

无序杂质区域对沉积在胶体基底表面的 金原子凝聚体分形结构的影响^{*}

钱昌吉¹⁾ 高国良¹⁾ 李 洪²⁾ 叶高翔³⁾

¹⁾温州大学物理教研室,温州 325027)

²⁾温州大学信息学院,温州 325027)

³⁾浙江大学物理系,杭州 310028)

(2001 年 11 月 18 日收到,2002 年 1 月 11 日收到修改稿)

由于受基底表面无规分布杂质的影响,沉积在熔融玻璃基底表面的金原子凝聚体形成了具有特殊结构的分形凝聚体.根据这一实验结果,建立了各向异性的团簇-团簇凝聚模型,对此类胶体基底表面的金原子分枝状凝聚体的生长过程进行了计算机模拟,研究了无规分布的杂质区域对凝聚体各种参数的影响,其结果与实验相符合.

关键词:薄膜生长, Monte Carlo 模拟,分形

PACC: 0555, 6855

1. 引 言

超薄金属薄膜的微观结构主要由沉积原子的成核和凝聚特性决定^[1-3].在完全无杂质无缺陷的理想基底表面,单个原子或原子团簇均能够在基底表面无规扩散和凝聚,并形成具有分形结构的分枝状凝聚体.为了对这一生长过程进行理论描述和解释,发展了如扩散受限凝聚(DLA)模型^[4],团簇-团簇凝聚(CCA)模型^[5]以及沉积扩散凝聚(DDA)模型^[6]等许多计算机模型^[7-10],均已取得了很好成果.但在绝大多数的实际物理系统中,杂质和缺陷是很难完全消除的,而且有时为了某种实际应用的需要,还可在清洁的基底表面人为引入杂质原子或团簇作为凝聚核,它们均可对薄膜的生长机理产生很大影响^[11,12].Liu 等根据存在表面活性物质的固体基底上原子形核的实验,提出了 DLA 的改进模型,分析了基底温度、束流等参数对薄膜形貌的影响,得到了与实验相符的结果^[12,13].最近,我们采用能够快速从液态过渡到固态的胶体材料——熔融玻璃表面作为基底沉积金原子,成功地观察到了具有特征形貌的分枝状金原子凝聚体.与在无杂质基底表面生成的凝聚体相比,此类凝聚体具有尺寸较小、分枝较稀疏且分形维数较小的特点.初步分析认为,此类凝聚体的形成与

胶体基底表面无规分布的非均匀杂质区域有关^[14,15].然而对此类凝聚体的生长机理的理论解释尚未见报道.

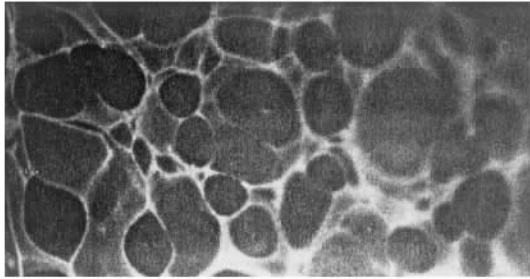
本文结合在熔融玻璃表面沉积生长金原子分形凝聚体的实验,建立了能模拟在具有无规分布杂质区域的非均匀胶体表面的分形凝聚体生长全过程的 Monte Carlo 模型.对各向异性胶体基底表面的金原子分枝状凝聚体的生长机理进行了较为系统的研究.很好地解释了此类凝聚体的形成过程,只要适当调整模拟参数,能使模拟结果在分枝状凝聚体的形貌、相对尺寸以及分形维数等方面均与在实验中拍摄到的金原子分枝状凝聚体的情况相符合.

