

改进的 DLA 方法模拟薄膜二维生长

谢国锋 王德武 应纯同

(清华大学工程物理系 北京 100084)

(2004 年 5 月 19 日收到 2004 年 9 月 23 日收到修改稿)

对经典的 DLA 模型进行改进,研究了薄膜的二维生长过程.通过改变表征吸附原子在基底扩散能力的参量 D_T , D_C 以及表征沉积速率的参量 D_V ,得到了与实验一致的薄膜分形生长模式和团状生长模式.分析了薄膜的形核阶段原子团的大小分布,以及不同条件下原子团的数目和大小随覆盖度的变化.

关键词: DLA, 薄膜生长, 分形生长, 团状生长

PACC: 6855

1. 引言

薄膜生长过程极为丰富而复杂,与沉积物质的组成元素,生长衬底的种类、结构,沉积粒子的能量,沉积生长条件,衬底温度变化与控制辅助沉积与其他制备手段等一系列因素都密切相关.尽管如此,从总体上说一般薄膜生长过程可以大致归结为两个阶段,即新相形核与薄膜生长阶段^[1].

1) 形核阶段:在薄膜形成的最初阶段,气相原子或分子沉积到衬底上,形成吸附原子,吸附原子在衬底上扩散,当它们相遇时,可能形成更大更稳定的原子团,这就是所谓的形核阶段.这些比临界核心尺寸小的原子团接受新的吸附原子逐渐长大,而原子团的数目很快达到饱和.

2) 薄膜生长阶段:原子团进一步通过相互合并而扩大,而空出的衬底表面又有新的原子团形成.这样原子团的形成与合并过程不断进行,直到孤立的小岛相互连接成片,只留下一些孤立的孔洞,并逐渐被后来沉积的原子所填充,形成薄膜连续长大阶段.

随着薄膜技术和表面分析技术的发展,近年来关于超薄膜(覆盖度小于 1)生长和微观结构的研究较多.利用扫描隧道显微技术 (STM),可以观测到许多不同生长条件下超薄膜的形貌,如分形生长、枝晶生长和团状生长^[2].但是,薄膜的生长是非常复杂的过程,凭借实验不能完全跟踪薄膜的生长过程.随着计算机技术的迅猛发展,利用计算机模拟来研究薄膜生长过程成为一种重要的手段.人们利用 DLA (diffusion-limited-aggregation) 方法^[3-5]、KMC (kinetic

Monte Carlo) 方法^[6-11]、MD (molecular dynamics) 方法^[12-16]取得了关于薄膜生长的大量研究成果.

2. 模 型

DLA 方法是一种随机行走模型.针对成核的分形生长模式, Witten 等^[3]提出了著名的 DLA 受限扩散聚集模型,也是研究薄膜生长过程较早的模型.该模型是一种随机行走模型,考虑在正方格子的网格中,固定放置一粒种子粒子,然后第二个粒子从足够的地方被引进该系统进行随机行走,如果走到种子粒子的最邻近格点,它就固定不动并与第一个粒子粘结形成二粒子集团,类似的第三个、第四个……第 n 个粒子随机行走走到前一个粒子邻近格点上生长,最后形成一个树枝状的集团.本文对其进行了一些改进,下面简要介绍本文的处理方法.

衬底采用 200×200 的格子,每个原子随机地沉积在衬底的某个位置,每个原子的扩散能力用参数 D_T 表示,即原子总共能够在衬底上扩散的步数,每个原子有一个扩散步数的计数器 S ,刚开始时 S 置为 0.如果该原子是单个吸附原子 (adatom),则每扩散一步,计数器加 1.吸附原子在扩散过程中相遇,形成原子团 (cluster).在本文的方法中,不允许已经成团的原子脱离原子团,原子团边界的原子可以沿着边界扩散,沿边界每扩散一步,计数器加 D_C .如果 D_C 的值大于 D_T ,则表示不允许原子在原子团的边界扩散.当计数器 S 的值超过 D_T ,或者原子没有周围的位置让它跳跃,该原子就停止扩散.另一个参数是沉积速率 D_V ,由于可以将原子的扩散步数当作时

间参量,所以沉积速率 D_V 表示每隔多少步有一个原子沉积到衬底上.在本文的模型中,三个参量 D_T , D_C 和 D_V 影响薄膜生长的过程.

