

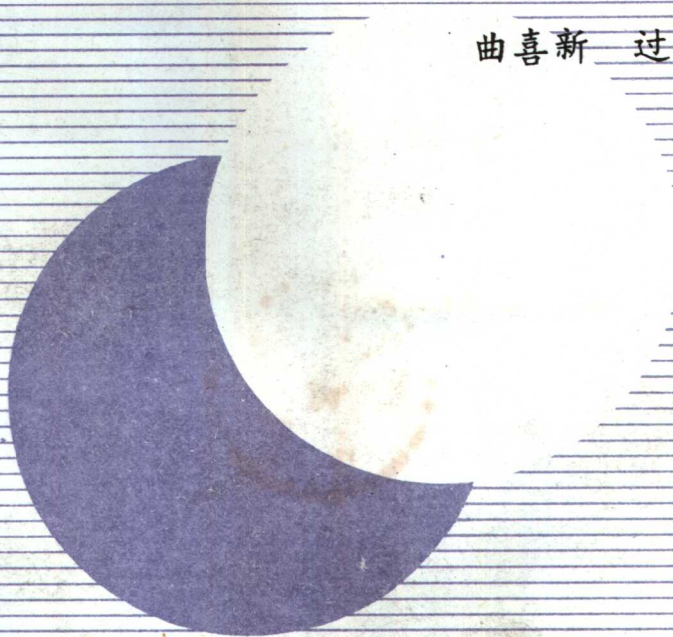


GH

高等學校
工科電子類
規劃教材

薄膜物理

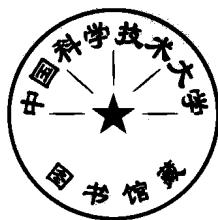
曲喜新 过璧君



電子工業出版社

薄膜物理

曲喜新 过璧君



电子工业出版社

(京)新登字 055 号

内 容 简 介

本书系统、深入地介绍了薄膜的基本理论。在阐述理论的同时,尽量密切联系实际。本书内容丰富,取材新颖,对基本概念和基本理论阐述清晰。全书共分六章,详细论述薄膜的形成及其力学、电学和磁学性能。

本书可作为高等学校电子材料与元件、微电子技术等有关专业的教材。而且对于和薄膜材料与薄膜物理有关专业的高校师生和厂、所科技人员,也是一本很有用的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

薄膜物理/曲喜新,过璧君编.-北京:电子工业出版社,
1994.10
ISBN7-5053-2461-6

I. 薄…

II. ①曲…②过…

III. 薄膜物理学

IV. 0484

电子工业出版社出版
北京市海淀区万寿路 173 信箱 (100036)
电子工业出版社发行 各地新华书店经销
北京科技印刷厂印刷

*

开本: 850×1168 毫米 1/32 印张: 11.125 字数: 293 千字

1994 年 10 月第一版 1994 年 10 月北京第一次印刷

印数: 1000 册 定价: 7.60 元

前 言

本教材系按中国电子工业部的工科电子类专业教材 1991~1995 年编审出版规划, 由《电子材料与固体器件》教材编审委员会《电子材料与元件》编审组审定并推荐出版, 责任编委为李标荣教授。

本教材由电子科技大学曲喜新教授主编, 特聘请电子科技大学毛钧业教授审阅。

本课程的参考教学时数为 60~70 学时, 其对象主要是硕士研究生和高年级本科生。为了适应教学的需要, 在 1986 年由上海科学技术出版社出版了曲喜新编著的《薄膜物理》一书。本教材是该书的修编本。根据《电子材料与元件》专业教材的安排与发展, 参考近年来在薄膜物理方面的新进展, 在本次修编中, 对原书的第二章: 薄膜的力学性质进行了改写, 将第四章: 薄膜的表面和界面换为磁性薄膜的磁学性质, 并改写了第一章和第六章的后半部分。

