

扩散系数局域变化对 生长亚单层薄膜的影响*

汤晓明 魏赛珍 毛祖遂

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

陈晓峰 郑永铭

(中国工程物理研究院高温高密度等离子体物理实验室, 成都 610003)

(1998 年 7 月 13 日收到; 1998 年 10 月 15 日收到修改稿)

将 Au 沉积在 PVF 有机膜基底上生成亚单层薄膜, 发现了不同于金属/单晶组合的亚单层表面形貌, 即某些表面区域形成特别大的团簇, 而团簇周围有一近似圆形空带. 推测这是由于表面局部区域扩散系数发生变化引起的, 用改进后包括边缘扩散的 DDA 模型证明了这一推测, 模拟的结果还表明在 PVF 膜基底上, Au 团簇所包含的原子数 S 与团簇扩散系数 D_s 应呈指数关系.

PACC: 6820; 0260

1 引 言

通过原子沉积到基底来生长纳米结构和薄膜是制备材料的重要方法^[1]. 这一生长过程是一个非平衡的过程, 系统通过形成凝聚态来使自身恢复到平衡状态^[2]. 原子在表面上迁移, 相遇之后形成临界核, 新的原子继续附上去生长成团簇和岛. 亚单层薄膜, 即沉积的材料还未在基底上形成一个单层膜, 是薄膜生长的初始阶段. 研究这一阶段对理解这一非平衡过程有非常重要的作用, 这方面的研究已有不少报道^[3-5]. 这些研究大部分集中在金属/单晶基底的膜系上. 已经有几个模型使得生长过程的性质得到了合理的解释. 如用 DLA (Diffusion-Limited-Aggregation) 模型, CCA (Cluster-Cluster-Aggregation) 模型解释了随机分叉的分形结构、分枝状结构等. DDA (Deposition-Diffusion-Aggregation) 模型, 由于包含了沉积、扩散、凝聚这三个重要的因素而成为一个较为完整的模型^[6].

金属沉积在有机物分子基底上形成的薄膜在微电子技术领域有十分广阔的应用前景, 但目前研究得较少. 然而, 由于高分子有机物基底各向同性, 这类膜系对研究团簇扩散会更有利.

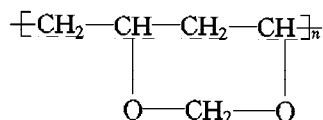
本文将 Au 蒸发沉积在聚乙烯醇缩甲醛 (PVF) 有机膜基底上, 发现了不同于金属/单晶组合的亚单层表面形貌, 即某些表面区域形成特别大的团簇, 而团簇周围有一近似圆形

* 高温高密度等离子体物理实验室基金(批准号: ZD96-1)资助的课题.

空带.我们将这特大团簇连同周围区域称为奇异区.我们推测这是表面局部区域扩散系数发生变化引起的.用改进后包括边缘扩散的 DDA 模型模拟了这种变化对表面形貌的影响,模拟生成的形貌与实验结果一致.证明了我们的推测是正确的.同时也探讨了局部区域扩散系数发生变化的原因.

2 实 验

PVF 膜是高分子聚合物,其结构为



PVF 膜用匀速提升法制成,厚度为 10—20 nm,用 ESCALAB MK II 进行 XPS 测试,C 与 O 原子密度的比值与理论值基本一致,表明 PVF 膜表面基本上未受污染.PVF 膜的电子衍射图呈弥散环状花样,表明它是非晶态.

在 1.4×10^{-3} Pa 的真空中,用蒸发沉积的方法将纯度为 99.999% 的 Au 沉积在 PVF 膜上.基底的温度通过控制液 N_2 流量保持为 -20°C ^[7],平均蒸发速率为 0.0054 nm/s,膜厚为 1.2 nm,其 TEM 形貌图如图 1 所示.由图 1 可看出在 PVF 膜上的局部区域形成了特别大的团簇,而这个团簇周围则存在一个没有 Au 团簇的空白带.这些奇异区出现的位置是随机分布的.在其他实验条件下,也观察到了类似的现象,我们推测这是由于团簇在无序的 PVF 膜扩散造成的.Brechignac 等人在无定形碳上也观察到了团簇在无序结构上的扩散现象^[8].

