

EB - PVD 工艺中基板温度对材料形成过程的影响

单英春 赫晓东 李明伟 李 堉

(哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001)

文 摘 针对电子束物理气相沉积 (EB - PVD) 设备的特点, 研究基板温度对材料形成过程的影响。首先建立薄膜生长的基本扩散模型, 然后用嵌入原子法 (EAM) 计算扩散激活能, 以入射粒子跃迁概率表征入射原子在表面上的稳定程度, 研究基板温度对低能 Ni 在 Ni 表面上扩散过程的影响。分别在较低 (250 ~ 450 K) 和较高 (750 ~ 1 000 K) 两种温度下进行上述计算。研究结果表明, 基板温度对跃迁概率的影响存在临界值, Ni 为 375 K; 当基板温度低于 375 K 时, 基板温度对跃迁概率影响很小, 而当基板温度高于 375 K 时, 跃迁概率随基板温度增加呈指数增长; 基板温度较低 (Ni 低于 375 K) 时入射原子在表面上不扩散, 易形成多孔疏松状材料, 而较高的基板温度则有利于密实材料的形成。

关键词 EB - PVD, 薄膜生长, 基板温度, 跃迁概率

Effect of Substrate Temperature on Material Establishment in EB - PVD Technology

Shan Yingchun He Xiaodong Li Mingwei Li Yao

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Corresponding to the properties of Electron Beam-Physical Vapor Deposition, the effects of substrate temperature on material establishment are studied. First, basic diffusion models of thin film growth are established, then embedded atoms method is used to compute diffusion activation energies, and jumping probability is used as the weight criterion for expression of degrees of stability of surface atoms and for study of the effects of substrate temperature on diffusion of Ni on Ni surface. The approach is executed in two kinds of conditions: lower substrate temperature (250 to 450 K) and higher substrate temperature (750 to 1 000 K), and when studying the effects of substrate temperature on material establishment critical substrate temperature is found, Ni is 375 K. When substrate temperature below 375 K, there is no effect of temperature on jumping probability, however, when substrate above 375 K, the jumping probability shows exponential increase following the substrate temperature increasing. When substrate temperature is lower (Ni is 375 K), incidence atoms do not diffuse on surface, and material with many voids are easy to form, however, compact material is easy to be produced in higher substrate temperature.

Key words EB - PVD, Thin film growth, Substrate temperature, Jumping probability

1 引言

采用电子束物理气相沉积 (EB - PVD) 工艺可制备薄膜、涂层及纳米粉末等, 所制备薄膜、涂层具有耐高温、耐腐蚀、抗氧化、耐磨损、耐磨蚀等特点, 因

此被广泛应用于航空、航天、船舶、汽车、冶金和其他工业领域中。由于 EB - PVD 技术在制备热障涂层方面具有独特的优点, 乌克兰、德国和美国先后开展了相关研究, 并于 20 世纪 90 年代应用于航空发动

收稿日期: 2004 - 09 - 01; 修回日期: 2004 - 12 - 31

基金项目: 国家自然科学基金 (50304007)

作者简介: 单英春, 1977 年出生, 博士研究生, 主要从事防热材料的研究

机^[1]。

EB - PVD工艺非常复杂,材料的沉积过程受多种工艺参数影响,如基板温度、基板表面粗糙度、沉积速度、粒子入射角度、入射粒子能量等。这些工艺参数交互作用共同决定沉积原子在基板或已沉积材料上的运动形式,从而影响材料的微观结构及宏观性能。用传统经验式的实验研究方法研究工艺参数对材料形成过程的影响,一方面周期长、费用高,另一方面有其致命的弱点,即实验只能给出各工艺参数对材料性能影响的综合信息,不能单独研究各工艺参数的影响,从而不能把最佳工艺参数有机组合。与之相比材料计算除具有效率高、成本低的优点之外,最重要的是能够模拟材料的形成过程、深入研究各工艺参数对材料微观结构的影响,解释材料形成机理,预测材料微观结构及宏观性能。因此,计算机模拟以其独特的优越性和强大的功能被认为是研究薄膜生长理论和预测薄膜微结构的重要方法^[2-3]。

由于EB - PVD薄膜、涂层沉积过程中扩散是表面粒子的主要运动形式,表面原子的扩散能力及扩散概率决定材料的生长形态及其宏观性能,基板温度对扩散影响很大。本文针对基板温度对扩散的影响做了大量研究工作。首先建立了薄膜生长的基本

