

沉积粒子能量对薄膜早期生长过程的影响^{*}

陈 敏¹⁾²⁾ 魏合林¹⁾ 刘祖黎¹⁾ 姚凯伦¹⁾

¹⁾ 华中科技大学物理系, 武汉 430074)

²⁾ 岳阳师范学院物理系, 岳阳 414000)

(2001 年 4 月 14 日收到, 2001 年 6 月 9 日收到修改稿)

利用 Monte Carlo (MC) 模型研究了能量粒子对薄膜生长的初始阶段岛膜的形貌和岛的尺寸的影响, 沉积粒子的能量范围为 0—0.7 eV. 在模型中考虑了原子沉积、吸附原子扩散和蒸发等过程, 并详细考虑了临近和次临近原子的影响. 结果表明, 在所采用的参量范围内不同的基底温度情况下, 能量粒子的影响有很大的区别. 低基底温度情况下, 沉积粒子强烈地影响着薄膜的生长过程中, 岛膜的形貌、数量和尺寸随能量粒子的能量增加而有很大的变化. 分析表明, 这些变化都是由于能量粒子的介入使得表面吸附粒子的扩散能力增强所致.

关键词: 薄膜生长, Monte Carlo 方法, 扩散

PACC: 6855, 6870, 0555

1 引 言

随着制膜技术和表面分析技术的发展, 近年来一系列关于超薄膜或岛状膜材料生长的研究成果已有许多报道. 实际上这种岛状薄膜是任何薄膜生长过程必须经历的阶段, 因此研究这一过程具有现实的意义. 实验观察 (Michely 等^[1], Röder 等^[2] 和 Brune 等^[3]) 发现岛的形貌与基底温度有密切的关系. 随着基底温度的升高, 岛状薄膜经历了从分形、分枝到凝聚形貌. 同时很多研究者注意到, 在薄膜的生长过程中, 沉积粒子 (或入射离子) 所携带的能量对薄膜的生长产生很大的影响^[4-7]. 这些研究表明, 具有一定能量的粒子入射到薄膜表面强烈影响着表面岛的形貌、密度和尺寸, 最终会影响到薄膜的结构和性能.

实际上在薄膜生长过程中, 无论什么方法, 沉积粒子沉积到表面上是都会带有一定能量, 只是在不同的方法中粒子的能量不同而已. 在蒸镀制备薄膜技术中, 沉积粒子的能量很低, 一般只相当于蒸发源的温度, 大约为 0.02 eV, 这么低的能量对薄膜生长的影响不会太大. 在各种溅射镀膜实验中沉积粒子 (原子或原子团等) 一般具有几个到十几个电子伏特. 而在离子束辅助沉积过程中, 离子的能量从 10

到 100 keV 不等, 但要注意的是即使离子束的能量有这么高, 但单个离子在表面上所具有的能量并不高, 只有几个到几十个电子伏特. 实际上在离子束辅助沉积过程中, 比较重要的一个参量是离子与沉积粒子到达表面上的速率之比 R_{VA} ^[8], 由此可以知道每个沉积到表面上的粒子从离子束中所获得的能量为

$$E_d = E_b R_{VA}, \quad (1)$$

E_b 为离子束的能量. 简单的计算可知 E_d 相当小, 因为实际实验中 R_{VA} 较小 (0.1—0.001), 所以离子在表面上所具有的能量只有几十个电子伏特.

当具有一定能量的这些粒子到达基底表面时可以对表面产生很大的影响, 在与基底原子或吸附粒子相互作用后, 它们仍然有足够的能量断开基底表面原子之间或表面吸附粒子与基底表面原子之间的化学键, 从而产生表面溅射、刻蚀和注入, 同时也可以增强表面吸附粒子的扩散. 换言之, 具有一定能量的粒子入射一方面可以增加表面上的缺陷和自由基, 增加薄膜与基底表面的结合力, 另一方面通过增加吸附粒子扩散而改善薄膜的结构. 薄膜生长过程是一个随机的动力学过程, 因此 Monte Carlo (MC) 方法很自然被用于研究这一过程. 最早关于薄膜生长的 MCS 模型是 Abraham 等^[9] 和 Salik^[10] 提出的表面

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 19774023) 资助的课题.

