

感染生长模型的逾渗模拟^{*}

牟威圩 许小亮[†]

(中国科学院中国科学技术大学结构分析实验室,合肥 230026)

(中国科学技术大学物理系,合肥 230026)

(2005 年 9 月 15 日收到,2005 年 11 月 12 日收到修改稿)

在规则格子点阵中,活跃点逐步动态地以可变概率感染附近空缺点而生成系综.利用感染概率替代系综温度,给粒子划分能级,可以用巨正则系综配分函数表征体系.蒙特卡洛方法模拟验证了该体系在逾渗阈值处的相变行为.提出了一种新的较为普适的估算规则点阵逾渗阈值的方法.对介质基底上金属薄膜的实验研究验证了该感染生长模型的合理性.由此给出了格子点阵的固有属性(逾渗)如何在粒子聚集成团簇这一动态过程中体现出来的物理模型.

关键词:逾渗,系综,蒙特卡洛方法,生长模型

PACC:6460A,6855,7115Q,0520G

1. 引 言

自 Broadbent 和 Hammersley^[1]为研究流体在无序介质中的性质而引入逾渗这一概念以来,逾渗理论已经经历了较为成熟的发展阶段.一般格子点阵的逾渗研究是这样一静态过程:在空间点阵中以一定概率 P 占据一些格点(即是以概率 $1-P$ 不占据格点)而形成一系列团簇,占据格点的体系称为座逾渗,占据格点之间连接键的体系称为键逾渗.当概率 P 由小增大到一定的值 P_c 时,会出现连通整个体系的团簇,就称体系在 P_c 处发生了逾渗.在逾渗阈值 P_c 附近,平均团簇尺度值 $S(P)$,跨越长度 $\xi(P)$ 等都表现出奇异性,它们表征了在 P_c 处的逾渗相变.逾渗相变研究在很多领域^[2]都得到了很好的应用和推广,如纳米金属颗粒薄膜处于 P_c 附近时,可使入射光在薄膜的局域产生极大的表面等离子激元共振增强效应^[3,4].

用实空间重整化群的方法^[5]求规则格子模型的逾渗阈值是一个重要方面.其基本思想是利用分形体系的尺度不变性,对体系元胞尺度不断作标度变换而产生一个流向图.确定流向图中的稳定不动点

就是逾渗阈值点.

总之,逾渗现象是点阵固有的属性.因此凡是在点阵中发生的物理过程理论上都会表现出与逾渗相变相关联的现象,比如电导逾渗相变^[6],铁磁逾渗相变^[7]等等.1986年,Schulman 和 Seiden 在 Science 上发表的在星系模型中^[8],创造性地用每一次超新星爆发以一定概率感染其邻近星际尘埃形成新的星体来模拟螺旋状星系的形成,而把所有的物理细节抽象到这个感染概率上去.其模拟图形和实测星系照片极为相似,是将逾渗方法用于处理星际尺度上物理问题的一次创新,揭示了标度理论的普适性.但是其模型只能唯象地与实测结果符合,并且模型应用很难推广.值得强调的是,将已有星体(已有颗粒)对星际尘埃(空的位置)的影响通过一个感染概率来表征的思想,经过我们的尝试,的确可以用于很多生长模型中.与传统的研究一次性生成体系的静态逾渗现象不同,本文主要介绍了一种新的动态系综法来表征逾渗临界现象,首次在模拟中用配分函数表征了点阵固有的逾渗属性如何在动态生长的物理过程体现出来,由此给出粒子聚集成团簇过程中(如薄膜生长过程^[9])的逾渗相变,并提出了一种较为普适的估算点阵逾渗阈值的方法.

实验研究中,在玻璃衬底上利用磁控溅射法镀

^{*} 国家自然科学基金(批准号:50472008)、安徽省人才开发基金(批准号:2003Z021)和安徽省高新技术基金(批准号:04022001)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xlxu@ustc.edu.cn

膜,利用 AFM 和 XRD 测试分析样品,研究了薄膜平均颗粒尺寸与膜厚的关系;通过模拟研究生成粒子占据密度与步数的关系.两者都很好地符合玻尔兹曼函数,这一事实性地验证了模型的合理性.

