

固体薄膜材料与制备技术

Thin Solid Film Materials and
Preparation Technology

宁兆元 江美福 辛煜 叶超 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书较全面地介绍了有关薄膜材料制备技术的基础知识,总结了近年来薄膜材料制备领域的新进展,并融入了作者多年来在从事薄膜材料研究中所取得的成果。全书共10章,第1章主要介绍了薄膜材料的基本概念、特征,并扼要介绍了薄膜材料的物性和结构的分析方法。第2章和第3章讲述的是有关薄膜制备技术中涉及的基础知识,包括真空技术和等离子体技术等。第4章和第5章是本书的重点,着重讨论了制备薄膜材料的物理气相沉积技术和化学气相沉积技术的基本原理和方法,包括蒸发、溅射、离子束、脉冲激光和等离子体化学气相沉积技术,以及分子束外延和液相法生长技术等。第6章讨论了薄膜材料的厚度和沉积速率的检测方法。第7~10章则有选择地介绍了当前国际上研究的几种热点薄膜材料的制备和检测技术,如超低和超高介电常数薄膜、发光薄膜、超硬薄膜、巨磁电阻薄膜等,其目的是使读者进一步了解薄膜材料的广泛应用及其发展方向。

本书可供从事薄膜材料研究的科研工作者参考,也可以作为物理学、材料科学与工程、电子科学与技术等专业高年级本科生或研究生的参考读物。

图书在版编目(CIP)数据

固体薄膜材料与制备技术= Thin Solid Film Materials and Preparation Technology/ 宁兆元等编著. —北京:科学出版社,2008

ISBN 978-7-03-021206-1

I. 固… II. 宁… III. ①薄膜-工程材料②薄膜技术 IV. TB43
TQ320.72

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第035230号

责任编辑:耿建业 杨 然 / 责任校对:刘亚琦

责任印制:刘士平 / 封面设计:耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年5月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008年5月第一次印刷 印张:8 3/4

印数:1—3000 字数:164 000

定价:30.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈明辉〉)

前 言

薄膜是一种低维材料,广泛应用于多种制品中。当今,薄膜科学与技术已经发展成为一门跨多个领域的综合性学科,涉及物理、化学、材料科学、真空和等离子体技术等领域。它包括制备薄膜的各种方法,如物理气相沉积、化学气相沉积、等离子体和离子束沉积技术等;还包括薄膜的结构、成分和性质的检测技术,以及薄膜的应用技术。薄膜的研究涉及当今科技的诸多方面,如:粒子束、光束与物质表面的相互作用;物质的气化、吸附、成核生长;材料的表面与界面;非晶态和准晶态的形成;纳米尺度、杂质和微观缺陷的行为等。薄膜科学与技术的发展推动了当今凝聚态物理、等离子体物理、等离子体化学、纳米材料等学科的发展。

同时,薄膜也已发展成规模巨大的产业。当今的计算机、通信设备、控制系统、探测仪器等现代电子装备是用微电子、光电子、微机械、微传感器等器件构成的,而这些器件基本上是由薄膜材料制成,因而薄膜材料的发展水平在很大程度上决定了电子器件,乃至电子设备的先进程度。世界上很多国家都将薄膜材料和它的制备技术列为关系国家重大利益的战略关键技术。近年来,集成电路等电子器件的特征尺寸已由微米向着纳米线宽发展,向着更高集成度、更高性能化前进,从而也极大地推动了人们去发现具有更优异性能的薄膜材料,去研制新型的薄膜制备设备和工艺。

长期以来,由于多种原因,我国的集成电路工业采取了成套引进的战略,基本上依赖于国外的设备、技术和人员。随着我国经济力量的增强,国家已经做出决策改变这种状况,我国开始投资建立自己的半导体产业体系。同时,外资企业和台资企业也纷纷在我国建立了电子器件和整机的生产厂。这些单位的设立需要较多的懂得薄膜材料制造和分析的技术人才和管理人员。可以说,学习和掌握薄膜材料技术已成为在微电子、通信、航天、新材料等高新技术产业和科研单位工作的必要条件。编写本书的目的就是为那些将要进入这些岗位工作的研究生、本科生以及新进入的技术人员提供一本全面了解薄膜材料制备技术的基本知识和发展状况的书。

本书较全面地介绍了有关薄膜材料制备技术的基础知识,总结了近年来

薄膜材料制备领域的新进展,并融入了作者多年来从事薄膜材料研究所取得的成果。全书共 10 章。第 1 章主要介绍了薄膜材料的基本概念、特征,并扼要介绍了薄膜材料的物性和结构的分析方法。第 2 章和第 3 章讲述重要的预备知识,即真空技术和等离子体技术。第 4 章和第 5 章着重讨论了制备薄膜材料的物理气相沉积技术和化学气相沉积技术的基本原理和方法,包括蒸发、溅射、离子束、脉冲激光和等离子体化学气相沉积技术。第 6 章则讨论了薄膜材料的厚度和沉积速率的测量方法。第 7~10 章重点介绍了当前国际上研究的几种热点薄膜材料,如低介电常数薄膜、氧化锌发光薄膜、铁电薄膜和硅基等的制备方法、结构和性质。

本书的前 6 章是在宁兆元教授真空薄膜技术课程教案的基础上修改而成的,其中第 1 章和第 6 章、第 2 章和第 4 章、第 3 章和第 5 章分别由江美福副教授、辛煜副教授、叶超副教授参考有关文献执笔修改。第 7~10 章则分别取自叶超、辛煜、江美福、葛水兵、吴雪梅等博士论文的主要章节。全书最后由宁兆元教授统稿。在此,作者衷心地感谢对本书稿作出贡献的历届博、硕士研究生们。

本书可以作为物理学、材料科学与工程、半导体物理与器件、电子科学与技术、化学工程等专业本科生或研究生相关课程的教材或参考书,也可供相关专业的科研和工程技术人员参考。

由于编者水平有限且时间仓促,书中不妥之处在所难免,恳请各位读者和同行、专家们批评指正。

宁兆元

2008 年 2 月于苏州

目 录

前言

第 1 章 薄膜的特征	1
1.1 薄膜的定义	1
1.2 表面效应	2
1.3 薄膜的结构和缺陷	3
第 2 章 真空技术基础	8
2.1 真空的基本概念	8
2.2 气体的动力学描述	10
2.3 气体的流动与抽气	12
2.4 真空的获得	15
2.5 真空的测量	20
第 3 章 等离子体技术基础	23
3.1 等离子体的基本概念	23
3.2 等离子体的分类	25
3.3 低温等离子体的产生	27
第 4 章 薄膜的物理气相沉积	37
4.1 蒸发沉积	37
4.2 溅射沉积	47
4.3 离子束沉积	54
4.4 脉冲激光沉积	56
第 5 章 化学气相沉积	58
5.1 热化学气相沉积	58
5.2 等离子体化学气相沉积	59
5.3 高密度等离子体化学气相沉积	61
5.4 其他化学气相沉积	65
第 6 章 膜厚和沉积速率的测量	68
6.1 光学法	69

