

薄膜科学研究进展

Progress in the Research of Thin Film Science

李 林

(中国科学院物理研究所, 中科院院士 北京 100080)

薄膜科学在物理学与材料学科中已形成了一门分支学科。特别是半个世纪以来, 电子学的发展需要新器件和新材料的突破, 薄膜科学就是开发新材料和新器件非常重要的领域。电子器件的尺寸越来越小, 40 年代的真空管器件是几十厘米大小, 60 年代的器件是毫米大小, 80 年代的超大规模集成电路中的器件是微米大小, 到 2000 年分子电子器件将是纳米量级的。这就要求研究亚微米和纳米的薄膜制备技术, 并利用亚微米和纳米结构的薄膜制备各种新型功能器件。

所有固体材料都能制成薄膜型材料, 而薄膜是二维的, 现在工业上所用的薄膜都是极薄的, 从几十纳米到微米级, 因此无论是什么薄膜材料强度都很低, 需要基片支承。薄膜和基片是不可分隔的一体, 薄膜在基片上生长, 它们之间就会有相互作用, 薄膜的一面附着在基片上, 因此有附着力, 并受到约束, 又会产生内应力。附着力和内应力是薄膜极为重要的固有特征。基片的类型很多, 微晶玻璃是一种用得极多的基片, 还有各种单晶的陶瓷体, 如蓝宝石单晶。单晶基片可以生长外延薄膜。硬质薄膜可生长在高速钢的表面, 如 TiN、TiC 等。它与高速钢表面互扩散联接, 可致使钢的表面硬化。总之, 根据薄膜用途的不同, 对基片的要求也不同。

一、几种主要的薄膜

1. 硬质薄膜

TiN、TiC 薄膜是目前被研究得最多的一种薄膜, 在高速钢刀具表面沉积 TiN 或 TiC 可以显著地提高刀具使用寿命。TiN 薄膜质硬、呈金黄色, 常用来镀在首饰和钟表上, 作为装饰。在钢表面的 TiN、TiC 要求有一扩散层, 这样薄膜不容易剥落。

金刚石薄膜也是现在研究的热点。它是最硬的一种薄膜, 作为一种实用的硬质涂层沉积在轴承、刀具表面上, 可延长它们的使用寿命。金钢石薄膜的使用前景主要是在微电子技术、超大规模集成电路及光学、光电子学方面。目前品质优良的金钢石

薄膜是研究的热门, 因膜中往往含有石墨、碳, 和空洞等, 因此又称为类金刚石薄膜。最好的金刚石薄膜是单晶薄膜, 目前尚未研制成功。

2. 磁性薄膜

磁性薄膜现已大量应用, 如录音、录像磁带, 计算机的磁盘都是磁性薄膜。这种薄膜的成分大致都是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Co-Ni、Co-Ni-P、Co-Cr 等, 可用涂敷、溅射或化学反应等方法沉积在基片上制成。用在计算机的磁盘和录像磁带上, 主要是提高信息存储密度和存取速度。

3. 光学功能薄膜

光盘常用记录介质做成 3 层消光反射结构, 即先在基片上沉积高反射铝膜, 再沉积一层透明的 SiO_2 层, 最后沉积 Te 薄膜。Te 膜在强激光束作用下烧蚀成信息坑, 记录信息。当 SiO_2 层的厚度满足 $n\lambda/4$ 时, 可使在 SiO_2/Al 反射后透出的光线与在 Te/ SiO_2 界面反射后透出的光线相干抵消。这就在光盘无记录区实现消反; 在记录区, 由于坑孔的存在而解除消反, 因而播放时信号对比度得到提高。

磁光光盘用稀土过渡金属(RE-TM)的磁性合金薄膜作为记录介质, 分为铁基及钴基合金。铁基合金在居里温度(磁性转变点温度)时记录信息, 如 GdTbTe、TbDyFe、GdFe、TbFe 等薄膜都是很好的记录介质。钴合金在补偿温度时记录信息, 如 GdCo 合金薄膜。RE-TM 合金薄膜具有垂直于薄膜平面的易磁化轴, 其磁化强度与温度有密切关系。制备光盘的质量关键是介质膜的质量, 因此研究所用材料的纯度和结构是至关重要的。

