

超薄膜多中心生长过程的计算机模拟^{*}

王晓平¹⁾²⁾ 赵特秀¹⁾ 吴锋民³⁾ 林 罡¹⁾ 吴自勤²⁾

¹⁾(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

²⁾(中国科学技术大学天文与应用物理系, 合肥 230026)

³⁾(浙江工业大学技术物理研究所, 杭州 310014)

(1998 年 4 月 10 日收到)

利用计算机模拟了不同的允许扩散步数下超薄膜的多中心分形生长和团状生长现象, 研究了成核及长大的动力学过程. 分形生长时分形维数随团簇大小的增大而增加. 分形生长和团状生长时成核率随扩散步数的增大而减小, 随时间的增大而急速下降. 团簇长大过程可用团簇大小 S 和生长时间 $t-t_0$ 的幂函数 $(t-t_0)^{\kappa}$ 描述. 由于团簇间的分流作用, 生长指数 κ 比经典理论值 1 略小, 并且存在着非线性现象, 即长得较大的团簇的生长指数 κ 也较大.

PACC: 0540; 6890

1 引 言

随着超高真空表面分析技术的不断完善使人们可以在原子尺寸水平上对超薄膜生长过程进行详细的研究^[1,2], 其中超薄膜生长过程中出现的分形结构及团状(compact)结构引起了人们的广泛关注^[3-6]. 利用扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)可以方便地观察各种分形、枝晶和团状生长结构. 例如, Hwang 等^[3]观察到室温下在 Ru(0001)面上沉积的 Au 膜具有分形生长特征; Michely 等^[4]观察到 Pt/Pt 的生长从 200 K 时枝叉状分形生长过渡到高于 200 K 时的团状生长; Brune 等^[5]观察到 Ag/Pt(111)面上的超薄膜成核密度在 50–120 K 随温度的升高而减小.

超薄膜中不同形状团簇的形成, 主要取决于粒子在台面(terrace)的扩散和在团簇周界扩散能力的差异及衬底表面的对称性^[1,2]. 通过改变这些因素, 可以利用计算机模拟分形团簇的维数变化^[6]和团簇从分形到团状的转变^[7,8]. 但这些模拟着重于图案的几何描述(即形状和维数), 而对团簇生长的动力学过程(即团簇生长的时间关系)缺乏研究. 众所周知, 超薄膜生长是一个气相到固相的变化过程, 因此经典的相变动力学理论原则上可以应用. 但经典理论一般只处理形状规则的新相颗粒^[9,10], 分形生长时它能否应用可以用计算机模拟进行检验. 此外, 实验中观察到的是大量的多中心团簇成核和长大过程, 因此多个团簇对动力学过程的影响也需要研究.

本文采用扩散模型, 通过改变允许的最大扩散步数并引入时间参量, 模拟了低温低沉积速率下超薄膜在正方衬底上的多中心分形和团状生长, 研究了成核长大过程的动力学,

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 19774050)部分资助的课题.

如团簇的数目、大小及其维数随时间的变化, 并且与经典理论进行了比较.

2 模 型

采用 512×512 正方格子作为超薄膜生长的衬底, 衬底是各向同性的. 由计算机随机产生粒子沉积在此衬底上, 第一个粒子定为第一个团簇的核, 当后续粒子沉积在衬底的某一位置 (x, y) 后, 可向 $(x \pm 1, y)$ 及 $(x, y \pm 1)$ 四个方向扩散, 概率均为 $1/4$. 粒子行走时采取周期性边界条件, 即左出右进, 右出左进, 上出下进, 下出上进. 粒子在衬底上最多可以扩散 W 步. 若粒子走到任一团簇的最近邻位置, 则此行走粒子粘附上此团簇; 若走完 W 步后未粘附上其他团簇, 则此粒子停下来成为一个新团簇的核.

为引入时间因素, 设定后续粒子到达衬底时, 前一粒子行走过程已经结束. 这样可以沉积的总粒子数 N 作为时间参量(假定沉积粒子以等时间间隔到达衬底).

这样设定的根据是: 在低沉积速率(如 0.001 ML/s , ML: 单层)下和低温衬底(如 $100-200 \text{ K}$)上, 最大允许的扩散步数主要由粒子到达衬底时的能量决定, 蒸发沉积粒子能量一般为 $2000 k_B$ (约为 0.17 eV , 这里 k_B 是玻耳兹曼常量), 溅射沉积粒子的能量一般是电子伏量级(比蒸发沉积粒子能量高一个量级). 而粒子能量耗尽后在 200 K 衬底上的能量仅为 0.017 eV , 因此可以忽略粒子在低温衬底上靠热涨落引起的扩散步数.