6.2	天平法	78
6.3	电学方法	81
6.4	表面粗糙度仪法	82
第7章	低介电常数薄膜材料	84
7.1	低介电常数材料的研究背景	84
7.2	碳基低介电常数薄膜	87
7.3	硅基低介电常数薄膜	90
7.4	SiCOH 多孔(超)低介电常数材料的制备与性能	94
第8章	氧化锌薄膜材料	97
8.1	氧化锌薄膜的特性和用途	97
8.2	氧化锌薄膜的制备和光致发光谱	98
第9章	钛酸锶钡铁电多层薄膜	103
9.1	铁电多层薄膜的研究意义	103
9.2	BaTiO ₃ /Ba _{0.6} Sr _{0.4} TiO ₃ 多层薄膜的介电增强效应	104
9.3	界面对 BaTiO ₃ /SrTiO ₃ 多层膜的介电学性质的影响	108
9.4	多层膜的铁电性能	111
第10章	硅基颗粒复合发光薄膜	113
10.1	硅基发光材料研究的意义及历史	113
10.2	硅基颗粒复合发光薄膜的制备	115
10.3	Si-SiO ₂ 和 Ge-SiO ₂ 薄膜的光致发光和电致发光特性	116
参考文献		123

第 1 章 薄膜的特征

薄膜是一种二维材料,它在厚度方向上的尺寸很小,往往为纳米至微米量级。薄膜还是一种人造材料,其结构和性质与制备方法和工艺条件密切相关。本章首先介绍薄膜材料的基本特征。

1.1 薄膜的定义

薄膜在英文中用 Thin Film 来表示,类似的词还有 Coating(涂层)等。

最古老的薄膜制备可上溯至三千多年前的中国商代,那时我们的祖先就已经会给陶瓷上“釉”了。汉代发明了用铅作助溶剂的低温铅釉。到了唐、宋时代,中国人的彩釉工艺达到了顶峰。釉涂层不仅是漂亮的装饰层,而且增加了陶瓷器的机械强度,还使其不易污染、便于清洗。近代,对薄膜的认识始于 19 世纪初,人们在辉光放电过程中发现沉积出了固体薄膜。20 世纪后,电解法、化学反应法和真空蒸镀法等当代制备薄膜的主要方法相继问世,人们开始从科学的角度研究薄膜,薄膜技术获得了迅速的发展,无论是在理论上还是在实际应用中都取得了丰硕的成果。光学薄膜首先得到研究,各种增透膜、高反膜、滤光膜、分光膜等被精确地制备、检测和分析,并在光学仪器、太阳能电池、建筑玻璃等领域得到广泛的应用。20 世纪 50 年代以后,微电子器件的发展极大地推动了薄膜技术的进步。薄膜工艺,包括薄膜的沉积和刻蚀已是集成电路制作的基础。

构成薄膜的材料可以是气体(如吸附在固体表面的气体薄膜)、液体(如附着在液体或固体表面的油薄膜),但研究和应用最广泛的还是固体薄膜。它们可以是无机材料,也可以是有机材料,或是它们的混合物;可以是单质,也可以是化合物;可以是绝缘体,也可以是半导体,还可以是金属。其结构可能是单晶、多晶、非晶、微晶或超晶格。

从宏观上讲,薄膜是位于两个平面之间的一层物质,其厚度与另外两维的尺寸相比要小得多。从微观角度来讲,薄膜是由原子或原子团凝聚而成的二维材料。但是究竟“薄”至何等尺度才可以认为是薄膜,并没有严格的界限。

通常,薄膜物理和工艺研究的是厚度在纳米至微米之间的薄膜,超过微米的膜被称作厚膜。

薄膜材料的性质和结构有什么特点呢?

1.2 表面效应

随着科技的进步,人们发现物质尺寸的量变在一定条件下会引起物质性质的质变。当物质的尺度到达纳米的时候,即使物质的种类还未改变,但物质的性质可能已经发生了巨大变化,表现出许多奇异的物理或化学性质。如纳米铝会变成一种具有优异弹性的金属。再如,当采用高倍率电子显微镜对直径约为 2nm 的金颗粒实施观察时,发现这些颗粒会形成多种形状(如立方八面体、十面体、二十面体等),它既不同于一般固体,又不同于液体,是一种准固体,其表面具有很高的活性。

通常认为三维块状材料的某种物理特性与其体积无关,这是因为块状材料内部的物理量是连续的。但是,一旦材料的厚度变得很小时就形成了二维的薄膜,有些物理量会在表面处中断,表面的能态与内部的能态迥然不同导致表面上的粒子所受到的力不同于体内的粒子,产生明显的非对称性,因而呈现一系列不同于块状材料的电学、磁学、光学、热学特性和化学特性等。下面举几个例子。

1.2.1 表面散射

薄膜是具有巨大比表面的材料,即它的表面积与体积的比值很大。我们看看薄膜的表面电子输运现象的影响。假定电子和表面弹性碰撞的概率为 p ($0 \leq p \leq 1$),非弹性碰撞概率为 $(1-p)$ 。取电场方向(沿薄膜表面)为 x 方向,与膜表面垂直的方向为 z 方向,分布函数为 $f(z, v_x)$ 。沿 x 方向的电流密度 j_x 由下式给出:

$$j_x = -2e \left[\frac{m}{h} \right] \int_v v_x f dV \quad (1-1)$$

式中, e , m 分别为电子电荷和质量; h 为普朗克常量。

可以根据 $j_x(z)$ 在膜厚方向的平均值 \bar{j} 和电场的关系求得薄膜的电导率 σ 为

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = 1 - \frac{3(1-p)L_\infty}{8d} \quad (1-2)$$

式中, d 为膜厚; L_{∞} 和 σ_{∞} 分别是块材时(膜厚为 ∞) 的电子平均自由程和电导率。可见, 随着薄膜厚度 d 的减小, 其电导率 σ 将明显地降低而偏离块材的电导率。薄膜表面的散射效应还会影响它的电阻温度系数、霍尔系数、热电系数等。

1.2.2 熔点降低

考虑一个半径为 r 的固体球, 它在溶解时与球外液体之间的界面能为 ε , 熵变为 ΔS , 固体的密度为 ρ , 溶解热为 L 。当质量为 dm 的固体熔化成液体后, 球的表面积变化为 dA , 其热力学平衡关系如下:

$$L dm - T_s \Delta S dm - \varepsilon dA = 0 \quad (1-3)$$

对于块状材料, 则有

$$L dm - T_m \Delta S dm = 0 \quad (1-4)$$

式中, T_s, T_m 分别是小球和块材的熔点。

将 $\Delta S = \frac{L}{T_m}, \frac{dA}{dm} = \frac{2}{\rho r}$ 代入式(1-3)后, 得到

$$\frac{T_m - T_s}{T_m} = \frac{2\varepsilon}{\rho L r} > 0 \quad (1-5)$$

由此可见, $T_m > T_s$, 也就是说小球的熔点低于块材料的熔点, 并且随着小球半径 r 的减小, 其熔点降得更低。以 Pb 为例, 当 $r = 10^{-7}$ cm 时, $T_m - T_s = 150$ K, 即纳米铅的熔点要比普通铅的熔点低 150°C。

实验结果表明, 薄膜材料的熔点普遍低于它的相应块材料的熔点。

1.3 薄膜的结构和缺陷

薄膜的形成包括成核、长大、凝结等过程, 其结构明显地依从于制造工艺条件, 如气压、流量、功率、温度等宏观参量, 因而薄膜的结构和缺陷是千差万别的, 远比块状材料复杂。

1.3.1 薄膜的结构

薄膜的结构可分为三种类型: 组织结构、晶体结构和表面结构。

1. 薄膜的组织结构

薄膜的组织结构是指它的结晶形态, 包括非晶、多晶和单晶结构。

1) 非晶薄膜

非晶结构有时也称作无定形态或玻璃态结构。从原子排列情况来看,它是一种无序结构。例如,在基片温度较低时形成的硫化物和卤化物薄膜往往是无定形结构。一些氧化物薄膜(如 TiO_2 、 Al_2O_3 等),在室温基片上就可能形成非晶薄膜。室温下采用等离子体化学气相沉积法制备的氟化类金刚石薄膜也是无定形薄膜。

