

含杂质无格点基底表面分枝状凝聚体的计算机模拟^{*}

高国良^{1)†} 钱昌吉¹⁾ 李洪²⁾ 黄晓虹¹⁾ 谷温静¹⁾ 叶高翔³⁾

¹⁾温州大学物理系,温州 325035)

²⁾温州大学信息学院,温州 325035)

³⁾浙江大学物理系,杭州 310028)

(2004 年 10 月 11 日收到,2005 年 1 月 7 日收到修改稿)

根据含杂质熔融玻璃表面金原子凝聚的实验规律,在原子团簇具有随机的线扩散步长和刚性转动角度的特征条件下,建立了含杂质无格点基底表面的各向异性团簇-团簇凝聚模型,对团簇的无规扩散、刚性转动以及凝聚全过程进行了计算机模拟,系统地研究了基底表面无规分布的杂质区域对分枝状凝聚体诸多特性的影响,所得结果与实验事实相符合.

关键词:薄膜生长, Monte Carlo 模拟,分形

PACC: 0555, 6855

1. 引言

薄膜的生长机理研究是当今表面科学的一个重要分枝^[1-16]. 对于固体基底表面薄膜生长机理的计算机模拟研究,诸如扩散受限凝聚(DLA)模型^[1],团簇-团簇凝聚(CCA)模型^[2,3]以及沉积扩散凝聚(DDA)模型^[8]等模拟研究,均已取得了很好的成果. Luo 等人根据液相基底表面分形凝聚体形成的特点,建立了无格点基底表面圆形团簇的扩散和凝聚模型^[12,13],较好地解释了硅油表面银原子团簇的凝聚规律. 已有的结果表明:在一定的条件下,原子或原子团簇均能够在固体和液体基底表面无规扩散和凝聚,并形成具有分形结构的分枝状凝聚体^[5-7,10-15].

沉积原子在固体基底表面形成分枝状凝聚体所需要的时间非常短,一般在 1—10s 的时间内完成,所形成的凝聚体的回旋半径也比较小,一般小于 10^2 nm 数量级. 因此要从实验中直接原位观察其成核、扩散及凝聚的全过程十分困难. 另一方面,在液相基底表面金属原子凝聚体回旋半径较大,约等于微米数量级,凝聚过程通常伴有随机线扩散和随机

转动等独特的运动规律,凝聚过程所需的时间可长达数小时甚至数百小时,从而使得采用光学显微镜实时原位观察和研究金属原子团簇在液相基底表面的扩散凝聚全过程成为可能^[14,15]. 不过在液相基底表面生长而成的原子凝聚体以及薄膜的微观结构稳定性问题迄今仍然是一个比较难以克服的问题,对进一步的理论和应用性研究带来了一定的限制.

最近,我们在胶体基底(即熔融玻璃)表面沉积金薄膜获得成功^[17]. 沉积时,先将基底温度升高至某一值,从而使玻璃粉熔化成胶体基底,沉积原子可在其表面形成独特的微观结构,沉积完毕,待温度下降后,基底凝固而成固体,薄膜的微观结构被稳定地保留下来. 实验结果表明:沉积金原子首先形成网状薄膜,然后逐渐凝聚成准圆形的团簇,它们的无规扩散和旋转运动最终凝聚成回转半径较大的分枝状凝聚体. 此外,实验发现在熔融玻璃表面往往存在大量的杂质区域,在无规扩散和旋转过程中金原子团簇不能进入这些随机分布的杂质区域^[17]. 换言之,杂质区域限制了原子团簇的运动,从而使熔融玻璃表面成为局部各向异性的含杂质无格点基底,改变了最终形成的凝聚体特征.

事实上,基底表面存在杂质区域是一种较普遍

^{*} 浙江省自然科学基金(批准号:103096)资助的课题.

