

文章编号: 1000-324X(2008)05-0933-05

# 化学气相沉积 SiC 膜 {111} 取向生长的原子尺度模拟

刘翠霞, 杨延清, 黄 斌, 张荣军, 罗 贤, 任晓霞

(西北工业大学 材料学院 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘 要:** 在化学气相沉积 SiC 膜过程中, 分别考虑了化学反应的动力学以及基底表面原子的沉积与扩散, 利用动力学蒙特卡罗方法, 建立了 SiC 膜 {111} 取向的三维原子尺度模型, 使用 MATLAB 模拟了原子尺度的 SiC 膜 {111} 取向生长过程. 模拟结果表明: 膜的生长经历了小岛的生成、小岛的合并与扩展、小岛间达到动态平衡三个阶段. 随着温度的升高, 膜的生长速率、表面粗糙度以及膜的厚度都增大. 随着生长速率的增大, 表面粗糙度增大, 相对密度减小. 模拟结果与理论和实验具有较好的吻合性.

**关 键 词:** 化学气相沉积; SiC 膜; 动力学 Monte Carlo 模拟; 表面粗糙度; 相对密度

**中图分类号:** TQ163, O639, TP391 **文献标识码:** A

## Atomic Scale Simulation of {111}-Oriented SiC Film Growth by Chemical Vapor Deposition Method

LIU Cui-Xia, YANG Yan-Qing, HUANG Bin, ZHANG Rong-Jun, LUO Xian, REN Xiao-Xia

(School of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of Solidification Processing Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** In the process of SiC film fabricated by chemical vapor deposition method, kinetic process of chemical reaction in reaction zone and the deposition and diffusion of matrix surface were studied respectively. With kinetic Monte Carlo method, a three-dimensional atomic-scale of {111}-oriented SiC film is established and its growth process is simulated by MATLAB. The results show that the growth of film has three stages including form of little islets, mergence and expanding of islets and dynamic balance between islets. With the increase of substrate temperature, deposition rate, surface roughness and height of film all increase. When the deposition rate increases, surface roughness increases while relative density decreases. Moreover, the simulation results are in well agreement with the relevant theory and experimental result.

**Key words:** SiC film; chemical vapor deposition; kinetic monte carlo simulation; surface roughness; relative density

## 1 引言

采用化学气相沉积 (CVD) 方法制备的碳化硅 (SiC) 具有高致密度、高纯度、高比强度、高比刚度、耐腐蚀、抗氧化、耐高温等特点, 而掌握 SiC 的沉积机理对于制备性能良好的 SiC 具有重要的意义. 针对 SiC 的沉积机理, 大量的实验和理论研究表明, 由气态 MTS 热解沉积出 SiC 的机制主要

有四种<sup>[1,2]</sup>. 利用蒙特卡罗 (MC) 算法可以模拟 SiC 膜的生长过程, 这是研究 SiC 生长机理的有效途径之一. 最早的薄膜生长 MC 模型由 Abraham 等人<sup>[3]</sup>和 Salik<sup>[3]</sup>提出, 之后 Bruschi<sup>[4]</sup>等人<sup>[4]</sup>在该模型基础上, 详细地考虑了沉积速率、基底温度对薄膜的影响, 但他们主要研究了气相原子在生长表面的沉积与扩散; Battaile<sup>[5]</sup>、Grujicic<sup>[6]</sup>以及张禹<sup>[7]</sup>等

收稿日期: 2007-10-08, 收到修改稿日期: 2007-12-11

基金项目: 国家自然科学基金 (50371069); 教育部博士点基金 (20030699013); 航空科学基金 (04G53044)

作者简介: 刘翠霞 (1977-), 女, 博士研究生. E-mail: chenxi640@sina.com

人模拟了原子尺度下 CVD 金刚石膜的生长, 但只考虑了反应器内可能发生的化学反应. 在以上基础上, 本工作建立了 CVD SiC 膜 {111} 取向的原子空间阵列的数学模型, 综合考虑了 SiC 反应器内可能发生的化学反应和气相原子的沉积与扩散这两个方面, 进行了各自的动力学蒙特卡罗 (KMC) 模拟, 使用 MATLAB 语言编制了相应的三维模拟程序, 完成了 SiC 膜生长过程的模拟工作.

## 2 模型和方法

在研究 CVD SiC 膜生长时, 建立了两个方面的 KMC 模型: 一是反应器内化学反应的 KMC 模型, 二是沉积和扩散模型.

