

高等学校教材

薄膜物理

曲喜新 编著



上海科学技术出版社

高等学校教材

薄膜物理

曲喜新 编著

上海科学技术出版社

内 容 简 介

本书深入、系统地介绍了薄膜的基本理论。在阐述理论的同时,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的阐述清晰。全书共分六章,详细论述薄膜的形成、力学性质和电学性质。其中有一章专讲薄膜的表面和界面。

本书适用于电子材料与元件专业作为教材;而且对于和薄膜材料与薄膜物理有关专业(如微电子技术、薄膜光学、微声技术、固体理论等专业)的高校师生和厂所科技人员,也是一本很有用的参考书。

高等学校教材

薄 膜 物 理

曲 喜 新 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 12.75 字数 303,000

1986 年 10 月第 1 版 1986 年 10 月第 1 次印刷

印数: 1—1,400

统一书号: 15119·2511 定价: 1.90 元

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定,我部承担了全国高等学校工科电子类专业课教材的编审、出版的组织工作。从一九七七年底到一九八二年初,由于各有关院校,特别是参与编审工作的广大教师的努力和有关出版社的紧密配合,共编审出版了教材159种。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应社会主义现代化建设培养人才的需要,反映国内外电子科学技术水平,达到“打好基础,精选内容,逐步更新,利于教学”的要求,在总结第一轮教材编审出版工作经验的基础上,电子工业部于一九八二年先后成立了高等学校《无线电技术与信息系统》、《电磁场与微波技术》、《电子材料与固体器件》、《电子物理与器件》、《电子机械》、《计算机与自动控制》,中等专业学校《电子类专业》、《电子机械类专业》共八个教材编审委员会,作为教材工作方面的一个经常性的业务指导机构,并制定了一九八二~一九八五年教材编审出版规划,列入规划的教材、教学参考书、实验指导书等共217种选题。在努力提高教材质量,适当增加教材品种的思想指导下,这一批教材的编审工作由编审委员会直接组织进行。

这一批教材的书稿,主要是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中评选择优和从第一轮较好的教材中修编产生出来的。广大编审者、各编审委员会和有关出版社都为保证和提高教材质量作出了努力。

这一批教材,分别由电子工业出版社、国防工业出版社、上海科学技术出版社、西北电讯工程学院出版社、湖南科学技术出版社、江苏科学技术出版社、黑龙江科学技术出版社和天津科学技术出版社承担出版工作。

限于水平和经验,这一批教材的编审出版工作肯定还会有许多缺点和不足之处,希望使用教材的单位、广大教师和同学积极提出批评建议,共同为提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部教材办公室

前 言

本教材系由《电子材料与固体器件》教材编审委员会《电子材料与元件》编审小组审定,并推荐出版。

该教材由成都电讯工程学院曲喜新编著,成都电讯工程学院毛钧业教授审阅。编审者均依据《电子材料与元件》编审小组审定的编写大纲进行编写和审阅的。

本课程的参考教学时数为 60~70 学时,其主要内容是深入、系统地阐述薄膜的形成、薄膜的力学性质和电学性质,其中有一章专讲薄膜的表面和界面。这一章是为深入了解各种薄膜元器件的性能而设的。因为在各种薄膜元器件和集成电路中都存在着表面和界面。在本教材的编写过程中,力求概念清晰、理论透彻、文字精练,并且尽量密切结合实际。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。本教材的前三章为基本内容,后三章各院校可根据本单位的教学和科研特点,进行选用。

本教材全稿由毛钧业教授统审,并在编写过程中受到他的大力支持和热情帮助;刘苏川同志为本书绘制了全部插图;这里向他们表示衷心的感谢。并向本书所引用和参考的许多书籍和论文的作者致以深切的谢意。