[†] 联系人, E-mail: gaogl@hotmail.com

现象,例如基底表面的原子点缺陷、线缺陷、表面吸附原子等等都可造成基底表面的不完整性,从而形成杂质区域,它们往往会对薄膜的生长机理产生很大影响^[18-21]。例如 Hwang 等人发现在覆盖少量铅原子的 Si(111) 表面二维锗岛的生长实验中,锗岛的结构与没有铅原子时的情况截然不同^[18,19];前面所提到的熔融玻璃表面金薄膜的生长机理受到杂质区域的明显影响也是一个例子。然而,传统的计算机模型一般均假设原子或原子团簇是在完全无杂质无缺陷的理想基底表面扩散和凝聚的,因此它们不能被用来解释含杂质基底表面上沉积原子的凝聚机理。最近,为了解释熔融玻璃表面金原子的凝聚规律,我们建立了含杂质基底的 IRCCA 模型^[22,23],但由于该模型中假设基底为正方格点结构,没有考虑团簇的刚性转动等因素,因此其模拟条件与实际情况相差甚远。

本文根据含杂质熔融玻璃表面金原子凝聚的实验规律,建立了含杂质无格点各向异性团簇—团簇凝聚(IRCCA)模型,系统研究了当基底表面杂质区域的数量及面积变化时原子凝聚体的形成过程。研究表明,杂质的存在将减小分枝状凝聚体的分形维数,增加分枝状凝聚体的形成时间,模拟数据与实验结果相符合。

2. 模型描述

在具有周期性边界条件的边长为 $L = 400$ 的正方形无格点基底表面随机撒上半径 R 服从正态分布的 M 个圆形杂质区域(相互不重叠), R 的大小分布满足

$$f(R) \propto \exp[-(R - \langle R \rangle)^2 / 2\sigma_R^2], \quad (1)$$

上式中 $\langle R \rangle$ 是杂质半径的平均值, σ_R 是标准误差。在模拟过程中杂质是固定不动的,然后,让面积为 1 的 n 个粒子随机地沉积在该含杂质无格点的基底上。若粒子落在杂质区域圆内,则粒子沿径向被移到圆的边缘外侧(粒子间不得重叠)。相邻二个或二个以上的粒子组成团簇,粒子和团簇(以下统称为团簇)按如下规则运动:

(1) 随机选择一个团簇,在平移和转动中任意选择一种方式:当团簇平移时,在 $(\pm X, \pm Y)$ 四个方向中任选一个运动方向,并在若干个步长 l ($l = 1, 2, 3, \dots, l_{\max}$) 中随机选择一个步长行走一步;当团簇作刚性转动时,在若干个角度 θ ($\theta = \pm 1^\circ, \pm 2^\circ, \dots$,

$\pm \theta_{\max}$) 中随机选择一个角度进行转动。这里所选择的运动范围要以团簇不重叠为条件,如果随机选择的运动量太大而导致两个团簇发生重叠,则运动幅度将自动减小,使两个团簇刚刚相遇而粘合在一起。

(2) 如果两个团簇相距为 1 时,则两团簇便不可逆地粘合在一起,组成一个新的团簇。

(3) 原则上所有的团簇都参与随机扩散,但是随机选中团簇的概率 P 与团簇的大小(用团簇中所含的粒子个数 m 表示)有关,本文取 $P \propto 1/\sqrt{m}$ ^[12,13]。

(4) 禁止团簇进入杂质区域,若团簇按上述规则运动而要进入杂质区域,则该团簇在杂质区域边缘自动停止此次行走。

(5) 不断重复过程(1)~(4),直至不能形成更大的凝聚体为止。

在模拟过程中,表面覆盖率 ρ 的定义为沉积的粒子数与可扩散区域的总面积之比,即

$$\rho = \frac{n}{L^2 - \sum_{i=1}^M \pi R_i^2}, \quad (2)$$

上式中 R_i 是第 i 个杂质区域的半径。模拟中,基底边长、扩散步长、杂质半径等物理量均为相对量。模拟分表面覆盖率 ρ 可变与不可变两种情况进行。在表面覆盖率不变的情况下,每次所沉积到基底表面的粒子数 n 随杂质区域总面积的增加而减小,以保证 ρ 不变。另外,采用盒维数方法测量最后形成的分枝状凝聚体的分形维数 d_f (每一个 d_f 值至少是 20 个模拟结果的平均)。

