

超薄膜生长的 Monte-Carlo 研究*

魏合林 刘祖黎 姚凯伦

(华中理工大学物理系, 武汉 430074)

(1999 年 9 月 22 日收到; 1999 年 10 月 29 日收到修改稿)

利用 Monte-Carlo (M-C) 模型研究了薄膜生长的初始阶段岛的形貌和岛的尺寸与基底温度之间的关系. 模型中考虑了原子沉积、吸附原子扩散和蒸发等过程, 与以前模型不同的是我们用 Morse 势计算粒子之间的相互作用, 并详细考虑了临近和次临近原子的影响. 结果表明, 随基底温度的升高, 岛的形貌经历了一个从分形生长到凝聚生长的变化过程. 进一步研究表明, 岛的形貌与基底的形貌之间的关系随着基底温度的升高有很大的变化, 基底温度低时, 岛的形状与基底形貌无关, 高温时岛具有与基底形貌相似的结构. 这些结果与实验结果一致. 为了进一步说明岛的生长与基底温度之间的关系, 还计算了岛的平均尺寸随基底温度的变化, 结果很明显, 岛的平均尺寸随基底温度的升高而降低. 发现在岛的生长过程中存在一个从分形岛生长到凝聚生长的转变温度区.

PACC: 6855; 6870; 0555

1 引 言

超薄膜材料由于其独特的物理性能、诱人的应用前景以及重要的科学价值越来越受到人们的关注. 随着制膜技术和表面分析技术的发展, 近年来关于超薄膜材料生长的研究成果有许多报道, 特别是低维超金属薄膜生长方面的研究尤其突出. 这些研究通常在超高真空条件下, 以很低的生长速率制备薄膜, 然后使用扫描隧道显微镜观察膜的生长情况. 如果不考虑时间的限制, 现在的实验技术可以做到一个一个原子的设计和生长薄膜材料. 正是这些技术的出现, 才使得人们在超金属薄膜生长的研究过程中发现了许多有趣的现象. 实验观察 (Michely 等^[1], Röder 等^[2]和 Brune 等^[3]) 发现岛的形貌与基底温度有密切的关系: 在低温条件下 ($T \leq 200$ K), 岛薄膜的形状主要表现为分形生长, 类似于受限凝聚生长模型 (DLA) 所生长的分形图, 这时岛的形状与基底的形貌 (表面晶体结构) 无关. 随着基底温度的升高 (200 K $< T < 400$ K), 岛的分形生长开始发生变化, 岛的平均直径变小, 分形臂变粗; 温度比较高时, 岛不再是分形生长, 而发展成为凝聚生长, 岛的形状与基底的形貌 (表面晶体结构) 有着密切的关系. 在温度比较高时 ($T > 700$ K) 生长薄膜的形貌与

膜的制备过程无关, 而只决定于最终的温度^[2].

随着超薄膜的实验研究开展, 相应的关于薄膜生长的理论模型也不断出现. 由于薄膜生长过程是一个随机的动力学过程, 因此 Monte-Carlo (M-C) 方法很自然被用于研究这一过程. DLA 模型^[4]可以说是研究薄膜生长过程较早的模型, 这种模型并没有考虑到实际的生长条件, 比如沉积速率、基底温度和表面形貌等. 最早关于薄膜生长的 MCS 模型是 Abraham 等^[5]和 Salik^[6]提出的表面分子的扩散运动及膜生长模型, 这些模型已经考虑到了原子扩散过程中与周围原子的相互作用以及基底温度的影响, 但不够详细. 首先比较详细考虑实验条件 (如沉积速率、基底温度等) 对薄膜生长影响的是 Bruschi 等^[7]. 在该模型中考虑了三个基本过程: 沉积、扩散和蒸发, 每一个过程的发生是由其速率来决定, 吸附原子在表面上的扩散速率由它与周围原子的相互作用以及基底温度来决定. 模型中原子向各个方向运动时所克服的位能 (或是它与周围原子的相互作用能) 是利用 Voter^[8]的理论计算结果. 由于在 Voter 的计算中只考虑了比较少的几种情况, 因此在该模型中不能完整地反应吸附原子与周围原子 (最邻近和次邻近原子) 之间的相互作用及其运动状况. 王晓平等^[9]利用 MC 模型研究了多中心膜的生长, 他们通过扩散步长来控制原子的表面运动. 刘祖黎

* 国家自然科学基金 (批准号: 19771056) 资助的课题.

