

# 非均匀基底上三维薄膜生长的模拟研究<sup>\*</sup>

陆杭军 吴锋民<sup>†</sup>

(浙江师范大学凝聚态物理研究所, 金华 321004)

(2005 年 5 月 10 日收到, 2005 年 6 月 8 日收到修改稿)

考虑原子在基底表面的扩散、沿岛周界的扩散和不同层间的扩散以及非均匀基底上表面吸附能分布的各向异性, 建立起非均匀基底表面上原子扩散和三维薄膜生长的动力学蒙特卡罗模型. 模拟得到在不同生长条件下出现的层状生长、岛状生长和混合生长三种生长模式和相应的多层薄膜生长形貌图. 通过统计三维薄膜中原子在各层的分布, 计算薄膜的表面粗糙度, 得到薄膜生长模式与生长条件之间的关系.

关键词: 薄膜生长, 非均匀基底, 动力学蒙特卡罗模拟

PACC: 6855, 6835, 6890

## 1. 引 言

薄膜的三维生长是制备量子点、量子线、量子阱等低维结构材料的有效手段. 薄膜低维结构材料具有重要应用前景, 具有新效应和高性能的新型量子微结构材料和器件在原子尺寸度上的精确加工是当前材料科学研究发展的重要方向<sup>[1-3]</sup>. 对具有量子效应的微结构来说, 生长出的薄膜表面粗糙程度对其性能有较大的影响, 常常成为电子设备的功能实现制约因素之一, 因此生长出表面光滑薄膜的技术显得特别重要. 近年来, 随着实验手段的提高, 可制备得到丰富多彩的薄膜, 同时可用扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 等先进的观察手段观察到多样的薄膜形貌图<sup>[4-6]</sup>. 对均匀基底上薄膜的生长行为研究已有大量的工作<sup>[7-10]</sup>. 但事实上, 任何一块作为薄膜生长的基底都不可能是完全理想的均匀, 总存在着几何的或化学的缺陷, 而且这些缺陷在薄膜生长过程中有时能起到十分重要的作用, 直接影响到薄膜的质量. 基底表面的非均匀性对薄膜生长的影响是显而易见的. 随着对制备低维结构材料探索的不断深入, 利用基底的非均匀性和各向异性特点, 已得到了一些有趣的薄膜低维结构<sup>[11-17]</sup>.

计算机模拟薄膜生长是研究薄膜的重要手段,

但现在一些研究主要都集中于薄膜亚单原子层生长行为. 对薄膜三维生长的模拟由于考虑因素较多, 模拟相对较为复杂, 研究结果较少. 而且现有的三维模型大多集中于均匀基底上<sup>[18-20]</sup>, 对非均匀基底上三维生长行为很少涉及. 非均匀基底对薄膜生长行为的影响主要是通过吸附能的非均匀性体现出来的. 为了获得表面的合理特征, 必须要考虑吸附能的分布结构. 本文建立了简单的非均匀基底上薄膜生长的三维模型, 对  $fcc(111)$  面上薄膜生长作了初步模拟研究. 着重考察了沿岛边扩散势垒、层间扩散势垒与基底的非均匀性对薄膜生长模式与生长形貌的影响.

## 2. 薄膜生长的三维模型

薄膜三维生长过程较为复杂, 形成的原子岛形貌十分丰富, 它与制备条件与生长环境等多种因素有关. 用计算机模拟探索合理的生长条件是一种有效的手段, 而模拟的关键是建立一个适合于非均匀基底表面三维薄膜生长的原子模型. SOS 模型 (solid-on-solid model) 是一个较典型的均匀基底上三维生长模型<sup>[21]</sup>, 但此模型没有考虑晶体的具体结构. 我们结合晶体具体结构, 主要模拟了在  $fcc(111)$  面上薄膜生长过程.

