

Au/Au(100)外延薄膜生长的计算机模拟 及其微观机制研究*

张庆瑜 马腾才

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室,大连 116024)

潘正瑛 汤家镛

(复旦大学现代物理研究所基于加速器的原子及原子核物理开放实验室,上海 200433)

(1999年9月13日收到,1999年10月9日收到修改稿)

在分子动力学研究的基础上建立了气相沉积原子的沉积动力学物理模型,并根据在局域环境下的表面原子扩散模型,通过运动学 Monte Carlo 方法研究了 Au/Au(100)外延薄膜的初期生长过程,探讨了薄膜外延生长随基体温度的变化.通过气相外延沉积的计算机模拟发现,单原子扩散过程在薄膜生长中起着极为关键的作用.当薄膜生长温度低于单原子的扩散温度时,表面原子的成核和表面岛的生长主要是由沉积原子的空间随机性和表面原子密度增加而决定的.随着薄膜生长温度的提高,薄膜的生长模式则取决于单原子的层内扩散和层间扩散的竞争.

PACC: 6855

1 引 言

近年来,随着扫描隧道电子显微镜、原子力显微镜等具有原子水平分辨能力的分析手段的出现,人们对薄膜生长的微观机制有了更为深入的认识和理解.然而,由于人们在实验上尚无法完全跟踪原子沉积和薄膜生长过程中的所有物理过程,所以基于半经验原子间相互作用势的计算机模拟仍然是研究表面原子静态和动态特性的重要手段.同时,原子水平上的实验研究为发展和完善计算机模拟模型提供了重要的实验依据.

本文在分子动力学研究的基础上建立了气相沉积原子的沉积动力学物理模型,并根据在局域环境下的表面原子扩散模型,通过运动学 Monte Carlo 方法(KMC)研究了 Au/Au(100)外延薄膜的初期生长过程,探讨了薄膜外延生长随基体温度的变化以及 Au/Au(100)外延薄膜生长的物理机制.

2 物理模型和模拟方法

薄膜生长涉及气相原子的沉积动力学过程和表

面原子的生长运动学过程两类性质不同的物理过程.气相原子的沉积动力学过程一般发生在 10^{-12} s 范围,是一种瞬时过程.表面原子的生长运动学过程则发生在 10^{-9} — 10^{-3} s 的范围,主要是表面原子和缺陷的扩散过程,涉及到表面原子和缺陷的复合、表面原子的迁移、凝聚和形核.在模拟薄膜生长时,区分这两类性质不同的物理过程是非常重要的.因此,在本工作中,把沉积动力学过程和生长运动学过程划分为两个相对独立的物理过程,并分别加以处理.

2.1 气相沉积原子对表面形貌的影响

为建立有关描述气相沉积原子的沉积动力学过程的物理模型,我们首先利用分子动力学方法模拟了沉积原子对表面原子不同构型的影响(有关分子动力学模拟的方法描述见文献[1]).图1是能量为 0.1 eV 的沉积原子(相当于气相外延沉积原子)沉积在 4 原子和 9 原子表面岛上时沉积原子对表面岛构型影响的统计平均结果,图中 \times 为沉积原子的中心位置,图中的数字为在该位置找到原子的概率.从图中可以看出,对于能量为 0.1 eV 的沉积原子来说,由 4 个原子构成的具有四重空位的表面岛就已经是非常稳定的了.此时,构成表面岛的原子因沉积

* 国家自然科学基金重点项目(批准号:19835030)资助的课题.

原子的撞击而发生位置迁移的概率仅为 0.03. 对于由 9 个原子构成的表面岛, 只有当沉积原子的中心在表面岛的角上时, 才可能出现构成表面岛的原子发生位置迁移的事件. 被迁移的原子是距离沉积中心最近的、在原子层内仅有两个键的角原子, 且迁移率仅为 0.05. 以上结果说明: 气相沉积原子在沉积过程中所释放的结合能潜热无法对在原子层内成有

两个键以上的表面原子产生严重的影响, 具有四重空位的 4 原子表面岛(区别于单原子链和非规则原子链)是促使薄膜沿法向生长的最小表面岛构型, 即具有四重空位的 4 原子表面岛是新原子层出现的必要条件. 因此, 本文在气相原子沉积过程模拟时, 认为四重空位是承受沉积原子的稳定位置.