由于编者水平有限,书中难免还存在一些缺点和错误,殷切地希望广大读者批评指正。

编 者

目 录

出版说明

前言

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6

§ 1-3 成核理论8

§ 1-4 凝结系数15

§ 1-5 薄膜的形成18

§ 1-6 薄膜的结构20

§ 1-7 薄膜中的缺陷22

第二章 薄膜的力学性质25

§ 2-1 薄膜的附着性能25

§ 2-2 附着力的测试方法30

§ 2-3 薄膜的内应力34

§ 2-4 内应力的测试方法46

§ 2-5 薄膜的机械强度51

§ 2-6 机械强度的试验方法53

第三章 金属薄膜的电导56

§ 3-1 岛状薄膜的电导56

§ 3-2 外因对岛状薄膜电导的影响69

§ 3-3 网状薄膜的电导74

§ 3-4 连续薄膜的电导77

§ 3-5 外因对连续薄膜电导的影响87

第四章 薄膜的表面和界面92

§ 4-1 表面双电层和表面势92

§ 4-2 表面电场效应97

§ 4-3 电接触103

第五章 介质薄膜的电学性能123

§ 5-1 介质薄膜的电导124

§ 5-2 负阻现象和记忆效应138

§ 5-3 介质薄膜的介电常数143

§ 5-4 介质薄膜的损耗148

§ 5-5 介质薄膜的击穿157

§ 5-6 氧化物介电性能与固态特性的关系
.....159

第六章 压电薄膜的电学性能161

§ 6-1 晶体的性质163

§ 6-2 压电薄膜176

§ 6-3 氧化锌微晶薄膜185

§ 6-4 氮化铝微晶薄膜191

参考文献195

第一章

薄膜的形成

薄膜的制造方法虽然有多种,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。本章所讲述的主要是物理气相沉积(PVD)法所形成的薄膜。

薄膜的结构与块状材料不同,它含有较多的缺陷,并且处于介稳状态的可能性较大。若薄膜是晶体结构时,它的晶粒较小、晶界较多,且易于择优取向。薄膜的结构明显地依从于基片和制造工艺。随着厚度的减小,薄膜逐渐从连续结构转变为不连续结构。通常,它的表面积远大于它的几何面积。

由于薄膜的结构显著地区别于块材,所以它的性能与块材不同,而且具有一些独特的性能。因此,它被广泛地用于许多工程技术领域。

在制造薄膜时,材料的粒子(原子、离子或分子)从气相中到基片上沉积成薄膜。这是一个相变过程:由气相到吸附相、再到固相。在热力学上,当基片与薄膜属于同种材料时,在基片上发生凝结的唯一条件,是材料的气相分压等于或大于同样温度下它的凝结相蒸气压。但是,当基片和薄膜不是同样材料时,凝结过程则是先从气相到吸附相,即是材料的原子(或离子、分子)先从气相被单个的吸附在基片表面上,形成吸附相,然后才是被吸附的单个原子相互结合、形成小原子团。由于微小质点的蒸气压大于块状材料,所以要在基片上形成晶核,制造薄膜所用材料的气相分压必须大于微小质点的饱和蒸气压。

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。

本章讲述成核过程、薄膜的形成和薄膜的结构,以及与它们密切有关的内容。

§1-1 单体的吸附

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其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,另一个是基片原子对它的作用力(图1-1)。由于基片的原子密度远大于气体,所以后一个力远大于前者。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。

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。

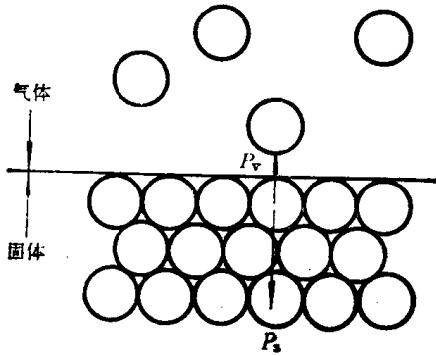


图 1-1 基片表面原子受力示意图

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 $E_p = E + E_{ps}$ (式中 $E_{ps} = E_{p1}$ 或 E_{p2} 、 $\dots$)。若是该原子被化学吸附时,其吸附能为 $E_o = E + E_{ov}$ (这里 E_{ov} 为 E_{o1} 或 E_{o2} 、 $\dots$)。其中 E_{ps} 和 E_{ov} 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_{ps} 的数值约为 E_p 值的 $1/6 \sim 1/4$ 。