2. 实验方法

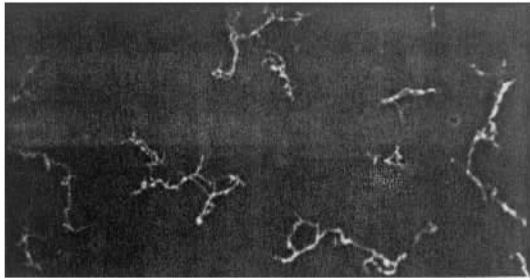
采用真空蒸发方法制备样品.将低熔点玻璃粉块(厚约 1mm,直径约为 10mm,熔点为 480℃)放置在一般的载玻片上,载玻片放置在距蒸发灯丝(钨丝)200mm 下方的电炉盘上,蒸发材料金丝的纯度为 99.9%.当真空室中气压达 1.0×10^{-3} Pa 时,开启电炉电源使玻璃粉块温度升高.当炉温上升到 (500 ± 10) ℃ 时,保持该温度不变使玻璃粉块充分熔融而成为胶体基底.然后加热钨丝使金丝熔化蒸发,并按一定的速率沉积到熔融玻璃基底表面.蒸发完毕后,若

^{*} 浙江省自然科学基金(批准号:100035)资助的课题.

立即关闭电炉电源,由于炉温迅速下降,胶状玻璃迅速固化而使沉积金原子的扩散和凝聚过程在沉积结束后立即停止,即时间 $t = 0\text{s}$. 此时的金膜表面形貌呈网状结构如图 1(a)所示. 若在蒸发结束后,保持熔融玻璃基底温度不变,让金原子在胶状玻璃表面扩散凝聚约 $t = 240\text{s}$ 后再关闭电炉电源,然后让基底自然冷却,则沉积原子便凝聚成具有分枝状的凝聚体,其形貌如图 1(b)所示. 图 1 中薄膜的名义厚度为 42nm ,沉积速率为 0.35nm/s ,均是用轮廓仪(α -step 200 profilometer, TENCOR)测量.



(a)



(b)

图 1 沉积在熔融玻璃表面的金膜形貌(白色部分)名义膜厚 42nm ,照片面积各为 $220\mu\text{m} \times 116\mu\text{m}$ (a) $t = 0$ 时的金膜形貌 (b) 经过扩散凝聚时间 $t = 240\text{s}$ 后的金膜形貌

从图 1(a)中清晰可见,由于基底表面存在一系列形状近似为圆形且无规分布的杂质区域(图中黑色部分),使得沉积的金原子(图中白色部分)并非均匀地分布在胶体基底表面,而只是分布在这些杂质区域以外的区域.这说明杂质区域的存在限制了金原子扩散运动的随机性以及范围,最后形成的金原子的分枝状凝聚体也被限制在了这些杂质区域之外(见图 1(b)).

3. 各向异性团簇-团簇凝聚模型

我们采用 Monte Carlo 模拟方法,以 CCA 生长模型为基础,根据上述实验结果,在原来各向同性的格

点基底上,附加上随机分布的杂质区域,建立了各向异性团簇-团簇凝聚(anisotropic cluster-cluster aggregation model, ACCA)模型,研究了图 1(b)中金原子分枝状凝聚体的生长全过程.

模拟在具有 $L \times L$ 个格点的正方形基底表面展开.首先在基底表面随机地叠加上 M 个圆形杂质区域.根据实验结果,选择杂质区域的半径 R 尺寸服从正态分布,平均半径记作 \bar{R} ,均方差固定为 $\sigma = 7$,以模拟熔融玻璃表面那些大小不一,形状近似为圆形的杂质区域,并规定原子及其团簇不可因扩散而进入这些区域.这一限制反映了在实验中熔融玻璃表面所出现的非均匀杂质区域的主要特征,见图 1(a).杂质区域之间可以紧挨在一起,但不能重叠.其次,让 n 个粒子随机地沉积到基底表面,落在杂质区域圆内的粒子沿径向被移动到圆的边缘外侧,粒子与粒子之间不得重叠,相邻二个或二个以上的粒子组成团簇.然后,粒子和团簇(以下统称为团簇)按如下规则运动:

1) 随机选择一个团簇,在 $(\pm X, \pm Y)$ 四个方向中任意选择一个运动方向,并在若干个步长 l ($l = 1, 2, 3, \dots, l_{\max}$) 中随机选择一个步长行走一步.

