

薄膜生长初期能量参数影响研究

朱祎国*, 荣海波

(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: 用 Monte Carlo 模型模拟了亚单层薄膜在四方晶基底上的生长过程. 研究了在薄膜生长初期岛的形貌与周围原子作用之间的关系, 及扩散原子周围不同位置处原子的势能参数对薄膜生长的影响. 计算结果表明, 扩散过程中, 吸附原子受最近邻位置处原子作用的势能变化影响较大, 而受次近邻位置处原子作用的势能变化影响较小; 降低扩散原子最近邻位置处的能量参数, 相当于升高了基底的温度.

关键词: 薄膜生长; Monte Carlo 模型; 岛形貌; 能量参数

中图分类号: O484 **文献标志码:** A

0 引言

随着薄膜技术的不断发展, 薄膜材料以其特有的物理形态和性质在现代科技中日益占有重要的地位. 薄膜材料的制备对薄膜器件的质量有着重要的影响, 而薄膜制备的质量与生长初期沉积原子在亚单层的扩散和成岛的形状有关^[1], 因此, 对薄膜成岛的微观过程和生长条件的研究有着重要的理论和应用意义.

薄膜生长过程是一个随机动力学过程, 因此, Monte Carlo 方法很自然地用于研究模拟这一过程. Bruschi 等^[2]首次研究了粒子的沉积、扩散和脱附 3 个热动力学过程, 并详细研究了在六边形基底上薄膜生长过程中基底温度、覆盖度等影响因素, 吸附粒子之间的相互作用能是利用 Voter^[3]的势能理论计算的; 刘祖黎等^[4]构造的模型是将沉积过程与扩散及脱附过程分开来考虑, 研究了不同基底表面上薄膜的亚单层生长; 杨宁等^[5]用原子间的 Morse 势在四方晶基底网格中研究了粒子间的相互作用范围 α 值对薄膜生长的影响; 魏合林等^[6]用 Morse 势计算了粒子之间的相互作用, 并详细考虑了最近邻和次近邻原子的影响, 计算了基底温度对岛的形貌和岛的平均尺寸的影响;

叶健松等^[7]应用 Morse 势研究了粒子间的相互作用范围 α 值和粒子的行走步数对薄膜生长过程的影响. 本文基于文献[8]的 Monte Carlo 模型模拟亚单层薄膜在四方晶基底上生长初期岛的生长过程, 由于岛的形貌与基底的温度和形貌^[4,6]及周围原子的作用势^[5]有密切的关系, 而在试验中又很难精确测量薄膜生长过程中原子之间的作用势^[9], 本文重点考虑薄膜生长过程不同位置原子间的作用势对薄膜形貌及尺寸的影响, 详细计算不同原子间的能量参数情况下薄膜的初期生长过程, 以期制备优质薄膜提供必要的理论参考.

1 薄膜生长的 Monte Carlo 模型

在本模型中, 沉积速率用 R_d 表示, 是指单位时间内沉积到基底表面的原子数, 而在超薄膜的实验中, 沉积速率通常也表示为 F , 即单位时间内所沉积的单层薄膜数, 单位为 ML/s. 覆盖度在薄膜生长过程中是一个非常重要的参数, 是指已覆盖的表面格点数与表面总格点数的比值, 用 θ 来表示, 一般情况下, 对于 $M \times M$ 个格点的基底覆盖度^[1,2,4] $\theta = n/M^2 = F \times t$, 其中 n 为已沉积粒子数, t 为沉积时间, 而沉积的粒子数用沉积速率表示则为 $n = R_d \times t$.

如果发生扩散过程,由于在扩散过程中扩散原子要克服周围原子能量势垒的作用,只允许向其 4 个最近邻位置扩散,如图 1 所示.考虑到基底和周围原子的作用,吸附原子的扩散速率 R_h 通常表示为^[2,4,6,8,10]

$$R_h = v_h \exp(-E_{ijkl}/k_B T)$$

式中: T 为基底的温度, k_B 为玻尔兹曼常数, E_{ijkl} 为吸附原子从 (i,j) 位置扩散到 (k,l) 位置所需要的能量, v_h 取值为 10^{12} s^{-1} .

