外磁场中的薄膜的电阻要比大块样品的电阻大一些,这是因为在这种情况下,电子在薄膜中沿螺旋形路线前进。只要螺旋线的半径大于薄膜的厚度,电子在运动过程中在表面处的散射就会产生附加电阻;使得薄膜在磁场中的电阻大于块材料的电阻,也大于薄膜在零磁场中的电阻。过种薄膜电阻对磁场的依赖关系叫磁阻效应,它有时被用来作为测量磁场强度的一种方便的手段。

(3)通过绝缘薄膜层的电导:当夹在两块金属电极之间的绝缘层变得很薄时,它的导电性会发生很大变化。因为在这种情况下,绝缘薄膜的导电性能不再由绝缘体的固有性质所决定,而主要由金属与绝缘体接触界面的特性来决定。金属与绝缘体间一个合适的欧姆接触,可以向绝缘薄膜中注入附加载流子,改变了绝缘体的电子态结构。加到薄膜绝缘层上的一个不大的电压也可以在靠近界面处的绝缘体内产生很强的电场。在这种情况下,由于场发射,可从阴极向绝缘体的导带中注入大量电流。实验表明,加到两个金属电极之间的绝缘薄层上的电压比较低时,它的电导表现为欧姆型,但当电场加大,则其伏-安特性就要偏离线性,而且,电场愈强,偏离线性愈严重。

绝缘薄膜层表现出来的这种反常电导行为,它的部分原因来自其非晶特性。在非晶态绝缘层的情况下,原来意义上的禁带已不存在,导带和禁带的界面变得模糊不清,再加上蒸发的绝缘层中往往还含有杂质和缺陷。甚至还有化学成份比的偏离,这些也会引起附加电导。

当夹在两金属电极之间的绝缘层变得很薄,如 5nm 时,通过绝缘层出现隧道电导,即使加到电极之间的电压低于界面势垒高度,导电电子也能通过这层绝缘薄膜。

(4)超导薄膜:超导薄膜的性质与大块超导体有明显差异。虽然薄膜的临界温度与大块超导体一般无多大差别,但如果某些超导薄膜与大块超导体结构明显不同,则薄膜超导体的临界温度可能变化很大。另一个对薄膜的性质有明显影响的因素是所谓邻近效应,当在一超导薄膜上再叠上另一层异质薄膜时,超导薄膜的临界温度会明显变化,尤其当超导膜的厚度很小时,这种影响就更显著。

超导薄膜的临界磁场与大块超导体也有明显差别。理论计算表明,薄膜厚度愈小,它的临界磁

场比大块超导样品的临界磁场愈高。

(5) 薄膜的磁学性质: 一百多年前, 人们就知道薄膜可以呈现铁磁性质, 但对薄膜的铁磁性质进行仔细研究, 却是最近二、三十年的事。人们发现铁磁薄膜对信号的存贮很有用, 可制成各种磁盘、磁带和薄膜存贮器。现已知道, 不但用 Fe、Ni、Co、Gd 等金属可制成铁磁薄膜, 用非金属的铁氧体, 石榴石及硫族化合物也可以制出铁磁薄膜。这种铁磁薄膜的特点是磁化强度向量 M 在薄膜平面内, 且处于平面内的这个易极化轴可以处于平面内任意方位角; 外加一个小磁场还可使磁化强度矢量反转。FeNi 薄膜的很强的磁各向异性主要来源于薄膜的特殊几何形状。外加一个磁场使铁磁薄膜磁化强度 M 的方位角发生改变的快慢, 是这种薄膜的重要参量。研究结果表明, M 在易磁化轴方向的反转时间为 1ns , 因而用这种铁磁薄膜可制成快速存贮元件, 如磁膜存贮器。

1.5 薄膜的应用

薄膜的应用非常广泛, 它可应用于电子(微电子、光电子等)、机械、光学、能源等工业方面以及作为传感器、变换器、装饰膜、高分子聚合膜等等应用。此外, 塑料表面的金属薄膜以及金属表面的塑料薄膜广泛应用于日常生活等方面, 现列表如下。

