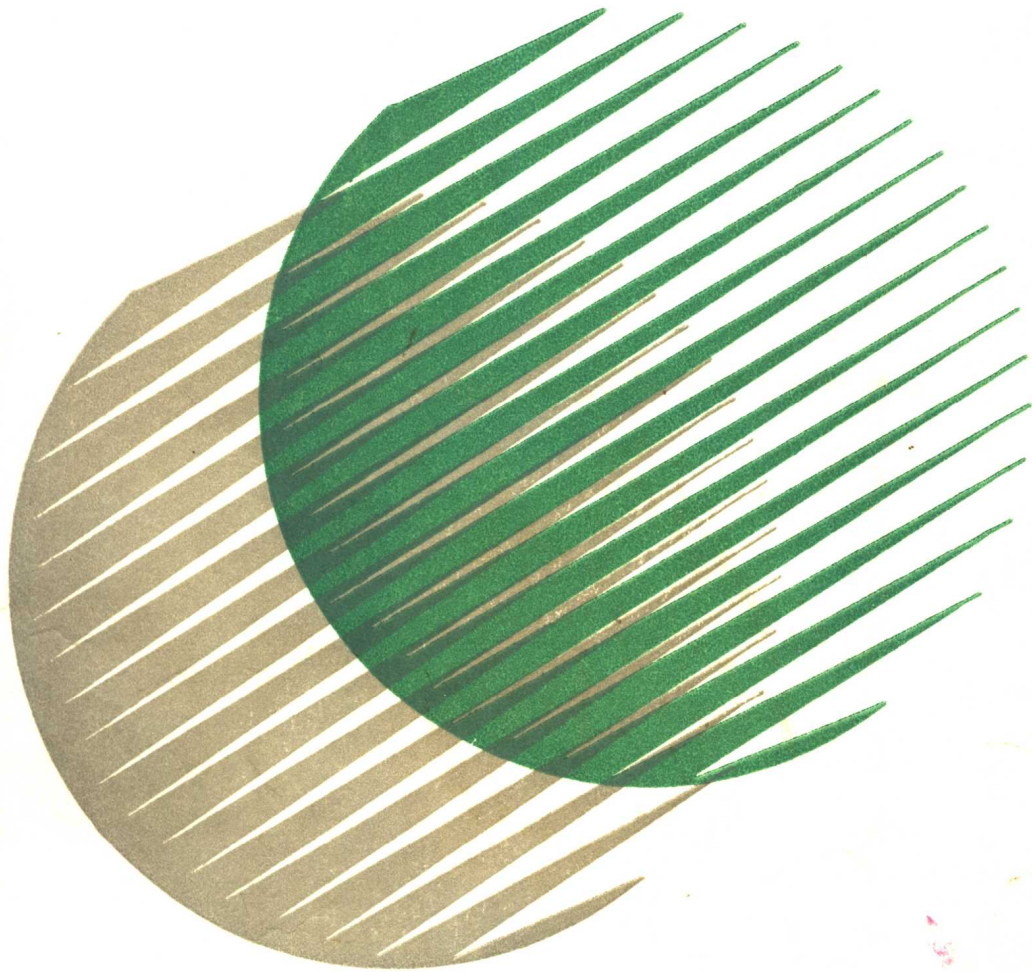


GH

高等专业学校 规划教材
工科电子类

薄膜电子学

孔庆升



电子工业出版社

薄膜电子学

孔庆升

电子工业出版社

(京)新登字055号

内 容 简 介

本书以薄膜电子器件为中心,简单介绍薄膜的各种制备工艺及薄膜结构成分分析方法;详细介绍薄膜的基本特性;系统而详细地介绍包括电、磁和电磁波方面的薄膜器件。

本书适用于物理电子技术专业本科生选修课程及电子物理与器件专业研究生课程,也可供工厂与科研单位有关人员作参考书。

薄 膜 电 子 学

孔 庆 升

责任编辑 陈晓莉

电子工业出版社出版(北京市万寿路)
电子工业出版社发行 各地新华书店经销
中国科学院印刷厂印刷

开本: 787×1092毫米 1/16 印张: 17.5 字数: 440 千字

1994年9月第1版, 1994年9月第1次印刷

印数: 1000册 定价: 9.90元

ISBN 7-5053-2457-8/TN·713

出 版 说 明

根据国务院关于高等学校教材工作的规定,我公司承担了全国高等学校和中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力,有关出版社的紧密配合,从1978~1990年,已编审、出版了三个轮次教材,及时供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要,贯彻国家教委《高等教育“八五”期间教材建设规划纲要》的精神,“以全面提高教材质量水平为中心,保证重点教材,保持教材相对稳定,适当扩大教材品种,逐步完善教材配套”,作为“八五”期间工科电子类专业教材建设工作的指导思想,组织我公司所属的八个高等学校教材编审委员会和四个中等专业学校专业教学指导委员会,在总结前三轮教材工作的基础上,根据教育形势的发展和教学改革的需要,制订了1991~1995年的“八五”(第四轮)教材编审出版规划。列入规划的,以主要专业主干课程教材及其辅助教材为主的教材约300余种。这批教材的评选推荐和编审工作,由各编委会或教学指导委员会组织进行。