还有光学双稳态薄膜, 它是全光学非线性器件的工作基础。用分子束外延制备的多量子阱 GaAs/GaAlAs 器件可使双稳态薄膜对激光透过率突变, 从而激光的透射率存在 0 和 1 状态。对脉冲宽度为 40 纳秒的光控制信号, 需要功率为 40 拍焦。而多晶薄膜的非线性相干滤波器完成开关的速率和功率各为 15 纳秒和 10 拍焦, 对比度可达 10:1。

4. 非晶硅薄膜

非晶材料研究包括三类: 非晶态半导体和非晶

态金属、氧化物和非氧化物玻璃,非晶态高分子聚合物。近 10 多年,非晶硅薄膜研究最为热门,自 70 年代后各国开发了非晶硅太阳能电池,其转换效率虽不如单晶硅器件,但具有合适的禁带宽度、较高的吸收系数和光电导率,而且成本低、工艺简单,便于制备大面积薄膜。目前不少科学家正深入研究非晶硅薄膜的结构、性能、制备工艺及其应用。

5. 超导薄膜

超导薄膜在 50 年代就开始研究,如 Sn、Pb、Nb、NbN 等薄膜不仅作为约瑟夫森(Josephson)隧道效应的研究,并且已有器件的应用,如可测弱磁场的超导量子干涉器件 SQUIDS。自本迪(Bendroz)和马勒(Muller)1986 年发现高温超导以来,高温超导薄膜的研究迅速发展,到 1987 年已形成一个高潮。例如,超导临界温度 T_c 为 90K 的 Y-Ba-Cu-O 薄膜很快被制成,接着陆续发现 T_c 更高的 Bi-Sr-Ca-Cu-O 薄膜、Ti-Ba-Ca-Cu-O 薄膜以及 T_c 达到 134K 的 Hg-Ba-Ca-Cu-O 的薄膜。Y-Ba-Cu-O 薄膜的临界电流密度 $J_c(77K)$ 大于或等于 10^6 埃/平方厘米,因此这种薄膜在超导电子器件的应用比较广泛。高温超导薄膜的研究在探索室温超导体方面也在不断深入,可望有突破性的进展。

6. 有机分子薄膜

有机分子薄膜也称为 LB(Langmuir-Blodgett)膜,它是有机膜,如脂肪酸烷基族、染料和蛋白质等构成的分子薄膜。在第二次世界大战期间,兰米尔(Langmuir)发展了单分子理论,布洛基特(Blodgett)又详细地描述了单分子层的互相转换过程,从而开辟了 LB 分子膜的研究。

二、薄膜的制备方法

按目前的分类,薄膜制备方法有:物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、金属有机物化学沉积(MOCVD)和辉光放电沉积等。

1. 真空蒸发沉积

这是目前应用得最普遍的方法之一。蒸发是在真空室内进行的,如蒸发较低熔点的金属或合金,采用电加热的方法,真空度为 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ 托,用钨丝或 Ta 舟直接通电,被加热的蒸发物挂在钨丝上或放在 Ta 舟内,慢慢加电流直到被蒸发物质蒸发完毕为止。基片离开加热源约 8~10 厘米,一般不加热,薄膜即沉积在基片上,厚度由被加热物质的重量控制。如蒸发熔点高的金属或合金,则必须采用电子束蒸发法。此时真空室是金属的,真空度要求达到 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ 托,蒸发源采用克努曾槽。被蒸发的物质放在槽内通电加热,直到物质蒸发完毕为止。基片离开蒸发源约 25 厘米,根据薄膜的要求,基片的加热温度不同。

2. 分子束外延法

分子束外延法(Molecular Beam Epitaxy)是在 1969 年由贝尔实验室的阿瑟(J. R. Arther)命名的,它主要用于 III-IV 族半导体的外延生长。这种方法是在超高真空条件($10^{-10} \sim 10^{-11}$ 托)下把分子束射入被加热的基片上而进行外延生长的,所以它有以下的优点。因为它处在超高真空条件下,所以残余气体杂质极少,可保持表面清洁;它是在低温下($500 \sim 600^\circ\text{C}$)生长 GaAs、Si;膜的生长速率慢($1 \sim 10$ 微米/小时),因此膜是层状生长的,可得到表面缺陷极少的膜,由此在大面积上得到均匀外延生长膜;可严格控制组分浓度和杂质浓度,因此可制出急剧变化杂质浓度和组分的器件;可用反射式高能电子衍射(RHEED)原位观察薄膜的晶体生长状况。这种方法可用来制备现有的大部分器件,如高电子迁移率晶体管(HEMT)和多量子阱(MQW)激光二极管等。

