

薄膜生长的理论模型与 Monte Carlo 模拟*

杨 宁¹⁾ 陈光华¹⁾ 张 阳²⁾ 公维宾¹⁾ 朱鹤孙²⁾

¹⁾北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100022)

²⁾北京理工大学材料科学研究中心, 北京 100081)

(2000 年 4 月 21 日收到, 2000 年 6 月 11 日收到修改稿)

用 Monte Carlo 方法模拟了薄膜的二维生长. 引入 Morse 作用势描述粒子间的相互作用情况, 研究了相互作用范围 α 对薄膜生长初期形貌的影响. 薄膜的生长经历了由临界核的形成、团的长大、形成迷津结构到连续成膜 4 个阶段. 模拟结果表明, 随着沉积粒子数的增加, 成团粒子所占百分比下降. 这与实际情况相符.

关键词: 薄膜生长, Monte Carlo 方法, Morse 势

PACC: 6855, 3120

1 引 言

随着科学技术的发展, 各行业对新材料的需求日益迫切. 薄膜材料, 特别是电子材料在现代材料中占有日益重要的地位. 为了提高薄膜质量, 人们总是通过调整制膜工艺条件来控制成膜的微观过程. 因此要想尽快地探索出成膜的最佳工艺条件, 就需要对粒子在衬底上的成膜过程和各种参数对成膜的影响有较深入的了解, 而计算机模拟理论恰好提供了这样一个有效的手段. 通过对不同模型的模拟及不同参数的设置, 可以了解不同工艺条件下的成膜过程及各参数变化对成膜的影响.

本文用 Monte Carlo 方法模拟了二维平面上粒子的成膜情况. 所考虑的成膜过程是大量微观粒子在给定宏观约束条件下的集体行为, 但就每一个粒子的行为而言, 则是随机的. 结合粒子的随机运动, 根据过程的物理特性设定一些概率规则, 理论模拟结果与实际情况符合较好.

2 薄膜生长的理论模型

利用周期性边界条件建立一个 100×100 的二维方格点阵. 考虑到衬底点阵原子势能的极小值应当位于各阵点的正上方, 所以落下的粒子只能位于某个阵点所在的坐标处, 而不会落在阵点之间的位

置. 这相当于按衬底的晶格结构外延生长, 仍生成二维结构的膜. 这样, 以点阵常数为单位, 粒子坐标只取整数值. 同理, 粒子扩散的步长也为点阵常数.

粒子之间的作用势采用讨论材料物理性质时常用的 Morse 势, 即

$$\phi(r_{ij}) = D \{ \exp[-2\alpha(r_{ij}/r_0 - 1)] - 2 \exp[-\alpha(r_{ij}/r_0 - 1)] \}, \quad (1)$$

r_{ij} 为编号为 i, j 两粒子之间的距离; D 和 α 分别为相互作用的强度和范围; r_0 为势能最低点的位置, 即平衡位置; D 可用下列参数表示: E_{ff}, E_{fs}, E_{ss} ; E_{ff} 为成膜粒子间的结合能; E_{fs} 为成膜粒子与衬底粒子间的结合能; E_{ss} 为衬底粒子间的结合能. 本文只考虑在二维情况下的单层膜的生长.

粒子在衬底上的运动可分为三种情况: (1) 吸附: 粒子被吸附在衬底表面. 在本模型中假设为物理吸附; (2) 扩散: 粒子在衬底上迁徙, 粒子的扩散方向应使系统的整体能量降低; (3) 蒸发: 粒子获得一足够大的能量使其脱离衬底. 本文只涉及前两种情况, 粒子的再蒸发将另文讨论.