用途	薄膜材料
电极, 布线	Au, Al, Cu, Cr, Ti, Pt, Mo, W, Al-Si, Mo-Si
电阻膜	Cr, Ta, Re, Ta-N, Ta-Si, Ni-Cr, Ta-Al, SnO_2 , In_2O_3
电介质膜	AlN, BN, Si_3N_4 , Al_2O_3 , BeO , SiO, SiO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , HfO_2 , PbO, MgO, Nb_2O_5 , Y_2O_3 , ZrO_2 , BaTiO_3 , LiNbO_3 , PbTiO_3 ,
绝缘膜	Si_3N_4 , Al_2O_3 , SiO, SiO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5
磁性膜	Fe, Co, Ni, Ni-Fe, Te-Fe, GdCo, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
电子工业	超导膜 Nb, NbN, Nb_3Sn , Nb_3Ge , Nb_3Si .
半导体膜	Ge, Si, Se, Te, SiC, ZnO, ZnSe, CdSe, CdTe, CdS, PbS, PbO_2 , GaAs, GaP, GaN.
保护膜	Si_3N_4 , SiO, SiO_2 , Pyrex
透明导电膜	SnO_2 , In_2O_3 , ITO.
光电导膜	Sb_2S_3 , CdSe, Se-As-Te, ZnSe, PbO
荧光膜	ZnS, ZnS+ZnSe, ZnS+CdS
光学工业	反射膜, 增透膜 SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , ZnS, ZnO_2 , MgF_2 , Y_2O_3 ;
干涉膜	MgO , CdS, SiO, WO_3 .
机械工业	硬化膜 Cr, TiN, TiC, SiC, WC, BN, Ta_2C , ZrN, Al_2O_3 .
耐蚀, 耐热膜	Al, Zn, Cd, Cr, Ti, Ta, W, TiN, TiC, SiC.
能源工业	太阳能电池, 聚热膜, 防 a-Si, Al_2O_3 , CeO, CdS, CoO_2 , Co_3O_4 , CuO, MgF_2
反射膜, 保护膜, 透射膜	SiO, SiO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 , ZnS, ZrO.
热敏, 气敏, 温敏	Pt, Ni, Cu, Ti, Ge, Si, SnSe, SiC, MnCo, V_2O_5 .
传感器	压敏, 氧气传感器 FeNiCo, TaN, BaTiO_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , GdCo, Co
红外线传感器	MnBi , SiO_2 , C, FeNi, FeCo , Fe
其它	装饰膜 TiC, TiN, Ag, Au, Al, ZrN.
高分子聚合膜	—

参 考 文 献

[1] 杨沛然, 现代物理知识, 1990(4): 22

2 真空沉积技术的物理基础

在薄膜制备技术中,很多情况下是在真空条件下进行的。如蒸发镀、溅射镀、离子镀以及低压化学气相沉积等。而且在不少情况下,还要利用低温等离子体(通常由气体放电产生)。如溅射镀、离子镀以及等离子体化学气相沉积等。为此,本章介绍两方面的内容:真空物理基础与低温等离子体物理基础,作为本书的预备知识。

2.1 真空物理基础

2.1.1 真空与压强

所谓“真空”是指低于一个大气压的气体状态,即与正常的大气相比,是较为稀薄的一种气体状态。其特点是:“真空”容器受到大气的压力作用,压力的大小视容器内、外压差而定;而且由于气体较稀薄,即单位体积内的分子数目较少,故分子之间或分子与其它质点(如电子、离子)之间的碰撞就比大气下少,分子在一定时间内碰撞表面(如置于容器中的固体或容器器壁)上的次数亦相对减少。

真空度是对气体稀薄程度的一种量度,作为这种量度,最直接的物理量应该是每单位体积中的分子数。但是,真空度的高低通常都用气体的压强来表示。气体压强越低,就表示真空度越高;反之,压强越高,真空度就越低。

