

生长于微结构内点状结构的成核热力学

杨国伟¹⁾ 祝精美²⁾

¹⁾ (湘潭大学物理系, 湘潭 411105;

清华大学材料科学技术系, 北京 100084)

²⁾ (山东工业大学数理系, 济南 250061)

(1998 年 10 月 21 日收到; 1998 年 11 月 27 日收到修改稿)

研究了汽相沉积过程中的衬底表面凹结构的成核热力学, 指出可以通过衬底表面微结构设计来控制成核过程以实现点状结构的生长. 计算了凹结构内的临界核形成能, 表明与平面相比成核优先在凹结构发生. 考虑凹结构的“等效势阱”效应, 发现凹结构内稳定原子团的生长速率远远大于平面处稳定原子团的生长速率.

PACC: 6865; 6116

1 引 言

低维材料的生长近年来已倍受人们的关注, 尤其是量子点的生长, 因为这些研究是未来纳米科学诸如纳米微电子学、纳米光电子学等的发展基础. 实际上, 量子点等点状结构就是汽相沉积薄膜早期的“岛状结构”. 因此, 为了在实验上控制“岛状结构”的生长, 从理论上研究其成核与生长热力学以便为实验提供有价值的预言就显得十分必要^[1, 2]. 汽相沉积方法如分子束外延(MBE)、金属有机物化学汽相沉积(MOCVD)等是目前生长量子点的主要手段. 近来, 非平面外延生长被用来制备低维材料, 即通过在衬底平面进行人工微结构设计来实现低维结构如点状结构的生长^[3-5]. 然而, 目前尚未看到有关从成核热力学和生长动力学两方面来讨论此类点状结构的生长问题的报道. 因此, 我们在这里研究生长于平面衬底上凹形结构内的点状结构成核热力学和生长动力学.

2 点状结构生长模式及成核热力学

2.1 生长模式

这里讨论汽相沉积薄膜过程中, 在进行了人工微结构设计非平面上点状结构的生长模式. 此点状结构的生长模式是基于所谓的“凹角成核机制”^[6]. 设衬底平面上刻蚀出规则排列的圆锥状凹结构阵列, 其凹结构如图 1 所示. 由于衬底平面上凹结构的存在, 在汽相沉积初期凹结构内将优先

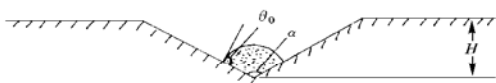


图 1 凹结构示意图 θ_0 为接触角; a 为锥角

生长. 此点状结构的生长模式是基于所谓的“凹角成核机制”^[6]. 设衬底平面上刻蚀出规则排列的圆锥状凹结构阵列, 其凹结构如图 1 所示. 由于衬底平面上凹结构的存在, 在汽相沉积初期凹结构内将优先

于衬底平面处成核, 这样通过控制生长时间, 实现在凹结构内生长出点状结构即在非平面上生长出点状结构阵列.

2.2 成核热力学

成核势垒计算. 汽相沉积过程中, 沉积原子在衬底表面吸附、扩散、碰撞、聚集, 进而生成稳定原子团, 最后发生成核及晶核生长. 成核势垒即临界核生成的 Gibbs 自由能表示为

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3, \quad (1)$$

式中 ΔG_1 是表面能, ΔG_2 是体积能, ΔG_3 是分布能即衬底表面上 n_0 个可能吸附点位置之间分布的自由能. 对于图 1 所示凹结构的原子团, 可以得到

$$G_1 = 2\pi r^2(\sigma_{sc} - \sigma_{sv}) \frac{\sin^2 \theta}{\sin \alpha} + 2\pi r^2 \sigma_{cv}(1 - \cos \theta), \quad (2)$$

式中 r 是原子团半径; σ_{sc} , σ_{sv} , σ_{cv} 分别表示衬-核、衬-汽、核-汽的界面能, $\theta = \theta_0 + \alpha - 90^\circ$. 由平衡关系

$$-\sigma_{cv} \cos \theta_0 = \sigma_{sv} - \sigma_{sc}, \quad (3)$$

得到

$$\Delta G_1 = 2\pi r^2 \sigma_{cv} f_1(\theta, \alpha), \quad (4)$$

式中 $f_1(\theta, \alpha)$ 为几何形状因子,

$$f_1(\theta, \alpha) = -\frac{\cos \theta_0 \sin^2 \theta}{\sin \alpha} + (1 - \cos \theta). \quad (5)$$