3. 模拟结果及分析

薄膜的二维生长是指覆盖度小于 1 的单层薄膜的生长.下面给出 D_T , D_C 和 D_V 对于薄膜二维生长

过程和超薄膜形貌的影响.

3.1. 不允许原子团簇周边运动

吸附原子一旦成团,就停止扩散.图 1 是 D_T 分别是 500, 2000, 8000 和 32000, $D_V > D_T$ (表示前面沉积的原子停止扩散,再让新的原子沉积,对应沉积速率非常低的情况),覆盖度为 25% 时薄膜的形貌.

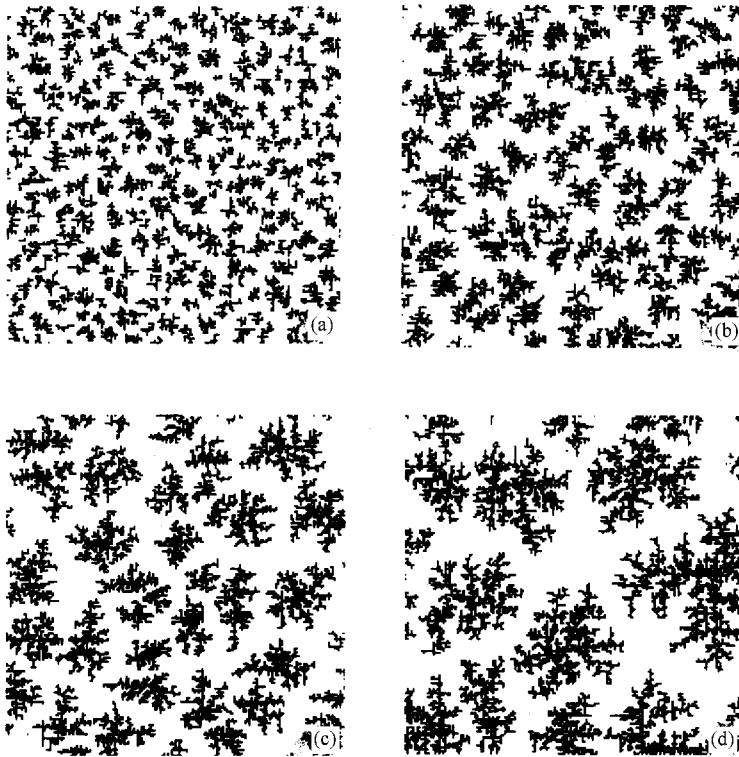


图 1 不同 D_T 薄膜的形貌 (a)–(d) 的 D_T 分别为 500, 2000, 8000 和 32000

可以看出,薄膜的形貌呈现典型的分形生长.分形是指图形的自相同性或自相似性.分形图形的一个重要参数是分形维数,设原子团(或者称为岛)的原子数为 N , 岛的回旋半径为 R , 则分形维数等于 $\ln R - \ln N$ 直线的斜率.可以统计出每个岛的原子数和回旋半径,然后取双对数,进行直线拟合,求出分形维数.图 2 表示 $D_T = 8000$, 覆盖度为 25% 时,分形维数的线性拟合.

用这种方法,可以求出 D_T 分别是 500, 2000, 8000 和 32000, 覆盖度为 25% 时薄膜的分形维数(即图 1 中四幅分形图形)分别为 1.581, 1.587, 1.744 和 1.800.

在实验中观察到了薄膜的分形生长,图 3 为 Guenther 等人^[17]在较低温度(300K)下观测到的 Au 在

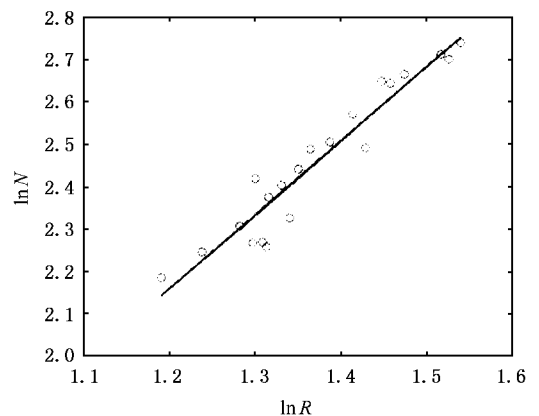


图 2 线性拟合求分形维数

Ru(0001)面生长的分形图像,并测得分形维数为 1.70.