<sup>\*</sup> 浙江省自然科学基金青年科技人才专项 (批准号: RC02069) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: wfm@zjnu.cn

在三维模拟中我们主要考虑以下几个过程:1)沉积原子在基底上的运动;2)沉积原子在其它层上的运动;3)沉积原子在层与层之间的运动;4)沉积原子在岛边的运动.这些过程相应的扩散率都可以表示成 Arrhenius 这种形式,即

$$\nu_i = \nu_0 \exp(-E_i/k_B T), \quad (1)$$

式中  $E_i$  表示扩散过程所需要克服的能量势垒,  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $T$  表示温度.在这里我们取扩散频率  $\nu_0$  为常数.这样1)与2)的运动方式可以看成一样,有相同的扩散频率  $\nu_0$ .分别定义势垒:  $V_{\text{sur}}$  是表面扩散势垒,  $V_{\text{edg}}$  是沿岛边扩散势垒,  $V_{\text{lay}}$  是层间扩散势垒.在模拟中我们取定  $V_{\text{sur}}$  为1,作为基准.在本文中为了方便,能量单位统一采用  $k_B T$ ,具体可见文献[12]和[16].我们考虑 fcc 晶体结构模型,模拟原子在 fcc(111)面上的聚集生长情况,均匀基底模型见文献[7].非均匀基底模型如图1所示<sup>[12,16]</sup>,分别用黑白二种颜色表示不同类型的格点,不同类型格点具有不同的吸附能,其吸附能之差为常数  $\Delta E$ .

选取  $200 \times 200$  大小的基底,原子以  $R$  (单位为 ML/s) 的沉积速率沉积到基底上,沉积在基底上的沉积原子作随机扩散的运动,其扩散规律由 Arrhenius 公式给出,取扩散频率  $\nu_0$  为常数.当基底温度较低时,原子能量较小,比较难克服绕边角的势垒,可以不考虑此情况,即  $V_{\text{edg}} \rightarrow \infty$ .岛的临界尺寸为1,当沉积原子在扩散运动中如果碰上其他运动原子那么就凝聚成核,当碰上已经存在的核或岛,这一原子就粘到岛上,成为它们的一部分.在基底温度较低时,我们的模型中未考虑再蒸发运动情况.模型中采取周期性边界条件.这一模型已很好地模拟了低温下 Ag 原子在 P(111)面上的二维扩散及薄膜生长<sup>[7]</sup>.在文献[7]中模拟了 Ag 原子在 75K 到 175K 温度范围的生长情况.当基底温度比较高时,沉积原子就具有较大的能量,此时,要考虑岛边缘的原子的岛边扩散,还有一定的概率脱离原子岛,在这里没有考虑原子再蒸发与原子从低层爬到高处的运动情况.在模拟中设定,当原子沿岛周界扩散到有大于3个近邻原子的位置时即在此处聚集,不再扩散.为了前后结果比较,在提高基底温度使沉积原子有能力作绕岛边运动同时增大沉积速率,使原子沉积间隔  $\Delta t$  保持不变,  $\Delta t$  表示基底上沉积原子每走  $\Delta t$  步就有新的原子沉积下来 ( $\Delta t = D/R$ ).

粗糙度计算可有以下公式给出<sup>[22]</sup>:

$$w = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (h(x_i) - \bar{h})^2}, \quad (2)$$