体积能 ΔG_2 为

$$\Delta G_2 = \pi r^3 g_v f_2(\theta, \alpha), \quad (6)$$

式中 g_v 是单位体积的 Gibbs 自由能, $f_2(\theta, \alpha)$ 也是几何形状因子,

$$f_2(\theta, \alpha) = (1 - \cos \theta)^2 (2 - \cos \theta) / 3 + \sin^2 \theta (1 - \cos \theta) / \tan \alpha, \quad (7)$$

$$g_v = (k_B T / V) \ln(p / p_e), \quad (8)$$

式中 p , T 分别是沉积压强和温度, V 是原子团体积, k_B 是 Boltzmann 常量, p_e 是衬底表面的平衡蒸汽压. 分布能

$$\Delta G_3 = -k_B T \ln(n_0 / n), \quad (9)$$

式中 n 是衬底表面沉积原子密度.

由临界核生成条件

$$\partial \Delta G / \partial r = 0, \quad (10)$$

可以得到临界核半径

$$r^* = - (4f_1(\theta, \alpha) \sigma_{cv}) / (3f_2(\theta, \alpha) g_v)^{-1}, \quad (11)$$

则临界核体积 $V(r^*)$ 可得到

$$V(r^*) = \pi r^{*3} f_2(\theta, \alpha). \quad (12)$$

如果单个沉积原子的体积为 V_0 , 则临界核所含原子数目 N^* 为

$$N^* = (4^3 \pi^3 f_1^3(\theta, \alpha) \sigma_{cv}^3) / (3^3 V f_2^2(\theta, \alpha) g_v^3)^{-1}. \quad (13)$$

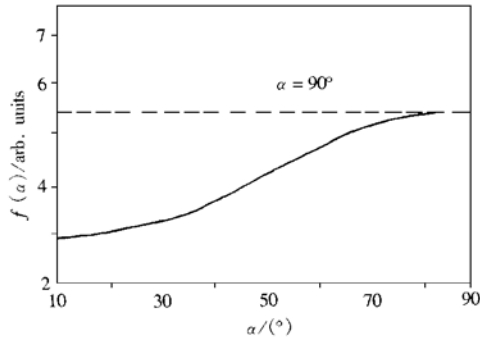
那么, 临界核生成能

$$\Delta G(r^*) = (8\pi f_1^3(\theta, \alpha) \sigma_{cv}^3) / (27f_2^2(\theta, \alpha) g_v^2)^{-1} - k_B T \ln(n_0 / n). \quad (14)$$

图 2 是 $\theta_0 = 90^\circ$ 时, $f(\alpha) = f_1^3(\theta, \alpha) / f_2^2(\theta, \alpha)$ 随 α 的变化. 很明显, $f(\alpha)$ 随锥角 α 的增大而增大, 当 $\alpha \rightarrow 90^\circ$ (平面) 时, $f(\alpha)$ 达到最大值即饱和值. 这意味着在 $\alpha < 90^\circ$ 条件下, 凹结构内的成核势垒总是小于平面处的成核势垒, 同时, 临界核的尺寸和所包含的原子个数也小于平面处的临界核相应参量. 因此, 在相同沉积条件下, 凹结构内将优先发生成核.

2.3 稳定原子团生长动力学

凹结构的动力学作用. 凹结构内临界核的生成以及晶核的长大, 依赖于凹结构内凝聚

图2 $f(\alpha)$ 随锥角 α 的变化

成的具有固定结构的稳定原子团对周围扩散原子的俘获. 衬底平面上的凹结构不仅可以降低成核势垒, 而且可以加速稳定原子团对邻区扩散原子的俘获, 也就是说凹结构内的稳定原子团与平面处相比, 其原子数目的增长要快一些. 现在我们来讨论凹结构内稳定原子团中原子数目的增长, 即稳定原子团的生长动力学. 在气相沉积中, 稳定原子团的长大主要依赖于对原子团附近做热扩散运动的沉积原子的俘获. 沉积原子的扩散步长

$$\bar{x} = \sqrt{2}a \exp((E_a - E_d)/2k_B T), \quad (15)$$

式中 a 为吸附点间的距离, E_a 是吸附能, E_d 是扩散激活能. 沉积原子由浓积点向邻位吸附点的扩散概率

$$\rho = \nu \exp(-E_d/k_B T), \quad (16)$$

式中 ν 是原子在衬底表面吸附点的振动频率. 需要注意的是凹结构的存在将会对沉积在或扩散进结构内的沉积原子的扩散运动产生一个有束缚作用的“等效势阱”^[7], 使得它们向微结构内的扩散势垒低于向结构外的扩散势垒即 $E_{d\uparrow} < E_{d\downarrow}$, 这样, 根据(15), (16)式, 就有 $\bar{x}_{\uparrow} > \bar{x}_{\downarrow}$, $\rho_{\uparrow} < \rho_{\downarrow}$, 也就是凹结构对沉积原子有加速聚集的作用, 结构内的稳定原子团将获得加速生长. “等效势阱”深度 E_H ^[7] 为

$$E_H = E_d[\sin \alpha + H(2 - \sin 2\alpha)(2a \cos^2 \alpha)^{-1}]. \quad (17)$$

在 $E_H \approx E_a$ 条件下, 计算表明, “等效势阱”的作用相当于进入 $H/2$ 锥面以内的沉积原子均对稳定原子团的生长有贡献.