扩散模型,然后用嵌入原子法(EAM)计算扩散激活能,以入射粒子跃迁概率表征入射原子在表面上的稳定程度,研究基板温度对低能Ni在Ni表面上扩散过程的影响。

2 扩散模型及嵌入原子法

在EB - PVD制备薄膜时,当入射原子能量不同时,在基体(或已沉积薄膜)表面上会发生反射、二次溅射、偏扩散和热扩散等现象。扩散是表面原子主要运动形式,对薄膜、涂层的微观结构起主导作用。由于基体表面状况千差万别,因此需要建立基本的扩散模型来简化计算的复杂程度^[4]。同时,为了提高计算结果的可靠性,必须选用合适的势函数来计算决定跃迁能否实现的激活能。

2.1 扩散模型

EB - PVD薄膜生长初期,孤立原子分布于基体表面之上,以扩散为主;随着粒子数的增加孤立原子会聚集成团,成团原子可能脱离该集团,或扩散成为孤立原子,或加入另一相似集团,亦或被另一具有更多原子的集团捕获;另外,具有较多原子的集团也可能失去能量较高的原子。针对EB - PVD薄膜生长的这些特点,建立表面原子的扩散模型,如图1所示。

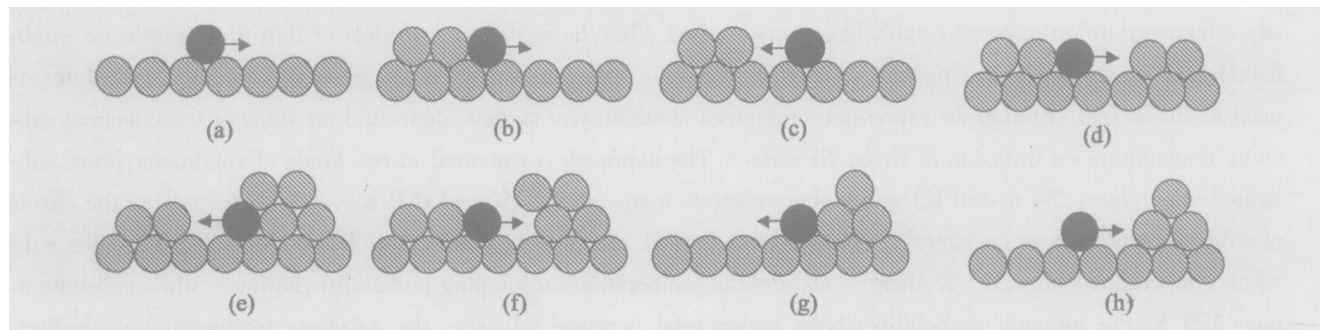


图1 扩散模型示意图

Fig 1 Schematic illustration of diffusion model

2.2 嵌入原子法

嵌入原子法是一种半经验式,其创始人是Daw和Baskes^[5]。该方法考虑局部环境对原子间相互作用的影响,已被成功用于研究FCC金属的点缺陷和一些表面问题^[5-6]。Johnson研究发现:在二维计算中仅考虑近邻原子间相互作用,而忽略除近邻原子以外的其他相互作用对计算结果影响不大^[7]。因此,本文计算激活能只考虑近邻原子间的相互作用。

EAM基本方程:

$$E_i = \sum_j E_{ij} \quad (1)$$

$$E_i = F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_j f_j(r_{ij}) \quad (2)$$

$$\rho_i = \sum_j f_j(r_{ij}) \quad (3)$$

式(1)~(3)中, E_i 是总能量, ρ_i 是其他原子在*i*原子处产生的电子密度, $f(r_{ij})$ 是相距为 r_{ij} 的*i,j*两原子,原子*j*在原子*i*处的电子密度, $F(\rho_i)$ 是把原子*i*

嵌入电子密度为 ρ_i 中所需的能量, (r_{ij}) 是原子 i 与原子 j 间的二体势。电子密度和二体势的表达形式如下:

$$f(r) = f_e \exp\left[-\left(\frac{r}{r_c} - 1\right)\right] \quad (4)$$

$$(r) = \rho_e \exp\left[-\left(\frac{r}{r_c} - 1\right)\right] \quad (5)$$

式中, f_e 、 ρ_e 、 r_c 是模型常数, r_c 是三维晶体中近邻原子间的平衡距离 (二维 Ni: 0.244 57 nm, 二维 Al: 0.277 76 nm)。嵌入方程可以表达为:

$$F(x, y) = -E_c(1 - \ln x)x - 6\rho_e y \quad (6)$$

$$x = \left(\frac{\rho_i}{\rho_e}\right)^{-1} \quad (7)$$

$$y = \left(\frac{\rho_i}{\rho_e}\right)^{-1} \quad (8)$$

式中, E_c 是内聚能 (二维 Ni: 3 553 5 eV, 二维 Al: 2 864 0 eV); f_e 是模型常数; ρ_e 是三维晶体中晶格处平衡电子密度, FCC 金属 $\rho_e = 12$ 。