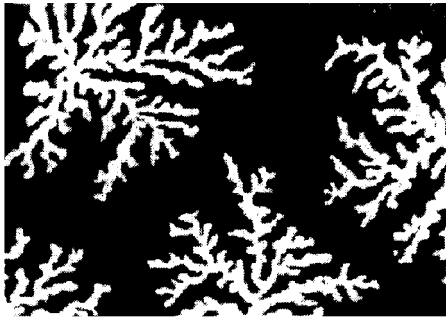


图3 Au在Ru(0001)面上生长的STM图像

图4表示 D_T 分别是500、2000、8000和32000的情况下,岛的数目以及岛中的平均原子数随表面覆盖度的变化.其中岛是指两个和两个以上原子结合在一起形成的原子团.

对于不同的 D_T ,岛的数目以及岛中平均原子数随覆盖度的变化规律是相似的.随着沉积到衬底上的原子增加,覆盖度增加,岛的数目迅速增加,然后达到饱和值,维持一定的时间,然后缓慢下降,到一定阶段又迅速下降,一直降至1,表示所有的沉积原子都在一个岛上.岛中的平均原子数则随覆盖度增加而增加. D_T 越小,岛的饱和数越大,岛数目随覆盖度的变化越剧烈,岛中的平均原子数越少.另外, D_T 越小,岛到达饱和对应的覆盖度越大.

从图4还可以分析薄膜生长的过程.刚开始时,吸附原子在衬底上自由地扩散,一旦两个吸附原子相遇,则成为生长核心,其他的吸附原子扩散过程中遇到它,就被它所俘获.所以在薄膜生长初期,岛的数目迅速增加,对应的是形核阶段.在这个阶段, D_T 越大,岛的数目越少,可以这样解释:由于沉积速率非常低,刚开始沉积的数个原子,由于用尽了扩散步数(计数器 $S > D_T$),而停止在衬底上,成为增原子

(也是生长核心),也有可能几个原子在扩散过程中相遇成为原子团,但是由于这时吸附原子非常少,这种事件的概率很低.后来相继沉积的原子,在扩散过程中遇到这些增原子,就形成了原子团.如果在停止扩散之前没有遇到这些增原子,则自己停止扩散后也成为增原子.由于 D_T 的不同,差异就显示出来了. D_T 越大,扩散能力越强,在衬底上扩散的步数越多,那么它与增原子相遇的概率越大,而停止扩散自身成为增原子的概率减小.与增原子相遇形成原子团,并不增加岛的数目.所以 D_T 越大,岛的数目越少,而且岛的数目更快达到饱和.

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^[18-20].模拟结果和实验是一致的.

岛的数目达到饱和,基本稳定的阶段,对应的是生长核心的长大阶段.在这个阶段,生长核心不断俘获扩散中的吸附原子,使得岛不断长大,而出现新核心的数量相对很少.在这个阶段, D_T 不同,情况也是不一样的. D_T 越大,吸附原子扩散的步数越多,它更容易遇到原子团,而且由于饱和的原子团数目少,平均每个原子团周围的空间较大,在这个阶段原子团不容易相互合并,使得其数目减少.所以 D_T 越大,这个阶段持续得越长,而且岛的数目几乎不变. D_T 越小,饱和的原子团数目多,平均每个原子团周围的空间较小,在这个阶段原子团较为容易相互合并,使得其数目减少.所以 D_T 较小时,这个阶段持续得很短,而且岛的数目缓慢地减少.