稳定原子团的生长. 由上所知, 凹结构内的稳定原子团与平面处相比其生长速率显然要快一些. 平面处稳定原子团(球冠型)单位时间内俘获沉积原子数 N 可以表示为

$$N = ap(2\pi r \sin \theta)(2\pi m k_B T)^{-1/2} \exp((E_a - E_d)/k_B T), \quad (18)$$

式中 m 为沉积原子质量. 考虑“等效势阱”作用, 根据我们前斯的工作^[8], 则凹结构内稳定原子团单位时间内俘获沉积原子数目 N' 经计算可表达为

$$N' = 2\pi a^2 r \left[\frac{H}{2} \tan \frac{\alpha}{2} \right] n_0^{-\frac{(H/2)\tan(\alpha/2)-r}{a}} \left[p(2\pi m k_B T)^{-1/2} \exp\left[\frac{E_a - E_d}{k_B T}\right] \right]^{\frac{(H/2)\tan(\alpha/2)-r}{a} + 1}. \quad (19)$$

由于 $H \tan(\alpha/2)/2 \gg r$, 所以 $N' \gg N$, 这表明凹结构内的稳定原子团生长速率远远大于平面处稳定原子团的生长速率. 因此, 与平面相比, 凹结构内稳定原子团不仅可以优先成核, 而且可以获得加速生长. 这样, 就可以在平面处尚无发生成核时, 凹结构就已生长出点状结构. 如果在衬底平面处预沉积一层成核阻挡层, 那么微结构内的点状结构生长就更易于控制. 经估算, 对于生长小于 10 nm 的量子点, 凹结构参量 $H \tan(\alpha/2)/2$ 预计约为 50 nm.

3 结 论

通过在衬底表面进行人工微结构设计, 研究了凹形微结构在汽相沉积过程中的成核热力学和生长动力学. 凹结构内的成核势垒首先被计算, 考虑“等效势阱”效应, 然后讨论了成核于凹结构内的点状结构的生长速率.

- [1] K. Daniel, *Phys. Rev. Lett.*, **78**(1997), 499.
- [2] T. Harvey, D. Dimitri and Z. Andrew, *Phys. Rev. Lett.*, **79**(1997), 897.
- [3] E. Kapon, D. Hwang and R. Bhat, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 430.
- [4] Y. Nagamune, Y. Arakawa, S. Tsukamoto *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 2963.
- [5] K. Kumakura, J. Motohisa and T. Fukui, *J. Cryst. Growth*, **170**(1997), 700.
- [6] N. B. Min, *The Physic Foundation of Crystals Growth* (Shanghai Science and Technology Publishing House, Shanghai, 1982), p. 339.
- [7] 杨国伟, 高压物理学报, **8**(1994), 299 [G. W. Yang, *Chin. J. High. Pres. Phys.*, **8**(1994), 299(in Chinese)].
- [8] G. W. Yang, *J. Synth. Cryst.*, **24**(1995), 334.

THE NUCLEATION THERMODYNAMICS OF DOT STRUCTURE GROWTH IN THE GROOVE STRUCTURE

YANG GUO-WEI^{a)} ZHU JING-MEI^{b)}

^{a)} (Department of Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105;

Department of Material Science and Technology, Tsinghua University, Beijing 100084)

^{b)} (Department of Mathematics and Physics, Shandong University of Technology, Jinan 250061)

(Received 21 October 1998; revised manuscript received 27 November 1998)

ABSTRACT

The nucleation thermodynamics of dot structure in the groove structure of substrate surface by vapor deposition has been studied. A growth model of dot structure by controlling the nucleation taking place in the designed microscopic structure was suggested. The Gibbs free energy of the critical nuclei formation in the groove structure was calculated, and found that the groove structure can effectively promote the nucleation. Finally, considering the groove structure trapping effect, we deduced that the growth rate of the stable atomic cluster in the groove structure is larger than that of the atomic cluster on a flat surface.

PACC: 6865; 6116