在这里  $n$  表示沉积的原子个数,  $h(x_i)$  表示在  $x_i$  处薄膜的高度,  $\bar{h}$  表示薄膜的平均高度,

$$\bar{h} = (1/n) \sum_{i=1}^n h(x_i).$$

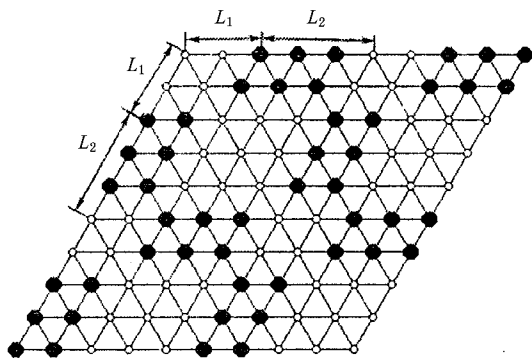


图1 非均匀基底模型示意

### 3. 模拟结果与讨论

根据上述模型,我们模拟了  $200 \times 200$  晶格大小的非均匀基底上原子扩散和薄膜生长行为.图2给出了不同  $E_{\text{edg}}$  条件下薄膜生长得到的表面形貌图.其中,覆盖率  $\theta = 3\text{ML}$ ,  $L_1 = 20$ ,  $L_2 = 20$ ,  $\Delta E = 4$ ,  $\Delta t = 1$ ,  $E_{\text{lay}} = 6$ .在三维图中以不同颜色表示薄膜的厚度,颜色越浅表示此位置薄膜越厚,也就是说此沉积原子处的位置越高.

从模拟结果可以知道,薄膜在非均匀基底上生长模式转变规律与均匀基底上的基本相一致.当  $E_{\text{edg}}$  较小时,原子岛上近邻原子较少的沉积原子很容易发生沿着岛边上作扩散运动,找到更加稳定的位置而停止,这样形成的原子岛比较扁平、致密,生长得到的薄膜形貌与均匀基底的没有很大的差异.但当  $E_{\text{edg}}$  变大时形成的原子岛的形貌却与均匀基底的有显著的区别.均匀基底上薄膜生长过程中形成的原子岛分布是随机的,而当  $E_{\text{edg}}$  较大时在非均匀基底上形成的原子岛却有一定的规律,其岛的形状较为规则.当  $E_{\text{edg}}$  较小时我们可以这样认为,因为基底的非均匀性对第一层原子的扩散运动的影响最为直接,如果  $E_{\text{edg}}$  较小,  $E_{\text{lay}}$  也不是很大,沉积原子较易从上层迁移到下一原子层,当第一层原子铺满了基底后,基底的非均匀性对第二层原子的扩散不再有

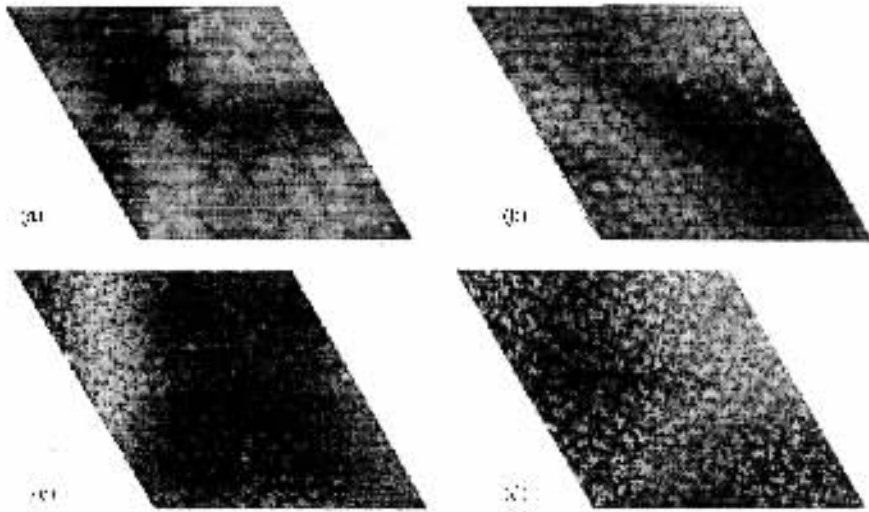


图 2 非均匀基底上薄膜生长的表面形貌,其中覆盖率  $\theta = 3\text{ML}$ ,  $\Delta t = 1$ ,  $E_{\text{lay}} = 6$ ,  $L_1 = 20$ ,  $L_2 = 20$ ,  $\Delta E = 4$ .  
 (a)  $E_{\text{edg}} = 2$  (b)  $E_{\text{edg}} = 6$  (c)  $E_{\text{edg}} = 11$  (d)  $E_{\text{edg}} \rightarrow \infty$