3. 结果与讨论

为了使模拟条件与实验情况相对应,选择参数 $n = 5000$, $M = 50$, $l_{\max} = 10$, $\theta_{\max} = 10^\circ$, 杂质区域平均半径 $\langle R \rangle = 15$ 及标准误差 $\sigma_R = 7$ 进行模拟,如图 1 所示,它是一个典型的最后模拟结果,其中的凝聚体形貌与文献[17]中的实验结果极为相似;我们测得图 1 中分枝状凝聚体的分形维数 $d_f = 1.36 \pm 0.03$,这一结果也与实验所得的分形维数值 $d_f = 1.38 \pm 0.02$ 符合得很好^[17];此外,实验中发现熔融玻璃基底表面上杂质区域的平均半径大约是 $16\mu\text{m}$,分枝状凝聚体的平均大小约为 $45\mu\text{m}$ (这里的大小是指分枝状凝聚体的最大距离),两者之比约为 1/3,而图 1 中模拟所得的两者之比 15/50 也与此非常接

近^[17].因此 IRCCA 模型较好地描述了金原子在熔融玻璃表面的生长机理.

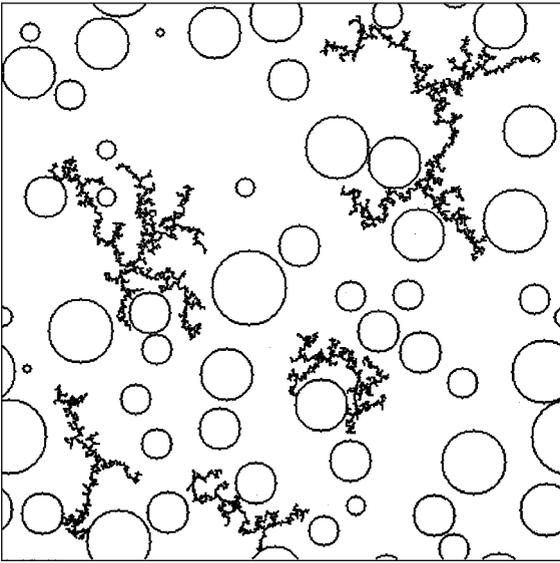


图1 IRCCA 模型的模拟结果 $n = 5000, L = 400, M = 50, \langle R \rangle = 15, \sigma_R = 7, l_{\max} = 10, \theta_{\max} = 10^\circ$

由于包含了基底杂质以及团簇的无规扩散和旋转等因素,IRCCA 模型与传统的 CCA 模型存在较大差异.对于 $n = 5000, L = 400$ 的情况,分别就 IRCCA 模型和 CCA 模型进行模拟,其中对于 IRCCA 模型,选择 $M = 10, \langle R \rangle = 15, \sigma_R = 7, l_{\max} = 10, \theta_{\max} = 10^\circ$.由模拟结果可分别计算出凝聚成最终分枝状凝聚体所需的时间 t ,分形维数 d_f 以及以凝聚体的回旋半径 R_g ,其结果(每一个值均由 20 个模拟数据求平均)见表 1.

表1 IRCCA 模型($n = 5000, M = 10, \langle R \rangle = 15, l_{\max} = 10, \sigma_R = 7, \theta_{\max} = 10^\circ$)和 CCA 模型($n = 5000$)模拟结果的比较

	t (MCS)	d_f	R_g
CCA 模型	634 ± 50	1.45 ± 0.02	107 ± 10
IRCCA 模型	984 ± 200	1.40 ± 0.03	117 ± 10

上表中的时间单位是指一个 MCS(Monte Carlo sweep),它的定义为所有粒子企图运动一次所需的时间;凝聚体的回旋半径 R_g 定义为

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n s_i^2}, \quad (3)$$

其中 s_i 是第 i 个粒子到质心的距离.