本模型中, 粒子走到任一团簇中粒子的最近邻位置后, 可以停下或绕此团簇行走到其配位数最大的位置才停下(对应于能量较低的状态), 前者为分形结构, 后者形成规则的团状.

除了引入时间因素外, 这里的多中心生长模型与著名的扩散限制聚集(DLA)模型的不同之处在于: DLA 模型中只有一个中心, 粒子的扩散步数 W 没有限制, 后续粒子需等待前一粒子粘附后才产生; DLA 中的后续粒子均在远离团簇处产生, 而多中心生长允许粒子产生于团簇的近旁, 包括分形枝叉内部.

3 模拟结果

3.1 团簇数目、大小和分形维数随允许的扩散步数的变化

图 1(a) 和 (b) 分别是多中心分形生长和团状生长(粒子绕团簇行走至配位数最大处停下)的图形(512×512), 其中模拟条件为: 扩散步数 $W = 3 \times 10^4$, 生长的总粒子数 $N = 6 \times 10^4$ (6×10^4 , 相当于 0.23 ML). 从图 1(a) 可见它具有典型的分形特征; 而图 1(b) 则呈现为规则的长方形或正方形, 与在 $\text{Au/Au}(100)$ 体系中观察到的 Au 岛的形状相似^[11].

表 1 列出了不同扩散步数 W 下, 多中心分形及团状生长形成的团簇总数 n 、团簇平均大小(粒子数) S 、最大团簇粒子数、最小团簇粒子数、团簇平均维数 D 及其均方差(由 Sandbox 方法测量十个团簇获得).

从表 1 中可见团状生长形成的团簇维数为 2, 而分形生长形成的团簇维数低于 2. 随着扩散步数的增加, 两种情况下的团簇数目 n 均减少, 团簇的平均粒子数 S 均增大. 从表

1 中还可见两个明显的特征: 第一, 分形团簇的维数随团簇平均大小的增大而增加, 并且比标准 DLA 模型生成的图形的维数要大; 第二, 相同 W 下分形生长的团簇数小于团状生长时的团簇数, 相应地前者的 S 大于后者. 这是由于当在衬底上沉积了相同数目的粒子后, 团状生长所占的可俘获粒子的范围明显小于分形生长的情况, 从而在相同的扩散步数条件下, 团状生长可形成更多的团簇.

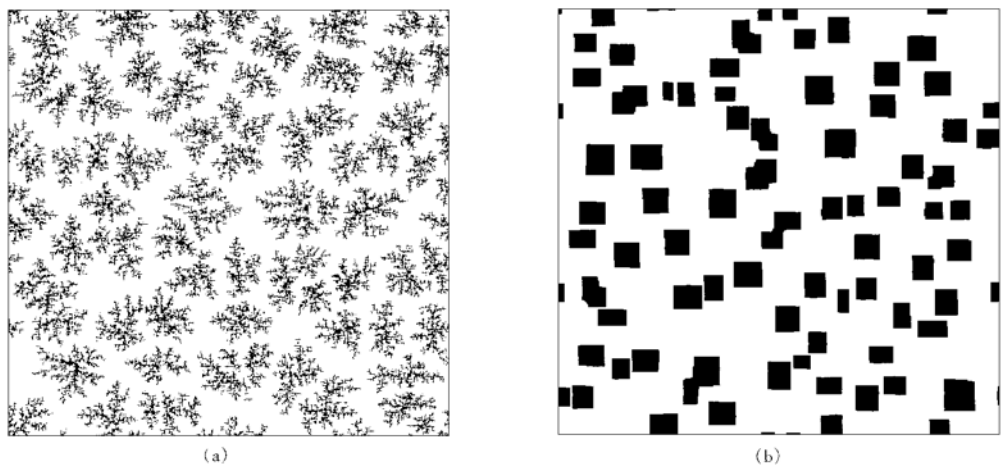


图 1 (a) 为 $W = 3 \times 10^4$ 时, 分形生长图形; (b) 为 $W = 3 \times 10^4$ 时, 团状生长图形

表 1 不同扩散步数下团簇生长形成图形的性质

	分 形 生 长					团 状 生 长			
扩散步数 $W/10^3$	5	10	30	50	100	10	30	50	100
团簇数 n	300	172	79	46	27	195	87	55	29
平均大小 S	200	349	760	1304	2222	308	690	1091	2069
最大粒子数	424	662	1468	2384	4498	645	1304	2004	3780
最小粒子数	70	87	232	585	849	92	236	325	538
平均维数 D	1.656	1.706	1.739	1.769	1.805	2.0	2.0	2.0	2.0
维数均方差	0.032	0.025	0.026	0.018	0.024	0.0	0.0	0.0	0.0

