

# 扩散理论对 RLA 模型中交换作用的研究\*

郑小平<sup>1) 2)</sup> 张佩峰<sup>2) 3)</sup> 范多旺<sup>2)</sup>

1) 兰州城市学院电子信息科学与技术研究所, 兰州 730070)

2) 兰州交通大学光电技术与智能控制教育部重点实验室, 兰州 730070)

3) 兰州大学数学与统计学院, 兰州 730000)

(2007 年 4 月 4 日收到, 2007 年 5 月 30 日收到修改稿)

以扩散理论为基础, 建立以“基本微观过程”为核心的新模型, 引入交换比的概念, 对存在表面活化剂时薄膜生长的微观过程进行 Kinetic Monte Carlo 模拟. 模拟发现, 活化层原子和沉积原子都会发生跨层间的扩散, 跨层扩散主要是单个原子的扩散, 层间扩散的原子数目随着温度的升高或沉积厚度的增加而增多. RLA 模型中的“交换作用”只是若干个“基本微观过程”的组合, 大多数交换不是位置的“完全交换”, 交换比也并非恒为 1.

关键词: 扩散理论, 薄膜生长, 交换作用, RLA

PACC: 6855, 3120

## 1. 引 言

薄膜生长过程中, 当表面有活性剂原子存在时, 薄膜的生长会表现出与没有表面活性剂原子时完全相反的特征. 对这种反常效应的研究已经成为近十年来薄膜生长研究领域中的热点问题之一<sup>[1-3]</sup>. 截至目前为止, 对有表面活化剂时薄膜生长微观机理的研究还不是很深入. 在众多的研究模型中, 反应限制聚集理论(reactoin limited aggregation, RLA)在解释实验现象方面是比较成功的一个<sup>[4-6]</sup>. 但是, RLA 模型与 DLA<sup>[7-9]</sup>模型基本原理完全不同, 在 RLA 模型中, 形核主要受到交换作用的限制, 而在 DLA 模型中, 形核主要受到扩散作用的限制.

交换作用是 RLA 模型的核心, 在 RLA 模型中包含三个基本假定. 首先, 沉积原子需要克服一个较大的能量势垒与表面活性剂原子发生位置交换后才能成为稳定的成核中心. 其次, 随后到来的沉积原子仍需要克服一个能量势垒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, 仅仅是那些发生了位置交换的沉积原子才能形成岛, 即处于表面活性剂层内的岛才是稳定的. 根据模型中的

前两条假设, 发生交换时必须满足: 第一, 初始交换时, 交换必须是核(至少两个原子)的交换, 不可能发生单个原子间的交换. 第二, 交换是原子在位置上的对调, 即“完全交换”, 第三, 相互交换的原子数量相等.

薄膜的生长过程归根到底是一个个原子扩散、聚集的结果, 对于 RLA 模型中交换作用本身的机理至今还未见报道, 本文以扩散理论为基础, 对存在表面活化剂时薄膜生长的机理进行模拟. 作为深入研究 RLA 模型的基础, 重点对交换作用本身的机理进行研究.

## 2. 模型和方法

众所周知, 薄膜的生长过程归根到底是一个个原子扩散、聚集的结果, 本文提出以扩散理论为基础, 建立以“基本微观过程”为机理的三维模型. “基本微观过程”包括: 1) 原子沉积到基底上. 2) 单个原子在基底表面上的扩散. 3) 扩散原子与另外一个扩散原子相遇形核. 4) 扩散原子被基底上已存在的岛所俘获. 5) 岛边缘的原子有一定概率脱离岛. 6) 岛边缘的原子与岛保持键合并沿着岛边扩散. 7) 直接沉

\* 国家自然科学基金(批准号: 10574059) 甘肃省自然科学基金(批准号: 0710RJZA074) 兰州交通大学“青蓝”人才工程计划、光电技术与智能控制教育部重点实验室开放基金(批准号: K040101) 和中国博士后科学基金资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: zxp@lzc.edu.cn and zpf519@sina.com

积在岛上的原子扩散后再落到基底上.8)沉积原子在岛上成核.9)两个(dimer)或多个原子组成的原子团的集体扩散运动等.

以上所提出的模型中不包括 RLA 模型中提出的“交换作用”等微观过程.