本教材的主要内容是深入、系统地阐述薄膜的形成、薄膜的力学性质、薄膜的电学和磁学性质。在该教材的编写过程中, 力求概念清晰、理论透彻、文句精炼, 并且尽量密切联系实际。本书是属于专业基础教材, 因此在使用本书时, 应将该课程放在专业课以前, 作为固体物理等基础课的后续课程。

本教材由曲喜新编写第一、二、三、五、六共五章, 过壁君教授编写第四章, 并由曲喜新统校全稿。在编写过程中, 毛钧业教授、恽正中教授和杨邦朝教授给予了积极支持, 刘苏川同志为本书绘制了大部分插图, 这里向他们表示衷心的感谢。由于篇幅所限, 在本书参考文献目录中, 未能列入曾经参考过的全部文献。谨向本书所引用和参考的所有著作和论文的作者致以深切的

1
HJ 92/05

谢意。

由于编者水平有限，书中难免还有一些缺点和错误，殷切地希望广大读者批评指正。

编著者

于电子科技大学信息材料学院

1993. 12. 5

目 录

第一章 薄膜的形成	(1)
§ 1-1 单体的吸附	(1)
§ 1-2 小原子团的形成	(11)
§ 1-3 成核理论	(15)
§ 1-4 凝结系数	(26)
§ 1-5 薄膜的岛状生长过程	(31)
§ 1-6 薄膜的生长模式	(35)
§ 1-7 外延薄膜的形成	(40)
§ 1-8 薄膜的结构	(42)
§ 1-9 薄膜中的缺陷	(48)
第二章 薄膜的力学性质	(55)
§ 2-1 薄膜的附着性能	(55)
§ 2-2 薄膜的内应力	(65)
§ 2-3 薄膜的弹性、强度和硬度	(92)
§ 2-4 薄膜的摩擦、磨损和磨蚀	(97)
第三章 金属薄膜的电导	(108)
§ 3-1 岛状薄膜的电导	(109)
§ 3-2 外因对岛状薄膜电导的影响	(131)
§ 3-3 网状薄膜的电导	(139)
§ 3-4 连续薄膜的电导	(144)
§ 3-5 外因对连续薄膜电导的影响	(161)
第四章 磁性薄膜的磁学性能	(167)
§ 4-1 薄膜的磁化强度及磁各向异性	(169)
§ 4-2 薄膜的磁畴结构	(177)
§ 4-3 薄膜的静态磁化特性	(185)
§ 4-4 薄膜在弱驱动场作用下的畴壁迁移率	(191)
§ 4-5 薄膜在强驱动场作用下的畴壁迁移率	(197)

§ 4-6	薄膜的开关特性	(202)
§ 4-7	多层膜的结构及特性	(206)
§ 4-8	薄膜的典型应用特性	(213)
第五章	介质薄膜的电学性能	(222)
§ 5-1	介质薄膜的电导	(224)
§ 5-2	负阻现象和记忆效应	(248)
§ 5-3	介质薄膜的介电常数	(258)
§ 5-4	介质薄膜的损耗	(267)
§ 5-5	介质薄膜的击穿	(282)
§ 5-6	氧化物介电性能与固态特性的关系	(286)
第六章	压电薄膜的电学性能	(290)
§ 6-1	晶体的性质	(295)
§ 6-2	压电薄膜的结构	(316)
§ 6-3	压电薄膜的介电性能	(324)
§ 6-4	压电薄膜的压电性能	(336)
参考文献		(344)

第一章 薄膜的形成

至今，薄膜的制造方法虽然已有多种，但是归纳起来可以分为三类：机械方法、物理方法和化学方法。本章所讲的主要是物理气相淀积（PVD）法和化学气相淀积（CVD）法所形成的薄膜。