这批教材的书稿,其一是从通过教学实践、师生反应较好的讲义中经院校推荐,由编审委员会(小组)评选择优产生出来的,其二是在认真遴选主编人的条件下进行约编的,其三是经过质量调查在前几轮组织编写出版的教材中修编的。广大编审者、各编审委员会(小组)、教学指导委员会和有关出版社,为保证教材的出版和提高教材的质量,作出了不懈的努力。

限于水平和经验,这批教材的编审、出版工作还可能有缺点和不足之处,希望使用教材的单位,广大教师和同学积极提出批评和建议,共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

中国电子工业总公司教材办公室

前 言

本教材系按中国电子工业总公司的工科电子类专业教材 1991~1995 年编审出版规划,由电子物理与器件专业教材编审委员会薄膜电子学编审小组征稿并推荐出版。责任编辑委为黄光周。

本教材由华南理工大学孔庆昇编写,西安交通大学王力衡教授担任主审。黄运添副教授协助审查了七、八、九章。

本课程的参考学时为 60 学时,其主要内容分为三部分:第一部分(第一章)简介薄膜的各种制备工艺及薄膜结构成分分析方法。第二部分(包括第二、三、四章)详细介绍薄膜的基本特性。第三部分(包括第五、六、七、八、九、十章)是全书的中心,它系统地介绍包括电、磁和电磁波方面的薄膜器件。

本课程可独立开出,又可作为《薄膜技术》的后续课。对于后一种情况,学时可适当减少(例如 50 学时),本教材的第一、二部分可选择讲授。由于编者水平有限,书中难免存在一些缺点和错误,殷切希望广大读者批评指正。

目 录

第一章 薄膜工艺导论	1
1.1 “薄膜”的含义及薄膜的独特性质	1
1.2 薄膜生长过程	1
1.2.1 薄膜生长的主要阶段	1
1.2.2 薄膜的结构缺陷	2
1.2.3 镀膜参数对结构的影响	3
1.2.4 薄膜特有的结构和组成	7
1.3 气相淀积技术	8
1.3.1 物理气相淀积 (PVD).....	8
1.3.2 化学气相淀积 (CVD).....	18
1.4 溶液淀积技术	21
1.4.1 化学溶液淀积 (CSD).....	21
1.4.2 电化学淀积 (ECD).....	24
1.4.3 液相外延 (LPE).....	25
1.5 薄膜结构分析	25
1.5.1 衍射技术	25
1.5.2 显微镜观察	27
1.6 组成分析	28
1.7 LB (Langmuir-Blodgett) 技术	30
第二章 金属薄膜的电特性	32
2.1 块状电阻的成因	32
2.1.1 电阻的意义及其计算公式	32
2.1.2 电子与振动的晶格(声子)的碰撞; 温度的影响	32
2.1.3 杂质原子与电子的碰撞(点缺陷的影响)	33
2.1.4 晶体结构不完整造成的电阻率	34
2.1.5 马德森定律	34
2.2 连续薄膜的电阻	35
2.2.1 薄膜电特性的测量	35
2.2.2 厚度对连续薄膜电阻率的影响	36
2.3 不连续薄膜	40
2.3.1 不连续薄膜的实验观察	40
2.3.2 不连续薄膜的导电理论	41
2.4 磁场电效应	43
2.5 温差电势	46
第三章 贯穿绝缘薄膜的电子导电	48
3.1 引言	48

3.1.1 绝缘薄膜与块状绝缘体的差别	48
3.1.2 绝缘薄膜的能带结构	49
3.2 金属-绝缘体接触	49
3.2.1 欧姆接触——(马特-葛尼)(Mott-Gurney)	50
3.2.2 中性接触	52
3.2.3 阻塞接触-肖特基接触	52
3.3 金属-绝缘体-金属系统(MIM 系统)的能带图	53
3.3.1 双欧姆接触	53
3.3.2 双阻塞接触	54
3.3.3 本征绝缘体的阻塞接触	54
3.4 表面态对接触的影响	55
3.4.1 绝缘体的自由表面	55
3.4.2 有表面态时的金属-绝缘体接触	56
3.5 非常薄的绝缘膜的导电——隧道效应导电	57
3.5.1 等温隧道效应理论	57
3.5.2 隧道电流与温度的关系	59
3.5.3 金属-绝缘体-半导体的隧道电流	61
3.6 强场效应	63
3.6.1 界面限制的李查逊-肖特基效应	63
3.6.2 体限制导电中的普尔-弗兰克尔效应	66
3.6.3 从电极(界面)限制到体限制过程的转变	67
3.7 绝缘体的空间电荷限制电流	67
3.7.1 双欧姆接触绝缘体的电位分布和电荷分布	67
3.7.2 无阱绝缘体在良好欧姆接触下的导电性	68
3.7.3 缺陷绝缘体——含阱绝缘体	69
第四章 电介质膜的电特性	71
4.1 有关的电学理论	71
4.2 直流导电机理	72
4.2.1 强场导电	73
4.2.2 弱场导电	74
4.2.3 温度关系	75
4.3 交流导电机理	76
4.3.1 弛豫峰	76
4.3.2 不随频率而变的损耗	77
4.4 介电常数	78
4.4.1 本征介电常数	79
4.4.2 介电常数与膜厚的关系	79
4.5 电容及介电常数的温度系数	80
4.5.1 非本征状态	80
4.5.2 本征状态	81
4.5.3 实验数据	82
4.6 击穿强度	82