影响 相当于第二层以上的原子扩散运动与均匀基底上沉积原子的扩散运动规律是一样的,所以当覆盖率  $\theta > 1\text{ML}$  时,形成的薄膜形貌与均匀基底的是没有明显差别的.如果  $E_{\text{edg}}$  较大,  $E_{\text{lay}}$  也不是很小,薄膜生长采用岛状生长模式,生长得到的薄膜表面形貌与均匀基底就有明显区别,能够形成整齐分布的原子岛,其分布规律与基底的低势能格点块相一致.因为  $E_{\text{edg}}$  较大,  $E_{\text{lay}}$  不是很小时,原子在层间的迁移比较困难,形成的原子岛不是致密形的,虽然在薄膜三维生长过程随着沉积原子数的增多很快铺满了第一层,基底的非均匀性对第二层原子运动的影响不明显.但是,基底的非均匀性使得在薄膜生长初期时,第一层上原子岛分布十分有规律,随着沉积原子的逐渐增多,未铺满第一层时就有新的沉积原子沉积在第一层的原子岛上,而原子在层间的迁移又比

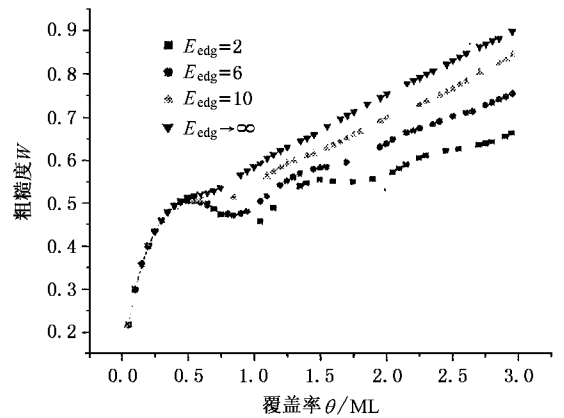


图 4 表面粗糙度随表面覆盖率的变化

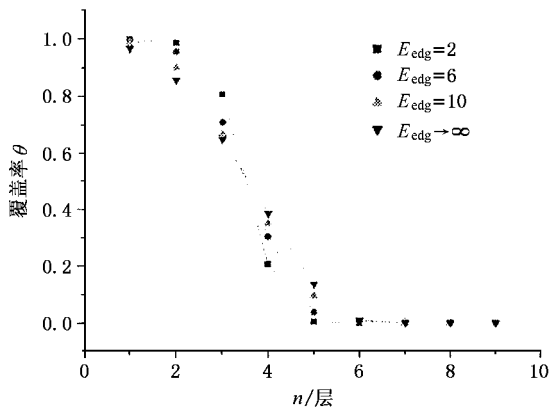


图 3 薄膜生长原子在各层的分布情况

较困难,使得形成的原子岛不断增高,因为第二层原子是生长在第一层原子上的,其分布当然是受到第一层原子分布的影响,同样第三层原子又是与第二层有关的,这样就生长出分布比较规则的原子岛.

我们进一步统计了沉积原子在各层的分布情况及表面粗糙度随覆盖率的变化,结果如图 3 和图 4 所示,原子在各层之间分布与表面粗糙度的变化可反映薄膜的生长模式.从沉积原子在各层的分布情况看,当  $E_{\text{edg}}$  越小,沉积原子分布的层数越少,当  $E_{\text{edg}}$  小于 2 时,87% 以上的沉积原子集中在前三层.而随着  $E_{\text{edg}}$  的增大,岛边缘的原子活动能力降低,在沉积原子还未扩散到更稳定的地方新的后继沉积原子就粘上,使得它不能沿岛边缘扩散,沉积原子分布的层数增多.表面粗糙度随覆盖率的变化结果来看,

薄膜的粗糙度随着覆盖率  $\theta$  与  $E_{\text{edg}}$  的增大而增大, 在  $E_{\text{lay}} = 6$  的情况下, 粗糙度没有发生等幅振荡, 说明当  $E_{\text{lay}}$  大于 6 时, 单靠改变  $E_{\text{edg}}$  薄膜的生长不会出现层状生长模式,  $E_{\text{edg}}$  的影响是有限的, 薄膜生长演变过程在与均匀基底上生长过程类似.

