



薄膜生长初期的蒙特卡罗模型

朱祎国*

(大连理工大学 工业装备结构分析国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 构造了薄膜生长的蒙特卡罗模型, 并应用该模型研究了薄膜生长初期岛的形貌. 模型中考虑了主要的3个动力学过程: 原子沉积、原子扩散及原子脱附, 并且认为这3个过程既相互独立又相互影响, 即在同一计算步长中, 3个过程依据各自速率所构造的概率发生, 同时扩散及脱附速率是随着沉积过程的进行而变化的. 结果表明, 当基底温度较低或者沉积速率较快时形成分形岛; 而当基底温度较高或者沉积速率较慢时形成紧致岛. 这一结论也得到了实验的验证.

关键词: 薄膜生长; 蒙特卡罗模型; 形貌

中图分类号: O484.1 **文献标志码:** A

0 引言

薄膜材料以其特有的物质形态及性能在电子工业、化学工业、航空航天技术、微机械等领域得到广泛的应用, 尤其是近年来低维纳米结构(如量子点、量子线)应用前景日趋广泛, 对于薄膜材料的研究越来越引起人们的关注, 特别是对低维超金属薄膜生长的研究尤为突出. 薄膜制备的质量与生长初期沉积原子的动力学过程有极大的关系, 因此在原子尺度上研究这些动力学过程, 对理解生长过程, 控制生长条件从而为改善薄膜和低维纳米结构的制造工艺具有直接的重要意义^[1].

随着表面分析技术的不断发展, 尤其是扫描隧道电镜的出现, 人们可以对材料实现原子级的观测, 而在外延薄膜生长的过程中, 基底表面会形成不同形状的岛. 一类岛具有粗糙的边界, 形状不规则, 表现出枝枝杈杈, 这类岛称为分形岛(fractal); 另一类岛具有较光滑的边界和规则的几何形状, 这类岛称为紧致岛(compact)^[1]. 由于薄膜生长过程是典型的随机动力学过程, 蒙特卡罗方法很自然地应用于研究薄膜生长^[2], Bruschi等^[3]提出的蒙特卡罗模型比较详细地考虑了薄膜生长过程中的影响因素, 包括基底温度、

覆盖度等对薄膜生长形貌的影响. 将沉积过程与扩散及脱附过程分开来讨论, 刘祖黎等^[2]构造了新的蒙特卡罗模型, 并应用该模型研究了基底表面形状、粒子入射剩余能量以及表面缺陷对薄膜生长过程的影响. 杨宁等^[4]应用原子间的 Morse 势在四边形基底网格中研究了薄膜的生长过程. 针对 Bruschi 等的模型中描述原子扩散过程中势垒计算, 张佩峰等^[5]提出了新的原子扩散模型来研究薄膜的生长过程.

本文提出蒙特卡罗模型考虑薄膜生长过程中主要的3个动力学过程, 即原子沉积、原子扩散及原子脱附, 通过3个动力学过程的速率来构造发生该过程的概率, 从而依据各自的概率来随机选择所要进行的动力学过程, 并应用该模型研究薄膜在六边形基底上的生长, 详细讨论基底温度及沉积速率对岛形貌的影响, 同时研究不同覆盖度情况下薄膜的形貌.

1 蒙特卡罗模型

薄膜材料的生长过程中, 沉积原子主要发生的动力学过程包括: (1) 沉积原子沉积到基底表面成为吸附原子(adatoms); (2) 吸附原子的扩散, 即在基底表面移动到能量相对稳定的位置; (3) 吸附

原子从基底表面脱附 (revaporation). 在应用蒙特卡罗模型来模拟薄膜生长的过程中最重要的就是要知道与上述 3 个动力学过程对应的速率, 即沉积速率、扩散速率及脱附速率.

沉积速率 R_d 是指单位时间内沉积到单位基底表面的原子数^[2,3], 一般在沉积超薄膜的实验中, 用单位时间所沉积的单层薄膜数来表示沉积速率, 用 F 表示. 而在实验中, 人们也常常应用覆盖度的概念, 覆盖度 θ 是指已覆盖的表面格点数与表面总格点数之比. 如果基底有 $M \times M$ 个格点, 则覆盖度定义为^[1~3]

$$\theta = n/M^2 = F \times t \quad (1)$$

其中 n 为已沉积的粒子数, t 为沉积时间, 且 $n = R_d \times t$.

