

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

凝態薄膜的製程與界面動態行為之分析

—子計畫六：

液相磊晶薄膜系統之非線性動態行為模擬(I)

計畫編號：NSC 90-2212-E-005-028

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

整合型計畫：

總計畫主持人：黃吉川教授 國立成功大學工程科學系

子計畫主持人：賈明益教授 國立中興大學應用數學系

1. 摘要

主要是從事電場對雙元合金在薄膜—液體交界面之穩定性研究，分析時允許電場方向與凝固結晶中之方向有一偏離的角度。電場影響到系統交界面的溶質濃度和梯度；且因薄膜、液相的電傳導係數不同，使得交界面的擾動振幅會使電場亦產生擾動。而在凝固平面中一方向受電場的作用而另一方向沒有電場的作用，會產生非對稱的效應。

2. 緣由與目的

固—液面形態不穩定性的理論為 Mullins 和 Sekerka [1] 所提出，其理論忽略固相中溶質的擴散效應，而將所探討之系統設定在液相半無限區域中，進而建立了線性動態理論。Wollkind 和 Segel [2] 則利用擾動法研究弱非線性的動態行為，求得振幅的 Landau 方程式後，即可判斷非線性的分歧結構是屬於超臨界穩定或亞臨界不穩定的形態。

雙元合金在定向凝固的製程中，大部分都使用電爐來控制生產品質，因此經過固相和液相交界面的電流作用應納入影響這項技術中濃度的控制因素。由於電場效應被考慮而產生更多額外的因子影響界面形態穩定性，至少包括了溶質的電位移、不同的電傳導率會影響濃度的再分佈、熱電效應和影響溫度分佈的焦耳熱等。

Warner 和 Verhoeven [3] 做了電場效應對溶質在凍結界面分凝—Bi—Sn 的實驗，他們發現凝固系統的形態穩定性不能僅由過冷準則 (constitutional supercooling criterion) 所決定。Okamoto 等人 [4] 以 Mullins 和 Sekerka

[1] 的理論為基礎推導出一個簡單的含電場效應之線性穩定性分析。然而該線性穩定性分析僅限於非振盪模式。

Wheeler 等人 [5] 推導一個更廣義的線性穩定性理論，當中他們允許固、液相的電傳導係數有不同的值，此效應會增進電場的擾動，他們發現電場可以實質的修正凝固系統的穩定性，更進一步証實在電場的作用下，振盪不穩定模式通常以短波的模式出現。此後 Wheeler 等人研究含焦耳熱和熱電效應之線性與弱非線性的穩定性理論 [6][7]。

然而，上述的研究中所考慮的電場均是軸向的，亦即它的方向與凝固成長的方向相一致。值得探討的是，當電場的方向是非軸向時即與凝固成長的方向有一夾角，將會造成什麼樣的影響？在這個情況下 Wheeler 等人 [5] 所觀察出的模式解可能會變成振盪模式。

3. 無因次模式

統御方程式：

$$\nabla^2 c + c_{zz} + c_z + \alpha(\nabla\phi_L \cdot \nabla c + \phi_{Lz} c_z) = c_t$$

$$\nabla^2 \phi_L + \phi_{Lzz} = 0$$

$$\nabla^2 \phi_S + \phi_{Szz} = 0$$

邊界條件在 $z = h(x, y, t)$

$$\phi_S = \phi_L$$

$$Gh = M[c + \beta_0/k]$$

$$+ U\nabla \cdot [\nabla h / (1 + |\nabla h|^2)^{1/2}]$$

$$\Sigma(-\nabla\phi_S \cdot \nabla h + \phi_{Sz}) = -\nabla\phi_L \cdot \nabla h + \phi_{Lz}$$

$$(-\nabla c \cdot \nabla h + c_z) = (k-1)c(1+h_t)$$

$$- \alpha c(-\nabla\phi_L \cdot \nabla h + \phi_{Lz})$$

邊界條件在 $z \rightarrow \infty$

$$c \rightarrow 1$$

$$\phi_{Lz} \rightarrow \cos \theta$$

$$\phi_{Lx} \rightarrow \sin \theta$$

邊界條件在 $z \rightarrow -\infty$

$$\Sigma \phi_{Sz} \rightarrow \cos \theta$$

$$\Sigma \phi_{Sx} \rightarrow \sin \theta$$

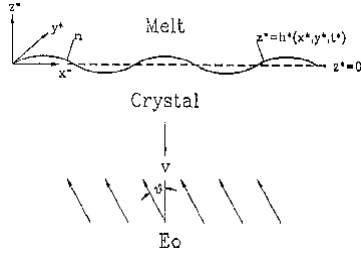
其中 $\alpha = E_0 \mu / V$ ，為無因次電場參數，

$M = mc_\infty / T_M^*$ ，為無因次溫度參數，

$U = \Gamma V / D$ ，為無因次表面張力參數，

$G = G_L D / (T_M^* V)$ ，為無因次溫度梯度參數，

$\Sigma = \sigma_S / \sigma_L$ ，為固相與液相電傳導係數之比值， $\beta_0 = -(1 + \alpha \cos \theta)$ 。