随着沉积原子的进一步增加,岛与岛之间的空位已经不多了,扩散的吸附原子很容易使得相邻的岛合并起来,岛的数目急剧减少,这对应薄膜连续生

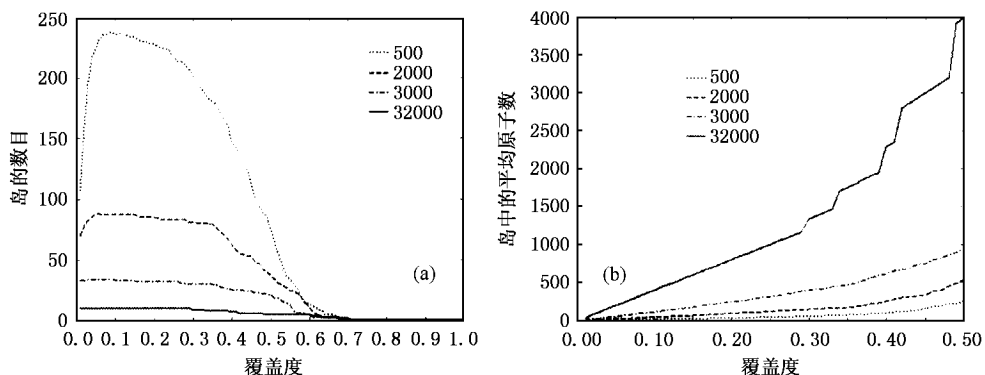


图4 不同 D_T 情况下岛的数目和岛中平均原子数随覆盖度的变化

长阶段. D_T 越小, 这个阶段到来得越早, 道理和上面是一样的.

图 5 是覆盖度为 1% 时, 原子团的大小分布情况.