等^[10]和 Wei 等^[11]采用 M-C 模型比较详细地研究了基底温度和沉积原子入射能量对薄膜生长的影响。

为了能详细反映吸附原子与周围原子和基底的相互作用以及其运动状况,同时考虑到基底表面形貌以及表面缺陷的影响,我们发展了一套比较完整的 MC 模型,模型中吸附原子与周围原子的相互作用是由 Morse 势确定,该模型可以用于研究不同形貌(甚至是有一定缺陷)的基底上发生的薄膜生长过程,由于在该模型中各种过程也是由速率来决定,因此它也可以用于研究薄膜生长的整个过程(比如沉积、扩散、蒸发和溅射等)。

2 薄膜生长的 Monte-Carlo 模型

薄膜生长过程中,考虑以下几个过程:1)沉积原子的入射,气相原子沉积到表面并被表面吸附变成吸附原子;2)吸附原子在表面上的扩散,在扩散过程中与其他吸附原子结合形成核,如果吸附原子凝聚在已形成的岛上,它可以沿岛的边缘迁移;3)吸附原子的再蒸发,吸附原子在表面扩散过程中可能由表面再次到气相,变成气相原子。这几个过程都有一定的速率,原子入射对应沉积速率,蒸发对应蒸发速率,原子在表面上的扩散则是对应于扩散速率,每一个过程的发生都由相应的速率来决定。

这里所说的沉积速率是指单位时间内入射到基底表面上的原子数,用 v_d 来表示这一速率。一般在沉积超薄膜的实验中,沉积速率是用 F 表示,它是用单位时间所沉积的单层膜数来表示 ML/s。表面的覆盖度 θ 是实验中经常用到的另一个参量,它是指已覆盖的表面格点数与表面总的格点数之比。如果基底有 $N \times N$ 个格点,则覆盖度为 $\theta = n/N^2 = Ft$,其中 n 为已沉积的原子数,而 t 为沉积时间。而 v_d 、 F 之间的关系可表示为 $v_d = FN^2$,显然 $F = v_d/N^2$ 也表示单位时间在单位格点上的沉积的原子数。

入射原子一旦被表面吸附就变成吸附原子,一般来说吸附原子与基底表面原子的相互作用并不像化合键那么强,加上基底原子的热振动,吸附原子会在基底表面向各个方向跳动,吸附原子的这种跳动受它周围情况的限制,我们的模型中不允许吸附原子跳到已被占据的格点上。吸附原子跳动的速率由它与周围原子和基底的相互作用以及基底温度决

定。不同的基底表面,由于其表面形貌不同,因此吸附原子的跳动情况也不相同。对于具有三角或六角形晶体表面,吸附原子有六个(或少于六个)邻近位置可以跳动,而向次邻近格点位置的跳动被禁止,因为要跳到次邻近需要克服更大的势垒。通常吸附原子的跳动速率可表示为

$$v_h = v_0 \exp(-E_{ijkl}/k_B T), \quad (1)$$

其中 T 为基底温度, k_B 为玻耳兹曼常量, E_{ijkl} 为吸附原子从位置 (i, j) 跳到 (k, l) 所需要克服的势垒, v_0 为基底原子的振动速率 ($v_0 = 2k_B T/h$)。

在 Bruschi 等^[7]的 MC 模型中 E_{ijkl} 是利用 Voter^[8]的理论结果。我们将直接计算 E_{ijkl} 的值,实际上势垒 E_{ijkl} 可以表示为

$$E_{ijkl} = E_s + \alpha E_b + \Delta E_{ijkl}, \quad (2)$$

其中 E_s 是吸附原子与基底的相互作用能, E_b 是吸附原子与表面缺陷之间的相互作用能,如果吸附原子到达缺陷位置 $\alpha = 1$,否则 $\alpha = 0$, ΔE_{ijkl} 由原子在位置 (i, j) 和在位置 (k, l) 与周围原子的相互作用能之差决定,即