虽然大步长扩散和转动可增加团簇的凝聚机会,但是由表 1 可见 IRCCA 模型扩散过程所需的时间要长得多,这表明杂质区域的存在会大大阻碍团簇的凝聚速率.另外其分形维数与 CCA 模型相比有

减小趋势,这意味着杂质对团簇的扩散凝聚具有屏蔽效应,即基底表面的杂质区域要阻碍粒子进入团簇的中心部位,使其不能形成高维的凝聚体.这种屏蔽效应还可以通过计算凝聚体的回旋半径 R_g 来确定,由表 1 可见,IRCCA 模型和 CCA 模型模拟所得到的分枝状凝聚体的回旋半径 R_g 非常接近.但进一步模拟结果显示:随着杂质数 M 的进一步增加,大团簇可被分成若干个小团簇,基底表面团簇数密度因而随之增加,从而最终导致分枝状凝聚体回旋半径 R_g 的减小.

分枝状凝聚体的一个重要特征量是其分形维数.杂质数 M 对凝聚体分形维数的影响可分两种情形加以研究:(a)固定粒子数 $n = 5000$ (b)固定表面覆盖率 $\rho = 0.03125$.其余参数 $\langle R \rangle = 15, \sigma_R = 7, l_{\max} = 10, \theta_{\max} = 10^\circ$.图 2 分别给出了这两种情况分形维数 d_f 随杂质数 M 的变化规律.显然图中的分形维数均随杂质数 M 的增加而减少,说明了杂质区域在团簇的扩散和凝聚过程中起着重要作用,这与实验结果相符合^[17].

随着杂质数 M 的增加,杂质区域之间形成了许多空隙,而且 M 越大,空隙越多且越狭窄,从而使得

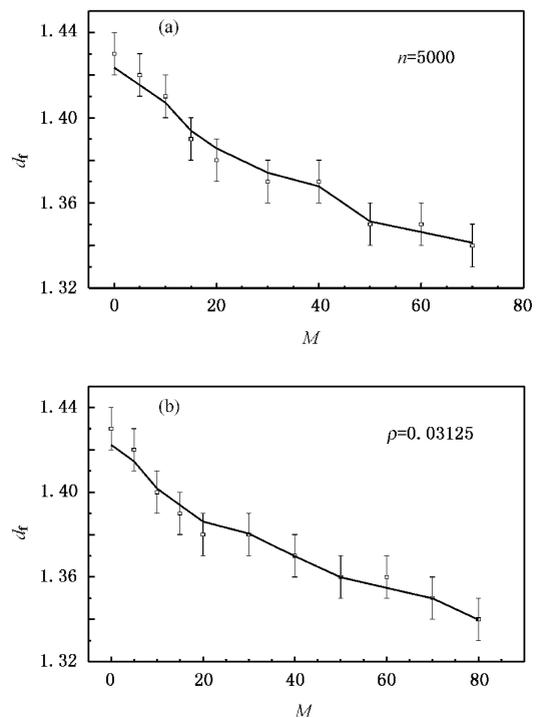


图2 凝聚体的分形维数 d_f 随杂质数 M 的变化情况 (a)粒子数 $n = 5000$ 时的模拟结果 (b)表面覆盖率 $\rho = 0.03125$ 时的模拟结果. $\langle R \rangle = 15, \sigma_R = 7, l_{\max} = 10, \theta_{\max} = 10^\circ$

基底表面的分枝状团簇数密度增加,如图1所示.由于团簇只能在狭窄的空隙中生长,上面所描述的各向异性屏蔽效应也变得十分明显.这些杂质不但限制了凝聚体的扩散方向和几何尺寸,而且约束了它的生长方向,使凝聚体变得比较细长,导致了凝聚体的分形维数随杂质数的增加而减小.另一方面,当粒子数 n 固定时,随着 M 的增加,表面覆盖率 ρ 逐渐增大.对于无杂质的系统, ρ 的增加必然导致 d_f 的增加^[2,19].但从图2中可以看出,在含杂质的基底表面,当 M 增加,即 ρ 增加时, d_f 是逐渐减小的,说明基底表面杂质分布所引起的各向异性屏蔽效应是十分显著的,它将对分枝状凝聚体以及最终形成的薄膜微结构产生影响.