### 2.1 反应器内化学反应 KMC 模型

在 CVD 制备 SiC 过程中, 假设发生了 Ganz<sup>[8]</sup> 提到的 25 种化学反应. 根据化学反应速度的质量作用定律, 反应速度常数通常采用下面的 Arrhenius 公式<sup>[7]</sup> 确定:

$$k = AT^\beta \exp(-E/RT) \quad (1)$$

式中  $A$  为指前因子,  $\beta$  为温度指数,  $E$  为扩散激活能,  $R$  为普适常数,  $T$  为基底温度. 结合 Ganz 所列出的各参数的具体数值, 计算出正反应速度常数  $k$ .

模拟中假设 SiC 晶格近似为刚性, 而且忽略了原子振动, 没有考虑 SiC 与基底的界面反应. 在 KMC 方法中的每一时间步内, 通过选取 (0, 1) 之间的 1 个随机数  $\xi$ , 从  $M$  个可能的反应中选择反应  $m$ , 对应关系如下:

$$\sum_{j=0}^{m-1} \nu_j / \sum_{j=0}^M \nu_j < \xi \leq \sum_{j=0}^m \nu_j / \sum_{j=0}^M \nu_j \quad (2)$$

式中  $\nu_j$  对应于反应  $j$  的速率,  $\nu_0=0$ .

模拟中所用的时间步长是可变的, 采用公式 (3) 可以保证在某一时间步内, 速率较快的事件更容易被选中:

$$\Delta t = -\ln(\theta) / \sum_{i=1}^M \nu_i \quad (3)$$

式中  $\theta$  为 (0, 1) 之间的随机数.

### 2.2 沉积和扩散过程的 KMC 模型

Ning 等<sup>[9]</sup> 借助 TEM 分析了 SCS-6 系列纤维, 证实了  $\beta$ -SiC 在 {111} 方向具有择优取向. 在此基础上, 参照文献 [9,10] 建立了 SiC{111} 取向原子空间阵列的数学模型, 点阵取向定义为:  $x = [11\bar{2}]$ ,  $y = [1\bar{1}0]$ ,  $z = [111]$ . 薄膜沿着  $z$  方向生长. 现假定基底表面是正方晶格的点阵结构, 点阵

中的每一个格点都表示一个原子. 选取 Si 或 C 原子, 将其随机选择一格点进行沉积, 格点空则占据, 不空则在薄膜的上层跃迁, 直至落入一空格点 (空位). 同时, 在垂直薄膜生长的方向, 采用周期性边界条件. 由于跳到次近邻位置要克服更大的势垒, 略去了直接向次近邻格点位置的扩散. 在图 1 所示的六角形格子表面中, 中间深色的圆表示为沉积原子, 1~6 为最近邻格点, 7~18 为次近邻格点.

如果沉积原子周围的最近邻位置都有原子, 那么就无法进行扩散. 能够扩散的原子的扩散速率通常表示为<sup>[10]</sup>:

$$\nu_k = \nu_0 \exp[-E_k/k_B T] \quad (4)$$

式中,  $\nu_0 = (2k_B T)/h$ , 代表晶格原子的振动速率,  $T$  为基底温度,  $h$  为普朗克常数,  $k_B$  为 Boltzman 因子,  $E_k$  为吸附粒子进行扩散迁移时所需克服的势垒, 即  $E_k = \Delta E + e_{sk}$ ,  $e_{sk}$  为粒子在基底表面的扩散激活能.

本模型中采用优势较大的 Morse 势<sup>[10]</sup> 描述粒子间的相互作用, 即:

$$u = u_0 \{ \exp[-2a(r/r_0 - 1)] - 2 \exp[-a(r/r_0 - 1)] \} \quad (5)$$

其中,  $u$  为近邻粒子间的作用势,  $u_0$  为平衡位置处两粒子间的作用势,  $r$  为近邻粒子间的距离,  $r_0$  为平衡位置处两粒子间的距离,  $a$  是描述原子之间相互作用范围的参数. 查阅有关资料 [10,11] 得到计算中所需要参数的具体数值, 列于表 1 中.

