

# Kinetic Monte Carlo 方法对薄膜生长初期 表面形貌的研究

张佩峰<sup>①</sup> 郑小平<sup>②③\*</sup> 贺德行<sup>①</sup> 李 廉<sup>①</sup>

(① 兰州大学博士后流动站, 兰州 730000; ② 兰州城市学院电子信息科学与技术研究所, 兰州 730070; ③ 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)

**摘要** 用 Kinetic Monte Carlo 方法研究了薄膜生长初期的表面形貌, 对激活能的计算采用了更加通用、准确的算法, 模型考虑了原子吸附、迁移、脱附、蒸发原子返回基底, 二体运动等多种机理, 根据模型编写了相应的软件, 利用计算机图形学的原理对薄膜的表面形态进行了三维立体成像, 并通过模拟发现, 在低温和高温时薄膜的早期成核和表面形貌完全不同, 薄膜后续的生长与早期成核有很大的关系. 微观机理主要受原子的热运动影响, 温度决定扩散能力, 入射率决定扩散时间.

**关键词** 薄膜 初期 表面形貌 模拟 KMC

研究薄膜生长微观机理的重要性主要表现在两个方面: 一方面, 从基础研究的角度来看, 薄膜制备的质量与生长初期沉积原子在亚单层的扩散及成岛的形状有关. 另一方面, 从技术应用的角度来看, 在原子尺度上去研究这些物理现象, 对理解生长过程, 控制生长条件、提高多层膜制备质量、掌握纳米结构的形成和稳定性规律等在理论及应用都具有十分重要的科学意义.

薄膜生长过程是一个随机过程, 利用 Kinetic Monte Carlo (KMC) 算法模拟薄膜的生长过程是研究其生长机理的有效途径, 模拟薄膜生长最关键的问题是如何解决模拟过程中包括哪些事件以及如何计算各自的发生几率. 已有的计算机模拟薄膜生长的报道中 [1~11] 可以分三大类, 即指定事件的 KMC [6~8]、键-计数 KMC [9~18]、全表法 KMC [19].

但是在实际应用中, 相对来说键-计数 KMC 具有准确、方便、通用等特点, 所以应用范围较广, 该方法的关键是要准确计算激活能. 目前计算激活能的方法主要有三种.

(i) 激活能一般由迁移原子初始位置的最近邻的数目确定 [8,9],

收稿日期: 2006-06-06; 接受日期: 2006-12-15

国家自然科学基金(批准号: 10574059)、甘肃省自然科学基金(批准号: 3ZSO42-B25-033)、兰州交通大学“青蓝”计划基金、兰州交通大学光电技术与智能控制教育部重点实验室开发基金(批准号: K040101)和中国博士后科学基金(批准号: 31411)资助项目

\* 联系人, E-mail: [zxp@lztu.edu.cn](mailto:zxp@lztu.edu.cn)

$$E_i = E_{ad} + nE. \quad (1)$$

(ii) 由迁移原子初始位置最近邻的数目和迁移目标位的最近邻的数目之差确定 [13],

$$E_i = E_{ad} + \Delta nE, \quad (2)$$

其中  $E_i$  为原子迁移时的激活能,  $E_{ad}$  是原子沿着晶面迁移时的激活能(为了计算方便, 目前这种方法多为二维模型,  $E_{ad}$  实际上是迁移原子与基底之间的相互作用, 这样在考虑基底上的缺陷影响时, 其对迁移原子的影响也在  $E_{ad}$  中考虑).  $n$  为迁移原子初始位置最近邻的数目.  $\Delta n$  为迁移原子目标位置与初始位置各自具有的最近邻的数目之差,  $E$  为原子最近邻之间的相互作用能.

(iii) 有的还考虑了原子迁移时, 迁移方向上最近邻原子对切向和法向的影响和贡献不同 [6.8.9],

$$E_i = E_{ad} + n_1E_B + n_2E_L, \quad (3)$$

其中  $E_{ad}$  是原子与基底的相互作用,  $n_1$  和  $E_B$  分别表示法向方向上对应的数目和每个原子的贡献,  $n_2$  和  $E_L$  分别表示切向方向上对应的数目和每个原子的贡献.

键-计数KMC方法在模型比较合理时, 能够准确的研究原子的环境变化, 但激活能的计算并不是简单的由迁移原子的初始环境和目标位置环境来决定, 虽然Bruschi等人 [11.14.15], Adams等人 [7], Landau等人 [12]对激活能的计算作了许多改进, 但是迁移过程中可能会出现能量变化的鞍点, 所以这种方法实际上是没有考虑到迁移过程的中间状态, 这样对激活能的计算看似合理, 但往往并不准确, 而且大多是二维模型.