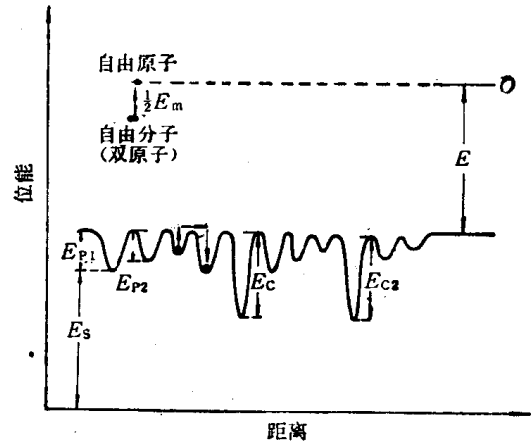


图 1-2 基片表面的位能分布

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。

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:

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

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 0.45 eV 。

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_d 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决定于基片(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,所以各种固体和液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的化学反应,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

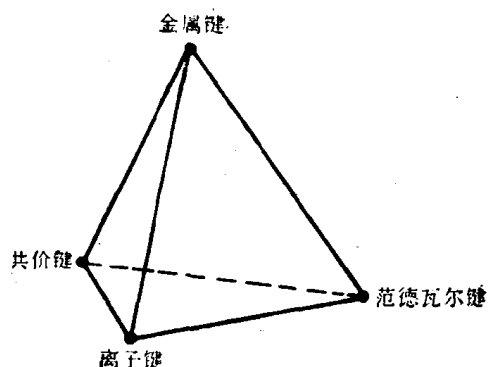


图 1-3 键型四面体

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 7500 K。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,从高能态降低到低能态。

(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 $\tau_p(s)$ 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:

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

式中 E_{ps} 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:

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

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 $s(\text{om}^2)$ 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:

$$S_z = n_z s = R \frac{1}{\nu_0} \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right) \frac{1}{n_0} \exp\left(\frac{E_p - E_{pz}}{kT}\right) = \frac{R}{n_0 \nu_0} \exp\left(\frac{2E_p - E_{pz}}{kT}\right) \quad (1-13)$$

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 $S_z > 1$, 表示在每个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

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

而它的驻留时间 τ_{p2} 却增长:

$$\tau_{p2} = \frac{1}{p_2} = \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{E_p + E_2}{kT}\right) = \tau_p \exp\left(\frac{E_2}{kT}\right) \quad (1-15)$$

式中 E_2 是两个吸附原子的结合能。

由于驻留时间增长, 与基片表面上作迁移运动的单原子结合几率显著增大, 从而由双原子迅速地形成原子团。

§ 1-2 小原子团的形成

在基片上淀积薄膜的初始阶段, 形成大小不一的各种小原子团。这些小原子团处在边形成、边分解、又生长、又蒸发的复杂过程中。达到动态平衡以后, 各种小原子团的数量为定值; 它们的相对数量服从统计法则。为了扼要的介绍小原子团的形成情况, 下面分为初始凝结、小原子团的变化速率和临界核定义三个部分。