圖一、液相磊晶薄膜系統的物理模型圖

4. 基本解及線性穩定性分析

使用正則線性分析，可以得到系統的特徵方程式。由此特徵方程式可以找到系統的臨界條件，以及振幅擾動成長率 σ_r (growth rate)、振幅擾動頻率 σ_i 、波數 a (wave number), $a^2 = p^2 + q^2$ 與各項物理參數間的數量級關係。令基本解 $c_0(z)$, $\phi_{L0}(x, z)$, $\phi_{S0}(x, z)$, $h_0 = 0$ (直線形態邊端), $c_1(x, y, z)$, $\phi_{L1}(x, y, z)$, $\phi_{S1}(x, y, z)$, $h_1(x, y, z)$ 為微小擾動， $c.c.$ 表共軛複數，則

$$c(x, y, z, t) = c_0(z) + c_1(z) e^{i(px+qy)+\sigma t} + c.c.$$

$$h(x, y, z, t) = 0 + h_1 e^{i(px+qy)+\sigma t} + c.c.$$

$$\phi_L(x, y, z, t) = \phi_{L0}(x, z) + \phi_{L1}(z) e^{i(px+qy)+\sigma t} + c.c.$$

$$\phi_S(x, y, z, t) = \phi_{S0}(x, z) + \phi_{S1}(z) e^{i(px+qy)+\sigma t} + c.c.$$

代入統御方程式，忽略非線性項，整理後可得基本解如下：

$$c_0(z) = 1 + A_0 \exp(-\beta_0 z)$$

$$h_0 = 0$$

$$\phi_{L0}(x, z) = z \cos \theta + x \sin \theta$$

$$\phi_{S0}(x, z) = (z \cos \theta + x \sin \theta) / \Sigma$$

其中， $A_0 = -\beta_0(k + \beta_0) / k$, $G_c = -\beta_0 A_0$

而線性解如下：

$$c_{11}(z) = c_{1110} \exp(-\beta_1 z) + c_{1101} \exp(\gamma_1 z).$$

$$\phi_{L11}(z) = E_L \exp(-az)$$

$$\phi_{S11}(z) = E_S \exp(az)$$

$$h_{11} = 1$$

其中， $E_S = \frac{\Sigma - 1}{\Sigma(\Sigma + 1)} \cos \theta$, $E_L = \frac{1 - \Sigma}{(\Sigma + 1)} \cos \theta$

$$\beta_1 = -[\beta_0 + \sqrt{(\beta_0^2 + 4(a^2 + i\omega_0 - ip\alpha \sin \theta))}] / 2$$

$$\gamma_1 = \beta_0 - a$$

$$c_{1101} = \alpha G_c a E_L / (-\beta_0 a - i\omega_0 + ip\alpha \sin \theta)$$

$$c_{1110} = (G - MG_c + Ua^2) / M - c_{1101}$$

及耗散方程式

$$-S_0(\beta_0 / 2 + k + R) = MN / (-\beta_0 / 2 + a + R)$$

$$+ MS_1(R^2 - \beta_0^2 / 4 - a^2 + ip\alpha \sin \theta) + MS_2$$

其中

$$R^2 = \beta_0^2 / 4 + a^2 - ip\alpha \sin \theta + \sigma$$

$$S_0 = G - MG_c + Ua^2$$

$$S_1 = -\beta_0(k - 1) / k$$

$$S_2 = kG_c - \alpha\beta_0(aE_L + ip\alpha \sin \theta) / k$$

$$N = \alpha a E_L G_c$$

由耗散方程式中定義一個新的參數的關係

式， $g \equiv kG / ((k - 1)M)$ 。在圖二中使用如下

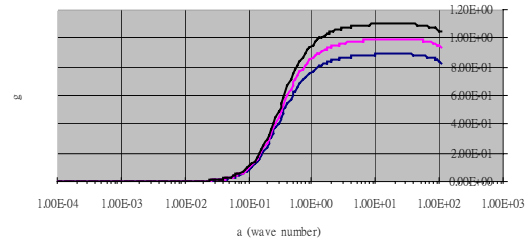
資料： $k = 0.1$, $\Sigma = 0.1$, $M = -2.0 \times 10^{-4}$,