2. 模 型

我们用巨正则系综来表征感染生长模拟生成的体系,巨正则系综配分函数在逾渗阈值附近的奇变表征了体系的逾渗相变.比如在二维薄膜生长,三维均匀成核的情形.值得预先提及的是,下述的每个随机格点不是生长中的每个原子,而是尺寸、能量不同的一些原子团簇.称为粒子仅仅是为方便称呼.与扩散受限聚集模型(DLA)^[10]和一些模拟超薄膜生长模拟^[11,12]相比,所以可以用于模拟较厚薄膜的生长.

对于任意规则点阵,无论座逾渗还是键逾渗都可以转化为某一规则的座逾渗^[2].在此,不妨以座逾渗加以讨论.模拟过程如下:

- 1) 在规则点阵上以较小的概率 P_0 随机洒点;
- 2) 已有活跃点(新生成的点)以概率 P 感染其近邻格点生成新的活跃点;
- 3) 将点阵上所有的点随机化;
- 4) 只有在 2) 中新生成的活跃点继续以概率 P 感染其近邻空的格点;
- 5) 重复上述 2)–4) 过程直到只能生成极少的新活跃点.

在上述过程产生的体系中,产生的点按生成时间划分能级,即第一步产生的每个点的能量 $E[1]$,第二步产生的每个点的能量为 $E[2]$,依此类推,第 j 步产生的每个格点的能量为 $E[j]$.设 $N[j]$ 为第 j 步产生的粒子数.为了利用系综理论,我们把感染概率 P 类比为体系温度 T .这一点是很好理解的,温度越高,粒子“碰撞”越频繁,越易给紧邻格点传递能量,就是感染概率越高.需要指出的是,上述理解的 P 随 T 单调增的关系在这里并不是由模型得出,其严格论证将在我们后续的论文中详细展开,这里只能说其是一种符合物理直观的假设.于是,这一巨正则系综的配分函数为

$$Z_N = \sum_j \sum_s \left[\exp\left(-\frac{E[j] - aM[j]}{kP}\right) \right], \quad (1)$$

其中,因为粒子数为 $M[j]$ 的子系统只有一个能级 $E[j]$,故上式中对 s 求和只有一项,成为

$$Z_N = \sum_j \exp\left(-\frac{E[j] - aM[j]}{kP}\right), \quad (2)$$

然而因为点阵确定后,固定感染概率 P 的情况下,总粒子数将是在某一平均值的高斯分布.故用以下平均的配分函数来表征该点阵在感染概率 P 下的行为,即

$$Z(P) = \frac{\sum_N \text{aver}_N \left[\sum_j \exp\left(-\frac{E[j] - aM[j]}{kP}\right) \right]}{\Omega(N)}, \quad (3)$$

上式中, $\text{aver}_N[Z_N]$ 是对相同 N 相同 P 关于次数的平均, $\frac{\sum_N \text{aver}_N[Z_N]}{\Omega(N)}$ 是对相同 P 不同 N 关于次数的平均, $\Omega(N)$ 统计 N 的次数.

上面讨论中,能级 $E[j]$ 这一组常数是可以模拟中的数据代替的.(2)式中 $\exp(-E[j]/kP)$ 表示 P 概率下能级位于 $E[j]$ 的概率.可以用每个能级的粒子数 $M[j]$ 与总数 N 之比来替代.即 $\exp(-E[j]/kP) = M[j]/N$ 可以定出一个常数 k .至于常数 a ,是一个模拟中不太严格的常数,只要使 $E[j] \approx aM[j]$,那么就能保证指数项 $\exp(aM[j]/kP)$ 不会过大而掩盖掉 $\exp(-E[j]/kP)$ 项的变化.我们的模拟证明,在保证上述近似的系下, a 值的变化并不会影响 $Z(P)$ 在阈值 P_c 处的相变行为.故(3)式变为

$$Z(P) = \frac{\sum_N \text{aver}_N \left[\frac{M[j]}{N} \times \sum_j \exp\left(\frac{aM[j]}{kP}\right) \right]}{\Omega(N)}. \quad (4)$$

