

高温下金属薄膜生长初期的模拟研究^{*}

吴锋民^{1,2)} 施建青²⁾ 吴自勤³⁾

¹⁾(浙江工业大学科学研究中心 杭州 310014)

²⁾(浙江工业大学应用物理系 杭州 310014)

³⁾(中国科学技术大学天文与应用物理系,合肥 230026)

(2000年12月7日收到,2001年3月12日收到修改稿)

采用实际的生长模型和物理参数,用 Monte Carlo 方法对高温下金属薄膜的生长过程进行了模拟研究。综合考虑了原子沉积、扩散、成核、生长和扩散原子的再蒸发、原子沿岛周界扩散和岛的合并等众多过程后,模拟得到与实验结果相当一致的薄膜生长形貌及其相应的定量结果。通过动态统计薄膜生长过程中的岛数目及薄膜生长率,得到实验中不易直接获得的高温下薄膜生长的许多细节,如岛数目和薄膜生长率随表面温度、覆盖度变化的详细情况等。

关键词:薄膜, Monte Carlo 模拟, 成核, 岛密度, 薄膜生长率

PACC: 6855, 6835, 6890

1 引言

薄膜的生长过程对薄膜器件,如用作异质结激光器、多量子阱器件、高反射率的软 X 射线反射镜等的半导体器件和用作光学涂层、防腐层的多层膜的质量有重要的影响,它往往会影响表面及界面的结构和器件的热学、电学、光学性质,因而对薄膜生长过程及生长机理的研究,对于薄膜乃至晶体生长和薄膜器件的研制都有着重要的理论意义和应用价值^[1]。

近几年来,随着实验手段的提高,特别是扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)等用于观察薄膜的生长形貌,人们在研究薄膜生长方面已经取得了许多有益的成果。如:Hwang 等^[2]在室温下观察到 Au 在 Ru(0001) 表面上的分形生长,Bott 等^[3]发现低温下 Pt 在 P(111) 表面上生长呈分形状,随温度升高逐渐过渡到枝晶状生长,Bruno 等^[4,5]在 P(111) 表面沉积 Ag 原子时也发现类似的生长现象。更为复杂的实验结果,如薄膜生长过程中小团簇的扩散^[6],表面活性剂(surfactant)对薄膜生长的影响^[7],液体表面上薄膜的生长^[8],薄膜各向异性生长^[9,10]扩散原子相互作用^[11]等也陆续获得。对薄膜的生长现象,人们用计算机模拟的方法进行了较多的研究,揭示了薄膜生长的许多细节^[12-16]。尽管有了上述的研

究工作,但高温下薄膜生长的实验结果相对还很少,因为要在较高温度下观察薄膜的生长过程难度较大。事实上,高温下薄膜的生长过程更为复杂,除了原子的沉积、扩散、成核和生长等过程外,还有扩散原子的再蒸发、原子沿岛边界扩散和岛的合并等过程。采用计算机模拟的方法可以较好地再现这些复杂过程,并得到许多直观的统计结果^[17-20]。

本文在考虑了上述薄膜高温下生长的各过程后,采用实际的生长模型和物理参数,用 Monte Carlo 方法模拟了高温下薄膜的生长过程,着重研究了 Fe(001) 表面二维 Fe 薄膜在 250—700 K 温度范围内的生长现象,得到一系列有意义的结果。

2 模型

原子以某一设定的沉积速率 R (原子单层/秒, Monolayer/s)沉积到生长表面上后可以在表面上随机扩散。每一原子的表面扩散率满足 Arrhenius 方程:

$$v = v_0 \exp(-E_d/k_B T), \quad (1)$$

其中 v_0 表面原子的振动频率($\sim 7.2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$), E_d 是扩散原子的表面迁移能(对 Fe/Fe(001), $E_d = 0.45 \text{ eV}$ ^[21]), T 是表面温度, k_B 是 Boltzmann 常量。在较高温度下,扩散原子会从表面上再蒸发。按统计理论,