### 2.3 计算方法

结合以上两个模型, 具体算法如下:

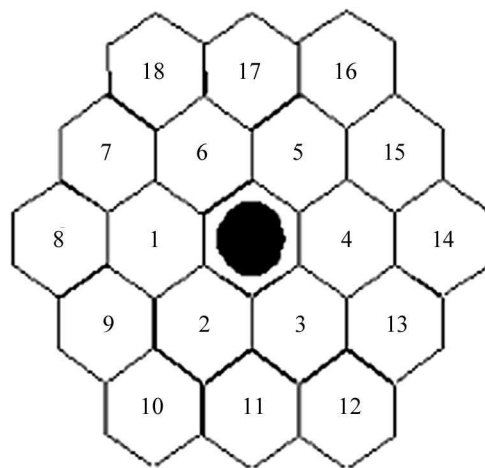


图 1 基底的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of substrate

表 1 模型中所使用的参数

Table 1 Parameters of the model

$k_B/\text{eV}\cdot\text{K}^{-1}$	$\nu_0/\text{s}^{-1}$	$e_{sk}/\text{eV}$	$h/\text{J}\cdot\text{s}$	$u_0/\text{eV}$	$r_0/\text{nm}$	$a$
$8.61 \times 10^{-5}$	$6.13 \times 10^{13}$	0.751	$6.63 \times 10^{-34}$	0.376	0.189	2

1) 根据公式 (1), 计算出所有可能化学反应的正反应速率, 用  $r_i$  表示. 根据公式 (2), 选出第  $m$  个表面反应, 确定沉积粒子. 并利用公式 (3) 计算所需要的沉积时间  $\Delta t$ . 产生随机数  $\theta$ , 确定此沉积粒子下落的位置.

2) 根据吸附粒子周围近邻粒子数的多少, 找出表面上所有的可以扩散粒子 (活粒子).

3) 根据公式 (4) 算出所有活粒子的扩散速率  $\nu_j$  以及总速率  $R_h (R_h = \sum \nu_j)$ , 并计算粒子扩散一步所需的时间  $\tau (\tau = 1/R_h)$ .

4) 产生随机数  $\xi_1 \in (0,1)$ , 则发生扩散的粒子由

式  $\sum_{j=1}^{h-1} \nu_j < \xi_1 R_h \leq \sum_{j=1}^h \nu_j$  决定, 若满足上式, 则第

$h$  粒子被选出; 产生随机数  $\xi_2 \in (0,1)$ , 粒子的扩散方向由  $\sum_{i=1}^{p-1} \nu_h^i < \xi_2 \nu_h \leq \sum_{i=1}^p \nu_h^i$  决定, 当满足该式时,

该粒子跳向第  $p$  个空位, 其中  $\nu_h^i$  是第  $h$  粒子向  $i$  方向扩散的速率,  $\nu_h = \sum \nu_h^i$  为第  $h$  粒子的总扩散速率.

5) 完成扩散过程, 更新周围受影响原子的扩散速率  $\nu_j$  及总的扩散速率  $R_h$ .

6) 将粒子发生沉积过程的时间  $\Delta t$  和扩散时间  $\tau$  进行比较, 如果  $\Delta t \geq \tau$ , 则转到步骤 4 执行, 当前选定的粒子继续运动; 如果  $\Delta t < \tau$ , 转到步骤 1 执行, 如此循环, 直至完成模拟过程.

在内存 1GB 的 Pentium IV PC 机上, 使用 MATLAB 语言编程, 完成 SiC 膜 {111} 取向的模拟.

### 3 模拟结果与讨论

根据以上建立的模型, 模拟得到 {111} 取向 SiC 晶体点阵中原子的空间排列图, 其中一部分如图 2 所示. 此结构与 SiC 实际结构一致 [6].

将基底至于高频感应加热的反应器中, 以 MTS 为反应源、 $H_2$  为载气、Ar 为稀释气体和保护气体, 通过鼓泡的方式将 MTS 带出. MTS 在反应室内被加热, 发生分解形成 SiC 膜.

#### 3.1 沉积中不同阶段的定性分析

为了和实验 [12] 进行比较, 采用的模拟条件如下: 气氛压力为常压 (0.1MPa), 基底温度为 1000~1400K,  $H_2$  为 400mL/min, MTS 为 140mL/min, Ar 为 200mL/min, 所以  $\varphi([H])=54\%$ ,  $\varphi([MTS])=19\%$ ,  $\varphi$  为体积分数. 整个生长过程在  $10 \times 10$  的 SiC 点阵上进行模拟, 得到 SiC 膜三维形貌如图 3 所示. 可以看出, 在沉积的初期阶段, 在平滑的原子尺度基底上形成一些孤立的 (111) 层小岛, 如图 3(a) 所示. 随着沉积过程的进行, 膜的生长进入到中期阶段, 呈现出以下两种特点: 一, 小岛向着膜生长方向的生长; 二, 小岛向着侧面进行的横向生长. 上述特点导致小岛进行合并, 使得未填满的 (111) 层得到扩展、填充, 如图 3(b)、(c)、(d) 所示. 再经过一段时间的沉积, 原子结构进入动态平衡状态.