在制造薄膜时，原材料的粒子（原子、离子或分子）从气相中到基片表面上淀积成固态薄膜。这是一个相变过程：由气相到吸附相、再到固相。

由于在制造薄膜时，所用的原材料、基片材料和制造工艺不同，这一相变过程的具体演变不同，即是薄膜的具体生长过程有所差异。现在发现，薄膜的生长模式有三种，一种是岛状生长模式，有时称为 V-W（Volmer-Weber）模式。另一种是层状生长模式，有时称为 F-M（Frank-Vander Merwe）模式。第三种是混合生长模式，有时称为 S-K（Stranski-Krastanov）模式。有关这三种生长模式的详情见 § 1-6 节。

因为绝大多数薄膜的形成过程属于岛状生长模式，且在混合生长模式中也是以岛状生长为主，所以本章先详细论述薄膜的这种生长模式，然后再扼要介绍其它两种生长模式。最后再介绍薄膜的结构和缺陷。

§ 1-1 单体的吸附

在薄膜的岛状生长模式中，薄膜的详细生长过程如下：薄膜原材料的气相粒子被单个的吸附在基片表面上，形成吸附相，然后是被吸附的单个原子或分子（统称为被吸附的单体）相互结合，形成原子团。小原子团的形成才是凝结的开始，这时才出现凝结相。往后是小原子团长大，成为晶核。许多晶核继续长大，先是形成不连续的薄膜，然后在薄膜平均厚度达到一定值时，才成为连续薄膜。但是，就薄膜的整个形成过程来看，则是晶核的形成

与长大同时进行着，即是在基片表面上有的地方在进行着成核过程，而在已有晶核的地方，晶核在长大。

一个原子或分子从气相到达基片表面，再被吸附住，是一个比较复杂的过程。为了说明这个过程，需要讨论基片表面的位能分布、气相原子在基片表面的吸附、以及吸附原子在基片表面上所处的状态。

1. 基片表面的位能分布

基片表面是固体和气体的分界面。由于在界面两边原子的密度和性质不同，在基片表面有表面位能。这是处在基片表面上的一个原子与基片内部同样一个原子的能量之差。处在基片表面上的一个原子受两个力的作用：一个力是气体原子对它的作用力 P_v ，另一个力是基片原子对它的作用力 P_s (图 1-1)。由于基片的原子密度远大于气体的，所以后一力远大于前者。因此，基片表面上的原子有向基片内移动的倾向，力图降低其位能。

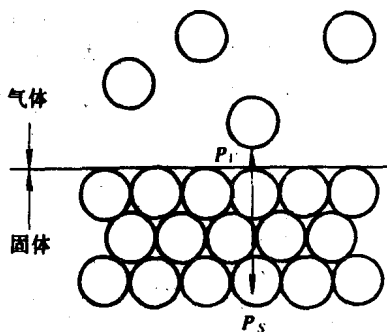


图 1-1 基片表面原子受力示意图

从结晶学方面来看，固体的理想表面是在无限大的单晶体中插入一个平面，将它分为两部分所形成的表面。这种表面的位能分布是严格周期性的。但是，单晶体的实际表面由于有弛豫、重构、缺陷和台阶，并且还可能吸附有杂质，所以它的表面位能分布是准周期性的。

现在制造薄膜常用的基片是玻璃、微晶玻璃和细晶陶瓷，有时用单晶硅、红宝石和蓝宝石。显然，这些基片的表面层原子排列有很大的畸变，晶格的周期性受到严重破坏。因而它的表面位能分布偏离周期性较多。作

为一种示意图，这类基片的表面位能分布如图 1-2 所示。在该图中，取真空中的自由原子的位能为零。作为一级近似，可以认为基片表面上一个原子与基片内部原子的能量之差为 E_s 。一个自由原子进入基片的作用力场以后，到达基片表面被物理吸附，其吸附能为 $E_p = E + E_{px}$ （式中 $E_{px} = E_{p1}$ 或 E_{p2} 、 $\dots$ ）。若是该原子被化学吸附时，其吸附能为 $E_c = E + E_{cy}$ （这里 E_{cy} 为 E_{c1} 或 E_{c2} 、 $\dots$ ）。其中 E_{px} 和 E_{cy} 分别为物理吸附和化学吸附的原子沿基片表面运动需要克服的位垒，或称为表面迁移活化能。一般来说， E_{px} 的数值约为 E_p 值的 $1/6 \sim 1/4$ 。