4.6.1 碰撞电离	84
4.6.2 焦耳热破坏	84
4.6.3 实验	85
第五章 薄膜的压电、压阻特性及其应用	86
5.1 压电薄膜导论	86
5.1.1 引言	86
5.1.2 立方和六方晶体的压电耦合	87
5.1.3 薄膜中的压电耦合	89
5.2 压电材料及薄膜的取向效应	89
5.2.1 纤维状结晶结构	89
5.2.2 非铁电无机压电膜	90
5.2.3 铁电无机压电膜	91
5.2.4 高分子压电膜	91
5.3 压电薄膜体波模的应用	92
5.3.1 体波模薄膜换能器的电特性	92
5.3.2 用于信号处理的超声波器件	95
5.3.3 音响器件	96
5.3.4 振子	97
5.3.5 传感器	98
5.4 声表面波 (SAW) 器件	98
5.4.1 声表面波的基础知识	99
5.4.2 声表面波器件的材料	104
5.4.3 声表面波器件	105
5.5 薄膜的压阻特性	110
5.5.1 块状材料的压阻特性	110
5.5.2 金属膜的压阻特性	111
5.5.3 半金属及半导体的压阻特性	112
5.5.4 应变计	113
第六章 薄膜在微电子学的应用	115
6.1 引言	115
6.2 薄膜无源元件	115
6.2.1 电阻	115
6.2.2 电容器	117
6.2.3 电感器	121
6.2.4 导体 (互连和接触)	121
6.3 有源薄膜器件与全薄膜集成电路	122
6.3.1 有源薄膜器件	122
6.3.2 全薄膜集成电路	129
6.4 电荷耦合器件	130
6.4.1 MOS 电容的物理性质	131
6.4.2 CCD 的工作过程	138
6.4.3 CCD 主要性能参数	139

第七章 薄膜光电器件	141
7.1 薄膜光敏器件	141
7.1.1 光电导中的物理过程	141
7.1.2 光子探测器	144
7.1.3 静电复印机的光感受器	146
7.2 薄膜太阳能电池	149
7.2.1 工作原理	150
7.2.2 非晶态硅薄膜太阳能电池	155
7.3 薄膜显示器件	161
7.3.1 电致发光显示(FL)	163
7.3.2 电致变色显示	167
7.4 光(数据)存储器件	170
7.4.1 光孔存储器	170
7.4.2 全息存储	170
第八章 光与热器件	175
8.1 薄膜光学	175
8.2 减反射膜(AR 膜)	176
8.2.1 单层 AR 膜	177
8.2.2 双层 AR 膜	178
8.2.3 多层和非均匀 AR 膜系	180
8.3 薄膜热探测器	181
8.3.1 电阻式热探测器	182
8.3.2 热电偶和热电堆	184
8.3.3 热释电型热探测器	185
8.3.4 临界参数热探测器及其他	192
8.4 热摄像器件	193
8.4.1 半导体类热摄像器件	193
8.4.2 热释电型热摄像器件	195
8.4.3 其他类型的红外成像器件	196
第九章 磁性薄膜器件	198
9.1 引言	198
9.2 薄膜的磁学性质	199
9.2.1 单轴各向异性	199
9.2.2 磁畴和畴壁	202
9.2.3 磁化反转	204
9.2.4 磁阻效应	208
9.2.5 多层膜的性质	209
9.3 磁性薄膜的应用	212
9.3.1 存储器	212
9.3.2 磁传感器	228
第十章 薄膜超导器件	232

10.1	引言	232
10.2	超导现象和唯象理论	233
10.2.1	零电阻现象与超导转变温度	233
10.2.2	完全抗磁性	233
10.2.3	临界磁场与临界电流——西尔斯比定则	234
10.2.4	伦敦理论和穿透深度	234
10.2.5	超导体的自由能	235
10.3	超导电性的微观理论	236
10.3.1	电子-晶格相互作用与库柏对	236
10.3.2	超导基态与能隙	238
10.4	薄膜的超导特性	239
10.4.1	薄膜的临界温度	239
10.4.2	薄膜的临界磁场	241
10.4.3	薄膜的临界电流	242
10.5	S-N 态变换器件	243
10.5.1	开关器件	244
10.5.2	冷子管放大器	246
10.5.3	计算机存储器	247
10.6	全磁通量子化	249
10.7	准粒子隧道效应	250
10.8	约瑟夫森隧道效应	252
10.9	超导量子干涉器件	256
10.9.1	dc SQUID	256
10.9.2	rf SQUID	258
10.9.3	SQUID 的结构	261
10.10	超导电子学应用	262
10.11	超导薄膜的制备及其材料	262
10.11.1	第一、第二类超导材料	262
10.11.2	各种超导材料的化学组成及性质	263
10.11.3	高 T_c 超导薄膜的制备	265
10.11.4	高 T_c 超导薄膜在器件中的应用	267
各章参考文献		267

