

Mo₂C膜表面粗糙化规律的计算机模拟

冉扬强*, 郑瑞伦, 陈洪, 平荣刚

(西南师范大学物理系 重庆 400715)

吕弋

(西南师范大学化学系 重庆 400715)

摘要: 引入晶粒边界修正, 改进了 Mo₂C 膜表面粗糙化物理模型, 将 DT2 模型推广到包括有温度的情况, 对 Mo₂C 膜表面形态进行计算机模拟并统计模拟图的高度分布, 确定表面粗糙度随沉积时间和基底温度的变化规律, 结果表明: 引入晶粒边界修正大大促进了理论与实验结果的一致, Mo₂C 膜表面粗糙化属快速粗造化, 粗造度随基底温度升高而非线性地增大。

关键词: Mo₂C 膜; 计算机模拟; 表面粗造度

中图分类号: O484

文献标识码: A

1 前言

为了形象描述膜的表面形态特征, 已有不少学者对膜的表面形态进行计算机模拟。1991年, Sarma 等人根据气相沉积中粒子沿化学势减小的方向上迁移并沉积在配位数较大的格点上这一特点, 提出 DT2 模型, 并对在一直线上的沉积进行模拟^[1]; 1992年 Shitara 等人考虑了温度, 对 Sarma 等人的工作加以改进^[2]。1994年 Smilauer 等人用 DT2 模型作 3+1 维模拟, 但给出的是模拟图在平面上的投影, 立体形貌不明显^[3]。1997年唐国宁等人对 DLA 模型中 DLA 粒子的最可几分布等进行研究^[4]。上述文献未考虑基底情况, 更未对模拟图的表面形态、高度分布进行统计分析并由此探讨表面粗糙度与沉积时间和基底温度等工艺条件的关系等问题。显然, 考虑到基底实际情况以及温度和沉积时间等因素, 用计算机模拟 Mo₂C 膜的表面形态, 统计出高度分布, 探讨粗造度随沉积时间和基底温度变化的规律, 并将微机模拟与实验测定相比较, 这无论是理论上还是实际应用上都是非常有意义的, 为此, 本文将介绍我们对这一问题的研究。

2 实验结果

以 Al₂O₃ 陶瓷为基底, 以 Mo(CO)₆ 气体为源, 采用 MOCVD 制备 Mo₂C 膜, 用 X 射线衍射仪、电镜扫描等进行物相分析和表面形态观察, 用 2-200 型台阶仪测量表面粗糙度, 样品制备和测量过程以及制备条件、仪器型号等见文献^[5-9]。测量表明: ① Mo₂C 为具有密排六方结构的多晶膜, 晶粒粒径约 20 nm, 表面具有花絮状的形态且沿表面各方向具有相同的性质; ② 单位

* 通讯联系人。

时间单位面积上沉积的质量 F 与基底温度 T 有关: 温度低于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, F 随温度升高而增大, 而高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 由于高温不利于 Mo_2C 膜生成, F 随温度升高而减少 (见图 1 的黑点); 在温度低于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 可用如下公式模拟:

$$F = ae^{-E_s/RT} \quad (1)$$

由数据确定出, $a = 180\text{ mg/min cm}^2$, $E_s = 41.8\text{ kJ/mol}$. 模拟结果见图 1 中的曲线; ③ Mo_2C 膜表面粗糙化情况沿表面各个方向具有相同的性质, 不同沉积时间和不同基底温度所得膜的表面粗糙化情况不同, 按照文献^[9]介绍的方法步骤对表面高度分布进行统计, 结果表明: 表面高度分布具有类似高斯分布的性质, 可用下式模拟:

$$f(h) = He^{-\frac{1}{2}(h-\bar{h})^2/W^2} \quad (2)$$

式中, W^2 为高度涨落, W 为粗糙度. 考虑到基底不是理想平面, 对基底台阶仪测量图谱进行高度分布统计, 确定出基底粗糙度 $W_s = 0.28$.