$U = 10^{-8}$, $\theta = 45^\circ$ ，由下而上，

曲線 1 (藍色)： $\alpha = -0.05$ ，

曲線 2 (粉紅色)： $\alpha = 0.00$ ，

曲線 3 (黑色)： $\alpha = +0.05$ 。



圖二中顯示以不同的電場強度 α ，變量波數 a (水平方向) 與函數 g (垂直方向) 之變化圖

5. 非線性穩定性分析

現在，為了分析弱非線性穩定性，簡易地對相關變數以微小參數的觀點做展開

$$c = c_0 + \varepsilon c_1 + \varepsilon^2 c_2 + \varepsilon^3 c_3 + \dots$$

$$h = 0 + \varepsilon h_1 + \varepsilon^2 h_2 + \varepsilon^3 h_3 + \dots$$

$$\phi_L = \phi_{L0} + \varepsilon \phi_{L1} + \varepsilon^2 \phi_{L2} + \varepsilon^3 \phi_{L3} + \dots$$

$$\phi_S = \phi_{S0} + \varepsilon \phi_{S1} + \varepsilon^2 \phi_{S2} + \varepsilon^3 \phi_{S3} + \dots$$

而時間以大尺度變換

$$t = \omega_0 \frac{\partial}{\partial t_0} + \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial t_2} + \dots$$

$O(\varepsilon^2)$

統御方程式：

$$c_{20zz} - \beta_0 c_{20z} + \alpha \sin \theta c_{20z} - c_{20t} + \alpha G_c \exp(\beta_0 z) \phi_{L20z} = k_{20}$$

$$\phi_{L20zz} = 0$$

$$\phi_{S20zz} = 0$$

邊界條件在 $z = h(x, y, t)$

$$Dc_{20} - (k + \beta_0)c_{20} - kG_c h_{20}$$

$$- \alpha \frac{\beta_{20}}{k} D\phi_{L20z} = g_{20}$$

$$-Mc_{20} + (G_0 - MG_c)h_{20} = d_{20}$$

$$\Sigma D\phi_{S20z} - \phi_{L20z} = p_{20}$$

$$\phi_{S20} - \phi_{L20} + \left(\frac{1}{\Sigma} - \Sigma\right)h_{20} = q_{20}$$

邊界條件在 $z \rightarrow \infty$

$$c_{20} \rightarrow 0$$

$$\phi_{L20z} \rightarrow 0$$

$$\phi_{L20x} \rightarrow 0$$

邊界條件在 $z \rightarrow -\infty$

$$\Sigma \phi_{S20z} \rightarrow 0$$

$$\Sigma \phi_{S20x} \rightarrow 0$$

整理後可得如下解：

$$c_{20} = c_{2000} \exp(\beta_0 z) |F_1|^2 + \{c_{2011} \exp[(\beta_1 - a)z] + c_{2002} \exp[(\gamma_1 - a)z]\} |F_1|^2 + c.c.$$

$$h_{20} = h_{2000} |F_1|^2 + c.c.$$

$$\phi_{L20} = 0$$

$$\phi_{S20} = \left(1 - \frac{1}{\Sigma}\right) \cos \theta h_{20} + q_{20} |F_1|^2 + c.c.$$

統御方程式：

$$\nabla c_{22} + c_{22zz} - \beta_0 c_{22z} + \alpha \sin \theta c_{22z} - c_{22t} + \alpha G_c \exp(\beta_0 z) \phi_{L22z} = k_{22}$$

$$\nabla^2 \phi_{L22} + \phi_{L22zz} = m_{22}$$

$$\nabla^2 \phi_{S22} + \phi_{S22zz} = n_{22}$$

邊界條件在 $z = h(x, y, t)$

$$Dc_{22} - (k + \beta_0)c_{22} - kG_c h_{22}$$

$$- \alpha \frac{\beta_0}{k} D\phi_{L22z} = g_{22}$$

$$-Mc_{22} + (G_0 - MG_c)h_{22} = d_{22}$$

$$\Sigma D\phi_{S22z} - \phi_{L22z} = p_{22}$$

$$\phi_{S22} - \phi_{L22} + \left(\frac{1}{\Sigma} - \Sigma\right)h_{22} = q_{22}$$