1. 初始凝结

从上面的叙述中已经看出, 这里所说的凝结是指吸附原子在基片上形成原子对及其以后的过程。初始凝结是指淀积刚开始时的情况。

在刚开始淀积时, 根据式(1-13)所表述的总捕获面积 S_z 的大小, 可以分成以下三种情况。

(1) 初始不凝结 当 S_z 小于一时, 表示在每个原子的捕获面积内, 只有它一个原子[图

1-4(a)], 因此不可能与其他原子相互结合, 形成原子对。在这种情况下, 绝大多数被吸附的原子将在基片表面上, 度完其驻留时间后, 重新蒸发掉。

(2) 部分凝结 若 $1 < S_z < 2$, 则发生部分凝结。因为在这种情况下, 平均来说, 有一部分吸附原子, 在其捕获面积内还有另外一个或二个吸附原子, 如图 1-4(b) 所示。因此, 在这些面积内, 将形成原子对或三原子团。而吸附原子的其他部分将度完其驻留时间, 重新蒸发掉。

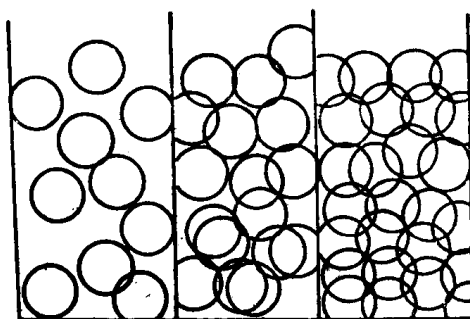


图 1-4 捕获面积示意图

(a) 不凝结; (b) 部分凝结; (c) 完全凝结

在薄膜的初始相中, 非常明显的现象之一是部分凝结。吸附的原子在基片表面上, 有相当的部分发生再蒸发。因此, 在初始阶段, 往往是凝结的数量相对很小, 用一般的试验技术观察不出凝结。

(3) 完全凝结 当 $S_z > 2$ 时, 平均来说, 在每个吸附原子的捕获面积内, 至少都有两个吸附原子[图 1-4(c)]。因此, 所有的吸附原子都能结合成对或成为更大的原子团, 从而达到完全凝结。

从式(1-13)看出, 要达到初始完全凝结, 在制造薄膜时, 所应采取的工艺条件是高淀积速率和低基片温度, 或者采用吸附能较大的基片。

2. 小原子团的变化速率

原子对开始形成以后, 在基片表面上很快就达到动态平衡。这时, 各种大小不等的小原子团相互之间、以及它们与吸附的单原子之间处在动态平衡中, 各种小原子团的数量达到稳定值, 因而它们的变化速率变为零。为了描述这种情况, 引入下列方程组。

用 $dn_1/d\tau$ 、 $dn_2/d\tau$ 和 $dn_3/d\tau$ 分别表示单位基片表面上吸附的单原子数、双原子团和三原子团数随时间的变化率; R 为淀积速率、即单位时间内在单位表面上淀积的原子数; $\sum n_i \beta_i$ 是从各高级小原子团分解出的单原子数, 其中 n_i 表示由 i 个原子组成的小原子团数, β_i 表示它的分解系数; $n_1 p = n_1/\tau_p$ 表示再蒸发掉的单原子数, 其中 p 和 τ_p 分别为吸附原子的解吸几率和驻留时间; $R n_1 s_1$ 表示由于入射原子直接与吸附原子结合成对、而消失的单原子数, 这里 s_1 为单原子的碰撞面积; $\sum W_{1i} n_1 n_i$ 表示由于和其他小原子团碰撞而消失的单原子数, 其中 W_{1i} 为一个单原子与 i 个原子组成的原子团的碰撞系数。给出以上这些单项变化情况以后, 就可列出下列方程组。组中三式是分别对应于单原子、双原子和三原子团。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_1}{d\tau} &= R + \sum_{i=2}^{\infty} n_i \beta_i - n_1 p - R n_1 s_1 - n_1 \sum_{i=2}^{\infty} W_{1i} n_i \\ \frac{dn_2}{d\tau} &= \frac{1}{2} W_{11} n_1^2 + R n_1 s_1 + \sum_{i=2}^{\infty} n_i \beta'_i - W_{12} n_1 n_2 - R n_2 s_2 - \alpha_2 n_2 \\ \frac{dn_3}{d\tau} &= W_{12} n_1 n_2 + R n_2 s_2 + \sum_{i=3}^{\infty} n_i \beta''_i - W_{13} n_1 n_3 - R n_3 s_3 - \alpha_3 n_3 \end{aligned} \right\} \quad (1-16)$$