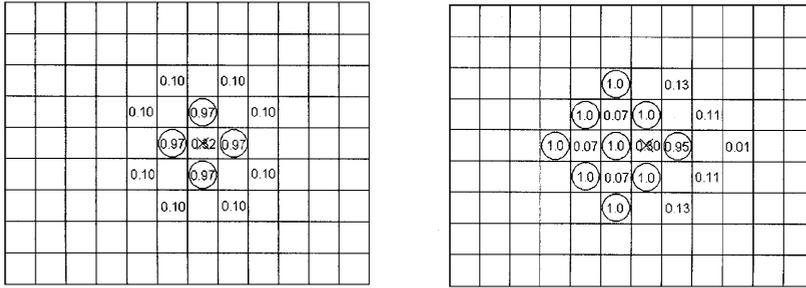


图 1 气相沉积原子对表面原子构型的影响 (空心圆为初始构型, 数字为沉积原子后在该位置找到原子的概率)

2.2 表面原子的扩散模型

表面原子的扩散过程是影响薄膜生长的重要因素. 本文把表面原子的扩散过程分为层内扩散和层间扩散两种情况. 层内原子扩散势垒计算采用了 Voter 提出的 10 原子局域环境模型^[2](见图 2). 根据局域环境的表面原子(图中数字所代表的位置)的存在与否, 共有 1024 种局域环境构型. 每一个局域环境构型, 对应着一个原子右跳势垒. 由于表面岛存在边和角两类边界, 因此应考虑不同边界条件下表面原子层间扩散的局域环境构型. 与层内扩散相对应, 图 3 是考虑了两种不同边界情况的层间扩散势垒计算的表面原子局域环境模型, 其中浅颜色的实心圆代表表面原子下一层的原子. 由于非四重空位的层间原子扩散势垒很小, 因此在计算机模拟中非

四重空位上的层间原子迁移采用“下漏”模型^[3], 即原子沉积或跳跃到非四重空位上时是不稳定的, 它将继续向下滚动直到落在四重空位位置上.

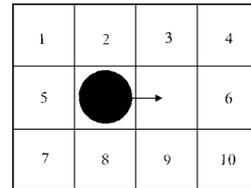


图 2 层内扩散的表面原子局域构型

2.3 计算机模拟方法

表面原子的扩散过程由 KMC 方法完成. 根据简单近似下的态转变理论, 表面原子沿某一特定方

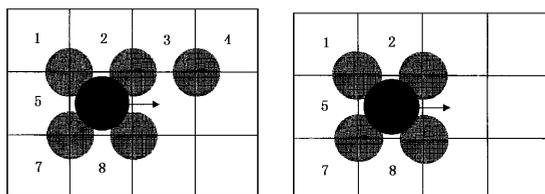


图 3 层间扩散的表面原子局域构型 I 和 II

向的跃迁速率为^[2]

$$h = f \exp\left[-\frac{E_b}{k_B T}\right], \quad (1)$$

其中 f 为表面原子的振动频率,即 Debye 频率, k_B 为 Boltzmann 常数, T 为薄膜生长温度, E_b 为表面原子的扩散势垒高度,其定义为^[4]

$$E_b = E_{\text{sad}} - E_0, \quad (2)$$

其中 E_0 为表面原子在正常吸附位置时系统总能量的最小值, E_{sad} 为表面原子在扩散路径的鞍点时系统总能量的最小值. 体系的最小势能通过静态点搜索技术,利用 EAM 原子间相互作用势计算^[5].

表面原子在 $\text{fcc}(100)$ 表面上有四个可能的跳跃方向,当在某一特定方向上有最近邻原子存在时,则表面原子沿此方向的跃迁速率为 0,否则根据局域构型由(1)式求出跃迁速率 $k(i)$. 对于有 N 个表面原子的表面原子扩散过程,所有表面原子的总逃逸速率为

$$K = \sum_{i=1}^{nN} k(i), \quad (3)$$

其中 $n=4$. 所以,在 $\Delta t = 1/K$ 的时间间隔内,某一表面原子在某一特定方向的跃迁概率为

$$P(i) = k(i) \mathcal{Y} K. \quad (4)$$

在具体的计算机模拟中,表面原子的 Debye 频率 $f = 0.5 \times 10^{12}$ Hz,沉积速率为每秒 0.05 个单原子层. 薄膜生长的初始表面为 $160 \times 160 \times 4$ 的面心立方点阵. 与分子动力学相比,由于 KMC 方法不涉及复杂的数值计算,因此,可以在模拟的时间尺度上和表面粒子数目上更接近真实的物理过程.