2) 多晶薄膜

在薄膜形成过程中会生成许多岛状的小晶粒,由这些小晶粒聚结形成的薄膜就是多晶薄膜。多晶薄膜是由若干大小不等的晶粒所组成的,晶粒之间的交界地区(面)称为晶粒间界。

多晶薄膜的晶粒可以按一定的取向排列起来形成不同的结构。如纤维结构薄膜是晶粒具有择优取向的薄膜,根据取向方向、数量的不同,又分为单重纤维结构和双重纤维结构。前者是各晶粒只有一个择优取向,后者则在两个方向上有择优取向。前者称为一维取向薄膜,后者称为二维取向薄膜。

在玻璃基片上生长的 ZnO 压电薄膜是纤维结构薄膜的典型代表,这种薄膜具有优良的压电性能,它与各微晶的取向基本相同有关。这种薄膜中属于六方晶系的各个微晶的 c 轴择优取向都垂直于薄膜表面或基片表面。

薄膜中晶粒的择优取向可发生在薄膜生长的各个阶段:初始成核阶段、小岛聚结阶段和最后阶段。若吸附原子在基片表面上有较高的扩散速率,晶粒的择优取向可发生在薄膜形成的初期阶段。在起始层中原子排列取决于基片表面、基片温度、晶体结构、原子半径等因素。如果吸附原子的表面扩散速率较小,初始膜层不会产生择优取向。当膜层较厚时择优取向的程度依赖于基片温度、气相原子入射角度和沉积速率等。

3) 单晶薄膜

在适当的单晶基片、温度、沉积速率等条件下,薄膜可以沿着单晶基片的结晶轴方向呈单晶生长,称为外延(epitaxis)。外延生长是半导体器件和集成电路生产中常用的一种工艺技术。实现外延生长必须满足三个基本条件:第一,吸附原子有较高的表面扩散速率,所以基片温度和沉积速率就相当重要。第二,基片与薄膜材料相容。假设基片材料的晶格常数为 a ,薄膜材料的晶格常数为 b ,在基片上外延生长薄膜的晶格失配数 $m = (b - a)/a$ 。 m 值越小,表明外延生长的薄膜晶格结构与基片越相似,外延生长就越容易实现。第三,整体表面必须清洁、光滑和化学稳定性好。

2. 薄膜的表面结构

从热力学理论分析,为了使总能量达到最低值,薄膜应该有最小的表面积,即应该成为理想的平面状态。实际上这种薄膜是无法得到的。在薄膜的形成过程中,入射到基片表面上的气相原子沉积到基片表面上之后,会在表面上作横向扩散,占据表面上的一些空位,导致薄膜表面积缩小,表面能逐步被降低。另外,先期到达表面的原子在表面的吸附、堆积,会影响后到达的原子在基片表面的扩散,容易形成“阴影”。

吸附原子在表面上横向扩散运动的能量的大小与基片的温度密切相关。一般来说,基片温度较高时,吸附原子的表面迁移率增加,凝结优先发生在表面凹处,或沿某些晶面优先生长。因为各向异性和表面粗糙度将增加表面能,结果薄膜在制备生长过程中倾向于使表面光滑。基片温度较低时,因原子迁移率很小,表面将比较粗糙,且面积较大,容易形成多孔结构。

1.3.2 薄膜的缺陷

薄膜中原子的不完善排列就形成缺陷。如薄膜在生长过程中会产生空位、位错,吸附杂质还会产生点缺陷、线缺陷、台阶、晶界等。一般来讲,薄膜中的缺陷密度往往高于相应的体材料,薄膜中的缺陷在外力作用下会产生运动,重新排列。人们可以通过退火、气氛处理等多种方式对薄膜进行再加工,以改变和控制薄膜的结构,改善缺陷的状况。

1. 点缺陷

对于周期有序排列的单晶薄膜,空位、填隙原子和杂质原子等会对晶格的周期性造成破坏。如果这种情况发生在一个或几个晶格常数的线度范围内,则这类缺陷统称为点缺陷。薄膜中除了包含和体材料一样的内部点缺陷外,还存在大量的表面点缺陷,它对薄膜的结构和特性有显著的影响。包括表面空位、台阶上的空位、表面增原子、台阶增原子、表面间隙原子以及表面合金原子等。薄膜中的点缺陷密度比体材料大得多。

已形成的点缺陷在薄膜生长过程乃至薄膜退火过程中仍可能发生变化,如一个空位可能与其他空位合并形成双空位、三空位,甚至孔洞等,也可能迁移至薄膜的表面,被其他沉积原子填充而消失。薄膜体内的缺陷在表面露头也会引起表面原子排列变化,位错、晶粒间界都将引起表面缺陷。

2. 线缺陷

当缺陷发生在晶体内部一条线的周围时,称之为线缺陷。线缺陷主要是位错,包括刃位错、螺位错和混合位错。在晶体中沿某个原子面(一般是密排面)的某个区域使其两侧发生相对位移,就会形成位错。

在薄膜中,位错往往能贯穿至薄膜的表面,位错穿过表面的部分在表面上产生运动所需的能量很高,从而处于钉扎状态。与体材料中的位错相比,薄膜中的位错相对来说更难于运动,在力学和热力学上是较为稳定的,也难以通过退火来消除。

3. 面缺陷

单晶薄膜中的面缺陷主要有孪晶界和堆垛层错。孪晶界两侧的晶体正好形成镜像关系;而堆垛层错实际上可以近似看成相邻的两个孪晶界面。在薄膜沉积生长过程中,孪晶和堆垛层错都可看成是薄膜原子面的堆垛秩序发生错乱而引起的。

对多晶薄膜而言,内部则还存在一类重要的面缺陷——晶(粒间)界。连接两个不同取向晶粒的晶界处的原子不可避免地会出现严重错排。在两晶粒的取向差较小时,晶界上的原子会通过局域构成位错的方式来弛豫这种畸变,这就是小角度晶界的位错模型。而两晶粒夹角大于 10° 的晶界称为大角度晶界。晶(粒间)界和一般物体的界面一样具有一定的自由能。一般的多晶体在较高的温度下,晶粒的大小都会发生变化,大的晶粒逐步侵蚀小的晶粒,具体表现为晶界的运动。在这个过程中,晶界存在一定的张力作用。在固态的相变过程中,晶界也起着重要的作用,新产生的固相,在许多情况下是在晶界处形成晶核而开始生长的。原子可以比较容易地沿着晶界扩散,所以外来的原子可以渗入并分布在晶界处,内部的杂质原子或夹杂物也往往容易集中在晶界处。这些都可以使晶界具有复杂的性质,并产生各种影响。

1.3.3 异常结构和非理想化学计量比

大多数薄膜是在非平衡状态下制备的,其结构和相图不一定相符,称为异常结构。这种结构通常属于介稳态,它可以在一定条件下转变成稳定结构。

非晶态薄膜就是一种异常结构,例如,室温下采用射频反应磁控溅射石墨墨晶体靶,在一定的工艺条件下制备出的非晶碳薄膜的硬度高、耐摩擦性能好且

具有低介电常数,可以作为绝缘材料应用。而石墨则较软、导电性能好,常被用作电极。非晶碳薄膜经过退火处理后可以转变成石墨晶体。非晶态结构材料具有许多晶态材料所没有的电、磁、气、热性能,已引起业内人士的广泛关注。

再如晶态金属 Bi 不具有超导电性,但是在 4K 温度下蒸镀制备出的非晶态 Bi 薄膜具有优异的超导性。BN 晶体是六方结构,但是化学气相沉积制备的 BN 薄膜却是立方结构,称为立方氮化硼(C-BN),它的硬度仅次于金刚石。