第一章 薄膜工艺导论

“薄膜电子学”将介绍与电子学有关的薄膜性质和薄膜器件。为此必须知道什么是薄膜,它有什么独特的性质,如何制备,如何表征它的性质,这就是本章的任务。本章将扼要介绍各种成膜方法、结构组份分析方法。

1.1 “薄膜”的含义及薄膜的独特性质

本书所谓的“薄膜”是:在称为衬底或基片的固体支持物表面上,通过物理过程、化学过程或电化学过程使单个原子分子或离子逐个凝聚而成的固体物质。从原子层厚,即 10^{-1}nm 到 $10\mu\text{m}$ 厚的膜都是薄膜的研究范围。另一类膜,即使很薄仍被称为厚膜,厚膜就是在衬底上披复上的悬浮液或膏状物经干燥后形成的膜。例如印刷膜、涂布膜或塑料膜等。由于薄膜形成过程中单个原子、分子或离子可呈气相或液相形态存在,故薄膜淀积方法可分为两大类:(1)气相淀积和(2)液相淀积。

薄膜的特有性质,即与块状材料不同的性质不仅归因于厚度薄和大的表面体积比,还归因于逐个粒子凝聚而引起的独特物理结构。厚度薄引起的现象有光的干涉、电子隧道过程、高的电阻率和低的电阻温度系数、超导体的临界磁场和临界温度的增高,约瑟夫逊效应和平面磁化等等。厚度薄和微结构都使薄膜有大的表面体积比,从而影响了气体吸附、扩散和催化作用。某些材料由于具有亚稳态的无序结构而呈现高的超导转变温度、抗腐蚀性、硬度、热电势及光吸收等。

1.2 薄膜生长过程

1.2.1 薄膜生长的主要阶段

镀膜主要包括三个过程:(1)产生适当的原子、分子或离子的粒子;(2)通过媒质输运到衬底上;(3)粒子直接或通过化学或电化学反应而凝聚在衬底上面形成固体淀积物。第3个过程又可以大致分成四个阶段:

一、核化和小岛阶段

入射到衬底上的单个粒子(若入射能量不太大)失去垂直衬底表面的速度分量,吸附在衬底表面。吸附粒子最初没有与衬底达到热平衡,能在表面自由移动,并与其他吸附粒子碰撞,结合成较大的粒子团。这些团称为核,它们在开始阶段是不稳定的,有自发解体和解吸的趋势,这是因为这时的核的吉布斯自由能 ΔG 。随核半径增大而增大,如图1.1 OA段所示,而热力学规律表明,系统总是自发地向自由能减小的过程方向变化的。对于给定的淀积条件和淀积参数,有一对应的核半径值 r^* ,当核半径小于 r^* 时,核可能因解体和解吸而消失,亦可能因碰撞并入更多吸附粒子而增大,当核半径大于 r^* 时,核就成

为稳定核,有自发增大的趋势,因为这时核的吉布斯自由能随半径增大而减小,如曲线的 AB 段所示。这样的核就不再会消失。故 r^* 称为临界核半径,对应的核为临界核。山丘形的 $\Delta G_n \sim r$ 曲线就是自由能势垒或核化势垒,势垒高就是临界核自由能。上述的核

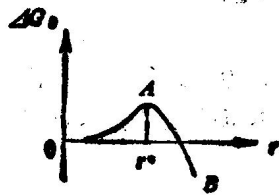


图 1.1 核的 ΔG_n 与半径关系

克服吉布斯自由能势垒达到临界尺寸,而成为稳定核的过程就是核化阶段。以后核可继续增大,核数目增多直至达到饱和核密度。核的增大可以通过两个过程实现,即接纳从气相碰入的粒子或接纳沿表面扩散碰入的吸附粒子,通常后一过程起主要作用。核的密度和核的平均大小决定于诸如入射粒子能量、入射率、吸附、解吸、扩散的激发能和衬底的温度、形貌、化学性质等淀积参数。长大了的核称为小岛。

二、合并阶段

小岛合并成大岛,根据表面能减小的自发趋势,大岛将调整其形状,空出部份原来占有的衬底面积。在新空出的衬底面积处又开始核化过程。吸附粒子的移动性越大(例如通过提高衬底温度来实现)则合并的倾向越强。

