

薄膜技术

顾培夫 编著

浙江大学出版社



前 言

薄膜在现代科学技术中的重要性与日俱增。可以毫不夸张地说,各种科学技术离不开薄膜,而且也没有一种别的技术可以取代薄膜。没有薄膜的发展,很难设想许多复杂的、高性能的光学、光电和电子学系统能够得以成功。

只要已知薄膜材料的特性,设计满足特定要求的薄膜系统今天已并非难事。相比之下,制造一个特性符合理论设计的薄膜系统却要困难得多。应该肯定,当今薄膜制造技术已经取得了巨大的进展,可我们仍有理由把它描绘成科学与艺术各半的工作,这就是说,我们对薄膜制作技术的认识还有某些不足之处,有时只能依靠技巧来弥补知识的不足,而无法确切地说明其原因。可以肯定,随着薄膜技术的迅速发展,解决这个问题为时已不远了。

尽管薄膜研究人员在过去二十年中有了显著的增加,但在科技界中所占的比例毕竟还是低的,加上包括作者自己在内的现有科技人员的知识结构已与薄膜的发展不相适应,这就迫使我们现有的薄膜研究人员继续学习,更新知识,同时必须吸引一大批优秀的青年来从事薄膜研究,共同负起薄膜发展的重任。只有这样,我国的薄膜技术才会有兴旺发达之日。然而,目前可供薄膜领域的研究人员和研究生使用的有关薄膜技术方面的书籍实在太少。在一些高等学校中,薄膜技术仅作为一种普及知识,而很难被认为是一个独立学科,这是非常遗憾的。只所以造成这种情况,我觉得我们薄膜工作者有不可推卸的责任。

本人在我校使用多年的“光学薄膜技术”讲义的基础上,编写了这本书,试图让读者了解薄膜技术的重要性和关键所在,熟悉薄膜的特性、测试和制造,以及薄膜技术领域中的一些前沿研究课题。在撰写中力求能够做到内容较为全面新颖,叙述尽量深入浅出,并注意到原理和技术相联系,理论和实践相结合。希望本书能成为一本有用的教科书和参考书,对正在从事和将要从事薄膜研究的技术人员有所帮助。

本书的撰写与唐晋发教授多年来的悉心指教所分不开的,成稿后他又在百忙之中给予仔细审稿,提出许多宝贵意见。本人曾有幸在英国女皇大学 P.H.Lissberger 教授指导下完成了预期的薄膜研究课题,短暂的一年多时间给我留下了终身难忘的深刻印象。借此机会一并向我的两位导师——唐晋发教授和 P.H.Lissberger 教授致以衷心的感谢和真诚的敬意,并以此作为奉献的礼物!

由于笔者水平有限,书中错误和不当之处在所难免,欢迎读者批评指正。

顾培夫

1990年1月于杭州

目 录

第一章 真空设备	1
第一节 真空的基本知识.....	1
一、真空的定义；二、真空的表示；三、量度单位；四、区域划分；五、真空在薄膜制备中的作用	
第二节 真空的获得.....	5
一、机械泵；二、分子泵和罗茨泵；三、扩散泵；四、吸附泵；五、溅射离子泵；六、升华泵	
第三节 真空的测量.....	13
一、热真空计；二、电离真空计；三、放电管	
第四节 实用真空系统.....	17
一、几个基本物理量；二、真空系统抽气计算	
第二章 制备技术	22
第一节 物理气相淀积 (PVD)	22
一、热蒸发；二、溅射；三、离子镀；四、分子束外延 (MBE)	
第二节 化学气相淀积 (CVD)	61
一、CVD的基本原理；二、常压和低压CVD；三、等离子和光激活CVD；四、金属有机物化学气相淀积 (MOCVD)	
第三节 溶液成膜法.....	67
一、化学反应淀积；二、电化学反应淀积；三、LB 膜的制备	
第三章 制备工艺因素	74
第一节 工艺因素分析.....	74
一、基板处理；二、制备参数；三、蒸气入射角；四、老化处理	
第二节 工艺因素优选.....	82
第三节 制备参数监测.....	84
一、基板温度测定；二、淀积速率监控；三、残余气体分析	
第四章 薄膜材料	93
第一节 金属薄膜.....	93
第二节 介质和半导体薄膜.....	103
一、对材料的基本要求；二、几种常用薄膜的性质	
第三节 有机薄膜.....	111
第四节 红外薄膜材料.....	111
第五节 紫外薄膜材料.....	113
第六节 任意折射率的薄膜.....	116

第七节 基板材料	119
一、玻璃；二、晶体材料；三、光学塑料	
第五章 膜层厚度的均匀性	131
第一节 膜厚的理论分布	131
一、平面夹具；二、球面夹具；三、旋转平面夹具；四、旋转球面夹具	
第二节 实用蒸发源的蒸汽发射特性	137
第三节 改善均匀性的措施	145
第四节 膜厚均匀性的测量	148
第六章 薄膜的厚度监控	152
第一节 概述	152
第二节 目视法	153
第三节 极值法	155
一、极值法控制原理；二、极值法控制的典型装置；三、极值法的精度讨论；四、极值法控制技巧；五、极值法的改进装置	
第四节 波长调制法	165
一、波长调制法的监控原理和装置；二、波长调制法的监控精度；三、双色法——波长调制法的一个派生法	
第五节 任意厚度的监控方法和装置	169
一、石英晶体控制；二、单波长监控；三、宽光谱扫描	
第六节 监控误差的计算机模拟	175
第七章 薄膜的结构特性	181
第一节 薄膜的形成	181
一、表面吸附；二、成核过程；三、膜的生长	
第二节 薄膜的微观结构	185
一、基本的微观结构特性；二、薄膜生长的计算机模拟；三、薄膜的晶体结构；四、微观结构的观测	
第三节 薄膜的成分	203
第四节 薄膜微观结构和成分对膜层性质的影响	205
一、光学不稳定性；二、光学损耗；三、折射率非均匀性；四、抗激光损伤	
第五节 改善结构的途径	223
第八章 薄膜的光学性质及其测量	229
第一节 光谱特性	229
一、透射率和反射率；二、吸收率和散射率	
第二节 光学常数	237
一、光度法；二、阿贝法；三、波导法；四、椭圆偏振法；五、表面等离子激元波技术	

