

# 反应限制聚集模型的动力学行为的研究\*

唐 军 杨先清† 仇 康

(中国矿业大学理学院, 徐州 221008)

(2004 年 11 月 15 日收到, 2004 年 12 月 13 日收到修改稿)

根据反应限制聚集( reaction limited aggregation, RLA )模型, 研究表面活性剂存在时的薄膜外延生长动力学过程. 研究表明, 在二维岛的生长初期, 分形岛与紧致岛具有不同的岛密度和“死”原子密度( 岛的相对总面积 ) 增长方式: 分形岛密度随覆盖率生长指数小于 1, 紧致岛密度的生长指数大于 1, 分形岛相对总面积随覆盖率线性增长, 紧致岛相对总面积随覆盖率非线性增长.

关键词: 反应限制聚集模型, 岛密度, “死”原子密度

PACC: 6855

## 1. 引 言

现代微电子及光电子工业正朝着微型化的方向发展, 预计 21 世纪的电子器件的尺寸将在 nm 量级, 这些器件的材料一般都是通过薄膜生长而获得的<sup>[1]</sup>. 揭示薄膜生长中原子过程的动力学机理, 为在薄膜的制备中提高质量提供了理论依据. 因此, 薄膜生长过程的物理机理成为物理学的研究热点. 由于表面张力的影响, 外延薄膜主要呈岛状生长方式, 得到的薄膜一般比较粗糙. Copel 等的研究表明, 在薄膜外延生长中加入表面活性剂, 可以使岛的生长方式从岛状生长变为层状生长, 大大地降低薄膜的粗糙度<sup>[2]</sup>. 最近, 实验研究表明<sup>[3-5]</sup>: 在薄膜外延生长中加入表面活性剂后, 二维岛的形貌特征变化与不加表面活性剂的情况完全相反. 升高温度或降低沉积速率时, 基底上组成了大的分形岛; 而在降低温度或增大沉积速率时得到的是小的紧致岛. 理论上, Liu 等提出的反应限制聚集( RLA )模型<sup>[6]</sup>定性地解释了这一实验现象. 在此基础上, Wang 等人考虑岛形貌对交换能的影响, 通过计算机模拟研究了温度和沉积速率对二维岛形貌的影响<sup>[7,8]</sup>. 然而这些研究未深入探讨生长初期岛的动力学生长过程. 本文采用反应限制聚集模型, 研究了表面活性剂存在时的薄膜外延生长中二维岛生长的动力学过程.

这为进一步控制薄膜生长过程提供了理论依据.

## 2. 反应限制聚集模型和动力学蒙特卡罗( kinetic Monte Carlo, KMC )模拟

反应限制聚集模型<sup>[1,6]</sup>考虑  $B$  类原子在覆盖有一满单层表面活性剂  $S$  的基底  $A$  上的生长过程. 在同质外延生长中,  $A = B$ ; 在异质外延生长中,  $A \neq B$ .  $B$  类沉积原子有三种状态: 1) 处于表面活性剂层上的原子, 它们仍可以自由扩散; 2) “粘”在核或岛边缘尚未与活性剂原子交换的沉积原子, 它们仍在活性剂层上; 3) 已经与表面活性剂原子交换了位置, 处于表面活性剂层中的沉积原子. 处于前两种状态的原子仍可参与原子运动, 称为“活”原子; 处于第三种状态的原子是稳定的, 不能继续运动, 称为“死”原子.  $B$  类“活”原子可以 1) 在活性剂层上扩散; 2) 克服一个大的势垒与活性剂原子交换, 成为一个岛核, 这一过程称为交换成核; 3) “粘”在核或岛边缘的  $B$  类原子与活性剂原子交换成为稳定岛的一部分, 这个过程称为助交换.

RLA 模型包含三个假定: 首先, 沉积原子需要克服一个较大的势垒  $V_{sc}$  与表面活性剂发生位置交换后才能成为稳定的形核中心. 后到的沉积原子仍需要克服一个能量势垒  $V_{ac}$  与表面活性剂原子发生位置交换, 然后才能成为稳定岛的一部分. 最后, 仅

\* 中国矿业大学博士科研基金资助的课题.