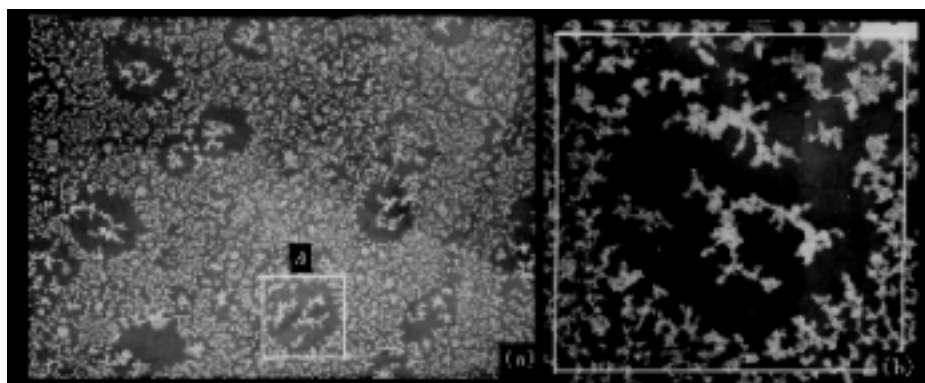


图 1 Au/PVF 膜的 TEM 形貌图((a)图放大 7200 倍,(b)图放大 29000 倍) (b)是(a)中 A 区域的放大

图 1 中,如将特大团簇和其周围空白带的区域(奇异区)A 一起计算,其覆盖率为 0.223,而其周围邻近没有特大团簇的区域覆盖率为 0.224.两者覆盖率基本一致表明特殊区域的现象是局部的,引起这一现象的因素只限制在这一局部范围内.我们认为这是由于局部区域内团簇扩散系数变大,从而使得这一区域的团簇容易扩散、凝聚形成特别大的团簇.采用改进的 DDA 模型,在计算机上模拟了这种情况,很好地验证了我们的设想.

3 计算机模拟

DDA 模型包含了亚单层生长中沉积、扩散、凝聚这三个重要因素,比 DLA, CCA 模型都更为全面,因此我们采用它作为基础进行模拟.这个模型定义如下:

沉积:被蒸发的原子随机地沉积在基底上,沉积速率可由归一化速率 ϕ 来调节.

$$\phi = F\tau, \quad (1)$$

其中 F 为实际蒸发速率, τ 是单体跳过一个晶格所需要的平均时间.

扩散:所有的团簇都以一定的速度在表面上扩散.团簇所包含的原子数 S 与团簇的扩散系数 D_S 的关系是

$$D_S = D_1 S^{-\gamma}, \quad (2)$$

其中 D_1 是单体扩散系数, $D_1 = 1/4\tau$, γ 为正实数.

凝聚:如果两个团簇占据相邻的位置,则它们合为一个新的团簇,再也不分开.新的团簇继续扩散.

由以上可以看出 DDA 模型需要满足以下几个条件:

- (1) 没有从基底上的再蒸发.
- (2) 当原子恰好沉积在基底已有原子的地方时,它对系统没有影响.
- (3) 团簇没有边缘扩散.
- (4) 扩散是随机的.

XPS 实验表明, Au 沉积在 PVF 有机膜上是一种化学吸附^[9],因此实验中应没有或只有少量的再蒸发.在实验和模拟中,薄膜的覆盖率都很小 (< 0.25),粒子沉积在已有团簇位置的相对概率也较小,第二个条件也基本能满足. PVF 膜基底呈无序性保证了扩散是随机的.

除非在极低温度,一般情况下亚单层薄膜生长中都存在着边缘扩散现象^[10,11],从图 1 也能明显看出.许多团簇呈紧密结构,而非随机分叉状,这说明了边缘扩散的明显存在.因此实验不能满足模型的第三个条件,基本的 DDA 模型必须改进.我们在原来的 DDA 模型的基础上加进了边缘扩散这一亚单层生长的要素.以团簇扩散概率乘以一个可调参数 α 来表示团簇进行边缘扩散的概率.即用 α 来调整边缘扩散的剧烈程度以适应不同的情况.

加进边缘扩散后,单位时间内粒子沉积的概率从原始的 DDA 模型中的 $P_{\text{drop}} = \phi L^2 / (\phi L^2 + N_{\text{cl}})$ 变为 $P_{\text{drop}} = \phi L^2 / (\phi L^2 + N_{\text{cl}} + \alpha N_{\text{cl}})$,其中 L 是模拟系统基底的长度, N_{cl} 是基底上现有团簇的总数.团簇表面扩散概率 $P_S = N_{\text{cl}} / (\phi L^2 + N_{\text{cl}} + \alpha N_{\text{cl}})$,而团簇边缘扩散的概率 $P_e = \alpha N_{\text{cl}} / (\phi L^2 + N_{\text{cl}} + \alpha N_{\text{cl}})$,相应模拟的单位时间也变为 $\tau / (\phi L^2 + N_{\text{cl}} + \alpha N_{\text{cl}})$.加进边缘扩散的效果如图 2 所示.可以看到有边缘扩散的图 2(b) 不再是图 2(a) 中的随机分叉状而是呈较紧密岛状.