## 1 模型和方法

本文对前期模型 [18.19]进一步改进, 基底是面心立方(100)晶面, 衬底面积设为  $50 \times 50$  晶位, 边界处理采用周期性边界条件, 在薄膜生长过程中, 主要考虑:

(i) 原子入射并被吸附在生长表面; (ii) 吸附原子在生长表面的迁移; (iii) 吸附原子的脱附; (iv) 二体迁移扩散.

在薄膜生长过程中, 每个事件有相应的发生概率, 所有事件组成一个事件列表, 吸附事件发生的概率用  $r_0$  表示, 迁移事件、蒸发事件发生的概率用  $r_i$  表示, 这里  $i = 1, 2, 3, \dots, m, \dots, M$ ,  $M$  表示某一时刻所有可能发生的迁移事件和蒸发事件的总和.

某一事件被选中的概率由它在整个事件列表中所占的权重(相对概率)来决定, 某一事件被抽取到的相对概率等于它的绝对概率与事件列表中所有事件绝对概率之和的比值:

$$R_i = \frac{r_i}{\sum_{i=0}^M r_i}, \quad (4)$$

被选中的事件执行结束后, 薄膜生长中原子的排布发生了局部的变化, 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. 产生一个随机数  $\xi_1$ , 如果

$$\xi_1 \leq \frac{r_0}{r_0 + \sum_{i=1}^M r_i}. \quad (5)$$

这时表示吸附事件被选中.

如果

$$\frac{r_0 + \sum_{i=1}^{m-1} r_i}{r_0 + \sum_{i=1}^M r_i} < \xi_1 < \frac{r_0 + \sum_{i=1}^m r_i}{r_0 + \sum_{i=1}^M r_i}, \quad (5)$$

此时第  $m$  号事件(迁移或蒸发)被选中。

吸附事件的发生概率  $r_0$  是指单位时间内入射到生长表面的原子数。

迁移和蒸发事件其发生概率为

$$r = \nu_0 \exp(-\Delta E/k_B T), \quad (6)$$

其中  $\nu_0 = (2k_B T)/h$ ,  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为衬底温度,  $h$  是 Planck 常数,  $\Delta E$  为原子迁移所需克服的激活能。

关于激活能的计算, 采用一种比较简便、通用的方法。

首先, 两个原子间势能的计算采用二体 Morse 势。

其次, 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 99 个点  $P_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 99$ ) 将直线分为 100 等分。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  $\Delta E$  等于这 99 个点中势能最大的一个值与初始位置势能之差。

脱附(蒸发)事件其发生几率的计算仍采用(6)式, 只是计算激活能时目标位不再有任何最近邻原子。

二体迁移事件其发生几率的计算也采用(6)式, 只是计算激活能时要考虑二体周围所有近邻原子对二体整体的激活能。

以上模型不仅对激活能的计算更加准确、简便, 而且原子迁移时台阶边缘的 Ehrlich-Schwoebel 能垒, 以及绕角迁移等特殊类型的能垒也会自然包括在模型中考虑。

## 2 结果与讨论

图 2 是入射率分别为 40 个原子/s, 40000 个原子/s 时, 薄膜生长过程中平均厚度分别为 1~3, 5, 6 和 8 层时的表面形貌。从图 2 可以看出:

(i) 随着平均厚度的增加, 薄膜的生长表面越来越粗糙。对早期成核情况的对比分析发现, 成膜后的生长表面形貌与早期成核有密切关系, 薄膜的生长是初期成核的不断长大和聚合的结果;

(ii) 温度越高, 入射率越小, 岛核尺寸越大;

