

Mo₂C膜表面高度和高差分布规律研究

郑瑞伦* 冉扬强 平荣刚

(西南师范大学物理系 重庆 400715)

李声泽

(西南师范大学高新材料所 重庆 400715)

摘要:介绍了金属有机气相沉积(MOCVD)制备Mo₂C功能膜的过程和对膜表面粗糙度的测量结果;在测量基础上进行统计,找出Mo₂C膜表面高度和高差分布规律;将DT2模型推广,进行2+1维计算机模拟,作出Mo₂C膜表面3维模拟图,结果表明:实验测得的高度和高差统计分布与计算机模拟的结果一致。

关键词: Mo₂C功能膜; 高度和高差分布; 计算机模拟

中图分类号: O484.5

文献标识码: A

1 前言

Mo₂C膜具有耐高温、耐酸碱、热稳定性好等多种优点而获得了广泛的应用,但因制备较难,所以对它的研究报导甚少^[1,2]。1984年Grishachov等人以金刚石为基底,以Mo(CO)₆为源,制备出Mo₂C膜^[3],但因金刚石昂贵,用这种方法制备极不经济。由于Mo₂C膜的表面高度、高差分布不仅直接影响表面光洁度、表面吸附性能 and 与其它材料的接触性质,而且它又与薄膜生长、微粒聚集的细节有关,鉴于理论和实用上的重要性,不少学者都试图用实验和理论对这个问题进行研究,但因制备困难而未能实现,仅用计算机模拟对此问题作了某些探讨。1991年,Sarm等人提出DT2模型^[4],进行了在一直线方向上的表面模拟;1994年,Smilauer等人用DT2模型,作了3+1维和4+1维模拟,但给出的是在平面上的投影^[5],对模拟图形的表面高度分布、粗糙化情况等未作深入探讨。所以如何从实验或用计算机模拟等方法深入探讨Mo₂C膜的表面粗糙化规律乃是至今未解决的一个重要问题。为解决这一问题,近两年来我们用Al₂O₃陶瓷为基底,采取了合适的工艺条件,用MOCVD制备出Mo₂C膜,并分别用实验测量与计算机模拟两种方法探讨Mo₂C膜的表面高度和高差分布规律,至于微观机理的探讨在以后讨论。

2 实验

2.1 样品的制备

基底为Al₂O₃陶瓷基片,用酒精清洗或用化学去油后,放入俄制MOCVD技术设备的MOI反应室。通入Mo(CO)₆气体,气流量0.5 mL/s,气体温度60℃,样品温度T_s和沉积时间t选取

* 通讯联系人。

不同数值, 通气后反应室的压强为 220 Pa, 后续退火时间均为 300 s, 沉积膜的厚度可达 30.25 μm 左右。

2.2 测量

用 D/MX-C 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 用 JSM-35C 扫描电子显微镜进行表面形态观测, 结果如图 1 和 2 所示。利用定量分析软件测得薄膜的成分为 Mo_2C , 查相应数据手册得知它为密排六方结构。表面形态观测表明:

(1) 薄膜表面呈现峰峦状小岛结构; (2) 薄膜表面形态具有各向同性的性质; (3) 薄膜表面的各峰状小岛的起伏程度与基底温度、沉积时间等工艺条件有关。

为了较定量地研究薄膜表面起伏变化情况, 采用 2-200 型台阶仪测量其表面粗糙度。测量所用探针压力为 11 mN, 扫描范围

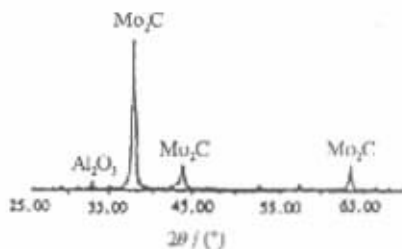


图 1 薄膜的 X 射线衍射谱 (沉积时间 1800 s)

Fig. 1 The X-ray diffraction patterns of thin film (depositing time 1800 s)