在本模型中, 每次有一个粒子随机落到衬底上, 若粒子落到第二层上则根据下落的位置, 按照一定概率扩散到衬底上. 用(1)式计算该点处粒子的势能, 在该粒子的 4 个最近邻点(图 1 中的 1, 2, 3, 4 格点)中, 选择可以使系统能量处于更低的点扩散, 若无这样的点则根据 Boltzmann 因子 ρ_B 判断是否扩散:

* 国家自然科学基金(批准号 69876003 和 19874007)及北京市自然科学基金(批准号 2982013)资助的课题.

$$\rho_B = e^{-\Delta H/kT}, \quad (2)$$

ΔH 为系统能量的改变量; k 为 Boltzmann 常数; T 为系统温度. 因此当新位置的能量高于原来位置的能量时, 新位置就有一定的概率被接受. 这样处理可以保证当系统处于一个局部范围内的能量最低点时, 系统有可能离开该极小值点, 到达整个系统能量的最小值处, 否则系统将陷于该极小值点处, 无法使系统的自由能达到最小.

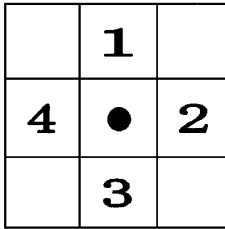


图1 沉积粒子及其4个最近邻位置

本文采用了周期性边界条件, 这样当粒子从衬底左边扩散出去后, 相应地, 从右边相对位置会进来一个粒子; 当粒子从上边出去后, 会从下边相应位置进来一个粒子. 同理, 当左右、上下相对位置分别有粒子存在时, 认为这些粒子相应的近邻处有粒子存在, 统计成团个数时将其计算在内.

计算某格点上粒子的势能时, 并不只是考虑4个最近邻处粒子对其的影响, 而是根据 Morse 势中作用范围 α 的取值来决定. 如图2所示, 根据不同

的 α 值, 可取得不同的作用范围 R , 在 R 范围内的粒子都被予以考虑.

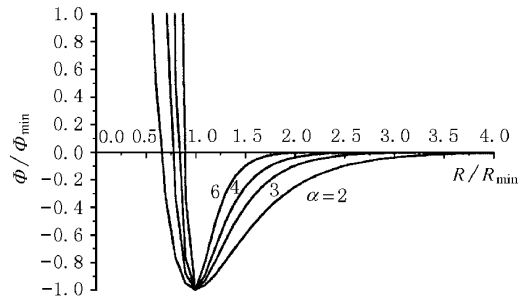


图2 Morse 势势能曲线

根据上述模型编写了程序, 实时模拟了薄膜的二维生长.

3 结果与讨论

计算了在方形格子表面上薄膜的沉积过程, 表面格点数为 $L^2 = 100 \times 100$. 图3(a)–(f)为参数为 $\alpha = 2, T = 300 \text{ K}, E_{ff} = 0.2 \text{ eV}, E_{fs} = 0.4 \text{ eV}$ 时薄膜的形貌图. 可以看出在此条件下, 粒子趋向于成团生长, 生长过程分别经历了临界核的形成、原子团的长大、迷津结构的形成和连续成膜^[11]等几个阶段.

图4(a)–(f)为其他条件相同, 而 $\alpha = 6$ 时薄膜的形貌图. 可以看出与 $\alpha = 2$ 时有很大区别. 此时沉积的粒子分布十分分散, 不易成团生长.