为了进一步了解层间扩散势垒对薄膜生长的影响, 我们分别模拟  $E_{\text{edg}} = 7$  与  $E_{\text{edg}} \rightarrow \infty$  时, 其他生长条件与上面模拟一样, 不同  $E_{\text{lay}}$  大小条件下的薄膜

生长过程, 模拟得到的薄膜形貌如图 5 所示. 我们还统计了沉积原子在各层之间的分布并计算了薄膜表面的粗糙度, 结果如图 6 和图 7 所示. 图 5 至图 7 从不同的侧面反映出薄膜的生长方式随层间扩散与岛边扩散势垒的变化而变化. 通过图 5 (a) 与 (b) (c) 与 (d) 的比较可知, 当层间势垒  $E_{\text{lay}}$  较小时, 生长得到的薄膜较为光滑, 而当  $E_{\text{lay}}$  较大时生长得到的薄膜变得粗糙. 粗糙的薄膜中原子岛相对较为规则.

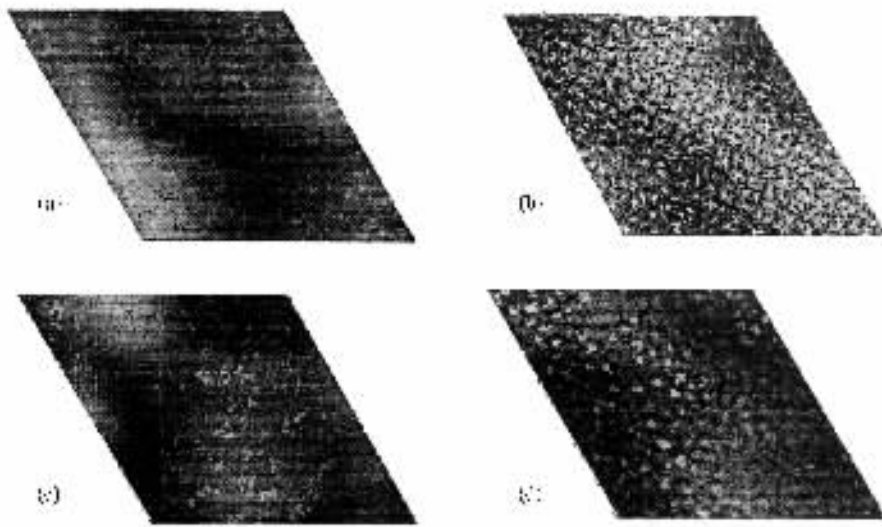


图 5 非均匀基底上薄膜生长的表面形貌, 其中覆盖率  $\theta = 3ML \Delta t = 1$  (a)  $E_{\text{lay}} = 1, E_{\text{edg}} \rightarrow \infty$  (b)  $E_{\text{lay}} = 11, E_{\text{edg}} \rightarrow \infty$  (c)  $E_{\text{lay}} = 1, E_{\text{edg}} = 7$ ; (d)  $E_{\text{lay}} = 11, E_{\text{edg}} = 7$

从图 6 原子在各层分布的统计结果来看,  $E_{\text{lay}}$ ,  $E_{\text{edg}}$  越大原子分布的层数越多, 粗糙度越大. 当  $E_{\text{lay}}$  小于 3 时, 粗糙度随着覆盖率发生明显震荡, 幅度基本保持不变, 但随着  $E_{\text{lay}}$  的增大, 粗糙度随着覆盖率的增大不断增大,  $E_{\text{lay}}$  越大, 上升的速度越快. 从图 7 (a) (b) 可以看出,  $E_{\text{lay}}, E_{\text{edg}}$  越大生长出的薄膜越粗糙. 当  $E_{\text{lay}}$  小于 5 时,  $E_{\text{edg}}$  的变化对表面粗糙度的影响较小. 从模拟结果综合分析可以得到在  $200 \times 200$