图3给出了总粒子数 $n = 5000$ 的情况下, d_f 与 $\langle R \rangle$ 之间的关系.模拟时所采用的其他参数如下: $M = 5, 10, 15, 20, \sigma_R = 7, l_{max} = 10, \theta_{max} = 10^\circ$.从图3可以看出,尽管随着 $\langle R \rangle$ 增加,表面(不含有杂质区域部分)的有效覆盖率 ρ 也随之增加,但凝聚体的分形维数 d_f 仍然随 ρ 的增加而逐渐减小.再一次证明由基底杂质所引起的各向异性屏蔽效应是影响分枝状凝聚体 d_f 值大小的主要原因.

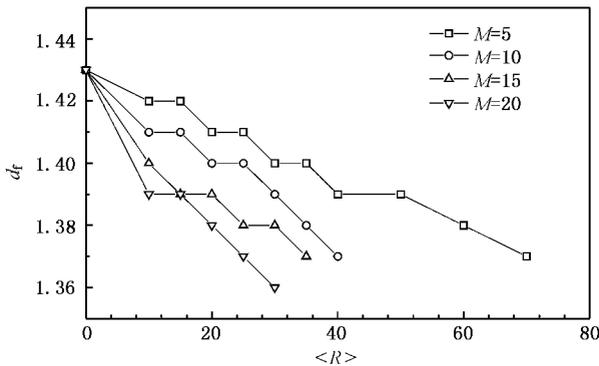


图3 杂质数 $M = 5, 10, 15, 20$ 时的 $d_f - \langle R \rangle$ 关系 $n = 5000, l_{max} = 10, \theta_{max} = 10^\circ$

为了进一步研究表面覆盖率 ρ 对凝聚体分形维数的影响,图4给出了当杂质数 $M = 10, 30, 70$ 时分枝状凝聚体分形维数 d_f 随粒子数 n 的变化情况.模拟时取参数 $\langle R \rangle = 15, \sigma_R = 7, l_{max} = 10, \theta_{max} = 10^\circ$.对于相同的粒子数 n ,从图中可以看到 d_f 随表面覆盖率 ρ 的增加(即 M 的增加)而减小,这与图2和图3中的结果一致.随着杂质数 M 的增加,分形维数随表面覆盖率(即 n)的增加速率有减缓的趋势.这也说明了杂质数是影响分枝状凝聚体形成以及分形维数的主要原因.

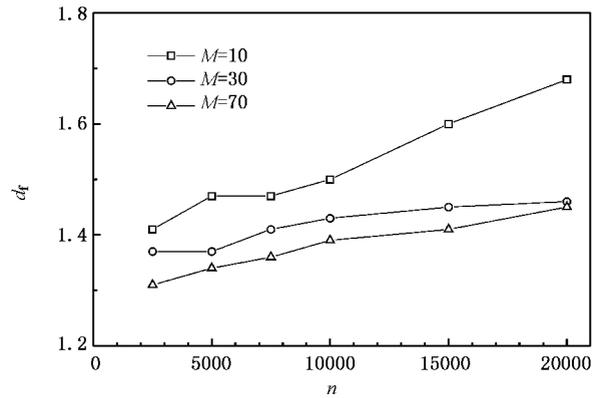


图4 杂质数变化($M = 10, 30, 70$)时凝聚体的分形维数 d_f 随粒子数 n 的变化情况,各种参数同图2

为了研究随机转动以及随机扩散对团簇生长的影响,我们模拟研究了分枝状凝聚体的 d_f 与 θ_{max} 和 l_{max} 的关系.结果如图5所示.由图5(a)中可见,分形维数 d_f 随最大转动角度 θ_{max} 的增大而呈现如下规律:当杂质数 $M = 0$ 或较大($M = 50$)时, d_f 随 θ_{max} 的增大变化较小,而当 $M = 10$ 时, d_f 随 θ_{max} 的增大而很快下降,说明杂质对凝聚体分形维数的影响是随着 M 的变化而变化.在图5(b)中,杂质数 M 不同