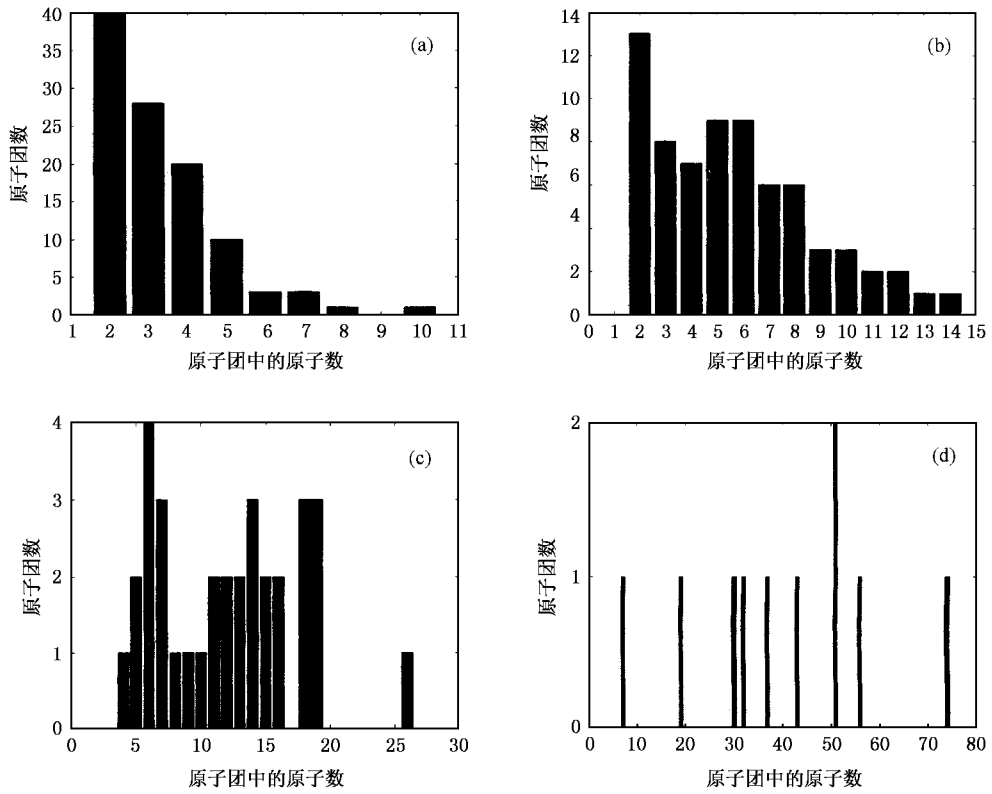


图 5 原子团的大小分布 (a)–(d) 的 D_T 分别为 500, 2000, 8000 和 32000

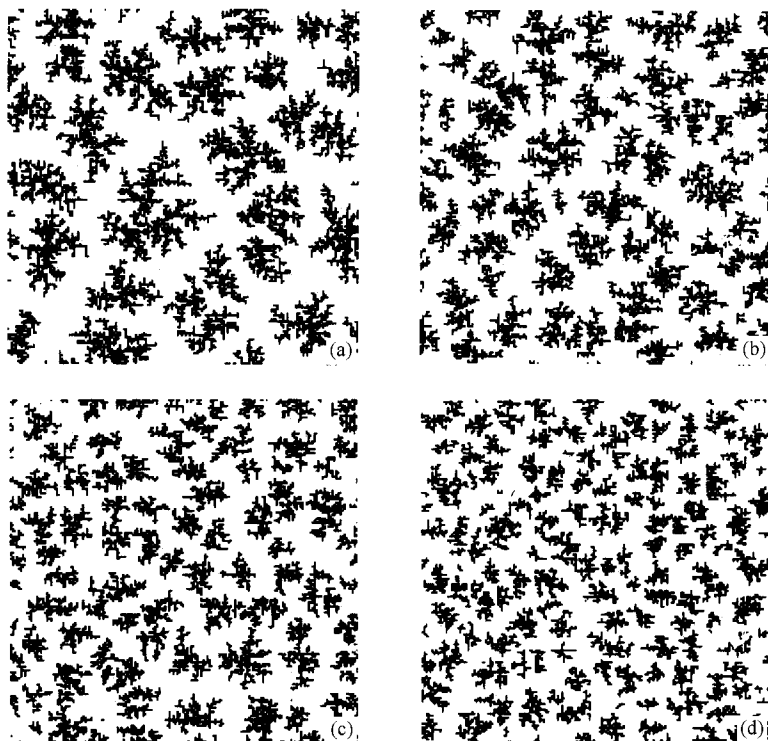


图 6 不同 D_v 的薄膜形貌 (a)–(d) 的 D_v 分别为 4000, 500, 200 和 50

覆盖度为 1% 时,对应的是形核阶段.从图 5 可以看出, D_T 很小时,原子团数目很多,但是原子团都比较小,如 $D_T = 500$ 时,双原子组成的原子团最多,而超过 10 个原子的原子团几乎没有.随着 D_T 的增加,原子团数目减少,但是原子团增大.

另外一个影响薄膜生长的参数是沉积速率 D_V .图 6 分别是 D_V 为 4000, 500, 200 和 50 的情况下 (D_T

= 8000) 覆盖度为 25% 时的薄膜形貌.

从图 6 可以看出,不同的沉积速率 D_V 并没有改变薄膜分形生长的特点,但是沉积速率越快 (D_V 越小),岛的数目越多,岛的平均尺寸越小.

图 7 则是不同沉积速率条件下 (D_V 分别为 4000, 500, 200 和 50, $D_T = 8000$),岛的数目和岛中的原子数随覆盖度的变化.