3 薄膜的初期生长过程

图 4 给出了模拟得到的不同温度下不同时刻的薄膜生长形貌. 从图中可以看出,对于表面覆盖度为 0.2 的情况,100 K 时的薄膜表面形貌中单原子占有相当大的比例,而且表面岛以二聚体(dimer)、三聚体(trimer)和单原子链(monomer string)为主,说明此时的表面原子扩散对表面形貌的影响很小,即表面的成核过程取决于沉积原子的位置随机性;当温度增加到 300 K 时,表面原子的扩散已经开始对成核过程产生影响,单原子的比例明显减少,而且表面岛的尺寸也有显著增加,但是二聚体、三聚体和单原子链仍占有一定的比例,说明此时表面原子一旦成核就变得相当稳定;当温度增加到 400 K 时,表面岛

的形状发生了变化,此时表面岛中基本不存在二聚体、三聚体和单原子链,这说明这些表面实体在 400 K 下不再是稳定的,即热激活可以使结合成二聚体、三聚体和单原子链的表面原子分离,再次成为单原子而继续扩散,直到与更稳定的表面岛相结合,如双原子链(dimer strings);当温度增加到 450 K 时,表面岛的面积进一步长大,表面岛的形状更加有规则,同时在表面岛中出现点缺陷.

当表面覆盖度增加到 0.5 时,尽管不同生长温度下的表面岛面积都有不同程度的增加,并在表面岛上出现了更高一层的表面原子,但从表面岛的总体特征上看与表面覆盖度为 0.2 时是相似的. 同时从图中可以看出,随着表面覆盖度的增加,表面岛开始彼此连通,但不同生长温度下的表面岛连通方式是明显不同的. 在生长温度为 100 K 时,表面原子的扩散能力极为有限,因此表面岛的长大和连通主要以沉积原子的瞬时“下漏”方式进行的,而且表面岛上的表面原子多数是一些单原子,同时由于表面岛的四重空位数比较少,表面岛上的原子数量也比较少;生长温度为 300 K 时,单原子的扩散使表面岛的面积增加,表面岛的连通以单原子链为主,同时表面岛上的原子数量也有明显增加,说明此时表面原子的层间扩散比较小;当生长温度为 400 K 时,由于二聚体、三聚体和单原子链不再是稳定表面原子构型,因此此时表面岛的连通是通过表面岛的面积增加而实现的,表面岛上的原子数量减少的原因是表面原子的层间扩散能力增强的结果;生长温度为 450 K 时,由于表面原子扩散能力的增强,表面岛的形状更加有规则,表面岛的面积明显增加,数量减少,同时层间扩散使得表面岛上的原子难以成核.

为了进一步了解不同温度下薄膜的初期生长特征,图 5 给出了表面覆盖度为 0.2 时不同生长温度下的表面岛覆盖度随表面岛粒子数的分布情况. 同时,我们引入平均表面岛粒子数的概念,其定义为

$$S = \sum_{s=1} s N_s(\theta) \mathcal{Y} \sum_{s=1} N_s(\theta), \quad (5)$$

其中 s 为表面岛中的原子数, $N_s(\theta)$ 是表面覆盖度为 θ 粒子数为 s 时的表面岛密度. 图 6 是不同生长温度下的平均表面岛粒子数随表面覆盖度的变化. 图 5 和图 6 从两个不同的侧面反映出表面岛的生长随表面覆盖度的和生长温度的变化情况. 对于 100 K 的情况,由于表面原子的扩散能力很小,薄膜表面以单原子为主,表面岛的面积增长极为缓慢,随着生长温度的提高,表面原子的扩散能力增强,多原子构

成的表面岛成为薄膜的主体,平均表面岛的面积随 表面覆盖度的增加呈指数增长.

