

薄膜外延生长的计算机模拟^{*}

郑小平^{1)†} 张佩峰²⁾ 刘 军²⁾ 贺德衍²⁾ 马健泰³⁾

¹⁾ 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)

²⁾ 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

³⁾ 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

(2003 年 10 月 13 日收到 2003 年 12 月 9 日收到修改稿)

以 Cu 膜为例, 用 Monte-Carlo 算法模拟了薄膜生长的随机过程, 并提出了更加完善的模型. 在合理选择原子间相互作用计算方法的基础上, 考虑了原子的吸附、在生长表面的迁移及迁移所引起的近邻原子连带效应、从生长表面的脱附等过程. 模拟计算了薄膜的早期成核情况以及表面粗糙度和相对密度. 结果表明, 随着衬底温度的升高或入射率的降低, 沉积在衬底上的原子逐步由离散型分布向聚集状态过渡形成一些岛核, 并且逐步由二维岛核向三维岛核过渡. 在一定的原子入射率下, 存在三个优化温度: 成核率最高时的最大成核温度 T_n 、薄膜的表面粗糙度最低时的生长转变温度 T_r 、相对密度趋近于 1 时的相对密度饱和温度 T_d . 三者均随入射率的对数形式近似线性增大, 并且基本重合. 同时发现, 随着入射率的增大相对密度不断减小, 但是在不同温度区域入射率对早期成核率和表面粗糙度的影响不同. 当温度较低时, 随着入射率的增大最大成核率基本不变, 表面粗糙度不断增大; 当温度较高时, 随着入射率的增大最大成核率不断增大, 但表面粗糙度不断减小.

关键词: Monte-Carlo 算法, 计算机模拟, 薄膜生长

PACC: 6855, 3120

1. 引 言

在超大规模集成电路中, 制备具有长寿命、低阻抗的电路连接是非常重要的. 长期以来, Al 合金被作为首选的电路连接材料, 但 Cu 作为一种更理想的选择越来越受到人们的重视^[1]. 虽然已有多种方法在多种衬底上生长 Cu 薄膜的研究报道^[1-7], 但薄膜的生长机理仍不清楚.

在已有的计算机模拟薄膜生长的研究报道中^[8-20], 主要采用了三类算法: (1) 指定事件的动态 Monte-Carlo (KMC)^[8-11]. 这种方法指定几类可能会发生的事件, 但不允许其他类型的事件发生. 其缺点是有可能忽略某些重要类型的事件. (2) 键-计数 KMC^[12-21]. 一般由迁移原子初始位置与最终位置各自具有的最近邻的数目来确定迁移激活能, 有的还考虑了原子迁移时不同取向的最近邻原子的贡献不同. 其缺点是没有考虑到迁移过程中的中间状态, 而

且常常把不稳定的目标位对应的迁移不列入事件列表中, 这实际是忽略了一个事件中当目标位不稳定时原子曲线迁移的可能. (3) 全表法 KMC^[22]. 在这种方法中建立一个全表, 包括各种可能发生的事件以及每个事件对应的激活能. 其缺点是建立该表非常困难, 而且这种方法的通用性不强.

近年来应用最多的是键-计数 KMC. 该方法的关键是要准确计算激活能. 但目前键-计数 KMC 在计算原子迁移所需克服的激活能时一般只是考虑了初始位置的最近邻数或者目标位置的最近邻数与初始位置的最近邻数之差^[12-16, 18-21], 没有考虑到迁移过程中的中间状态, 而且大多是二维模型. 虽然 Bruschi 等^[13, 17, 18]多次对生长表面原子间相互作用势的计算方法进行了改进, 但他们所假设的原子迁移路径上势能的变化并不能准确地反映迁移原子与近邻原子之间的相互作用, 如 Adams 等^[8]所给出的原子离开边界时相互作用势的最大值可能存在的位置就与 Bruschi 等的假设不同. 同时, Bruschi 等^[17]认为原子

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10175030)、国家博士后科学基金(批准号: 18637)和兰州交通大学“青蓝”人才计划资助的课题.

[†] E-mail: zhengxp@lzu.edu.cn

间势能的最低点是次近邻,根据他们的近似曲线,最近邻处的势能将为无穷大. Landau 等^[14]认为原子迁移时迁移的目标位是最近邻中“高度最低”的位置. 叶健松等^[21]认为迁移的目标位是最近邻中“能量更低”的位置,这无疑是给随机过程赋予了确定性的特色,失去了 Monte-Carlo 算法的本意,实际上原子向次近邻的迁移有时比最近邻更容易^[12]. 上述模拟中均未考虑由于原子迁移对近邻原子所造成的连带效应.