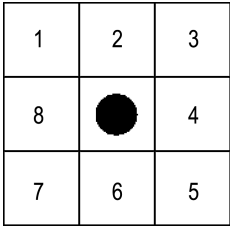


图 1 四方形格子基底和邻近位置
Fig. 1 Square lattice substrate and neighborhood locations

在扩散过程中,驱动能 E_{ijkl} 的计算不考虑基底表面的缺陷与吸附原子间的相互作用能量及原子的入射能量,那么,扩散过程中的驱动能可以表示成

$$E_{ijkl} = E_{is} + E_{ff}$$

其中 E_{is} 为基底原子与吸附原子之间的相互作用能, E_{ff} 为吸附原子受到周围薄膜原子的作用能.

由于采用四方形基底网格,吸附原子向最近邻位置 2、4、6、8 处扩散,必然会受到周围位置 1~8 处原子的作用.以向位置 4 扩散为例,扩散原子能量 E_{ff} 计算式可表示为^[4]

$$E_{ff} = -(IC_3 + IC_5)E_1 + (IC_2 + IC_6)E_2 + (IC_1 + IC_7)E_3 + IC_8E_4$$

其中当所扩散原子周围网格 n 有原子存在时,则 $IC_n = 1$,若没有原子占据,则 $IC_n = 0$; E_1 表示位置 3 或 5 处的原子对扩散的作用能,表现为吸引势; E_2 、 E_3 、 E_4 分别为位置 2 或 6、位置 1 或 7、位置 8 处的原子对扩散的作用能,表现为排斥势.

若发生脱附过程,则随机地选择一个吸附原子进行脱附.脱附速率 R_e 可以表示为^[2,4,6,8,10]

$$R_e = v_e \exp(-E_{ij}^e/k_B T)$$

式中: E_{ij}^e 为吸附原子从基底位置 (i,j) 脱附所需的能量,是由吸附原子与基底和周围原子相互作

用的能量, $E_{ij}^e = E^e + E_{ff}$, E^e 是孤立的吸附原子从基底表面脱附所需要的能量.

2 数值计算结果

利用上述模型模拟了四方形基底上薄膜的生长过程,采用周期性边界条件,基底格点数取为 $M \times M = 200 \times 200$,沉积速率取为 0.05 ML/s ,覆盖度为 0.15 ML .能量参数取值为 $E_{is} = 0.75 \text{ eV}$, $E_1 = 0.16 \text{ eV}$, $E_2 = 0.18 \text{ eV}$, $E_3 = 0.04 \text{ eV}$, $E_4 = 0.35 \text{ eV}$ ^[4].

首先研究扩散原子周围位置处的原子势垒对薄膜生长过程影响.为便于比较,基底温度取为 400 K ,改变不同位置处的能量参数,分别将 E_1 、 E_2 、 E_3 、 E_4 各自减小相同的比例,同时保持其他的能量参数不变,即能量参数分别取为 $E_1 = 0.016 \text{ eV}$, $E_2 = 0.018 \text{ eV}$, $E_3 = 0.004 \text{ eV}$, $E_4 = 0.035 \text{ eV}$,与能量参数没有改变时的情况进行对比,计算结果如图 2 所示.

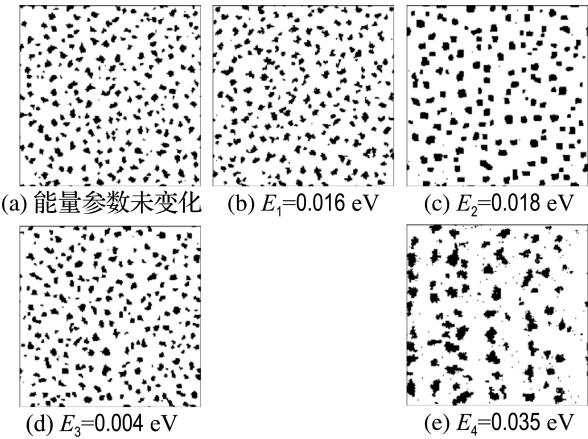


图 2 各个能量参数对岛薄膜生长形貌的影响
Fig. 2 The influence of each energy parameter on island film growth morphology