大小的非均匀基底上薄膜生长采用的模式. 在覆盖率  $\theta = 3ML, L_1 = 20, L_2 = 20, \Delta E = 4, \Delta t = 1$ , 当  $E_{\text{lay}}$  小于 2 时, 薄膜生长呈现典型的层状生长模式,  $E_{\text{lay}}$  小于 4 同时大于 2 时, 薄膜主要表现为混合生长方式, 而  $E_{\text{lay}}$  大于 4 时, 薄膜以岛状生长模式生长. 从图 4 与图 7 可以看出,  $E_{\text{edg}}$  较小时, 薄膜比较光滑, 但只有在  $E_{\text{lay}}$  也较小的条件下才有可能出现层状生长.

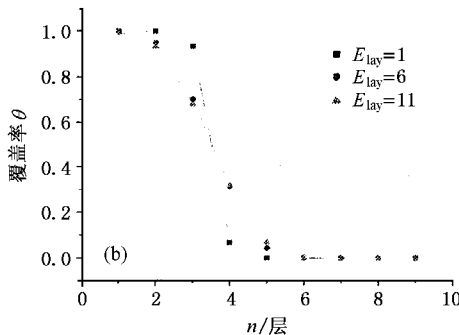
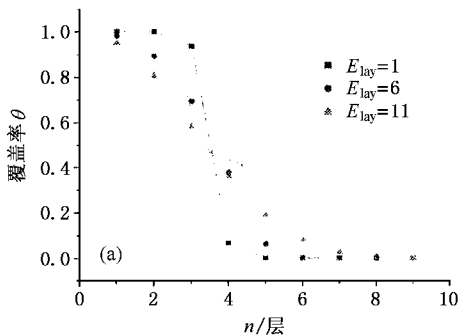


图 6 非均匀基底薄膜生长原子在各层的分布情况 (a)  $E_{\text{edg}} \rightarrow \infty$  (b)  $E_{\text{edg}} = 7$

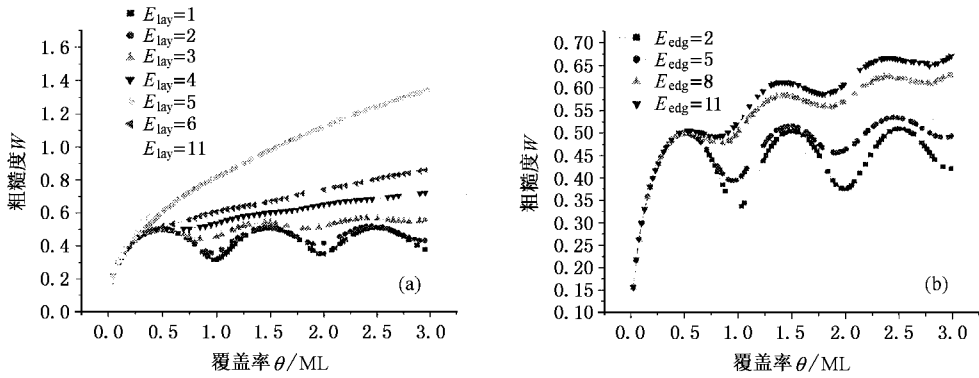


图 7 表面粗糙度随表面覆盖率的变化 (a)  $E_{\text{edg}} \rightarrow \infty$  (b)  $E_{\text{lay}} = 2$

非均匀基底对薄膜生长的模式影响不明显,但对薄膜生长的表面形貌与原子岛的分布有重要作用.为了进一步分析非均匀基底对薄膜生长的影响,我们分别模拟了不同覆盖率条件下岛状生长的薄膜生长过程,得到的表面形貌如图 8 所示.低覆盖率下

非均匀基底上薄膜生长在文献 [12] 中已有详细讨论,得到的原子岛的形貌与分布受到基底吸附能分布结构的控制与影响.随着覆盖率的增大,这种控制与影响逐渐减弱,覆盖率  $\theta$  越大,形成的原子岛分布越杂乱,其形状越没有规律.