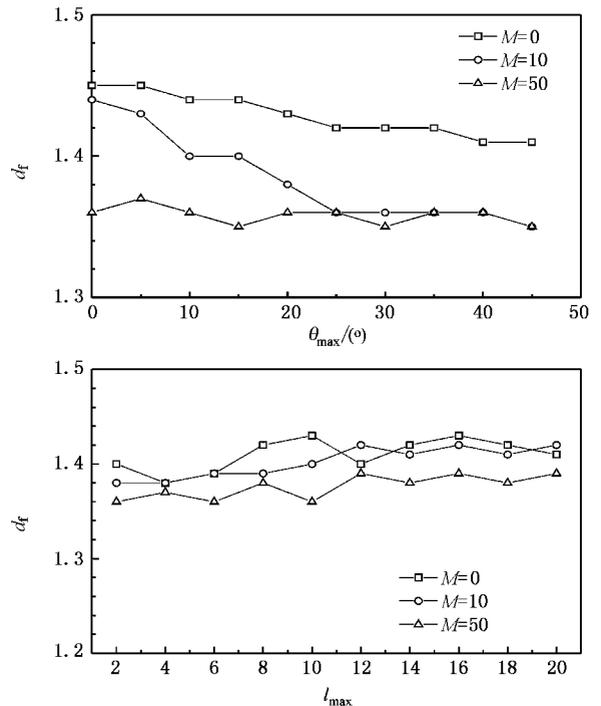


图5 (a) 杂质区域数分别为 $M = 0, 10, 50$ 时凝聚体分形维数 d_f 与 θ_{max} 的关系,其中 $n = 5000, \langle R \rangle = 15, l_{max} = 10, \sigma_R = 7$. (b) 杂质区域数分别为 $M = 0, 10, 50$ 时凝聚体分形维数 d_f 与 l_{max} 的关系,其中 $n = 5000, \langle R \rangle = 15, \theta_{max} = 10^\circ, \sigma_R = 7$

时,凝聚体分形维数 d_f 与最大步长 l_{\max} 基本无关,这与 Luo 等人研究的结果一致^[12,13].

由于 d_f 值基本不随 l_{\max} 的变化而变,因此当 $M = 0, \theta_{\max} = 0$ 时,IRCCA 模型将转化为 CCA 模型,从图 5(a)可以看出此时凝聚体的分形维数 $d_f = 1.45 \pm 0.03$,此值与 CCA 模型一致^[2,3];另一方面,当 $M = 0, \theta_{\max} \neq 0$ 时,IRCCA 模型将与 Luo 等人的模型^[12]一致,从图 5(a)中可见凝聚体的分形维数 d_f 随 θ_{\max} 的变化较小,这也与 Luo 等人的结论相同.

当杂质数 $M = 10$ 时,凝聚体的分形维数 d_f 随 θ_{\max} 增大而明显减小,导致这一现象的原因有两个方面:一是随机旋转增加了凝聚体外端与外围团簇结合的机会,团簇进入凝聚体中心部位的概率减小,从而使凝聚体向外生长概率增加, d_f 因此而逐渐减小;二是随着杂质数的增加,凝聚体可扩散的区域将越来越狭窄.当杂质数 $M = 50$ 时,由于凝聚体不可能进入杂质区域,其大角度转动实际上难以发生,此时凝聚体的分形维数便不会随 θ_{\max} 的变化而明显变化.

4. 结 论

为了全面地理解熔融玻璃基底表面金原子分枝状凝聚体的生长机理,我们建立了含杂质无格点各

向异性团簇-团簇凝聚模型,模拟所得的主要结论如下:

(1) 适当选择参数 $M, \langle R \rangle$ 和 θ_{\max} , Monte Carlo 模拟结果在分枝状凝聚体的形貌、平均尺寸及分形维数等方面均与生长在熔融玻璃表面金原子分枝状凝聚体的实验值相符合.

(2) 随着无格点基底表面上杂质区域数量和面积的增加,团簇的凝聚环境呈现各向异性特征,导致附加的各向异性屏蔽效应,从而使凝聚体的分形维数逐渐减小.在一定的杂质数 M 以及杂质平均半径 $\langle R \rangle$ 范围内,各向异性屏蔽效应对 d_f 的影响要远大于覆盖率 ρ 对 d_f 的影响.