分子的扩散运动及膜生长模型, 这些模型已经考虑到了原子扩散过程中与周围原子的相互作用以及基底温度的影响, 但不够详细. 首先比较详细考虑实验条件(如沉积速率、基底温度等)对薄膜生长影响的是 Bruschi 等^[11]. 在他们的模型中考虑了三个基本过程: 沉积、扩散和蒸发, 每一个过程的发生是由其速率来决定. 吸附原子在表面上的扩散速率由它与周围原子的相互作用以及基底温度来决定. 王晓平等^[12]利用 MC 模型研究了多中心膜的生长, 他们通过扩散步长来控制原子的表面运动. Wei 等^[13-15]采用 MC 模型比较详细地研究了基底温度对薄膜生长的影响. 杨宁等^[16]引入 Morse 势对薄膜生长进行了研究.

以上所介绍的这些模型都没有考虑沉积粒子入射时所携带的能量对薄膜生长过程的影响. 为了能详细反映吸附原子与周围原子和基底的相互作用以及其运动状况, 同时考虑到能量粒子、基底表面形貌以及表面缺陷的影响, 我们发展了一套完整的 MC 模型. 该模型可以用于研究不同形貌(甚至是有缺陷)的基底上发生的薄膜生长过程, 由于在该模型中各种过程也是由速率来决定, 因此它也可以用于研究薄膜生长的整个过程(比如沉积、扩散、蒸发和溅射等).

2 薄膜生长的 Monte Carlo 模型

详细的模型见文献[14], 这里只作简单的介绍. 薄膜生长过程中, 我们考虑以下几个过程: 1) 沉积原子的入射, 气相原子沉积到表面并被表面吸附变成吸附原子; 2) 吸附原子在表面上的扩散, 在扩散过程中与其他吸附原子结合形成核, 如果吸附原子凝聚在已形成的岛上, 它可以沿岛的边缘迁移; 3) 吸附原子的再蒸发, 吸附原子在表面扩散过程中可能由表面再次到气相, 变成气相原子. 这几个过程都有一定的速率, 原子入射对应沉积速率, 蒸发对应蒸发速率, 原子在表面上的扩散则是对应于扩散速率. 每一个过程的发生都由相应的速率来决定.

这里所说的沉积速率是指单位时间内入射到基底表面上的原子数, 用 ν_d 来表示, 可写为

$$\nu_d = FN^2, \quad (2)$$

式中 F 表示沉积速率, 用单位时间所沉积的单层膜数来表示 (ML/s), N^2 表示表面上的格点数.

入射原子一旦被表面吸附就变成吸附原子, 一

般而言, 吸附原子与基底表面原子的相互作用并不像化合键那么强, 加上基底原子的热振动, 吸附原子会在基底表面向各个方向跳动. 吸附原子的这种跳动受它周围情况的限制, 我们的模型中不允许吸附原子跳到已被占据的格点上. 对于具有三角或六角形晶体表面, 吸附原子可以跳动到至多六个邻近位置. 而向次邻近格点位置的跳动被禁止, 因为要跳到次邻近需要克服更大的势垒. 通常吸附原子的跳动速率可表示为^[14]

$$\nu_h = \nu_0 \exp(-E_{ijk}/k_B T), \quad (3)$$

式中 T 为基底温度, k_B 为玻耳兹曼常量, E_{ijk} 为吸附原子从位置 (i, j) 跳到 (k, l) 所需要克服的势垒, ν_0 为基底原子的振动速率 ($\nu_0 = 2k_B T/h$).

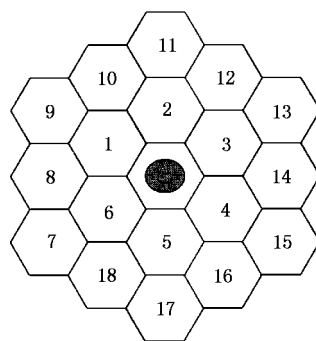


图 1 模型中所使用的基底的表面形貌

在文献[14]中, 我们没有考虑沉积粒子能量, 我们知道沉积粒子到达基底表面时, 将先与基底表面原子或吸附粒子作用. 我们假设该粒子的能量为 E_d , 基底原子与周围基底原子之间的相互作用能(即键能)为 E_s , 而表面吸附粒子与所有临近基底原子的作用能也用 E_s 表示. 如果沉积粒子的落点没有吸附粒子, 它将与基底原子作用, 此时只考虑吸附离子的扩散过程.