我们还在 360×360 正方格子上进行了模拟, 模拟中粒子可以向上、下、左、右、左上、右上、左下、右下 8 个方向行走, 这里也存在团簇数 n 随 W 增加而下降、平均维数 D 随团簇平均大小 S 增大而增加的结果, 如表 2 所示. 从表 1 与表 2 的比较中可见, 对有相同大小的分形团簇, 粒子可朝 8 个方向行走时有较大的分形维数 (例如: 表 1 中平均大小为 349 的分形团簇的分形维数仅为 1.706, 而表 2 中平均大小为 286 的分形团簇的分形维数已达 1.748). 这是引入了沿对角

表 2 不同允许扩散步数下团簇平均维数和平均大小 (360×360 衬底)

扩散步数 $W/10^3$	0.5	1	2	5	10
团簇数 n	695	374	209	105	63
平均大小 S	43	80	144	286	476
平均维数 D	1.658	1.682	1.701	1.748	1.773

线的行走后, 分形枝叉粗化概率增加了的缘故.

3.2 团簇大小 S 和分形维数 D 随时间的变化

表 3 显示了固定扩散步数为 10^5 时, 生长过程中团簇分形维数 D 随团簇平均大小的变化, 从中可见随沉积时间(总粒子数)的增加, 团簇的维数和大小也相应增大. 这与在 Au/Ru(0001) 体系中观察到的随薄膜沉积厚度(时间)的增加, 分形枝叉变粗变大、维数增大的结果是一致的^[3].

表 3 团簇平均维数和平均大小随时间的变化($W = 10^5$)

总粒子数/ 10^3	5	10	20	40	60
平均大小 S	185	370	741	1482	2222
平均维数 D	1.652	1.682	1.720	1.762	1.805
维数均方差	0.034	0.021	0.027	0.027	0.024

3.3 团簇数 n 与扩散步数 W 的关系

图 2 是多中心分形生长和团状生长时, 总粒子数为 6×10^4 时形成的团簇总数 n 和扩散步数 W 的双对数关系. 从中可见随着扩散步数的增加, 团簇总数减少. 这是因为随扩散步数的增加, 新增粒子行走的范围扩大, 遇到已存在团簇而被粘附的概率也增大, 所以团簇数目减少.

从图 2 中可见 $\ln n$ 与 $\ln W$ 基本呈现线性特征, 即存在如下关系:

$$n \propto W^\alpha, \tag{1}$$

其中 α 为描述此关系的指数, 对分形生长, 其值为 -0.817 ± 0.035 ; 对团状生长, 则为 -0.814 ± 0.031 ; 在 360×360 尺寸上的模拟, $\alpha = -0.798 \pm 0.035$.

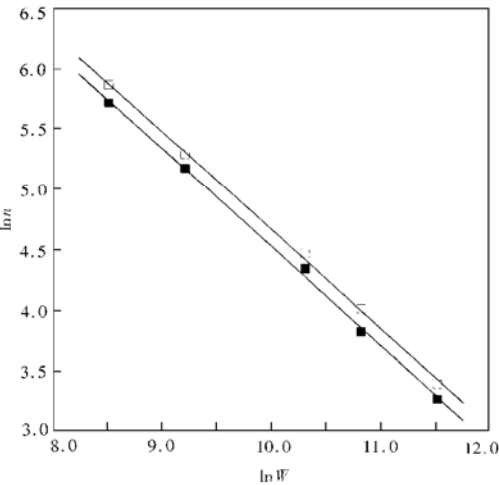


图 2 沉积粒子总数达 6×10^4 时的团簇数 n 与允许扩散步数 W 的关系 空心方块代表团状生长; 实心方块代表分形生长

3.4 成核率随时间的变化

图 3(a) 是不同扩散步数条件下分形生长和团状生长时成核数 n 随沉积时间 t 的关系. 从图 3(a) 可见: n 一开始增加很快, 以后就迅速趋向饱和; 扩散步数 W 越大, 成核数越少. 例如: 在分形生长中当时间 $t = 10^3$ 时, W 为 10^5 时形成 26 个核, 而 W 为 5×10^3 时可以形成 225 个核. 这一结果与 Brune 等^[12] 在 Ag/Pt(111) 体系中观察到的在 75—80 K 温度范围内成核数随覆盖度的增加很快趋向饱和的现象在定性上是一致的.