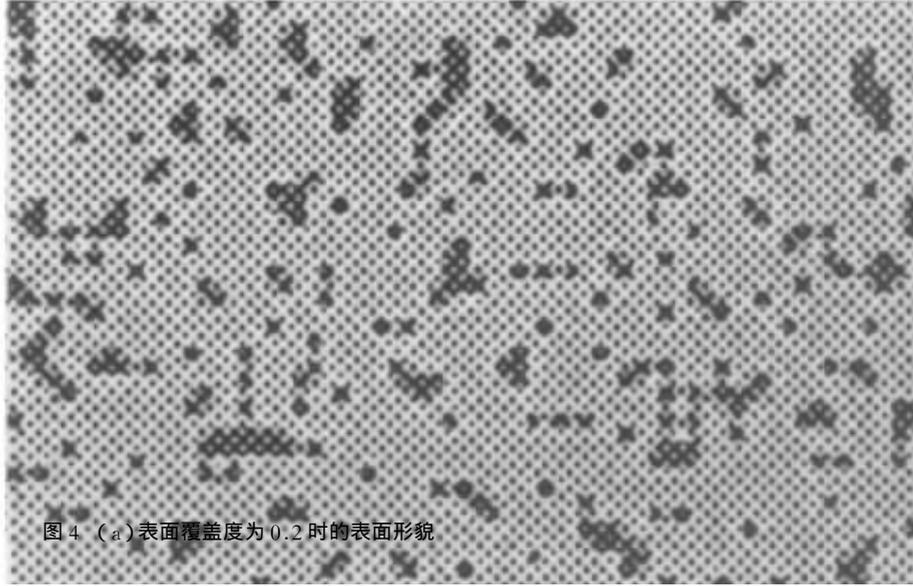


图 4 (a) 表面覆盖度为 0.2 时的表面形貌

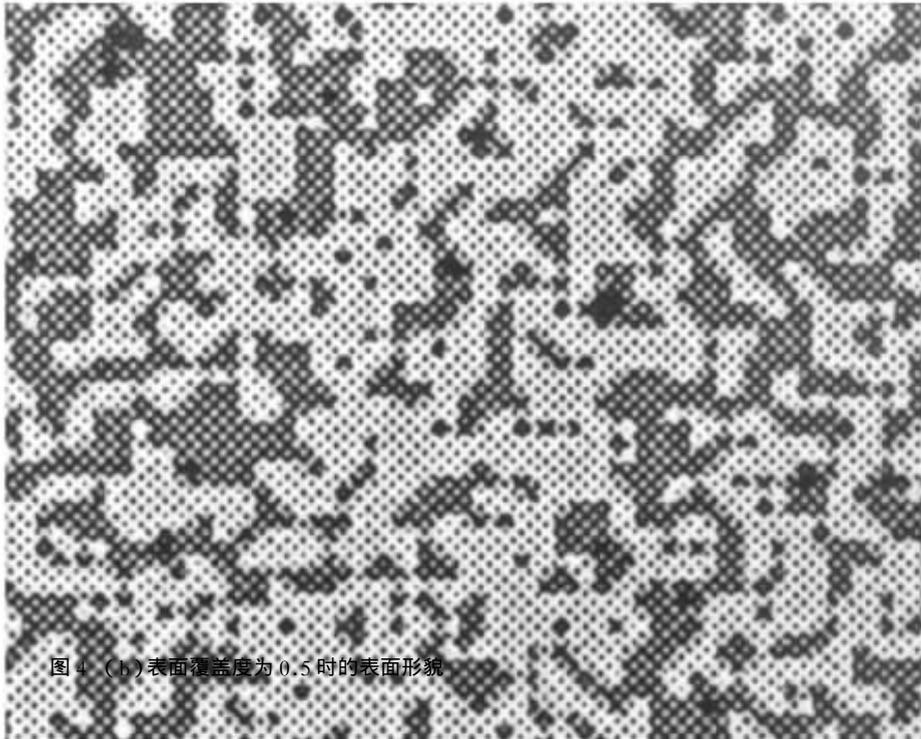


图 4 (b) 表面覆盖度为 0.5 时的表面形貌

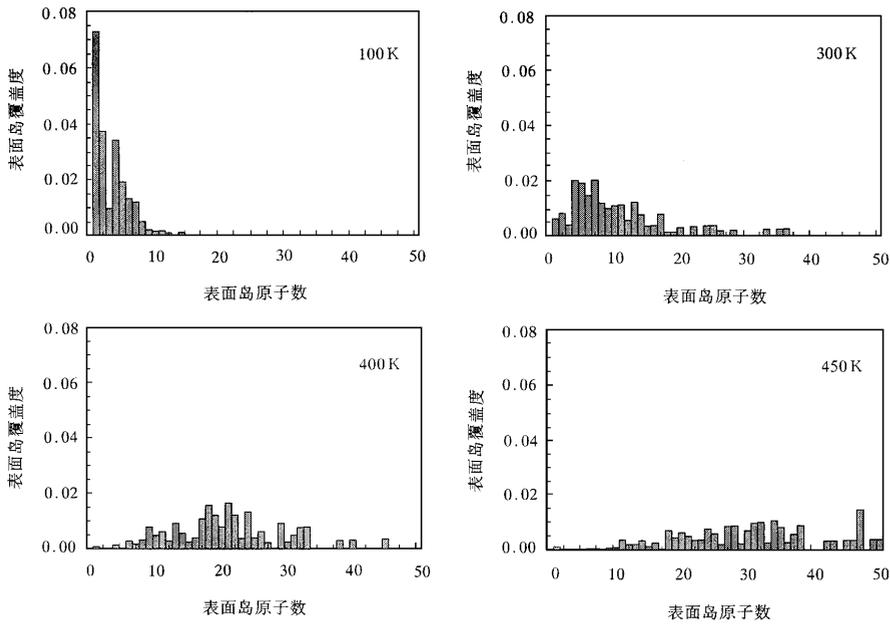


图 5 表面岛覆盖率随表面岛原子数的分布情况(总覆盖度为 0.2)