式中 α_2 和 α_3 分别表示原子对和三原子团的分解和蒸发导致的损失系数。若是没有蒸发时, 它们就是分解系数。反之, 它们就是蒸发系数。

对于四原子团和更大的原子团, 也可用同样的方法, 写出它们的变化率方程式。

显然, 为了求出各种原子团的变化速率, 需要知道式(1-16)中的各个系数。其中分解系

数的物理意义是分解几率, 碰撞系数的意义是单原子的表面迁移速率乘以碰撞直径。并且从式(1-16)看出, 在得出其中第二和第三式时, 是假设原子对和三原子团不作表面迁移的。

为了进一步表明各种小原子团的构成、分解和蒸发情况, 引入图 1-5。显然, 该图是示意性的。

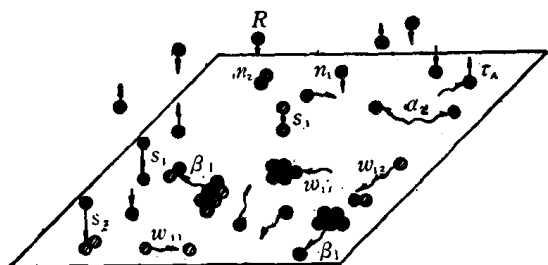


图 1-5 在基片表面上各原子团的运动

的变化率公式。但是需要指出, 对四原子团和更高级的原子团来说, 它们都有几种构形; 因此, 在其变化率公式中, 需要加以充分考虑。

3. 临界核定义

从上面的叙述中已经看出, 各种小原子团都处在产生和消失的过程中, 并且一旦达到动态平衡, 它们的数目都不再变化。显然, 在这种情况下, 在基片上形不成稳定的薄膜。因为这时, 各种小原子团(包括单原子)是处在动态平衡中, 所以淀积一停止, 各种原子团的产生速率立刻就小于它们的消失速率。因而它们都将很快从基片上消失掉, 所以留不下什么薄膜。

从这里清楚地知道, 要在基片上形成稳定的薄膜, 必须在淀积过程中不断地产生这样的小原子团, 即是它一旦形成, 一般来说, 它就不再分解: 既不分解出单原子, 更不分解出双原子。由于这样的小原子团是稳定的, 所以称它为稳定核。

显然, 在各种稳定核中, 核的大小不一。它们所含的原子数目也会各有不同。但是, 在稳定核中, 必然有它的最小稳定核。所谓最小稳定核, 就是原子团的尺寸、或者说所含原子的数目比它再小时, 原子团就是不稳定的。

由于各种薄膜材料的内聚能不同, 以及它们与各种基片的吸附能也不同, 所以对每种薄膜材料与基片的组合来说, 都有它自己的最小稳定核。

对最小稳定核的组成问题, 不少研究者从不同的角度对它进行了研究。一般认为, 在玻璃上淀积金属时, 最小稳定核约含有 3 ~ 10 个原子。

比最小稳定核再小一点、或者说再小一个原子, 原子团就变为不稳定的。对这种原子团, 称为临界核。

在薄膜的形成理论中, 临界核的概念是非常重要的。为了弄清这个概念, 必须对最小稳定核也有一个清楚的了解。因此, 在阐述了这两个概念以后, 才介绍成核理论。

§ 1-3 成核理论

从 1916 年提出成核理论以后, 几十年来有了许多重大的发展, 并且针对各种具体情况, 提出了各种成核理论。虽然这样, 但是归纳起来, 基本上是两种理论: 一种是微滴理论, 另一种是原子理论。