入射到表面上的沉积粒子与基底原子或吸附粒子作用后也变成吸附粒子, 作用完后剩余的能量将用于表面扩散, 这个能量我们用 E_k 来表示. 当具有一定能量的吸附粒子在基底表面扩散时, 有扩散能与没有能量时不同, 我们在文献[14]中已经介绍过吸附粒子在表面上从位置 (i, j) 扩散到位置 (k, l) 时所克服的扩散势垒用 E_{ijkl} 表示, 如果 $E_k > E_{ijkl}$, 那么吸附粒子有能力克服这个扩散势垒而随机向近邻没有被占据的格点跳跃一步, 然后吸附粒子的能量变为

$$E'_k = E_k - E_{ijkl}. \quad (4)$$

如果 $E'_k < E_{ijkl}$, 吸附粒子的能量只是起到助表面扩散的作用, 此时吸附粒子的扩散能变为

$$E'_{ijkl} = E_{ijkl} - E_k. \quad (5)$$

这样 E_{ijkl} 需要由 E'_{ijkl} 来代替. 这样我们就可以确定吸附原子向某一邻近未被占据的格点跳动的速率 v'_h . 则总的跳动速率为

$$v_h = \sum_{l=1}^m v'_h, \quad (6)$$

式中 m 为最邻近未被占据的格点数, v'_h 就是(3)式中的 v_h .

吸附原子在扩散过程中, 由于表面原子的振动有可能重新回到气相, 这一过程称为蒸发. 蒸发速率是由下式给出:

$$v_e = v_{e0} \exp(-E_{ij}^e / k_B T), \quad (7)$$

式中 v_{e0} 是一个常量, E_{ij}^e 为原子从(i, j)蒸发所需要克服的势垒^[14].

由于沉积过程主要有以上三个过程, 可以用一个概率 P 来决定发生的是那一种过程,

$$P_i = v_i / \sum v_i \quad i = d, h, e \quad (8)$$

如果发生的是沉积过程, 则有 1 个原子随机到达表面. 如果发生的是蒸发过程, 则有 1 个原子随机地被去掉. 如果发生的是表面扩散过程, 则吸附原子跳动一步, 在这个过程中需要确定的是原子的扩散方向, 它是用另一个概率 P_h^k 来确定,

$$P_h^k = v_h^k / \sum_{k=1}^{m_1} v_h^k, \quad (9)$$

式中 m_1 为吸附原子周围未被占据的格点数, 当某一格点被占据, 则不允许原子跳到这个格点上. 如果吸附原子周围最邻近和次邻近格点上都没有被占据, 则简单地认为原子在每一个方向上的概率是相等的, 而跳动速率为 v_0 . 每一步所用时间可以由总速率的倒数给出

$$\Delta t = 1 / \sum v_j, \quad t = \sum \Delta t \quad j = d, h, e. \quad (10)$$

而总的沉积时间由 t 确定.

表 1 模型中所使用参量(表中 a_0 表示临近原子间距)

E_s/eV	E_B/eV	E_l/eV	V_0/eV	a	R_0	$v_0 = v_{e0}/s^{-1}$
0.75	0.25	0.15	0.35	$2.47a_0$	$2.47a_0$	1.0×10^{12}

3 结果与讨论

我们主要研究了具有六角形晶体表面的基底上

沉积粒子所携带能量对薄膜沉积过程的影响. 我们所要研究的是获得比较低能量的沉积粒子对薄膜生长过程及薄膜形貌的影响, 而且不准备研究沉积粒子在与表面的作用过程中如何损失其获得的能量, 只假设沉积粒子凝聚前所获得的能量比较低, 该能量低于基底原子和吸附粒子的溅射能, 即沉积粒子不足以产生溅射. 本文不考虑缺陷, 即基底表面为理想表面, 表面格点数为 $N^2 = 240 \times 280$, 沉积的总原子数为 $n = N^2 Ft = N^2 \theta$, 覆盖度 θ 为 0.15ML. 其他参量如表 1 所列.

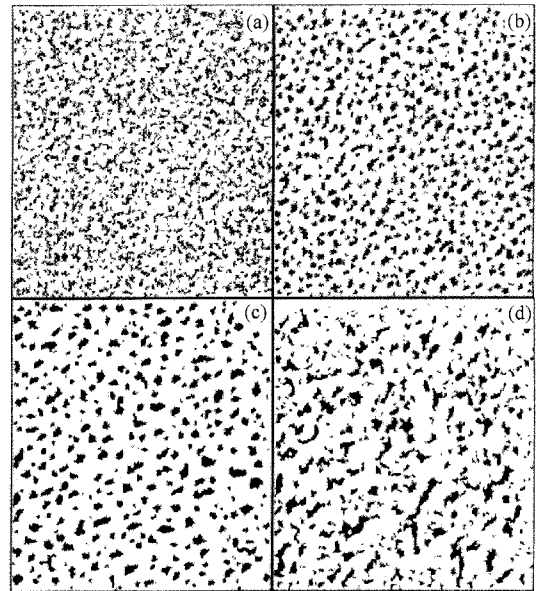


图 2 六角形基底上的薄膜形貌. 沉积时间仍然为 3000s, 基底温度为 250K; 沉积粒子能量 (a) 为 0.0eV (b) 为 0.2eV (c) 为 0.4eV (d) 为 0.7eV