为了限制薄膜生长过程中产生的各向异性^[3], 本文采用六边形基底网格来模拟薄膜的生长过程, 如图 1 所示, 即 1 个原子周围有 6 个最近邻原子.

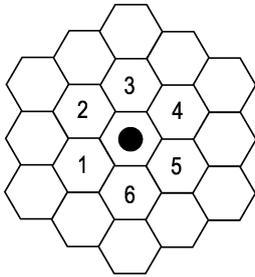


图 1 六边形基底网格

Fig. 1 Substrate with hexagonal lattice

本模型中考虑沉积、扩散及脱附 3 种独立的动力学过程, 并且只考虑亚单层薄膜的生长. 如果发生的是沉积过程, 就沉积一个原子于基底中的任意位置 (i, j) , 若该位置中有原子占据, 则找到其周围最近邻的 6 个位置, 看是否有空位, 若有空位, 则随机选择一个空位占据, 若没有空位, 则随机选择其周围 6 个位置为新位置, 再重复上述过程, 直至找到一个空位. 这个过程被认为是沉积过程.

而在发生扩散过程时, 只随机选择一个吸附原子进行扩散, 并且只允许扩散至空位. 由于被选择的吸附原子受到周围原子的作用, 它向周围最近邻的 6 个位置的扩散速率 R_h 通常表示为^[1~3]

$$R_h = \nu_h \exp(-E_{ijkl}/kT) \quad (2)$$

式中: T 为基底的温度; k 为玻耳兹曼常数; E_{ijkl} 为吸附粒子从位置 (i, j) 扩散到 (k, l) 所需的驱动能; ν_h 为基底两相对原子方向的平均振动频率, 刘祖黎等^[2] 认为在六角形格子中 $\nu_h = kT/3h$, 而文献^[6] 认为 $\nu_h = 2kT/h$, 王恩哥^[1] 则将 ν_h 称为前因子, 并且指出在通常的动力学蒙特卡罗模拟中选择为 10^{12} s^{-1} 或者 10^{13} s^{-1} , 因此作者在数值模拟过程中选用 ν_h 为 10^{12} s^{-1} .

扩散过程中的驱动能 E_{ijkl} 包含 3 部分能量, 即基底与吸附原子的结合能 E_{fs} 、吸附原子之间的结合能 E_{ff} 及沿着扩散方向附近原子所产生的鞍点能 E_l ^[2,3]. 几种典型的扩散过程中驱动能的计算如图 2 所示.

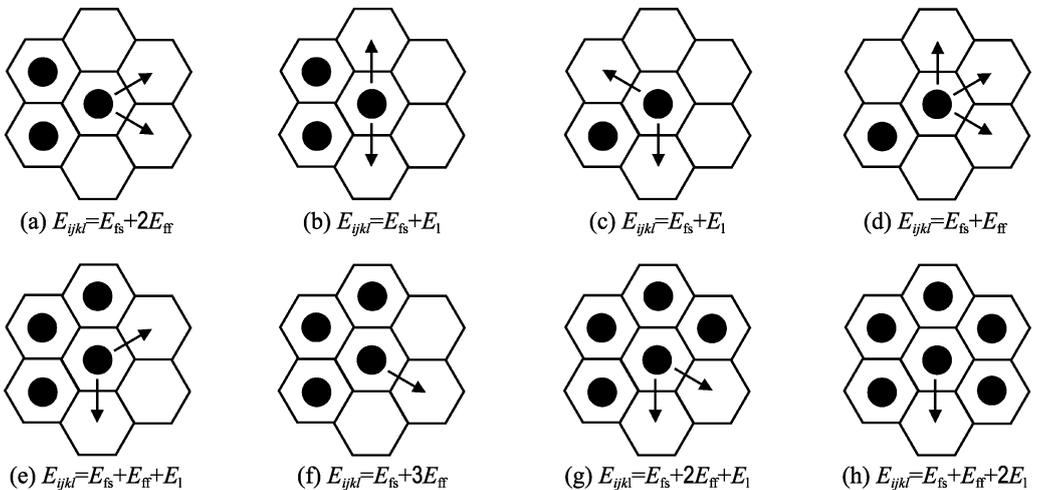


图 2 扩散过程中的驱动能计算

Fig. 2 Activation energy calculation in diffusion

吸附原子的脱附速率 R_r 采用与扩散速率相近的表达式^[2,3],即

$$R_r = \nu_r \exp(-E_{ij}^r/kT) \quad (3)$$

其中 E_{ij}^r 为吸附原子从基底位置 (i, j) 脱附所需克服的势垒. 它是由吸附原子与基底及周围原子相互作用决定的, 即 $E_{ij}^r = E^r + mE_{if}$, 这里 E^r 为孤立的吸附粒子从基底表面脱附所需克服的势垒, m 为 (i, j) 位置周围最近邻 6 个格点中被原子占据的格点数.