1. 微滴理论

在本章的开始处已经提到, 薄膜的形成过程是由气相到吸附相、再到固相的相变过程, 并且从吸附相到固相的转变是在基片表面上进行的。微滴理论是把原子团看作是微小的凝聚滴。

按照相变热力学理论, 凡是自发的相变, 都应该伴随着体系自由能的降低, 或者说自由能的变化为负值。这就要求体系过热或过冷。

对于薄膜形成过程中的气相到吸附相的转变来说, 显然是需要过冷, 即是气相应是过饱和的, 或者说, 它的饱和度应该大于一。同样, 由吸附相到固相的转变若是自发进行的, 体系的自由能也应该降低, 体系应该是处在过冷状态的。不言而喻, 在薄膜的形成过程中, 过冷状态的实现是由于基片温度远低于薄膜材料的蒸气相温度。

上面曾经提到, 比临界核大的原子团才是稳定的。所以从相变热力学的观点可以认为, 只有比临界核大的原子团才属于固相, 所有比临界核小的原子团(包括单原子)以及临界核本身都属于吸附相, 或者称为类液相。

由于临界核的稳定性不如最小稳定核, 这就表示临界核的能量高于最小稳定核, 存在着一个形成稳定核的能量位垒。该位垒被称为成核位垒, 即是从吸附原子形成稳定核时需要克服的位垒。或者称该位垒为临界位垒, 其意义是相对于吸附原子, 临界核所具有的位能。之所以不包括动能, 是因为吸附原子和各个小原子团与基片达到热平衡后, 各个原子的动能相同。

从下面将要看到, 产生能量位垒的原因在于在成核过程中, 随着小原子团的增大, 表面能增加。

由于存在着临界核, 就有一个临界位垒。有这个位垒表明, 起初随着原子团的增大, 体系的自由能增加。到临界核时, 自由能增加到最大值。而后, 原子团再增大, 体系的自由能减小, 成为稳定核。

为了能以清楚地阐述微滴理论, 下面分为临界核和成核速率两个部分。

(1) 临界核 假设在基片表面上有一个微滴, 其半径为 r 。它与蒸气的界面为 $a_1 r^2$, 与基片的界面为 $a_2 r^2$, 体积为 $a_3 r^3$ 。这里 a_1 、 a_2 和 a_3 是常数。根据热力学理论, 形成这个微滴时, 总自由能的变化为:

$$\Delta G = a_3 r^3 g_v + a_1 r^2 \sigma_0 + a_2 r^2 \sigma_1 - a_2 r^2 \sigma_2 \quad (1-17)$$

式中 g_v 是微滴单位体积所引起的自由能变化 (J/m^3), 其值为负; σ_0 是微滴单位面积的表面能 (J/m^2); σ_1 是它与基片接触的单位界面的能量 (J/m^2); σ_2 是基片单位面积的表面能。

在式(1-17)中, 含有两种能量, 一种是体积自由能, 另一种是表面和界面能。随着微滴体积的增大, 前一种能量减小, 而后一种能量却增大; 因而, 当它的体积达到某一临界值时, 总自由能的变化达到最大值(图 1-6)。

假设微滴的大小发生变化时, 它的形状和 g_v 、 σ_0 、 σ_1 的数值不变, 对式(1-17)求导, 然后令其为零, 即可求出微滴的临界尺寸。其具体步骤如下:

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 3a_3 r^2 g_v + 2a_1 r \sigma_0 + 2a_2 r \sigma_1 - 2a_2 r \sigma_2 = 0$$

由此得出微滴的临界半径和总自由能变化最大值为:

$$r^* = \frac{-2(a_1 \sigma_0 + a_2 \sigma_1 - a_2 \sigma_2)}{3a_3 g_v} \quad (1-18)$$

和

$$\Delta G^* = \frac{4(a_1\sigma_0 + a_2\sigma_1 - a_2\sigma_2)^3}{27a_2^2g_v^2} \quad (1-19)$$