3. 磁控溅射法

这种方法现在用得非常普遍,其原理是将被溅射的物质制成靶,作为阴极,基片作为阳极,共同放在真空室内,背景真空需达到 10^{-4} 托以上。溅射时,阴极通上高压(千伏),阳极是 0 伏,然后通入氩气,氩被离化成氩离子,起辉成等离子体,轰击靶面,打出原子、离子、高能粒子,靶的原子沉积在基片上形成薄膜。为了加快沉积速率,现在都用磁控靶,即在靶内放满一圈比靶的直径略小一些的 NdFeB 磁体,这一圈的物质很快被溅射,慢慢形成沟槽。磁控溅射有多种类型:如多靶溅射仪可制备多层膜或超晶格;反应性溅射仪,即溅射气成分除氩气外还加氧或氮气,可制备氧化物、氮化物薄膜。

4. 脉冲激光淀积法

在脉冲激光淀积法工艺中,采用最广泛的是低功率密度准分子激光器。这种制备工艺操作简便,制备薄膜的周期短。一束激光通过窗口进入真空室作用在靶材上,通过聚焦,可获得 $1 \sim 10$ 焦耳/平方厘米的能量密度,从靶面上蒸发出的材料在真空室内形成高温等离子体羽辉。羽辉是由分子、中性原子和离子组成。激光重复频率为 $1 \sim 100$ 赫兹,薄膜的沉积速率大约为 1 埃/脉冲(对于 200 毫焦/脉冲)。激光淀积法的特点是:沉积过程中,无论入射光束角度如何变化,形成的羽辉均垂直在靶面;用准分子激光蒸发靶材时,射出物的动能在 $10 \sim 100$ 电子伏范围内,比热蒸发的能量高出一个数量级;脉冲作用在靶面上的时间很短,一般为几十纳秒,靶材表面瞬时温升可达上万度,因此靶材内的各种组分几乎同时蒸发,这一点特别有利于像高温超导材料这样多组分化合物薄膜的制备;脉冲激光蒸发物的速度分布比理想的马克斯韦尔(Maxwell)分布宽得多。这些特点应归因于高蒸发速率和激光与靶

面被蒸发面之间的相互作用。根据膨胀过程的不同,等离子体羽辉内的粒子密度可达 $10^{19} \sim 10^{21}$ /立方厘米。通常,等离子体的膨胀速率是各向异性的,它决定了薄膜的成分和厚度变化。

5. 化学气相沉积法

这种方法是采用含有组成薄膜成分的化合物作为中间生成物,把这种化合物的气体送入适当温度的反应室内,让它在基片表面进行热分解或还原,或其它气体、固体发生反应,在基片上生长薄膜。此方法的优点是薄膜的生长速度快,质量较好,容易掺杂。它主要用于半导体器件 Si、GaAs 中所需的薄膜,现在也用于高熔点金属和化合物的制备,如 Ta、Ti、Zr、Mo、W 以及金刚石薄膜。化学气相法有多种方法,其中金属有机物化学气相沉积法(MOCVD)用得很普遍,几乎所有的薄膜都可以制备,并且可以制备大面积薄膜,但是“源”的制备不容易,因此也有它的缺陷。

三、薄膜的分析方法

薄膜制备好后,必须经过分析,鉴定其质量是否达到要求。一般分析的步骤是:

1. 薄膜的结构分析

X-光衍射 $1 \sim 2\theta$ 、摇摆曲线(半高宽度)和 φ -扫描等是分析薄膜的结构、结晶性和外延性最好的方法。优质薄膜应该是单相的,即在 x-衍射谱上不出现杂相的峰。半高宽度越窄,薄膜的结晶度越好,反之,结晶度就差。 φ -扫描在 360° 中,若每隔 90° 出现 4 个强度相同的峰,则薄膜在单晶基片上的外延性很好,换句话说,生长的薄膜很可能是单晶的。其次是对薄膜的厚度测量,其方法有以下几种:光学方法,即用光干涉显微镜,其中包括单光干涉和多光干涉。膜厚是根据干涉条纹的陡变用公式计算出来的。这种方法误差小,但薄膜必须达到约 1 000 埃以上的厚度才容易测准,超薄膜不能用此法;椭圆仪法可以测量从薄到较厚的薄膜(大于或等于 1 微米);触针法,把细针触及薄膜表面并扫描,针到之处被计算机记录,划出薄膜的表面轮廓,因此也称为轮廓仪。由于计算机的发展,测量的精度也随之提高,现在已普遍用这种仪器测量薄膜的厚度、粗糙度以及光刻后的微桥面积。