通过分析,我们把薄膜生长过程中的“基本微观过程”可以归并为以下三大类:1)原子入射到生长表面并被吸附(吸附过程);2)吸附原子的迁移(迁移过程);3)吸附原子的脱附(蒸发过程,其实蒸发过程也可以归并为一种特殊的迁移过程).

这样归并后不仅包括了前面所提到的各种情况,而且也自然包含了其他一些过程,如绕角扩散,跨层扩散等等,更主要的是包含了可能意想不到的一些迁移过程,所有过程都是以上三种的组合.

吸附事件的发生概率  $r_0$  是指单位时间内入射到生长表面的原子数.吸附事件过程包括:1)一个沉积原子入射到生长表面的某一晶位.2)如果该晶位有三个以上的最近邻(稳定位),原子就停留在该晶位,否则(最近邻原子数少于三个,形成亚稳定位)会迁移到最近邻或次近邻的某一目标晶格空位上.如果该目标晶格空位有三个以上最近邻(稳定位),原子就停留在该空位,否则(亚稳定位)继续迁移,直至找到有三个以上最近邻的空位或被蒸发.

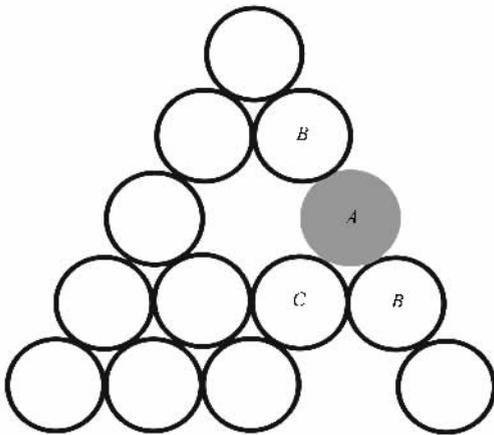


图1 表面原子迁移引起的连带效应示意图

在原子迁移过程中还存在着连带效应,如图1所示.当A原子发生迁移后,与A相邻的B原子(假设在A原子发生迁移之前B原子正好有3个最近邻)有可能因为少了一个最近邻而变得不稳定.这样在A迁移的同时B也因A的“连带”而迁移,同样C也可能因B的“连带”而迁移,依次类推.与正常迁移不同的是,这类迁移不作为多个独立的事件分别

执行,而是作为一个事件执行.

迁移事件是指被吸附的原子迁移到最近邻或次近邻的空位上,其发生概率为

$$r = \nu_0 \exp(-\Delta E/k_B T), \quad (1)$$

其中  $\nu_0 = (2k_B T)/h$ ,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为衬底温度,  $h$  是普朗克常数,  $\Delta E$  为原子迁移所需克服的激活能.

脱附(蒸发)事件是指生长表面上的原子因为热运动等原因而脱离表面,其发生概率的计算公式与迁移发生概率的计算公式一致,只是目标位不再有任何最近邻原子,因此在计算激活能时作相应处理即可.

模拟中薄膜基底采用面心立方(100)晶面,衬底面积设为50晶位 $\times$ 50晶位,在衬底原子A表面是活化原子S,沉积原子仍然是A原子.边界处理采用周期性边界条件.

两个原子之间的相互作用采用 Morse 势,这里不仅要考虑A与A原子之间的相互作用,而且要考虑A原子与S原子、S原子与S原子之间的相互作用.

$$V(ij) = V_0 \{ \exp[-2\alpha(r_{ij}/r_0 - 1)] - 2\exp[-\alpha(r_{ij}/r_0 - 1)] \}, \quad (2)$$

其中  $\alpha$  是描述原子之间相互作用范围的常数,  $V_0$  是最近邻原子间的相互作用势,模拟中原子之间的相互作用能参考相关报道<sup>[4]</sup>,A与A原子最近邻之间的相互作用  $V_{AA} = 0.87$  eV, A与S原子最近邻之间的相互作用  $V_{AS} = 0.46$  eV, S与S原子最近邻之间的相互作用  $V_{SS} = 0.13$  eV.  $r_{ij}$  为*i*原子和*j*原子间的距离,  $r_0$  最近邻间的距离,  $r_{ij}/r_0$  由面心立方晶体结构的几何关系确定.采用上述 Morse 势,不仅能够比较合理地描述原子之间的相互作用,而且可以方便地计算原子迁移过程中势能的变化.关于激活能的计算方法在我们前期方法<sup>[10-12]</sup>的基础上进一步细化.我们按下述方法计算激活能:

- 1) 直线连接初始位置与下一跳的目标位置;
- 2) 该直线上选取99个点  $P_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 99$ ) 将直线分为100等分( $a$ 为晶格常数);
- 3) 分别以每个点(包括初始位置)为球心,计算半径为  $1.5a$  的球内所有原子(包括A,S两种原子)对球心处势能的贡献之和, $a$ 晶格常数;
- 4) 激活能  $\Delta E$  等于这100个点(包括目标晶位)处势能最大的一个值与初始位置势能之差.