第九章 薄膜的力学性质及其检测.....252

第一节 薄膜的附着力和硬度.....252

 一、附着力；二、硬度；三、附着力和硬度的检测

第二节 薄膜的应力.....257

 一、应力的起因；二、淀积工艺对应力的影响；三、应力的测试

附录一 薄膜材料特性.....264

附录二 去膜腐蚀液.....271

附录三 常用物理常数和单位转换.....272

第一章 真空设备

第一节 真空的基本知识

现代薄膜一般都是在真空条件下制备的,“真空”是镀膜的必要条件,所以,懂得真空的基本知识是必要的。

一、真空的定义

真空是指压力低于一个大气压的任何气态空间。当气体处于平衡时,就可得到关于气体性质的宏观参量之间的关系,即气体状态方程:

$$P = nkT \quad (1.1a)$$

或
$$PV = \frac{m}{M} RT \quad (1.1b)$$

式中 P 为压强 (Pa); n 为气体分子密度 (个/米³); V 为体积 (m³); M 为分子量 (kg/mol); m 为气体质量 (kg); T 为绝对温度 (K); k 为玻尔兹曼常数 (1.38×10^{-23} J/K); R 是气体普适常数 (8.31 J/mol·K); 可表示为 $R = N_A \cdot k$, N_A 称为阿佛伽德罗常数 (6.023×10^{23} /mol)。这样,由 (1.1a) 式可得

$$n = 7.2 \times 10^{22} \frac{P}{T} \quad (\text{个/米}^3) \quad (1.2)$$

由 (1.2) 式可知,在标准状态下,任何气体分子的密度约为 3×10^{19} 个/厘米³。如果 $P = 1.33 \times 10^{-4}$ 帕 (10^{-6} 托), $T = 293$ K, 则 $n = 3.2 \times 10^{10}$ 个/厘米³。这就是说,即使在“高真空”条件下,在 1 立方厘米体积中仍包含着大约 300 亿个气体分子。由此可知,通常所说的真空是一种“相对真空”。

二、真空的表示

一般用真空度来表征真空,而真空度的高低又是用压强大小来表示的。压强是气体分子热运动的宏观表现。在平衡状态下,应用理想气体模型和统计方法来研究气体分子运动,并由此得到气体压强为^[1]

$$P = \frac{1}{3} nm\bar{v}^2 \quad (1.3)$$

* 1J(焦耳) = 1Nm = 10^7 erg = 6.24×10^{18} eV, 1N(牛顿) = 1kg·m/s²。

式(1.3)与式(1.1)相等, 其中 $\bar{v}^2$ 为分子运动的均方速度*

$$\bar{v}^2 = 3kT/m = \frac{3RT}{M} \quad (1.4)$$

式中, m 为分子质量(kg), M 为分子量(kg/mol), 且有

$$m = M/N_A = 1.66 \times 10^{-24} M$$

如果把在单位时间内、单位面积上碰撞的气体分子数设为 N , 则有

$$N = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (1.6)$$

式中, $\bar{v}$ 是算术平均速度, 式(1.6)叫赫兹——努曾(Hertz—Knudsen)公式, 它是描述气体分子热运动的重要公式。考虑到式(1.1)和 $k = R/N_A$, 则得

$$N = \frac{P \cdot N_A}{\sqrt{2\pi M R T}} \quad (1.7)$$

另一个微观参量是气体分子之间相邻两次碰撞的距离, 称为“自由程”。其统计平均值

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n}$$

称为“平均自由程”。由此可知, 平均自由程与分子密度 n 是反比关系, 与分子直径 σ 是平方反比关系。

依据式(1.1a), 上式可改写成:

$$l = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 P}$$

若温度及气体种类一定, 则有

$$l \cdot P = \text{常数}$$

在25℃的空气情况下

$$l \cdot P \approx 0.667 \text{ (cm} \cdot \text{Pa)}$$

或

$$l \approx \frac{0.667}{P} \text{ (cm)} \quad (1.8)$$

对于25℃的空气, 采用式(1.2)、(1.7)和(1.8)作计算的上述诸参数之间的关系如图1-1所示。表1-1列出了一些其它重要气体的结果。

* 用理想气体模型和统计方法, 可得分子热运动的三个统计速度:

$$\left. \begin{aligned} \text{最可几速度 } v_m &= \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \\ \text{算术平均速度 } \bar{v} &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \\ \text{均方根速度 } \sqrt{\bar{v}^2} &= \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\ \text{且 } v_m : \bar{v} : \sqrt{\bar{v}^2} &= 1 : 1.128 : 1.225 \end{aligned} \right\}$$