从图 2 中可以看出,温度为 400 K 时,能量参数没有变化时岛的形貌为小的团簇生长,还没有完全显示四方形基底的形状. E_1 和 E_3 变化后岛的形貌特征变化不大,岛的尺寸稍有增大;而 E_2 和 E_4 变化后岛的形貌特征变化较明显:当 E_2 减小到 0.018 eV 时,岛的形貌已经明显显示为四方形,岛尺寸也增大很多;当 E_4 减小到 0.035 eV 时,岛的形貌与原来的相差很多,岛的尺寸变化最大.由此可以看出,在原子扩散过程中,受到最近

邻位置处的原子势垒影响较大,而受到次近邻位置处的原子势垒影响较小.

在上面计算结果的基础上,更进一步研究了最近邻能量参数对薄膜生长过程的影响. 为了便于比较,其他参数均不改变,基底温度从 350 K 升高到 450 K,将 E_2 分别增大和减小到原来的 10 倍和 1/10,每次计算仍只改变一个能量参数,与能量参数不变时($E_2=0.18\text{ eV}$)的模拟结果进行对比,计算结果如图 3 所示.

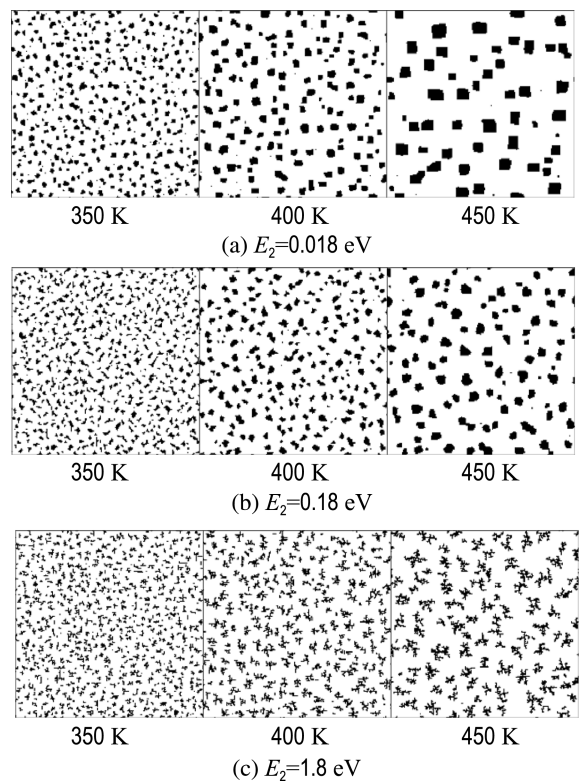


图 3 不同基底温度下岛的形貌随能量参数 E_2 的变化

Fig. 3 Island morphology with the changing of energy parameter E_2 at different substrate temperatures

从图 3 中可以看出,在相同的基底温度下,能量参数 E_2 的值越小,越容易形成紧致岛;相反, E_2 的值越大,越容易形成分形岛. 当 $E_2=1.8\text{ eV}$ 时,在基底温度从 350 K 上升到 450 K 的过程中,岛的生长完全为分形生长,并且随着基底温度的升高,只有岛的尺寸逐渐变大,但岛的形貌并未发生变化. 还可以发现,当能量参数 $E_2=0.018\text{ eV}$, 温度分别为 350 K 和 400 K 时,岛的形貌及其尺

寸大小与 $E_2=0.18\text{ eV}$, 温度为 400 K 和 450 K 时岛的形貌和尺寸相对应地接近,这说明在一定的能量范围内,减小最近邻处的能量参数(E_2),相当于升高了基底的温度. 这是由于当能量参数减小时,扩散势垒随之减小,吸附原子在基底上的扩散能力增大,于是便得到了与升高温度相同的效果. 总之最近邻处原子对扩散原子的影响较大,不仅影响岛的尺寸,而且影响岛的形貌.

为了进一步验证前面的模拟结果,将 E_2 和 E_4 同时缩小到 1/10,与原来的模拟结果进行对比,计算结果如图 4 所示.