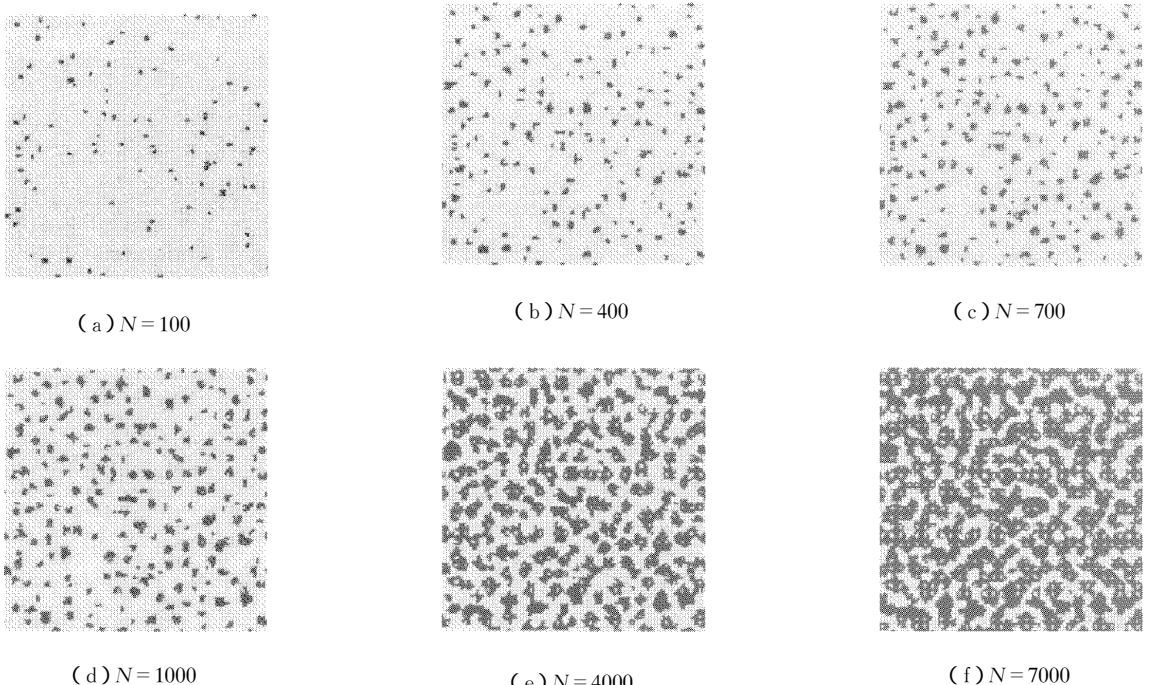


图3 $\alpha = 2$ 时薄膜形貌图

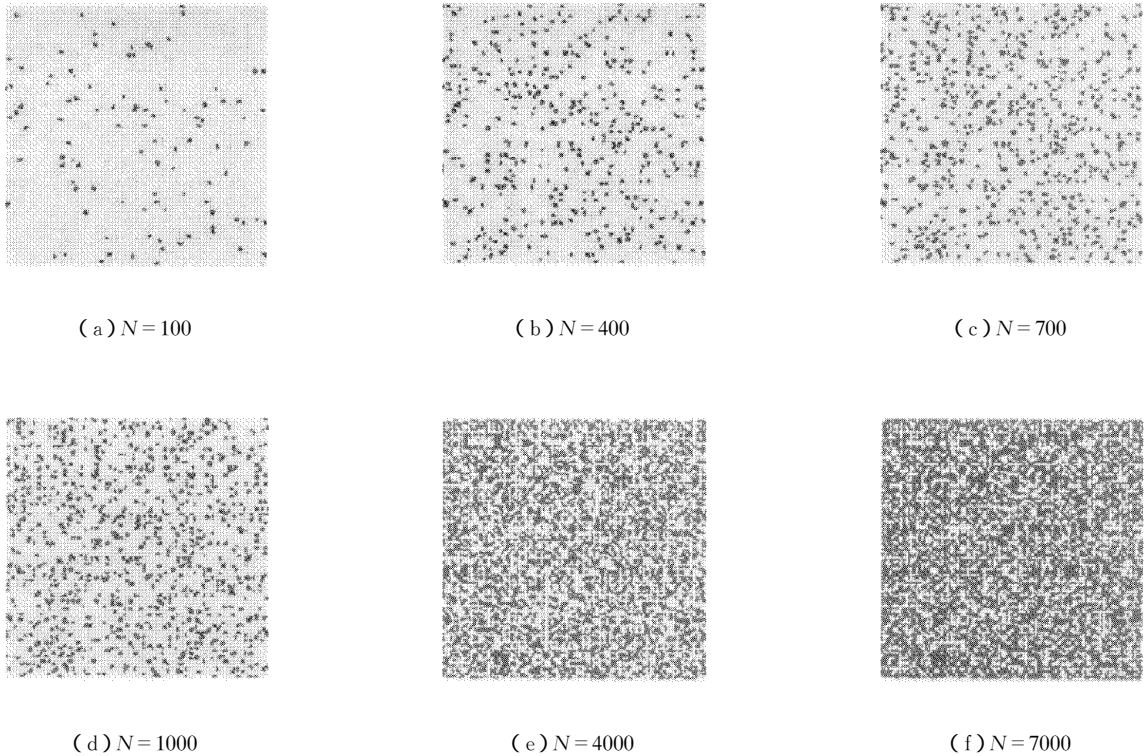
图 4 $\alpha = 6$ 时薄膜形貌图

图 5 为成团个数 C 随沉积粒子数 N 变化的规律. 可以看出, 团的个数随沉积粒子数的增加而迅速增加, 到达极大值后又逐步下降. 对应于 $\alpha = 2$ 时, 成团数目增加迅速, 极值点出现在沉积粒子数为 1000—2000 之间, 且在下降阶段的末期趋近于 1. 对于 $\alpha = 6$ 时, 团的数目开始时很少, 经过阈值后, 团的数目增加较快, 但与 $\alpha = 2$ 时相比, 仍较为缓慢. $\alpha = 6$ 时曲线的极大值点出现在 3000—4000 之间. 这参照图 3、图 4 可以很容易地得到解释. 图 5 中的极大值表示稳定的原子团密度达到了饱和, 而过了极大值, 由于原子团之间的合并占主要地位, 使原子团的数目减小, 趋近于 1 的转折点, 对应于原子团合并成一个大团, 形成迷津结构, 这时沉积到衬底上的粒子主要是填补迷津结构的空隙, 这标志着连续成膜的开始.