本工作中,为了研究交换作用的微观过程,我们

引入交换比的概念,并且定义交换比为

$$s = n_2/n_1, \quad (3)$$

这里  $n_1$  是活化剂原子从活化层扩散到薄膜表面的原子数目,  $n_2$  是沉积原子从薄膜表面扩散到活化层空位中的原子数目. 显然按照 RLA 模型, 交换比应该恒等于 1.

### 3. 结果与讨论

图 2 是入射率为 0.32 层/s, 衬底温度为 300 K 时, 有表面活化剂时薄膜生长初期薄膜表面的形貌, 其中 1—3 层是基底原子, 4—5 层是表面活化剂原子(活化层), 白球表示沉积原子, 暗色球表示活化剂原子.

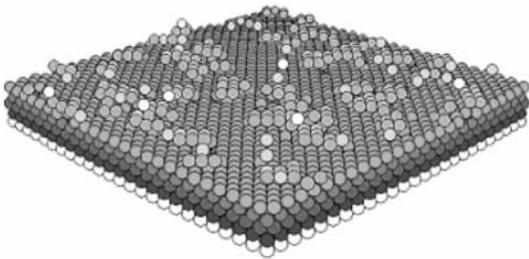


图 2 入射率为 0.32 层/s, 衬底温度为 300 K 时, 薄膜生长初期薄膜表面的形貌

从图 2 看出, 薄膜在生长过程中有一部分活化剂原子从活化层扩散迁移到表面层, 同时有一部分沉积原子扩散到活化层, 而且扩散大多数是单原子的跨层扩散.

在模拟过程中, 我们建立了一个跟踪文件, 专门用来记录每一个原子每一步扩散的起始位置和目标位置. 通过对跟踪文件的分析发现: 在成膜过程中, 活化层原子和沉积原子在原子热运动、以及原子(包括基底原子、活化剂原子及沉积原子)之间多种相互作用共同作用下, 一方面, 有一部分活化剂原子从活化层向上扩散到表面层, 同时在活化层留出了空位, 由于活化层有空位, 活化层的原子可能在活化层内不断扩散, 使得空位不断“移动”. 另一方面, 沉积原子在薄膜表面上扩散, 可能到达活化层某一空位的某一最近邻(在表面沉积层), 由于空位处能量较低, 所以, 该沉积原子比较容易向下层扩散占据活化层的空位, 形成一个填补位. 这时, 如果某一扩散到表面层的活化剂原子刚好扩散到该填补位的其他最近邻(在表面层), 但不是沉积原子填补前所处的位

置)我们称这种交换为近似交换, 如果刚好扩散到沉积原子填补前所处的位置, 我们称这种交换为完全交换.

在模拟跟踪中我们发现, 跨层扩散主要是单个原子的扩散. 虽然可能会形成一些位置上的近似交换和极少量的完全交换, 它们也是发生若干基本微观过程的组合结果, 是一种集体效应. 沉积原子在表面先成核, 再发生核的近似交换或完全交换的可能性都比较小.

图 3 是活化剂原子向上扩散到表面层和沉积原子向下扩散到活化层的扩散原子数目随温度的变化关系. 由图中看出, 在温度比较低时, 随着温度的升高, 活化剂原子向上扩散到表面层的原子数目和沉积原子向下扩散到活化层的原子数都迅速增大, 这是由于温度太低原子不能被有效激活, 大多数原子跨层扩散时鞍点能(激活能)较大, 所以只能在同层扩散. 随着温度的升高, 原子热运动越来越剧烈, 原子可以越过鞍点进行跨层扩散. 但是当温度超过某一阈值时, 跨层扩散原子的数量随温度的变化关系明显变缓, 跨层扩散的鞍点能各不相同, 这个“阈值”可以理解为原子跨层扩散的最大鞍点能.