* 浙江省自然科学基金(编号:198034)和浙江工业大学科学研究中心资助的课题。

沉积原子在衬底表面的驻留时间可表示为

$$\tau_a = \frac{1}{v_0} \exp(-E_a/k_B T), \quad (2)$$

其中 E_a 为沉积原子在表面上的吸附能. 通常情况它是扩散原子表面迁移能的三倍^[22], 即 $E_a = 3E_d$. 因此每一个沉积原子在驻留时间内的扩散总步数为

$$m_a = v\tau_a = \exp[-(E_a - E_d)/k_B T]. \quad (3)$$

当两个扩散原子相遇时形成稳定的晶核而停止扩散, 而后这些晶核成为岛的生长中心, 当后续沉积原子扩散到它们的临近位置时, 即在岛上扩散或生长. 如果扩散原子在驻留时间内既未形成稳定的晶核, 又没有黏附到岛上生长, 则取消该原子(再蒸发). 当表面温度较高时, 沉积原子除了在表面上扩散外, 还会在岛的周界上扩散, 其扩散率也可表示为 Arrhenius 方程形式:

$$v' = v_0 \exp(-E_e/k_B T), \quad (4)$$

其中 E_e 是原子沿岛周界的迁移能(对 Fe/Fe(001)), $E_e = 0.65 \text{ eV}$ ^[23]). 这里近似认为原子的表面振动频率与沿岛周界的振动频率相等^[18], 当扩散到岛的扭折位置(kinks)时停止扩散, 成为岛的一部分且原子附着在岛上后不再蒸发. 设定周期边界条件.

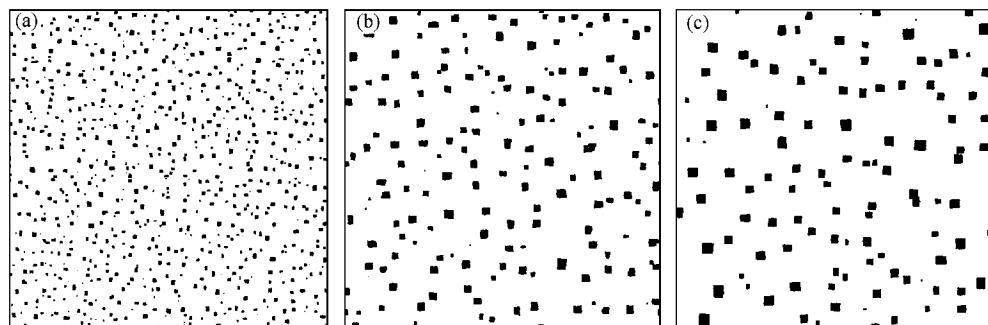


图 1 几种不同温度下 Fe(001) 表面单层 Fe 岛的生长形貌图 (a) 为 $T = 20^\circ\text{C}$ (b) 为 $T = 108^\circ\text{C}$ (c) 为 $T = 163^\circ\text{C}$

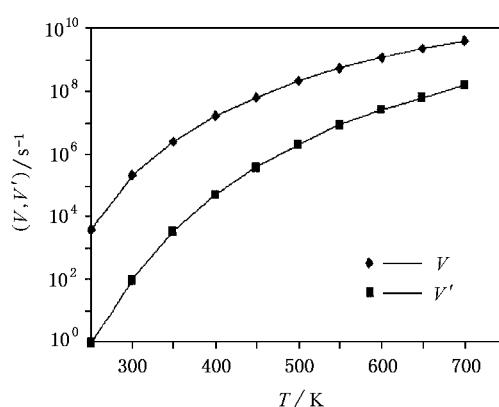


图 2 不同温度下原子在表面的扩散率和沿岛周界的扩散率

3 结果与讨论

按照上述模型, 可以得到单原子层厚薄膜生长初期的形貌图, 如图 1 所示. 为了跟实验结果比较, 设定模拟条件与实验条件一致^[21], 即沉积速率 $R = 1.15 \times 10^{-2} \text{ monolayer/s}$, 覆盖度为 $\theta = 0.07 \text{ Monolayer}$ 相应的表面温度为: $T = 20, 108, 163^\circ\text{C}$. 从图 1 中可以看出, Fe(001) 表面的 Fe 岛的尺度较小且较致密, 与实验上得到 STM 图十分相象^[21]. 原子扩散率随温度升高而增大, 较大的表面原子扩散率会有更大的机会在后续的沉积原子到达表面前与表面上的岛或晶核相遇而生长, 故而岛的数目相对较少而岛的尺寸较大. 生长致密岛的主要原因是原子具有较大的沿岛周界的扩散率. 对 Fe/Fe(001) 系统, 原子沿岛周界的扩散率较大, 如图 2 所示, 在 250—700 K 温度范围内, 原子沿岛周界的扩散率为 $1-10^8 \text{ s}^{-1}$ 范围. 比同温度下原子在生长表面上的扩散率仅小 1—2 个量级. 若这种扩散率很小, 如 Ag 在 Pt(111) 表面或 Ag 在 Ag(111) 表面上的生长, 则岛的形状为枝叉状, 具有分形结构^[24, 25].