三、沟道阶段

大岛增大并相互接触,这时形状不会有大的调整,因此衬底表面留下窄沟和空洞,薄膜将由不连续的岛状结构变为多孔的网状结构。

四、连续薄膜

当沟道和空洞被填满后就成连续膜。与上述四个阶段对应的电子显微照片示于图 1.2。

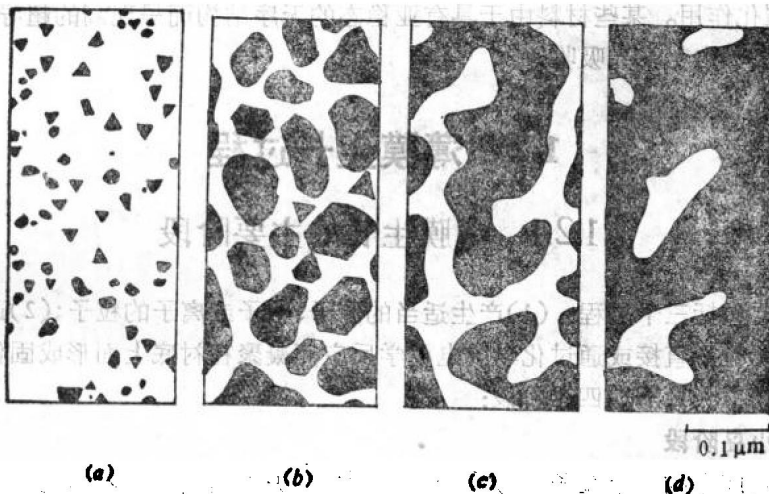


图 1.2 MoS_2 上 Ag 膜形成过程的电子显微照片

1.2.2 薄膜的结构缺陷

除在特殊条件下,各岛的结晶取向和表面形貌细节各不相同、随机分布,因而当小岛彼此接触时,晶界和各种点缺陷、线缺陷会由于小岛几何配置和结晶取向失配而被结合到

薄膜中,如图 1.3 所示。如果晶粒随机取向,薄膜形成环形衍射图,即薄膜是多晶结构。如果晶粒很小 ($\leq 2 \text{ nm}$), 薄膜形成晕状衍射图, 与高度无序的或非晶结构的衍射图形相似。应该指出,即使在特殊条件下在适当的单晶衬底上淀积薄膜,尽管衬底上各岛的取向都相同,亦不能获得单晶膜,而只能获得由取向平行的、以低晶边角彼此接触的单晶晶粒所构成的膜。这类膜与单晶有相似的衍射图,它们被称为外延单晶膜。

除晶界外,外延单晶膜还有其他的结构缺陷,例如位错线、堆垛层错、微双晶、双晶晶界、多重位晶界 (multiple-positioning) 以及由缺陷聚集而成的次要的缺陷 (例如位错环、堆垛层错和四面体的或小点状的缺陷)。要指出的是: 在多晶薄膜中很少出现堆垛层错和双晶晶界。在多晶膜中最常出现位错,其密度达 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ 线/cm}^2$, 它们大部份是在薄膜生长的沟道空洞阶段 (即网络状阶段) 由于各岛位移 (或取向) 失配造成的。引起薄膜位错的其它机理有: (1) 衬底—薄膜晶格失配; (2) 薄膜中存在大的固有应力; (3) 终止于衬底表面的位错向薄膜延续。

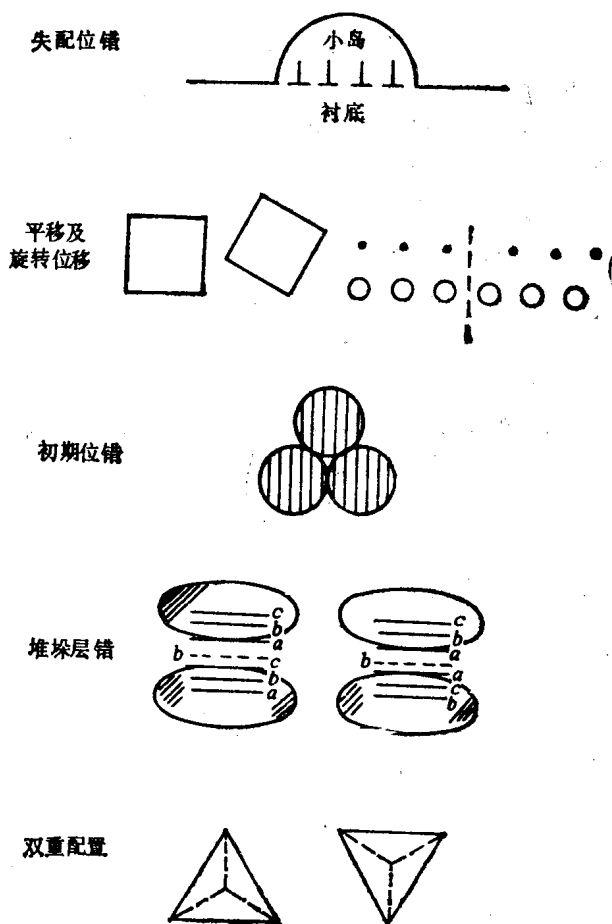


图 1.3 薄膜生长过程缺陷产生的示意图

在形成连续膜后,晶粒就在与衬底表面垂直的方向上生长,从而形成柱状晶粒。薄膜晶粒横向尺寸 (或结晶尺寸) 主要决定于起始核密度。可是若在合并阶段发生再结晶,晶粒横向尺寸就大于起始核密度的对应值。在膜厚小 ($\leq 1 \mu\text{m}$) 时晶粒的高度就是膜的厚度。对于更厚的膜,会在已长起的晶粒表面产生再核化,每个竖直的晶柱会生长起多个晶粒,而且会在偏离衬底法线的方向上生长。

1.2.3 镀膜参数对结构的影响

对于给定的材料,薄膜的显微结构及表面形貌的细节决定于生长的动力学过程各参数,即决定于源温、衬底的温度、化学性质和形貌及气氛。这些参数影响着入射粒子的能量、吸附粒子的表面迁移率、解吸率、过饱和度 (即入射膜材的蒸汽压与衬底温度下的膜材饱和蒸汽压之比)、凝结或粘着系数 (入射粒子中被衬底吸附的份额) 及杂质的量。下面讨论这些参数如何影响膜的物理结构。