气体的压强是指气体作用于单位面积器壁上的压力,故其单位取决于力及面积所采用的单位。在 CGS 单位制中,力的单位为达因,面积单位为平方厘米,故压强单位就为达因/厘米²,一达因/厘米²称为一微巴(microbar),或写成 μba 。在 MKS 单位制中,力的单位为牛顿,面积单位为平方米,故压强单位为牛顿/厘米²,一牛顿/米²称为一帕斯卡(pascal),简称帕(Pa)。帕是国际计量大会所规定的国际单位制压强单位,但因早期都用汞柱高度测量压强,故毫米汞柱(mmHg)做为压强单位仍然沿用至今,并曾将 760 毫米纯汞柱高度规定为一个标准大气压。第 10 届国际计量大会决定用帕来定义标准大气压:

$$1 \text{ 标准大气压(ATM)} = 101\,325 \text{ Pa}$$

并以这样规定的标准大气压的 1/760 称为一托(Torr)。

表 2.1 列出了各种压强单位之间的换算表。通常根据压强的高低,将真空划成五个区域:

粗真空	760~10	} × 133 Pa
低真空	10~10 ⁻³	
高真空	10 ⁻³ ~10 ⁻⁸	
超高真空	10 ⁻⁸ ~10 ⁻¹²	
极高真空	<10 ⁻¹²	

粗真空下,气体空间以分子碰撞为主,低真空下,则分子相互碰撞和分子与器壁碰撞数量差不多;高真空下,以分子与器壁碰撞为主;超高真空下,则分子与器壁的碰撞次数亦很稀少了。

表 2.1 新旧压强单位换算表

	帕(新) (Pa)	托 (Torr)	微米汞柱 (μHg)	微巴 (μba)	毫巴 (mba)	大气压 (atm)	磅/英寸 ² (lb/in ²)
1 帕(1 牛顿/米 ²)	1	7.50062×10^{-3}	7.50062	10	10^{-2}	9.86923×10^{-8}	1.450×10^{-4}
1 托(1 毫米汞柱)	133.322	1	10^3	1333.22	1.33322	1.31579×10^{-3}	1.934×10^{-2}
1 微米汞柱	0.13322	10^{-3}	1	1.33322	1.33322×10^{-3}	1.31579×10^{-6}	1.934×10^{-5}
1 微巴(1 达因/厘米 ²)	10^{-1}	7.50062×10^{-4}	7.50062×10^{-1}	1	10^{-3}	9.86923×10^{-7}	1.450×10^{-5}
1 毫巴	10^2	7.50062×10^{-1}	7.50062×10^2	10^3	1	9.86923×10^{-4}	1.450×10^{-2}
1 大气压	101325	760	760×10^3	1013.25×10^3	1013.25	1	14.696
1 磅/英寸 ² (1 普西)	6895	51.715	51.715×10^3	6.895×10^4	68.95	6.805×10^{-2}	1

气体分子(或原子)对器壁进行大量的、无规则的碰撞是产生压强的本质。某一容器内的压强与气体分子浓度、它的平均动能成正比,或与它的温度成正比(视作理想气体),气体压强可用下式表示:

$$p = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) = nkT \quad (2.1)$$

式中: p ——气体压强;

n ——气体分子浓度;

\bar{v}^2 ——气体分子速率的平方平均值;

k ——波尔茨曼常数;

T ——气体温度。

当存在混合气体时,根据道尔顿分压定律,混合气体的总压强等于其各组成气体的分压强之和,用公式表示为:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_k \quad (2.2)$$

式中的分压强 p_i ($i=1, 2, \dots, k$) 是指各成份气体单独占有混合气体原有体积时所具有的压强。当混合气体中存在可凝性蒸汽时,可凝性蒸汽只能达到其在该温度下饱和蒸汽压的压强,超过这个压强,可凝性蒸汽便液化。

2.1.2 气体粒子间的碰撞

从气体分子运动论可知,气体分子作无规则的热运动,其速率分布符合麦克斯韦分布定律。分子从一处移到另一处时,与其它分子不断地碰撞,其所走的路程是迂回的折线。现讨论粒子碰撞的平均自由程和自由程分布的规律:

(1) 气体分子的平均自由程

假设气体分子类似弹性球,直径为 d 。某一指定分子的中心的运动方向为轴,画一圆筒,则凡是中心在圆筒内的分子,均将被指定分子所碰撞。该圆筒的截面积为 $\sigma = \pi d^2$, σ 称为分子的碰撞截面。