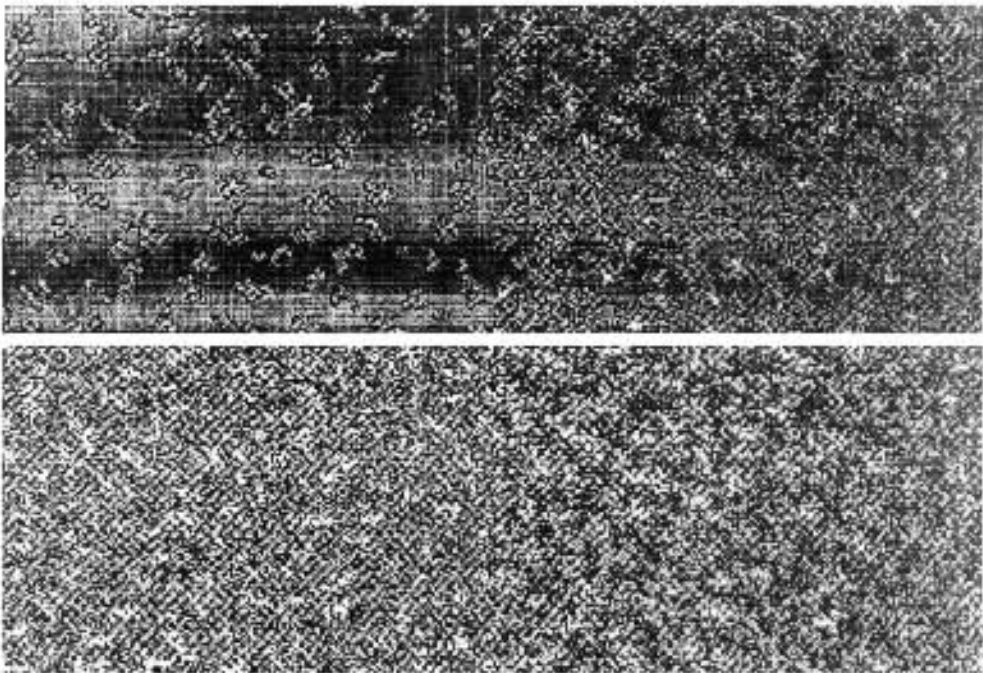


图 8 非均匀基底上不同覆盖率的薄膜生长的表面形貌(其中  $\Delta t = 1$ ,  $L_1 = 20$ ,  $L_2 = 20$ ,  $\Delta E = 4$ ,  $E_{\text{lay}} = 11$ ,  $E_{\text{edg}} \rightarrow \infty$ .覆盖率分别为  $\theta = 0.1\text{ML}$ ,  $0.5\text{ML}$ ,  $1\text{ML}$ ,  $1.5\text{ML}$ )

## 4. 结 论

用动力学 Monte Carlo 方法较好地再现了在非均匀基底上薄膜的三种生长模式,并得到原子在各层的分布情况和表面粗糙度等定量结果.从模拟结果可以

得到如下结论:

1. 在薄膜生长过程,由于基底的非均匀性吸附势能分布只对薄膜的第一层生长原子有影响,对第二层以上的原子扩散规律没有影响.模拟结果显示其基底的非均匀性对薄膜生长模式没有决定性影响.