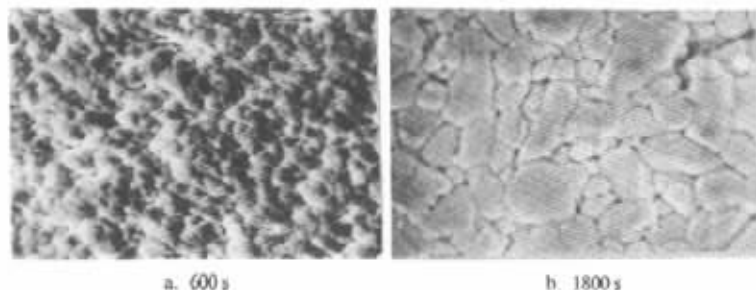


图 2 不同沉积时间下的 SEM 形貌照片 $\times 5000$

Fig. 2 The SEM images of thin film at different depositing time $\times 5000$

0 ~ 200 μm , 测试点距离 0.1 μm , 测量结果表明: 沉积时间增长时, 膜厚增大, 当沉积时间为 30 min 时, 膜厚可达 30 μm 左右, 图 3 给出了不同基底温度或不同沉积时间所得膜的表面粗糙度情况的部分测量结果。结果表明: 对同一测试样品, 表面粗糙度与探针扫描方向无关, 即沿表面不同方向具有各向同性的性质。

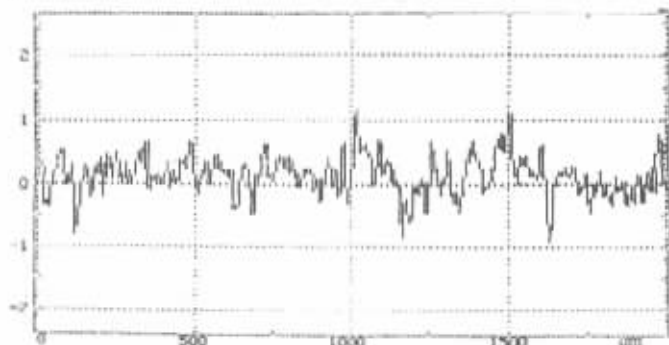


图 3 Mo_2C 膜表面的台阶仪测量图谱

Fig. 3 Interface curve of Mo_2C thin film by step instrument

3 表面高度和高差分布的统计计算

3.1 薄膜表面高度分布的统计

表面高度分布统计按如下步骤进行: (1) 将各测试点由左向右进行编号, 并以测试中的 0 线作为高度为 0 的水平线, 读出每根测试竖线的上下端点坐标 y_1, y_2 , 它就是该测试点附近左、右台阶的高度 h_1 和 h_2 (见图 4); (2) 将统计区间的高度按 $|\Delta h| \leq 0.1 \mu\text{m}$ 分为许多高度区间: $\dots, (-0.15 \sim -0.05), (-0.05 \sim 0.05), (0.05 \sim 0.15), \dots$, 它相应的高度分别记为, $\dots, -0.10, 0, 0.1, \dots \mu\text{m}$, 统计各高度区间的台阶数目 N_j , 并进而求出表面高度分布函数 $f(h) = N_j / \sum N_j$. 对部分样品的高度分布 $f(h)$ 的统计结果如图 5 所示。

