

衬底表面覆盖对薄膜成核和生长的影响^{*}

邵庆益 方容川 廖 源 韩祀瑾

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(1998 年 9 月 16 日收到; 1998 年 11 月 16 日收到修改稿)

在薄膜生长的成核阶段, 稳定聚集体将逐渐覆盖衬底表面. 同时, 薄膜的生长将发生在被覆盖的衬底部分, 而成核则发生在未被覆盖的部分. 本文研究了衬底表面被覆盖的程度对薄膜成核和生长的影响, 对广泛应用的薄膜理论, 给出一些修正公式. 结果表明, 成核速率正比于衬底表面未被覆盖面积的平方. 而薄膜理论认为成核速率是时间常量, 似显得粗糙.

PACC: 6855

1 引 言

薄膜生长是科学技术研究中的一个重要方面. 薄膜应用在许多领域迅速增加, 如微电子领域的集成电路, 机械和工具制造领域的耐磨、防腐以及作光学窗口的涂层. 在物理科学自身探索物质三维与(准)二维态之间的差异时, 薄膜也起着重要的作用.

著名的薄膜理论大约建立于三十年前^[1, 2]. 起初, 发展了原子成核理论^[3, 4]. 动力学速率方程是 Zinsmeister^[5]首次提出的, 它被广泛用来描述成核和生长的行为, 并解释实验. 临界和稳定聚集体的捕获数也在文献[6, 7]中详细讨论过. 对小临界聚集体, Walton^[8]给出了成核速率的表达式. 从薄膜理论建立以来, 对衬底表面覆盖程度对薄膜成核和生长的影响进行了研究. 一方面, 曾假设覆盖对成核速率的修正因子是 $(1-Z)^{[9]}$, Z 代表衬底被覆盖部分的面积与衬底面积之比, 但覆盖对亚稳定聚集体密度表达的影响没有考虑到. 另一方面, 覆盖对单原子密度及成核速率的修正也曾经探讨过, 可是由于没有考虑到覆盖对衬底表面可能成核的空格点密度 N_0 的影响, 导致成核速率的修正因子不确定^[6]. 覆盖对捕获率和速率方程的影响也没有涉及. 本文仔细地探讨了覆盖对成核和生长的影响, 并给出一系列新的修正公式.

2 理论背景

功能薄膜可用蒸发、溅射、等离子沉积等多种方法制备, 本文主要涉及气相法生长薄膜过程的研究.

一般而言, 薄膜生长初始阶段的成核过程与衬底表面吸附、退吸和原子的扩散有关.

^{*} 国家高技术研究发展计划(批准号: 863-715-002-003)资助的课题.

起初,从气源来的单原子以速率 R_1 (每秒单位面积单原子数) 入射到衬底表面,在单位面积含有相同吸附能 E_a 的 N_0 个格点的衬底上吸附,经过平均逗留时间 τ_a 后退吸,在衬底表面形成密度 $n_1(t)$ 的吸附原子,这些原子在衬底表面扩散,具有扩散率 D 和扩散激活能 E_d . 表面扩散可能导致三维和二维聚集体的形成. 含有 j 个原子的聚集体具有密度 $n_j(t)$, 可能生长和衰竭. 当聚集体尺寸超过一定的临界尺寸 i 时,被认为是稳定的,于是形成了核. 因此,成核速率就是临界聚集体的生长速率. 在相关的薄膜理论中^[2, 6, 8], 亚稳定聚集体密度 $n_j (j \leq i)$ 定义为衬底上单位面积的亚稳定聚集体数. 可是,当稳定聚集体出现时,将会捕获亚稳定聚集体,结果表现为稳定聚集体的生长. 因此,在稳定聚集体覆盖的衬底表面,亚稳定聚集体密度为零. 可见,在已经发展的薄膜理论中所谓的亚稳定聚集体密度 n_j , 其实是亚稳定聚集体在衬底上的覆盖与未覆盖区域的平均密度. 实际上,在稳定聚集体未覆盖的衬底表面,亚稳定聚集体密度 m_j 应该是不同于 n_j . 假定 Z 表示衬底被覆盖部分的面积与衬底面积之比,那么 m_j 可表示为 $n_j/(1-Z)$. 因此,应该讨论未被覆盖的衬底部分. 涉及的亚稳定聚集体密度应为 m_j , 而稳定聚集体的密度仍然用 $n_j (j > i)$ 表示. 本文提出一些修正公式来说明衬底表面覆盖对薄膜成核和生长的影响.