化合物的理想化学计量比是确定的,但是多组元化合物薄膜的成分往往偏离其理想化学计量比。例如,使用多弧离子镀制备的 TiN_x ($0 \leq x \leq 2$),随着 x 的不同,其物性差异很大,这种成分的偏离叫做成分偏析。

1.3.4 薄膜和基片

薄膜大都是附着在各种基片上,薄膜和基片构成一个复合体系,它们之间存在着相互作用。在各种应用领域中薄膜的附着力与内应力是首先要研究的课题。只有薄膜和基片之间有了良好的附着特性,研究薄膜的其他性质才有可能。另外,薄膜在制造过程中,其结构受工艺条件影响很大,在薄膜内部产生一定的应力;基片材料和薄膜材料之间的线胀系数不同,也会使薄膜产生应力。例如,若附着不牢,就不能对内应力进行观察,过大的内应力甚至会将薄膜从基片上剥落下来。附着、扩散和内应力是薄膜的固有特征。

第 2 章 真空技术基础

薄膜材料的制备和处理通常是在真空环境中进行的,薄膜的一些重要性能的检测也需要真空环境,因此,真空技术是薄膜制备与性能检测的基础知识之一。本章叙述真空的基本概念、真空的获得、真空测量以及真空系统组成等基本知识。

2.1 真空的基本概念

2.1.1 真空的定义和单位

所谓“真空”是指压强低于一个标准大气压的气体空间(国际单位规定一个标准大气压为 101325Pa),其分子数密度小于标准大气压时的密度,为稀薄气体状态。

对于稀薄气体,当气体处于平衡态时,气体状态可以使用理想气体状态方程来描述,即

$$P = nkT \quad (2-1)$$

或

$$PV = \frac{m}{M}RT \quad (2-2)$$

式中, P 是压强; n 是分子数密度; V 是体积; T 是温度; M 是分子摩尔质量; m 是分子质量; k 是玻尔兹曼常量; R 是摩尔气体普适常数。

由式(2-2)可知,在标准大气压下气体的分子数密度约为 $n = 3 \times 10^{19}$ 个/ cm^3 。在所谓的真空状态下,例如,当 $P = 1.3 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 时, $n = 3 \times 10^9$ 个/ cm^3 。可见,即使在 10^{-6}Pa 这样的高真空状态下,气体的分子数密度仍高达 10^9 个/ cm^3 。因此,所谓的“真空”是相对的,绝对真空是不存在的。

国际上采用帕斯卡(Pa)作为压强的法定计量单位,它是千克米秒单位制单位, $1\text{Pa} = 1\text{N}/\text{m}^2$ 。国际上广泛使用的另一种压强单位是托(Torr),即毫米汞柱(mmHg)。帕和托之间的关系是: $1\text{Pa} = 7.54 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 。西欧各国

还采用毫巴(mbar)、巴(bar)作压强的度量单位, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ 。

各种真空单位的换算系数如表 2-1 所示。

表 2-1 压强单位的换算系数

系 单 数 单 位	帕 (Pa)	托 (Torr)	毫巴 (mbar)	大气压 (atm)
帕(Pa)	1	7.5×10^{-3}	0.01	9.87×10^{-6}
托(Torr)	133	1	1.33	1.32×10^{-3}
毫巴(mbar)	100	0.75	1	9.87×10^{-4}
大气压(atm)	1.01×10^5	760	1013	1

2.1.2 真空的特点和应用

真空状态与大气环境相比具有突出的特点。在真空状态下,气体分子数密度降低,分子之间的碰撞频率减少,平均自由程加大,气体分子与器壁之间的碰撞频率也减少,气体在器壁表面上的吸附率降低,气体中的活性气体(如氧、水、……)成分减少,因而真空状态是一个相对“干净”的环境。

人们有时根据压强的大小来区分真空区域:

低真空 $10^5 \sim 10^2 \text{ Pa}$

中真空 $10^2 \sim 10^{-1} \text{ Pa}$

高真空 $10^{-1} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$

超高真空 $< 10^{-5} \text{ Pa}$

不同的薄膜制备设备工作对于真空度的要求是不同的,一般来说,蒸发沉积法要求压强小于 10^{-3} Pa 的高真空,溅射沉积法要求 $10 \sim 10^{-2} \text{ Pa}$ 的中、高真空,化学气相沉积法要求 $100 \sim 10^{-3} \text{ Pa}$ 的中、高真空。

在低真空状态,气体的分子数密度仍较高,分子之间的碰撞仍较频繁,平均自由程短,仍以热运动为主。通常利用这段真空区域是为了获得压力差。

在中真空状态,每立方厘米的分子数约为 $10^{13} \sim 10^{16}$ 个,与大气状态相比有了较大的减少,气体的流动状态也逐渐从黏滞流过渡到分子流。在电场作用下,气体中的带电粒子会被加速获得能量,它们碰撞电离中性气体分子产生气体放电现象,形成等离子体。这时气体的动力学性质明显,对流现象消失,剩余气体的化学作用大大减弱。沉积薄膜时大都选择在此区域。

在高真空状态,气体分子数密度很低,因而分子之间的相互作用很弱,气

体分子碰撞的平均自由程大于容器的线度,绝大多数的气体分子会与器壁表面发生碰撞,气体的热导和内摩擦与压强无关。真空镀膜设备的本底真空度都在这个区域。

超高真空状态,分子数密度已经降低到 10^{10} 个/ cm^3 以下,分子间的碰撞极少,主要是与器壁之间的碰撞。这时可以获得纯净的固体表面,减少各种束流在传输过程中的损失。分子束外延设备工作在这个真空区域。

2.2 气体的动力学描述

真空中的气体是一种稀薄气体状态,可以使用理想气体的动力学理论来描述。

2.2.1 气体分子的速度分布

气体分子处于不停的运动之中,它们相互之间及和器壁之间会发生碰撞,各个分子的速度是不同的,而且不断地发生着变化。在稳态时其速度分布服从麦克斯韦分布,即

$$f(v) = \sqrt{\frac{4}{\pi}} \left[\frac{m}{2RT} \right]^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2RT}} \quad (2-3)$$

根据式(2-3)可以求出气体的几种速率:

$$\text{最可几速率} \quad v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (2-4)$$

$$\text{平均速率} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (2-5)$$

$$\text{均方根速率} \quad v_r = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (2-6)$$

2.2.2 平均自由程

气体分子两次碰撞之间走过的平均路程叫做平均自由程,它为

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n} \quad (2-7)$$

它与分子数密度 n , 直径 σ 有关。

根据式(2-1),式(2-7)可以改写成

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 P} \quad (2-8)$$

此式表明,气体分子的平均自由程与温度成正比,与压强成反比。当气体的种类和温度一定时,有

$$\lambda P = \text{常数} \quad (2-9)$$

即平均自由程只决定于压强 P 。例如,对于 25°C 的空气,有

$$\lambda = \frac{0.667}{P}$$

式中, P 的单位为 Pa; λ 的单位为 cm。

2.2.3 单位面积上气体分子的碰撞频率

单位时间内与单位面积的器壁表面发生碰撞的分子数可用碰撞频率 ν 来表示,为

$$\nu = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (2-10)$$

将式(2-1)和(2-5)代入式(2-10),该式变成

$$\nu = \frac{P}{\sqrt{2\pi m kT}} \quad (2-11)$$

例如,对于 20°C 空气则有 $\nu = 2.86 \times 10^{18} P$ 个/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$), 式中 P 的单位为 Pa。