本文以 Cu 膜为例对薄膜生长过程进行了计算机模拟. 与已报道的工作不同的是,模型中对原子迁移的激活能采用了更合理的计算方法,不仅考虑了迁移原子的初始状态和目标状态,而且考虑了迁移过程中原子间相互作用势能的变化以及由于原子迁移所引起的连带效应. 迁移目标晶位为最近邻或次近邻,同时不要求迁移目标位必须是亚稳晶格位置(三个以上最近邻). 若某个迁移目标位的最近邻小于三个,原子可以继续迁移直至找到亚稳的晶格位置,当前事件才算暂告结束. 当然,该原子有可能在另一个事件中因为被再次选中而继续迁移. 整个过程的所有事件的选择完全通过 Monte-Carlo 算法实现,不附加其他任何假设. 前期我们对表面粗糙度、相对密度随温度的变化作了详细的探讨^[23-25]. 本文重点计算模拟了最大成核温度、生长转变温度以及相对密度饱和温度三者的关系及其随入射率的变化规律. 同时对各种温度区间内表面粗糙度、相对密度随入射率的变化规律进行了探讨.

2. 模型和方法

考虑沿面心立方结构的[100]晶向外延生长的情况. 假设沉积原子被约束在离散的晶位上,在温度低于 1/2 熔点温度时,这是一个合理的假设^[12]. 在薄膜生长过程中,假设主要发生了以下三类“事件”: (1)原子入射并被吸附在生长表面 (2)吸附原子在生长表面的迁移 (3)吸附原子的脱附. 每个事件有相应的发生概率,所有事件组成一个事件列表,根据 Monte-Carlo 方法随机地从事件列表中抽取一个事件执行. 执行结束后,薄膜生长表面原子的排布发生了变化,这时重新确定所有可能的事件,并计算各事件的概率,形成新的事件列表. 某一事件被抽取到的概率等于它的发生概率与事件列表中所有事件概率之和的比值.

吸附事件发生的概率是指单位时间内入射到衬底表面的原子数. 吸附事件过程包括 (1)一个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,原子就停留在该晶位,否则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原子就停留在该空位,否则继续迁移,直至找到有三个以上最近邻的空位或被蒸发.

迁移事件是指吸附的原子迁移到最近邻或次近邻的空位上,其发生的概率为

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

其中 $v_0 = (2k_B T)/h$, T 为衬底温度, ΔE 为原子迁移所需克服的激活能.

两个原子间势能的计算采用二体 Morse 势,

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

其中, α 是描述原子之间相互作用范围的常数,计算中取为 2, V_0 是最近邻原子间的相互作用势,计算中取为 $0.35 \text{ eV}^{[15, 20]}$. r_{ij} 为 i, j 两原子间的距离, r_0 是原子半径, 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扩散过程中势能的变化.

计算时首先用直线连接初始位与下一跳的目标位,并在该直线上选 7 个点 $P_i (i = 1, 2, \dots, 7)$ 将直线分为 8 等分. 其次,再在该直线上选两个点 P_0 和 P_8 , 它们分别距初始点和下一跳的目标点为 $0.01a$ (a 为晶格常数). 然后,分别以每个点为球心,计算半径为 $1.5a$ 的球面内所有原子对球心处势能的贡献之和. 激活能 ΔE 等于这 9 个点中势能最大的一个值与初始位置势能之差.

在迁移中还存在连带效应,如图 1 所示. 当 A

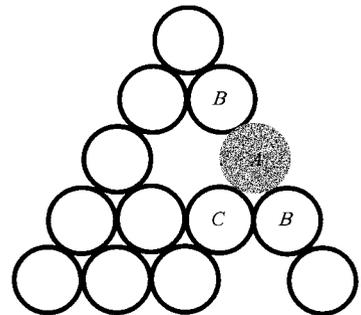


图 1 表面原子迁移引起的连带效应示意图

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,这类迁移不作为三个独立的事件分别执行,而是作为一个事件执行.