Johnson 的模型参数^[8-9]见表 1。本研究由于只考虑了近邻原子间的相互作用, 所以舍去了位于近邻和次近邻原子间的截断距离。

表 1 Ni 的 EAM 模型参数

Tab 1 Model parameter of embedded atom method for Ni					
模型参数	f_e	ρ_e / eV			
Ni	1	0.74	4.98	6.41	8.86

2.3 跃迁概率

采用跃迁概率作为表面原子稳定程度的衡量标准, 相同温度下跃迁概率越大则该原子在表面上越易扩散, 其相应的构型越不稳定, 反之跃迁概率越小则该原子越不易运动, 其相应的构型就越稳定。

假设扩散过程由 Boltzmann 随机控制, 则跃迁概率 P_i 表示为:

$$P_i = \rho_0 \exp\left(-\frac{E_i}{K_B T}\right) \quad (9)$$

式中, ρ_0 是基板原子的有效振动概率, 用下式表示:

$$\rho_0 = 2K_B T / h \quad (10)$$

式中, K_B 是波尔兹曼常数, E_i 是第 i 类跃迁的激活能, T 是基板绝对温度, h 是普朗克常数。

3 计算结果及分析

3.1 激活能

激活能决定各构型中原子的相对跃迁能力, 用宇航材料工艺 2006 年 第 1 期

EAM 方法对 Ni 在 Ni 表面上的二维扩散激活能计算结果见表 2。

表 2 激活能计算结果

Tab 2 Calculation results of jumping energies			
模型	激活能 / eV	模型	激活能 / eV
a	0.599 4	e	1.269 4
b	1.029 0	f	0.798 8
c	0.557 9	g	0.996 4
d	0.978 2	h	0.558 8

表 2 说明各种构型中原子发生跃迁的相对能力由强到弱依次是 c, h, a, f, d, g, b, e。利用表 2 所得的激活能可以计算得到所有构型中原子在各种温度情况下发生跃迁的概率。

3.2 基板温度对跃迁概率的影响

由于 EB - PVD 工艺中基板温度可调度非常大, 根据沉积材料熔点和制备材料性能要求而定, 从 300 K 左右至 1 000 K。研究表明基板温度对跃迁概率的影响具有连续性, 其中最低和最高基板温度对所制备材料的结构性能影响至关重要, 在 250 ~ 450 K (图 2) 和 750 ~ 1 000 K (图 3) 两种特征情况下基板温度对材料形成过程的影响进行了计算并进行了综合分析。

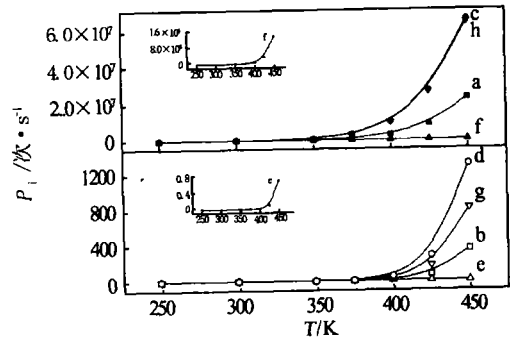


图 2 较低温度下基板温度对跃迁概率的影响

Fig 2 Effect of substrate temperature on jumping probability under lower temperature

图 2 说明较低基板温度下基板温度对 Ni 原子在 Ni 表面跃迁的影响存在临界值, 激活能较小的模型 a, c, h, 曲线的拐点是 350 K; 激活能较大的模型 b, d, f, g, 拐点是 375 K; 而激活能最大的模型 e, 拐点为 400 K。当基板温度低于拐点温度时, 基板温度对原子跃迁无影响, 当基板温度高于拐点温度时, 跃迁概率随温度升高迅速增长。对于实际系统, 由于各种扩散同时存在, 且激活能较小的扩散模型跃