气体分子对于单位表面的碰撞频率也代表了单位面积上气体分子的入射通量。作为一个应用实例,我们计算一下在真空条件下,一个干净的固体基片表面被环境中的杂质气体污染所需的时间。假设每一个人射到固体表面的杂质气体分子都被吸附,则基片单位表面积被一层杂质气体分子覆盖所需的时间为

$$\tau = \frac{N}{\nu} = \sqrt{2\pi m kT} \frac{N}{P} \quad (2-12)$$

式中, N 为基片单位面积表面上的分子数。计算可知,在大气条件下,洁净基片表面被一个单分子层气体覆盖的时间为 3.5×10^{-9} s。如果将基片放置在 10^{-8} Pa 的真空中,则污染时间将延长至约 2.8h。这表明真空环境对于保持一个“干净”表面是必要的。

2.3 气体的流动与抽气

2.3.1 气体的流动

当空间存在压强差时,气体会产生宏观的定向流动。气体的流动状态取决于气体容器的几何尺寸、压强、温度以及气体的种类,可以用克努森(Knudsen)数来划分,它定义为

$$Kn = \frac{\lambda}{D} \quad (2-13)$$

式中, D 为容器的尺寸; λ 为气体分子的平均自由程。根据 Kn 的大小,气体的流动状态可以粗略地划分为三个不同的状态:

分子流 $Kn > 1$

黏滞-分子流 $1 > Kn > 0.01$

黏滞流 $Kn < 0.01$

在低气压的高真空状态下,气体分子的平均自由程 λ 很大,远大于容器尺寸 D ,这时的气体流动状态为分子流。在高气压的低真空状态,气体分子的平均自由程很短,相互间碰撞频繁,这时的气体流动状态为黏滞流。处于分子流和黏滞流中间的状态为黏滞-分子流,有时也称为过渡流。

2.3.2 气体管道的流导

在真空系统中各部件是由管道联结在一起的,气体在管道中流动,我们将管道通过气体的能力称为流导,流导 C 的定义为

$$C = \frac{Q}{P_1 - P_2} \quad (2-14)$$

式中, P_1 和 P_2 分别为管道两端的压强,单位为 Pa; Q 为单位时间内通过管道的气体流量,单位为 $\text{Pa} \cdot \text{L/s}$ 。

流导的大小决定于气体的流动状态和管道形状,以下是常见的管道在分子流状态下流导 C 的计算公式:

(1) 长圆管($L/d > 20$)的流导为

$$C_L = 3.81 \times 10^6 \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{d^3}{L} \quad (2-15)$$

式中, C_L 的单位为 L/s ; L 是管道参数; d 是管道内径。

(2) 孔的流导为

$$C_0 = 3.64A_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2-16)$$

式中, C_0 的单位为 L/s ; A_0 是孔的面积。

(3) 短圆管($L/d < 20$)可以看成是长圆管和孔的串联,流导为

$$C = \frac{C_L C_0}{C_L + C_0} \quad (2-17)$$

式中, C_L 和 C_0 分别是长圆管和孔的流导。

(4) 管道串、并联流导可以按电路中计算电导的方式计算:

$$\text{串联} \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots \quad (2-18)$$

$$\text{并联} \quad C = C_1 + C_2 + \dots \quad (2-19)$$

更多的管道流导公式可以在相关的专业手册中查找到。

2.3.3 抽气速率

为了获得真空,需要使用真空泵对真空室进行抽气。抽气速率的定义是:在一定的压强下,单位时间内通过真空泵入口的气体流量,即

$$S = \frac{Q}{P} \quad (2-20)$$

抽速的单位是 L/s 或 m^3/s 。抽速是压强的函数,随压强而变化。

在实际的真空系统中,抽速为 S_p 的真空泵通过一个流导为 C 的管道连接到真空室,真空泵对真空室的实际抽速(或称为有效抽速) S_e 为

$$S_e = \frac{S_p C}{S_p + C} \quad (2-21)$$

因此,有效抽速 S_e 小于理论抽速 S_p 和 C ,并且 S_e 受 S_p 和 C 中较小的量限制。

例如,当 $C = S_p$ 时, $S_e = \frac{1}{2} S_p$ 。

可见,由于管道、阀门等部件流导的限制,将使得真空泵对真空系统的有效抽速降低。在设计一个真空系统的抽气系统时应选择合适流导的管道等部件,一般情况下为保证充分发挥真空泵的抽速,对于高真空系统的管道,其流导应使真空泵的抽速损失不大于 40% ~ 60%。对于低真空系统,管道流导应将抽速损失降低到 10% 左右。为此,高真空管道可选用不锈钢管,内径应等于

真空泵入口内径,长度尽量短。低真空管道可选用不锈钢管或者 PVC 橡皮管,管道内径也应等于泵的入口内径。

2.3.4 抽气方程

使用真空泵对一个真空容器进行抽气会使得容器内的压强降低,同时容器内壁吸附的气体也会释放到容器内,容器外的气体还会通过容器的焊缝等渗漏进入到容器内,即放气和漏气会使容器内的压强增加。容器内的气体压强的动态变化可以用抽气方程描写

$$V \frac{dP}{dt} = -PS_e + Q \quad (2-22)$$

式中, S_e 为有效抽速; Q 为单位时间内进入到容器中的气体量,它包括器壁表面的放气量以及漏气量。

当 $Q < PS_e$ 时,容器内的压强随着抽气时间而下降。当 $Q = PS_e$ 时, $\frac{dP}{dt} = 0$, P 为常数,则容器内的压强不再变化,达到极限真空度或极限压强。

为了获得高的极限真空,应尽可能降低 Q 值,即减少漏气和放气量。极限情况是 $Q = 0$,这时抽气方程变成

$$V \frac{dP}{dt} = -PS_e \quad (2-23)$$

进一步变成

$$\frac{dP}{P} = -\frac{S_e}{V} dt \quad (2-24)$$

对该式进行积分,取 $t = 0$ 时, $P = P_1$,则任意时刻 t 的压强

$$P = P_1 \cdot \exp^{-\left(\frac{S_e}{V}\right)t} \quad (2-25)$$

从该式可知,当 S_e/V 一定时, P 随着时间的延长而降低。理论上当 $t \rightarrow \infty$ 时, $P \rightarrow 0$ 。实际上真空泵的有效抽速 S_e 是压强的函数,一般是随 P 的下降而下降。当压强下降到某个稳定值时,即 $\frac{dP}{dt} = 0$ 时,真空系统达到极限压强。根据式(2-22)则有 $PS_e = Q$,因此极限压强为

$$P = \frac{Q}{S_e} \quad (2-26)$$

所以,为了获得高真空或超高真空,应尽可能增大有效抽速 S_e ,同时减少进气量 Q 。

2.4 真空的获得

真空环境的获得需要使用各种各样的真空泵,它们是真空系统的主要组成部分。按照抽气原理的不同,可以将真空泵分为两大类,即输运式真空泵和捕获式真空泵。输运式真空泵采用对气体进行压缩的方式将气体分子输送至真空系统之外;捕获式真空泵则依靠在真空系统内凝集或吸附气体分子将气体分子捕获,然后排除到真空系统之外。

输运式真空泵又可细分为机械式气体输运泵和气流式气体输运泵。旋转式机械真空泵、罗茨泵以及涡轮分子泵是机械式气体输运泵的典型例子,而油扩散泵则属于气流式气体输运泵。捕获式真空泵包括低温吸附泵、溅射离子泵等。