2) 如果团簇走到与其最邻近的一个团簇相距为 1 的位置时,两团簇便不可逆地黏合在一起,组成一个新的团簇.如果随机选择的步长太长而导致运动过程中发生两个团簇重叠,则扩散步长将自动减小,使两个团簇刚刚相遇而黏合在一起.

3) 所有的团簇都参与随机扩散运动,但是随机选中团簇的概率 P 与团簇的大小(用团簇中所含的粒子个数 m 表示)有关,本文取 $P \propto 1/\sqrt{m}^{[8]}$.

4) 满足周期性边界条件.

5) 如团簇在按上述随机运动规则而要进入杂质区域时,则该团簇在杂质区域边缘自动停止此次行走.

6) 不断重复过程 1)~5),直至不能形成更大的凝聚体为止.

在模拟中表面覆盖率 ρ 的定义为团簇所覆盖的表面格点数与可扩散区域的总格点数之比,即

$$\rho = \frac{n}{L^2 - \sum_{i=1}^M \pi R_i^2},$$

M 是圆形杂质个数, R_i 是第 i 个杂质的半径.模拟分表面覆盖率可变与不可变两种情况进行.在表面覆盖率不变的情况下,每次所沉积到基底表面的粒子数 n 随杂质区域总面积的增加而减小,以保证 ρ

不变.另外,长度单位如扩散步长、边界大小等在模拟中均是相对量.

4. 结果与讨论

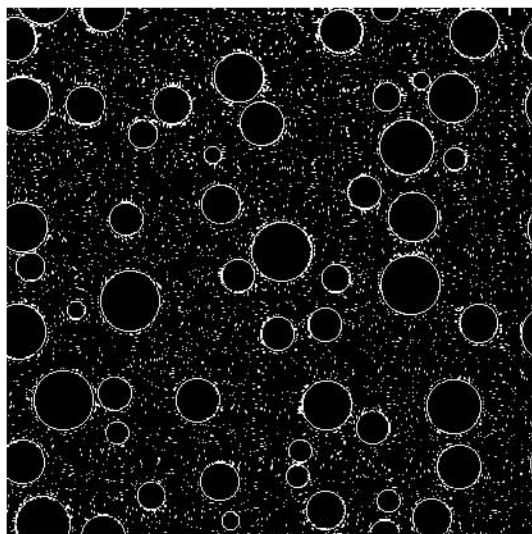
将粒子沉积在具有无规分布的杂质区域的基底表面之后,其典型形貌如图 2(a)所示,它与金原子刚被沉积到胶体基底表面的情景(见图 1(a))相对应.按上述模拟规则,粒子扩散凝聚后的形貌如图 2(b)所示,它对应于金原子扩散凝聚后的情况(见图 1(b)).从形貌上看,图 2(b)与图 1(b)极为相似.表 1 列出了当 $L = 400$, $n = 5000$, 杂质区域平均半径为 $R = 15$ 时,团簇总数、团簇平均大小(粒子数)、最大团簇粒子数、最小团簇粒子数、团簇平均分形维数 D_f 及分形维数误差限(其中 D_f 是由盒维数方法^[16]随机测量 10 个团簇的平均值,下同)随杂质区域数目 M 的变化情况.

与 CCA 模型的结果相比,表 1 中分枝状凝聚体的尺寸较小,其分形维数的平均值与 CCA 模型的结果(即 $D_f = 1.45-1.50$)^[5]相比也明显偏小.这说明杂质区域的存在对团簇的扩散凝聚有相当大的影响,它限制了团簇扩散运动的范围和随机性,从而使其不能形成更大、更高维的凝聚体.当 $M = 0$ 时,即杂质区域不存在时,表中的结果与 CCA 模型一致,这也说明了 CCA 模型是上述 ACCA 模型的一种特殊情况.