邊界條件在 $z \rightarrow \infty$

$$c_{22} \rightarrow 0$$

$$\phi_{L22z} \rightarrow 0$$

$$\phi_{L22x} \rightarrow 0$$

邊界條件在 $z \rightarrow -\infty$

$$\Sigma \phi_{S22z} \rightarrow 0$$

$$\Sigma \phi_{S22x} \rightarrow 0$$

整理後可得如下解：

$$c_{22} = \{c_{2211} \exp[(\beta_1 - a)z] + c_{2202} \exp[(\gamma_1 - a)z] + c_{2202h} \exp[(\gamma_1 - a)z] h_{2200} + c_{2220} \exp(\beta_2 z) \}$$

$$F_1^2 \exp[2i(px + qy + t_0)] + c.c.$$

$$h_{22} = h_{2200} F_1^2 \exp[2i(px + qy + t_0)] + c.c.$$

$$\phi_{L22} = \{\phi_{L2200} + \phi_{L2222} h_{2200}\} F_1^2 \exp(-2az) \exp[2i(px + qy + t_0)] + c.c.$$

$$\phi_{S22} = \{\phi_{S2200} + \phi_{S2222} h_{2200}\} F_1^2 \exp(2az) \exp[2i(px + qy + t_0)] + c.c.$$

$O(\varepsilon^3)$

統御方程式：

$$\nabla c_{31} + c_{31zz} - \beta_0 c_{31z} + \alpha \sin \theta c_{31z} - c_{31t} + \alpha G_c \exp(\beta_0 z) \phi_{L31z} = k_{31}$$

$$\nabla^2 \phi_{L31} + \phi_{L31zz} = m_{31}$$

$$\nabla^2 \phi_{S31} + \phi_{S31zz} = n_{31}$$

邊界條件在 $z = h(x, y, t)$

$$Dc_{31} - (k + \beta_0)c_{31} - kG_c h_{31}$$

$$- \alpha \frac{\beta_0}{k} D\phi_{L31z} = g_{31}$$

$$-Mc_{31} + (G_0 - MG_c + Ua^2)h_{31} = d_{31}$$

$$\Sigma D\phi_{S31z} - \phi_{L31z} = p_{31}$$

$$\phi_{S31} - \phi_{L31} + \left(\frac{1}{\Sigma} - \Sigma\right)h_{31} = q_{31}$$

邊界條件在 $z \rightarrow \infty$

$$c_{31} \rightarrow 0$$

$$\phi_{L31z} \rightarrow 0$$

$$\phi_{L31x} \rightarrow 0$$

邊界條件在 $z \rightarrow -\infty$

$$\Sigma \phi_{S31z} \rightarrow 0$$

$$\Sigma \phi_{S31x} \rightarrow 0$$

整理後可得如下解：

$$c_{31} = \{c_{3101} \exp[(\beta_0 - a)z] + c_{3103} \exp[(\beta_0 - 3a)z] + c_{3112} \exp[(\beta_1 - 2a)z] + c_{3121} \exp[(\beta_2 - a)z] + c_{31\bar{1}2} \exp[(\beta_1^2 - 2a)z]\}$$

$$\begin{aligned} & \}F_1|F_1|^2 \exp[3i(px + qy + t_0)] \\ & + \{c_{1110} \exp(\beta_1 z) + c_{1011} \exp[(\beta_0 - a)z]\} \\ & \frac{\partial F_1}{\partial t_2} \exp[i(px + qy + t_0)] + c.c. \end{aligned}$$

$$h_{31} = h_{3100} F_1 |F_1|^2 \exp[3i(px + qy + t_0)] + c.c.$$

$$\begin{aligned} \phi_{L31} = & \{\phi_{L3111} + \phi_{L3131} h_{3100}\} F_1 |F_1|^2 \\ & \exp[3i(px + qy + t_0)] + c.c. \end{aligned}$$

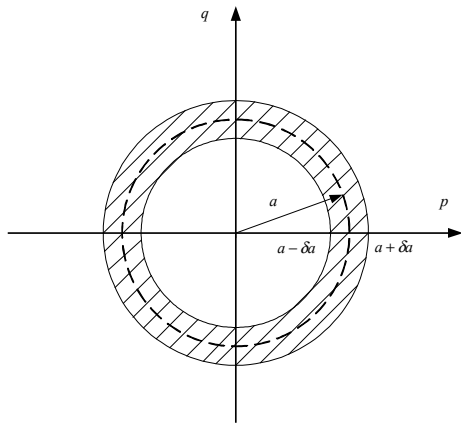
$$\begin{aligned} \phi_{S31} = & \{\phi_{S3111} + \phi_{S3131} h_{3100}\} F_1 |F_1|^2 \\ & \exp[3i(px + qy + t_0)] + c.c. \end{aligned}$$