同样地, 可以得到在不同温度下的薄膜生长图, 并得到相应的统计结果, 如不同温度下的饱和岛密度 n_s (或岛的数量 n) 及表面生长原子数 N 等. 图 3 是饱和岛数量 n_s 随温度变化的情况. 模拟条件设定为 沉积速率 $R = 0.1 \text{ monolayer/s}$, 覆盖度为 $\theta = 0.1 \text{ monolayer/s}$. 当 $T < 300 \text{ K}$ 时, 成核过程一直持续, 即使达到最大覆盖度为 $\theta = 0.1 \text{ monolayer}$ 时岛数目仍未达到饱和. 当 T 在 300—500 K 温度区间时, n_s 随温度升高而逐渐减少; 而当 $T > 500 \text{ K}$ 时, n_s 随温度升高急剧下降, 这与文献[21]中当 $T > 250^\circ\text{C}$ 时饱和岛数量 n_s 急剧下降的实验结果是符合的. 文献[21]

中把产生这种现象的原因归结为高温下岛之间的合并,导致岛数目的减少。事实上,在覆盖度较低的情况下,岛之间的合并效应并不明显。在我们的模拟研究中发现,除了岛之间的合并效应外,导致岛数目急剧减少的另一个原因是高温下的扩散原子的再蒸发。在表面温度不很高时,再蒸发现象不显著,沉积原子大都在表面上成核或生长。随着温度的进一步升高,扩散原子的最大扩散步数(寿命)减小,沉积原子会有部分再蒸发,形成稳定晶核的概率降低,使得岛密度降低。当然,再蒸发效应还与原子的沉积速率有关,在较高的沉积速率的情况下,表面上有大量的沉积原子同时在扩散,它们相遇成核的机会很大,再蒸发效应即使在较高温度下也不明显。在经典的成核理论中,也有饱和稳定晶核密度随温度变化出现尖锐转折的曲线^[26]。事实上,由于沉积过程的统计性质,这种转折会比较平缓,已有的实验结果也说明了这一点。这也表明,模拟曲线更符合实验结果。

我们定义某一覆盖度下表面上薄膜最终生长的原子数目 N 与总沉积原子数(覆盖度 θ)之比为薄膜生长率 r 。显然,薄膜生长率可以较直观地体现扩散原子的再蒸发效应。图4是在 $R = 0.1\text{ monolayer/s}$, $\theta = 0.1\text{ monolayer}$ 条件下薄膜生长率随温度变化的情况。在相对较低的温度下,薄膜生长率基本保持在1,即再蒸发效应不明显;当表面温度 $T > 500\text{ K}$ 时,薄膜生长率随温度升高而降低。在更高的温度($T > 700\text{ K}$)扩散原子的再蒸发率很大,少量的扩散原子很难形成稳定的晶核,薄膜生长率趋于0,即薄膜难以生长。

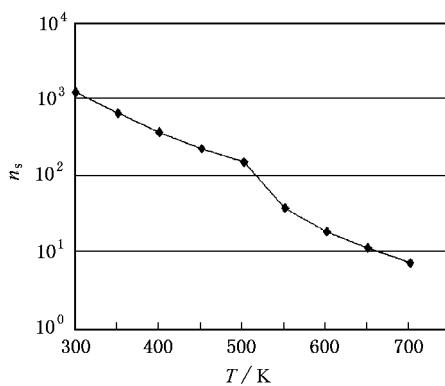


图3 饱和岛数目 n_s 随表面温度 T 变化的情况

随着原子不断沉积到基底表面(覆盖度的增大),一方面,新岛的不断生成导致岛的数目 n 逐渐增多,另一方面,岛之间的合并又导致岛的数目的减

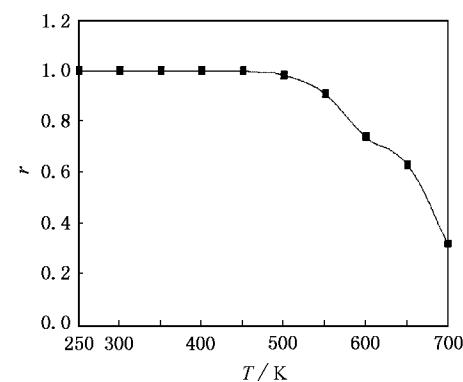


图4 薄膜生长率 r 随温度 T 变化的情况

少。在较低覆盖度下,新岛的生成占优,岛的数目在总体上逐渐增多。在达到饱和状态后,岛的数目不再增多。随着覆盖度的继续增大,岛的尺寸逐渐增大,岛之间的合并也逐渐增多,岛的数目又会逐渐减少。图5给出了几种不同温度下岛数目 n 随覆盖度 θ 变化的情况的动态统计结果。从图5中可以发现,通常情况下,只有当覆盖度大于0.25 monolayer时才出现