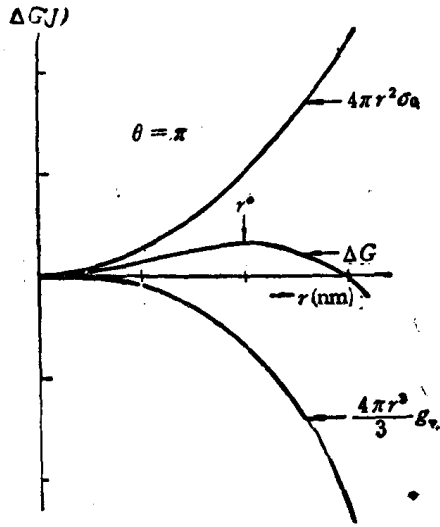


图1-6 在等温条件下,形成半径为 r 的微滴时相应的自由能变化

从这里看出,临界核的总自由能变化为最大,因而它是最不稳定的原子团。虽然相对于临界核来说,比它小的微滴是比较稳定的,但是真正比较稳定的是比它大的微滴。因为这种微滴要发生分解时,必须克服一个能量位垒,因此是难以自行分解的。所以比临界核大的微滴被称为稳定核。它能够自行再长大。

从理论上来说,微滴可以有各种形状,如半球形、球帽形、圆盘形等等。假若微滴为球帽形(图1-7),它与基片的接触角为 θ 、半径为 r ,就可得出 ΔG^* 与 θ 的关系,即是总自由能变化最大值与“润湿”情况的关系。

球帽形微滴与气相的界面(常称为表面)积为 $2\pi r^2(1 - \cos\theta)$ 、与基片接触的界面面积为 $\pi r^2 \sin^2\theta$,因此它的表面和界面能为:

$$G_s = 2\pi r^2(1 - \cos\theta)\sigma_0 + \pi r^2 \sin^2\theta(\sigma_1 - \sigma_2) \quad (1-20)$$

因为在微滴的平衡状态下,

$$\sigma_0 \cos\theta + \sigma_1 - \sigma_2 = 0$$

由此得出 $\sigma_2 = \sigma_0 \cos\theta + \sigma_1$

将该式代入式(1-20),得到

$$\begin{aligned} G_s &= 2\pi r^2(1 - \cos\theta)\sigma_0 - \pi r^2 \sin^2\theta \cos\theta \sigma_0 \\ &= 4\pi r^2 \sigma_0 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos\theta - \frac{1}{4} \sin^2\theta \cos\theta \right) \\ &= 4\pi r^2 \sigma_0 \left(\frac{2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) = 4\pi r^2 f(\theta) \sigma_0 \end{aligned}$$

球帽形微滴的体积自由能变化为:

$$G_v = -\frac{4}{3} \pi r^3 f(\theta) g_v \quad (1-22)$$

将式(1-21)和式(1-22)相加,得出总自由能的变化为:

$$\Delta G = G_v + G_s = 4\pi f(\theta) \left(\frac{1}{3} r^3 g_v + r^2 \sigma_0 \right) \quad (1-23)$$

将式(1-23)对 r 求导,然后令其为零,得出

$$r^* = -\frac{2\sigma_0}{g_v} \quad (1-24)$$

和

$$\Delta G^* = 16\pi f(\theta) \sigma_0^3 / 3g_v^2 \quad (1-25)$$

从式(1-24)看出,临界核的半径与接触角无关。这是因为接触角 θ 对表面界面能和体积自由能的影响相同。但是,它与总自由能变化的最大值 ΔG^* 的关系却不同,从式(1-25)