脱附事件是指生长表面上的原子有可能因为热运动等原因而脱离表面,其发生的概率与迁移发生的概率的计算公式一致,只是目标位不再要求具有任何最近邻原子,但仍可能引起连带迁移.

3. 结果及讨论

假设衬底面积为 50 晶位 \times 50 晶位,入射率分别取 0.00032, 0.0032, 0.032, 0.32, 3.2, 32, 320 原子层 (ML)/s. 用 $h(\mathbf{r}, t)$ 表示 t 时刻 \mathbf{r} 附近薄膜的厚度,薄膜表面粗糙度定义为

$$W(L, t) = [\langle h^2(t) \rangle - \langle h(t) \rangle^2]^{1/2}, \quad (3)$$

其中

$$\langle h^n(t) \rangle = L^{-2} \sum_{\mathbf{r}} h^n(\mathbf{r}, t), \quad (4)$$

式中 $L = 50$ 晶位.薄膜的相对密度 m_d 定义为

$$m_d = 1 - \frac{N_1}{N_2}, \quad (5)$$

式中 N_2 表示形成完整晶格所需要的原子数, N_1 为成膜过程中薄膜内部未被占据的晶位数,即空位数.所以 m_d 越大膜的晶格结构就越完整.

我们把三个以上原子的聚集状态称为一个“岛核”.由图 2 可以看出,随着衬底温度的升高或入射率的降低,沉积在衬底上的原子逐步由众多各自独立的离散型分布向聚集状态过渡形成一些岛核,衬底温度越高、入射率越小,形成得到核数量越少、尺寸越大,并且逐步由二维岛核向三维岛核过渡.这主要是由于原子的扩散能力和扩散时间分别与衬底温度和入射率有关造成的.图 2 的模拟结果与文献 [26—29] 的实验观察基本一致.与前期^[30—33]的一些模拟结果相比更加直观.