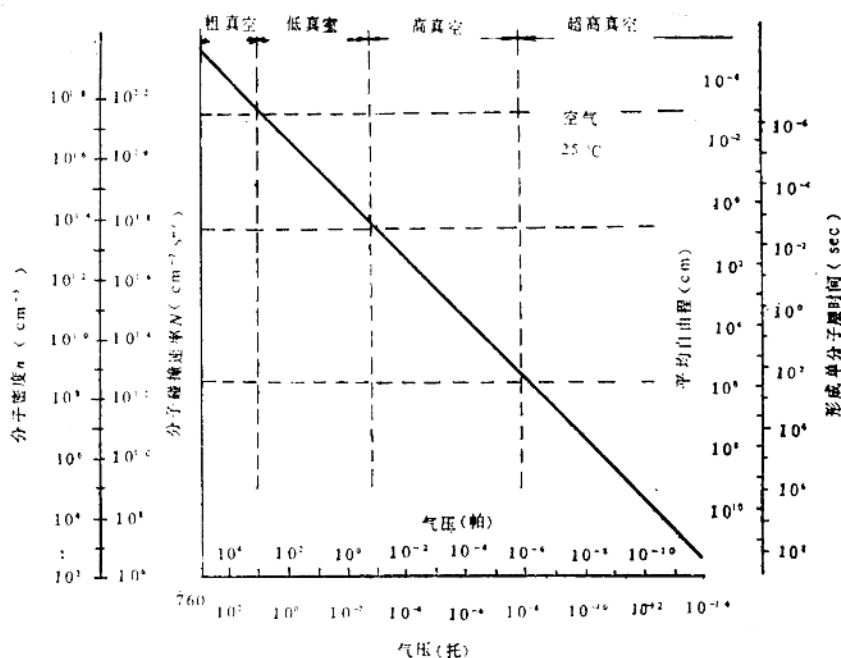


图1-1 对25°C的空气，几个真空概念之间的关系^[3]

表1-1 气体的性质^[3]

气体种类	化学符号	分子数	质量 ($\times 10^{-25}$) (克)	平均速度 $\bar{v}$ (厘米/秒) (0°C时)	分子直径 σ ($\times 10^{-8}$) (厘米) (0°C时)	平均自由程 $\bar{l}$ (厘米·帕) (25°C时)	在 1.33×10^{-4} 帕时			
							碰撞次数 ($\times 10^{14}$) (个/厘米 ² ·秒)	单分子层 分子数 ($\times 10^{14}$) (个/厘米 ²)	形成单分子层 时间 (秒)	厚度 (nm/分)
空气		29	4.8	4.5	3.7	0.68	4.0	8.3	2.1	10.8
氧	O ₂	32	5.3	4.3	3.6	0.72	3.8	8.7	2.3	9.5
氩	Ar	40	6.6	3.8	3.7	0.71	3.4	8.6	2.5	8.7
水蒸汽	H ₂ O	18	3.0	5.7	4.7	0.45	5.0	5.3	1.1	26.7

三、量度单位

量度真空是以压强为单位来量度的，压强高表示真空度低，压强低则表示真空度高。

在薄膜技术中，压强所采用的法定计量单位是帕斯卡(Pascal)，系米千克秒制单位，是目前国际上推荐使用的国际单位制(SI)，简称帕(Pa)*。目前在实际工程技术中几种旧单位仍有采用，为此下面将几种旧单位与帕斯卡之间的转换关系介绍如下：

* 1帕 = 1牛顿/米² = 1千克/米²·秒² = 10达因/厘米² = 7.5×10^{-3} 托

(1) 毫米汞柱(mmHg): $1\text{mmHg} = 133.3\text{Pa}$;

(2) 托(Torr): $1\text{Torr} = \frac{1}{760}\text{atm} = 133.3\text{Pa}$, atm 表示标准大气压。毫米汞柱与托实质是一回事, 只是新定义的标准大气压省略了尾数, 故 $1\text{mmHg} = 1.00000014\text{Torr}$;

(3) 巴(bar): $1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$ 。

四、区域划分

随着真空度的提高, “真空”的性质逐渐发生变化, 经历着气体分子数的量变到“真空”质变的若干过程, 构成了“真空”的不同区域。为了便于讨论和实际应用, 常把真空划分为粗真空、低真空、高真空和超高真空四个区域, 各区域的物理特性如表 1-2 所示。

表1-2 各真空区域的物理特性

区域 物理特性	粗 真 空	低 真 空	高 真 空	超 高 真 空
真空度范围(Pa)	$>10^3$	$10^3 \sim 10^{-1}$	$10^{-1} \sim 10^{-6}$	$<10^{-6}$
平均自由程(cm)	$<10^{-4}$	$10^{-4} \sim 5$	$5 \sim 10^5$	$>10^5$
气流特点	1. 以气体分子间的碰撞为主 2. 粘滞流	过渡区域	1. 以气体分子与器壁的碰撞为主 2. 分子流	
平均吸附时间	气体分子以空间飞行为主			气体分子以吸附停留为主