我们着重研究了低温条件下六角形晶体表面薄膜的形貌变化. 图 2 为六角形基底上的薄膜形貌. 实际上对于沉积粒子的能量为 0.0eV 时的形貌我们在文献 [14] 中已经讨论过, 这里为了和沉积能量不为 0.0eV 的情况比较, 也把它显示在图中. 这里没有考虑沉积粒子的溅射作用, 实际上从我们所应用的能量(小于原子间的键能)可知, 溅射是不能发生的.

分析这些图中岛形貌的变化, 可以明显地看到, 尽管基底温度很低, 沉积粒子的能量对薄膜形貌仍有很大的影响. 比较这几个薄膜生长初期的形貌图, 可以得出以下结论: 低温条件下, 当沉积粒子能量比较低时(0.2eV), 薄膜仍然保持着分形分枝生长, 但岛尺寸已明显比没有能量时要大. 随沉积粒子所获得的能量增加(0.4eV), 在相同的基底温度下岛的

数量越来越少,其平均尺寸越来越大,而且岛的形状也发生了变化,开始向簇状生长发展(或者说岛形貌逐渐开始由分枝生长向紧密生长转变)。进一步增加沉积粒子能量(0.7eV),岛的形状又开始变得不规则。通过与相同条件下四方形结构的表面上的岛形貌(这里没有显示)比较,发现当沉积粒子的能量大于0.2eV时,岛的形貌与基底表面的结构有明显的关联,四方形结构的表面上的岛趋于四边形形貌,而六角形表面上的岛具有不规则的形貌。

我们知道薄膜的生长形貌与吸附粒子在表面上的扩散是密切相关的,以上所有的结论都可以通过分析吸附粒子的表面扩散加以解释。吸附粒子的扩散不仅与基底表面温度有关,而且也与其扩散势垒有关。就温度而言,低温下吸附粒子的扩散能力很差。要在低温下增强吸附粒子的扩散能力,就必须减少它的扩散势垒,但直接减少扩散势垒是很困难的,只有间接减少扩散势垒达到增加吸附粒子扩散能力的目的。离子照射使扩散吸附粒子获得一定的能量就是一种间接增加其扩散能力的方法,获得一定能量的吸附粒子可以以很大的概率越过原来无法越过的势垒,这一点可以从吸附粒子的跳跃速率(γ)看出,这也就是离子照射助等离子体沉积的原理。尽管这里我们所考虑粒子的能量比较低,但这一部分能量还是可以大大改善吸附粒子的表面扩散,由于吸附粒子的扩散能力增强,与没有能量时相比,吸附粒子可以在表面上扩散更远的距离,到达一个比较稳定的位置,这时候的岛不再是分形生长,而成为分枝生长,并随能量的增加,逐渐向紧密生长发展。由于吸附粒子扩散能力的增强致使相当一部分的岛发生迁移,因而岛之间的联合增加,岛的数量减少,岛的平均尺寸变大。

许多研究结果表明^[11-15] :在没有考虑沉积粒子能量的影响时,随着基底表面温度的升高,岛的生长从分形生长经分枝生长向紧密生长发展,岛的数量减少,而平均尺寸逐渐增大。我们的研究表明,当沉积粒子能量升高时岛的形貌变化也经历这几个过程。进一步分析可以发现,升高基底表面的温度与增加沉积粒子的能量对吸附粒子的表面扩散来讲作用是相同的,都可以增加吸附粒子的表面扩散能力,因此两种情况下获得相同的结果毫不奇怪。离子束助沉积实验^[4-7]也发现增加照射离子的能量与增加基底表面温度有同样的效果。