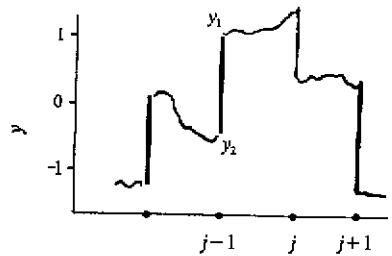


图 4. 测试线与台阶示意图

Fig. 4 Schematic of measured line and step instrument

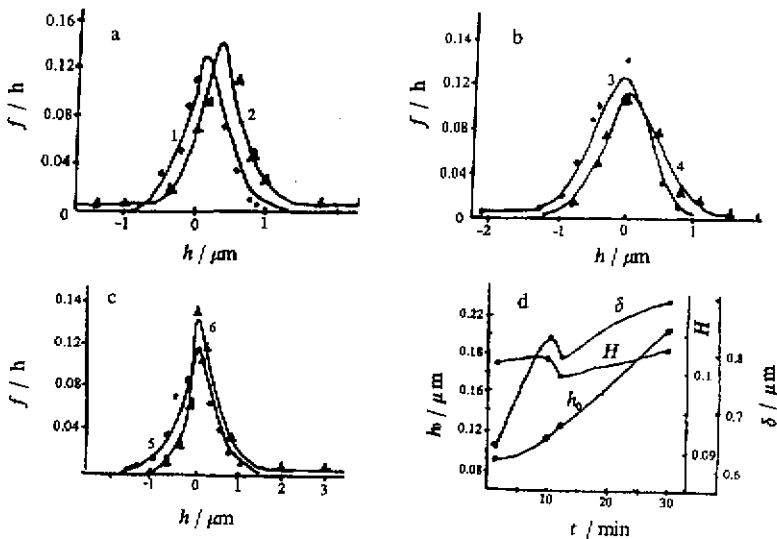


图 5 Mo₂C 膜表面高度分布 a, b, c 和 h_0, H, δ 随沉积时间的变化拟合曲线 d (1~6 对应样品编号; \bullet 和 Δ 为测量值)

- 1: $t=1\text{min}, T_s=500^\circ\text{C}$ 3: $t=12\text{min}, T_s=500^\circ\text{C}$ 5: $t=10\text{min}, T_s=260^\circ\text{C}$
- 2: $t=10\text{min}, T_s=440^\circ\text{C}$ 4: $t=30\text{min}, T_s=500^\circ\text{C}$ 6: $t=12\text{min}, T_s=380^\circ\text{C}$

Fig. 5 Distribution of height for Mo₂C interface and variation of h_0, H, δ with deposited time

由图 5 看出: 不同条件下所得膜的表面高度分布具有类似高斯分布的性质, 可用公式模拟:

$$f(h) = He^{-\frac{h-h_0}{\delta}} \quad (1)$$

不同样品的模拟曲线见图 5 的 a, b, c, 在 $T_s=440 \sim 500^\circ\text{C}$ 的条件下, h_0, H, δ 随沉积时间的变化如图 5d 所示, 由图可以看出: h_0 和 δ 基本上是随时间增长而增大, 而 H 随时间的变化不明显。按照 $f(h)$ 的定义, h_0 表示出现几率最大时的高度, 而 H 表示相应的几率, δ 表示高度涨

落。由此可知,随着沉积时间的增长,Mo₂C 膜的表面高度也随之增大,高度涨落也相应增大;基底温度 $T_s=380^\circ\text{C}$ 、沉积 $t=12\text{ min}$ 时所得的高度涨落最小,这时最可几高度为 $0.1264\ \mu\text{m}$,最可几率为 0.1347 ,即在该工艺条件下,Mo₂C 膜的沉积速度较高,表面平整度高。

3.2 Mo₂C 膜表面高差分布的统计

高差分布统计按如下步骤进行:(1) 将各测试点编号: $0, 1, \dots, l-1, l, l+1, \dots$ 。读出各测试点附近左、右台阶的高度 h_1, h_2 , 则第 l 测试点的高差 $S_l = h_2 - h_1$, 它实际上是该测试点对应测试线的长度。符号规定为: 测试点的右侧近邻台阶高于左侧台阶时, $S(l)$ 为正; 左右侧的台阶高度相等时, $S(l)$ 为零; 反之, $S(l)$ 为负。(2) 将高差按 $|S(l)| = 0.167\ \mu\text{m}$ 的大小分成许多高差区间, 这些区间的高差分别为: $\dots, -0.333, -0.167, 0, 0.167, 0.333, 0.50, \dots\ \mu\text{m}$ 。统计各高差区间的测试点数目 N_i , 进而求出高差分布函数 $g(S) = N_i / \sum N_i$ 。部分样品的高差分布曲线 $g(S)$ 如图 6a、b、c 所示。