利用 $W^2 = W_g^2 + W_s^2$, 求出不同沉积时间和基底温度条件下的生长粗糙度 W_g . 结果表明: W_g 随沉积时间 t 增长而增大, 可写为 $W_g \sim t^\beta$ 的形式, 粗糙化指数 $\beta = 1.116 \pm 0.66$, 按照文献^[1]的分类, 这属于快速粗糙化; W_g 随温度升高而增大, 但不是简单的线性关系.

3 Mo_2C 膜表面粗糙化的模型

在化学气相沉积 (CVD) 和分子束外延技术 (MBE) 中, 薄膜表面的粗糙化程度用表面粗糙度 W 来定量描述, 定义为

$$W^2 = \frac{1}{N} \sum_i (h_i - \bar{h})^2 \quad (3)$$

式中, $h_i = h(\bar{r}_i)$ 为 d 维基底上坐标为 \bar{r}_i 处薄膜的表面高度; $\bar{h} = \frac{1}{N} \sum_i h_i$ 为平均高度, 而 $N = L^d$, L 为系统的线性尺度; i 为格点位置.

为了研究薄膜表面粗糙度 W , 在由 Kardar, Krim 等人完善的传统粗糙化理论中^[7, 8], 将基底视为理想平面, 薄膜作为单晶膜, 将膜粗糙化的主要因素归结为粒子流的噪声涨落. 实际采用的 Al_2O_3 陶瓷基底并不是理想平面, Mo_2C 膜为多晶膜, 晶粒粒径为 20 nm . 薄膜中存在大量的晶粒边界这类缺陷, 其线密度可达 $5 \times 10^7\text{ m}^{-1}$. 它的存在, 导致 Mo_2C 六角密排周期结构在晶粒边界处中断, 形成一个很强的局域势, 阻碍吸附粒子在晶粒间的扩散, 使膜的生长趋于粗糙. 由于晶粒边界线密度很高, 因此, 它对 Mo_2C 膜表面粗糙化起的作用将很大. 相反, 尽管气源噪声涨落也可以使薄膜生长趋于粗糙, 但实验中, 气源的压强和温度较低 (110 Pa , $60\text{ }^\circ\text{C}$), 气源喷口直径为 4 cm , 远大于测量的线度 (1 mm), 因此, 在测试范围内可认为气源的供给均匀, 由气源噪声涨落引起的粗糙化相对前者可忽略不计. 薄膜中的其它缺陷的存在也可以使膜生长趋于粗糙, 但缺陷数很少, 而且它产生的局域势较晶粒边界产生的局域势要弱得多, 我们也忽略其影响, 而只考虑晶粒边界这一主要因素.

实际的 Al_2O_3 陶瓷为粗糙基底, 实验测的高度涨落 W^2 为基底高度涨落 W_s^2 与薄膜生长高

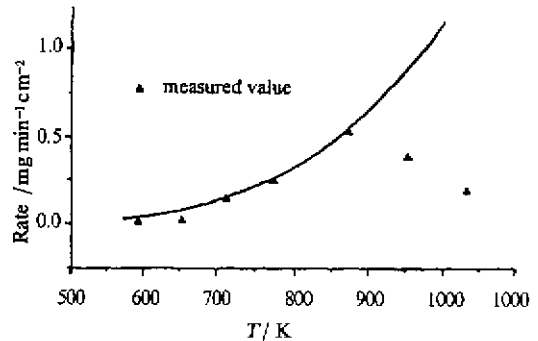


图 1 沉积速率随温度的变化

Fig. 1 Variation of deposited velocity with the temperature

度涨落 W_g^2 共同作用的结果。在刚开始沉积的极短时间(小于 10s)内, W_s 对 W_g 影响较大, 但沉积时间稍长后, 基底上的较低位置首先被粒子填平, 此后, 基底粗糙度对生长粗糙度的影响很小。在讨论较长沉积时间的情况时, 作为初级近似, 可忽略这一影响, 而把 W^2 视为 W_g^2 与 W_s^2 之和, 即 $W^2 = W_g^2 + W_s^2$ 。在沉积过程中, 基底表面高度涨落不受沉积的影响, 因此 W_s^2 与沉积时间 t 无关, W^2 与 W_g^2 只差一常数。