表1-2真空区域划分的依据是: 压力在 10^3Pa 以上的气体性质与常压差不多, 其气流特性以气体分子之间的碰撞为主, 压力在 10^3Pa 左右, 气体开始出现导电现象; 10^{-1}Pa 是一般机械泵能达到的极限真空, 10^{-6}Pa 是扩散泵能达到的极限真空, 在 $10^{-1} \sim 10^{-6}\text{Pa}$ 时, 真空特性以气体分子与器壁碰撞为主; 在超高真空区, 不仅测量和获得的工具与高真空区不同, 而且气体分子在固体上以吸附停留为主。还需指出, 这种划分不是绝对的。

五、真空在薄膜制备中的作用

总起来说, 真空在薄膜制备中的作用主要有两个方面, 即减少蒸发分子与残余气体分子的碰撞, 且抑制它们之间的反应。蒸发分子在行进的路径中, 它们中的一部分会被残余气体分子碰撞而散乱。设 N_0 个蒸发分子行进距离 d 后未受残余气体分子碰撞的数目

$$N_d = N_0 e^{-d/l}$$

被碰撞的分子百分数

$$f = 1 - \frac{N_d}{N_0} = 1 - e^{-d/l} \quad (1.9)$$

图1-2所示为用(1.9)式计算的蒸发分子在行进途中碰撞百分比与实际行程对平均自由程之比的曲线。当平均自由程等于蒸发源到基片的距离时, 有63%的蒸发分子受到碰撞; 如果平均自由程增加十倍, 则碰撞的分子数减小到9%。可见, 只有在平均自由程较蒸发源到

基板的距离大得多的情况下,才能有效地减小碰撞现象。

假如平均自由程足够大,且满足条件 $l \gg d$, 则有 $f \approx d/l$ 。将式(1.8)代入得

$$f \approx 1.5dP$$

为保证膜层质量,设 $f \leq 10^{-1}$ 。当蒸发源到基板的距离 $d = 25$ 厘米时, $P \leq 3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。对于更大真空室,真空度的要求则更高。

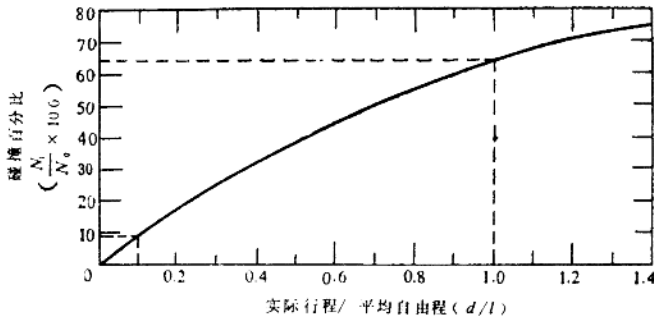


图1-2 蒸发分子的实际行程对平均自由程之比与碰撞百分比的关系曲线

欲抑制残余气体与蒸发材料之间的反应,需要考虑残余气体分子到达基板的速率,由式(1.7)得

$$N = \frac{PN_A}{(2\pi M_G RT)^{1/2}}$$

式中, M_G 是残余气体的分子量。另一方面,蒸发分子到达基板的速率

$$F = \rho d N_A / M \cdot t$$

式中, ρ 、 d 和 M 分别为膜层的密度、厚度和膜层材料的分子量, t 为蒸发时间。假设 $N/F \leq 10^{-1}$, 则有

$$P \leq 10^{-1} \rho d (2\pi M_G RT)^{1/2} / M \cdot t$$

对常用材料和适中的蒸发速率,按此式计算的 $P \approx 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$ 。可见,为了有效地抑制反应,要求更高的真空度。

第二节 真空的获得

从理论上讲,一个真空系统所能达到的真空度可由方程⁽¹⁾

$$P = \sum_i P_{ui} + \sum_i Q_i / S_i - \sum_i \frac{V}{S_i} \frac{dP_i}{dt} \quad (1.10)$$

确定。式中, P_{ui} 是真空泵对 i 气体成分所能获得的极限压强(帕), S_i 是泵对 i 气体的抽气速率(升/秒), P_i 是被抽空间中 i 气体成分的分压(帕), Q_i 是真空室内的各种气源(帕·升/秒), V 是真空室容积(升), t 是时间(秒)。其中, P_{ui} 和 S_i 由真空泵的性能、各种泵型的合理选配以及真空室、管道的最佳布局所决定,而 Q_i 与真空系统的结构材料,加工工艺及操作程序有关。

真空泵是获得真空的关键设备。表1-3所示为各种真空泵的抽气原理和工作范围。图1-3示出了几种典型真空泵的抽速和最大抽速区间。但是,遗憾的是至今还没有一种泵能

从大气压一直工作到接近超高真空。为此，必须将几种泵联合使用，如机械泵、扩散泵系统和吸附泵、溅射离子泵、钛升华泵联合的无油系统。

表1-3 真空泵抽气原理及工作范围

泵 名	原 理	工 作 范 围									
		10^3 1 10^{-2} 10^{-4} 10^{-6} 10^{-8} 10^{-10} 10^{-12} (托)									
		10^4 10^3 1 10^{-2} 10^{-4} 10^{-6} 10^{-8} 10^{-10} (帕)									
单级油封机械泵	靠机械力压缩排除气体	_____									
双级油封机械泵		_____									
分 子 泵		_____									
罗 茨 泵		_____									
水银扩散泵	靠蒸汽射流携带排除气体	_____									
油扩散泵		_____									
溅射离子泵	靠溅射或升华形成 吸气、吸附排除气体	_____									
钛升华泵		_____									
吸附泵	利用低温表面对气 体进行物理吸附排 除气体	_____									
冷凝泵		_____									
冷凝吸附泵		_____									