一、对结晶结构的影响

通常薄膜呈多晶结构,但在某些特殊的情况下制得的薄膜具有非晶结构或外延单晶膜结构:

1. 非晶膜 当衬底表面的吸附粒子沿表面的移动能力非常低时,所形成的膜就会呈非晶态结构。衬底温度低必定使吸附粒子移动能力小,通常温度越低越易获得非晶膜,但许多纯金属在衬底温度即使为液氮温度时也要形成多晶膜。另外活性杂质粒子往往会妨碍吸附粒子沿面移动、或妨碍小核的生长,这类杂质中,有的是不可避免地出现的,例如镀膜室内残余气体分子吸附于衬底表面而成为杂质。有的杂质是有意加入的,例如有意令镀膜室内含 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa 的氧分压,则能防止易氧化的物质形成多晶膜;令镀膜室的残余气体含 1 atom% 的氮,就能使 W、Mo、Ta 和 Zr 膜呈非晶态结构。用共蒸发的方法亦可制得某些非晶膜,例如含 16% SiO 的银膜。

2. 外延单晶膜 与生成非晶膜的淀积条件相反,吸附粒必须有高的表面迁移率和足够长的自由迁移时间,以便使吸附粒子与其他粒子相遇之前能到达平衡位置。因此镀膜时必须要有高的衬底温度和低的过饱和度;还要求衬底有清洁平滑的表面,且与膜材相容。可以用下面的方程表示外延生长时,淀积率 R 与衬底温度 T_s 应满足的关系

$$R \leq A \exp(-E_{diff}/kT_s) \quad (1.1)$$

其中 A 为常数, k 为波尔兹曼常数, E_{diff} 是吸附粒子沿面扩散的激活能。

膜生长期间各小岛合并成大岛直至成连续膜的过程中,各独立晶粒的三个晶轴都有相同的取向,则所淀积的膜就是外延单晶膜。实际应用还对所谓纤维状结晶结构很感兴趣,它的晶粒有序程度比外延单晶膜低,但比一般的多晶高。纤维状结晶薄膜就是其上各晶粒的某一个晶轴沿某一方向取向的薄膜,也可称为一维取向膜或取向膜。这种膜通常是在非晶衬底表面上形成。

3. 多晶膜 在一般条件下淀积的膜通常为多晶膜,影响晶粒尺寸的因素有:

(1) 降低过饱和度和增加吸附粒子的表面迁移率能增大晶粒的横向尺寸。因此,在高衬底温度和高源温下淀积能获得轮廓分明的大晶粒,因为两者都会导致高的表面迁移率。图 1.4 是 NaCl 衬底分别在 100、200 和 300℃ 时,真空蒸发镀膜制得的 10 nm 厚金膜的

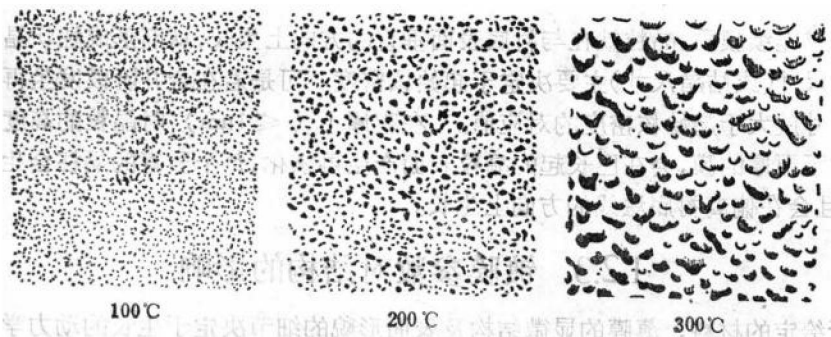


图 1.4 在 NaCl 衬底温度分别为 100℃、200℃ 和 300℃ 下真空蒸发 10 nm 金膜的透射电子显微照片

透射电子显微照片。它显示了衬底温度的影响。应指出,增大入射粒子的动能也能增大吸附粒子表面迁移率,这可通过提高真空蒸发时的源温或提高溅射镀膜中的溅射电压来

实现。不过在动能过高时,表面迁移率反而会减小,导致晶粒尺寸减小,这是由于入射粒子透入衬底内的结果。入射粒子动能对晶粒尺寸的影响在高衬底温度时会较明显,而衬底温度对晶粒尺寸的影响在较厚的薄膜中较明显。

(2) 在淀积后通过让薄膜在比淀积温度更高的温度下退火,可以改变晶粒的尺寸。退火温度越高,晶粒越大。较厚膜的退火效果较显著。但若在退火温度下淀积薄膜,则淀积后的退火对晶粒生长的影响就大为减小,这是因为淀积中吸附粒子和退火中凝结原子所获得的激发能相当。