3. 讨 论

蒙特卡洛方法模拟计算得到的 $Z-P$ 图普遍能反映各种点阵座逾渗和键逾渗体系在逾渗阈值处的相变.因为点阵的不同,势必带来了相变的不同形式.比如二维正方座逾渗和三维筒立方座逾渗在逾渗阈值处出现 $Z(P)$ 的拐点(即 $DZ(P) = dZ/dP$ 在逾渗阈值处出现极值点),而二维键逾渗在逾渗阈值处开始表现奇异性(奇点).这种不同点阵的相变形式与静态逾渗研究中^[2]平均团簇大小和逾渗概率(点阵中任意一点属于无穷大团簇的概率)等统一的标度律形式的相变形式不同.这种差异说明平均巨配分函数 $Z(P)$ 包含了更多动态过程的信息(如因点阵不同带来每步产生的粒子数不同从而影响能级划分),正是这些信息给出了不同点阵在逾渗阈值处或为拐点或为极值点或为奇异点的不同体现.但是,最根本的,在逾渗阈值处必然表现出某种“相变”这

一性质并不改变。

在我们的感染生长模型中,虽然没有严格地由统计物理的知识得到诸如化学势、熵、压强等可测量宏观物理量.但是已经能够充分地体现动态生长过程中在逾渗阈值 P_c 附近的相变性质.因为由统计物理知道,设配分函数的导函数为 $DZ(P)$,体系总能量

$$U = \frac{kT^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{kT^2 P'(T)}{Z} DZ(P), \quad (5)$$

上式中, $P = P(T)$.现在虽然不知道 $P(T)$ 的具体表达式,但是如果假定 $kT^2 P'(T)/Z$ 部分是 P 的连续函数,那么表征相变的奇点(一阶倒数不连续)在 $P = P_c$ 时出现不会受影响,另外,由我们下述的推导过程知道,即使当不考虑 $kT^2 P'(T)/Z$ 部分的影响,以及没有连续的假定时,由 $DZ(P)$ 仍然可得到理想的相变行为,所以不妨作这样的近似.这样

$$U \propto \frac{\partial Z}{\partial P} = DZ(P), \quad (6)$$

故在此种简化情况下能量在逾渗点处达到极大值或奇点。

最简单的二维正方座逾渗情形中(图1),在逾渗阈值附近配分函数出现拐点.同样地,逾渗相变在这一生长过程中体现拐点的还有三维简立方座逾渗情形(图2).而二维正方键逾渗(图3)是在逾渗阈值附近处表现奇异性,其配分函数的一阶导数不连续.另外,二维六近邻的星系生长模型(图4)配分函数则表现为极小值点.考虑上述几种逾渗阈值与准确值的误差发现^[13],除了二维正方键逾渗误差极小外,三维简立方座逾渗有约10%的误差,二维正方座逾渗有约3.4%的误差.而星系模型的精确值未知.分析误差原因,首先,因为(6)式近似的原因,这是误差的主要来源.第二,是因为该动态方法除了含有逾渗的信息,还含有生长的信息(即上一步的结果会影响下一步过程这样的历史信息,这是生长模拟中最常见的现象).所以逾渗阈值处表现相变的形式有所不同,其逾渗阈值的数值也会产生一些波动.第三是因为模拟体系有限点阵大小的尺寸效应带来误差.之所以主要误差来源于(6)式的近似是因为在二维正方键逾渗中,相变表现为奇点形式,(6)式中 $kT^2 P'(T)/Z$ 部分因为是 P 的连续函数而不会影响奇点位置,所以这一部分不会带来误差,只有生长信息和尺寸效应带来误差.而由二维正方键逾渗得到极为准确的值0.5,说明我们的模型中生长信息和尺寸效应带来的误差可以忽略.