† E-mail: xianqiang@sina.com.cn

仅是那些发生了位置交换的沉积原子才能形成岛,也就是说,处于表面活性剂层内的岛才是稳定的.

我们选取  $200 \times 200$  正方格子,沉积原子扩散、交换成核以及助交换三个过程的微观概率为  $R = \nu \exp\left(-\frac{V}{kT}\right)$ ,其中  $V$  为三个过程的能量势垒, $\nu$  为尝试频率.在模拟中原子扩散的能量势垒  $V_d = 0.59\text{eV}$ ,交换成核的能量势垒  $V_{se} = 0.90\text{eV}$ ,助交换的能量势垒  $V_{ae} = 0.82\text{eV}$ ,试探频率  $\nu$  取为  $4.1671 \times 10^{10}$  ( $T$  为生长温度). $B$  类原子以一定的沉积速率沉积到表面活性剂层上后,以概率  $R_d = \nu \exp\left(-\frac{V_d}{kT}\right)$  在表面活性剂层上扩散,也可以概率  $R_{se} = \nu \exp\left(-\frac{V_{se}}{kT}\right)$  与表面活性剂原子发生交换成为稳定的岛核,在扩散中“粘”到核心或岛边缘的  $B$  类原子发生助交换的概率为  $n_d R_{ae} = n_d \nu \exp\left(-\frac{V_{ae}}{kT}\right)$ ,其中  $n_d$  为这个原子的临近“死”原子数.通过模拟得到的岛密度、岛形状随温度、 $B$  类原子沉积速率变化的结果与实验结果定性符合.

### 3. 模拟结果与分析

图 1 是沉积速率  $F$  为  $0.005\text{ML/s}$ , $B$  类原子覆盖率  $\theta$  为  $0.1\text{ML}$ ,温度  $T$  分别为  $300\text{K}$ , $315\text{K}$ , $340\text{K}$ , $360\text{K}$  的岛形貌图,从中可以看出随着温度的上升,岛形貌经历了从紧致到分形的变化.由于扩散能量势垒较小,当  $B$  类原子沉积在晶体表面时,会以较大的概率在晶体表面扩散.当原子扩散到由  $B$  类“死”原子组成的岛边缘后,由于助交换势垒较大,原子不可能马上发生交换成为“死”原子,而要在该位置停留一段时间,在停留时间内,其他原子不能扩散到相同的位置,而只能沿着岛边缘寻找其他位置.因此,岛边缘有许多这样的停留原子,它们发生助交换后,使岛成为紧致型结构;温度越高,助交换的概率越大, $B$  类“活”原子在岛边缘停留的时间越短,对后续原子在该位置的粘帖影响越小,岛趋向于分形结构.

图 2 是温度为  $300\text{K}$ ,覆盖率为  $0.1\text{ML}$ ,沉积速率分别为  $0.0001\text{ML/s}$ , $0.001\text{ML/s}$ , $0.0025\text{ML/s}$ , $0.01\text{ML/s}$  时的岛形貌图,从中可以看出随着沉积速率的增加,岛形貌经历了从分形到紧致的变化.相同的温度下,单个原子扩散、助交换的概率保持不变.当沉