在物理吸附力中有范德华力、磁力和万有引力。因为磁力很小，万有引力更小，所以可以认为基片对外来原子的物理吸引力只是范德华力。对于原子和非极性分子来说，产生范德华力的是基片表面原子的瞬时偶极矩，如二极矩和四极矩。范德华力是一种电力。由此可以看出，物理吸附的本质是由于瞬时极化。

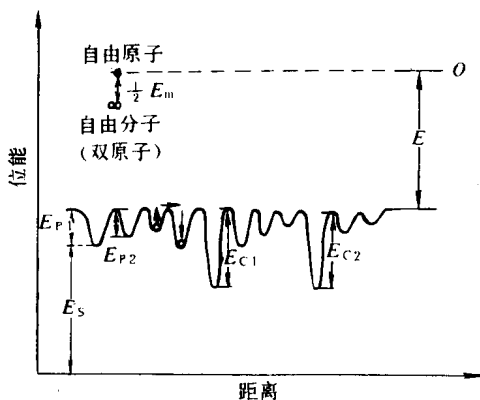


图 1-2 基片表面的位能分布

根据固体理论，在基片表面吸附的一个原子与一个基片原子间的吸附能为：

$$E_p = - \frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r_0^6} h \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad (1-1)$$

式中 α_1 和 α_2 分别为吸附原子和基片原子的极化率, r_0 为它们间的平衡距离, h 是普朗克常数, ν_1 和 ν_2 分别为两种原子的振动频率。积分上式, 得出整个基片对这个原子的吸附能为:

$$E_p = - \frac{\pi}{4} N \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r_0^3} h \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad (1-2)$$

式中 N 是基片中每单位体积的原子数。

作为一级近似, 用原子的第一电离电位能 V_1 和 V_2 取代 (1-2) 式中的 $h\nu_1$ 和 $h\nu_2$, 得出

$$E_p = - \frac{\pi}{4} N \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r_0^3} \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \quad (1-3)$$

对玻璃基片和金属原子间的吸附能曾进行过概略的计算, 得出 $E_p = 0.09 \sim 0.16 \text{eV}$ 。一般说来, 物理吸附能的量值小于 0.45eV 。

由于基片表面上各处的原子密度不同、结构和缺陷情况各异, 所以各处的物理吸附能将有所不同。有时在同一个基片上, 它们可能相差到两倍, 即是 E_p 的变化范围可能有最小处的两倍。随着温度的升高, 基片表面原子和吸附原子的热振动加剧, 因而增大了它们之间的距离, 物理吸附能有所减小。这里所谈的是纯净表面的物理吸附能, 即本征吸附能。不言而喻, 当表面吸附有一个原子层的杂质时, 物理吸附能变为非本征性的。

在发生物理吸附时, 第一个吸附原子层或分子层与基片表面间的结合能是本征吸附能, 而后, 随着吸附层数的增多, 相邻两层之间的结合能逐渐由本征吸附能变到近于被吸附物本身的内聚能。若用热能来表示, 则是逐渐变到接近于被吸附材料的汽化潜热。

严格说来, 物理吸附能是基片与被吸附的原子或分子之间的物理结合能。所以这个能量的大小不但取决于基片 (特别是它的表面), 而且与被吸附原子或分子的性质、结构和线度密切相关。因此, 一般说来, 多原子分子的物理吸附能较大。但是, 就一个