综上所述, 可以得到完整的模拟过程. 首先沉积一个原子, 计算它的扩散速率 R_h 及脱附速率 R_r , 在实验中通常沉积速率 R_d 都是给定的, 因此在模拟中同样给定沉积速率 R_d 为一常数. 然后产生一个随机数来判断发生哪一种动力学过程, 若发生的是沉积过程, 则再沉积一个原子, 完成沉积过程; 若发生的是扩散过程, 则要随机找到哪个原子发生扩散, 并且找到扩散的方向, 使得该原子跃迁一步, 完成扩散过程; 若发生的是脱附过程, 则随机选择一个原子去掉, 完成脱附过程. 由于假定这 3 个动力学过程是独立的, 可以定义总的速率为

$$R = R_d + \sum_{N=1}^{N_h} \sum_{k=1}^{N_e} R_h^k(N) + \sum_{N=1}^{N_r} R_r(N) \quad (4)$$

式中: N_h 表示所有可能发生扩散过程的吸附原子个数; N_e 表示吸附原子周围 6 个位置中未被吸附原子占据的格点数; $R_h^k(N)$ 表示吸附原子 N 向其周围 6 个最近邻位置 k 扩散的速率; N_r 表示所有

可能发生脱附过程的吸附原子个数; $R_r(N)$ 表示吸附原子 N 的脱附速率. 如果发生的是沉积过程, 概率为 P_d , 则按照上述沉积过程沉积一个原子; 若发生扩散过程, 概率为 P_h , 则吸附原子跃迁一步, 在这个过程中不仅要确定发生扩散的吸附原子 N , 而且要确定 N 的扩散方向 k , 它的概率为 $P_h^k(N)$; 若发生脱附过程, 概率为 P_r , 则去掉一个原子, 在这个过程中要确定发生脱附的吸附原子 N , 它的概率为 $P_r(N)$. 发生上述过程的概率满足

$$P_d = \frac{R_d}{R}; P_h = \frac{\sum_{N=1}^{N_h} \sum_{k=1}^{N_e} R_h^k(N)}{R}; P_r = \frac{\sum_{N=1}^{N_r} R_r(N)}{R}$$

$$P_h^k(N) = \frac{R_h^k(N)}{\sum_{N=1}^{N_h} \sum_{k=1}^{N_e} R_h^k(N)}; P_r(N) = \frac{R_r(N)}{\sum_{N=1}^{N_r} R_r(N)}$$

每一步所用的时间 $\Delta t = 1/R$, 则总的时间 $t = \sum \Delta t$. 依据上述各式就可以完成整个薄膜生长过程的模拟.

2 数值计算结果

计算了在六边形网格基底上薄膜生长过程中岛尺寸情况. 基底格点数选择为 $M \times M = 200 \times 200$, 其他参数为 $E_{if} = 0.375$ eV, $E_{is} = 0.75$ eV, $E_l = 0.15$ eV. 首先研究沉积速率对薄膜生长过程的影响, 基底温度 T 选择为 300 K, 覆盖度 θ 为 0.15, 计算结果如图 3 所示.