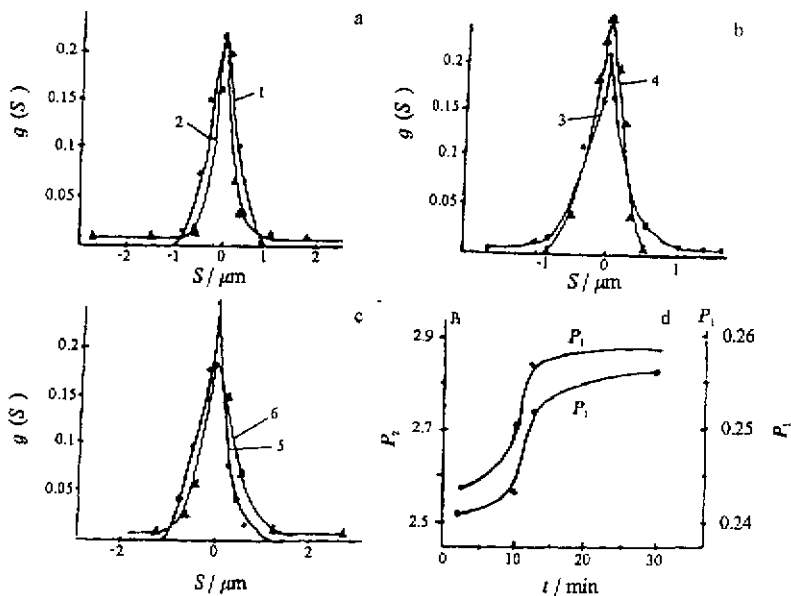


图 6 Mo₂C 膜表面高差分布 a、b、c 和 P_1, P_2 随沉积时间的变化 d

Fig. 6 Distribution of Mo₂C interface height difference and variation of P_1, P_2 with deposited time

由图看出: 膜的表面高差分布类似于拉普拉斯分布, 可用如下公式模拟:

$$g(S) = P_1 e^{-P_2 |S|} \quad (2)$$

不同样品的 P_1 和 P_2 随沉积时间 t 的变化如图 6d。由图 6d 看出: P_1 和 P_2 随沉积时间 ($T_s=500^\circ\text{C}$ 时) 增长而增大, 但不是线性关系。按定义: P_1 为高差为 0 的测试点出现的几率, 而 P_2 代表高差偏离情况。 P_1 愈大则高差为 0 的台阶数愈多; P_2 愈大, 偏离高差为 0 的台阶数愈少, 即 P_1, P_2 愈大, 薄膜表面就愈平整, 粗糙度愈小。

4 薄膜表面的计算机模拟

4.1 模拟模型和规则

为了更细致地反映薄膜表面高度、高差分布与微粒聚集的情况, 探讨表面粗糙度与工艺条

件的关系,我们对薄膜表面进行计算机模拟。1991年, Sarm 和 Enea 根据气相沉积过程中,界面上的粒子会沿着化学势减小的方向向近邻格点迁移,最后在配位数较大的格点上沉积以保证系统的能量最低,提出了 DT2 模型^[9]。对一维情况,格点 i 的配位数 Z_i 由它前后面格点高度 h_{i-1} 和 h_{i+1} 的情况决定:

$$Z_i = \begin{cases} 0 & (h \geq h_{i+1} \text{ 和 } h_i \geq h_{i-1}) \\ 1 & (h_{i-1} \leq h_i < h_{i+1} \text{ 或 } h_{i-1} > h_i \geq h_{i+1}) \\ 2 & (h_i < h_{i-1} \text{ 且 } h_i \leq h_{i+1}) \end{cases} \quad (3)$$

模拟规则为: (1) 当粒子遇到 $Z_i \neq 0$ 的格点位置时,粒子不扩散而立即沉积; (2) 当粒子遇到 $Z_i = 0$ 的格点时,要向近邻格点弛豫: 其中 $Z_{i-1} > Z_{i+1}$ 时,粒子向左边弛豫;反之向右弛豫;当 $Z_{i-1} = Z_{i+1}$ 时,粒子各以 1/2 的几率向左或向右弛豫。按照这些规则,文献 [4] 给出了粒子在一直线上沉积时的表面模拟。1994 年, Smilauer 和 Kotrla 又进一步用 DT2 模型,作 3+1 维和 4+1 维模拟,但他们给出的是一些模拟图在平面上的投影,无法形象地反映薄膜表面的立体形貌^[9]。