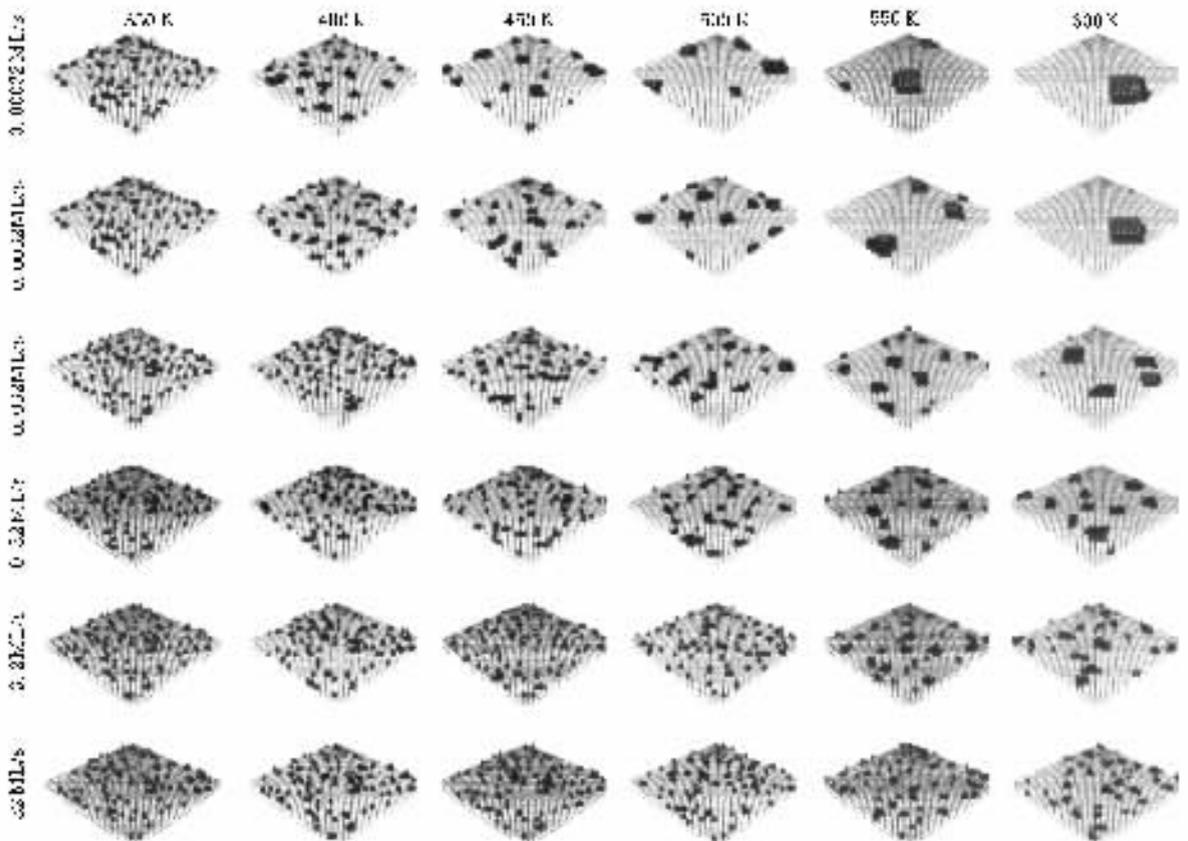


图 2 在衬底温度分别为 350, 400, 450, 500, 550, 600 K, 入射率分别为 0.00032, 0.0032, 0.032, 0.32, 3.2, 32 ML/s 时, 在 50 \times 50 原子衬底上沉积 125 ML 时的成核图像

由图 3 可以看出,在各种入射率下成核率随衬底温度的变化都有一个极大值.而且入射率越小出现极大值时对应的衬底温度越低.我们把这时对应的温度 T_n 称为最大成核温度.当衬底温度较低时,在各种入射率下的成核密度基本相同.这主要是原子的扩散能力较弱,沉积在衬底上的原子基本上都停留在初始下落时的晶位上.入射率越小每一步的扩散时间相对越长,这样就容易形成岛核.所以成核密度出现极大值的衬底温度就越低.当衬底温度较高时,入射率越小成核密度越大.这是由于沉积在衬底上的原子扩散能力较强,入射率越小每一步的扩散时间相对越长,原子可以充分扩散、合并形成少数几个大核.相反,入射率越大每一步的扩散时间相对越短,原子来不及充分扩散,只能就近聚集形成较多的小岛核.

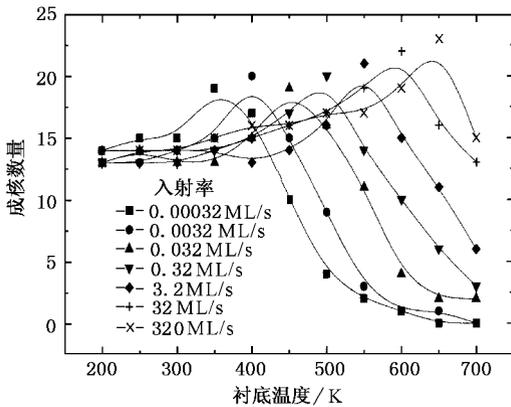


图 3 入射率分别为 0.00032, 0.0032, 0.032, 0.32, 3.2, 32, 320 ML/s 时,成核密度随衬底温度的变化关系

图 4 是平均厚度分别达到 8 ML 时,不同入射率下薄膜表面粗糙度随衬底温度的变化关系.从图 4 可以看出,在衬底温度较低时生长表面较为粗糙,随着衬底温度升高粗糙度下降,当达到某一生长转变温度 T_r 时粗糙度达到最低值.随着衬底温度的进一步提高,薄膜表面粗糙度增大.该结果与原子力显微镜 (AFM) 测量定性一致^[34],可以用原子在生长表面的迁移能力随衬底温度的变化加以解释.温度较低时,随着温度的增大生长表面吸附原子的迁移趋于活跃,薄膜的粗糙度下降.但当温度增大到以至于原子能够从低位置向粗糙不平的高位置跳跃时,薄膜的表面粗糙度随着温度的增加不断增大.从对历史文件的跟踪的确观察到了表面原子从低位置向高位置的跳跃.