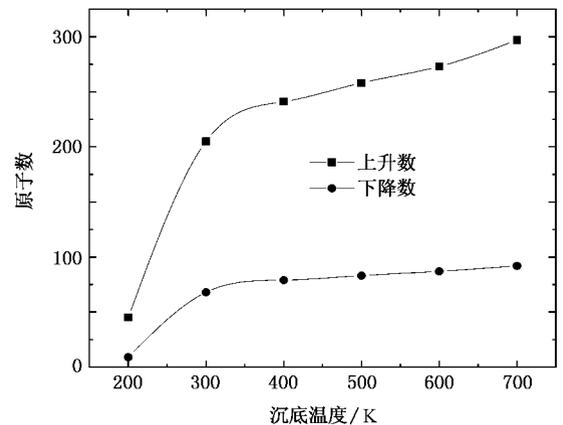


图 3 活化剂原子向上扩散到表面层和沉积原子向下扩散到活化层的扩散原子数目随温度的变化关系

图 4 是入射率为 0.32 层/s, 32 层/s 时交换比随衬底温度的变化关系. 交换比随着温度的升高快速增大, 当交换比达到某一最大值时, 然后开始下降并趋于稳定. 入射率决定原子的扩散时间, 虽然相同温度, 不同入射率下原子跨层扩散的数量不同, 但是随着入射率的增大, 沉积原子和活化剂原子的扩散时间同时减小, 跨层扩散的原子数也相应减少, 但交换比基本一致.

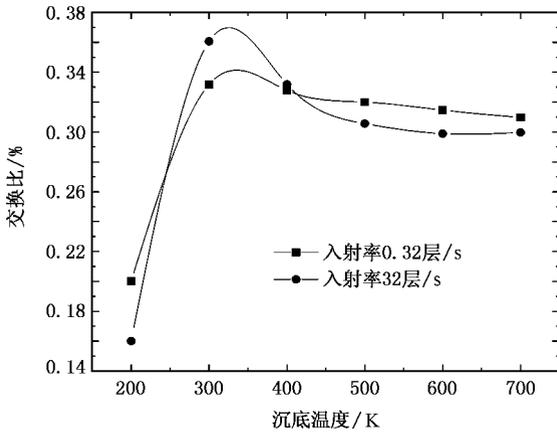


图 4 入射率为 0.32 层/s 和 32 层/s 时交换比随衬底温度的变化关系

图 5 是入射率为 0.32 层/s, 在温度为 300—400 K 时, 交换比随沉积原子平均厚度(沉积原子数/1250)的变化关系. 在沉积原子较少时, 交换比较小. 随着沉积原子数的增多, 交换比不断增大. 这是因为虽然活化剂原子向上扩散形成的“空位”可以有效地俘获

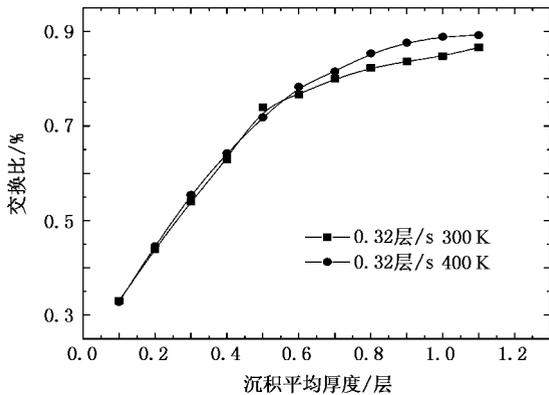


图 5 入射率为 0.32 层/s, 在温度分别为 300—400 K 时, 交换比随沉积原子平均厚度的变化关系

其表面最近邻的沉积原子, 但是当沉积原子较少时, 其表面最近邻不一定存在沉积原子, 所以只能暂时空着, 或者在活化层“移动”, 当沉积原子较多时只要有“空位”产生, 其表面最近邻存在沉积原子的可能性就增大, 所以俘获沉积原子的可能性相应增大, 交换比就高. 在温度为 300—400 K 时, 当沉积原子平均厚度达到 1 层时, 交换比都大于 0.8, 同时发现, 在这两种温度下, 对应的交换比近似相等. 这说明随着衬底温度升高, 虽然跨层扩散的原子数不断增大, 但交换比基本不变.