$$\Delta E_{ijkl} = E_{kl} - E_{ij}. \quad (3)$$

E_{ij} 和 E_{kl} 分别表示在位置 (i, j) 和 (k, l) 的吸附原子与周围原子的相互作用能。文中我们使用了 nearest grid(NG)和 next-near-grid(NNG)模型处理吸附原子与周围原子的相互作用。对于六角形晶体基底表面来说,NG 和 NNG 模型如图 1 所示,中间实心圆表示吸附原子,最邻近格点如图 1 中标记为 1—6 的格点。对六角形表面吸附原子有 6 个最邻近格点和 12 个次邻近格点。在计算吸附原子与周围原子相互作用时,邻近和次邻近原子都考虑在内,而在确定吸附原子的运动时,对于六角形表面只允许它跳到邻近格点上,即吸附原子至多有 6 个跳动方向,因此

E_{ij} 可以表示为 $E_{ij} = \sum_{k=1}^m V_{ij}^k$, V_{ij}^k 是吸附原子与第 k

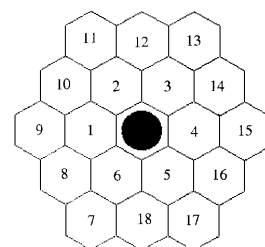


图 1 基底的表面形貌

个原子的相互作用势能, m 是吸附原子周围(最邻近和次邻近格点上)已占据的原子数. 我们还注意到对于六角形表面, 在吸附原子的跳运过程中不能简单地用(3)式来计算其所克服的势垒, 因为当它的终格点位置(比如格点 2)附近有格点已被占据(如格点 1 或格点 3 或两者都被占据), 它就需要克服一个鞍点能 E_l , 用下式计算:

$$\Delta E_{ijkl} = E_{kl} - E_{ij} + lE_l, \quad (4)$$

$l=0, 1, 2$ 分别表示跳动方向上没有原子, 有一个原子或两个原子. E_{ij} 中的 V_{ij}^k 是用 Morse 势来计算,

$$V_{ij}^k = V_0 [\exp(-2a(r_k - r_0)) - 2\exp(-a(r_k - r_0))], \quad (5)$$

式中 a, r_0 都是常量, V_0 是最邻近的两个粒子之间的作用能, r_k 是吸附原子距邻近格点上第 k 个原子的距离. 这样我们就可以利用(2)~(5)式来确定吸附原子向某一邻近未被占据的格点跳动的速率 v_h^k . 则总的跳动速率为

$$v_h = \sum_{l=1}^m v_h^l, \quad (6)$$

其中 m 是最邻近未被占据的格点数.

吸附原子在扩散过程中, 由于表面原子的振动有可能重新回到气相, 这一过程称为蒸发. 蒸发速率是由下式给出:

$$v_e = v_{e0} \exp(-E_{ij}^e/k_B T), \quad (7)$$

式中 v_{e0} 是一个常量, E_{ij}^e 是原子从 (i, j) 蒸发所需要克服的势垒为

$$E_{ij}^e = E_s + \alpha E_b + E_{ij}, \quad (8)$$

它是由原子与基底及周围原子相互作用能决定.

由于在沉积过程中主要有这三个过程, 可以用一个概率 P 来决定发生的是那一种过程,

$$P_i = v_i / \sum v_i \quad i = d, h, e. \quad (9)$$

如果发生的是沉积过程, 则有 1 个原子随机到达表面. 如果发生的是蒸发过程, 则有 1 个原子随机地被去掉. 如果发生的是表面扩散过程, 则吸附原子跳动一步, 在这个过程中需要确定的是原子的扩散方向, 它是用另一个概率 P_h^k 来确定,

$$P_h^k = v_h^k / \sum_{k=1}^{m_l} v_h^k, \quad (10)$$

其中 m_l 是吸附原子周围未被占据的格点数, 当某一格点被占据, 则不允许原子跳到这个格点上. 如果吸附原子周围最邻近和次邻近格点上都没有被占据, 则简单地认为原子在每一个方向上的概率是相

等的, 而跳动速率为 v_0 . 每一步所用时间可以由总速率的倒数给出

$$\Delta t = 1 / \sum v_j, \quad t = \sum \Delta t \quad j = d, h, e. \quad (11)$$

而总的沉积时间由 t 确定.