比较二维正方键逾渗和三维简立方座逾渗的图形,发现其都是两个极值峰的形式.呈现双峰的原因是因为对于占据点和未占据点有某种程度的对称性,即极小值峰表征了未占据格点的一些逾渗性质.但是因为未占据格点不像占据格点一样有着能级的差别,所有的未占据格点都是一个能级,所以必然影响这种对称性.二维和三维相似是因为两者点阵的任意格点近邻格点数都是6的缘故.至于为什么二维的相变在奇异点而三维的相变在极大值点呢?这是因为在三维的情形,两峰之间连接处0.5左右区间是连续的,数值没有离散分布,而二维时在[0.47, 0.54]区间却有较大的波动,数据点离散,可以明显地看出其不连续.

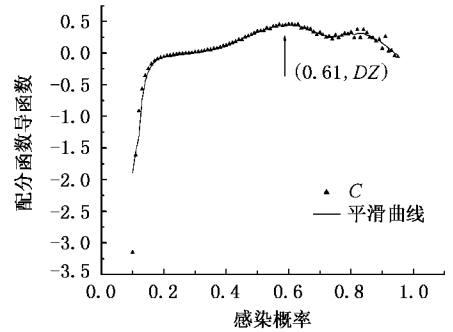


图1 二维正方座逾渗 $DZ-P$ 图 配分函数导函数在0.61处出现最大值,说明 $P=0.61$ 是配分函数拐点.与准确值0.5^[13]有约3.4%的误差

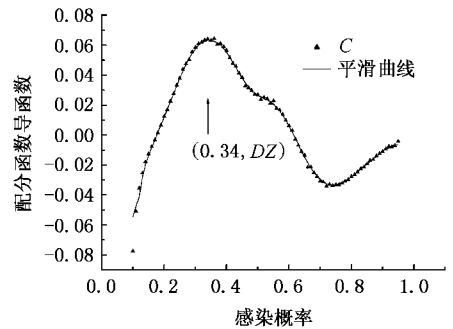


图2 三维简立方座逾渗 $DZ-P$ 图 配分函数导函数在0.34处出现最大值,说明其是配分函数的拐点,与准确值0.3^[13]误差为9.6%

值得提出的是,在星系生长的模拟过程中^[8],每步感染产生新的星体后,各环面都沿相同方向旋转相同的格子数.这一步骤由本文的第2节中步骤3)所代替是基于这样的考虑:每次生成的新粒子是入射到衬底的近似为稳态的粒子流密度和已有活化能

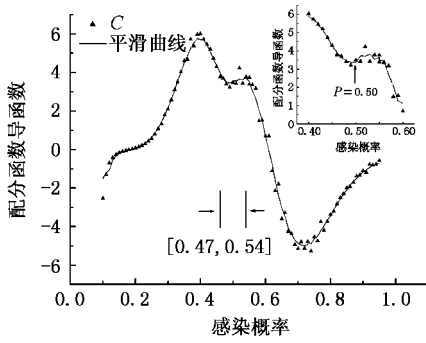


图3 二维正方键逾渗 DZ-P 图 配分函数的导函数在区间 [0.47, 0.54] 之间波动极大,小图中恰当的标记出奇异点在 0.50 附近,标志着 0.50 [13] 点是配分函数的一个奇点

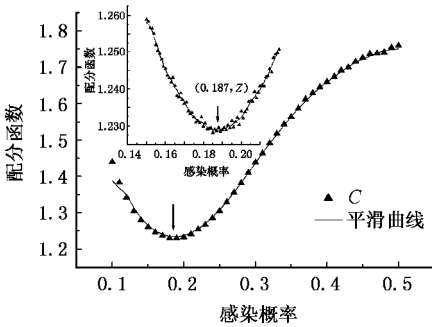


图4 二维星系^[8]逾渗 Z-P 图 配分函数在 0.187 处出现极小值点,这与作者定性估计的 0.18 有差距,一则模型的简化,二则准确值不确定

较高的粒子(上一步刚生成的可以感染其他空位的已有粒子)共同作用的结果.若单独考虑在衬底平面均匀的粒子流,就像第一步一样,其产生新粒子是随机的,若单独考虑已有的高活化能粒子,一般的都以一定的迁移率在平面上运动,每个粒子的运动距离、速度等都是随机的.所以综合考虑上面两个随机过程,我们通过把所有粒子重新随机化分布来表征.