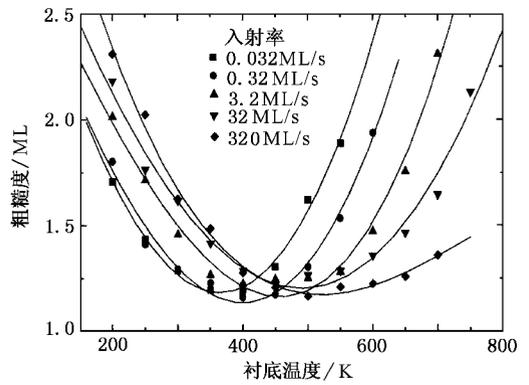


图 4 入射率分别为 0.032, 0.32, 3.2, 32, 320 ML/s,薄膜平均厚度为 8 ML 时,薄膜表面粗糙度随衬底温度的变化

不同入射率下薄膜相对密度随衬底温度的变化如图 5 所示.由图 5 可以看出,随衬底温度的升高,薄膜相对密度 m_d 逐渐增大,当达到某一温度 T_d 时 m_d 趋向于 1.我们把 T_d 称为该入射率下相对密度的饱和温度.入射率越小 T_d 越低.这主要是因为低温下入射到生长表面的大多数原子不能有效迁移造成的,入射率越大形成的空位就可能越多.温度增加原子迁移加剧,达到 T_d 时,几乎所有的内部空位都可能被填充,相对密度趋于 1.

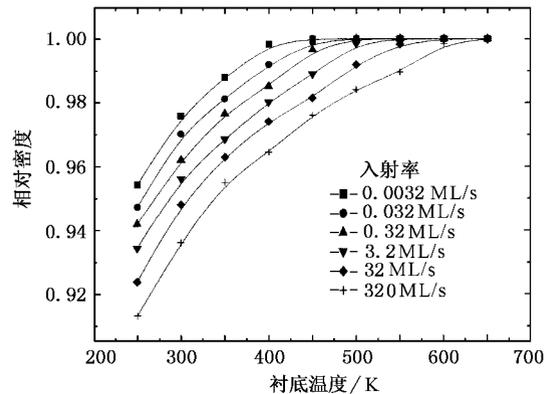


图 5 薄膜平均厚度为 80 ML 时 相对密度随衬底温度的变化

由图 6 可以看出,成膜早期的最大成核温度 T_n 、薄膜的生长转变温度 T_r 以及相对密度饱和温度 T_d 都随入射率的变化近似线性增大,而且这三条曲线基本重合.这说明某一入射率下早期的最大成核温度 T_n 、生长转变温度 T_r 、相对密度的饱和温度 T_d 基本相同.形成这一现象的原因在于它们都是基于原子的热运动造成的.这一结论使我们在探索工艺条件时不仅可以采用计算机模拟的方法,而

且可以从早期最大成核条件预计沉积较厚薄膜的最佳生长工艺.

可能就越多,所以相对密度越小.

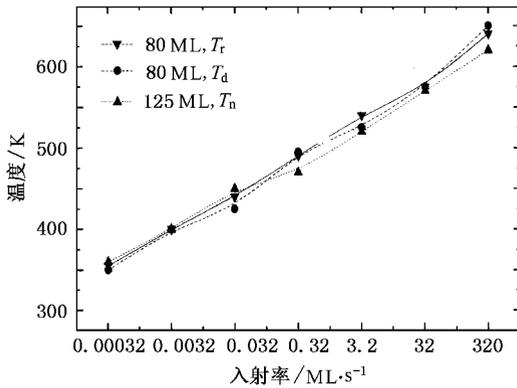


图6 在 50 × 50 原子衬底上,平均厚度为 80 ML 时的 T_r 和 T_d 以及沉积 125 ML 时的 T_n 随入射率的变化

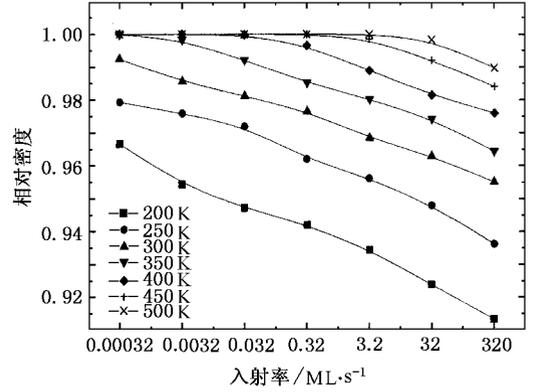


图8 平均厚度为 80 ML,衬底温度分别为 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 K 时,相对密度随入射率的变化关系

从图 7 可以看出,衬底温度较低时入射率越大粗糙度就越大.当衬底温度较高时,随原子入射率增加薄膜的表面粗糙度降低.这是因为在较低的温度下原子的迁移能力较弱,大的入射率会使更多的入射原子因为来不及扩散停留在入射时的位置,造成表面粗糙度增加.当衬底温度较高时,由于原子迁移能力增强,原子会通过迁移填补表面的低凹处(往往是能量较低的位置).原子入射率越高被激活迁移的原子就越多,越容易“填平”低凹,薄膜的表面粗糙度就越低.