按照上述粗糙化模型, 在 Mo₂C 膜沉积过程中表面粗糙化的图像是: 在刚开始沉积的很短时间内, 粒子首先将基底的较低位置填平, 此后, 气源的噪声涨落(次要因素)和晶粒边界(主要因素)的共同作用使薄膜生长趋于粗糙化, 而吸附粒子在晶粒边界限制下所形成的局域扩散使膜生长趋于光滑, 在这两个互相矛盾的因素的共同作用下, 就形成薄膜的粗糙表面而且成花絮状表面形态。

4 模拟模型和规则

MOCVD 沉积 Mo₂C 膜的动力学过程可分为如下三步: ① 沉积粒子随机地吸附在基底表面; ② 粒子在基底表面扩散或沉积; ③ 粒子从基底表面解吸。由于 Mo 粒子进入 Mo₂C 晶格时会形成较稳定的化学键, 其解吸的几率很小, 因此, 可不考虑第三步。如前所述, Mo₂C 膜为六角密排结构($a=3 \text{ \AA}$, $c=4.72 \text{ \AA}$), 在密排面上, 上层 Mo 原子中心与下层 Mo 原子中心对齐, 相邻两 Mo 原子层的间距为 4.72 \AA , 而 C 原子嵌入两 Mo 原子层之间, 形成间隙化合物, 因此可把 Mo₂C 晶格的形成过程视为 C 原子进入 Mo 原子层间隙的过程。为了模拟 Mo₂C 膜的沉积过程, 只须模拟 Mo 原子在间距为 4.72 \AA 的原子层中的密堆积过程就行了。

首先把基底分为许多具有吸附能力的格点, 相邻格点的距离相同, 将基底上的格点编号, 第 i 个格点的高度为 h_i , 其配位数 Z_i 由它前后两格点高度 h_{i-1} 和 h_{i+1} 的情况决定:

$$Z_i = \begin{cases} 0 & h_i \geq h_{i-1} \text{ 且 } h_i \geq h_{i+1} \\ 1 & h_{i-1} \leq h_i < h_{i+1} \text{ 或 } h_{i-1} > h_i \geq h_{i+1} \\ 2 & h_i < h_{i-1} \text{ 且 } h_i < h_{i+1} \end{cases} \quad (4)$$

并补充规定晶粒边界上的格点的配位数 $Z_i = -1$ 。相邻两个晶粒边界内所有格点构成一个晶粒。在模拟中, 晶粒边界的数目是一定的, 但其位置是随机的, 当沉积一定厚度后, 又产生新的晶粒边界。

粒子沉积后会扩散, 扩散的有效步长 I_D 按照全扩散模型, 它与表面扩散系数 D_s 、沉积速率 F 之间的关系为^[9]:

$$I_D \sim (D_s/F)^\lambda, \quad \lambda = 1/(2d+2) \quad (5)$$

式中, d 为维数, 而扩散系数 D_s 与基底温度 T 满足如下关系:

$$D_s = \frac{2K_B T}{h} \exp\left(-\frac{E_s}{K_B T}\right) \quad (6)$$

式中, K_B 为玻尔兹曼常数; h 为普朗克常数; E_s 为平面扩散势垒。为避免扩散步长为小数, 取 I_D 的整数部分作为有效扩散步长, 即 $I_D = [I_D]$, 并规定粒子的扩散不能穿过晶粒边界。

设 Mo 原子首先随机地吸附在第 i 个格点上, 如果第 i 个格点的配位数 $Z_i \geq 1$, 相应的格点势能较低, 则粒子不扩散而立即沉积; 如果 $Z_i = 0$, 则粒子要向第 i 个格点所在的第 m 个晶粒内配位数较大的格点扩散。设第 m 个晶粒的边界分别位于 l 和 r 格点上, 则 l 到 r 的所有格点