设分子的平均速度为 \bar{v} ; 单位体积内的分子数(分子密度)为 n 。则在时间 t 内,一个分子所走过的路程为 $\bar{v}t$, 相应的圆柱体体积为 $\sigma \cdot \bar{v} \cdot t$ 。则一个分子与其它分子的碰撞次数为 $n \cdot \sigma \cdot \bar{v} \cdot t$, 而单位时间内的碰撞次数为 $n \cdot \sigma \cdot \bar{v} \cdot t / t = n \cdot \sigma \cdot \bar{v}$ 。因此,一个分子在两次碰撞间所走过的平均距离为 $\bar{\lambda} = \bar{v} / n \cdot \sigma \cdot \bar{v} = 1 / n \cdot \sigma$, 称为分子的平均自由程。上述计算中,未考虑到其它分子也在运动,以及

分子的速率分布的问题。严格的计算是将这两点考虑进去,得到的结果是:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2} \quad (2.3)$$

因 $P = nkT$, 故上式可改写成:

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 P} \quad (2.4)$$

若温度和气体种类一定, 则 $\bar{\lambda} \cdot P = \text{常数}$ 。

应该指出的是, 自由程是指气体分子间的碰撞, 而气体分子与容器器壁间的碰撞, 不能用此概念。分子平均自由程 λ 与容器尺寸 D (直径) 的比值 $\bar{\lambda}/D$ 称为克努曾 (Knudsen) 系数, 用 K_n 表示。如果 $K_n \ll 1$, 则分子间的碰撞是主要的; 如果 $K_n \gg 1$, 则分子与器壁间的碰撞是主要的。

上面讨论的是单一气体的情况。如为多种气体成份, 则成份 1 的气体分子在混合气体中的平均自由程 $\bar{\lambda}_1$ 为^[1]:

$$\bar{\lambda}_1 = \frac{1}{\pi \sum_{i=1}^k \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_i} \left(\frac{d_1 + d_i}{2}\right)^2 n_i}} \quad (2.5)$$

式中: $\bar{\lambda}_1$ —— 成份 1 的分子在混合气体中的平均自由程;

m_1, m_i —— 第 1 种、第 i 种气体分子的质量;

d_1, d_i —— 第 1 种、第 i 种气体分子的直径;

n_i —— 第 i 种气体分子的密度。

(2) 离子或电子在气体中的自由程

离子或电子在气体中运动时, 它们将与气体分子碰撞。考虑到离子或电子的数目比气体分子要少得多, 因此不考虑离子或电子本身之间的碰撞。

对离子来说, 可以认为它们的直径与分子的直径相同, 但它们的运动速率由于受电场的作用而远大于分子的速率, 因此可近似认为分子是静止的。这样, 离子的平均自由程 $\bar{\lambda}_i$ 根据前述计算为:

$$\bar{\lambda}_i = \frac{1}{\pi d^2 n} = \sqrt{2} \bar{\lambda} \quad (2.6)$$

对于电子, 由于其质量轻, 在电场作用下其运动速率更快, 因此分子同样可视为静止。但电子的直径小, 比分子, 它可略去不计。因此电子的平均自由程 $\bar{\lambda}_e$ 根据前述计算为:

$$\bar{\lambda}_e = \frac{4}{\pi d^2 n} = 4 \sqrt{2} \bar{\lambda} \quad (2.7)$$

表 2.2 给出了某些气体的分子、离子和电子的平均自由程 (在 25°C 和 133Pa 的情况下)。

表 2.2 某些气体的分子、离子和电子的平均自由程

气 体	He	Ne	Ar	Kr	Xe	H ₂	O ₂	CO ₂	Hg	空气
$\bar{\lambda} (10^{-3} \text{cm})$	14.72	10.45	5.3	4.06	2.98	9.31	5.40	3.34	3.8	5.09
$\bar{\lambda}_i (10^{-3} \text{cm})$	20.9	14.8	7.52	5.76	4.22	10.32	7.67	4.75	5.4	7.22
$\bar{\lambda}_e (10^{-3} \text{cm})$	84	59.2	30.2	23	16.8	53	30.2	18.9	21.6	288.8