最後由邊界條件令一階共振項係數為零即可求得 Landau 方程式

$$\frac{\partial F_1}{\partial t_2} = \sigma_0 F_1 + \sigma_1 F_1 |F_1|^2$$

6. 結論

本計畫第一年以弱非線性的穩定性理論推導出一條 Landau 方程式來研究凝態薄膜的製程與界面動態行為。經由線性穩定性分析時發現，結果顯示由於電場的偏轉下會產生振盪的效應即頻率不為零。



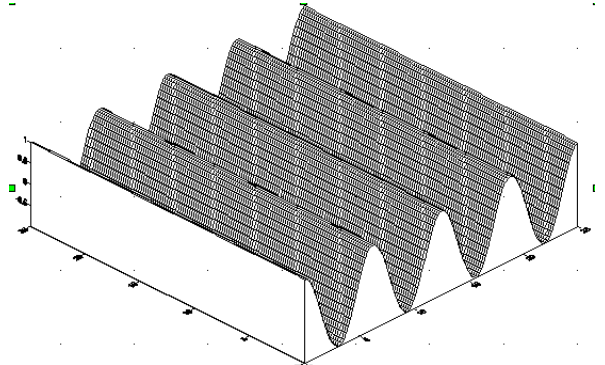
圖三、陰影區促成線性不穩定模型，而線性不穩定模型可促成二維空間的微小擾動波前緣變形產生

函數 g 在波數為 $|a|$ 有相同的臨界值（見圖三），由於 $a^2 = p^2 + q^2$ ，對函數 g 以微小參數的觀點做展開時，在波數為大小 $|a|$ 之空間上的任何一波向量均可能發生，而其所對應的振盪頻率亦為不同，因此其非線性波為無限多個微小波向量的疊加態。（見圖四、五）

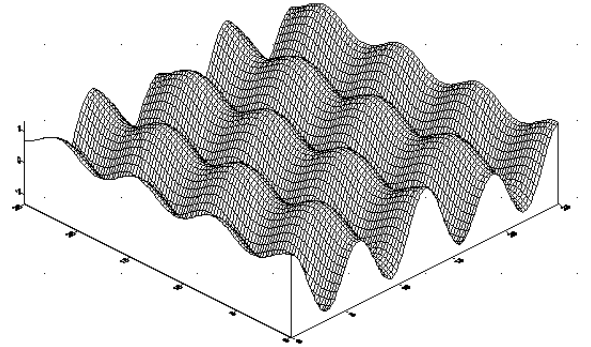
$$h(\vec{r}) = \sum_{a \in \text{circle}} h_i \exp[i(\vec{a} \cdot \vec{r} + \omega_i T)]$$

原本平坦的界面，受到偏離角度和強度的

電場的作用，由於空間中振盪的頻率不同，非線性波微小擾動，隨著時間的增加，產生水平的行波效應及垂直的脈動，讓界面變得沒有秩序井然。



圖四、 $h = \cos(x)$



圖五、 $h = \cos(x) + \epsilon \cos(0.5x + 0.866y)$
 $\epsilon = 0.1$

7. References

- [1] Mullins, W. W. and Sekerka, R. F., J. Appl. Phys. 35 (1964) 444.
- [2] Wollkind, D. J. and Segel, L. A., Philos Trans. Roy. Soc. London Ser. A 268 (1970) 351.
- [3] Warner, J. C. and Verhoeven, J. D., Met. Trans. AIME 4 (1973) 1255.
- [4] Okamoto, A., Lagowski, J., Gatos, H. C., J. Appl. Phys. 53 (1982) 1706.
- [5] Wheeler, A. A., Coriell, S. R. and McFadden, G. B., J. Crystal Growth 88 (1988) 1.
- [6] Coriell, S. R., McFadden, G. B., Wheeler, A. A. and Hrule, D.T.J., J. Crystal Growth 94 (1989) 334.
- [7] Wheeler, A. A., Coriell, S. R., McFadden, G. B. and Hrule, D.T.J., J. Crystal Growth 100 (1990) 78.