构成第 m 个晶粒(见图 2)。考虑到晶粒边界对粒子扩散的约束,粒子向左和向右扩散的有效步长不是 l_0 而应为 n_l, n_r :

$$n_l = \min(l_0, |i-l|), \quad n_r = \min(l_0, |i-r|)$$

设在第 m 个晶粒内,在 $i-n_l, i-n_l+1, \dots, i-1, i, i+1, i+2, \dots, i+n_r$ 各格点中离格点 i 最近且配位数最大的格点有 a, b 两个格点(分别位于格点 i 的左右两侧),若 a, b 两个格点配位数相等,即 $Z_a = Z_b$,则粒子各以 $1/2$

的几率扩散到格点 a 或 b 上沉积;若 $Z_a > Z_b$,则粒子扩散到格点 a 上沉积,反之扩散到格点 b 上沉积;当 $Z_i = -1$ 时,粒子将向左右两个相邻晶粒内离格点 i 最近且配位数较大的格点扩散。

综上所述,我们的模拟模型为晶粒边界的集体扩散模型,有四个反映工艺条件的调节参量:晶粒边界密度、基底温度 T 、沉积速率 F 和平面扩散势垒 E_s 。根据实验条件选取四个参量,便可模拟薄膜表面形态,进而确定薄膜表面粗糙化规律。

5 模拟结果

5.1 不同沉积时间下的表面形态

我们在压强为 110 Pa、基底温度为 500 °C (即 $T=773$ K) 的条件下进行模拟。参数选取如下:① 沉积速率 F 的确定,在六角密排结构 ($a=3 \text{ \AA}$, $c=4.72 \text{ \AA}$) 的 Mo_2C 膜中,Mo 原子每层厚度为 4.72 \AA ,而实验测得在 500 °C、110 Pa 条件下薄膜沉积速率为 $1.33 \mu\text{m}/\text{min} = 221.6 \text{ \AA}/\text{s} \approx 4.7$ 层/秒,为简便起见,模拟时取 500 °C 的沉积速率 $F \approx 4$ 层/秒;② 表面扩散势垒 E_s 的确定。由前面所述沉积速率与基底温度关系的实验得到 $E_s = 41.8 \text{ kJ/mol}$,就取该值作模拟参数;③ 晶粒边界密度由实验值 $5 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \approx 50 \mu\text{m}^{-1}$ 给出,为了突出晶粒边界对粗糙度的影响,我们取晶粒边界为 $200 \mu\text{m}^{-1}$ 。一维模拟格点数为 1000,格点有效步长为 $2 \mu\text{m}$ 。模拟结果见图 3 b,显然,模拟出的表面呈高低起伏的峰状,与用台阶仪测量图谱(见图 3 a)形状类似。

5.2 不同温度下的表面形态

我们在压强 110 Pa、沉积时间 12 min 的条件下模拟。参数选取:① $E_s = 41.8 \text{ kJ/mol}$,② 晶粒边界密度仍取为 $200 \mu\text{m}^{-1}$,③ 沉积速率 F 与温度有关,将 500 °C (即 $T=773$ K) 时的沉积速率取为 4 层/秒,将 $F=4$ 层/秒和 $E_s = 41.8 \text{ kJ/mol}$ 以及 $R=8.3144 \text{ kJ/mol}$ 代入(1)式求出 $a \approx 2678$ 层/秒,再将 a, E_s 代入(1)式,就可以得到温度分别为 300、380、400 °C … 时的沉积速率 F 。不同温度下的表面形态计算机模拟见图 4 b,显然,它与用台阶仪测量的图谱(见图 4 a)非常类似。

6 表面粗糙度随时间和温度的变化

分别对图 3 b 和图 4 b 进行表面高度分布统计,并模拟出高度分布函数 $f(h)$,其方法步骤见文献[5],结果表明计算机模拟图的高度分布也具有(2)式所示的高斯分布形式。采用与用台阶仪图谱确定薄膜粗糙度 W_g 完全相同的方法步骤,得到不同沉积时间和不同基底温度条件下模拟图的薄膜生长粗糙度 W_g ,其结果见图 5 中的黑点,由图看出:计算机模拟出的膜的表