图3为不同基底表面温度和沉积粒子能量条件

下岛总数的变化,可以看出沉积粒子能量的影响很大。从总体上来看,随基底表面温度的升高,从 $T = 150$ 到 200K 岛的总数快速下降,温度大于 250K 后变化比较慢。这个快速下降的温度区间的存在说明了薄膜生长方式的转变,由这个温区 $[150, 200]$, $T < 150\text{K}$ 和 $T > 200\text{K}$ 所组成的三个区间分别代表着薄膜的分形、分枝和紧密生长。随着沉积粒子能量的升高,岛的总数下降更快,该结果正好说明沉积粒子能量对薄膜生长的影响。这一结果也说明岛的紧密生长在低温条件下也是可能的,只要增加沉积粒子所获得的能量,或用具有一定能量的粒子照射基底表面。更重要的是这一结果更进一步说明了升高沉积粒子的能量与升高基底表面温度具有同样的效果。

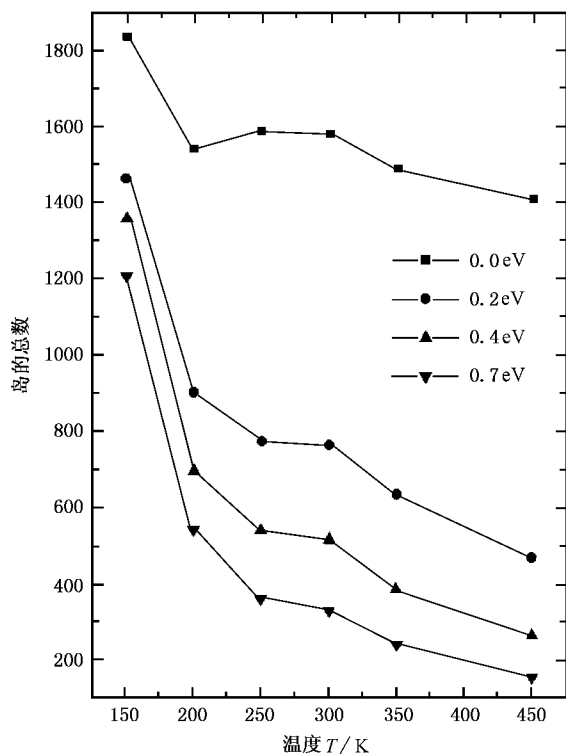


图3 不同基底表面温度与沉积粒子能量条件下岛总数的变化

图4为在六角形表面上温度为 250K 时,沉积粒子获得不同能量情况下的岛的尺寸分布,这里岛的尺寸定义为岛中相隔最远的两个吸附原子之间的距离(用格点数表示)。通过比较不同量时的分布,可以从另一个侧面了解岛生长的变化。通过对这三个图的比较,可以看出随着沉积粒子能量的升高,岛的分布越来越宽。当能量为0时,岛主要分布在大小为20个格点以内,随能量升高,相当一部分岛尺寸大于20个格点,能量越高这种扩展趋势越明显,当能

量大于 0.4eV 时, 岛的尺寸已经分布到大于 100 个格点的范围.

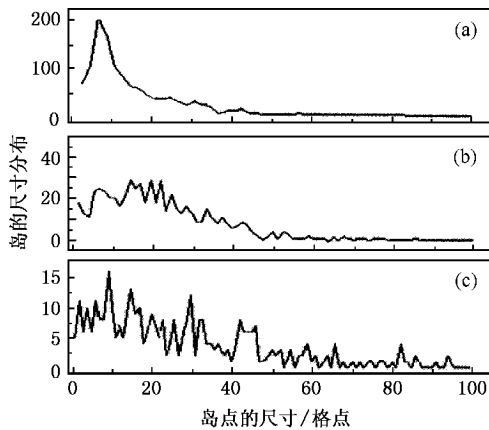


图 4 在六角形表面上温度为 250K 时, 沉积粒子获得不同能量情况下的岛的尺寸分布 (a) 为 0.0eV (b) 为 0.2eV (c) 为 0.4eV

通过对吸附粒子的表面扩散分析, 这些结果就不难理解, 沉积粒子所获得的能量有助于该粒子在表面上的扩散, 岛之间的联合增加. 当我们考虑沉积粒子的能量 E_d 时, 吸附粒子表面扩散系数可以表示为

$$D = D_0 \exp[-(E - E_d)/kT]. \quad (11)$$

由此不难理解上面的结果, 能量的增加, 吸附粒子的扩散能力加强, 岛之间的合并增加, 所以岛的尺寸随能量的增加而变大, 分布变宽. 这一点就像在离子束助薄膜沉积过程中增加能量和通量, 这与实验结果相符合^[4-7].