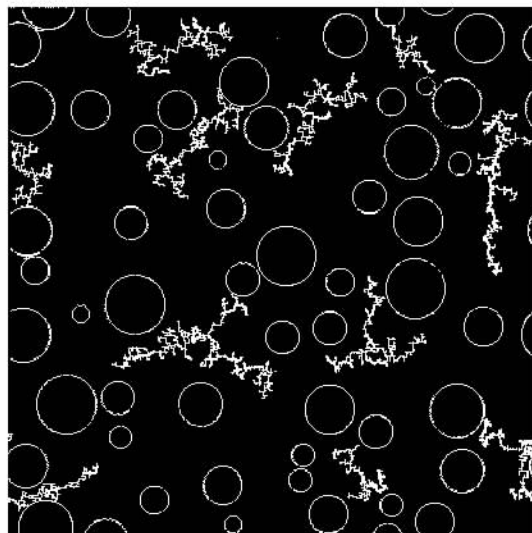
表 1 不同杂质区域数目分布时团簇生长形貌的特性 ($L = 400$, $n = 5000$, $R = 15$)

杂质区域数目 M	0	5	10	30	51	81
团簇数	1	1	1	5	9	22
团簇平均大小	5000	5000	5000	1000	556	227
最大粒子数	5000	5000	5000	2102	1228	545
最小粒子数	5000	5000	5000	230	59	28
平均分形维数 D_f	1.47	1.45	1.43	1.36	1.32	1.26
分形维数误差限	0.03	0.04	0.04	0.02	0.02	0.02

当 M 较小时,尽管所有粒子往往最终也凝聚成一个分枝,但与 CCA 模型相比,这一凝聚过程不仅需要更长的时间,而且由于杂质区域对扩散的阻碍作用,导致团簇在某些方向上与其他团簇合并的机会减少,而在另一些方向上合并的机会增加,这一现象可以看作各向异性的屏蔽效应.这种屏蔽效应使得分形凝聚体的形貌趋于稀疏和拉长,从而导致其



(a)



(b)

图 2 (a)在 $n = 5000$, $L = 400$, $M = 51$, $R = 15$ 条件下沉积粒子的初始分布情况 (b)经 ACCA 模型扩散凝聚模拟之后 (a)演化的最终结果

分形维数小于 CCA 模型相应的结果.

当 M 逐渐增加时,杂质区域逐渐围成了许多狭窄不等的空隙,团簇只能在这些空隙中扩散和凝聚,上面所描述的各向异性屏蔽效果也更趋明显.一方面,这些空隙限制了凝聚体的扩散范围和方向,使凝聚体尺寸减小、数目增加;另一方面,许多空隙呈狭长形分布,这使凝聚体的形貌更趋稀疏和狭长,特别是当这种空隙狭窄到一定程度时,会导致分枝十分稀少的条状凝聚体的产生,这与实验结果相符(见图 1b)).所以,尽管在较方正的空隙中形成的某些凝聚体的分形维数变化不大,但所有凝聚体分形维数的

平均值显著减小,如表 1 所示.

适当选择模拟参数,可使模拟结果不仅在凝聚体形貌,而且在相对尺寸,分形维数等方面均与实验结果相符合.例如当选择参数 $L = 400, n = 5000, l_{\max} = 10, R = 15, M = 51$ 时,计算机模拟所得到的结果(见图 2(b))与在熔融玻璃表面沉积金原子所形成的分枝状凝聚体(图 1(b))的形貌极为相似;而且可以测得图 1(a)中杂质区域的平均线度大约为 50,图 1(b)中分枝状凝聚体的平均线度约为 150,两者之比为 1/3.这个比值与图 2 中杂质区域圆直径与凝聚体平均线度之比(约为 3/10)非常接近;另外,图 2(b)中模拟所得分枝状凝聚体的平均分形维数为 1.33 ± 0.03 ,实验结果图 1(b)中凝聚体的平均分形维数为 1.35 ± 0.03 ,两者也符合得非常好.图 3(a)给出了在表面覆盖率 ρ 一定的情况下,由盒维数方法测得的凝聚体分形维数与基底表面杂质区域数目 M 之间的关系.模拟所用的参数如下: $L = 400, \rho = 0.03125, l_{\max} = 10, R = 10, 15, 20, 25$.由图 3(a)可见,随着杂质区域数目的增加,各向异性的屏蔽效应加剧,凝聚体的分形维数明显呈递减趋势.我们还通过模拟给出了在表面覆盖率一定的情况下, D_f 与 R 之间的关系(图 3(b)).其结果表明,当 M 一定时,由于 R 的增大,这种各向异性的屏蔽效应也随之加剧,从而引起分形维数的减小.