## 4. 结 论

通过 Kinetic Monte Carlo 方法模拟有表面活性剂介入时薄膜生长过程, 我们得到以下结论:

1. 成膜过程中的跨层扩散, 主要是单个原子的扩散, 可能会形成一些位置上的“近似交换”和极少量的完全交换, 但这种交换都是发生若干基本微观过程的组合结果, 实质上是一种集体效应.

2. 活化层原子和沉积原子都会发生跨层间的扩散, 而且主要是单个原子间的跨层扩散, 跨层间原子的扩散数目随着温度的升高而增多.

3. 跨层间的扩散不是简单的位置对调, 更不是 1:1 的交换, 活化层原子扩散到表面层的数目远远大于沉积原子扩散到活化层的原子数, 即交换比远远小于 1. 交换比随着温度的升高快速增大, 当衬底温度达到某一温度时, 交换比达到最大值, 然后开始下降并趋于稳定.

4. 交换比随着沉积原子数目的增加而快速增大, 在温度为 300—400 K 时, 当沉积原子平均厚度达到 1 层时, 交换比大于 0.8.

[1] Pomeroy J M, Jacobsen J, Hill C C, Cooper B H, Sethna J P 2002 *Phys. Rev. B* **66** 235412  
 [2] Combe N, Jensen P, Pimpinelli A 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 110  
 [3] Henkelman G, Jonsson H 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 116101  
 [4] Wang E G 2003 *Physics Advance* **23** 1 [in Chinese] 王恩哥 2003 *物理学进展* **23** 1  
 [5] Zhu W G, Francesco Buatier de Mongeot, Valbusa U, Wang E G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 106102  
 [6] Wu J, Wang E G, Kvarga, Liu B G, Pantelides S T, Zhang Z Y

2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 146103  
 [7] Zhang Z Y, Lagally M G 1997 *Science* **76** 377  
 [8] Lagally M G, Zhang Z Y 2002 *Nature (London)* **417** 907  
 [9] Wang L G, Clancy P 2001 *Surf. Sci.* **473** 25  
 [10] Zhang P F, Zheng X P, He D Y 2004 *Vacuum* **72** 405  
 [11] Zhang P F, Zheng X P, Wu S P, He D Y 2004 *Computational Materials Science* **30** 331  
 [12] Zhang P F, Zheng X P, He D Y 2005 *J. Korean Phys. Soc.* **46** 92

# A study based on diffusion theory for exchange-reaction of RLA model<sup>\*</sup>

Zheng Xiao-Ping<sup>1,2)</sup> Zhang Pei-Feng<sup>2,3)†</sup> Fan Duo-Wang<sup>2)</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Electronic Information Science and Technology, Lanzhou City University, Lanzhou 730070, China*

<sup>2</sup> *Key Laboratory of Opto-Electronic Technology and Intelligent Control, Ministry of Education, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China*

<sup>3</sup> *School of Mathematics and Statistics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*

( Received 4 April 2007 ; revised manuscript received 30 May 2007 )

## Abstract

In the research work, on the basis of the classic diffusion theory we have advanced a novel model of the reaction limited aggregation (RLA), which involves the basic micro-processes. We firstly introduced the concept of exchange rate and have also simulated the growing process of surfactant-mediated epitaxial thin film growth with the kinetic Monte Carlo (KMC) method. By simulating, it was found that both surfactant atoms and adatoms would diffuse from one layer to another. This kind of diffusion mainly happens between single atoms and the number of this diffusion increases with increasing growth temperature or increasing deposition depth. The exchange reaction of RLA model is the combination of several basic micro-processes. The majority of exchanges are not complete position exchange and the exchange ratio is not always equal to unity.

**Keywords** : diffusion theory, film growth, exchange reaction, RLA

**PACC** : 6855, 3120

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10574059 ), the Natural Science Foundation of Gansu Province, China ( Grant No. 0710RJZA074 ), ' Qing Lan ' Talent Engineering Funds of Lanzhou Jiaotong University, the Opening Foundation of the Key Laboratory of Opto-Electronic Technology and Intelligent Control, Ministry of Education ( Grant No. K040101 ), and the Science Foundation for Postdoctor of China.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : zxp@lztu.edu.cn and zpf519@sina.com