单分子吸附层来说，它的吸附能不一定大，因为整个单分子吸附层的物理吸附能取决于这层中直接吸附的原子数。

因为范德华力的作用范围较大，所以在物理吸附时，基片表面原子与吸附原子之间的距离较远。若所吸附的是双原子分子，这个间距可能大到 0.4nm 。与此相反，由于化学键力的作用距离较小，所以化学吸附的原子与基片表面原子间的距离仅为 $0.1\sim 0.3\text{nm}$ 。

由于原子之间的范德华力是普遍存在的，所以各种固体和流体材料的表面都发生物理吸附。因为物理吸附能较小，所以对于物理吸附来说，一般是在低温下发生吸附，高温下发生解吸附。由于范德华力的作用范围大于化学键力的范围，因而一般是先发生物理吸附，而后才转为化学吸附。并且对于一个吸附层来说，若第一个单原子（或单分子）层或前几个单原子层是化学吸附，以后的单原子层则转为物理吸附。由于物理吸附不需要活化能，所以吸附过程很快，并且吸附速率随基片温度及被吸附气体的压力变化很快。

化学吸附的本质是在被吸附的原子（或分子）和基片表面原子之间，发生了电子转移或共有，形成了化学键。因而原来原子的化学性质发生了变化，形成了新的分子和物质。电子转移或共有使原子中的电子位能显著降低，所以化学键能较大，可以高达 5eV 以上。

化学吸附实质上是在基片表面发生了化学反应，即是在被吸附的原子和基片表面最活泼的原子之间，发生了化学反应，形成了新的化合物。若吸附的是分子，被吸附体或者直接与基片表面相结合，或者先被离解成原子或自由基、而后再与基片表面相结合，生成新的化合物。有的分子虽然不能与基片原子生成真正的化合物，但是，由于被吸附的分子被扭曲，其化学性质也会发生变化。

显然，能否发生化学吸附，首先决定于基片表面和被吸附气体的化学活性。按化学活性的大小，可以将化学吸附分为两种：非

活化吸附和活化吸附。所谓非活化吸附就是在发生化学吸附时,不需要外部提供能量以使原子或分子先行活化。而活化吸附则只有在外界能提供活化能的情况下,才能发生化学吸附。

对于活化吸附来说,往往是以物理吸附为前奏,而后才转为化学吸附;其转变的条件是外界供给以活化能。显然,这种化学吸附的速度与温度的关系符合阿仑尼乌斯 (Arrhenius) 方程

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{A}{T}\right) \quad (1-4)$$

式中 v_0 和 A 为常数, T 为绝对温度 (K)。

由于化学吸附是在被吸附原子 (或分子) 与基片表面原子之间,形成化学键,显然一般是只能发生在第一个单原子层和基片之间。但是,当吸附原子和基片表面原子相互向对方扩散时,则可形成多原子层的化学吸附。化学吸附层之后是物理吸附层。除此以外,还可能有介于这两者之间的吸附状态。因为原子和原子之间的相互作用往往是物理的和化学的结合在一起,而不是单一

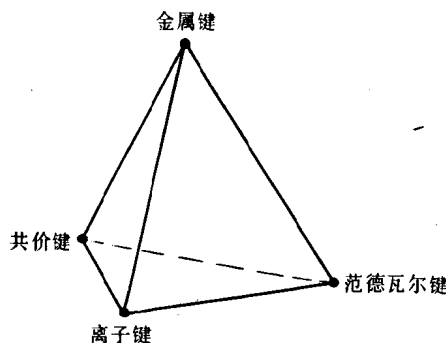


图 1-3 键型四面体

的某一种相互作用。这种情况可用键型的四面体 (图 1-3) 来表示。原子之间的结合键实际上可用这个四面体表面或内部的一个点来表示。

对于基片表面来说,化学吸附与物理吸附同时进行。但是,就基片表面上的某一点来说,则往往是先发生物理吸附,而后才转为化学吸附。

因为化学吸附能很大,所以在常温下通常很难或根本不可能发生逆效应(解吸附)。要发生逆效应,就得给以解吸附所需要的活化能。给以活化能最方便的方法就是提高基片温度,给以热能。