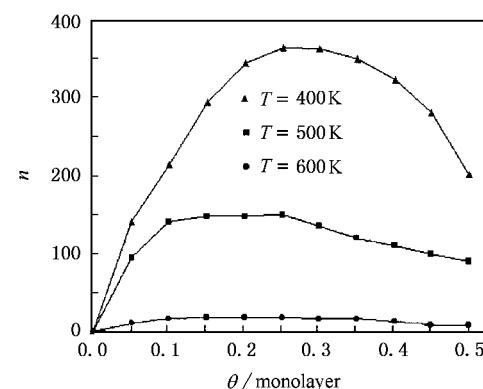


图5 岛数目 n 随覆盖度 θ 变化的情况

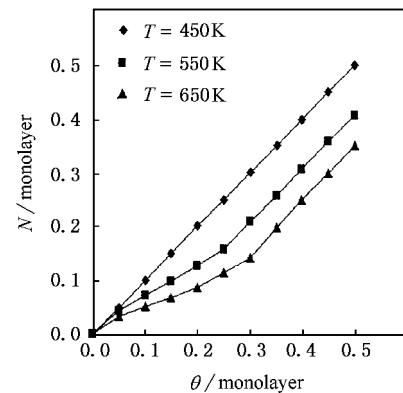


图6 表面生成的原子数 N 随覆盖度 θ 变化的情况

明显的由于岛之间的合并而使得岛的数目的减少。这也进一步说明，在较低覆盖度下，出现饱和岛数目急剧减少的主要原因是高温下的扩散原子的再蒸发。

值得指出的是，在不同的温度下，表面生成的原子数 N 随覆盖度 θ 变化的情况有所不同。如图 6 所示，当温度相对较低时 ($T < 450$ K)，表面生成的原子数 N 随覆盖度 θ 线性增加（图 6 中曲线的斜率即薄膜生长率为 1，即扩散原子没有再蒸发，全部在表面上生长）；而当温度相对较高时 ($T > 450$ K)，尽管表面生成原子数 N 也随着覆盖度的增大而增加，但其生长率（曲线的斜率）小于 1，即扩散原子有部分再蒸发。温度越高，再蒸发现象越明显，薄膜生长率也越小。当达到一定的覆盖度（如 $T = 550$ K 曲线中 $\theta = 0.25$ monolayer）后，表面生成原子数 N 又随覆盖度的增大而线性增加，且曲线斜率基本保持为 1。这是因为在较高的覆盖度下，沉积原子在表面上自由扩散的空间较小，这些原子在驻留时间内与已长成的岛相遇而生长的机会大大增大。此时，几乎所有的沉积原子都能在再蒸发前生长。因此，在高覆盖度条件下，扩散原子的再蒸发效应不明显，岛之间的合并导致饱和岛数目急剧减少时起主要作用。

总之，高温条件下薄膜的生长情况要比低温时复杂得多，扩散原子的再蒸发、原子沿岛周界的扩散和岛之间的合并等都对薄膜的生长，如岛的形貌、岛密度和薄膜生长率等产生重要的影响。

4 结 论

用 Monte Carlo 方法模拟了在 250 到 700 K 温度范围内 Fe(001) 表面二维 Fe 薄膜的生长过程，得到与实验结果一致的薄膜生长形貌及相应的定量结果，揭示了高温下薄膜生长的众多细节。研究结果表明：

1. 由于高温下 Fe/Fe(001) 系统中 Fe 原子具有较大的沿岛周界的扩散率，使得生成的二维 Fe 岛具有致密的结构，不具分形特性。
2. 高温下原子的再蒸发效应对薄膜生长中岛的数量和薄膜生长率有直接的影响，尤其在低沉积速率和低覆盖度情况下，导致表面岛密度急剧下降的主要原因是扩散原子的再蒸发。
3. 岛的合并固然会导致岛数量的较少，但只有在较高覆盖度时或薄膜生长达饱和状态后，才在导致表面岛密度急剧下降中起主要作用。