极限真空是该泵所能获得的最低压强，抽气速率表示单位时间的抽气能力。二者均是真空泵的重要性能参数。

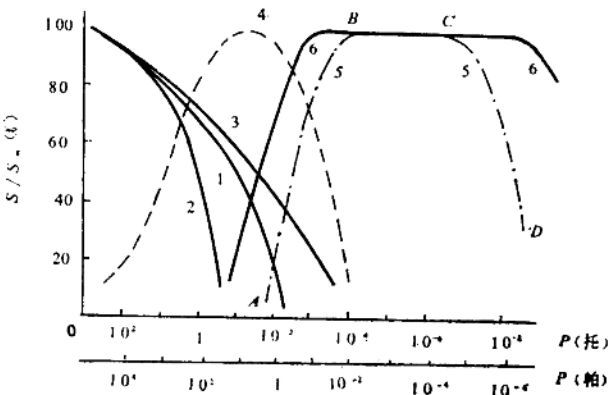


图1-3 几种典型真空泵抽速S和最大抽速Sm的范围
 1.单级旋片泵 2.单级气镇泵 3.双级旋片泵
 4.罗茨泵 5.扩散泵 6.分子泵

一、机械泵

常用的机械泵有旋片式、定片式和滑阀式等。旋片式机械泵噪声小，运行速度高，故在真空镀膜机中广泛应用。这种泵的主要组成部分是定子、转子、嵌于转子的两个旋片以及弹簧。旋片因弹簧作用而紧贴泵体内壁，如图1-4所示。

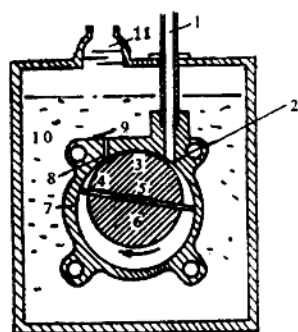


图1-4 旋片机械泵的结构

- 1.进气管 2.进气口 3.有害空间 4.旋片
5.弹簧 6.转子 7.定子 8.排气口
9.排气瓣阀 10.油 11.出气口

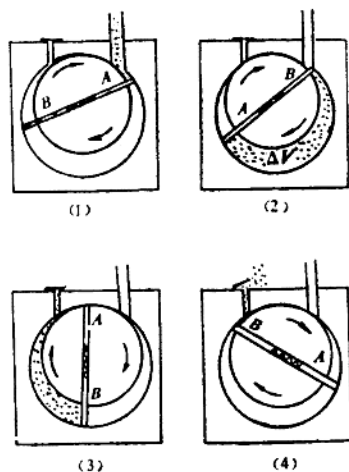


图1-5 旋片机械泵的四个工作位置

机械泵的工作原理是建立在玻意耳—马略特定律的基础上的，根据式(1.1)这个定律有：

$$PV = K \quad (1.11)$$

式中 K 为与温度有关的常数。这就是说，在温度不变的条件下，容器的体积和气体压强成反比。图1-5表示机械泵转子在连续旋转半周过程中的四个典型位置。转子按箭头方向旋转，随着转子的旋转，不断进行吸气、压缩和排气的循环过程，于是连到机械泵的真空容器便获得了真空。

假设被抽容器的体积为 V ，初始压强为 P_0 ，机械泵的空腔体积为 ΔV （见图1-5）。在理想情况下，旋片转过半周后，根据(1.11)式则压强 P_1 为

$$P_1(V + \Delta V) = P_0 \cdot V \quad \text{或} \quad P_1 = \frac{P_0 V}{V + \Delta V}$$

n 个循环后

$$P_n = P_0 \left(\frac{V}{V + \Delta V} \right)^n \quad (1.12)$$

由此可知： $\frac{\Delta V}{V}$ 越大，获得 P_n 所需的时间越短，亦即要求泵室大而 被抽容器体积小， n 越大， P_n 越小，当 $n \rightarrow \infty$ 时，则 $P_n \rightarrow 0$ ，但实际上这是不可能的。当 n 足够大时， P_n 只能达到极限值 P_m ，这是因为转子与泵壁之间不可能绝对密封，即存在着有害空间——定子和转子之间的空隙。

设转子每秒钟转速为 ω ，则泵的理论抽速

$$S = 2\omega \Delta V \quad (\text{升/秒}) \quad (1.13)$$

假如泵的转速为1000转/分,空腔体积 $\Delta V = \frac{1}{4}$ 升,则抽速是500升/分(约8升/秒)。将式(1.12)和(1.13)结合,就可直接求出真空室从压强 P_0 到 P_m 所需的时间

$$t = \frac{2.3V}{S} \lg\left(\frac{P_0}{P}\right)$$

考虑到有害空间,抽速可写成

$$S_H = S\left(1 - \frac{P_m}{P}\right) = 2\omega \cdot \Delta V \cdot \left(1 - \frac{P_m}{P}\right) \quad (1.14)$$

式中, P_m 为极限压强。实际抽速总是比式(1.14)所示的小,引入系数 ν 后,则

$$S_H = 2\nu\omega \cdot \Delta V \left(1 - \frac{P_m}{P}\right)$$

可见,机械泵的抽速随压强的降低而减小。当 $P \rightarrow P_m$ 时, $S_H \rightarrow 0$ 。此外, ν 随 ω 的增大而变小,因此不能靠无限地增加 ω 来提高抽速。