2.4.1 旋转式机械泵

滑阀式真空泵(又称为往复式真空泵)和旋片式真空泵是应用最广泛的两种旋转式机械真空泵。如图 2-1 所示,滑阀式泵的工作原理是依靠偏心连杆机构驱动滑阀。在滑阀运动的同时,气体经由吸气口被吸入泵体内,然后在滑阀压缩下经排气阀排出泵体。

旋片式机械泵是依靠放置在偏心转子中的可以滑进滑出的旋片将气体隔离、压缩,然后排出泵体外的。图 2-2 是旋片式真空泵的示意图。

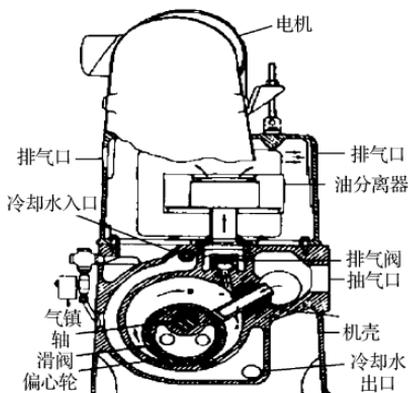


图 2-1 滑阀式真空泵的结构示意图

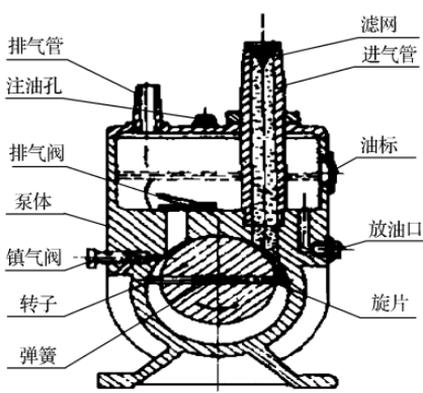


图 2-2 旋片式真空泵的结构示意图

为了提高气体的密封效果,防止气体回流,上述两种泵的运动部件之间只

有很小的配合间隙,并且利用油作为运动部件间的密封物质。同时,油还起着对这些机械部件进行润滑的作用。

旋转式机械泵的抽速可以由下述方法计算。设在泵的每次旋转周期中,转子与定子间体积为 V 的气体全部被排除至泵外,这时,泵的理论抽速应该等于

$$S_p = V f \quad (2-27)$$

式中, f 为泵的转速。滑阀式真空泵的抽速一般为 $10 \sim 500 \text{L/s}$,而旋片式真空泵的抽速一般为 $1 \sim 300 \text{L/s}$ 。上述两种泵的抽速在压力比较高时由式(2-27)确定,但当压力逐渐降低时,泵的抽速将逐渐减小。单级滑阀泵的极限真空度可达 10^3Pa ,而两级滑阀串联后可达 1Pa 。对于旋片泵来讲,单级工作的极限真空度即可达 1Pa ,而将两个这样的泵串联则可以将极限真空度提高至 10^{-2}Pa 。

上述两种机械真空泵可以单独使用,或者用作其他真空泵的前级真空泵。机械泵的抽速为每秒几升到每秒几十升,一般它可以工作在大气压到 1Pa 的压强范围内。

2.4.2 罗茨(Roots)泵

机械式气体运输泵的另一形式是罗茨泵,其原理如图 2-3 所示。在工作状态下,泵体内的两个呈 8 字形的转子以相反的方向旋转。转子的咬合精度很高,因而转子与转子之间、转子与泵体之间的间隙中不再使用油来作为密封介质。由于转子的每次旋转扫过的空间很大,加上泵的转子对称性好,可以在很高的转速下工作,因而这种泵的抽速可以做得很大(比如 10^3L/s),且极限真空度可以达到 10^{-3}Pa 以下。但是,这种泵的抽速不仅在压力低于 10^{-1}Pa 时会下降,而且在压力高于 2000Pa 时也将迅速降低。因此这种泵一般是与旋转式机械泵串联后使用。

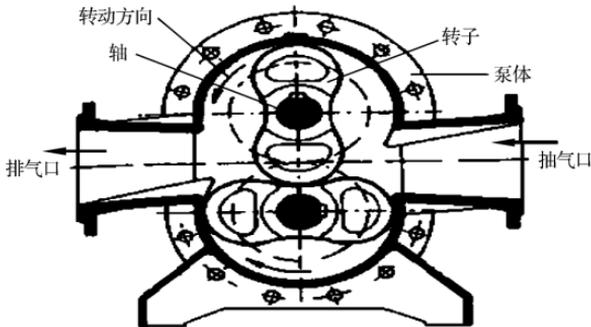


图 2-3 罗茨泵结构示意图

2.4.3 油扩散泵

油扩散泵如图 2-4 所示。

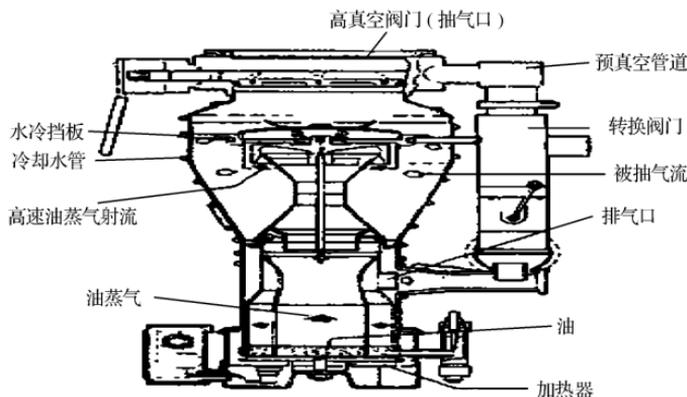


图 2-4 油扩散泵结构示意图

这种泵的工作方式是将储存在泵体底部的扩散泵油加热至高温蒸发状态（约 200°C ），当油蒸气从多级喷嘴中向下定向高速喷出时不断撞击气体分子，并将动量传给这些气体分子，使其被迫向排气口方向运动而被压缩，继而被排出泵体。同时，碰到泵体而被冷却的油蒸气又会凝结起来返回泵的底部。油扩散泵的工作原理决定了它只能用在 $1\sim 10^{-8}\text{Pa}$ 的分子流真空状态下，不能直接与大气相连。因而，在使用油扩散泵之前需要采用各种形式的机械泵预抽真空至 1Pa 左右。根据口径大小不同，油扩散泵的抽速可以从每秒几升到每秒上万升不等。油扩散泵的一个缺点是泵内油蒸气的回流会直接造成真空系统的污染。由于这个原因，在精密分析仪器和其他超高真空系统中一般不采用油扩散泵。另外，在对油污染要求不很高的应用场合中，也可以通过在油扩散泵与真空室之间增加冷阱的方法，使回流的油蒸气大部分凝结在冷阱中而不扩散到真空室中去。但是这样做带来的问题之一是系统的流导和泵的有效抽速将有所降低。

2.4.4 涡轮分子泵

涡轮分子泵是一种无油高真空泵，如图 2-5 所示。涡轮分子泵的转子叶片具有特定的形状，在它以 $20000\sim 30000\text{r/min}$ 的高速旋转的同时，叶片将

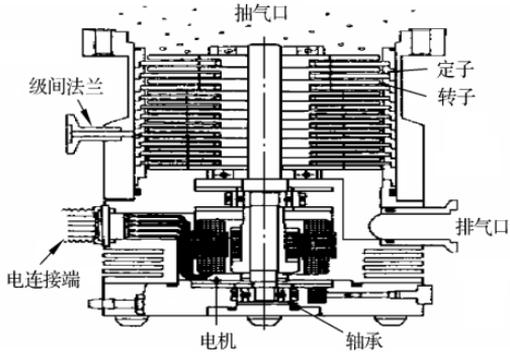


图 2-5 涡轮分子泵结构示意图

动量传给气体分子。由于涡轮分子泵中装有多级叶片,从上一级叶片输送过来的气体分子又会受到下一级叶片的作用而继续被压缩至更下一级。因此,涡轮分子泵的一个特点是对一般气体分子的抽除极为有效,例如,对于氮气,其压缩比(即泵的出口压力与入口压力之比)可以达到 10^9 。但是涡轮分子泵抽取原子质量较小的气体能力较差,例如,对于氢气,其压缩比仅有 10^3 左右。