-
- [1] B. Wang, Z. Q. Wu, *Physics*, **25**(1996), 724 (in Chinese) [王 兵 等, *物理*, **25**(1996), 724].
- [2] R. Q. Hwang, J. Schroder, C. Gunther, R. J. Behm, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 3279.
- [3] M. Bott, T. Michely, G. Comsa, *Surf. Sci.*, **272**(1992), 161.
- [4] H. Brune, C. Romainczyk, H. Roder, K. Kern, *Nature*, **369**(1994), 469.
- [5] H. Brune, H. Roder, C. Boragno et al., *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1994), 1955.
- [6] G. L. Kellogg, A. F. Voter, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 622.
- [7] J. Vrijmoech, H. A. Van der Vegt, J. A. Meyer et al., *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 3843.
- [8] G. X. Ye, T. Michely, *Phys. Rev. Lett.*, **81**(1998), 622.
- [9] L. C. Jorritsma, M. Bijnagte, G. Rosenfeld et al., *Phys. Rev. Lett.*, **78**(1997), 911.
- [10] B. Fischer, H. Brune, J. V. Barth, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **82**(1999), 1732.
- [11] S. Renisch, R. Schuster, J. Wintterlin et al., *Phys. Rev. Lett.*, **82**(1999), 3839.
- [12] Z. L. Liu et al., *Acta Phys. Sin.*, **A48**(1999), 1302 (in Chinese) [刘祖黎等, *物理学报*, **A48**(1999), 1302].
- [13] Q. Y. Zhang et al., *Acta Phys. Sin.*, **A49**(2000), 297 (in Chinese) [张庆瑜等, *物理学报*, **A49**(2000), 297].
- [14] H. L. Wei et al., *Acta Phys. Sin.*, **A49**(2000), 791 (in Chinese) [魏合林等, *物理学报*, **A49**(2000), 791].
- [15] Q. Y. Zhang et al., *Chin. Phys.*, **8**(1999), 296.
- [16] N. Yang et al., *Acta Phys. Sin.*, **A49**(2000), 2225 (in Chinese) [杨 宁等, *物理学报*, **A49**(2000), 2225].
- [17] Z. Y. Zhang, M. G. Lagally, *Science*, **276**(1997), 377.
- [18] M. Hohage, M. Bott, M. Morgenstern et al., *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996), 2366.
- [19] F. M. Wu, Q. P. Zhu, Z. Q. Wu, *Chin. Phys. Lett.*, **15**(1998), 916.
- [20] F. M. Wu, Q. P. Zhu, Z. Q. Wu, *Chin. Phys.*, **9**(2000), 49.
- [21] J. A. Stroscio, D. T. Pierce, R. A. Dragoset, *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 3615.
- [22] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbucken, *Rep. Prog. Phys.*, **47**(1984), 399.
- [23] Z. Y. Zhang, X. Chen, M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 1829.
- [24] H. Roder, E. Hahn, H. Brune et al., *Nature*, **366**(1993), 141.
- [25] H. Roder, H. Brune, J. P. Bucher, K. Kern, *Surf. Sci.*, **298**(1993), 121.
- [26] B. Lewis, D. S. Campbell, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(1967), 209.

SIMULATION OF THE INITIAL GROWTH OF METAL THIN FILMS AT HIGH TEMPERATURE^{*}

WU FENG-MIN^{1,2)} SHI JIAN-QING²⁾ WU ZI-QIN³⁾

¹⁾ Research Center of Science ,Zhejiang University of Technology ,Hangzhou 310014 ,China)

²⁾ Department of Applied Physics ,Zhejiang University of Technology ,Hangzhou 310014 ,China)

³⁾ Department of Astronomy and Applied Physics ,University of Science and Technology of China ,Hefei 230026 ,China)

(Received 7 December 2000 ; revised manuscript received 12 March 2001)

ABSTRACT

The atomic processes of nucleation and initial growth of thin films on metal surfaces are simulated by Monte Carlo method ,using realistic growth model-Fe on Fe(001) surface and physical parameters .By taking into account the physical processes involved in film growth ,such as deposition ,diffusion ,nucleation ,growth ,evaporation ,edge diffusion and coalescence ,the morphology and quantitative characteristics of thin film growth are obtained .The details of thin film growth at high substrate temperatures ,such as the change of island density and growth rate with temperature and coverage ,are obtained by making statistical counting during the growth processes ,which are difficult to access directly in real experiments .

Keywords : thin film , Monte Carlo simulation , nucleation , island density , growth rate of thin film

PACC : 6855 , 6835 , 6890

* Project supported by Natural Science Foundation of Zhejiang Province ,China (Grant No. 198034), by the Foundation of the Engineering Science Center ,Zhejiang University of Technology ,China .