2.  $E_{\text{lay}}$ ,  $E_{\text{edg}}$  对薄膜粗糙度与生长模式有显著影

响,  $E_{\text{lay}}$ ,  $E_{\text{edg}}$  越大原子分布的层数越多, 粗糙度越大。但二者起的影响作用大小是不一样的。  $E_{\text{lay}}$  对生长模式起主导作用。随着  $E_{\text{lay}}$  从 1 变化到 11, 薄膜生长模式的变化过程为层状生长, 混合生长, 岛状生长。

3. 在棋盘式非均匀基底上, 在  $E_{\text{lay}}$ ,  $E_{\text{edg}}$  都较大时, 薄膜采用岛状生长, 能得到规则的原子岛。但随着覆盖率的增大, 原子岛形貌与分布变得更加随机。

- [ 1 ] Figuera J de la, Huerta-Gamica M A, Prieto J E *et al* 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1006
- [ 2 ] Zhang S K, Zhu H J, Lu F, Jiang Z M, Wang X 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 3340
- [ 3 ] Mongeot F B de, Zhu W G, Molle A *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 016102
- [ 4 ] Binning G, Rhrer H, Gerber C, Weibel E 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 016101
- [ 5 ] Roder H, Bromann K, Brune H, Kern K 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 3217
- [ 6 ] Kasberger U, Jakob P 2003 *Surf. Sci.* **540** 76
- [ 7 ] Wu F M, Zhu Q P, Shi J Q, Wu Z Q 2000 *Chin. Phys.* **9** 49
- [ 8 ] Wu F M, Li Q W, Zhu Q P *et al* 1999 *Chin. Phys. Lett.* **16** 279
- [ 9 ] Wu J, Liu B G, Zhang Z Y, Wang E G 2000 *Phys. Rev. B* **61** 13212
- [ 10 ] Zhang Z Y, Chen X, Lagally M G 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1829
- [ 11 ] Ohta T, Schmidt D A, Meng S *et al* 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 116102
- [ 12 ] Lu H J, Wu F M, Fang Y Z 2004 *Chin. Phys.* **13** 2038
- [ 13 ] Hill T L 1949 *J. Chem. Phys.* **17** 520
- [ 14 ] Ripa P, Zgrablich G 1975 *J. Phys. Chem.* **79** 2118
- [ 15 ] Mayagoitia V, Rojas F, Riccardo J L *et al* 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7150
- [ 16 ] Nazzarro M, Nieto F, Ramirez-Pastor A J 2002 *Surf. Sci.* **497** 275
- [ 17 ] Wang E G 2003 *Prog. Phys.* **23** 145 [ in Chinese ] 王恩哥 2003 物理学进展 **23** 145 ]
- [ 18 ] Wang E G 2003 *Prog. Phys.* **23** 1 [ in Chinese ] 王恩哥 2003 物理学进展 **23** 1 ]
- [ 19 ] Zhang Q Y, Ma T C, Pan Z Y *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 297 ( in Chinese ] 张庆瑜、马腾才、潘正瑛等 2000 物理学报 **49** 297 ]
- [ 20 ] Liu Z L, Zhang X F, Yao K L *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 2115
- [ 21 ] Kotrla M 1996 *Comput. Phys. Comm.* **97** 82
- [ 22 ] Elsholz F and Schöll E 2004 *App. Phys. Lett.* **84** 4167

## Simulation of 3-dimensional thin film growth on heterogeneous substrate \*

Lu Hang-Jun Wu Feng-Min

( Institute of Condensed Matter Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China )

( Received 10 May 2005 ; revised manuscript received 8 June 2005 )

### Abstract

A kinetic Monte Carlo model describing the three-dimensional thin film growth on heterogeneous substrates is presented, in which the diffusion of adatoms on substrates, along the island edges and between various layers, as well as the heterogeneity of adsorptive energy, are taken into account. Three growth modes, namely the Layer-by-layer mode, Stranski-Krastanovs mode and 3D mode, and the morphology of multiple layer growth of thin films are simulated. The relationship between thin film growth modes and growth conditions is established by taking into account the distribution of deposited atoms on various layers and the surface roughness of thin films.

**Keywords** : film growth, heterogeneous substrate, kinetic Monte Carlo simulation

**PACC** : 6855, 6835, 6890

\* Project supported by the Natural Science Foundation for Young Scientists of Zhejiang Province ( Grant No. RC02069 ).