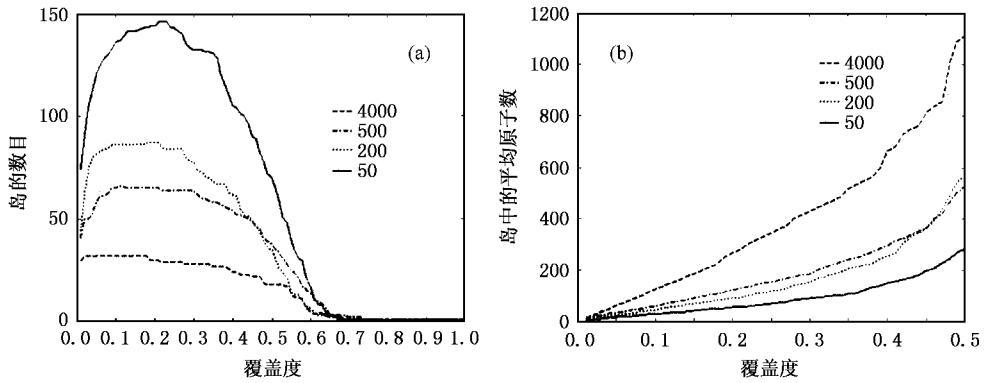


图 7 岛的数目和大小随覆盖度的变化

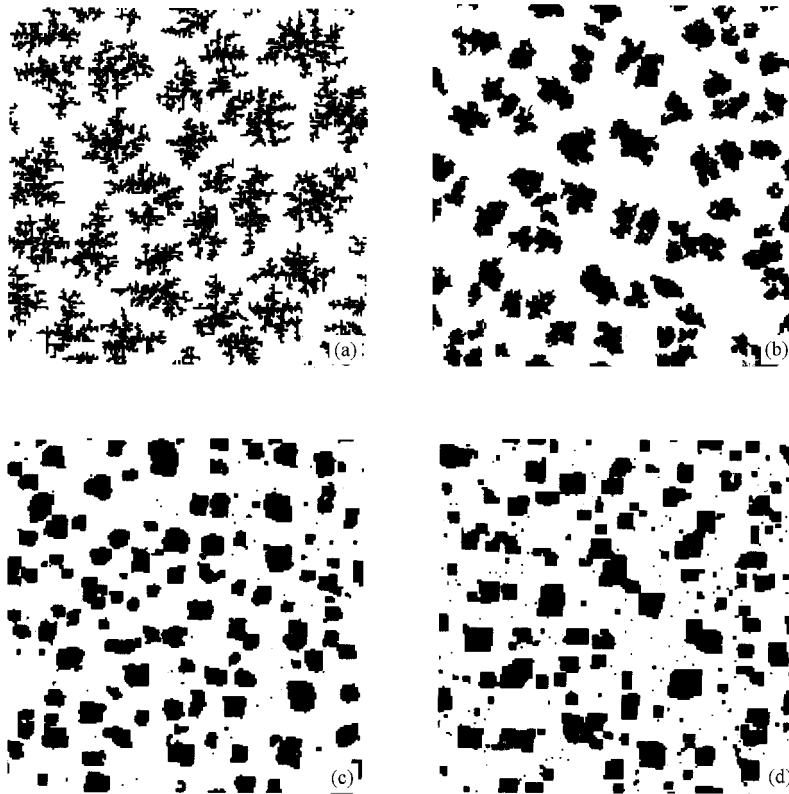


图 8 不同 D_V 对薄膜形貌的影响 (a) $D_V > D_T$ (b)-(d) 的 D_V 分别为 1000, 200 和 50

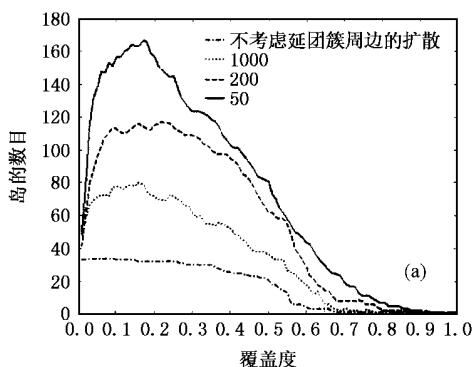
岛的数目随覆盖度的增加,先迅速增加,达到饱和并持续一定阶段后,缓慢下降,然后迅速下降,一直

降至 1 表示所有的沉积原子都在一个岛上.岛的平均尺寸随覆盖度的增加而增加.沉积速率越快,岛数

目达到饱和对应的覆盖率越高,岛的饱和数越大,达到饱和后持续的阶段越短,岛的平均尺寸越小.出现这种差异,主要是因为形核阶段,沉积速率越快,在衬底上同时随机行走的吸附原子越多,更容易相遇成核.而生长核心多,岛更容易合并,所以岛饱和后持续的阶段短,岛数目下降更迅速,这和前面讨论不同 D_T 的情况是相同的.

3.2. 允许原子团簇周边运动

当参数 D_C 小于 D_T ,就允许岛边缘上的原子沿岛的边缘扩散.这时薄膜的形貌将发生很大的改变,如图 8 表示分别表示不允许延周边扩散和 D_C 为 1000 200 和 50 情况下 ($D_T = 8000, D_V > D_T$,表示沉积速率很低),岛的数目和岛的平均尺寸随覆盖度的变化.