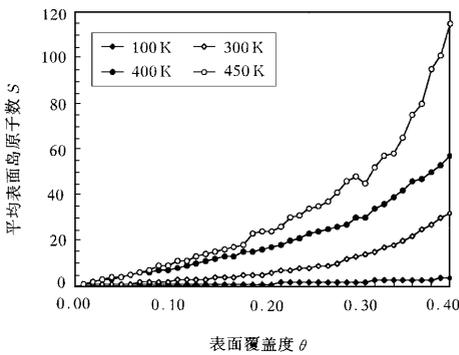


图 6 平均表面岛原子数随表面覆盖度的变化

4 生长温度对薄膜生长模式的影响

图 7 和图 8 分别给出了不同生长温度下的表面粗糙度和 Bragg 衍射强度随表面覆盖度的变化. 从 Bragg 衍射强度随表面覆盖度的变化趋势上看, 在生长温度从 450 K 变化到 100 K 的过程中, Bragg 衍射强度随温度的演变方式经历了等幅振荡—振荡衰

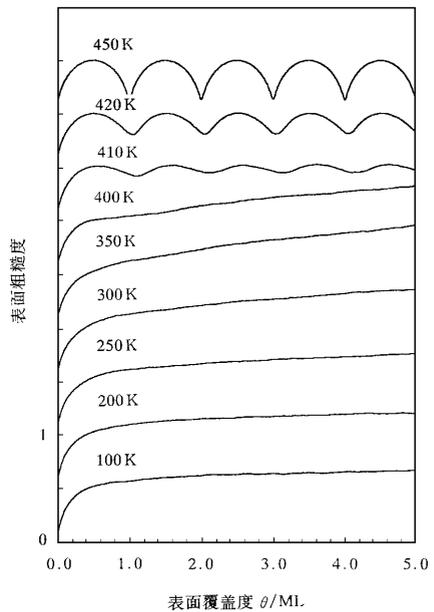


图 7 不同温度下的表面粗糙度随表面覆盖度的变化

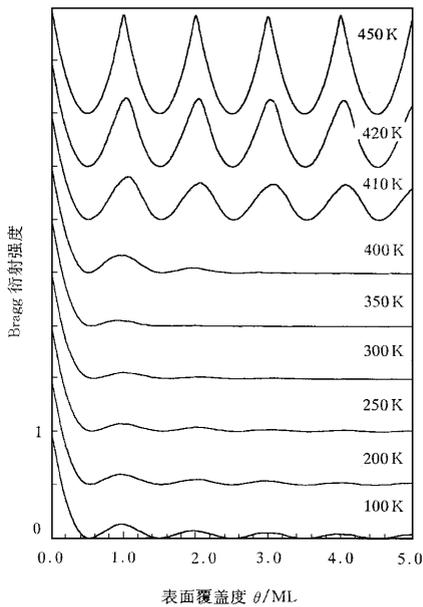


图 8 不同温度下的 Bragg 衍射强度随表面覆盖度的变化

减—振荡再现过程,这与Kunkel等人的金属同质外延的实验结果相同^[6-8].从图中可以看出,当生长温度高于 450 K 时,薄膜生长属于标准的层状生长模式,即Frank-van der Merwe 生长模式.随着生长

温度的下降,Bragg 衍射强度的振幅逐渐减弱.但在 410 K 以上时,Bragg 衍射强度仍表现为等幅振荡,说明此时薄膜仍属于层状生长.400 K 时的 Bragg 衍射强度开始出现阻尼振荡的现象,而且只是在表面覆盖度为 1 时有一个比较强的衍射峰,说明此时薄膜生长开始出现岛状生长的趋势.当生长温度下降到 350 K 附近时,薄膜生长基本属于岛状生长模式,即 Wolmer-Weber 生长模式.随着生长温度的继续下降,Bragg 衍射强度振荡现象再次出现.当生长温度达到 200 K 时,Bragg 衍射强度随表面覆盖度的振荡已经十分明显.在 100 K 时,Bragg 衍射强度的已经没有明显的阻尼衰减.尽管低温下的薄膜生长的 Bragg 衍射强度显示出比较明显的振荡形式,但是 Bragg 衍射强度很弱,说明此时的薄膜生长与层状生长模式有显著的区别,一般称为准二维层状生长模式.从以上的分析可以看出,随着生长温度从 450 K 变化到 100 K,薄膜生长模式的变化过程为层状生长—岛状生长—准二维层状生长.