迁概率较大,因此对于整个系统,必须综合考虑基板温度对各种扩散的影响。分析图 2 中数据,发现对于 Ni,虽然模型 a、c、h 的跃迁概率在 $T=350$ K 时出现拐点,但初期跃迁概率增长并不显著,直到 $T=375$ K 这些模型的跃迁概率才达到对实际系统有意义的程度并开始随 T 升高呈指数形式迅速增长,而且对于其他扩散模型 $T=375$ K 后也相继发生扩散现象,所以 Ni 在 Ni 表面沉积时其临界基板温度是 375 K。由于表面原子的跃迁概率表征其扩散能力,所以对于基板温度较低的 EB - PVD 工艺,基板温度是一个至关重要的工艺参数。

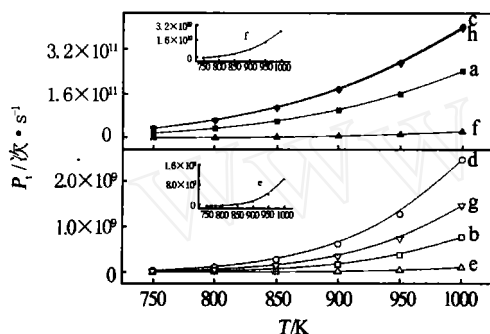


图 3 较高温度下基板温度对跃迁概率的影响

Fig 3 Effect of substrate temperature on jumping probability under higher temperature

图 3 表明在较高温度下表面原子的跃迁概率仍随基板温度升高呈指数增长,由于 EB - PVD 制备致密膜、涂层及板的基板温度均高于 750 K,因此较高温度下研究基板温度对跃迁概率的影响很有意义。

由于相同温度下跃迁概率越高则该构型越不稳定,所以,表 2、图 2 及图 3 共同说明:各构型的相对稳定程度由高至低依次为: e、b、g、d、f、a、h(c),其中 h、c 构型的稳定程度基本一致,说明表面孤立原子跃迁容易实现,易聚集成核,而在相同基板温度下已成核原子比孤立原子稳定。

图 2、图 3 表明随基板温度升高沉积材料表面原子扩散加剧,因此基板温度较低有利于多孔、疏松材料的形成,而基板温度较高则有利于致密度较好材料的制备。这些计算结果从理论方面验证了 B. A. Movchan 和 A. V. Demchishin 针对基板温度对材料微观结构影响建立的物理气相沉积材料结构关系模型:在基板温度较低的区域形成孔隙率较高的疏松结构,而在基板温度较高的其他区则形成致密结构^[10]。

4 结论

(1) 在 250 ~ 450 K 时,基板温度对跃迁概率的影响存在临界值——Ni 为 375 K,基板温度低于 375 K,基板温度对跃迁概率无影响;当基板温度高于 375 K 时跃迁概率随基板温度增加呈指数增长。

(2) 在 750 ~ 1 000 K 时,表面原子的跃迁概率仍随基板温度升高呈指数增长,表面原子扩散现象趋向频繁,高温有利于较致密材料的形成。

(3) 各构型的相对稳定程度由高至低依次为: e、b、g、d、f、a、h(c),其中 h、c 构型的稳定程度基本一致,说明表面原子中孤立部分跃迁频繁,易聚集成核,在相同基板温度情况下已成核原子比孤立原子稳定。

(4) EB - PVD 制备薄膜、涂层过程中,随基板温度升高沉积材料表面原子扩散加剧。因此,较低基板温度有利于多孔、疏松材料的形成,而较高基板温度则有利于较致密材料的制备。

参考文献

- 徐滨士,刘世参.表面工程新技术.北京:国防工业出版社,2002:260
- 王可定.计算机模拟及其应用.南京:东南大学出版社,1997:3
- Ozawa S, Sasajima Y, Heemann D W. Monte carlo simulations of film growth Thin Solid Films, 1996; 272: 172
- Gustavo J S, Schreiber S, Ronald H W H et al Numerical simulation of the production processes of layered materials Materials Science in Semiconductor Processing, 2003; (6): 71
- Yang Y G, Zhou X W, Johnson R A et al Monte carlo simulation of hyperthermal physical vapor deposition Acta Mater, 2001; 49: 3 321
- Murray S D, Baskes M I Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals Phys Rev B, 1984; 29: 6 443
- Foiles S M, Baskes M I, Daw M S Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys Phys Rev B, 1986; 33: 7 983
- Zhou X W, Johnson R A, Wadley H N G A molecular dynamics study of nickel vapor deposition: temperature, incident angle, and adatom energy effects Acta Mater, 1996; 45: 1 513
- Johnson R A. Alloy models with the embedded-atom method Phys Rev B, 1989; 39: 12 554
- Movchan B A, Demchishin A V. Study of structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide and zirconium dioxide Fiz Metal Metall-oved, 1969; 28: 83 ~ 90