为了减小有害空间的影响,通常采用双级泵。双级泵由两个转子串联而成,以一个转子的出气口作为另一个转子的进气口,于是使极限真空从单级泵的1Pa提高到 10^{-2} Pa数量级。

机械泵油的作用是很重要的,它有很好的密封和润滑本领。不仅如此,它还有提高压缩率的作用。机械泵油的基本要求是低的饱和蒸汽压,一定的粘度和较高的稳定性。

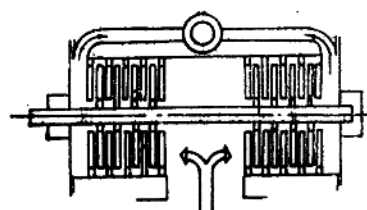
普通机械泵对于抽走水蒸汽等可凝性气体有很大困难,因为水蒸汽在20℃时的饱和蒸汽压是17.5托,机械泵工作温度60℃时也不过150托。当蒸汽在腔内压缩,压强逐渐增大到饱和蒸汽压时,水蒸汽便开始凝结成水,它与机械泵油混合形成一种悬浊液,不仅破坏油的密封和润滑本领,而且使泵壁生锈。为此常常使用气镇泵,即在气体尚未压缩之前,渗入一定量的空气,协助打开活门,让水蒸汽在尚未凝结之前即被排出。气镇泵是以牺牲极限压强为代价的。但是,如果气镇阀只在初始阶段打开,则对极限真空的影响是无关紧要的。

二、分子泵和罗茨泵

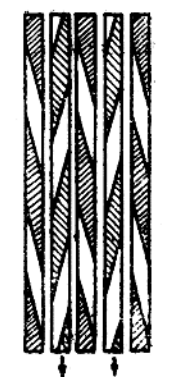
从气体分子运动论知道,气体分子碰撞到固体表面时,在表面上停留的时间很短。现在假定处于气体中的固体表面以一定的方向运动,所有飞到这表面的分子,经过碰撞后都具有一定的分速度,其大小与方向等于固体的速度。利用这一现象制成的泵叫做分子泵。现代涡轮分子泵就是利用这种原理制成的,通过高速旋转的涡轮叶片,不断地对气体分子施以定向的动量和压缩作用。图1-6所示为涡轮分子泵的简图。分子泵的主要优点是不需要任何工作液体,纯属机械运动。

图1-7所示为罗茨泵,这种泵是应用分子泵原理和油封机械泵的变容积原理制成的,其二桨叶状的转子在空腔内部旋转,桨叶之间以及桨叶与空腔之间保持一不大的隙缝(0.1mm),隙缝不用油密封。这样的装置允许转子有较大的转速(如3000转/分)而没有卡住的危险。

罗茨泵的主要意义是,在一定的压强范围内(1Pa)有相当大的抽气速率。在这个范围内,油封机械泵的抽速很小,而下面将要介绍的扩散泵还只刚刚开始工作。所以它可弥补上述两种泵抽气速率脱节的问题。



(a) 涡轮分子泵



(b) 涡轮转片和定片

图1-6 涡轮分子泵

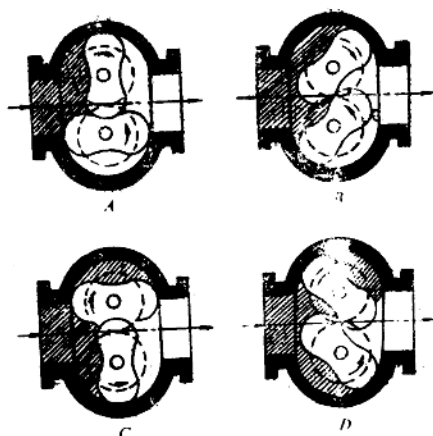


图1-7 罗茨泵的工作简图

三、扩散泵

扩散泵是依靠从喷嘴喷出的高速（如200米/秒）、高密度（如几十托）的蒸汽流而输送气体的泵。由于是依靠被抽气体向蒸汽流扩散进行工作的，故取名为扩散泵。以油为工作蒸汽的称为油扩散泵，以水银为工作蒸汽的称为水银扩散泵。水银扩散泵因操作麻烦，目前已很少使用。

图1-8表示三级喷嘴的油扩散泵结构及工作原理。铝制的各级伞形喷嘴和蒸汽导管是扩散泵的核心部分。图中伞形喷嘴和蒸汽导管的左边表示出高速定向的油蒸汽流，右边表示了气体分子扩散压缩的过程。