从表面粗糙度随表面覆盖度的变化趋势上可以看出,当生长温度在 410 K 以上时,表面粗糙度随表面覆盖度的变化是等幅振荡的,具有典型的层状生长特征.当生长温度在 400 K 以下时,表面粗糙度的总体变化趋势是随沉积原子数量的增加而增加,不同生长温度下表面粗糙度随表面覆盖度变化的差别在于表面粗糙度的上升速度不同.生长温度在

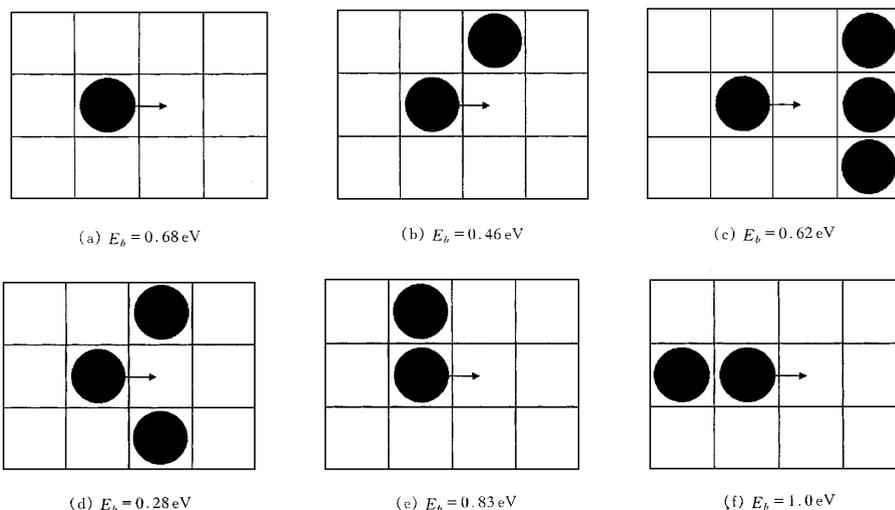


图 9 表面原子层内扩散时的典型局域构型

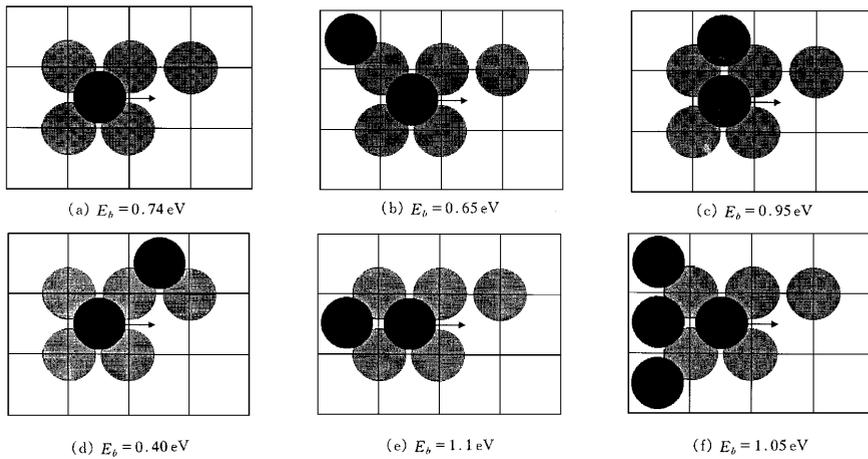


图 10 表面原子层间扩散-I 时的典型局域构型

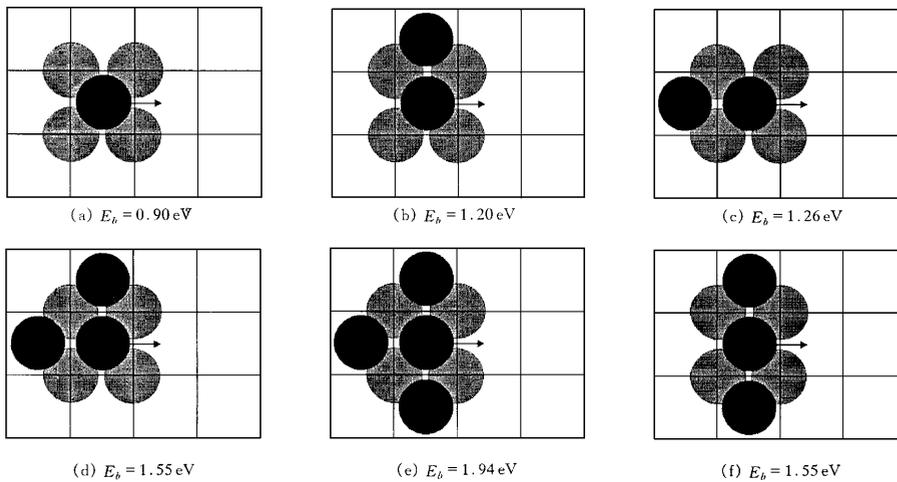


图 11 表面原子层间扩散-II 时的典型局域构型

350 K 附近时,随表面覆盖度增加,表面粗糙度的上升速度比较快,说明此时生长岛随表面覆盖度的增加不断长大,具有典型的岛状生长特性.随着生长温度的进一步降低,表面粗糙度的上升速度逐渐下降.当生长温度为 100 K 时,表面粗糙度随表面覆盖度的变化极为缓慢,说明生长岛的高度随表面覆盖度的变化没有明显地增加,这是完全的岛状生长所不

具备的特征.因此,从表面粗糙度的角度看,低温下薄膜生长所出现的准二维层状生长模式可以近似看成等表面粗糙度生长.

5 气相外延薄膜生长的微观机制

通过前面的薄膜生长特征分析可以看出,生长

温度不仅可以改变薄膜生长的初期表面形貌,而且可以改变薄膜的生长模式,这说明表面原子扩散在薄膜生长的过程中起着极为重要的作用.为了进一步探讨表面原子扩散在薄膜生长过程中的作用,图9给出了表面原子在层内扩散过程中的一些典型的局域表面原子构型,图10和图11分别给出了处于两种边界情况的表面原子在层间扩散过程中的一些典型的局域表面原子构型,图中同时给出了表面原子的扩散势垒.对于层内扩散,图9中(a)对应于表面原子的单原子扩散(b)-(d)对应于表面原子的成核和表面岛的生长过程,而(e)和(f)对应于生长核分解和表面原子脱离表面岛.表1是根据(1)式计算的对于沉积率为0.05的薄膜生长过程,在两个相邻沉积原子的时间间隔内,各种表面原子构型下表面原子扩散跃迁概率 $h \approx 1$ 时所对应的生长温度.