3 单原子密度

根据薄膜理论^[2, 6], 单原子的密度 $n_1(\mathbf{r}, t)$ 由下列速率方程给出:

$$\frac{\partial n_1(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \Delta^2 n_1(\mathbf{r}, t) + R_1(1-Z) - n_1(\mathbf{r}, t)(\tau_a^{-1} + \alpha_x D n_x). \quad (1)$$

它描述了单原子密度的变化速率. (1) 式等号右端第一项表示扩散的贡献; 第二项表示气相来的单原子入射到未覆盖衬底的速率; 第三项分别表示单原子的退吸速率和稳定聚集体对单原子的捕获速率. Z 是稳定聚集体的表面覆盖分数, 捕获数 α_x 表示到达临界或稳定聚集体的单原子扩散流^[6, 7], n_x 是稳定聚集体的密度, $\mathbf{r}$ 表示衬底上任意一点的二维坐标. 边界条件为

$$n_1(\mathbf{r}, t) = 0 \quad |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{0k}| \leq r_k, \quad (2)$$

$$\Delta^2 n_1(\mathbf{r}, t) = 0 \quad |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{0k}| \gg r_k. \quad (3)$$

其中 $\mathbf{r}_{0k}$, r_k 分别是第 k 个稳定聚集体中心的二维坐标和其在衬底表面的半径.

在稳定聚集体覆盖的衬底部分, 单原子密度为零. 在未覆盖的衬底部分, 单原子密度 m_1 表示为 $n_1/(1-Z)$, 正是方程(1)除以 $(1-Z)$ 的解. 因此, 表达式(1) — (3) 可以修正为

$$\frac{\partial m_1(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \Delta^2 m_1(\mathbf{r}, t) + R_1 - m_1(\mathbf{r}, t)(\tau_a^{-1} + \alpha_x D n_x), \quad (4)$$

$$m_1(\mathbf{r}, t) = 0 \quad |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{0k}| \leq r_k, \quad (5)$$

$$\Delta^2 m_1(\mathbf{r}, t) = 0 \quad |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{0k}| \gg r_k. \quad (6)$$

如果 Z 不是一个空间函数, 方程(1) — (3) 将等价于表达式(4) — (6).

4 单个核的捕获率

捕获率 ω_k 是衬底上含有 k 个原子的核每秒捕获的原子数, 对中心在坐标原点的核

$$(r_{0k}=0), \text{由文献[2]给出} \quad \omega_k = 2\pi r_k D \left[\frac{\partial n_1(r, t)}{\partial r} \right]_{r_k} = \sigma_k D n_1, \quad (7)$$

$$\sigma_k = \frac{2\pi r_k}{n_1} \left[\frac{\partial n_1}{\partial r} \right]_{r_k}. \quad (8)$$

类似上节考虑单原子密度 m_1 , 表达式(7)和(8)可以修正为

$$\omega_k = 2\pi r_k D \left[\frac{\partial m_1(r, t)}{\partial r} \right]_{r_k} = \sigma_k D m_1, \quad (9)$$

$$\sigma_k = \frac{2\pi r_k}{m_1} \left[\frac{\partial m_1}{\partial r} \right]_{r_k}. \quad (10)$$

如果 Z 不是一个空间函数, 方程(7), (8)将等价于表达式(9), (10).