2. 气相原子在基片表面的吸附

假设气相中的一个原子以速度 v 向基片表面入射, 它的动能为:

$$E_k = \frac{1}{2} M v^2 \quad (1-5)$$

式中 M 为原子的质量。通常,入射原子的动能明显地大于基片原子的动能 $(3/2) kT$ 。这里 k 为玻耳兹曼常数, T 为基片温度。

现在的问题是,入射原子能否很快的交出多余的动能,以与基片表面达到热平衡?若是能以很快地交出多余的动能,入射原子就能够被基片吸附住。否则,它将被反射回气相。

为了表明气相原子(或分子)与基片表面碰撞时相互交换能量的能力,引入适应系数(或称调整系数)。它反映气体原子与基片表面间能量交换的程度,即是反映入射原子一旦碰撞于基片表面、能否变到与表面温度相当的动能。适应系数的定义为:

$$\alpha = \frac{T_k - T_r}{T_k - T} \quad (1-6)$$

式中 T_k 是相应于入射原子动能的温度, T_r 为反射回的原子的温度, T 为基片表面温度。通常 $\alpha < 1$; 只是在能量交换十分完全时, $\alpha = 1$ 。显然,适应系数因表面情况及气体种类而异。当基片温度较高时,适应系数大多数变小。

对于适应系数及适应时间的问题,曾进行过较多的理论研究,所得结论如下。若入射原子质量等于基片原子质量时,碰撞一维晶格,只有在入射原子动能大于基片原子动能 25 倍的情况下, $\alpha <$

1. 这时的动能相应于气相温度约为 7500K。由于三维晶格比较僵硬、弹性差，故在入射动能略为低一些的情况下， $\alpha < 1$ 。若入射原子质量大于基片原子质量时， $\alpha = 1$ 。

一个入射原子失去其过剩动能，调整到基片温度所需的时间为 $2/\nu$ 数量级。这里 ν 是基片表面原子的振动频率。

从这里看出，一般的入射原子碰撞基片表面以后，很快就与表面达到热平衡，从而被吸附在基片上。这种情况就是通常的物理气相沉积制膜的情况。

3. 吸附原子在基片表面上的状态

吸附原子在基片表面上，可能处于以下状态：

(1) 直接反射回气相 这种状态就是入射原子没有与基片原子交换多少能量，而仍保有相当大的动能，因此在与基片碰撞时，几乎立刻又返回气相

(2) 重新蒸发 入射原子被吸附以后，经过一定时间，从基片上又重新蒸发。

(3) 被激发到更高能级的振动状态 由于热扰动或外来原子的碰撞，被吸附的原子被激发到更高的能态。

(4) 从比较稳定的结合点上被分解出来 由于热扰动和外来原子碰撞等原因，在比较稳定的结合点上的吸附原子受到激发，被分解出来成为不稳定的吸附原子。

(5) 从高能态解激发到低能态 在基片上被吸附的原子一直处在与周围原子的能量交换中，因而有可能受到解激发，从高能态降到低能态。

(6) 与其他吸附原子在基片表面上结合成原子团，或者直接与入射原子形成原子团。

从上述看出，虽然被吸附的原子可能处于各种不同的状态，但是归纳起来只有三种情况：重蒸发、在基片表面上运动、形成原子对或原子团。现在分别讨论这三种情况。

(1) 重蒸发 在基片表面上，一个物理吸附的原子与表面达

到热平衡以后,假若它在垂直表面方向的振动频率为 ν_0 ,它的解吸几率 p (1/s) 和驻留时间 τ_p (s) 分别为

$$p = \nu_0 \exp(-E_p/kT) \quad (1-7)$$

和

$$\tau_p = 1/p = (1/\nu_0) \exp(E_p/kT) \quad (1-8)$$

式中 E_p 是物理吸附能。

在驻留时间内,这个原子可能与其他吸附原子相互作用,形成原子团;也可能从物理吸附转为化学吸附。若不发生这两种情况时,基片表面上吸附的原子达到一定数量以后,就处于平衡状态,即是单位时间内从基片上再蒸发的原子数等于入射原子中被物理吸附的原子数,或者说等于单位时间内淀积的原子数。