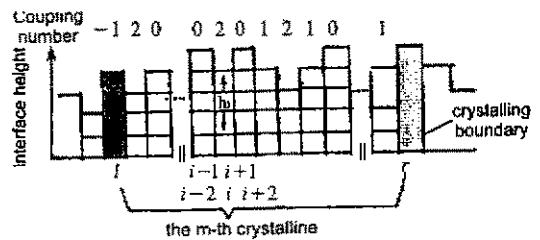


图 2 晶粒边界示意图

Fig. 2 The sketch map of crystalline boundary

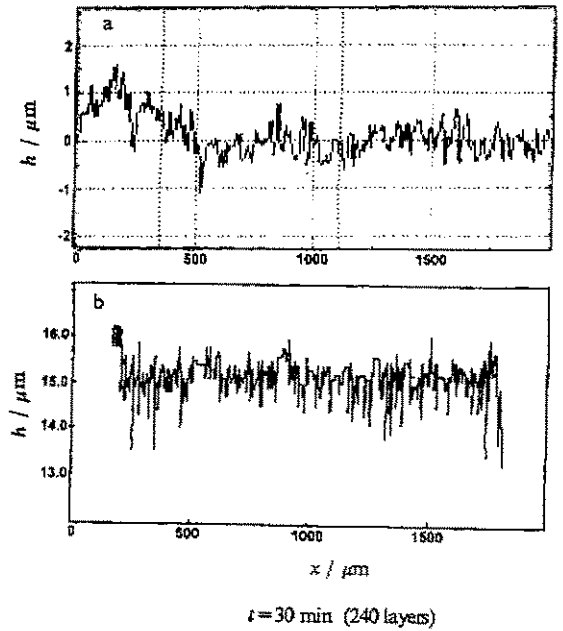
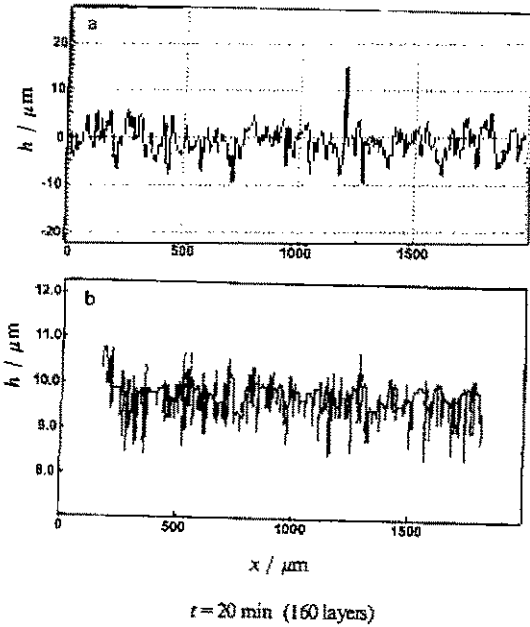
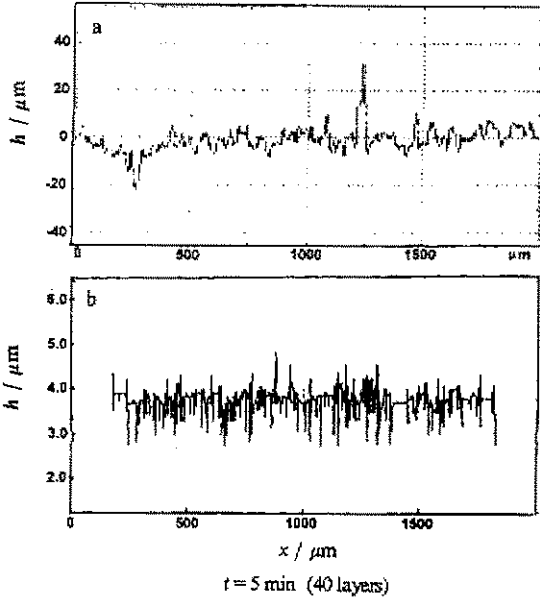


图 3 不同沉积时间下 Mo₂C 膜的台阶仪测量图谱 (a) 和形态模拟 (b)

Fig 3 Surface curve by step instrument (a) and simulation diagram (b) of Mo₂C thin film at different depositing time