图 6 为成团粒子数占沉积粒子数的百分比 ρ_c 随沉积粒子数 N 变化的情况. 可以看到 $\alpha = 2$ 时, ρ_c 随沉积粒子数的增加而急剧上升, 随后又缓慢下降,

极值点约在 1000 处. $\alpha = 6$ 时, 上升趋势则相对缓慢得多, 极值点出现在 5000 左右. 值得注意的是, 两条曲线在到达极值点后都缓慢下降, 而并不是趋近于饱和^[2]. 这表明在此阶段沉积的粒子中用于在衬底上成团的粒子数所占的比例减小了. 这是由于对模型的不同处理方法造成的. 在本模型中, 对于落到第二层上的粒子, 若其落到团的边缘, 则可扩散到下一层. 若该粒子的 4 个可扩散方向上都有粒子存在时, 则认为它所落的位置靠近团的中央, 此时扩散到下一层的概率极小, 因此, 认为它不再扩散而是落在第二层上. 在总的沉积粒子数中记入该点, 但在计算第一层的成核情况时, 并不记入该点. 由此可知曲线的下降趋势说明第二层以上粒子的沉积所占的比重逐渐增加, 这在三维生长模型中得到了证实. 在其他的二维模型^[2-4]中, 若有落到第二层上的粒子, 则取消重落或让其在第二层上扩散直至跃迁到第一层, 在这种情况下, 所有沉积的粒子均用于第一层上的成膜, 因此最后会趋近饱和.