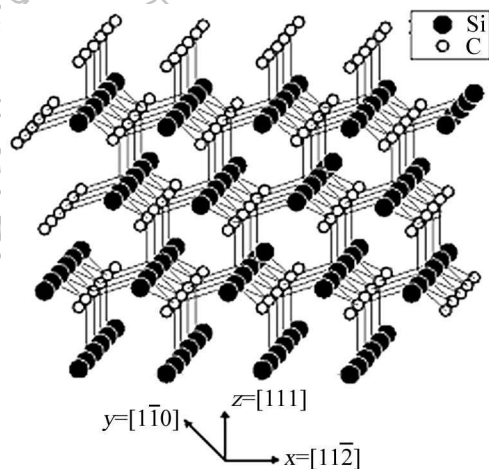


图 2 {111} 取向生长 SiC 晶体中原子的空间排列图  
Fig. 2 Atom spatial arrangement of the {111}-oriented SiC crystal

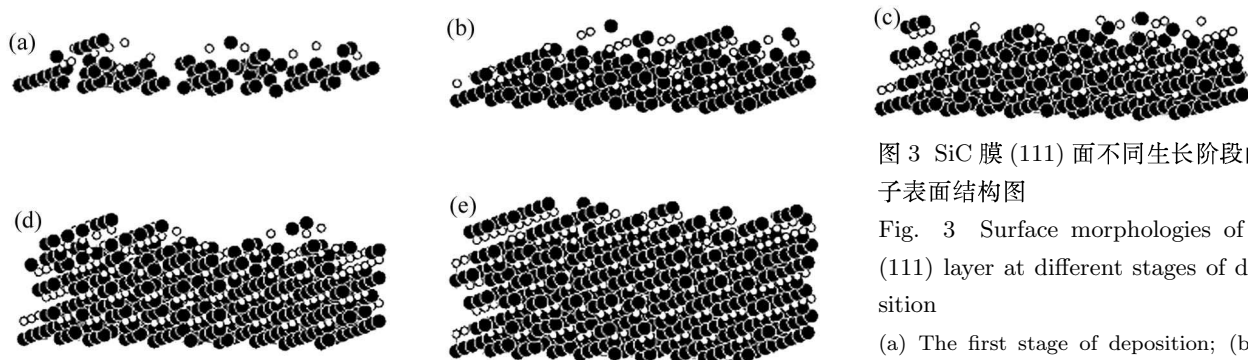


图 3 SiC 膜 (111) 面不同生长阶段的原子表面结构图

Fig. 3 Surface morphologies of SiC (111) layer at different stages of deposition

(a) The first stage of deposition; (b,c,d) The middle stage; (e) The stage of dynamic balance

最终形成完整的 (111) 层形貌, 如图 3(e) 所示, 这一结果与文献 [12] 的实验结果基本一致.

### 3.2 工艺参数对 SiC 膜质量的影响

为了描述 SiC 膜的表面形貌, 引入了两个指标: 均方根平均表面粗糙度和相对密度 [7]. 相对密度为已被占据的格点数与完全致密的晶体中格点数之比. 另外沉积速率可以用下式计算:

$$v = N_1 D / N_2 t \quad (6)$$

其中  $N_1$  为给定时间间隔  $t$  内沉积的原子数,  $D$  为 (111) 面的平均面间距 (取 0.126 nm),  $N_2$  为完全填满 (111) 层的 Si 或 C 原子数.

在上述条件下, 模拟了不同基底温度下 (分别取 1000、1200、1400 K), 沉积速率和表面粗糙度的变化, 以及高度随沉积时间、表面粗糙度随生长速率、相对密度随生长速率的变化, 模拟结果如图 4~8 所示.

当温度不变时, 在沉积的初期阶段, Si 或 C 原子沉积下来后很快找到稳定位置, 膜的生长速率很大, 这是由 (111) 面的表面结构所决定的. 沉积一段时间后, 生长速率开始下降, 这是由于表面已经沉积了部分原子, 形成了高度不同的台阶表面, 使得以后的原子不再像刚开始那样容易沉积. 当表面生长接近动态平衡时, 生长速率趋于平稳. 而且, 在不同温度下, 表面沉积速率随着温度的升高而增大, 模拟结果如图 4 所示. 此规律与实验结果 [1,13] 比较吻合.