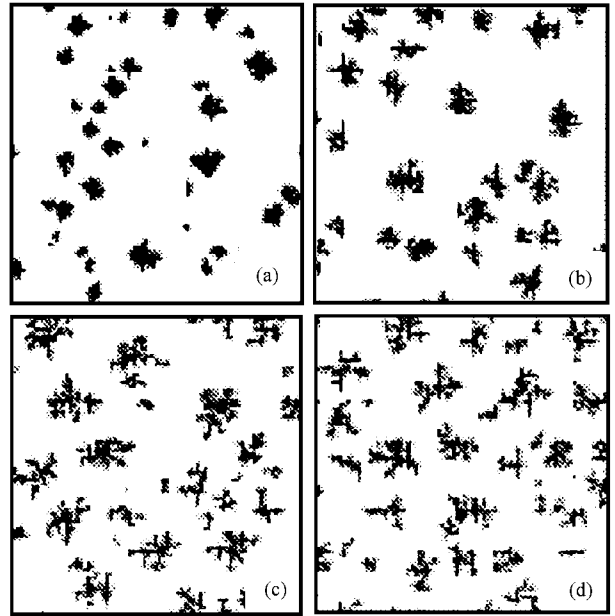


图 1 沉积速率  $F$  为  $0.005\text{ML/s}$ ,覆盖率为  $0.1\text{ML}$  时,岛形貌随温度  $T$  变化 (a)  $T = 300\text{K}$  (b)  $T = 315\text{K}$  (c)  $T = 340\text{K}$  (d)  $T = 360\text{K}$

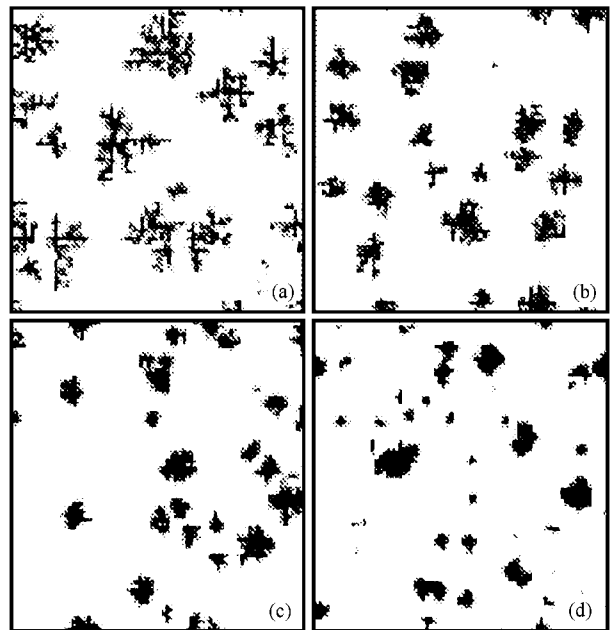


图 2 温度为  $300\text{K}$ ,覆盖率为  $0.1\text{ML}$  时,岛形貌随沉积速率  $F$  的变化 (a)  $F = 0.0001\text{ML/s}$  (b)  $F = 0.001\text{ML/s}$  (c)  $F = 0.0025\text{ML/s}$  (d)  $F = 0.01\text{ML/s}$

积速率较小时,晶体表面“活”原子数相对较小,原子在岛边缘停留时间小于后续“活”原子扩散到岛边缘的平均时间,原子发生助交换后,使岛成为分形结构.随着沉积速率的增加,扩散的“活”原子增多,在

岛边缘停留的“活”原子增加,它们发生助交换后,使岛成为紧致结构.图1、图2的模拟结果与实验定性的符合.

图3反映了沉积速率为0.005ML/s时,不同温度下岛密度随覆盖率变化的关系,图中右下角的插图是将坐标取对数以后的图形.由于 $\theta = Ft$ ,图3反映了岛密度随时间变化的关系.从图中可以看到,在生长初期(覆盖率较小),岛密度 $N_s$ 随覆盖率 $\theta$ 指数增长,即 $N_s = K\theta^\gamma$ ( $K$ 为常数, $\gamma$ 为增长指数)随着覆盖率的增加,岛密度逐渐趋于稳定值.且随温度增加,指数增长的区域越宽.当温度低于转变(岛形貌从紧致到分形的转变)温度315K<sup>[6]</sup>,即二维岛为紧致岛时, $\gamma > 1$ ;当温度高于315K即二维岛为分形岛时, $\gamma < 1$ .当温度为280K时, $\gamma \approx 3.134 \pm 0.034$ ;温度为315K时, $\gamma \approx 1.081 \pm 0.000$ ;温度为340K时, $\gamma \approx 0.3838 \pm 0.0135$ .当温度较低时,扩散原子发生交换成核的概率较小,在生长初期岛密度小,生长指数大;而温度升高时,扩散原子发生交换成核的概率变大,相同覆盖率下,岛密度也大,生长指数较小.