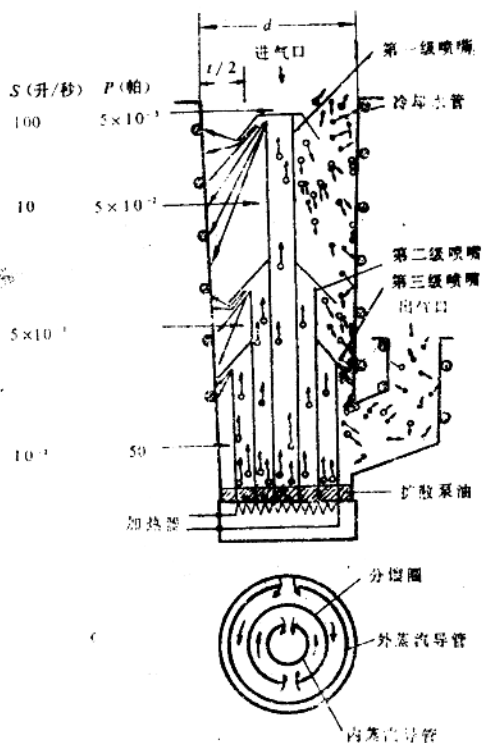


图1-8 扩散泵的结构及工作原理

按扩散泵理论, 可以推导出扩散泵的极限真空压强

$$P_m = P_f \exp\left(-\frac{nUL}{D_0}\right) \quad (1.15)$$

式中: P_f 为前级真空压强; n 为蒸汽分子密度; L 是泵的出气口到进气口的蒸汽流扩散长度; U 为油蒸汽速度。油蒸气在喷口的速度

$$U \approx 1.65 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{厘米/秒})$$

式中, M 为油蒸汽的分子量, 而 $D_0 = DN = \text{常数}$, D 称为自扩散系数, $D = \frac{1}{3} l \bar{v}$ 。 l 和 $\bar{v}$ 分别是平均自由程和算术平均速度。

从式(1.15)可知, 蒸汽流速 U 、蒸汽密度 n 和扩散长度 L 越大, 扩散泵压缩比 P_f/P_m 就越大。此外, 极限真空压强 P_m 与前级真空压强 P_f 成正比, 所以为了提高扩散泵的极限真空, 配置性能良好的前级泵也是重要的。

扩散泵的抽气速率可由下式给出^[6]:

$$S = 3.64(T/M)^{1/2} \cdot H \cdot \frac{\pi}{4} t(2d-t)$$

式中 $H = S/S_m$ 为抽速系数, 一般为 $0.3 \sim 0.5$, 其中 S_m 是最大抽速; d 为进气口直径, $t/2$ 为喉部宽度 (如图1-8)。当 $H = 0.4$, $t = \frac{d}{3}$ 时, 泵对常温下空气的抽速为 $S \approx 2d^2$

(升/秒)。这就是抽速与泵口直径的近似关系。式中抽速与压强无关, 这在 $P > 1\text{Pa}$ 时情况确实如此。当 $P_B < P < 1\text{Pa}$ 时, $S = S_m(P_B/P)z$, 式中, P_B 为刚达到 S_m 时的压强 (见图1-3的 B 点), z 为抽速上升的斜率, 当抽速达到 S_m 以后 (即图1-3中 BCD 部分), 抽速为

$$S = S_m(1 - P_m/P)$$

最大理论抽速 S_m 可以由式(1.2)和(1.7)求得。对室温下的空气分子, 若压力为 P (Pa), 则每秒钟通过面积为 A 的分子数可由式(1.7)求得

$$N \approx 2.8 \times 10^{22} P \cdot A \quad (\text{个/秒})$$

而真空室中的分子密度由(1.2)式得

$$n = 2.4 \times 10^{20} P \quad (\text{个/米}^3)$$

设泵口直径为15厘米, 则离开真空室的体积速率是

$$\frac{N}{n} \approx 2 \times 10^6 \text{ 厘米}^3/\text{秒} = 2000 \text{ 升/秒}^*$$

扩散泵必须和机械泵联合才能构成高真空抽气系统, 没有机械泵, 扩散泵单独是没有抽气作用的。根据经验, 扩散泵的口径一般是钟罩直径的三分之一, 扩散泵的抽气速率大约是钟罩容积的5倍。扩散泵的抽速确定后, 可以方便地选择与之匹配的机械泵。例如, 设油扩散泵的抽速为2000升/秒, 这时进气口的压强是0.1 Pa, 于是扩散泵进气口的抽气量是

* $1\text{m}^3 = 10^3 \text{ 升}$

$$2000 \text{ 升/秒} \times 0.1 \text{ 帕} = 200 \text{ 帕} \cdot \text{升/秒}$$

如果扩散泵出口处的压强为10帕,那么机械泵的抽速必须是20升/秒,才能使其抽气量
 $20 \text{ 升/秒} \times 10 \text{ 帕} = 200 \text{ 帕} \cdot \text{升/秒}$

与扩散泵的抽气量相等。

理论上,扩散泵的极限真空取决于泵油的蒸汽压。在室温下,一般要求扩散泵油的饱和蒸汽压应低于 10^{-4} Pa ,而工作时,要求有尽可能高的蒸汽压。此外,扩散泵油还必须有很高的热稳定性和化学稳定性。几种常用扩散泵油特性如表1-4所列。

表1-4 几种扩散泵油的参数

泵油种类	化学式	分子量	分子质量m (10^{-2} 克)	蒸汽压 $\lg P = A - \frac{B}{T}$		25°C 蒸汽压 (托)
				A	B	
增压泵油	石油烃	330	549	5.5	2960	2.5×10^{-8}
3号扩散泵油	石油烃	459	768	9.24	5000	1.6×10^{-8}
274硅油	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \quad \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	484	804	8.5	4760	6.3×10^{-8}
275硅油	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \quad \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	546	1080	11.46	5720	1.8×10^{-8}