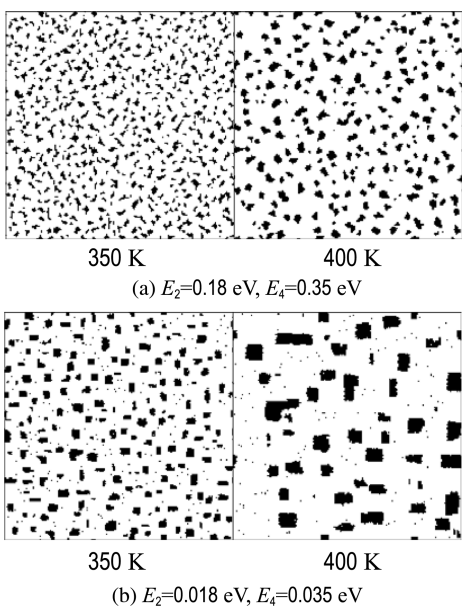


图 4 不同基底温度下能量参数 E_2 和 E_4 的变化对岛形貌的影响

Fig. 4 Island morphology influenced by energy parameters E_2 and E_4 at different substrate temperatures

从图 4 中可以看出,与能量参数未变化时的形貌图对比,当 E_2 和 E_4 同时减小,温度为 350 K 时,岛的形貌就已接近四方形,随着温度的升高,岛的形貌在尺寸上变大,即相当于升高了基底的温度. 只是在基底上散布着一些孤立的原子,能量参数减小后,扩散速率随之迅速增大,但是由于 E_4 的降低,靠近规则岛边缘处的原子很容易与岛脱离,形成孤立吸附原子,同时由于 E_2 和 E_4 的降低使得孤立原子的扩散速率与岛周围原子的扩散速率相差不大,这就是图 4(b)中温度为 400 K 时

出现大量孤立原子的原因.

3 结 论

- (1)应用 Monte Carlo 模型来模拟亚单层薄膜在四方晶基底上的生长过程,模型中认为薄膜生长过程中的 3 个动力学过程:原子沉积、原子扩散和原子脱附是相互独立的过程,但是在整个生长过程中,是相互影响的.并给出了薄膜生长过程的形貌.
- (2)薄膜生长过程中,吸附原子受最近邻位置处原子作用的能量参数变化影响较大,而受次近邻位置处原子作用的能量参数变化影响较小.
- (3)降低扩散原子最近邻位置处的能量参数,相当于升高了基底的温度.

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):1-6

[2] BRUSCHI P, CAGNONI P, NANNINI A. Temperature-dependent Monte Carlo simulations of thin metal film growth and percolation [J]. **Physical Review B**, 1997, **55**(12):7955-7963

[3] VOTER A F. Classically exact overlayer dynamics: Diffusion of rhodium clusters on Rh (100) [J]. **Physical Review B**, 1986, **34**(10):6819-6829

[4] 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

[5] 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

[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**(04):791-796

[7] 叶健松,胡晓君. 超薄膜外延生长的 Monte Carlo 模拟 [J]. 物理学报, 2002, **51**(5):1108-1112

[8] 朱祎国. 薄膜生长初期的蒙特卡罗模型 [J]. 大连理工大学学报, 2009, **49**(6):781-785

(ZHU Yi-guo. Monte Carlo model of thin film growth at initial stage [J]. **Journal of Dalian University of Technology**, 2009, **49**(6):781-785)

[9] VOOK R W. Nucleation and growth of thin films [J]. **Optical Engineering**, 1984, **23**(3):343-348

[10] 陈 敏,魏合林,刘祖黎,等. 沉积粒子能量对薄膜早期生长过程的影响 [J]. 物理学报, 2001, **50**(12):2446-2451

Research on influence of energy parameters
on thin film growth at initial stage

ZHU Yi-guo*, RONG Hai-bo

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

Abstract: The submonolayer thin film growth processes on square lattice substrate were simulated by using Monte Carlo model. The relationships between island morphology at the initial stage of thin film growth and the effects of neighbor atoms were investigated. The effects of energy parameters of neighbor atoms at different positions were also considered. The results show that the influence of the change of potential energy at the nearest neighbor locations is larger than that at the secondary near neighbor locations at the diffusion process. The film morphology by reducing the energy parameter of the nearest neighbor is similar to that by increasing the temperature of substrate.

Key words: thin film growth; Monte Carlo model; island morphology; energy parameters