4 结 论

我们利用 Monte Carlo 模型研究了能量粒子对薄膜生长的初始阶段岛膜的形貌、岛的尺寸及岛的尺寸分布的影响. 研究的重点是沉积粒子携带比较低能量对薄膜生长过程及薄膜形貌的影响, 不考虑沉积粒子在与表面的作用过程中如何损失其获得的能量. 沉积粒子的能量范围为 0—0.7eV, 由于该能量比较低, 不足以产生溅射. 本模型中考虑了原子沉积、吸附原子扩散和蒸发等过程, 并详细考虑了临近和次临近原子的影响. 结果表明, 在我们所采用的参量范围内相同的基底温度情况下, 沉积粒子能量强烈地影响着薄膜的生长过程, 岛膜的形貌、数量和尺寸. 随能量粒子的增加, 岛膜的形貌、数量和尺寸有很大的变化. 分析表明, 这些变化都是由于能量粒子的介入使得表面吸附粒子的扩散能力增强所致.

- [1] T. Michely, M. Hohage, M. Bott, G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 3943.
- [2] H. Roder, E. Hahn, H. Brune, J. P. Bucher, K. Kern, *Nature*, **366**(1993), 141.
- [3] H. Brune, H. Roder, C. Boragno, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 1955.
- [4] K. F. Chiu, M. G. Blamire, Z. H. Barber, *J. Vac. Sci. Techn. a-Vac. Surf. Film.*, **17**(1999), 2891.
- [5] S. Wouters, S. Kadlec, C. Quaeqhaegens, L. M. Stals, *Surf. Coat. Techn.*, **92**(1997), 56.
- [6] S. Wouters, S. Kadlec, C. Quaeqhaegens, L. M. Stals, *Surf. Coat. Techn.*, **76**(1995), 135.
- [7] L. R. Shaginyan, A. A. Onoprienko, V. M. Vereschaka, *Surf Coat Techn.*, **113**(1999), 134.
- [8] S. Ravesi, A. Terrasi et al., *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, **B81/80**(1993), 1371.
- [9] J. A. Abraham, G. M. White, *J. Appl. Phys.*, **41**(1970), 184.
- [10] J. Salik, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 1824.
- [11] P. Bruschi, P. Cagnoni, A. Nannini, *Phys. Rev.*, **B55**(1997), 7955.
- [12] X. P. Wang, T. X. Zhao, F. M. Wu, Z. Q. Wu, *Acta Phys. Sin.*, **48**(1999), 1412 [in Chinese] [王晓平、赵特秀、吴峰民、吴自勤, *物理学报*, **48**(1999), 1412].
- [13] H. L. Wei, Z. L. Liu, K. L. Yao, *Vacuum*, **52**(1999), 435.
- [14] H. L. Wei, Z. L. Liu, K. L. Yao, *Acta Phys. Sin.*, **49**(2000), 79 [in Chinese], [魏合林、刘祖黎、姚凯伦, *物理学报*, **49**(2000), 79].
- [15] Z. L. Liu, H. L. Wei, H. W. Wang, J. Z. Wang, *Acta Phys. Sin.*, **48**(1999), 1302 [in Chinese] [刘祖黎、魏合林、王汉文、王均震, *物理学报*, **48**(1999), 1302].
- [16] N. Yang, G. H. Chen, Y. Zhang, W. B. Gong, H. S. Zhu, *Acta Phys. Sin.*, **49**(2000), 2225 [in Chinese] [杨宁、陈光华、张阳、公维宾、朱鹤孙, *物理学报*, **49**(2000), 2225].

EFFECT OF LOW-ENERGY DEPOSITION PARTICLES ON INITIAL STAGE OF THIN FILM^{*}

CHEN MIN^{1,2)} WEI HE-LIN¹⁾ LIU ZU-LI¹⁾ YAO KAI-LUN¹⁾

¹⁾*Department of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*

²⁾*Department of Physics, Yueyang Teachers College, Yueyang 414000, China*

(Received 14 April 2001 ; revised manuscript received 9 June 2001)

ABSTRACT

The effect of low-energy deposition particles on the initial stage of thin film growth is studied by Monte Carlo simulation in this paper. The energy range of deposition particles is from 0 to 0.7eV. Three processes are considered : atom deposition , adatom diffusion and re-evaporation. The effect of nearest adatoms and next near adatoms is also considered. The results show that the low-energy ion irradiation strongly affects the island film growth process at low temperature. Morphologies and size distributions of islands have significantly changed with the increase of incident ion energy.

Keywords : thin film growth , Monte Carlo method , diffusion

PACC : 6855 , 6870 , 0555

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19774023).