(3) 在给定的衬底-膜材组合及给定的淀积条件下,薄膜晶粒尺寸随膜厚增大而增大,不过超过某一厚度之后晶粒大小就保持不变,这说明这时从底层晶粒延续的相关生长已停止,在旧晶粒顶上由于核化而生长出新的晶粒。这种晶粒尺寸与膜厚关系在高衬底温度时较明显。各种淀积参数对晶粒尺寸的影响可定性归纳于图 1.5。很显然,晶粒尺寸不能无限地增大,因为吸附粒子的表面迁移率有限;当晶粒非常细(尺寸小于 2 nm)时,多晶和非晶就没有什么差别了。

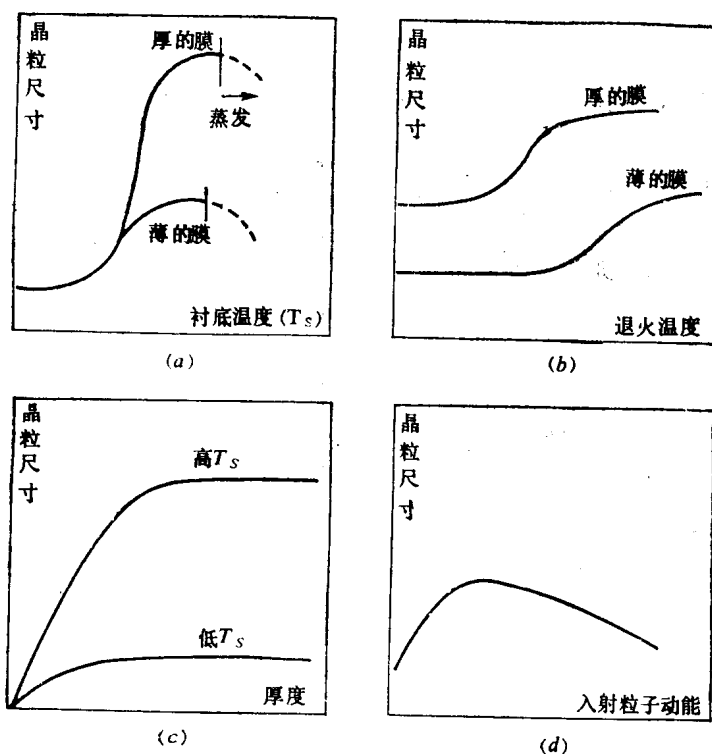


图 1.5 各淀积参数对薄膜晶粒尺寸影响的定性示意图

二、对表面粗糙度的影响

在高的过饱和度及低核化势垒的条件下,起始核密度高,临界核半径小,从而生成细晶粒的平滑薄膜,它在厚度很薄时就能形成连续膜。若过饱和度低、核化势垒高,就会形成大的、但数量很少的核,从而产生晶粒粗大的粗糙薄膜,这种膜要在相当厚时才变成连续膜。通常高的表面迁移率由于造成的填坑作用会导致较大的平滑度,除非衬底呈现小面性 (faceted) 粗糙或者薄膜晶粒的表面能呈显著的各向异性,才会使膜材料具有沿某

一晶面择优生长的趋势。如果入射粒子是倾斜入射而不是垂直入射衬底表面,则表面粗糙度会进一步增大,这主要是相邻的、沿入射方向取向的、柱形结晶的遮挡作用造成的。

另外薄膜的刻蚀也会增大薄膜的粗糙度。

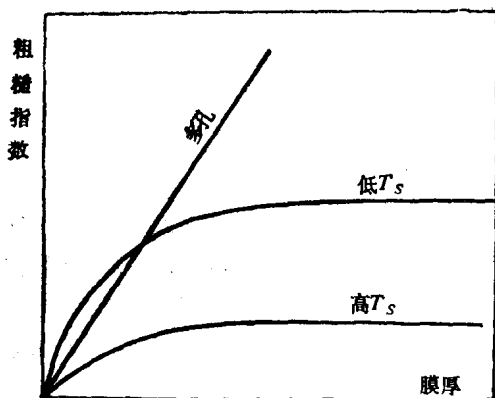


图 1.6 膜厚与粗糙指数关系定性示意图
 T_s : 衬底温度

粗糙度可以用粗糙指数来定量量度,它就是实际有效面积与几何面积之比。几种情况的粗糙指数与膜厚的定性关系示于图 1.6。在多孔薄膜的情况下,有效表面积可为几何面积的几百倍。

三、对密度的影响

密度是薄膜结构的一个重要参数。用称重法测定膜厚时必须已知其密度的数值。薄膜一般规律是密度随膜厚的减小而减小,如图 1.7 定性曲线所示。对不同薄膜,薄膜密度达到块状密度时对应的膜厚各不相同,这是因为不同作者制备薄膜所用的淀积条件不同和测量技术不同所致。

在很低的真空和高的过饱和度情况下,生成的薄膜是多孔性的,其密度可低至块状密度的 2~3%,即使膜很厚时亦如此。

四、对附着力的影响

薄膜原子与衬底原子之间的相互作用称为附着,它的大小可用附着力或附着能来表示。附着力就是准静止地把单位面积薄膜拉离衬底所需的垂直于薄膜的最小力。A,B 原子间的相互作用能 U 可表示为