总之,上述分析证明配分函数能够表征生长过程中的逾渗相变.那么对任意点阵进行上述的模拟,都可以方便的估算它的逾渗阈值.该方法比引言所说的实空间重整化群方法在模拟上有着简化计算量上的优势.即使因为其掺入生长过程的信息而使精度稍显不足,在用于复杂点阵逾渗阈值的估算时,也是值得采用的新方法.

4. 实 验

如上讨论中,模型最实质的问题在于通过 $P(T)$

函数将感染概率类比为温度.然而我们并不确知 $P(T)$ 的具体关系.严格推导并实验验证 $P(T)$ 的内容限于篇幅将在另一篇文章中专门论述.这里是给出一个较为简单的实验验证.

用直流磁控溅射仪制备 Au 膜,用洁净的载玻片作为衬底,沉积过程中使衬底温度保持在 200℃;靶材为纯度 5N 的金靶,薄膜厚度分别为 3nm, 6nm, 12nm 和 24nm,把本底真空控制在 10^{-3} — 10^{-2} Pa;沉积过程的 Ar 气压取为 3.0Pa;起辉电压 0.26kV,电流 25mA.溅射过程中,功率大致控制在 10W 左右.用原子力显微镜 (AFM) 和 X 射线衍射 (XRD) 对制备出的薄膜样品进行结构研究,观察薄膜的表面形貌,从 XRD 图根据衍射峰的半高宽来计算晶粒大小.

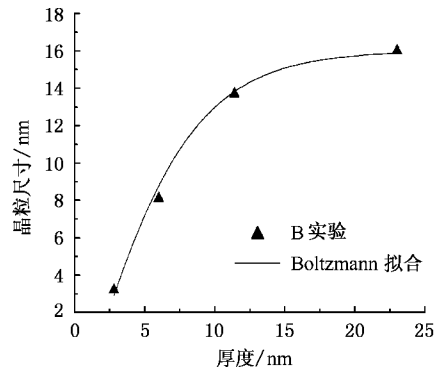


图5 晶粒尺寸与薄膜厚度实验曲线

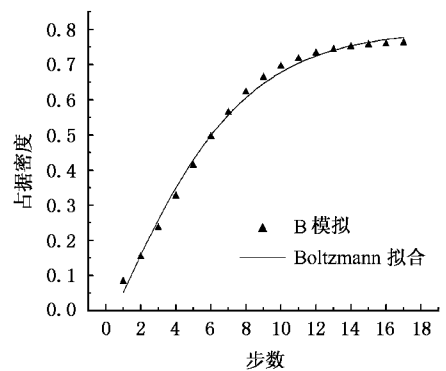


图6 颗粒占据密度与行走步数模拟曲线

在实验结果中(见图 5),晶粒尺寸随着膜厚单调递增趋于稳定值,其拟合曲线符合玻尔兹曼关系.这是因为底层晶粒延续的纵向生长停止^[14],在旧晶粒顶上重新生成另一层晶粒的缘故.在模拟结果(见图 6)中,占据格点占总格点的密度随着模拟步数单调递增趋于稳定值,可以用玻尔兹曼函数很好的拟合.实验和模拟结果相似的原因在于:在沉积速率恒

定的溅射镀膜过程中,膜厚与时间(模拟步数)是线性正比的,所以横坐标在这个意义上表示同一物理量.只考虑一层(膜厚约小于 16nm 的范围内)这样的薄膜生长过程,利用 Mahin-Hanson 结晶模型^[15],模拟中占据格点占总格点的密度近似的表示实验薄膜的面积(因为每个格点上的晶粒面积大小是有差异的),而在相同横坐标处,晶粒数大致为常数,那么晶粒面积与晶粒尺寸是二次幂的关系.然而,晶体沿(111)面的取向生长和晶粒之间的融合^[14]都会减弱面积相对尺寸的增幅.所以可以近似的理解面积与尺寸是正比的.可以定性地认为两个纵坐标表示的是同一物理量.所以,上述实验和模拟曲线的横纵坐标都具有等价性,由此定性证明了模型的合理性.