表1 表面原子跃迁概率约为1时的生长温度

	a	b	c	d	e	f
层内扩散	360	240	320	150	440	530
层间扩散-I	390	350	500	210	580	560
层间扩散-II	480	640	670	820	1010	820

从扩散势垒的计算结果可以看出,处于任何表面原子构型的原子扩散温度都高于150 K,说明在100 K的薄膜生长过程中,表面原子扩散对薄膜生长形貌的改变很小,表面原子可以看成是无扩散能力的刚性硬球,即此时薄膜生长类似于刚性硬球沉积.因此,此时的表面原子成核和三维岛的生长,完全取决于沉积原子的空间随机性和表面原子密度的增加.随着表面覆盖度的增加,三维岛的生长和原子的“下漏”达到动态平衡,从而导致准二维层状生长模式的出现.当生长温度在200 K左右时,对应于图9(b)的成核过程和图9(d)的单原子链生长过程开始影响表面的形貌,其结果是导致薄膜表面的二聚体和单原子链的比例增加.由于此时单原子的扩散速率仍然很低,表面岛的面积增长则主要是通过表面原子密度的增加.同时,薄膜表面的二聚体和单原子链的比例增加以及局域环境调整,使得表面岛上的四重空位增加,从而导致表面岛三维生长的概率上升,薄膜Bragg衍射强度减弱.但是此时表面原子的局域位置调整的范围只存在于最近邻原子之间,难以促成比较大的三维岛的形成.

当生长温度达到350 K左右时,单原子开始出现层内扩散,同时一些层间扩散过程也开始发生,此

时单原子层内扩散成为表面原子成核和表面岛生长的主要因素.由于此时表面层间扩散的概率比较小,而原子层内扩散使得表面岛的面积增长比较快,所以导致薄膜以岛状模式生长,表面粗糙度增加.当生长温度在400 K附近时,处于第一类边界条件的单原子层间扩散已经十分显著,从而抑制了表面岛的高度增长,此时薄膜开始出现层状生长的趋势.但是由于此时处于第二类边界条件的层间扩散概率很小,从而导致薄膜表面粗糙度继续随表面覆盖度的增加而增加.当生长温度增加到450 K时,单原子链端点原子和二聚体原子可以分离,不仅使得表面岛上的表面原子成核变得困难,而且增加了表面岛上已成核原子的再扩散能力.同时由于此时处于第二类边界条件的单原子层间扩散过程也可以发生,从而导致薄膜以层状模式生长.