在 Bruschi 等^[7]的模型中整个膜的生长过程是用时间 t 来限制的. 这样就存在一些问题, 在沉积的初始阶段表面上的临界岛尺寸和密度都比较小, 吸附原子与周围原子及基底的相互作用能小, 从(2)和(11)式可知, 当基底温度比较高时吸附原子每一步所需时间非常小, 这样就需要很多步才能形成凝聚核. 在这些情况下计算时间就非常长. 其次是沉积和扩散的同时性问题, 在他的模型中每一步都由三个过程(沉积、扩散和蒸发)组成, 但由于初始时蒸发速率很低, 这样沉积和扩散就占主要的. 在他们的模型中原子的入射过程像扩散和蒸发过程一样作为薄膜生长的一个组成部分. 而在我们的模型中, 我们只考虑了原子在基底表面上的扩散及蒸发过程, 原子的入射则被看作一个独立的过程. 总的入射原子数可以由沉积速率及沉积时间 t 来确定. 这样沉积原子数或表面覆盖度就可以由(1)式来确定. 而蒸发过程与原子的扩散运动是相关联的, 我们把蒸发过程看成是扩散过程的一个组成部分, 这样(10)式变为

$$P_h^k = v_h^k / \left(\sum_{k=1}^{m_l} v_h^k + v_e \right), \quad (12)$$

$$P_e = v_e / \left(\sum_{k=1}^{m_l} v_h^k + v_e \right).$$

沉积时间和表面扩散时间仍然由(11)式确定.

3 结果与讨论

我们用以上模型计算了具有六角形晶体表面的基底上薄膜沉积过程. 表面格点数为 $N^2 = 240 \times 280$, 沉积的总原子数为 $n = N^2 F t = N^2 \theta$. 本文中 t, F 或 θ 的取值都是由实验参量决定^[1-3]. 覆盖度 θ 为 0.15 ML, 沉积原子数 n 为 10080. 由于实际的薄膜生长过程中, 基底表面并非理想的, 上面有很多缺陷, 实验结果表明^[12]在这些缺陷点吸附原子比较容易凝聚, 因此这些缺陷点也可以看成是生长点, 因此我们假设沉积开始时表面上随机分布有 $M = 60$ 个生长点(或缺陷点). 这些生长点在薄膜生长过程中并不减少. 通过对不同形状的生长点的研究表明, 岛的最终形状与初始生长点的形状关系不大. 我们主

要研究基底温度对薄膜生长的影响,基底温度取 150 到 500 K. 其他参量如表 1 所列.

表 1 模型中所使用参量(表中 a_0 表示临近原子间距)

E_s/eV	E_b/eV	E_f/eV	V_0/eV	a	R_0	$v_0 = v_d/s^{-1}$
0.75	0.25	0.15	0.35	$2.47a_0$	$2.47a_0$	1.0×10^{12}

首先我们研究了不同温度下薄膜的形貌变化. 图 2 显示了不同温度下岛的生长,发现当基底温度比较低时(图 2(a) $T = 150$ K),岛的生长形状非常类似于 DLA 模型的分形生长,岛的分枝臂比较细. 随着温度的升高(图 2(b) $T = 350$ K),岛的分枝臂开始变粗,岛的平均尺寸变小,但岛的分形形状仍然存在. 当基底温度上升到 400 K 时(图 2(c)),岛的生长已明显地变为凝聚生长,分形生长只存在于岛的边缘,岛的分枝臂已不存在. 当基底温度进一步升高到 $T = 500$ K (图 2(d)),岛已完全变为凝聚生长. 因此从图 2 可以看出,随着基底温度的升高,岛的生长由分形生长转变为凝聚生长,而岛的平均尺寸也逐渐变小. 这些结果与实验结果^[1,2,13]一致. 同时我们还注意到:岛的形貌与基底的形貌之间的关系随着基底温度的升高有很大的变化,基底温度低时($T \leq 300$ K),从岛的生长(分形生长)形状上几乎看不出与基底形貌有任何关系,但当基底温度到达 400 K

或更高时,岛的凝聚式生长形状已与基底形貌有很大的关联,从图 2(d)上可以看出大部分的岛都具有与六角形或三角形相似的形貌. 这一结果与 Röder 等^[2]的实验结果一致.