团簇扩散系数 D_S 和团簇所含原子数之间的关系直接影响表面的形貌,对亚单层生长有非常重要的意义.在分子束外延生长中, S 大于 1 的团簇被认为是不扩散的^[6].在其

他沉积生长中,情况则远未清楚.有部分理论和实验支持(2)式的形式^[12,13].但有些情况下,发现 D_S 和 S 之间并非只有单调递减关系^[14].有些理论则预言会有魔数存在^[15].也有

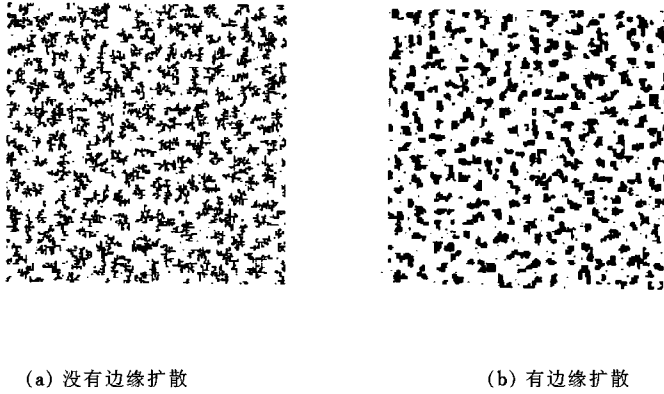


图2 边缘扩散对表面形貌的影响($\phi=1 \times 10^{-5}$, $D_S = D_1 \exp(-(S-1)/\beta)$, 覆盖率为 0.22)

人提出 D_S 和 S 之间成指数递减关系^[16],

$$D_S = D_1 \exp(-(S-1)/\beta), \quad (3)$$

其中 β 为可调的正实数.

在模拟中分别用(2)式,(3)式关系式模拟.(2)式中取 γ 值分别为 $\gamma=1$ 和 $\gamma=40$ (对应于同质外延生长中只有单体能扩散的情况),(3)式中 $1.0 < \beta < 10.0$. 这三种情况实际上分别代表了 D_S 随 S 递减的三种快慢程度.

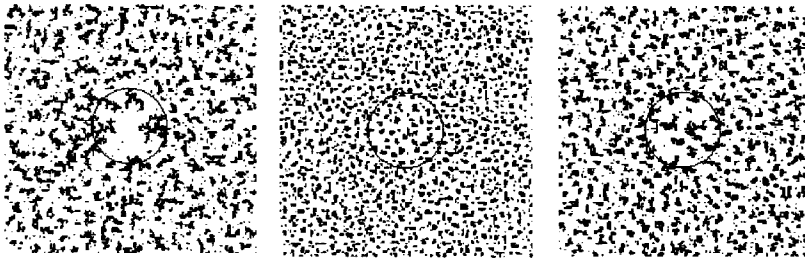
在基底上划分一个圆形区域作为扩散系数异常区域.扩散系数在圆形中心最大,并线性递减至边界与圆形外面有相同的扩散系数.圆形外团簇的扩散系数是处处相等的(对同一团簇).如果团簇有部分或全部位于圆内,整个团簇的扩散系数则按其所在位置计算其平均值.

4 模拟结果及讨论

令圆形中心的扩散系数是圆形区域外的 1000 倍,模拟的 200×200 点的系统表面形貌如图 3 所示.由图 3 可看出在扩散系数大的区域内,团簇的确比周围区域的团簇大.图 3(a),(b)采用(2)式,其中图 3(a)中 $\gamma=1$,图 3(b)中 $\gamma=40$,图 3(c)采用(3)式, $\beta=2.8$.圆形特殊区域用虚线画出,直径为 60.由图看出图 3(c)与实验结果最相似:特殊区域形成特别大的团簇,且这个团簇基本处于圆形的中心.图 3(a)中由于 $\gamma=1$,大的团簇也能够较快地扩散,因而团簇扩散到边界,中心有部分空白.图 3(b)中由于 $\gamma=40$,只有单体能扩散,其余团簇基本上不能扩散,使得中间不能形成特别大的团簇,而只形成了比周围稍微大的团簇.我们认为以上是两种机制竞争的结果:扩散系数大使得团簇容易扩散到圆形的边界,同时大的扩散系数使大的团簇容易形成使团簇的迁移变慢.而图 3(c)则是两种机制协调的结果.

局部扩散系数增大的原因有可能是基底结构局部异常或温度局部异常.温度异常的

原因有可能是团簇边缘扩散或团簇合并所减少的表面能. 文献[8]中提到 Sb 团簇在表面扩散, 当两个由 350 个 Sb 原子组成的团簇合并时, 会使团簇本身温度提高 80 K. 假设单体的表面扩散势垒 E_S 为 1.0 eV, 其值大致介于 Cu 单体在 Cu(100) 表面扩散势垒 E_S (约为 0.5 eV)^[17] 和外延生长中 E_S (约为 1.3 eV)^[18] 之间. 根据 $D = D_0 \exp(-E_S/kT)$ 可算得中心温度约为 303 K, 比周围 253 K 高 50 K, 因此温度异常是完全有可能的. 同时注意到在金属/单晶情况下并没有这种现象, 我们认为这有可能是 PVF 基底比单晶具有较低的导热率造成的. 相关的工作正在进行之中.