5 成核速率

5.1 液滴模型

在薄膜理论中^[10], 成核速率 J 是衬底任意部分每秒单位面积的成核数. 事实上, 在稳定聚集体(核)覆盖的部分仅仅是核的生长, 而成核则发生在未覆盖部分. 这里我们定义成核密度速率为未覆盖部分单位面积每秒的成核数. 成核密度速率 V_u 是未覆盖部分临界聚集体的生长速率. 类似于成核速率 J 的处理^[2], 我们有

$$V_u = Z^* \omega_i m_i. \quad (11)$$

这里 Z^* 是 Zeldowich 常量. ω_i 是每秒跳到临界聚集体的原子数. 类似于 m_1 的考虑, 取 m_i 为未覆盖部分临界聚集体的平衡密度.

$$\text{在平衡时, 下列关系有效:} \quad m_j = m_1 \exp \left[- \frac{\Delta G_K(j)}{k_B T_s} \right] \quad (j \leq i), \quad (12)$$

其中 m_j 是未覆盖部分尺寸为 j 的聚集体密度, k_B 是玻耳兹曼常量, T_s 是衬底温度, $\Delta G_K(j)$ 是聚集体 j 的吉布斯自由能. 成核密度速率 V_u 为

$$V_u = Z^* \sigma_i D m_1^2 \exp \left[- \frac{\Delta G_K(i)}{k_B T_s} \right]. \quad (13)$$

在成核速率 J 的理论计算中, 衬底的覆盖常被忽略. 在这种情况下 ($Z=0$), 成核速率 J 就等于成核密度速率 V_u . 在一般情况下, 根据薄膜理论^[2], 有

$$J = Z^* \sigma_i D n_1^2 \exp \left[- \frac{\Delta G_K(i)}{k_B T_s} \right]. \quad (14)$$

因此, 得到

$$J = (1 - Z)^2 V_u. \quad (15)$$

根据方程(13)–(15), 因为 V_u 是一个时间常量, J 是一个生长的时间函数, 在薄膜生长过程中随覆盖 Z 增加到 1 而 J 迅速减少到 0. 可以看到, 作为薄膜理论的结果, J 是一个时间常量的结论似显得粗糙.

5.2 Walton 的表达式

对小聚集体(几个原子), 不仅宏观表面能用来计算形成自由能似欠妥, 且表面能的概

念也待商榷^[11]. Walton 给出较液滴模型更适宜的表达式, 即在无稳定核的衬底上, 聚集体的密度 n_j 可由平衡关系计算^[8],
$$\left[\frac{n_j}{N_0} \right] = C_j \left[\frac{n_1}{N_0} \right]^j \exp \left[\frac{E_j}{k_B T_s} \right], \quad (16)$$
 C_j 是一个统计权重因子. Frankl 和 Venables^[12] 估计过 C_j 的值. 考虑到实际薄膜成核对平衡的偏离, Zeldowich 因子应加入到成核速率中.

$$J = \alpha_i C_i N_0^{(1-i)} D n_1^{i+1} \exp \left[\frac{E_i}{k_B T_s} \right]. \quad (17)$$

在实际过程中, 稳定聚集体总是会出现. 使用 (17) 式就等同于假设衬底被覆盖的分数很小, 几乎无稳定核, 近似满足 Walton 理论的条件, 可以用 Walton 的表达式. (17) 式中密度 n_1 是衬底上的单位面积原子数, 包括覆盖的与未覆盖的衬底部分. 类似于上节, 我们在描述中采用未覆盖区域密度 $m_j = n_j / (1 - Z)$ 以及未覆盖区域的空格点密度 $M_0 = N_0 / (1 - Z)$ 代替 n_j 和 N_0 , 将更符合 Walton 理论对无稳定聚集体出现的要求. 在未覆盖衬底部分, 我们有成核密度速率,
$$V_u = \alpha_i C_i M_0^{(1-i)} D m_1^{i+1} \exp \left[\frac{E_i}{k_B T_s} \right] \quad (18)$$

$$= \frac{1}{(1 - Z)^2} J, \quad (19)$$

$$\text{即} \quad J = (1 - Z)^2 V_u. \quad (20)$$

这方程与表达式 (15) 相同.