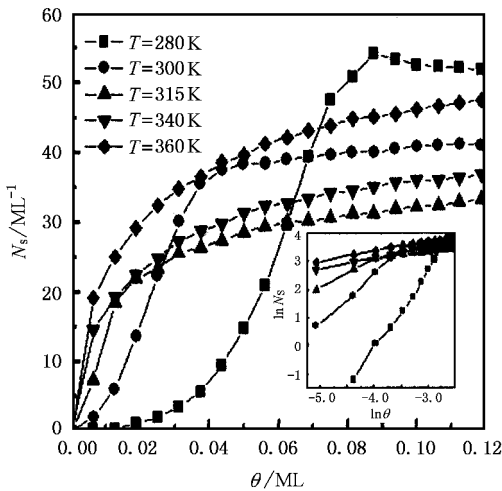


图3 沉积速率 $F$ 为0.005ML/s,不同温度 $T$ 下岛密度 $n_s$ 随覆盖率 $\theta$ 变化的曲线(小图为取自然对数以后的图形)

图4反映了不同温度下B类“死”原子密度(岛的相对总面积)随覆盖率变化的关系.从图中可以看出,在生长初期,当温度大于转变温度,即生长岛为分形岛时;“死”原子密度随覆盖率线性增长;当生长岛为紧致岛时;“死”原子密度随覆盖率非线性增长.随着覆盖率的增加,增长方式逐渐变为线性增长.

B类原子变成“死”原子的方式有交换成核和

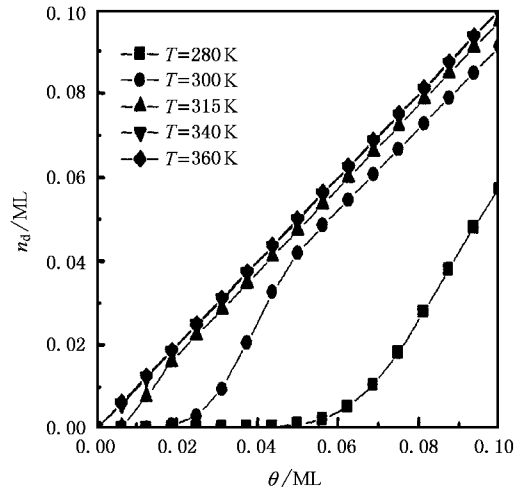


图4 沉积速率 $F$ 为0.005ML/s,不同温度 $T$ 时“死”原子密度 $n_d$ 随覆盖率 $\theta$ 变化的曲线

助交换两种.当温度低于转变温度,即生长岛为紧致岛时,一方面交换成核的概率较小.另一方面生长初期岛密度较小,原子扩散速率小;岛边缘的停留“活”原子停留时间较长,对后续原子粘贴到岛边缘的阻碍较大,这些原因使得原子发生助交换的概率小.在生长初期交换成核和助交换的总概率小于原子的沉积速率,所以“死”原子密度增长曲线为如图的非线性增长.保持温度不变,随着覆盖率的增加,虽然单个原子发生交换成核的概率未变,但由于积累下来的扩散“活”原子增加,交换成核的总概率增加.另一方面,虽然单个停留“活”原子的停留时间不变,但随着扩散“活”原子、岛密度、岛面积的逐渐增加,原子粘贴到岛边缘发生助交换的总概率增加.当交换成核和助交换的总概率与沉积速率平衡时,“死”原子密度的增长方式变为线性增长.温度越低,达到这种平衡所花的时间越多,非线性增长的区域越大.