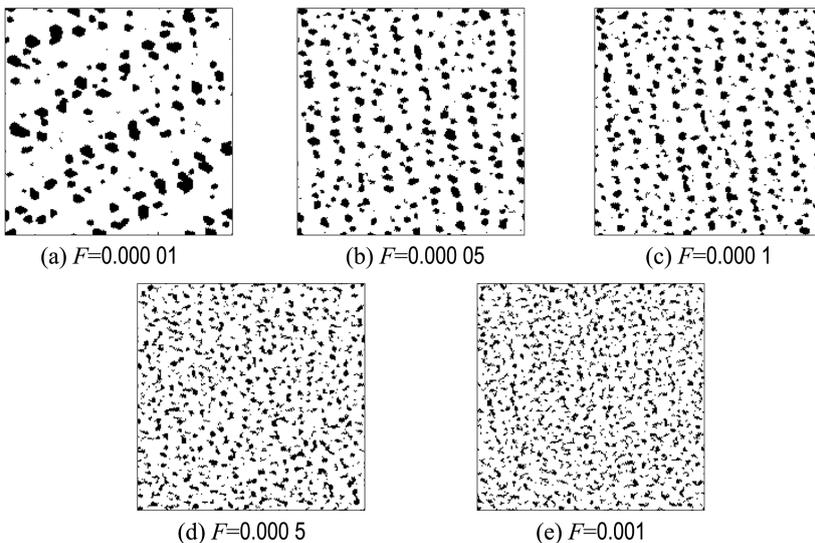


图 3 不同沉积速率情况下薄膜的形貌

Fig. 3 Morphologies of thin films at different deposition rates

从图中可以看出,在相同基底温度及覆盖度情况下,随着沉积速率的降低,薄膜中岛的形貌经历了从分形岛到紧致岛的变化过程.当沉积速率为 0.001 时,岛呈现分散生长,岛的个数为 562;当沉积速率为 0.000 5 时,岛仍然为分散生长,岛的个数为 450;当沉积速率为 0.000 1 时,岛开始团聚为紧致岛,岛的个数为 260;当沉积速率为 0.000 05 时,岛进一步团聚,岛的个数为 224;当沉积速率为 0.000 01 时,岛的形貌已经具有六边形的形状,岛的个数为 126. 这与试验结果^[7]相符.

其次研究了基底温度对薄膜生长过程的影响,此时沉积速率 F 选择为 0.000 5,覆盖度 θ 为

0.3,所得的计算结果如图 4 所示.从图中可以看出,随着基底温度的升高,薄膜生长过程中岛的形貌也经历了从分形岛到紧致岛的变化过程.当温度 T 从 250 K 上升为 270 K,分形岛的枝簇变大;当温度从 290 K 上升为 310 K 时,岛进一步团聚,呈现拟分形生长;当温度升高到 330 K 时,岛的形貌完全变为紧致;随着温度的进一步升高,岛的形貌没有太大变化,只是岛的尺寸变大.这不仅与试验结果^[7,8]相符,而且与其他模拟方法得到的结论一致^[2~4].

最后研究了薄膜的生长过程随着覆盖度变化情况,此时的基底温度 T 选择为 300 K,沉积速率 F 为 0.000 5.所得到的计算结果如图 5 所示.