成核率是经典成核长大理论的一个重要并且较难进行理论处理的参量, 在二维条件下它的定义是单位时间、单位空余面积上的成核数目. 将衬底上已形成的团簇占有的面积扣除, 得到修正后的团簇成核数 n' 与时间 t 的关系后, 由 dn'/dt 就可得到成核长大相变过程的成核率. 图 3(b) 是分形生长时成核率随时间的变化关系, 团状生长也有类似的结

果. 从图 3(b) 中可见在一定扩散步数下, 开始成核率较大, 随粒子数的增加成核率很快减小, 并且扩散步数越大, 成核率下降越快.

从图 3(a) 中还可可见, 分形生长的曲线比团状生长更易趋于饱和(这一结果在扩散步数较少时更加明显). 这是因为在沉积粒子总数相同时, 分形团簇能俘获后续粒子的有效区域较团状团簇大, 导致分形生长的成核率低于团状生长.

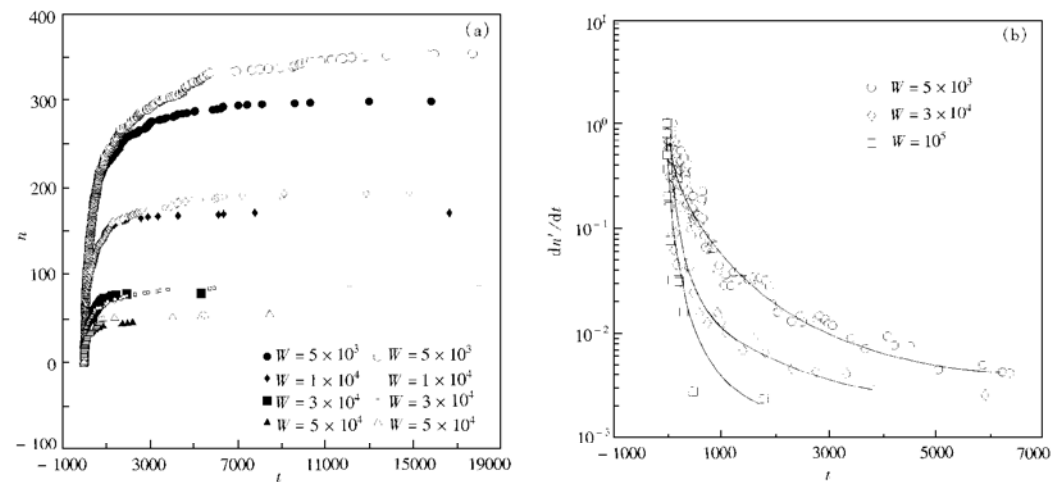


图 3 (a) 为不同允许扩散步数下, 团簇成核数 n 与时间 t 的关系. 空心符号代表团状生长; 实心符号代表分形生长; (b) 为分形生长时成核率 $\frac{dn'}{dt}$ 随时间 t 的变化.

3.5 团簇大小随时间的变化

根据相变动力学^[9, 10], 二维新相的大小 S 随时间 t 的变化可由下式描述:

$$S \sim (t - t_0)^\kappa, \tag{2}$$

其中 t_0 是新相开始生长的时间, κ 为生长指数. 对各团簇作 $\log(S) - \log(t - t_0)$ 曲线, 由斜率可获得各团簇的 κ 值.

表 4 不同允许扩散步数下团簇生长指数 κ

	分 形 生 长					团 状 生 长			
扩散步数 $W/10^3$	5	10	30	50	100	10	30	50	100
集团数 n	300	172	79	46	27	195	87	55	29
κ 平均值	0.965	0.973	0.974	0.982	0.981	0.957	0.957	0.969	0.975
σ_κ 值	0.114	0.089	0.083	0.051	0.071	0.119	0.097	0.100	0.123

表 4 列出了不同允许扩散步数下团簇生长时 κ 的平均值及其方均根 σ_κ 值(对同一条条件下生成的几十到几百团簇进行处理得到). 从表 4 中可看出以下特点: 1) 生长指数 κ 比 1 略小, 并随步数的增加略有增大; 2) 在相同的生长条件下, 团状团簇生长比分形团簇生长的 κ 值略小.