表面粗糙度随时间的变化规律印证了 Grujicic 和张禹的模拟结果, 如图 5 所示, 在生长初期, 表面粗糙度随时间的增加而急剧增大. 这是由于最低层的表面尚未填满, 又有新的一层岛在已生成平面上形成, 于是增大了表面粗糙度; 之后, 膜的

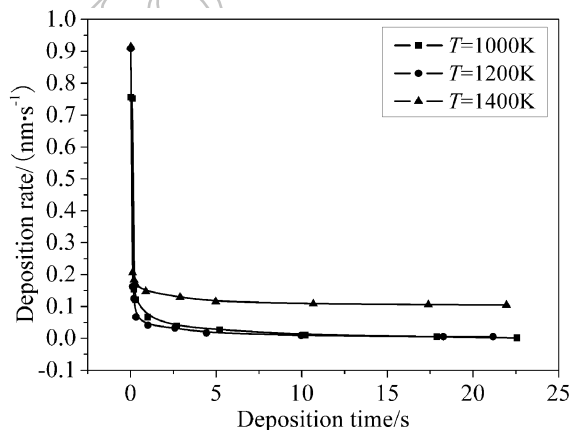


图 4 基底温度对 CVD SiC 膜 (111) 面的沉积速率的影响

Fig. 4 Influence of substrate temperature on the deposition rate of SiC (111) surface

生长进入中期阶段, 低层的 (111) 面逐渐被填满, 表面粗糙度的变化逐渐减小, 当膜的生长过程趋于平衡时, 表面粗糙度的变化也趋于平衡, 此时它的变化很小, 曲线趋于横轴. 另外, (111) 面的表面粗糙度随着温度的升高而变大, 其原因是当温度比较低时, 膜的生长相当缓慢, 原子有足够的时间找到其稳定位置, 使得表面粗糙度很小; 随温度的升高, 生长速率逐渐增大, 表面粗糙度随之增大.

高度随沉积时间变化的曲线如图 6 所示. 随沉积时间的增加, 膜的厚度呈近似线性增加. 同时, 膜的厚度随着温度的升高而增大, 这是由于生长速率随着温度的升高而增大导致的结果. 从图 7 看出, 表面粗糙度随着生长速率的增加而增大, 这是因为当生长速率很大时, 薄膜表面的原子还未来的及扩散, 就被新沉积下来的原子覆盖而包围起来. 不能产生有效的扩散, 从而在膜中形成孔洞.

相对密度随生长速率变化的曲线如图 8 所示,

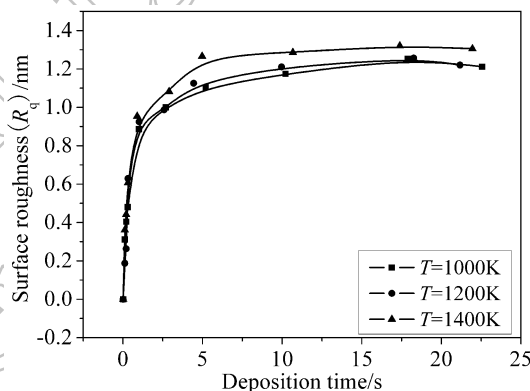


图 5 不同温度下 CVD SiC 膜 (111) 表面粗糙度的变化  
Fig. 5 Surface roughness of SiC film (111) surface changes with deposition time at different temperatures

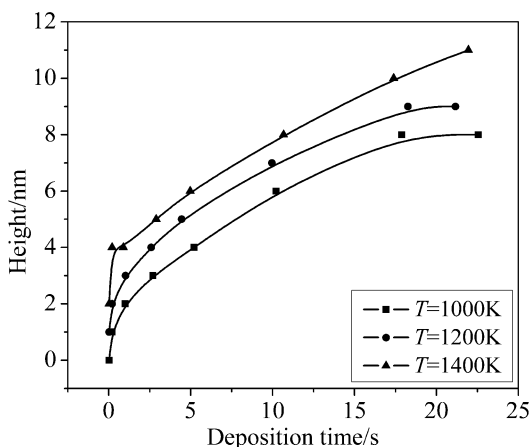


图 6 不同温度下 CVD SiC 膜 (111) 面的高度随沉积时间的变化

Fig. 6 Height of SiC (111) surface changes with deposition time at different temperatures