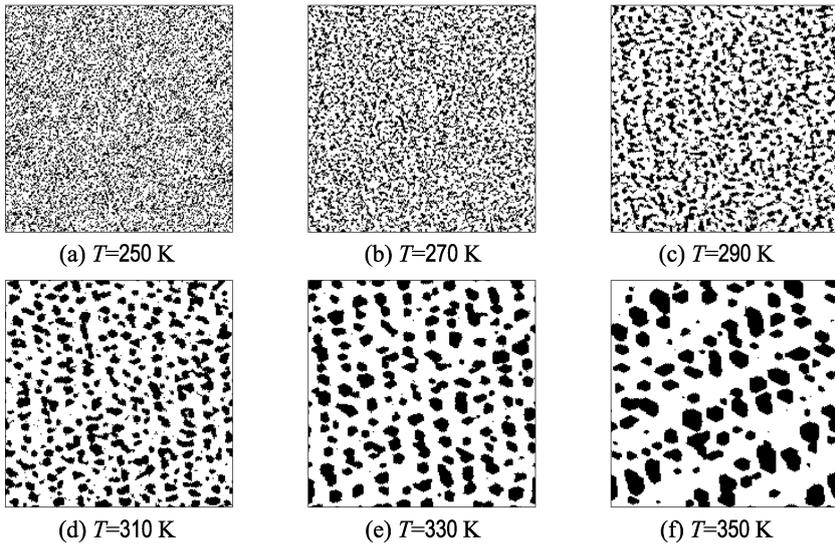


图 4 不同基底温度情况下薄膜的形貌

Fig. 4 Morphologies of thin films at different temperature of substrates

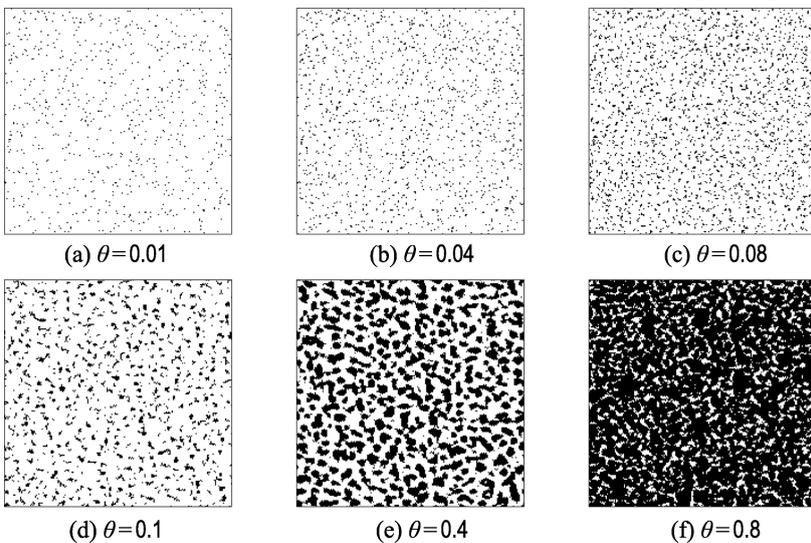


图 5 不同覆盖度情况下薄膜的形貌

Fig. 5 Morphologies of thin films at different coverages

从图中可以看出,在给定的生长条件下,薄膜的生长过程分别经历了吸附原子、临界岛的形成、原子团的长大、迷津结构的形成和连续成膜等几个阶段.这也与杨宁等^[4]应用 Morse 势的计算结果相一致.

3 结 论

(1)构造了三维蒙特卡罗模型来模拟薄膜的整个生长过程,该模型中的3个动力学过程既相互独立又相互影响.

(2)在基底温度及覆盖度相同的情况下,沉积速率较高时形成分形岛,沉积速率较低时形成紧致岛.

(3)当沉积速率及覆盖度相同时,随着基底温度的升高,薄膜生长过程中岛的形貌从分形逐渐变为紧致.

参 考 文 献:

[1] 王思哥. 薄膜生长中的表面动力学(I)[J]. 物理学进展, 2003, **23**(1):1-61

- [2] 刘祖黎,魏合林,王汉文,等. 薄膜生长的随机模型[J]. 物理学报,1999, **48**(7):1302-1308
- [3] BRUSCHI P, CAGRONI P, NANNINI A. Temperature-dependent Monte Carlo simulations of thin metal film growth and percolation [J]. **Physical Review B**, 1997, **55**(12):7955-7963
- [4] 杨 宁,陈光华,张 阳,等. 薄膜生长的理论模型与 Monte Carlo 模拟[J]. 物理学报, 2000, **49**(11): 2225-2229
- [5] 张佩峰,郑小平,贺德衍. 薄膜生长过程的 Monte Carlo 模拟[J]. 中国科学:G, 2003, **33**(4):340-347
- [6] 魏合林,刘祖黎,姚凯伦. 超薄膜生长的 Monte-Carlo 研究[J]. 物理学报, 2000, **49**(4):791-796
- [7] MICHELY T, HOHAGE M, BOTT M, *et al.* Inversion of growth speed anisotropy in two dimensions [J]. **Physical Review Letters**,1993, **70**(25):3943-3946
- [8] BRUNE H, RODER H, BORAGNO C, *et al.* Microscopic view of nucleation on surfaces [J]. **Physical Review Letters**,1994, **73**(14):1955-1958

Monte Carlo model of thin film growth at initial stage

ZHU Yi-guo*

(State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A Monte Carlo model to simulate thin film growth is constructed and the island morphology of thin film growth at initial stage is investigated using this model. Three kinds of dynamic processes, i. e. , deposition, diffusion and revaporation are considered to be independent and interactional, which means that each of the three processes will happen in one Monte Carlo step according to their rate, the diffusion and revaporation rates are variable in the growth process. The results indicate that when the substrate temperature is lower or deposition rate is larger, the island is fractal, but when the substrate temperature is higher or deposition rate is less, the island is compact. These phenomena are consistent with those of experiments.

Key words: thin film growth; Monte Carlo model; morphology