积速率很低)覆盖度为 25% 时薄膜的形貌.

从图 8 可以看出,随着 D_C 的减小,薄膜从分形生长转变为致密的团状生长.这时因为允许原子团簇周边扩散,可以使它们跃过分形枝叉,行进并粘附到团簇内部,减弱枝叉屏蔽效应,使分形维数增大. Gunther 等^[19]对 Au/Au(100)的研究中,观察到 Au 岛的生长呈近四方形的岛状结构.在其他的一些体系中,如 Co/Ru(0001), Au/Ru(0001)等也观察到岛的团状生长^[17].

图 9 分别表示不允许延周边扩散和 D_C 为 1000 200 和 50 情况下 ($D_T = 8000, D_V > D_T$,表示沉积速率很低),岛的数目和岛的平均尺寸随覆盖度的变化.

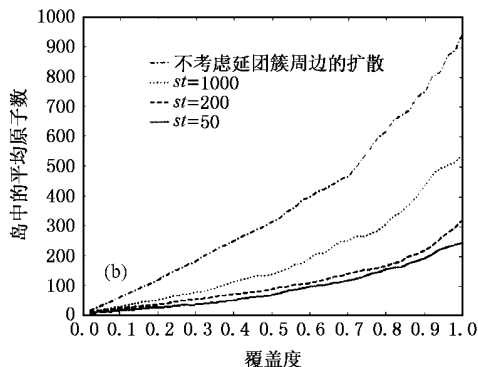


图 9 岛的数目和平均尺寸随覆盖度的变化

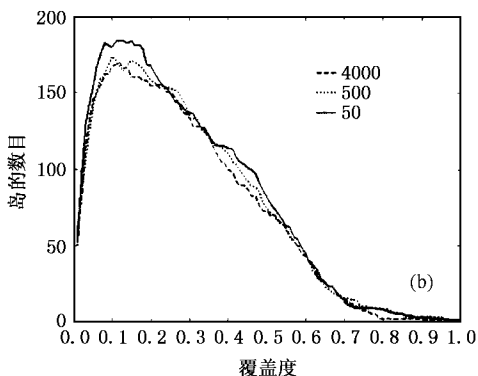
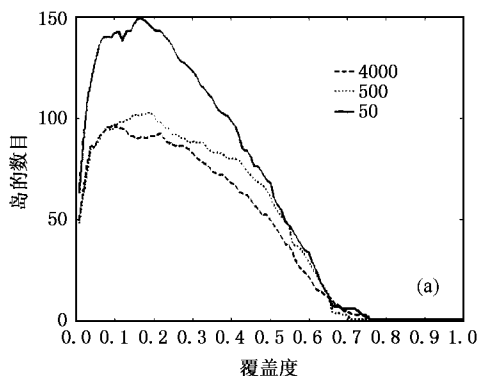


图 10 不同沉积速率条件下岛数目随覆盖度的变化 (a)(b)的 D_C 分别为 500 和 50

D_C 越小,原子团簇边界扩散的步数越多,越有能力减弱团簇枝叉的屏蔽效应,使得团簇更加致密,作为生长核心的团簇越致密,其他吸附原子在扩散过程中越不容易被俘获,这些原子有更大的概率停止扩散自身成为生长核心,所以 D_C 越小,岛的饱和数目越大,岛的平均尺寸越小.

对应允许吸附原子团簇周边扩散的情况,沉积速率 D_V 对于薄膜的生长也是有影响的.图 10 表示不同沉积速率 D_V 为 4000,500 和 50, D_C 分别为 500 和 50 的条件下 ($D_T = 8000$),岛的数目随覆盖度的变化.

从图 10 可以看出,沉积速率的影响和前面讨论

不允许吸附原子团簇周边扩散的情况是类似的,只是在 D_C 很小的情况下,这种影响变小.因为 D_C 很小,生长核心的数目已经相当多了,即使在很多吸附原子同时扩散的情况下(对应沉积速率很高的情况)数目已经相当多的生长核心减小了同时扩散的吸附原子相遇成核的概率,这些扩散的吸附原子更容易被已有的生长核心俘获,所以饱和岛的数目相差不大.