(a) $D_S = D_1 S^{-\gamma}$, $\gamma = 1.0$ (b) $D_S = D_1 S^{-\gamma}$, $\gamma = 40.0$ (c) $D_S = D_1 \exp(-(S-1)/\beta)$, $\beta = 2.8$

图 3 团簇扩散系数与团簇所含原子数的不同关系对表面形貌的影响

5 结 论

将 Au 沉积在 253 K 的 PVF 膜基底生成亚单层薄膜, 我们发现在薄膜的局部区域出现了异常情况: 在这个区域形成了特别大的团簇, 而在这个团簇周围则存在一个没有 Au 团簇的空白带. 在 DDA 模型的基础上加进边缘扩散这一重要因素, 模拟了这一现象, 证明这是由于局部扩散系数增大引起的. 模拟的结果还表明在 PVF 膜基底上, Au 团簇所包含的原子数 S 与团簇扩散系数 D_S 的关系是(3)式.

- [1] F. Capasso, In *Physics of Quantum Electronic Devices* (ed F. Capasso) (Spring-Verlag, Berlin, 1990), p. 23.
- [2] R. Ketn, In *Inetrface Aspects of Phase Transitions* (ed. B. Mutafschiev) (Reidel, Dordrecht, 1982) p. 287—312.
- [3] R. Q. Hwang, Schroder, J. C. Gunther *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 3279.
- [4] Holger Röder, Elmar Hahn, Harald Brune *et al.*, *Nature*, **366**(1993), 141.
- [5] Pui-Man Lam, Rahnan Tashakkori, Ke Yu, *Phys. Rev.*, **B56**(1997), 4893.
- [6] Pablo Jensen, Albert-Laszlo Barabasi, Hernan Larralde *et al.*, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 15316.
- [7] 毛祖遂, 魏赛珍, 徐和平等, *化学物理学报*, **12**(1999), 39 [Mao Zusui, Wei Saizhen, Xu Heping *et al.*, *Chinese Journal of Chemical Physics*, **12**(1999), 39(in Chinese)].
- [8] C. Brechignac, Ph. Cahuzac *et al.*, *Phys. Rev.*, **B57**(1998), R2048.
- [9] 魏赛珍, 毛祖遂, 张建华等, *真空科学与技术*, **16**(1996), 213 [Wei Saizhen, Mao Zusui, Zhang Jianhua *et al.*, *Vac. Sci. and Technol.*, **16**(1996), 213(in Chinese)].
- [10] Harald Brune, Christoph Romalnczyk, Holger Röder *et al.*, *Nature*, **369**(1994), 469.
- [11] Holger Röder, Karsten Bromann, Harald Brune *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 3217.

- [12] J. M. Wen, S. L. Chang, J. W. Burnett *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 2591.
- [13] J. M. Soler, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 5578.
- [14] G. L. Kellog, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 1833.
- [15] J. C. Hamilton, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1996), 885.
- [16] Larrens Kuipers, E. P. Richard, *Phys. Rev.*, **B53**(1996), R7646.
- [17] Ghyslain Boisvert, L. J. Laurent, *Phys. Rev.*, **B56**(1997), 7643.
- [18] C. Ratsch, A. Zangwill, P. Smilauer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 3194.

EFFECT OF LOCAL DIFFUSION COEFFICIENT VARIATION ON SUBMONOLAYER GROWTH

TANG XIAO-MING WEI SAI-ZHEN MAO ZU-SUI

(*Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

CHEN XIAO-FENG ZHENG YONG-MING

(*Plasma Physics Laboratory of High Temperature and High Density, Chengdu 610003*)

(Received 3 July 1998; revised manuscript received 15 October 1998)

ABSTRACT

In this article Au was deposited on PVF (Polyvinyl formal) film which was kept at 253 K to grow Au submonolayer film. It is found that there are special areas whose morphology differs from other's experiment in which metal was deposited on single crystal. In these areas especially big clusters were found and they were surrounded by empty bands. Our deduction that this is caused by variation of local coefficient is proved by a modified DDA (Deposition-Diffusion-Aggregation) model which includes edge diffusion. We also argue that the relationship between cluster diffusion coefficient D_s , and particles numbers S which the cluster contains should be exponential for Au cluster on PVF film instead of power-dependent in original DDA model.

PACC: 6820; 0260

* Project supported by Plasma Physics Laboratory of High Temperature and High Density, ZD96-1.