2. 薄膜的形貌及显微结构分析

扫描电镜(SEM)是用得最普遍的观察薄膜形貌的仪器。电子束由电子枪发射,在样品上作光栅扫描,样品在具有一定能量的初始电子的轰击下,产生次级电子发射,这些次级电子被集电极收集,经电子信号放大系统后送到监视器的信号电极上,使监视器显像管中的电子束作同步扫描,将样品表面形貌显示出来。但是在观察前,一般都要喷镀一

薄层金或碳,使薄膜样品导电性能加强,这样不会放电,出来的像就很清晰。隧道扫描显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)发展以来,可在原子及纳米尺度来观察薄膜的形貌和结构特征。STM 只能研究导电薄膜,而 AFM 还可以研究不导电的薄膜,因此用途比较广泛。透射电子显微镜(TEM)由于其分辨率高,可以研究薄膜的微结构,但是样品必须被破坏,并且制备薄膜的电镜样品难度很大。

3. 薄膜的成分分析

(1)X-光荧光射线分析。它由具有连续波长的 X-射线和特定波长的特征 X-射线组成。特征 X-射线与 $K\alpha$ 射线一样,因产生它的元素不同,波长有差异,特征 X-射线的波长和样品的原子序数之间依从莫斯利(Moseley)法则。利用具有一定面间距的晶体分光这些荧光 X-射线的波长,就能够得知包含在物质中元素的种类。利用计数管测定它们各自的强度,就能够进行定量分析。

(2)电子探针 X-射线微区分析(EPMA)。是用极细的电子束照射样品,用分光晶体分光由被照射部分发出的特征 X-射线,并用探测器测量各种波长的特征谱的强度,从而对此微区中所含元素作定性和定量分析。这种方法也可以作薄膜成分的线分析和面分析。

(3)表面成分分析。主要有光电子能谱(XPS)及俄歇电子谱(AES)。光电子谱主要分析样品表层 10 ~ 50 埃范围内的成分和电子结构,原则上可分析周期表中所有元素。它的灵敏度很高,可探测表面吸附的杂质含量。用俄歇电子谱可对薄膜的成分进行分析,但是准确度不够。其优点是不仅可分析薄膜表面的污染,还可以分析薄膜的剖面成分的分布。

四、薄膜的形成过程

普通的气相生长薄膜的过程可分为成核和生长两个阶段。当外来原子被吸附在基片表面上时,邻近的原子距离减小,它们在基片表面进行扩散运动,并互相作用,使吸附原子有序化,形成亚稳的临界核,临界核长大成岛和迷津结构,岛的扩展接合形成连续膜,在岛的接合过程中将发生岛的移动及转动,以调整岛之间的结晶方向。临界核的大小,即所含原子的数量,决定于原子间、原子与基片间的键能,并受薄膜制备方法的影响,一般只含有 2 ~ 3 个原子。临界核是二维还是三维,这对薄膜的生长模式有决定性的作用。薄膜一般有以下 3 种生长模式。一是岛状生长。一般的 PVD 制膜方法都是这种生长模式,如磁控溅射,激光淀积等。首先在基片上形成临界核,当原子不断地蒸积时,核将在三维方向长大,不但增高而且扩大成为岛状,同时还会

(下转第 19 页)

用不同的方法分别研究它们的破坏机理和破坏轨迹,这里有很多基础性问题值得深入进行研究。

拱坝的模型试验

用结构模型试验来指导拱坝设计,是常用的有效方法。在早期,外国有些拱坝主要依靠模型试验来设计,现在虽然设计和计算技术发展了,但对一些重要工程仍常用模型试验来验证,而且给人以拱坝变形和破坏机理的直观印象。试验技术也有很大的提高,如能在地基内反映一些大的构造面和主要地质条件、寻找更合适的模型材料。测试仪器和分析手段也日益进步和自动化。