为了模拟出薄膜表面的立体形貌,以便细致地反映薄膜表面粗糙度与微粒聚集生长的关系,我们对 DT2 模型作如下推广: 首先将基底视为平面,平面上周期性地分布有许多具有吸附能力的格点,相邻格点的距离相同,选取一格点为原点 O ,建立直角坐标系 oxy ,将基底上的格点编号,位置为 (i, j) 的格点的配位数 $Z(i, j)$ 与格点高度 $h(i, j)$ 的关系由如下决定:

$$Z(i, j) = \begin{cases} 1 & \text{当 } h(i \pm 1, j) = h(i, j \pm 1) = h(i, j) \text{ 时,} \\ 2 & \text{当 } h(i \pm 1, j) \text{ 和 } h(i, j \pm 1) \text{ 中有 3 个与 } h(i, j) \text{ 相等,} \\ & \text{另 1 个比 } h(i, j) \text{ 大时,} \\ 3 & \text{当 } h(i \pm 1, j) \text{ 和 } h(i, j \pm 1) \text{ 中有 2 个与 } h(i, j) \text{ 相等,} \\ & \text{另 2 个比 } h(i, j) \text{ 大时,} \\ 4 & \text{当 } h(i \pm 1, j) \text{ 和 } h(i, j \pm 1) \text{ 中有 1 个与 } h(i, j) \text{ 相等,} \\ & \text{另 3 个比 } h(i, j) \text{ 大时,} \\ 5 & \text{当 } h(i \pm 1, j) \text{ 和 } h(i, j \pm 1) \text{ 都比 } h(i, j) \text{ 大时,} \\ 0 & \text{当 } h(i \pm 1, j) \text{ 和 } h(i, j \pm 1) \text{ 都比 } h(i, j) \text{ 小时,} \end{cases} \quad (4)$$

模拟规则为: (1) 当粒子被随机地吸引在 $Z(i, j) > 1$ 的格点上时,立即沉积; (2) 当粒子吸附在 $Z(i, j) = 1$ 的格点上时,粒子总是向着 $Z(i, j) > 1$ 中最大的那个格点弛豫;当 $Z(i \pm 1, j) = Z(i, j \pm 1) = Z(i, j) = 1$ 时,吸附粒子以相同几率向近邻格点弛豫有限步后沉积在配位数大的格点上。

4.2 模拟结果

按照上述规则,我们对 10000 个粒子在平面上所进行的 2+1 维计算机模拟,生成的表面形状如图 7 (a) 所示,其中沿 x 方向的一维界面如图 7(b)。显然,计算机模拟的镀层表面也出现类似于扫描电镜照片(见图 2)那样的峰峦状新相小岛结构,它的一维界面也与用台阶仪测得的图谱(见图 3)类似。

采用与前述完全相似的方法,对图 7 (b) 的微机模拟图谱进行高度和高差分布统计,得到的分布曲线见图 8 的 a、b 所示,也表明高度和高差分布分别满足正态分布和拉普拉斯分布。

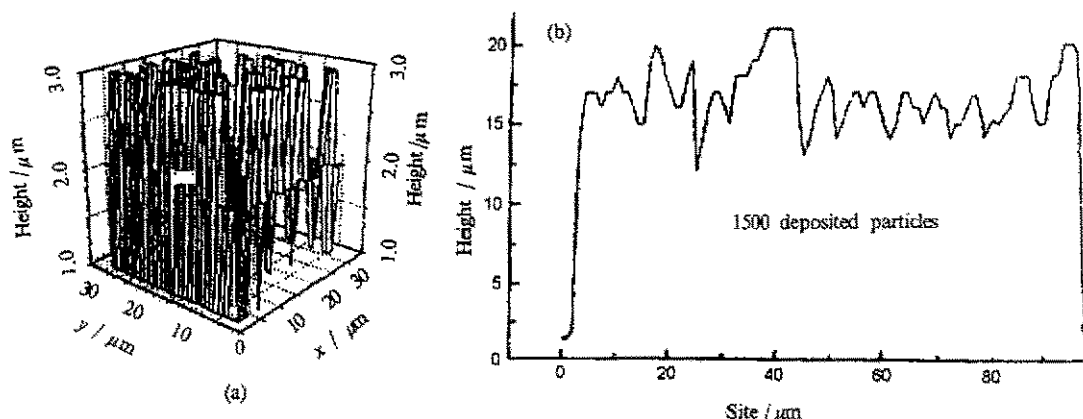


图7 镀层表面3维模拟图(a)和沿x方向的一维模拟界面图(b)