6 动力学生长理论

$$\text{速率方程可写为}^{[1,2]} \quad \frac{dn_1}{dt} = R - \frac{n_1}{\tau_a} - \frac{d(n_x W_x)}{dt}, \quad (21)$$

$$\frac{dn_j}{dt} = 0 \quad (2 \leq j < i), \quad (22)$$

$$\frac{dn_x}{dt} = U_i - U_c - U_m, \quad (23)$$

$$\frac{d(n_x W_x)}{dt} = (i + 1) U_i + n_x \alpha_x D n_1 + RZ, \quad (24)$$

其中 W_x 是每个稳定聚集体的平均原子数, n_x 是稳定聚集体的密度, $n_x W_x$ 是稳定聚集体的原子数. 方程 (23) 中的 U_i 与 J 一样都表示成核速率. $U_c = 2n_x (dZ/dt)$ 是由于稳定聚集体相互生长到一起而引起的密度损失率, RZ 是气相原子到稳定聚集体的直接入射率, U_m 是稳定聚集体相互迁移到一起而引起的密度损失率. 我们考虑覆盖 Z 和衬底未覆盖部分尺寸为 j 的聚集体的密度 $m_j (j < i)$. 取 $m_j = n_j / (1 - Z)$ 代替 $n_j (j < i)$, 方程 (21) -

$$(24) \text{ 修正为} \quad \frac{dm_1}{dt} = R - \frac{m_1}{\tau_a} - \frac{d(n_x W_x)}{dt} \frac{1}{1 - Z}, \quad (25)$$

$$\frac{dm_j}{dt} = 0 \quad (2 \leq j < i), \quad (26)$$

$$\frac{dn_x}{dt} = (1 - Z) V_u - U_c - U_m = \frac{U_i}{(1 - Z)} - U_c - U_m, \quad (27)$$

$$\frac{d(n_x W_x)}{dt} = \frac{(i+1) U_i}{(1-Z)} + n_x \sigma_x D m_1 + RZ. \quad (28)$$

7 结 论

基于详细的考虑和计算, 得到了薄膜理论中一些修正的方程. 说明了衬底表面覆盖的作用, 并得到成核速率等于未覆盖面积的平方与成核密度速率之乘积的结论.

- [1] J. A. Venables, G. D. T. Spiller and M. Hanbucken, *Rep. Prog. Phys.*, **47**(1984), 399.
- [2] K. Reichelt; *Vacuum*, **38**(1988), 1083.
- [3] J. A. Venables and G. L. Price, *Epitaxial Growth* (Academic, New York, 1975), Part B, chap 4.
- [4] B. Lewis and J. C. Anderson, *Nucleation and Growth of Thin Films* (Academic, New York, 1978).
- [5] G. Zinsmeister, *Vacuum*, **16**(1966), 529; *Thin Solid Films*, **2**(1968), 497; *ibid.*, **4**(1969), 363; *Kristall. Tech.*, **5**(1970), 207; *Thin Solid Films*, **7**(1971), 51.
- [6] J. A. Venables, *Phil. Mag.*, **27**(1973), 697.
- [7] B. Lewis and G. J. Ree, *Phil. Mag.*, **29**(1974), 1253.
- [8] D. Walton, *J. Chem. Phys.*, **37**(1962), 2182.
- [9] M. J. Stowell, *Phil. Mag.*, **26**(1972), 361.
- [10] G. M. Pound and H. Karge, *Basic Problems in Thin Films Physics* (Vandenhoeck and Ruprecht, Gottingen, 1966), p. 19.
- [11] H. Reiss, *J. Chem. Phys.*, **20**(1952), 1216.
- [12] D. R. Frankl and J. A. Venables, *Adv. Phys.*, **19**(1970), 409.

INFLUENCE OF COVERAGE ON NUCLEATION AND GROWTH OF THIN FILMS*

SHAO QING-YI FANG RONG-CHUAN LIAO YUAN HAN SE-JIN

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 16 September 1998; revised manuscript received 16 November 1998)

ABSTRACT

In nucleation process of thin film growth, stable clusters will gradually cover substrate surface. The growth will occur in the covered parts of substrate, and the nucleation will proceed in the uncovered parts. In this paper, we investigate the influence of coverage on nucleation and growth of thin films and give a series of revised formulae for the widely used theory of thin film growth. We get that the nucleation rate is proportional to the square of uncovered area. It looks rough that the nucleation rate is considered to be a constant in thin film theories.

PACC: 6855

* Project supported by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 863-715-002-003).