由于涡轮分子泵对于气体的压缩比很高,因而工作时油蒸气的回流问题完全可以忽略不计。涡轮分子泵的极限真空度可以达到 10^{-8} Pa 的数量级,抽速可达 1000L/s ,而达到最大抽速的压强区间是在 $1 \sim 10^{-8}$ Pa,但是它不能工作在大气压环境下,因而在使用时需要用旋片机械泵作其前级泵。

2.4.5 低温吸附泵

依靠气体分子在低温条件下自发凝结或被其他物质表面吸附的性质实现对气体分子的抽除,进而获得高真空的装置被称为低温吸附泵。利用这种方法可以获得的真空度依赖于采用的低温温度,吸附物质的表面积,被吸附气体的种类等多种因素,其极限真空度一般在 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ Pa。图 2-6 示出的是利用循环制冷机带动的低温吸附泵的示意图,其中为了减少低温室与外界的热交换,还使用了液氮作为热隔离层。

经常被用来作为气体吸附表面的材料包括:

(1) 金属表面。

(2) 高沸点气体分子冷凝覆盖了的低温表面,如覆盖了 Ar 和 CO_2 等分子的低温表面对于 H_2 、He 分子的吸附就属于这种情况。

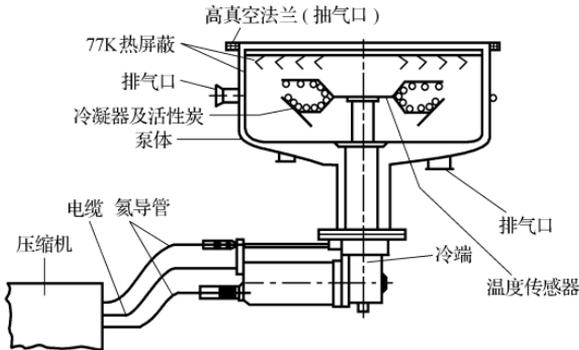


图 2-6 低温吸附泵的结构示意图

(3) 具有很大比表面的吸附材料,如活性炭、沸石等。

低温吸附泵工作所需要的预真空应达到 10^{-1} Pa 以下,以减少泵的热负荷,并避免在泵体内积聚过厚的气体冷凝产物。低温吸附泵的极限真空度 p_0 与所抽除的气体种类有关。在达到平衡的情况下,由于泵内冷凝表面上接受气体分子的速率与真空室内表面气体分子蒸发的速率相等,因而得到

$$p_0 = p_s(T) \sqrt{\frac{300}{T}} \quad (2-28)$$

式中,我们已经假设真空室内表面的温度为 300K;泵内冷凝表面的温度为 T ;而 p_s 为被抽除气体的蒸气压。例如,氮气在 20K 时的蒸气压约为 10^{-9} Pa,因而低温泵相应的极限真空度大致为 5×10^{-9} Pa 左右。

根据式(2-28), H_2 、 He 以及 Ne 等在低温状态下蒸气压较高的气体不容易用低温吸附泵去除。除了上述几种气体之外,低温吸附泵对各种气体的抽速均很大,因为它只取决于气体分子向冷凝表面方向运动的速度和参与冷凝过程的表面积大小。低温吸附泵的运行成本比较高,但它作为获得无油高真空环境的一种手段,可以与其他高真空泵种,如涡轮分子泵等联合使用。

2.4.6 溅射离子泵

溅射离子泵如图 2-7 所示。它的工作原理是靠从 Ti 阴极发射出的电子束电离残余气体分子,所产生的离子在高速撞击阴极时又会溅射出大量的 Ti 原子,这些溅射出来的 Ti 原子沉积在内壁表面。由于 Ti 原子的活性很高,因而它将以物理或化学吸附的方式捕获气体分子并使其在泵体内沉积下来,从

而实现高真空环境。

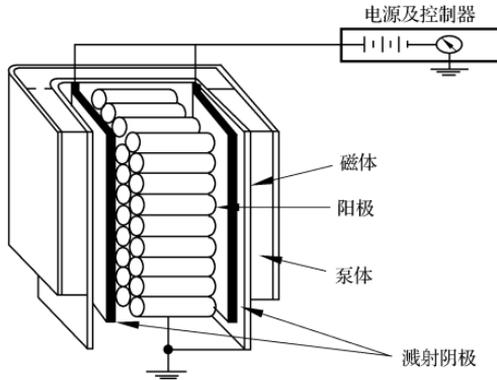


图 2-7 溅射离子泵的结构示意图

很显然,溅射离子泵对于不同的气体抽速是不一样的。对于活性较大的气体种类,溅射离子泵具有较大的抽速。比如,溅射离子泵对于 H_2 的抽速是其对 O_2 、 H_2O 蒸气或 N_2 抽速的几倍。由于 Ti 阴极的不断溅射使得离子泵的使用寿命有一定的限度。为了延长电极的使用寿命,溅射离子泵的溅射工作压强为 10^{-4}Pa ,其极限真空度可以达到 10^{-8}Pa 左右。

2.5 真空的测量

真空度的测量主要是压强的测量。根据真空度或气体压强的范围不同,其测量方法也不同。以下介绍两种常见的真空测量方法。

2.5.1 热偶真空规和皮拉尼(Piran)真空规

真空测量用的传感元件常被称为真空规。热偶真空规和皮拉尼真空规都是以气体的热导率随气体压力的变化为基础而设计的,它们是低真空最常用的压强测量工具。

如图 2-8(a)所示,在热偶真空规中,将作为热丝的铂丝悬起并在其中通过恒定强度的电流。在达到热平衡以后,电流提供的加热功率与通过空间热辐射,金属丝热传导以及气体分子热传导而损失的功率相等,因而热丝的平衡温度将随着真空度的不同而呈现有规律的变化,如图 2-8(b)所示。

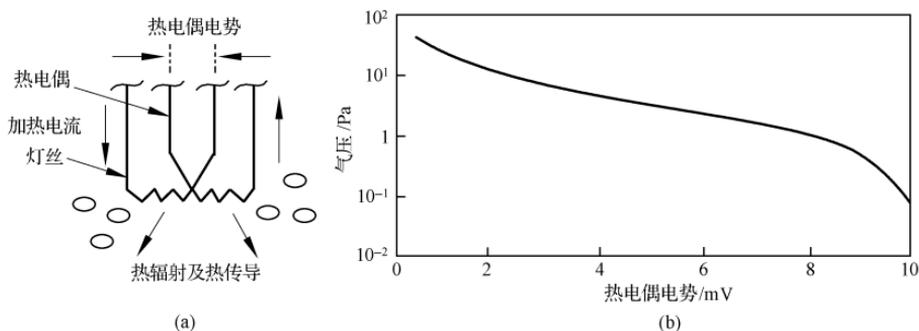


图 2-8

(a)热偶真空规的结构示意图;(b)热偶真空规的热电势随气体压力的变化曲线

在 $0.1 \sim 100 \text{ Pa}$ 的压强范围内,气体的热导率将随着气体压力的增加而上升,因而热丝的温度会随着气体压力的上升而降低。这时,用热电偶测出热丝本身的温度,也就相应测出了环境的气体压力。超出上述压强范围,热电偶电动势与压强的关系变得不确定,因而热偶真空规不能用于过低或过高真空度的测量。在气体压力高于 100 Pa 的情况下,气体的热导率将不再随气体压力而变。这时,用热丝温度测量气体压力方法的灵敏度将迅速下降。而当气体压强低于 0.1 Pa 以后,由气体分子传导带走的热量在总加热功率中的比例过小,测量的灵敏度也将呈下降趋势。