当温度高于转变温度,即生长岛为分形岛时,在生长初期,一方面单个原子发生交换成核的概率较大.另一方面,“活”原子的扩散速率较大,“活”原子在岛边停留的时间较短,对后续原子的粘贴影响较小,使得助交换的总概率较大.在后续原子沉积到基底之前,大多数原子有足够的时间变成“死”原子,即交换成核和助交换的总概率与沉积速率始终处于相对平衡.所以,生长开始阶段“死”原子密度就是线性增长.

图5反映了当温度为300K时,不同沉积速率下岛密度随覆盖率变化的关系.图形与图3相似,在

生长初期,岛密度随覆盖率指数增长,即  $N_s = K\theta^\gamma$  ( $K$  为常数,  $\gamma$  为增长指数);随着覆盖率的增加,岛密度逐渐趋于稳定值. 增长指数  $\gamma$  随着沉积速率的增加(岛形貌从分形到紧致)而增加. 当沉积速率为  $0.0001\text{ML/s}$  时,  $\gamma = 0.304 \pm 0.016$ ; 当沉积速率为  $0.025\text{ML/s}$  时,  $\gamma = 1.819 \pm 0.036$ . 在生长初期,保持温度不变,单个“活”原子发生交换成核的概率不变. 当沉积速率较小,即生长岛为分形岛时,因为  $t = \theta/F$ , 达到某一覆盖率  $\theta$  所花时间较多,沉积到基底表面的  $B$  类原子有更多的时间扩散以后与活性剂原子交换成为岛核,沉积速率较大,即生长岛为紧致岛时,达到相同的覆盖率  $\theta$ ,  $B$  类原子在表面发生动力学过程的时间较少,与活性剂原子交换成为岛核的机会较少. 这样,在同一覆盖率下,沉积速率越大,发生交换成核的总概率越小,生长指数  $\gamma$  越大.

图 6 反映了相同温度(300K)下  $B$  类“死”原子密度随覆盖率变化的关系,与图 4 类似. 在生长初期,当沉积速率较小,即生长岛为分形岛时;“死”原子密度随覆盖率线性增长;当沉积速率较大,即生长岛为紧致岛时;“死”原子密度随覆盖率非线性增长,随着覆盖率的增加,增长方式逐渐变为线性增长.

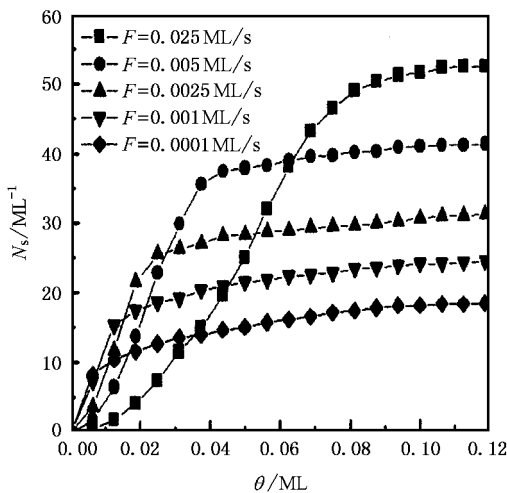


图 5 温度  $T$  为 300K,不同沉积速率  $F$  下岛密度  $n_s$  随覆盖率  $\theta$  变化的曲线

如前所述,扩散原子变成“死”原子的方式有交换成核和助交换两种,在相同的温度下,单个原子发生交换成核的概率;“活”原子在岛边缘的停留时间都不变. 当沉积速率较大时,达到某一覆盖率  $\theta$  所需时间较短,大多数  $B$  类原子还来不及通过一定的动力学过程(交换成核或助交换)成为“死”原子,即原子成为“死”原子的速率小于沉积速率,使得“死”