4. 结 论

计算机模拟是计算机技术的一个重要应用领域,并具有高效、快捷、经济等多种优点.本文用 Monte-Carlo 算法模拟了 Cu 薄膜生长的随机过程.在合理选择原子间相互作用计算方法的基础上,考虑了原子的吸附、在生长表面的迁移及迁移所引起的近邻原子连带效应、从生长表面的脱附等过程.模拟计算了薄膜的早期成核情况以及表征薄膜生长表面状况的粗糙度和表征薄膜内部晶格完整性的相对密度.结果表明 (1)随着衬底温度的升高或入射率的降低,沉积在衬底上的原子逐步由众多各自独立的离散型分布向聚集状态过渡形成一些岛核,并且逐步由二维岛核向三维岛核过渡.(2)在一定的原子入射率下,存在三个优化温度,成核率最高时的最大成核温度 T_n 、薄膜的表面粗糙度最小时的生长转变温度 T_r 、相对密度开始趋近于 1 时的相对密度饱和温度 T_d .三者均随入射率的对数形式近似线性增大,并且基本重合.这说明在一定入射率下这三个优化温度近似相等.这一现象的原因在于三者的形成机理都是基于原子的热运动.这一结论使我们在探索工艺条件时不仅可以采用计算机模拟的方法,而且可以从早期最大成核条件预计沉积较厚薄膜的最佳生长工艺.(3)同时发现,随着入射率的增大相对密度不断减小.可是在不同温度区域入射率对早期成核率和表面粗糙度的影响不同.当温度较低时,随着入射率的增大最大成核率基本不变,表面粗糙度不断增大.当温度较高时,随着入射率的增大最大成核

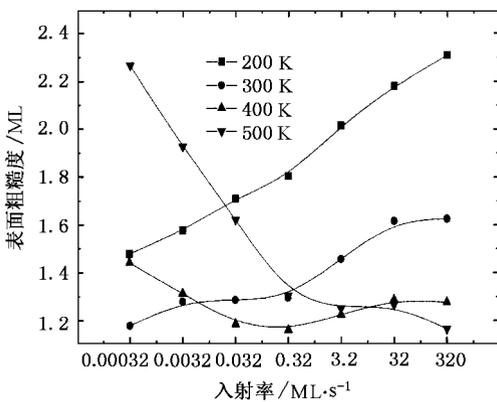


图7 平均厚度为 8 ML,衬底温度分别为 200, 300, 400, 500 K 时,粗糙度随入射率的变化关系

从图 8 可以看出,随入射率的增大相对密度减小.而且温度越低,入射率越大,相对密度越小.这主要是因为温度较低时大量的原子没有被有效激活造成的.温度越低,原子的扩散能力越弱;入射率越大,原子的扩散时间相对越短.这样内部形成的空位

率不断增大,但表面粗糙度不断减小.