为进一步研究团簇大小 S 和生长指数 κ 的关系, 我们将每种扩散步数下所得图形中的团簇按大小分为四个范围: A 为小于 $4 \times 10^4/n$; B 为 $4 \times 10^4/n - 6 \times 10^4/n$; C 为 $6 \times 10^4/n - 8 \times 10^4/n$; D 为大于等于 $8 \times 10^4/n$; 这里 n 是表 1 中各生长条件下得到团簇的总数目. 把属于各范围内的团簇分别计算 κ 值, 可以得到各范围内所有团簇的 κ 的平均值. 表 5 列出了不同扩散步数下团簇生长中团簇大小和生长指数 κ 的数值.

表 5 团簇大小和生长指数 κ 的关系

集团范围	分 形 生 长				团 状 生 长			
	A	B	C	D	A	B	C	D
$W = 5 \times 10^3$	0.944	0.963	0.965	0.990				
$W = 10^4$	0.927	0.961	0.996	1.002	0.877	0.945	0.988	1.012
$W = 3 \times 10^4$	0.887	0.973	0.997	1.013	0.898	0.924	0.974	1.061
$W = 5 \times 10^4$	0.944	0.971	0.991	1.028	0.908	0.938	1.004	1.018
$W = 10^5$	0.860	0.987	0.988	1.039	0.861	0.972	0.994	1.049

从表 5 中可见, 同一生长条件下, κ 值随团簇尺寸的增大而增大. 这是因为团簇越大, 其“势力范围”也相应增大, 从而得到粒子的可能性比小团簇大, 导致生长较快, κ 值较大. 这是一种非线性效应, 即长得大的团簇的优势愈来愈明显.

4 讨 论

从表 1, 表 2 和表 3 的结果可以看出: 多中心生长过程中分形团簇维数的变化与 DLA 维数基本不变是不同的, 原因是在 DLA 模型^[6]中, 新增粒子在远离团簇处产生, 由于分形枝叉的屏蔽效应, 新粒子难以行进到分形团簇内部, 所以团簇的分形维数在生长过程中保持不变, 为 1.6—1.7. 但在我们的多中心模拟中, 由于新增粒子是在整个衬底方格上等概率随机产生的(模拟沉积过程), 后续粒子可以在离团簇较近的位置甚至在分形枝叉间产生, 粒子在随后的行走过程中, 可以粘附在内部枝叉上, 使分形维数增大.

从表 1 和表 3 中可以看到: 当团簇平均大小较小时, 维数为 1.65—1.68, 与 DLA 模型结果基本一致, 当团簇逐渐增大后, 粒子在分形内部沉积的效应就显著起来, 导致维数增大到 1.8 左右, 因此较大的分形团簇就有较大的分形维数.

郑 新等^[13]曾研究过在 DLA 模型中一次扩散步长对分形团簇维数的影响, 他们发现当一次扩散步长从 1 增加到 10 时, 新粒子可以跃过分形枝叉, 行进并粘附到团簇内部, 分形维数从 1.64 增大到 1.93, 大于典型 DLA 模型所得的值. 这就是说, 凡是减弱枝叉屏蔽效应的因素, 均能使分形维数增大.

对超薄金属膜的成核长大过程的 STM 研究发现: 低沉积速率下(例 $10^{-5} - 10^{-3}$ ML/s), 低温时成核密度基本与覆盖度呈线性关系, 温度略有升高后成核密度随覆盖度的增加很快趋向饱和^[4, 11, 12]. 从图 3 的模拟结果可以看到: 在一定生长条件下, 薄膜沉积较早阶段的成核密度与时间(即覆盖度)成正比, 但成核率很快减小, 这与实验结果是一致的.

由生长动力学可知, 用(2)式描述的新相生长若是由扩散控制, 则团簇线度的长大与 $(t - t_0)^{1/2}$ 成正比, S 的大小与 $(t - t_0)$ 成正比, 即 κ 值为 1. 从表 4 的 κ 值可以看到, 扩散机制决定的生长指数在多中心团簇生长过程中受到的影响是: 由于不断增多的团簇对后续粒子的分流作用, 使 κ 值比 1 略小. 随着扩散步数的减少, 团簇数目增加, 近邻团簇对团簇分流作用增强, 使 κ 值变得更小一些. 由于分形生长时团簇数比团状生长时略少, 分流作用略有减弱, 因此前者的 κ 值比后者略大. κ 值变小和生长模式(分形还是团状)关系不大. 由此可见, 生长指数为 1 的前提是团簇(或新相颗粒)处于孤立状态. 可以设想, 当扩散步数大到衬底上只有一个团簇存在时, 不论何种生长模式, 生长指数 κ 将为 1, 包括典型的 DLA 模型.