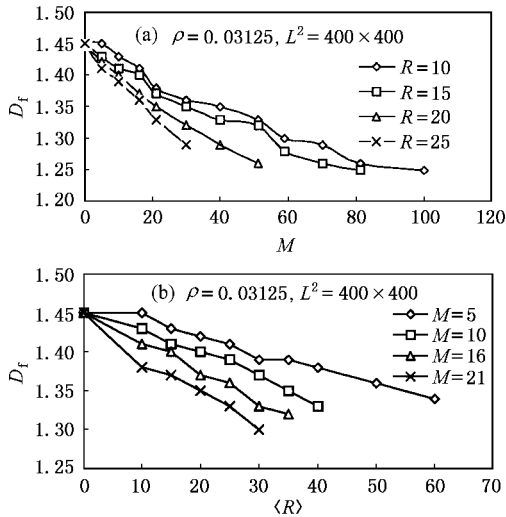


图 3 (a)在表面覆盖率 ρ 不变的情况下,对不同的杂质区域半径 R ,凝聚体分形维数 D_f 与杂质区域数目 M 的关系 (b)对于固定的表面覆盖率 ρ 和不同的杂质区域数目 M ,凝聚体分形维数 D_f 与杂质区域半径 R 的关系

图 4 给出了在总粒子数一定的情况下, D_f 与

M, D_f 与 R 之间的关系.模拟时所用的参数如下: $L = 400, n = 5000, R = 10, 15, 20, 25$ 及 $M = 5, 10, 16, 21$.从图 4 可以看出,尽管随着 M 或 R 的增加,表面(不含有杂质区域部分)的有效覆盖率 ρ 也随之增加,但凝聚体的分形维数并没有随 ρ 的增加而增加,而是随 ρ 的增加逐渐减小.这是一个异常的结果,它与其他模型的情况正好相反^[5-8],再一次说明了随机分布的杂质区域对凝聚体扩散随机性和范围会产生严重影响,它可在覆盖率 ρ 增加的情况下使凝聚体的分形维数明显减小.

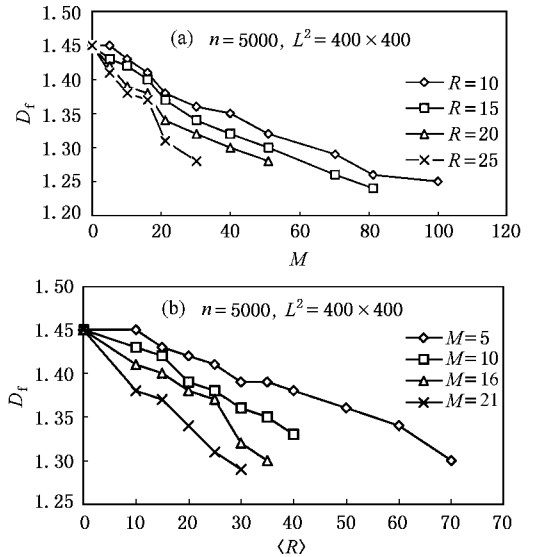


图 4 (a)在总粒子数 n 固定的情况下,对于不同的杂质区域半径 R ,凝聚体分形维数 D_f 与杂质区域数目 M 的关系; (b)对于固定的总粒子数 n 和不同的杂质区域数目 M ,凝聚体分形维数 D_f 与杂质区域半径 R 的关系

5. 结 论

1. 在熔融玻璃基底表面沉积金属薄膜时,发现基底表面存在无规分布的杂质区域,从而限制了金原子扩散的随机性和范围.根据这一实验事实,我们建立了各向异性团簇-团簇凝聚模型,即 ACCA 模型.