- [1] Ohmi T ,Saitoh T , Otsuki M 1991 *J. Electrochem. Soc.* **138** 1089
- [2] Wang Z Q ,Lu S H , Li Y S 1987 *Phys. Rev. B* **35** 9322
- [3] Sartwell B D 1989 *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** 2586
- [4] Kralj M ,Pervan P ,Milun M 1999 *Surf. Sci.* **423** 24
- [5] Dehm G , Scheu C ,Ruhle M 1998 *Acta Mater.* **46** 759
- [6] Abe K ,Harada Y ,Onoda H 1999 *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 1464
- [7] Nagamachi S ,Yamakage Y ,Ueda M 1996 *Rev. Sci. Instrum.* **67** 2351
- [8] Adams J B ,Wang Z Y ,Li Y 2000 *Thin Solid Films* **365** 201
- [9] Gilmer G H ,Huang C H ,Christopher R 1998 *Mater. Sci.* **12** 354
- [10] Gilmer G H ,Huang C H ,Tomas D R 2000 *Thin Solid Films* **365** 189
- [11] Battailr C C ,Srolovitz D J 1996 *J. Appl. Phys.* **82** 6293
- [12] Wang L G ,Clancy P 2001 *Surf. Sci.* **473** 25
- [13] Bruschi P ,Cagnoni P ,Nannini A 1997 *Phys. Rev. B* **55** 7955
- [14] Landau D P ,Pal S ,Shim S Y 1999 *Comp. Phys. Comm.* **121** 341
- [15] Wei H L ,Liu Z L ,Yao K L 2000 *Vacuum* **56** 185
- [16] Numinen L ,Kuroen A ,Kaski K 2000 *Phys. Rev. B* **63** 35407
- [17] Bruschi P ,Nannini A ,Pitto M 2000 *Comp. Mat. Sci.* **17** 299
- [18] Bruschi P ,Nannini A ,Pieri F 2000 *Phys. Rev. B* **63** 345406
- [19] Pomeroy M ,Joachim J ,Colin C 2002 *Phys. Rev. B* **66** 235412
- [20] Wadley H N G ,Zhou X ,Johnson R A 2001 *Prog. Mat. Sci.* **46** 329
- [21] Ye J S ,Hu X J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1108 (in Chinese) 叶健松、胡小君 2002 物理学报 **51** 1108]
- [22] Biham O ,Furman I ,Karimi M 1998 *Surf. Sci.* **400** 29
- [23] Zhang P F ,Zheng X P ,He D Y 2003 *Science in China G* **33** 340 (in Chinese) 张佩峰、郑小平、贺德行 2003 中国科学 G **33** 340]
- [24] Zhang P F ,Zheng X P ,He D Y 2003 *Science in China G* **46** 610
- [25] Zhang P F ,Zheng X P ,He D Y 2004 *Vacuum* **72** 405
- [26] Michely T ,Hohage M ,Mott M *et al* 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 3943
- [27] Roder H ,Hahn E ,Brune H *et al* 1993 *Nature* **366** 141
- [28] Brune H ,Roder H ,Borageand K K 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1955
- [29] Huang R Q ,Schroder J C ,Bebn R J 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 3279
- [30] 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]
- [31] Zhang Q Y ,Ma T C ,Pan Z Y *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 297 (in Chinese) 张庆瑜、马腾才、潘正英等 2000 物理学报 **49** 297]
- [32] Liu C L ,Wei H L ,Wang H W *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1302 (in Chinese) 刘祖黎、魏合林、王汉文等 1999 物理学报 **48** 1302]
- [33] Wang X P ,Zhao T X ,Wu F M *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1412 (in Chinese) 王晓平、赵特秀、吴峰民等 1999 物理学报 **48** 1412]
- [34] Song J H ,Park M Y ,Rhee S W 1998 *Thin Solid Film* **335** 229

Computer simulation of thin-film epitaxy growth^{*}

Zheng Xiao-Ping¹⁾ Zhang Pei-Feng²⁾ Liu Jun²⁾ He De-Yan²⁾ Ma Jian-Tai³⁾

¹⁾ (Key Laboratory of Opto-Electronic Technology and Intelligent Control of Ministry of Education, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

²⁾ (School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

³⁾ (School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 13 October 2003; revised manuscript received 9 December 2003)

Abstract

A three-dimensional kinetic Monte-Carlo technique has been developed for simulating the growth of thin Cu films. The model involves incident atom attachments, diffusion of the atoms on the growing surface, and the detachment of the atoms from the growing surface. Related effects due to surface atom diffusion was taken into account. A great improvement was made on calculation of the activation energy for atom diffusion based on a reasonable assumption of interaction potential between atoms. The results showed that as the substrate temperature is raised or the deposited rate decreased, the diffusion of particles causes the particles grouping into islands (more than three atoms). The higher the temperature or the lower the deposition rate, the larger the size of the islands. Also we observed the island shape transition from two-dimensional islands to three-dimensional ones. There exist three optimum growth temperatures at a given deposition rate, namely T_n at which the nucleation rate is maximum, T_r at which the surface roughness minimizes and T_d at which the relative density approaches to saturation. They all increase with the increase of substrate temperature, and these variations almost superpose on each other. The simulation results also showed that the relative density decreases with increasing deposition rate. But the nucleation rate is close to a steadiness at a lower temperature while it increases at a higher temperature. The surface roughness increases at a lower temperature while it decreases at a higher temperature.

Keywords : Monte-Carlo, computer simulations, thin film growth

PACC : 6855, 3120

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10175030), the Science Foundation for Postdoctor of China (Grant No. 18637), and the "Qing Lan" Talent Engineering Fund of Lanzhou Jiaotong University, China.