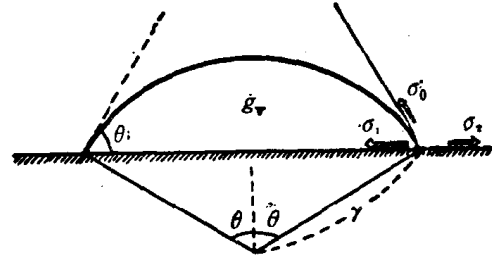


图1-7 基片上的球帽形微滴

看出, ΔG^* 是与 θ 密切相关的. 当 $\theta=0$ 时, 是属于完全润湿的情况. 这时, $\Delta G^*=0$, 即是形成稳定核, 不需要克服能量位垒. 当 $\theta=\pi$ 时, 是属于完全不润湿的情况, 这时 $f(\theta)=1$, ΔG^* 的数值达到最大:

$$\Delta G^* = 16\pi\sigma_0^3/3g_0^2$$

这表示为了形成稳定核, 所必须克服的位垒为最高. 之所以出现完全润湿的情况, 是由于基片的表面能很大, 它的数值达到了

$$\sigma_2 \geq \sigma_0 + \sigma_1$$

由于基片的表面能直接决定着接触角 θ 的大小, 所以它与 ΔG^* 密切相关. 由此可以看出, 当在基片表面上有台阶、微裂缝、静电以及可以增大 σ_2 的杂质时, 将会促进成核过程.

(2) 成核速率 在 §1-2 中有关小原子团的变化速率一段中曾经谈到, 包括临界核在内的各种小原子团是处在动态平衡中. 因此, 在适当的淀积过程中, 临界核在不断的形成、长大和分解, 即是在基片表面上, 有的地方在形成临界核; 而在这同时, 有已有临界核的地方, 有的临界核在长大, 有的在分解. 但是, 达到动态平衡以后, 单位基片表面上的临界核数为定值.

这里所说的成核速率是指稳定核产生的速率, 或者说是临界核长大的速率. 它的定义是单位时间内在单位基片面积上产生的稳定核数目.

临界核可能长大的途径有两个: 一个是入射原子的直接碰撞和结合, 另一个是吸附原子作表面迁移时发生的碰撞和结合. 相对来说, 若基片表面只有很小一部分被临界核所覆盖, 则入射原子直接结合到临界核上的情况是少数. 而更主要的是由于吸附原子的表面迁移和碰撞. 在这种情况下, 临界核长成稳定核的速率决定于单位面积上的临界核数、每个临界核的捕获范围、以及所有吸附原子向临界核运动的总速度.

假设单位基片表面上的吸附点数为 n_0 (为 10^{15} cm^{-2} 量级), 当吸附原子与各种小原子团之间处于介稳平衡态时, 临界核密度为:

$$n^* = Zn_0 \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (1-26)$$

式中 Z 是色尔道维持 (Zeldovich) 修正因子, 其值约为 10^{-2} . 这是一个非平衡修正因子. 因为在成核时偏离平衡态, 并且临界核还在发生分解. 对于 Ag 在 NaCl 上淀积时, n^* 的数值为 10^{11} cm^{-2} 量级.

每个临界核的捕获范围为:

$$A = 2\pi r^* \sin \theta \quad (1-27)$$

式中 θ 是临界核与基片表面形成的接触角.

在基片表面上吸附的原子密度为:

$$n_1 = R\tau_p = R(1/\nu_0) \exp(E_p/kT)$$

每个吸附原子的表面迁移速度为:

$$v = a_0 \nu_1 \exp(-E_{ps}/kT)$$

式中 a_0 是吸附点间的距离. 由此得出所有吸附原子向临界核运动的总速度

$$V = n_1 v = a_0 R (\nu_1/\nu_0) \exp[(E_p - E_{ps})/kT] \quad (1-28)$$

将临界核密度乘以捕获范围、再乘以总速度, 就得出成核速率式如下:

$$I = n^* AV = Zn_0 a_0 R (2\pi r^* \sin \theta) \frac{\nu_1}{\nu_0} \exp\left(\frac{E_p - E_{ps} - \Delta G^*}{kT}\right) \quad (1-29)$$