设单位时间内在基片单位面积上淀积的原子数(淀积速率)为 R ,则在基片单位面积上始终驻留的原子数为 n_1 :

$$n_1 = R\tau_p \quad (1-9)$$

从该式清楚地看出,入射一停止($R=0$),几乎立刻 n_1 就等于零。显然,在这种情况下,纵然连续持久的淀积,也不可能在基片上发生凝结,即是气相原子不可能在基片上发生凝聚、形成凝聚相而逐渐生长成薄膜。

(2) 在基片表面上的迁移 入射原子到达基片表面以后,很快与表面达到热平衡而被吸附。假设一个吸附原子在基片表面上水平向的振动频率为 ν_1 ,则它在表面上的迁移速度 v (以吸附点数计)如下:

$$v = \nu_1 \exp(-E_{px}/kT) \quad (1-10)$$

式中 E_{px} 为表面迁移活化能。若是 $\nu_1 = \nu_0$,在驻留时间 τ_p 内,该原子的迁移距离 m_a 为:

$$m_a = v\tau_p = \exp[(E_p - E_{px})/kT] \quad (1-11)$$

很明显,在这个迁移距离内能碰上其他吸附原子,才能形成原子对。因此,可以看出,该原子的捕获面积 s (cm²) 为:

$$s = m_a(1/n_0) \quad (1-12)$$

这里 n_0 是基片单位表面的吸附点数。由此得出所有驻留原子的总捕获面积：

$$S_z = n_1 s = R \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) \frac{1}{n_0} \exp\left(\frac{E_p - E_{pz}}{kT}\right) \quad (1-13)$$

$$= \frac{R}{n_0 \nu_0} \exp\left(\frac{2E_p - E_{pz}}{kT}\right)$$

若 $S_z < 1$ ，即小于单位面积，则在每个原子的捕获面积 S 内，只有它一个原子，故不能形成原子对，因而也就不能发生凝结而形成薄膜。

从式 (1-13) 看出，要使 S_z 增大，必须提高淀积速率 R 、增大物理吸附能 E_p 、以及降低基片表面温度 T 。

对 S_z 来说，存在着临界值为 1，即 $S_z < 1$ 时，形不成薄膜；只有 $S_z > 1$ 时，才能淀积成膜。因此可以想到，式 (1-13) 中各有关参数也应该有临界值。例如，在其他条件一定下，要形成薄膜，基片的温度不能高于某一临界温度。否则，不但直接反射的原子数量相对增大；而且被吸附的原子驻留时间也大为缩短，因此不可能发生凝结和形成薄膜。同样地，若淀积速率和吸附能量小于它们的临界值，也不可能发生凝结和形成薄膜。

前面已经提到，吸附能量 E_p 的大小直接取决于入射原子和基片的性质，因而有的组合很易成膜，有的组合很难成膜。除此以外，基片表面的污染会显著地降低吸附能，给制造薄膜带来很大的困难。

(3) 形成原子对 若 $S_z > 1$ ，表示在有的吸附原子的捕获面积内，除了它本身以外，还有其他被吸附的原子，因而会发生碰撞形成原子对。除此以外，它也可能与入射原子直接成对。成对以后，这个原子要从基片上解吸，除了需要克服基片对它的吸附以外，还要克服另一个原子对它的结合能量；因此，它的解吸几率 p_2 较小，其值为

$$p_2 = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_p + E_2}{kT}\right) \quad (1-14)$$