扩散泵油中既有挥发性大的成分(饱和蒸汽压高),又有挥发性小的成分(饱和蒸汽压低),挥发性大的成分将严重影响扩散泵的极限真空。如果我们能让挥发性大的和小的成分分别在低真空和高真空中工作,那就可以使极限真空提高,为此常采用分馏式扩散泵(图1-8)。分馏式扩散泵的特点在于各蒸汽导管下部有一小孔,以便让油回流到加热槽中后,必须先经外蒸汽导管,然后进入中蒸汽导管,最后才到内蒸汽导管。这样,相当于挥发性大的成分首先在外蒸汽导管中蒸发,并在较低真空度的第三喷嘴喷出,而挥发性最小的成分在内蒸汽导管中蒸发,最后从较高真空度的第一喷嘴喷出,从而达到分馏的目的。

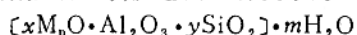
油蒸汽向被抽容器逆扩散会严重沾污膜层。一般无挡油装置的扩散泵,返油率可达 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 毫克/秒·厘米²,这样大的返油率是不允许的。如果在进气口安装水冷挡板或液氮(-196°C)冷阱,则返油可减少到 $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{1000}$ 。应该指出,液氮冷阱的另一个重要作用是排除水蒸汽,一个10³厘米²面积的冷阱,对水蒸汽的抽速可达10⁴升/秒。

扩散泵油在高温下一旦接触大气就容易变质。即使在常温下,长期接触大气,也会因吸收空气中的水分等而使泵的性能下降,因此,除非特殊需要,否则应尽量使扩散泵保持良好的真空状态。

四、吸附泵

吸附泵的结构如图1-9所示。它是利用表面积很大的多孔吸附剂(如表1-5)的物理吸附作用而进行抽气的。为了加强吸附作用,一般用液氮进行冷却。

最常用的吸附剂是分子筛,它是一种复杂的硅铝酸物晶体,其组成的通式是



其中, M 为某种碱金属离子 (如 K, Na, Ca), n 是它的阶数。 $y/x=1.5\sim 2.0$ 称为 A 型分子筛, $y/x=2.1\sim 3.0$ 称 x 型分子筛, $y/x=3.1\sim 6.0$ 称 y 型分子筛。

吸附泵非常适用于超高真空设备, 因为对于超高真空设备, 从真空泵逸出的油蒸气进入真空室是极其麻烦的。但是, 由于吸附泵的抽气速率慢, 吸附量有限, 所以经常用机械泵抽到 $10^2 Pa$ 左右, 然后再用吸附泵抽到 $10^{-2} Pa$ 左右, 以适应启动离子泵所需的低于 $10^{-1} Pa$ 的真空度。由于使用后进行加热就可将吸附气体驱除出去, 所以吸附泵可以一直使用。

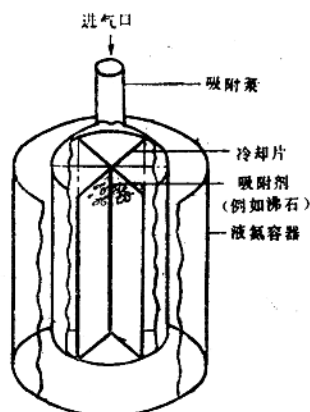


图1-9 吸附泵的结构

五、溅射离子泵

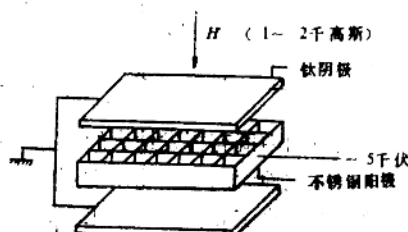
溅射离子泵的结构如图1-10所示, 它由不锈钢的网格状阳极和位于阳极两侧的阴极钛板组成, 阳极上施加 5 千伏左右的电压, 阴极接地。为了提高电离效率, 在阴极加上 1~2 千高斯的磁场。由于磁控管放电, 使气体分子电离, 离子因被电场加速而撞击钛阴极、阴极捕集离子, 这是第一种抽气原理。另一方面, 溅射的钛原子产生吸气, 这是第二种抽气原理。这个过程频繁地进行下去, 气体即被排除。由于它是通过阴极材料与气体分子的反应而达到抽气目的的, 因此, 对化学不活泼的气体 (如 He, Na, Ar 等) 排气非常缓慢。溅射离子泵从 $10^{-1} Pa$ 开始工作, 如果在低真空中连续使用, 阴极表面会因溅射而受到严重侵蚀。

六、升华泵

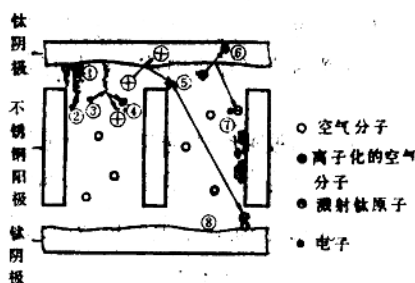
离子泵使用虽然方便, 但是昂贵, 采用升华泵可以弥补这一缺点。如果对钛丝或钛球

表1-5 多孔物质的表面积

多孔物质	表面积 (m^2/g)
活性炭	500~1500
分子筛 (沸石)	600
硅胶	200~600



(a) 一种溅射离子泵的结构



(b) 溅射离子泵的抽气原理

图1-10 溅射离子泵及其抽气机理

- ① 空气分子在表面吸附和逸出
- ② 放电发射电子
- ③ 加速电子使空气分子电离
- ④ 离化的气体分子
- ⑤ 离子碰撞使钛原子溅射
- ⑥ 离子进入钛阴极被捕获
- ⑦ 溅射钛原子与气体分子反应
- ⑧ 因溅射而变成凹陷