(3) 气体分子的自由程分布

在大量无规则运动的分子中, 其自由程有长有短, 有的比 $\bar{\lambda}$ 长, 有的比 $\bar{\lambda}$ 短。现在讨论在全部分子中, 自由程介于给定长度区间 $x \sim x + dx$ 的分子数有多少。

设有 N_0 个分子, 在与其它分子碰撞时, 每碰撞一次, 减少一个分子, 通过 x 路程时还剩下 N 个

分子,在下段的 dx 中程上又减少了 $-dN$ 个分子 ($-dN$ 表示 N 的减少量)。下面来计算 N 。

单位长度路程上,每个分子平均碰撞 $1/\lambda$ 次。在 dx 路程上,每个分子平均碰撞 dx/λ 次。因此由于碰撞,分子的减少量:

$$-dN = \frac{1}{\lambda} N dx$$

进行积分:

$$\ln N = -\frac{x}{\lambda} + C$$

当 $x=0$ 时, $N=N_0$, 代入上式, 确定积分常数 C , 得 $\ln N_0 = C$, 故得:

$$N = N_0 e^{-x/\lambda} \quad (2.8)$$

N 表示 N_0 个分子中经路程 x 未遭碰撞的分子数, 即表示 N_0 个分子中自由程大于 x 的分子数。图 2.1 画出了 N/N_0 与 x/λ 的关系曲线。

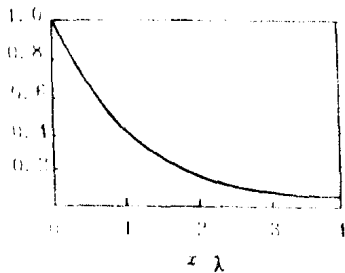


图 2.1 N/N_0 与 x/λ 的关系曲线

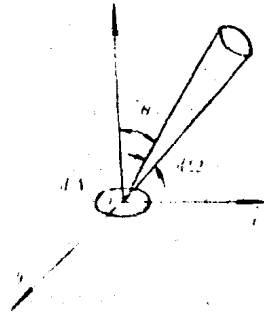


图 2.2

2.1.3 气体分子与固体表面的作用

真空容器内的气体分子由于作无规则的热运动,引起相互碰撞外,还将与容器壁内表面发生碰撞,其结果将产生反射、漫射、吸附和吸气。

(1) 气体分子与容器表面的碰撞

设一容器中的气体已达完全平衡,在容器内壁上任取一小面积 dA , 见图 2.2。现计算单位时间内气体分子碰撞此面积的数目。

由于分子的混沌性,运动的各个方向机会均等。任何时候运动方向在立体角 $d\Omega$ 中的几率为 $d\Omega/4\pi$ 。设 $d\Omega$ 与 dA 面的法线成 θ 角,单位时间内速率在 $v \sim v+dv$ 间的分子从立体角 $d\Omega$ 飞来碰撞于 dA 上的数目,显然就是以 $\cos\theta dA$ 为底、 v 为高的圆筒中该种 ($v \sim v+dv$) 分子的数目,即:

$$\frac{d\Omega}{4\pi} n f(v) dv \cdot v \cos\theta dA$$

式中 n 为分子的密度,对 v 从 $0 \sim \infty$ 积分,则得单位时间从立体角 $d\Omega$ 飞来,碰撞到 dA 上的分子数,即为:

$$\frac{d\Omega}{4\pi} n \cos\theta dA \int_0^{\infty} v f(v) dv = \frac{d\Omega}{4\pi} n v \cos\theta dA \quad (2.9)$$

此结果表示,碰撞于一个平面上的分子数,其数目与 θ 的余弦成正比。现计算从任何角度,单位时间碰撞于 dA 上的分子总数。取 dA 的法线为极坐标 θ, φ 之轴,并将 $d\Omega$ 写成 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ 。对 φ 从 $0 \sim 2\pi$ 积分,得单位时间内从 $\theta \sim \theta+d\theta$ 两锥间碰撞于 dA 上的分子数为:

$$\frac{n v}{2} \sin\theta \cos\theta dA$$