但在高拱坝的模型试验中,要使得成果能反映真实情况,就必须考虑各种非线性影响,而这一点是很难实现的。如果拱坝较低,坝体和地基内的应力水平也很低,基本上在弹性范围内,试验就比较方便。但即使对这种情况,如果要做破坏试验,也存在着相似的问题。对于高拱坝,非线性的影响就更为重要,要找到完全符合相似率的模型试验材料是相当困难的,这也是阻碍结构模型试验向前发展的最大障碍。另外,对破坏试验的一些做法,很多专家

也提出了异议,因为水压荷载根本不可能无限提高,材料强度也不可能无限降低,因此这样的超载试验能否给出定性的结论都是值得怀疑的。今后除应继续提高模型试验技术外,利用计算机仿真计算,从可靠度的概念出发,去追踪坝体和地基的破坏轨迹,可能更能说明问题。

关于碾压混凝土拱坝

将碾压混凝土技术用于拱坝建设,可以简化施工、缩短工期。我国已建成 75 米高的普定碾压混凝土拱坝,正在兴建 135 米高的沙牌碾压混凝土拱坝,在这方面的发展是领先的。

但常规的拱坝施工方式(分块浇筑、冷却灌浆,然后蓄水)虽不一定是最优模式,却有它理论上的合理性和成熟的经验。采用碾压混凝土技术后,取消或减少了横缝,实行大面积连续浇筑,在坝体尚未降温时蓄水。如何解决后期的应力变化防止开裂,尚须采取有效对策,作进一步的研究。采取综合措施后,才能推广到高拱坝上去。采用重复灌浆技术或补偿混凝土,可能是合适的措施。

(责任编辑 刘先曙)

(上接第 11 页)

出现新的核,新的核继续长大成岛。当岛在基片上不断扩大时,岛则会相互联系起来,构成岛的通道。当原子继续蒸发,通道的横向也会连续起来,成为连续的薄膜。这种薄膜表面起伏较大,表面粗糙。二是层状生长。当分子覆盖度 θ 小于 1 时,在基片上生成一些分立的单分子层组成的临界核,继续沉积时,就会形成一连续的单分子层,然后在第一层分子层上再生长单分子层的粒子。当覆盖度 θ 大于 2 时,形成两个分子层,并在连续层上再出现分立的单分子层的粒子。继续沉积,将一层一层地生长下去,形成一定厚度的连续薄膜。这种薄膜表面非常光滑,但是只有分子束外延方法才能实现这种生长模式。三是层状加岛状生长。随原子沉积量的增加既有单分子层形成,在连续层上又有岛的生长。

研究薄膜形成过程,用原子力显微镜观察最方便,因薄膜在不同阶段沉积后,样品可不作任何处理便可直接观察。虽然原子力显微镜的分辨率相当高,但仍然看不到临界核,所看到的是临界核生长长大后的粒子或岛。其过程为:岛长大、接合;出现米津结构;随原子沉积增加,通道加宽、空洞减少;形成连续的薄膜。这是普通薄膜形成的过程。

五、薄膜的应用

薄膜无论在工业、农业和人们的日常生活中都

有广泛的应用,下面仅介绍几种工业上的应用。

光学薄膜是被人们最早深入研究的薄膜,随着光学透镜的发展,各种增透膜、减反射膜和滤光膜等被精确地制备出来,进入 70 年代以后,透光材料在建筑方面被广泛应用。电子学的发展促进了新材料和新器件的发展,而薄膜材料是器件的基础。大规模集成电路需要各种薄膜材料,上面已提到的半导体材料,如 Si、Ge、GaAs 等。现在处于研究热门的金剛石薄膜,与 Si、GaAs 相比有较宽的禁带宽度,并且在制备过程中可以掺杂,从而提高了室温热导率,是大规模集成电路理想的导热材料,有可能成为继 Ge、Si、GaAs 以后的新一代半导体材料。

磁性薄膜应用在计算机外存设备的磁带和磁盘上,就是利用在带基和盘基上沉积磁性薄膜来记录信息。在磁记录技术上,目前认为薄膜磁头和记录薄膜是最佳配合,这就是所谓的双膜技术。

高温超导薄膜方面,目前研究得较多的是高温超导微波无源器件,如谐振器、滤波器和延迟线等。由超导薄膜制备的红外探测器也在加紧研究。因它的灵敏度高,而且毒性较小,可用于医院探测人体的肿瘤位置。Y-Ba-Cu-O 薄膜已经用于 Josephson 器件及 SQUID,这是高温超导发现以来应用得最早的薄膜材料。

(责任编辑 肖庆山)