面形态的粗糙度也遵循与实际 Mo₂C 膜表面粗糙度类似的规律, 即: ① W_g 随沉积时间 t 增长而增大, 可写为 $W_g \sim t^\beta$ 形式, $\ln W_g$ 与 $\ln t$ 成正比, 其斜率 (称粗糙化指数) β 分别为: 对实验 $\beta = 1.116 \pm 0.66$, 而对计算机模拟, $\beta = 0.6039 \pm 0.0344$, 按照文献 [1] 的分类, 这属于快速粗糙化; ② W_g 随温度升高而增大, 但不是线性关系, 与常规粗糙化理论中的结果不相同。

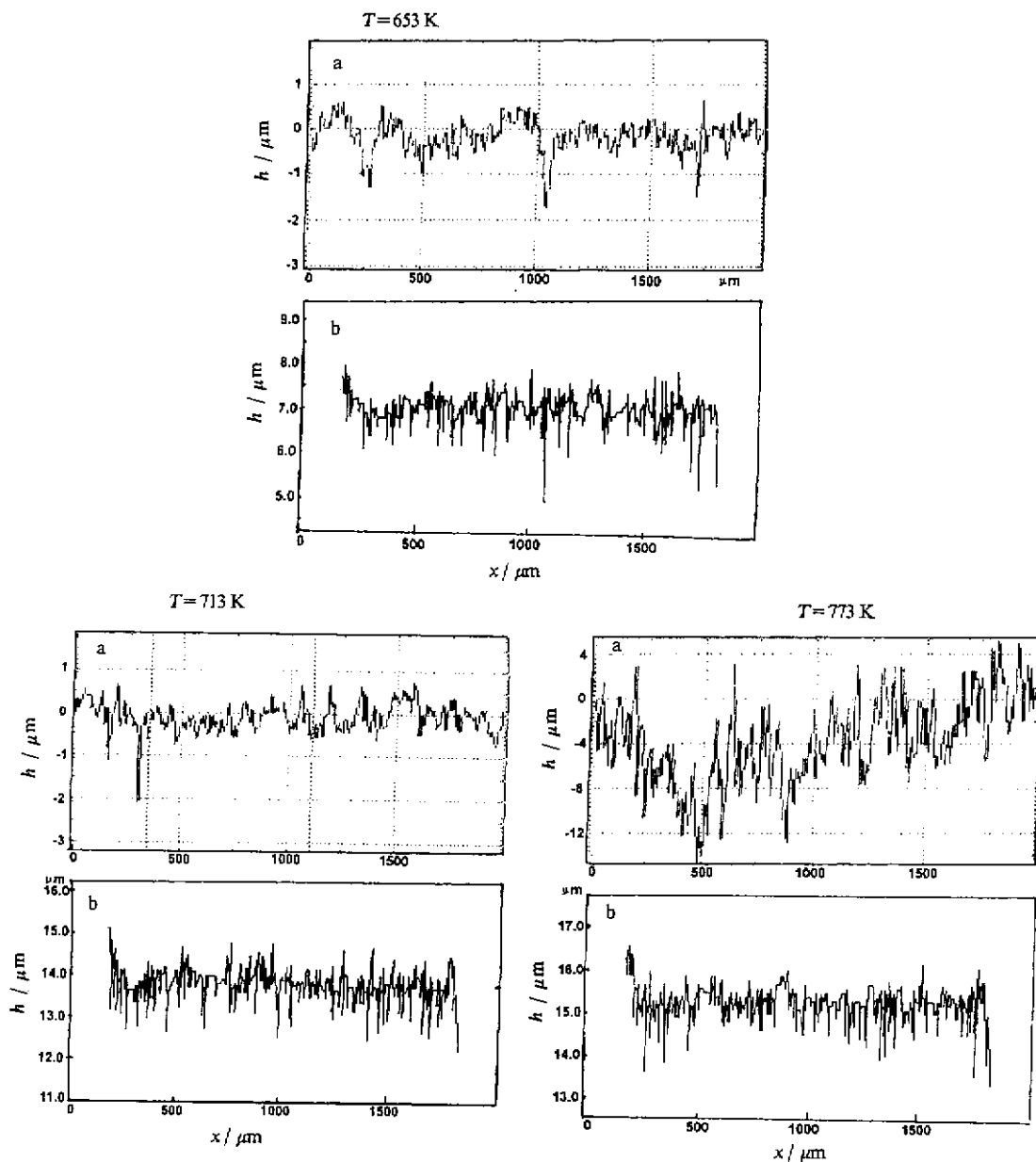


图 4 不同基底温度下 Mo_2C 膜的台阶仪测量图谱 (a) 和形态模拟 (b)