从以上的分析中可以看出,单原子扩散过程在薄膜生长中起着极为关键的作用.当薄膜生长温度远低于单原子的扩散温度时,单原子没有显著的扩散,此时表面原子的成核和表面岛的生长主要是由沉积原子的空间随机性和表面原子密度增加而决定的,而表面原子的局域构型调整对成核和表面岛的生长起着促进作用,因此准二维层状生长的薄膜表面形貌取决于沉积原子速率和表面原子的局域调整速率的竞争;当薄膜生长温度比较高时,薄膜的生长模式则取决于单原子的层内扩散和层间扩散的竞争,因此,成核原子的分离速率和表面原子的层间扩散能力是决定薄膜是以层状模式生长还是以岛状模式生长的重要因素.

6 结 论

(1)在薄膜生长的初期,由于低温时表面原子的扩散能力很小,表面的成核过程取决于沉积原子的位置随机性,表面岛以二聚体、三聚体和单原子链为主,且表面岛面积增长极为缓慢.随着生长温度的提高,表面原子的扩散能力增强,表面原子的扩散逐渐成为成核和表面岛生长主体,表面岛面积随表面覆盖度的增加呈指数增长.

(2)薄膜生长模式取决于薄膜的生长温度.随着生长温度从450 K变化到100 K,气相外延沉积的Au/Au(100)薄膜生长模式的变化过程为层状生长—岛状生长—准二维层状生长.而且低温下的准二维层状生长与高温下的层状生长有着本质区别.

(3) 当薄膜生长温度远低于单原子的扩散温度时, 表面原子的成核和表面岛的生长主要是由沉积原子的空间随机性和表面原子密度增加而决定的; 当薄膜生长温度比较高时, 薄膜的生长模式和初期表面形貌则取决于单原子的层内扩散和层间扩散的竞争.

- [1] Q. Y. Zhang Z. Y. Pan J. Y. Tang , *Acta Phys. Sinica* (overseas edition) **8**(1999) 296.
- [2] A. F. Voter , *Phys. Rev.* **B34**(1986) 6819.
- [3] J. W. Evans , D. E. Sanders , P. A. Thiel , A. E. DePristo , *Phys. Rev.* **B41**(1990) 5410.
- [4] A. F. Voter J. D. Doll , *J. Chem. Phys.* **80**(1984) 5832.
- [5] S. M. Foiles , M. I. Baskes , M. S. Daw , *Phys. Rev.* **B33**(1986) , 7983.
- [6] R. Kunkel , B. Poelsema , L. K. Verheij , F. Comsa , *Phys. Rev. Lett.* **65**(1990) 733.
- [7] H. J. Ernst , F. Fabre , J. Lapujoulade , *Surface Sci. Lett.* , **275**(1992) L682.
- [8] P. Bedrossian , B. Poelsema , G. Rosenfeld , L. C. Jorritsma , N. N. Lipkin , G. Comsa , *Surface Sci.* **334**(1995) 1.

INVESTIGATION OF Au/Au(100) FILM EPITAXIAL GROWTH BY KINETIC MONTE CARLO SIMULATION *

ZHANG QING-YU MA TENG-CAI

(State Key Laboratory for Materials Modification by Laser , Ion and Electron Beams ,
Dalian University of Technology , Dalian 116024)

PAN ZHENG-YING TANG JIA-YONG

(Accelerator-based Atomic and Nuclear Physics Laboratory , Institute of Modern Physics ,
Fudan University , Shanghai 200433)

(Received 13 September 1999 ; revised manuscript received 9 October 1999)

ABSTRACT

Based on the investigation of molecular dynamics simulation , a deposition dynamics model of incident atom in vapor phase deposition was established. The atomistic processes of Au/Au(100) epitaxial growth in the early stage were simulated by using kinetic Monte Carlo method and adatomic diffusion model with local environment. The change of film growth mode with temperature was investigated. We revealed that the monomer diffusion plays a very important role in the film growth. At the temperature as low as that at which the monomer cannot diffuse in large scale , adatom nucleation and island formation depends on the increase of adatom density. With the increase of temperature , the film growth mode depends on the competition between in-plane diffusion and inter-layer diffusion of monomers.

PACC : 6855