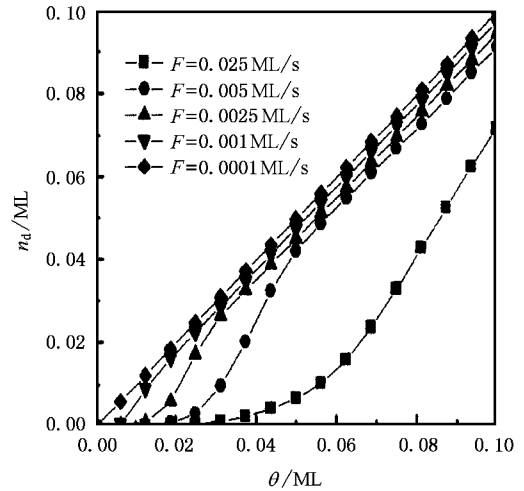


图 6 温度  $T$  为 300K,不同沉积速率  $F$  下“死”原子密度  $n_d$  随覆盖率  $\theta$  变化的曲线

原子密度的增长为如图所示的非线性形式. 随着覆盖率的增加,扩散“活”原子总数大量积累,虽然单个原子发生交换成核的概率不变,但扩散原子发生交换成核的总概率增加,使得岛密度增加,同时岛的面积也会逐渐增加,扩散原子粘贴到岛边缘发生助交换的概率增加. 这使得原子成为“死”原子的速率增加,当增加到与沉积速率平衡时;“死”原子密度随覆盖率线性增加.

当沉积速率较小时,达到某一覆盖率  $\theta$  所需时间较长,大多数  $B$  类原子有足够的时间通过一定的动力学过程(交换成核或助交换)成为“死”原子,即原子成为“死”原子的速率大于或等于沉积速率,使得从生长过程一开始“死”原子密度的增长为如图所示的线性形式.

## 4. 结 论

本文采用 RLA 模型,运用 KMC 模拟方法研究了薄膜外延生长的动力学过程,得到了岛密度及“死”原子密度随覆盖率增长的一些结论. 结果表明:当以不同的方式(生长温度和沉积速率)来改变生长条件时,所得到的生长过程曲线定性上类似,这是合情合理的,因为虽然生长条件发生了改变,但生长机理没有改变. 在二维岛的生长初期,分形岛与紧致岛具有不同的岛密度和“死”原子密度增长方式:分形岛密度随覆盖率生长指数小于 1,紧致岛密度的生长指数大于 1;分形岛相对总面积随覆盖率线性增长,紧致岛相对总面积随覆盖率非线性增长.

- [ 1 ] Wang E G 2003 *Progress in Physics* **23** [ in Chinese ] 王恩哥 2003 物理学进展 **23** 1 ]
- [ 2 ] Copel M , Reuter M C , Kaxiras E and Tromp R M 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 632
- [ 3 ] Hwang I S , Chang T C and Tsong T T 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4229
- [ 4 ] Hwang I S , Chang T C and Tsong T T 1998 *Surf. Sci.* **410** L741
- [ 5 ] Chang T C , Hwang I S and Tsong T T 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1191
- [ 6 ] Liu B G , Wu J , Wang E G and Zhang Z Y 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1195
- [ 7 ] Wang D M , Sun X and Wu Z Q 2001 *Chin. Phys.* **10** 1043
- [ 8 ] Wang D M and Wu Z Q 2001 *Chin. Phys.* **10** 46

## Studies on dynamical behavior in reaction limited aggregation model<sup>\*</sup>

Tang Jun Yang Xian-Qing Qiu Kang

( College of Science , China University of Mining and Technology , Xuzhou 221008 , China )

( Received 15 November 2004 ; revised manuscript received 13 December 2004 )

### Abstract

Based on reaction limited aggregation model , we have investigated the dynamical process of film epitaxial growth in the presence of surfactant . The results indicate that there are differences between the growth processes of fractal island and compact island . The growth exponents of fractal islands are greater than 1 , which that of compact islands are less than 1 . On the other hand , “ dead ” atom density increases linearly with the coverage in the process of the fractal island growth , but the relations between the density and the coverage are nonlinear in the compact island situation .

**Keywords** : reaction limited aggregation model , island density , “ dead ” atom density

**PACC** : 6855

---

<sup>\*</sup> Project supported by Doctoral Foundation of China University of Mining and Technology .