Fig. 4 Surface curve by step instrument (a) and simulation diagram (b) of Mo_2C thin film at different temperature

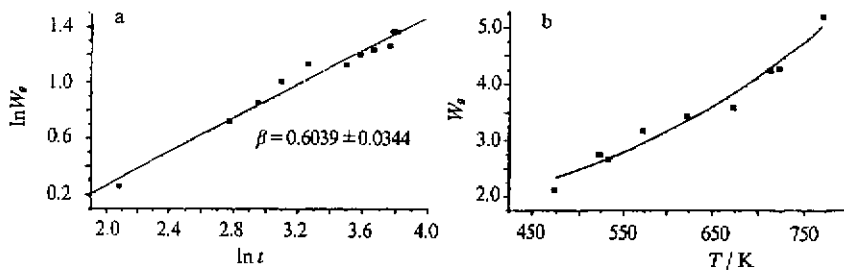


图 5 Mo_2C 膜粗糙度随沉积时间 (a) 和基底温度 (b) 的变化

Fig. 5 The variation of the roughness W_g with depositing time (a) and temperature (b)

7 结 论

上述讨论表明: (1) 考虑到界粒边界等因素后, 将 DT2 模型推广, 用计算机模拟出的 Mo₂C 膜表面形态与实验上用台阶仪测量的测量图谱极其相似; (2) 对模拟出的表面进行高度分布统计所得的表面粗糙度也与实验基本一致: Mo₂C 膜表面粗糙化为快速粗糙化, 对实验, 粗糙化指数 $\beta \approx 1.116$; 而对计算机模拟, $\beta \approx 0.6039$. 粗糙度随温度升高而增大, 但不是线性变化关系。

参 考 文 献

- [1] Lai Z W, Das Sarma S. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**: 2348
- [2] Shitara T, Dinfeft D D, Yates D C J. *Phys. Rev.*, 1992, **67**: 6915
- [3] Smilauer P, Kotrla M. *Europhys. Lett.*, 1994, **27**: 261
- [4] Tang Guoning (唐国宁), Weng Jiaqiang (翁甲强), Kong Lingjiang (孔令江). *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1997, **46**: 645
- [5] Zheng Ruilun (郑瑞伦), Ran Yangqiang (冉扬强), Ping Ronggang (平荣刚), et al. *Chinese Journal of Chemical Physics* (化学物理学报), 2000, **13**: 77
- [6] Zheng Ruilun (郑瑞伦), Ran Yangqiang (冉扬强), Chen Hong (陈洪), et al. *Journal of Southwest China Normal University* (西南师范大学学报), 2000, **25**: 23
- [7] Kardar M, Parisi G, Zhang C. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**: 889
- [8] Krim J, Palasantzas G. *J. Mod. Phys. B*, 1995, **9**: 599
- [9] Villian J, Pimpinelli A, Tang L, Wolf D. *J. Phys. (France) I*, 1992, **2**: 2107

Simulation of the Roughening Law for Mo₂C Film Surface

Ran Yangqiang*, Zheng Ruilun, Chen Hong, Ping Ronggang

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

Lu Yi

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

Abstract The roughening physics model of Mo₂C film surface is improved by introduction the crystalin boundary. The DT2 model is extended by including the temperature. The surface of thin Mo₂C film is simulated in computer and the hight of difference distribution is given by means of statistics. The change of roughness with deposited time and temperature is determined. The obtained results show that, the agreement with experimental date is improved by crystalline boundary. The roughening of Mo₂C film is rapid roughening and the roughness increase with increasing the substrate temperature rapidly.

Key words Mo₂C thin film, Simulation, Roughness

* To whom correspondence should be addressed.