除此以外,这种方法还具有在测量区间中指示值呈非线性、测量结果与气体种类有关、零点漂移严重等缺点。其优点是结构简单、使用方便。

皮拉尼真空规又被称为热阻式真空规,其工作原理与热偶真空规相似,因而也具有与其相似的优点和缺点。皮拉尼规是通过测量热丝的电阻随温度的变化来实现对真空度的测量的。根据具体测量电路设置的不同,皮拉尼真空规又分为定温度型、定电流型和定电压型等多种类型,其测量的真空度范围可达到 $0.1 \text{ Pa} \sim 0.1 \text{ MPa}$ 。

2.5.2 电离真空规

经常使用的高真空规是电离真空规,其结构如图 2-9 所示。电离真空规主要由阴极、阳极和离子收集极三个电极所组成。由热阴极发射出的电子在飞向阳极的过程中碰撞气体分子,并使其电离。由离子收集电极接受离子,并根据离子电流 I_i 的大小就可以测量出环境的真空度。由于离子电流的大小取

决于阴极发射的电子电流强度 I_e 、气体分子的碰撞截面以及气体分子数密度三个因素,因而在固定阴极发射电流和气体种类的情况下,离子电流强度将直接取决于气体的压强。

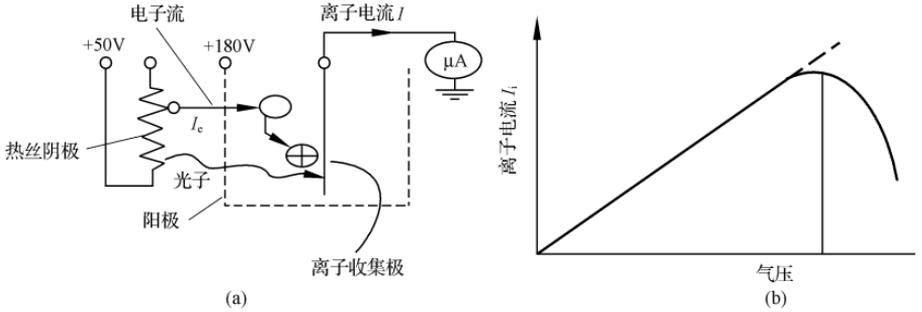


图 2-9

(a) 电离真空规的结构示意图; (b) 电离真空规的离子电流与气体压力之间的关系

电离真空规测量范围的下限被称为 X 射线的极限值,它取决于阴极发射的高能光子在收集极上产生的光电效应,如图 2-9(a)所示。这种效应产生的光电流相当于 10^{-9} Pa 的真空条件下的离子电流。电离真空规的工作上限为 1Pa 左右,这时候,电子的自由程太短,已不能使气体分子产生有效的电离。在 $10^{-9} \sim 1$ Pa, 电离真空规的测量指示值与气体压力基本呈线性关系,即呈现如图 2-9(b)所示的曲线形式。

为了消除真空规本身放气对高真空度时测量的影响,在使用电离真空规之前需要将其加热至稍高的温度进行预先烘烤,以减少测量时电极本身放气的影响。由于不同气体分子的碰撞电离截面不同,因而电离真空规的测量值也与所测气体种类有关。

第 3 章 等离子体技术基础

日常生活中见到的物质通常是以固体、液体或气体形态存在,实际上还存在着物质的第四态——等离子体形态,而且宇宙的大部分是等离子体态。例如,闪电、极光都是等离子体;日光灯、霓虹灯内的电离气体也是等离子体;地球上空的电离层是低温等离子体;太阳和所有的恒星是高温等离子体;浩瀚的星际空间也是以等离子体状态存在的。

本书叙述的多种薄膜材料制备方法中,如溅射、等离子体化学气相沉积、脉冲激光化学气相沉积等都是在等离子体中实现薄膜沉积的。等离子体的基本知识是薄膜材料制备技术的基础之一。

3.1 等离子体的基本概念

等离子体可以利用气体放电的方法来形成。如将两个金属电极封装在玻璃管内,用真空泵将气压降到 $13 \sim 133 \text{Pa}$,然后在两个电极间加上直流电压,并慢慢升到数百伏特,管内的气体开始导电,电流急剧增大,放电管内发出橙红色的光,气体中部分的中性气体分子被电离成离子和电子而具有导电性能。这种电离的气体就被称作等离子体。

更严格地说,等离子体是由大量带电粒子和中性粒子所组成的准电中性的宏观体系。它的性质是这些粒子集体行为的表现,下面我们叙述描写等离子体性质的几个基本参量。

3.1.1 等离子体温度

等离子体中包含有电子、离子和大量的多种中性粒子或基团。当等离子体系统处于热平衡时遵从麦克斯韦分布,其平均运动能量和均方根速度有如下关系:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} kT \quad (3-1)$$

式中, m 为粒子的质量; k 为玻尔兹曼常量; T 为温度。然而低气压放电等离子体经常处于非平衡态,组成等离子体的电子、离子、中性粒子等各自所具有的温度不同,因此,等离子体的温度应区分为电子温度 T_e 、离子温度 T_i 、中性

粒子温度 T_n 。

等离子体的能量状态要用几种温度来表示,说明等离子体中各种粒子间没有达到热平衡状态,这是因为同类粒子之间的碰撞更频繁,也就是说其同类之间更容易达到热平衡。例如,电子与电子之间的碰撞频率就远大于电子与离子之间的碰撞频率。在低温等离子体中,电子的温度要比离子温度高上千倍。这种等离子体被称作非平衡态等离子体。

3.1.2 等离子体的密度

等离子体由电子、离子、中性粒子构成,其中带电粒子是电子和离子。除氧气及卤素气体等电子亲和力大的气体等离子体之外,离子通常带正电荷。如果离子密度用 n_i 、电子密度用 n_e 来表示,那么等离子体中有如下关系:

$$n_e = n_i = n \quad (3-2)$$

我们把它叫做准中性条件, n 称为等离子体密度。因而,等离子体虽然由带电粒子构成,但是就其整体而呈电中性状态,所以被叫做等离子体。

3.1.3 等离子体振荡

等离子体中粒子的密度分布会产生起伏,假定等离子体中电子相对离子发生位移,则某处的电子密度变大,而另一处的离子密度变大,在等离子体空间会形成电场。这时电子会在该电场的库仑力的作用下向回运动。但是由于惯性,电子会越过平衡位置,又再次受到反方向的库仑力作用,因此电子将以某个特征频率围绕着平衡位置振荡,它叫做等离子体振荡。其角振荡频率 ω_p 及频率 f_p 可用下式表示:

$$\omega_p = \left[\frac{4\pi n e^2}{m} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-3)$$

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} = \left[\frac{n e^2}{\pi m} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-4)$$

等离子体振荡可分为等离子体电子振荡和等离子体离子振荡。电子等离子体振荡频率为

$$\omega_{pe} = \left[\frac{4\pi n_e e^2}{m_e} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-5)$$

离子等离子体振荡频率为

$$\omega_{pi} = \left[\frac{4\pi n_i e^2}{m_i} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-6)$$