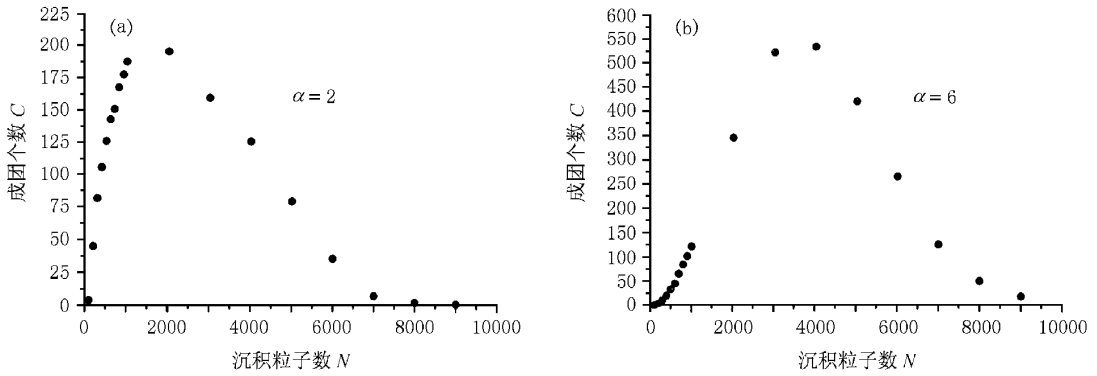
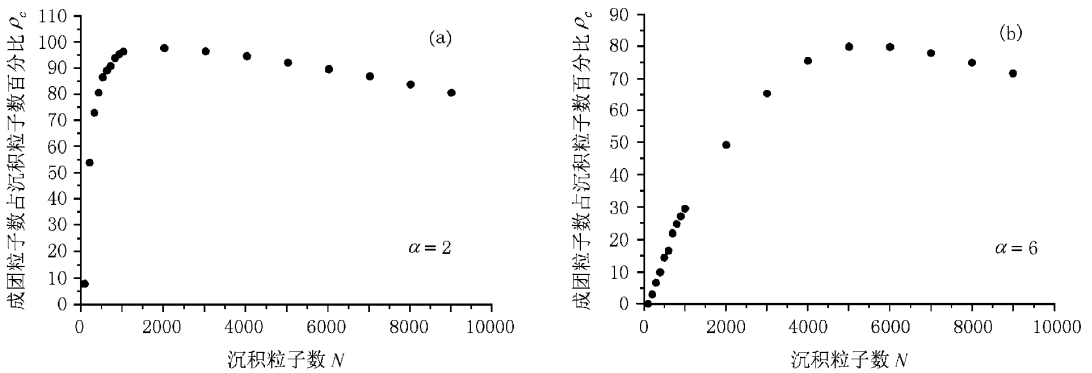


图 5 成团个数随沉积粒子数变化规律

图 6 成团粒子数占沉积粒子数的百分比 ρ_c 随沉积粒子数 N 变化规律

4 结 论

1. 用计算机模拟研究了薄膜生长机理,给出了微观生长过程的详细图像.

2. Morse 势中相互作用范围 α 影响薄膜的形貌, $\alpha=2$ 时,薄膜趋向于成团生长, $\alpha=6$ 时,薄膜趋向于分散生长.

3. 得到的 ρ_c-N 曲线有一下降趋势,此趋势说明了随着沉积粒子的增加多层生长所占比重逐渐增加,这更符合实际情况.

- [1] Z. Q. Xue, Q. D. Wu, H. Li, *Thin Film Physics*, 1st ed. (Publishing House of Electronics Industry, Beijing, 1991), p. 20 (in Chinese) [薛增泉、吴全德、李浩, 薄膜物理, 第1版(电子工业出版社,北京,1991),第20页].
- [2] G. Yu, G. Z. Yue, *J. Qingdao Institute of Chemical Technology*, **17** (1996) 279 (in Chinese) [于工、岳国珍, 青岛化工学院学报, **17** (1996) 279].
- [3] R. Smith, A. Richter, *Thin Solid Films*, **343-344** (1999), 1.
- [4] Z. L. Liu, H. L. Wei, H. W. Wang, J. Z. Wang, *Acta Physica Sinica* **48** (1999), 1302 (in Chinese) [刘祖黎、魏合林、王汉文、王均震, 物理学报, **48** (1999), 1302].

MONTE CARLO SIMULATION OF THIN FILMS GROWTH*

YANG NING¹⁾ CHEN GUANG-HUA¹⁾ ZHANG YANG²⁾ GONG WEI-BIN¹⁾ ZHU HE-SUN²⁾

¹⁾ School of Materials Science and Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China)

²⁾ Research Center of Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(Received 21 April 2000 ; revised manuscript received 11 June 2000)

ABSTRACT

Two-dimensional growth of thin films is simulated using the Monte Carlo method. The effect of the interaction between particles on the morphology of the films at the preliminary stage has been investigated using Morse potential. The growth of films consists of four stages including formation of critical nucleus, growth of clusters, formation of maze structure and appearance of continuous film. The simulated results indicate that the percentage of particles with monomers being not included decreases with the increase of the number of adatoms, which is in agreement with the actual conditions.

Keywords : thin film growth, Monte Carlo method, Morse potential

PACC : 6855, 3120

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 69876003 and 19874007) and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 2982013).