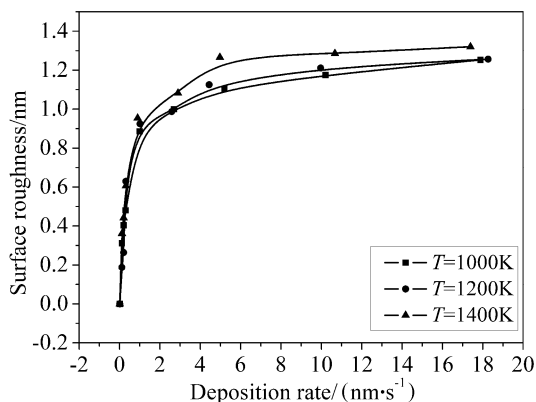


图 7 不同温度下 CVD SiC 膜 (111) 面的表面粗糙度随生长速率的变化

Fig. 7 Surface roughness of SiC (111) surface changes with growth rate at different temperatures

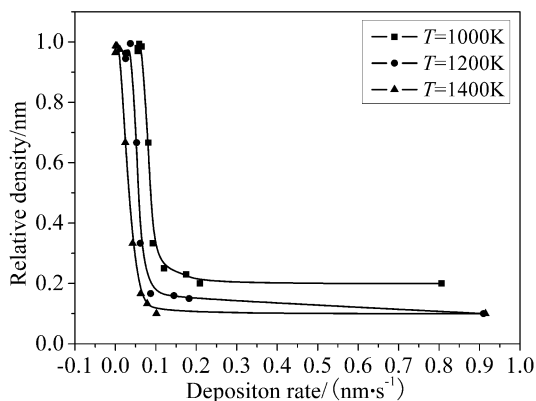


图 8 不同温度下 SiC 膜 (111) 面相对密度随生长速率的变化

Fig. 8 Relative density of SiC (111) surface changes with growth rate at different temperatures

随着生长速率的增大, 膜的相对密度在减小, 充分证明了前面所分析的生长速率对薄膜表面形貌的影响.

#### 4 结论

采用 KMC 方法, 建立了三维原子尺度的 SiC 膜 (111) 层生长模型, 该模型包括两部分: 一是反应室内化学反应 KMC 模型, 二是气相原子沉积与

扩散的 KMC 模型. 模拟结果与理论和实验基本吻合, 结果如下:

1) SiC 膜的表面形貌主要表现为: 在沉积的初期阶段, 形成了一些孤岛; 然后, 膜的生长进入了以小岛的合并和扩展为特点的中期生长阶段; 最终达到动态平衡.

2) 随着基底温度的升高, 膜的生长速率、表面粗糙度以及膜的厚度都增大; 生长速率急剧增大后开始下降. 接近动态平衡时, 生长速率趋于平稳. 表面粗糙度急剧增大后趋于平稳. 膜的厚度随沉积时间的增加而增大.

3) 随着生长速率的增大, 表面粗糙度增大, 相对密度减小.

#### 参考文献

- [1] 邓清, 肖鹏, 熊翔. 粉末冶金材料科学与工程, 2006, **11** (5): 304-309.
- [2] Sone H, Kaneko T, Miyakawa N. *J. Crystal Growth*, 2000, **219** (3): 245-252.
- [3] Abraham J A, White G M. *J. Appl. Phys.*, 1970, **41** (4): 184-198.
- [4] Bruschi P, Cagnoni P, Nannini A. *Phys. Rev.*, 1997, **55** (12): 7955-7961.
- [5] Battaile C C, Srolovitz D J, Cleinik H. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111** (9): 4291-4299.
- [6] Grujicic M, Lai S G. *J. Mater. Sci.*, 1999, **34** (7): 7-19.
- [7] 张禹. 北京科技大学博士学位论文, 2001. 34-62.
- [8] Ganz M, Dorval N, Lefebvre M, et al. *J. Electrochem. Sol.*, 1996, **143** (5): 1654-1661.
- [9] Ning X J, Pirouz P. *J. Mater. Res.*, 1991, **6** (10): 2234-2248.
- [10] 陈敏, 魏合林, 刘祖黎, 等. 物理学报, 2001, **50** (12): 2446-2451.
- [11] Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 16th ed. 北京: 世界图书出版北京公司, 2005. 649.
- [12] 肖鹏, 徐永东, 黄伯云 (XIAO Peng, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (4): 877-881.
- [13] 张长瑞, 刘荣军, 曹英斌 (ZHANG Chang-Rui, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22** (1): 153-158.