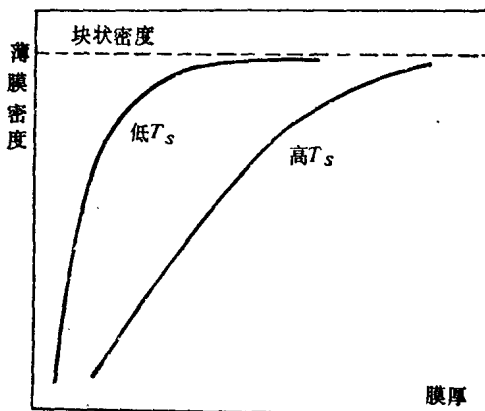


图 1.7 膜厚与密度关系定性示意图

$$U(r) = -\frac{3\alpha_A\alpha_B}{2r^6} \cdot \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \quad (1.2)$$

其中 r 为 A,B 原子间距离, α 为原子极化率, I 为原子的离化能。

附着力首先决定于薄膜材料-衬底材料的组合。只有薄膜材料对衬底材料浸润,附着力才会大,而只有衬底表面能大,而膜材表面能小,膜材才会对衬底浸润。通常塑料的表面能小,金属的表面能大。为增大附着力,可通过认真清洗去除污染及离子轰击衬底表面来增大衬底的表面能。

薄膜-衬底间若发生电荷转移,附着力就大。这意味着膜材与衬底容易发生化学反应,膜的附着力必然大。费米能级差别大的两物质之间由于电荷转移,所形成的电性相反的两接触面间有较大的静电引力,从而导致较大的附着力。

可以通过在膜-衬底界面上形成扩散中间层的办法增大附着力。加热和离子轰击可

促使膜—衬底间原子相互扩散,这时的附着能很接近(同一材料的)凝聚能。还可以使衬底表面有适当的粗糙度,通过膜与衬底在凹凸处的钉锚作用增大附着力。

污染物对附着力的影响视情况而定,有时可以起积极的效果,例如残余气体的某些成分有助于在膜—衬底间形成中间层;或有意在衬底上预镀上极薄的适当的材料,以成为后续膜的核化中心。这些“污染物”就有助于增大附着力。

1.2.4 薄膜特有的结构和组成

一、亚稳态结构

通常只有在非常薄的薄膜中才观察到晶格常数偏离块状值的现象,晶格常数可能增大,亦可能减小,这取决于表面能是负还是正。随着膜厚增大,晶格常数逐渐达到对应的块状值。

许多材料在以薄膜形态出现时会呈现块状材料时不存在的新的亚稳态结构。这些新结构有的可能是淀积条件造成的,有的可能是被杂质或衬底稳定化了的。这些新结构有:(1)大部分纯的或含杂质的材料能以非晶态形式制成薄膜;(2)块状时呈畸变的 NaCl 型结构的材料当以薄膜形式存在时,其 NaCl 型结构常呈非畸变态;(3)纤锌矿结构化合物能以闪锌矿结构制成薄膜,反之亦然;(4)体心立方体 (bcc) 和六角密堆积结构 (hcp) 的材料在薄膜时有转变为面心立方体 (fcc) 的倾向。在薄膜中发现的异常结构的例子有:非晶 Si、Ge、Se、Te 和 As; fcc 的 Mo、Ta、W、Co 和 β -Ta (均由于淀积条件而生成);和 fcc Cr/Ni、bcc Fe/Cu 和 fcc Co/Cu (均由于衬底的影响而生成)。应该指出的是这些异常的亚稳态结构在退火时转变为稳定的正常结构,图 1.8 的离子束溅射锆膜衍射图说明了这种转变。

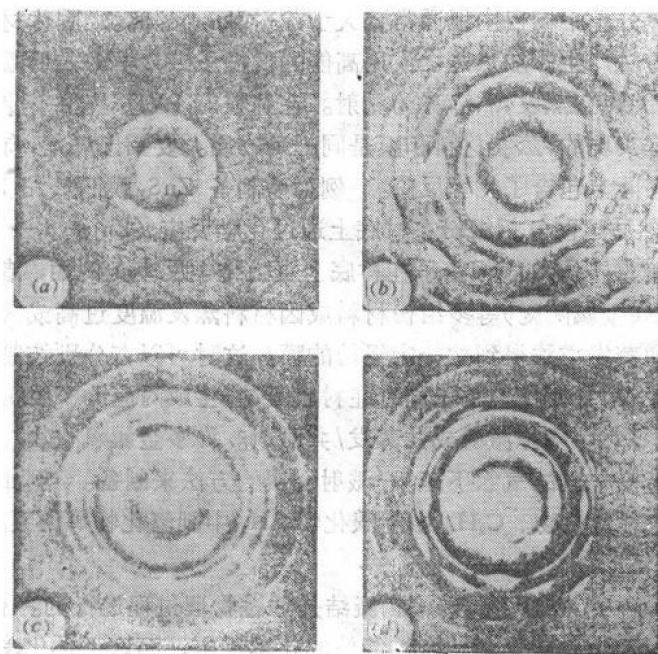


图 1.8 在不同温度的 NaCl 衬底上离子束溅射淀积的 50nm 厚 Zr 膜的电子衍射图
(a) 23°C, 非晶 (b) 250°C, fcc (c) 450°C, hcp (d) fcc 在 675°C, 真空中退火, fcc + hcp