我们的模拟过程设定后续粒子在前一粒子已经完成了行走过程后才沉积到衬底上. 然而实验中沉积速率可能较大, 衬底温度也可能较高, 此时本文的设定不能满足. 高温衬底上高速沉积时的模型应该是粒子仍等间隔地沉积到衬底上(对应于等速率沉积过程), 但衬底上任一粒子都可无限制地在台面上随机行走, 直到它与其他粒子形成稳定的团簇. 模拟时将不是一个粒子在行走, 而是多个粒子进行扩散, 程序上将复杂得多, 但这样就可以把制备薄膜中的宏观参量(例: 沉积速率和衬底温度)与团簇的生长微观过程联系起来, 这一多粒子同时扩散的模拟工作正在进行之中.

5 结 论

模拟了不同的最大允许扩散步长 W 下超薄膜的多中心分形和团状生长, 得到的主要结论如下:

- (1) 随扩散步数 W 的增加, 形成的团簇数目减少; 在相同扩散步数条件下, 团状生长比分形生长得到更多的团簇数.
- (2) 分形生长过程中, 分形维数随团簇大小的增加而增加.
- (3) 成核率随时间的增大急速减小.
- (4) 团簇长大过程满足 $S - (t - t_0)^\kappa$ 关系, 由于团簇间的分流效应, κ 比经典扩散控制机制给出的 1 略小, 长大过程中出现非线性效应, 愈是大的团簇生长得愈快(κ 愈大).

- [1] Z. Y. Zhang, M. G. Lagally, *Science*, **276**(1997), 377.
- [2] 王 兵、吴自勤, 物理, **25**(1996), 724 [Wang Bing, Wu Zi-qin, *Physics*, **25**(1996), 724 (in Chinese)].
- [3] R. Q. Hwang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 3279.
- [4] T. Michely *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 3943.
- [5] H. Brune *et al.*, *Thin Solid Films*, **264**(1995), 230.
- [6] P. Meakin, *Phys. Rev.*, **A27**(1983), 1495.
- [7] Z. Y. Zhang, X. Chen, M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 1829.
- [8] M. C. Bartelt, J. W. Evans, *Surf. Sci.*, **314**(1994), L829.
- [9] 徐祖耀, 相变原理(科学出版社, 北京, 1988), 第 408 页 [Xu Zu-yao, *The Principle of Transition* (Academic Press, Beijing, 1988), p. 408 (in Chinese)].
- [10] 周如松, 金属物理(下册)(高等教育出版社, 北京, 1992), 第 92 页 [Zhou Ru-song, *Metallic Physics*(2) (High Educational Press, Beijing, 1992), p. 92 (in Chinese)].

- [11] S. Gunther *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 553.
- [12] H. Brune *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 1955.
- [13] X. Zheng, Z. Q. Wu, *Z. Phys.*, **B73**(1988), 129.

SIMULATION ON MULTIPLE CLUSTER GROWTH IN ULTRA-THIN FILMS*

WANG XIAO-PING^{a)b)} ZHAO TE-XIU^{a)} WU FENG-MIN^{c)} LIN GANG^{a)} WU ZI-QIN^{b)}

^{a)} (*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

^{b)} (*Department of Astronomy and Applied Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

^{c)} (*Research Institute of Technical Physics, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014*)

(Received 10 April 1998)

ABSTRACT

The multiple cluster growth with fractal or compact morphology in ultra-thin films has been simulated with various permitted diffusion steps. It is shown that the fractal dimension increases with increasing cluster size in the fractal growth. The nucleation rate decreases with increasing diffusion steps and drops rapidly with increasing deposition time. The cluster size S can be described by a power law as $S-(t-t_0)^\kappa$, where $(t-t_0)$ is the growth time. The growth index κ is slightly smaller than 1 given by the classical nucleation and growth theory, due to the branching effect between clusters. A nonlinear phenomenon (i. e., the larger the cluster size, the larger the growth index κ) has been obtained.

PACC: 0540; 6890

* Project supported in Part by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19774050).