Fig. 7 a. 3D simulated physiognomy of interface; b. 1D interface along x coordinate

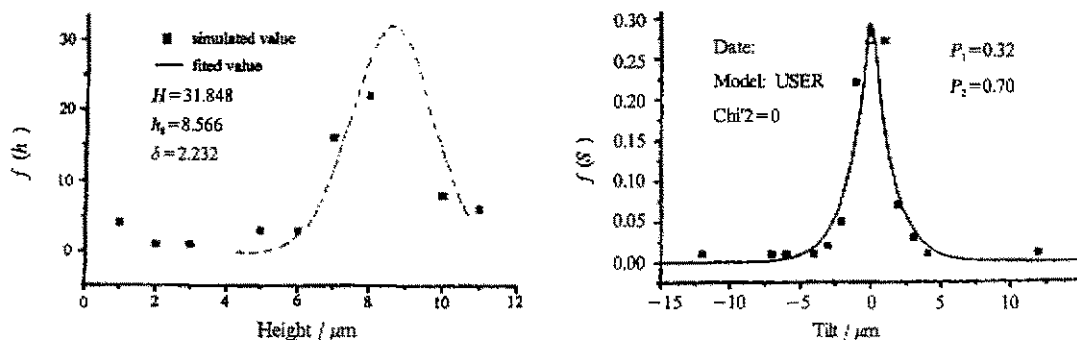


图8 由微机模拟图所得高度分布(a)和高差分布(b)

Fig. 8 Distribution of interface height (a) and height difference (b) by computer simulation.

5 结论

1. 以 Al_2O_3 陶瓷基片为基底, 以 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 为源, 用 MOCVD 方法可以获得 Mo_2C 膜;
2. Mo_2C 膜的表面呈峰峦状小岛起伏形态, 其表面高度分布遵从高斯分布, 而高差分布遵从拉普拉斯分布, 分别为: $f(h) = H e^{-\frac{(h-h_0)^2}{\delta^2}}$ 和 $g(S) = P_1 e^{-P_2 S}$;
3. 将 DT2 模型推广, 用 2+1 维计算机模拟得到的表面立体形貌图形与实际的 Mo_2C 薄膜的表面形貌特征相同, 由微机模拟得到的高度和高差分布也分别满足高斯分布和拉普拉斯分布, 与实际测量所得的高度和高差分布基本一致;
4. 本实验采用的各种工艺条件中, 以沉积时间 12 min, 基底温度为 380°C 所制备的 Mo_2C 膜, 表面粗糙度最小。

参 考 文 献

- [1] Sinfelt J H, Yates D C. *J. Catal.*, 1967, 8: 82
- [2] Sinfelt J H, Yates D C. *Nature Physics Science*, 1971, 27: 229
- [3] Grishachor V F, Maslov V P. *Poroshkoraya*, 1984, 4(256): 60
- [4] PAS Sarm S, Ener Tambol P. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 66: 325
- [5] Smilauer P, Kotrla M. *Europhys. Lett.*, 1994, 27: 26

Discussion on Distribution of Interface Height and Height Difference for Mo₂C Thin Film

Zheng Ruilun* Ran Yangqiang Ping Ronggang

(Department of Physics, Southwest China Normal University, Chongqing 400715)

Li Shengze

(Institute of Height and New Material, Southwest China Normal University, Chongqing 400715)

Abstract Procedure for preparing Mo₂C thin film by metalorganic chemical deposition (MOCVD) and experimental data on interface roughness are provided, and the rule for distribution of interface height and height difference is given on basis of measured data. Simulation of 2+1 Dimension interface for Mo₂C thin film is carried out through generation of DT2 model. The results show that the distribution of height and height difference is agreement with computer simulated one.

Keywords Mo₂C functional thin film, Distribution of height and height difference, Computer simulation

* To whom correspondence should be addressed.