(3) 在一定情况下,团簇或凝聚体在含杂质无格点基底上的无规扩散和刚性转动会导致凝聚体分形维数的减小.

本文研究了基底杂质对原子及其团簇凝聚过程的影响.从所得的结果看,这种影响是十分明显的.因此,在实际系统中,一方面我们可以利用已有的结果判断当杂质含量变化时的凝聚机理演化以及凝聚体微观结构的特征;另一方面,本文的结果也可以指导我们在实际系统中人为引入杂质含量,从而达到控制薄膜系统微结构以及物理特性的目的,有关这一方面的工作还有待于进一步深入.

- [1] Witten T A and Sander L M 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 1400
 [2] Meakin P 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1119
 [3] Kolb M, Botet R and Julline R 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1123
 [4] Gomer R 1990 *Rep. Prog. Phys.* **53** 917
 [5] Hwang R Q, Schröder J, Günther C and Behm R J 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 3279
 [6] Bott M, Michely Th and Comsa G 1992 *Surf. Sci.* **272** 161
 [7] Röder H, Hahn E, Brune H, Bucher J P and Kern K 1993 *Nature (London)* **366** 141
 [8] Jensen P, Barabasi A L, Larralde H, Havlin S and Stanley H E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 15316
 [9] Ye G X, Zhang Q R, Feng C M, Ge H L and Jiao Z K 1996 *Phys. Rev. B* **54** 14754
 [10] Wang S C and Ehrlich G 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 4234
 [11] Jensen P 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1695
 [12] Luo M B, Ye G X, Xia A G, Jin J S, Yang B and Xu J M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 3218
 [13] Luo M B, Ye G X, Tao X M, Xu J M and Jiao Z K 2000 *Chin. Phys.* **9** 414

- [14] Ye G X 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 622
 [15] Michely Th, Ye G X, Weidenhof V and Wuttig M 1999 *Surf. Sci.* **432** 228
 [16] Sun X and Wu Z Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2126 (in Chinese) [孙 霞、吴自勤 2001 物理学报 **50** 2126]
 [17] Ye G X, Xia A G, Gao G L, Lao Y F and Tao X M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125405
 [18] Hwang I S, Chang T C and Tsong T T 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4229
 [19] Chang T C, Hwang I S and Tsong T T 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1191
 [20] Liu B G, Wu J, Wang E G and Zhang Z 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1195
 [21] Wu J, Liu B G, Zhang Z, Wang E G 2000 *Phys. Rev. B* **61** 13212
 [22] Qian C J, Gao G L, Li H, Luo M B and Ye G X 2002 *Phys. Lett. A* **299** 292
 [23] Qian C J, Gao G L, Li H and Ye G X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1960 (in Chinese) [钱昌吉、高国良、李 洪、叶高翔 2002 物理学报 **51** 1960]

Computer simulation for ramified aggregates on nonlattice substrates with impurities^{*}

Gao Guo-Liang^{1)†} Qian Chang-Ji¹⁾ Li Hong²⁾ Huang Xiao-Hong¹⁾ Gu Wen-Jing¹⁾ Ye Gao-Xiang³⁾

¹⁾ (Department of Physics , Wenzhou University , Wenzhou 325035 , China)

²⁾ (College of Information , Wenzhou University , Wenzhou 325035 , China)

³⁾ (Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310028 , China)

(Received 11 October 2004 ; revised manuscript received 7 January 2005)

Abstract

According to the experimental results of Au atomic aggregations on molten glass surfaces with impurities , based on the characteristic assumption that clusters diffuse with random diffusion steps and rigid rotation angles , an improved restricted cluster-cluster aggregation model for nonlattice substrates with impurities is established. Then the whole diffusion , rotation and aggregation processes of the clusters are simulated. The impurities are distributed on the nonlattice substrate randomly , and its influence on the properties of the ramified aggregates is studied systematically . The simulation data are in good agreement with the experimental results .

Keywords : thin film growth , Monte Carlo simulation , fractal

PACC : 0555 , 6855

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province , China (Grant No. 103096).

[†] E-mail : gaogl@hotmail.com