关于岛的生长形貌与基底温度的关系,在前面已作了定性分析. 根据无序跳动理论,吸附原子在表面上的扩散系数可以表示为 $D = \alpha L_0^2 v_h$, 式中 α 是一个常量, L_0 表示吸附原子的平均跳动步长. 可以从式中发现随基底温度的升高,吸附原子在基底表面的扩散系数成指数增加,这说明吸附原子的扩散范围随基底温度迅速增加. 我们用 L_d 来表示原子的扩散距离,当温度较低时, L_d 很小 ($L_d \approx 0$),这时候原子一旦碰到已经凝聚的原子就很容易停下来而成为岛的一部分,这样所形成的岛的形状就是分形岛(很类似于 DLA 分形生长). 随着温度的升高, L_d 逐渐增大,原子即使被岛吸附,它也可能沿岛的边缘迁移,从而到达一个较稳定的位置,因此岛虽然还是分形生长但其分形臂已开始变粗,岛的平均尺寸变小,这一趋势随温度的进一步升高而进一步增强. 但温度很高时, L_d 很大,原子可以沿岛的边缘迁移更长的距离,进而到达一个更稳定的位置,岛的分形生长不再出现,这时岛是以凝聚生长.

从图 2(d)还可以看到基底温度比较高时,岛的尺寸分布与低温时有很大的区别. 低温时岛分布比较均匀,而高温时有的岛很大,有的却很小. 这是因为基底温度比较高时,吸附原子能迁移更远的距离,到达更稳定的位置,而相对而言大岛附近的位置比较稳定.

为了进一步说明岛的生长与基底温度之间的关系,我们还计算了岛的平均尺寸及岛中每个格点所沉积的平均原子数随基底温度的变化,结果如图 3 和图 4 所示. 很明显总体来讲岛的平均尺寸随基底温度的升高而降低,每个格点所沉积的平均原子数随基底温度的升高而降低,这一结果正好与图 2 相一致. 还可以注意到不同的温度区域,岛的尺寸变化明显不同,当 $T < 310$ K 时,岛的尺寸和每格点的原子数基本不变化,这个区域对应于岛的分形岛生长. 在 $310 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$ 时它们有一个比较快的下降,说明这一点对应于岛从分形岛生长向凝聚生长转变. 当 $T > 400$ K 时岛的平均尺寸和每格点的原子数基本上不变,这说明岛在较高温时完全变为凝聚生长.

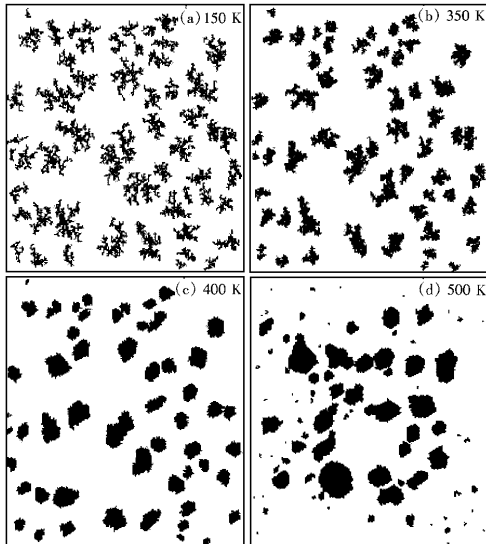


图 2 不同基底温度时岛的形貌 ($\theta = 0.15 \text{ ML}$)