2. 在不同的条件下,我们利用 ACCA 模型对实验现象进行了模拟,结果表明,随着杂质区域数目或杂质覆盖率的增加,凝聚体的尺寸和分形维数随之减小,凝聚体形貌趋向稀疏.这种现象是由于杂质区域限制了团簇扩散的随机性和范围,从而产生各向异性的屏蔽效应而引起的.

3. 适当调整参数 M 与 R , 能使模拟结果在分枝状凝聚体的形貌、相对尺寸及分形维数等方面均与在熔融玻璃表面沉积金原子所形成的分枝状凝聚

体的实验结果相符合. 因此, 本文所提出的 ACCA 模型较好地解释了在具有各向异性的杂质区域的胶体基底表面的金原子分形凝聚体的生长机理.

- [1] Hwang R Q , Schröder J , Günther C and Behm R J 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 3279
- [2] Bott M , Michely Th and Comsa G 1992 *Surf. Sci.* **272** 161
- [3] Michely Th , Hohage M , Bott M and Comsa G 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 3943
- [4] Witten T A Jr and Sander L M 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 1400
- [5] Meakin P 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1119
- Kolb M , Botet R and Julline R 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1123
- [6] Jensen P , Barabasi A L , Larralde H , Havlin S and Stanley H E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 15316
- [7] Luo M B , Ye G X , Xia A G , Jin J S , Yang B and Xu J M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 3218
- [8] Luo M B , Ye G X , Tao X M , Xu J M and Jiao Z K 2000 *Chin. Phys.* **9** 414
- [9] Liu Z L , Wei H L , Wang H W and Wang J Z 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1302 [in Chinese] 刘祖黎、魏合林、王汉文、王均震 1999 物理学报 **48** 1302]
- [10] Yang N , Chen G H , Zhang Y , Gong W B and Zhu H S 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2222 [in Chinese] 杨 宁、陈光华、张 阳、公维宾、朱鹤孙 2000 物理学报 **49** 2225]
- [11] Hwang I S , Chang T C and Tsong T T 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4229
- [12] Liu B G , Wu J , Wang E G and Zhang Z 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1195
- [13] Wu J , Liu B G , Zhang Z and Wang E G 2000 *Phys. Rev. B* **61** 13212
- [14] Ye G X , Xia A G , Gao G L , Lao Y F and Tao X M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125405
- [15] Jin J S , Ye G X , Qian C J , Di G Q and Jiao Z K 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 544 [in Chinese] 金进生、叶高翔、钱昌吉、翟国庆、焦正宽 2001 物理学报 **50** 544]
- [16] Bunde A and Havlin S (Eds) 1994 *Fractals in Science* (Berlin : Springer)

Influence of impurities on the structure of ramified aggregates on colloidal substrate surfaces *

Qian Chang-Ji¹⁾ Gao Guo-Liang¹⁾ Li Hong²⁾ Ye Gao-Xiang³⁾

¹⁾ Department of Physics , Wenzhou University , Wenzhou 325027 , China)

²⁾ College of Information , Wenzhou University , Wenzhou 325027 , China)

³⁾ Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310028 , China)

(Received 18 November 2001 ; revised manuscript received 11 January 2002)

Abstract

Ramified Au atomic aggregates with special structures form on a melting glass surface with impurities distributed randomly on the substrate. Based on the experimental observations, we establish an Anisotropic Cluster-Cluster Aggregation (ACCA) model and simulate the growth mechanism of the Au aggregates with different impurity parameters. The simulation data are in good agreement with the experimental results.

Keywords : thin film growth , Monte Carlo simulation , fractal

PACC : 0555 , 6855

* Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province , China (Grant No. 100035).