4. 结 论

用改进的 DLA 方法研究薄膜的二维生长,通过三个参量 D_T , D_C 和 D_V 控制薄膜生长的条件,得到以下结论.

1. 吸附原子团簇周边的扩散能力是决定薄膜分形生长还是团状生长模式的关键因素.如果原

子不能团簇周边扩散,则是分形生长.随着原子团簇周边的扩散能力增强,薄膜从分形生长变为团状生长.

2. 在薄膜的二维生长中,随着覆盖度增加,岛的数目迅速增加,然后达到饱和值,维持一定的时间,然后缓慢下降,到一定阶段又迅速下降.

3. 吸附原子在基底表面的扩散能力越强(D_T 越大),岛的饱和数目越少,而且岛的数目更快达到饱和,岛的平均尺寸越大.

4. 原子团簇边界扩散的能力越强(D_C 越小)越有能力减弱团簇枝叉的屏蔽效应,使得团簇更加致密,岛的饱和数目越大,岛的平均尺寸越小.

5. 沉积速率越快(D_V 越小),在衬底上同时随机行走的吸附原子越多,更容易相遇成核,岛数目达到饱和对应的覆盖率越高,岛的饱和数越大,达到饱和后持续的阶段越短,岛的平均尺寸越小.

-
- [1] Tang W Z 1998 *Manufacture principle, technology and application of thin film materials* (Beijing : Metallurgy Industry Press) 105(in Chinese) [唐伟忠 1998 薄膜材料制备原理、技术及应用(北京:冶金工业出版社)第 105 页]
- [2] Bott M, Michely T and Comsa G 1992 *Surf. Sci.* **272** 161
- [3] Witten T A and Sanderlm 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 1400
- [4] Gu J G, Ye Y and Wu M F 2000 *Journal of Zhejiang University of Technology* **28** 31 (in Chinese) [顾菊观、叶 阳、吴民锋 2000 浙江工业大学学报 **28** 31]
- [5] Wang X P *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1412 (in Chinese) [王晓平等 1999 物理学报 **48** 1412]
- [6] Zhang Q Y and Chu P K 2002 *Surface and Coatings Technology* **158 - 159** 247
- [7] Yang Y G *et al* 2001 *Acta Materialia* **49** 3321
- [8] Zhang Q Y *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 297 (in Chinese) [张庆瑜等 2000 物理学报 **49** 297]
- [9] Yang Y G, Johnson R A and Wadley H N G 2002 *Surface Science* **499** 141
- [10] Wang Z Y, Li Y H and Adams J B 2000 *Surface Science* **450** 51
- [11] Yang N *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2225 (in Chinese) [杨宁等 2000 物理学报 **49** 2225]
- [12] Li R W, Pan Z Y and Huo Y K 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1113 (in Chinese) [李融武、潘正瑛、霍裕昆 1996 物理学报 **45** 1113]
- [13] Ju S P *et al* 2002 *Surface and Coatings Technology* **149** 135
- [14] Gilmore C M and Sprague J A 2002 *Thin Solid Films* **419** 18
- [15] Meunier I *et al* 2000 *Applied Surface Science* **162** 219
- [16] Hu Y H and Simmott S B 2003 *Surface Science* **526** 230
- [17] Guenther C *et al* 1993 *Ber Bunsenges Phys. Chem.* **97** 522
- [18] Michely T *et al* 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 3943
- [19] Gunther S *et al* 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 553
- [20] Brune H *et al* 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1955

Simulation of two-dimensional thin film growth by modified DLA method

Xie Guo-Feng Wang De-Wu , Ying Chun-Tong

(*Department of Engineering Physics , Tsinghua University , Beijing 100084 ,China*)

(Received 19 May 2004 ;revised manuscript received 23 September 2004)

Abstract

The two-dimensional thin film growth is simulated by modified diffusion-Limited-aggregation method. The thin film morphologies such as fractal growth and dense growth are obtained by changing the parameters D_T , D_C and D_V . The number and the size of clusters changing with coverage are analyzed. The results are consistent with the experimental results.

Keywords : DLA , thin film growth , fractal growth , dense growth

PACC : 6855