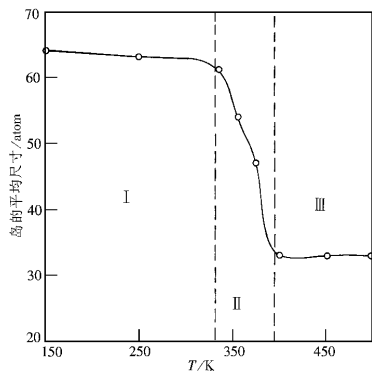


图 3 岛的平均尺寸随基底温度的变化

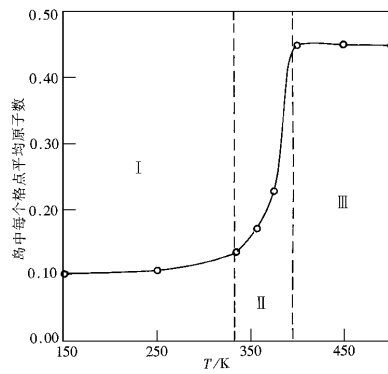


图 4 岛中每个格点所沉积的平均原子数随基底温度的变化

4 结 论

为了能比较完整地反映吸附原子与周围原子以及基底的相互作用,基底表面形貌以及表面缺陷对膜生长的影响,我们介绍了一个比较完整的 Monte Carlo 模型. 本文利用该模型研究了膜的生长过程岛的形貌与基底温度之间的关系,并计算了岛的平均尺寸与基底温度的关系. 结果发现: 1) 随基底温度的升高,岛的形貌经历了一个从分形到凝聚生长的变化过程,这些结果与实验结果^[1,2,13]一致. 2) 岛的形

貌与基底的形貌之间的关系随着基底温度的升高有很大的变化,基底温度低时($T < 350$ K),从岛的生长(分形生长)形状上几乎看不出与基底形貌有任何关系,但当基底温度到达 400 K 以上时,岛的凝聚式生长形状已与基底形貌有很大的关连,高温时大部分的岛都具有六角形或三角形形貌. 这一结果与 Röder 等^[2]的实验结果一致. 3) 从岛尺寸随温度的变化可以发现,岛的生长过程中存在一个从分形岛生长到凝聚生长的转变温度区,本文中这一温区为 $310 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$. 而低温区为分形生长,高温区为凝聚生长.

- [1] T. Michely, M. Hohage, M. Bott, G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 3943.
- [2] H. Röder, E. Hahn, H. Brune, J. P. Bucher, K. Kern, *Nature*, **366**(1993), 141.
- [3] H. Brune, H. Roder, C. Boragno, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 1955.
- [4] T. A. White, M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **47**(1981), 1400.
- [5] J. A. Abraham, G. M. White, *J. Appl. Phys.*, **41**(1970), 184.
- [6] J. Salik, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 1824.
- [7] P. Bruschi, P. Cagnoni, A. Nannini, *Phys. Rev.*, **B55**(1997), 7955.
- [8] A. F. Voter, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 6819.

- [9] X. P. Wang, T. X. Zhao, F. M. Wu, Z. Q. Wu, *Acta Physica Sinica*, **48**(1999), 1412 [in Chinese] 王晓平、赵特秀、吴峰民、吴自勤, *物理学报*, **48**(1999), 1412.
- [10] 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.
- [11] H. L. Wei, Z. L. Liu, K. L. Yao, *Vacuum*, **52**(1999), A35.
- [12] F. Wu, S. Y. Zhang, Z. W. Chen, S. Tan, *Chin. Phys. Lett.*, **14**(1997), 756.
- [13] R. Q. Hwang, J. Schroder, C. Gunther, R. J. Behm, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 3279.

MONTE-CARLO SIMULATION OF THIN FILM GROWTH PROCESS*

WEI HE-LIN LIU ZU-LI YAO KAI-LUN

(*Department of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

(Received 22 September 1999; revised manuscript received 29 October 1999)

ABSTRACT

In this paper, the effect of the substrate temperature on the island morphology and size at the early stage of thin film growth is studied by Monte-Carlo simulation. In our model, three processes are considered: particle deposition, adatom diffusion and adatom reevaporation. The deposition process is independent of diffusion and reevaporation processes. We pay close attention to the substrate temperature and the interaction between adatom and neighboring particles. The interaction energy between the adatom and the neighboring atoms around it is calculated by Morse potential. The results show that, with increasing temperature, the island growth transits from fractal to compact shape. As the temperature is very high, the island becomes more regular in shape, which resembles the surface morphology. This result is in agreement with experimental result. We found that the temperature range of the transformation of film morphology from fractal to compact shape is 310—400 K.

PACC : 6855 ; 6870 ; 0555

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19771056).