5. 结 论

格子点阵的固有逾渗属性的研究一直局限于静态的终态体系的研究,本文提出了一种表征逾渗属性在动态生长过程中的影响的感染生长模型.蒙特卡洛方法的模拟结果验证了生长过程在逾渗阈值附近的相变行为,即配分函数在逾渗阈值处或为极值点或为拐点或为奇点的相变行为.由此可以用作任意点阵的逾渗阈值的估计.实验上对金属薄膜颗粒尺寸和膜厚的研究定性地解释了这一模型的合理性.

- [1] Broadbent S R , Hammersley J H 1957 *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **53** 629
- [2] Grimmett G R 1999 *Percolation* (2nd ed.) New York : Springer)
- [3] Shalaev V M , Sarychev A K 1998 *Phys. Rev. B* **57** 13265
- [4] Sarychev A K , Shubin V A , Shalaev V M 1999 *Phys. Rev. B* **60** 16389
- [5] Wilson K G 1971 *Phys. Rev. B* **4** 3174
- [6] Mayr M , Moreo A , Jose A V *et al* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 135
- [7] Monthus C , Golinelli O , Jolicœur T 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 3254
- [8] Schulman L S , Seiden P E 1986 *Science* **233** 425
- [9] Yang N , Chen G H , Zhang Y *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2225

(in Chinese) [杨 宁、陈光华、张 阳等 2000 物理学报 **49** 2225]

- [10] Xie G F , Wang D W , Ying C T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2212 (in Chinese) [谢国锋、王德武、应纯同 2005 物理学报 **54** 2212]
- [11] Ye J S , Hu X J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1108 (in Chinese) [叶健松、胡晓君 2002 物理学报 **51** 1108]
- [12] Wang P L , Ding T H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2109 (in Chinese) [王培林、丁天骅 2002 物理学报 **51** 2109]
- [13] Stauffer D , Aharony A 1992 *Introduction to Percolation Theory* (2nd ed.) London : Taylor & Francis)
- [14] Jiang Y , Guan B , Xu X L 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 730
- [15] Mahin K , Hanson K , Morris J 1980 *Acta Met.* **28** 443

The percolation simulation of the infection growth models^{*}

Mou Wei-Wei Xu Xiao-Liang[†]

(*Structure Research Key Laboratory, Chinese Academy of Sciences,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(Received 15 September 2005 ; revised manuscript received 12 November 2005)

Abstract

In a regular lattice, the active sites infect their neighboring vacant sites with a certain probability step by step. A grand canonical ensemble was finally formed by all the occupied sites. To represent the system by the partition function of the ensemble, we have substituted the infect probability for the system temperature and divided the energy levels of the sites with different steps. The percolation phase transition of this system at percolation threshold P_c was substantiated by Monte Carlo simulation. Thus a new general method is established, in which the intrinsic behavior of the lattice in the dynamic process of particle growth and other infection growth is used, to estimate the percolation threshold of any lattice. The validity of the model was experimentally verified by studying the growth process of the nanometal films on a dielectric substrate. A proper explanation of the connection between the model and the physical substance was also given.

Keywords : percolation, ensemble, Monte Carlo, growth model

PACC : 6460A, 6855, 7115Q, 0520G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50472008), and the Anhui Scientist Foundation of China (Grant Nos. 2003Z021 and 04022001).

[†] Corresponding author. E-mail : xlxu@ustc.edu.cn