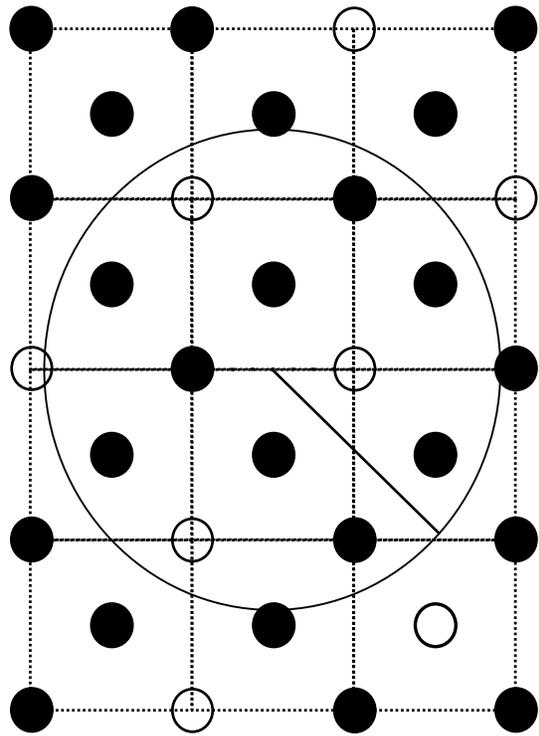
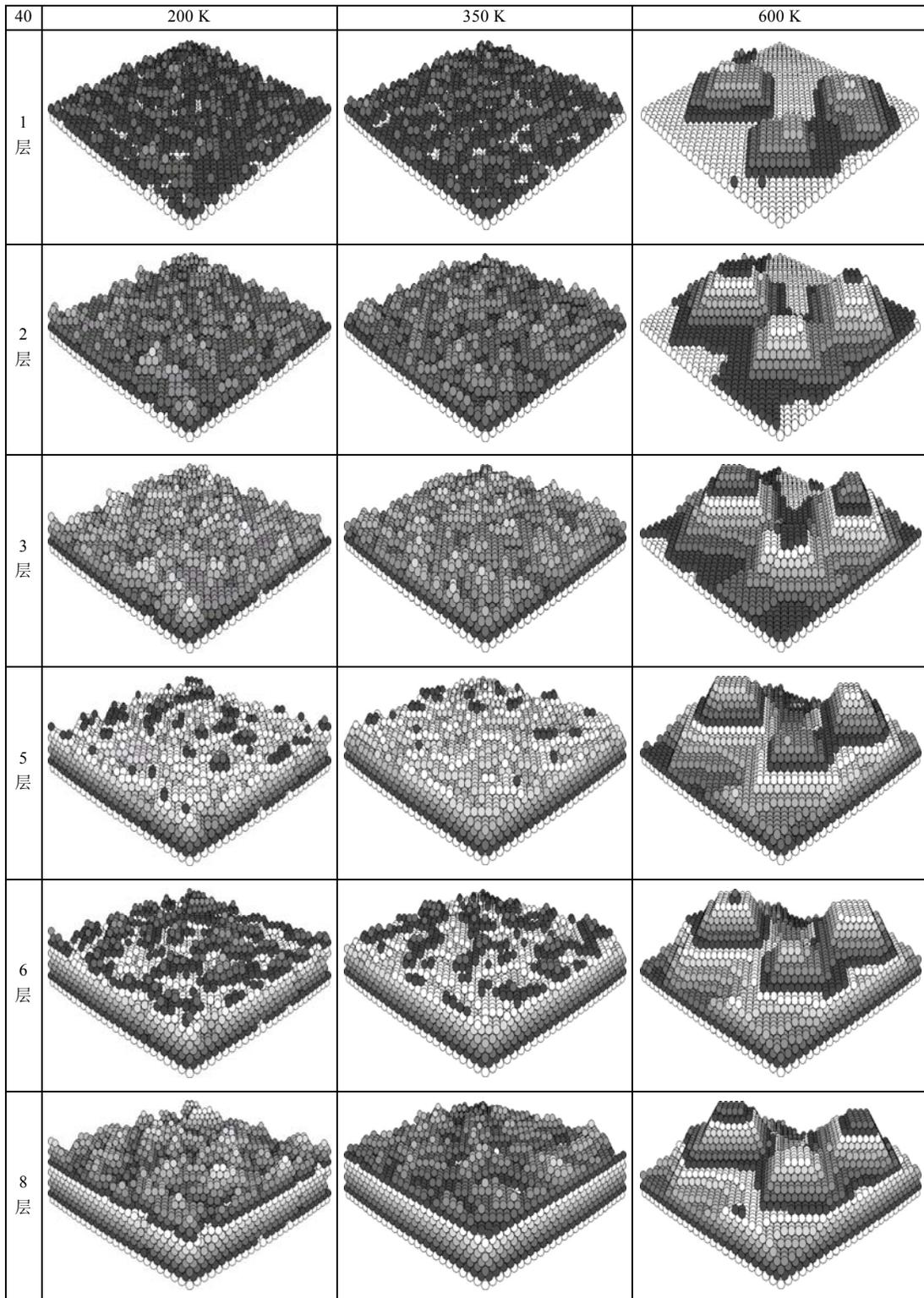
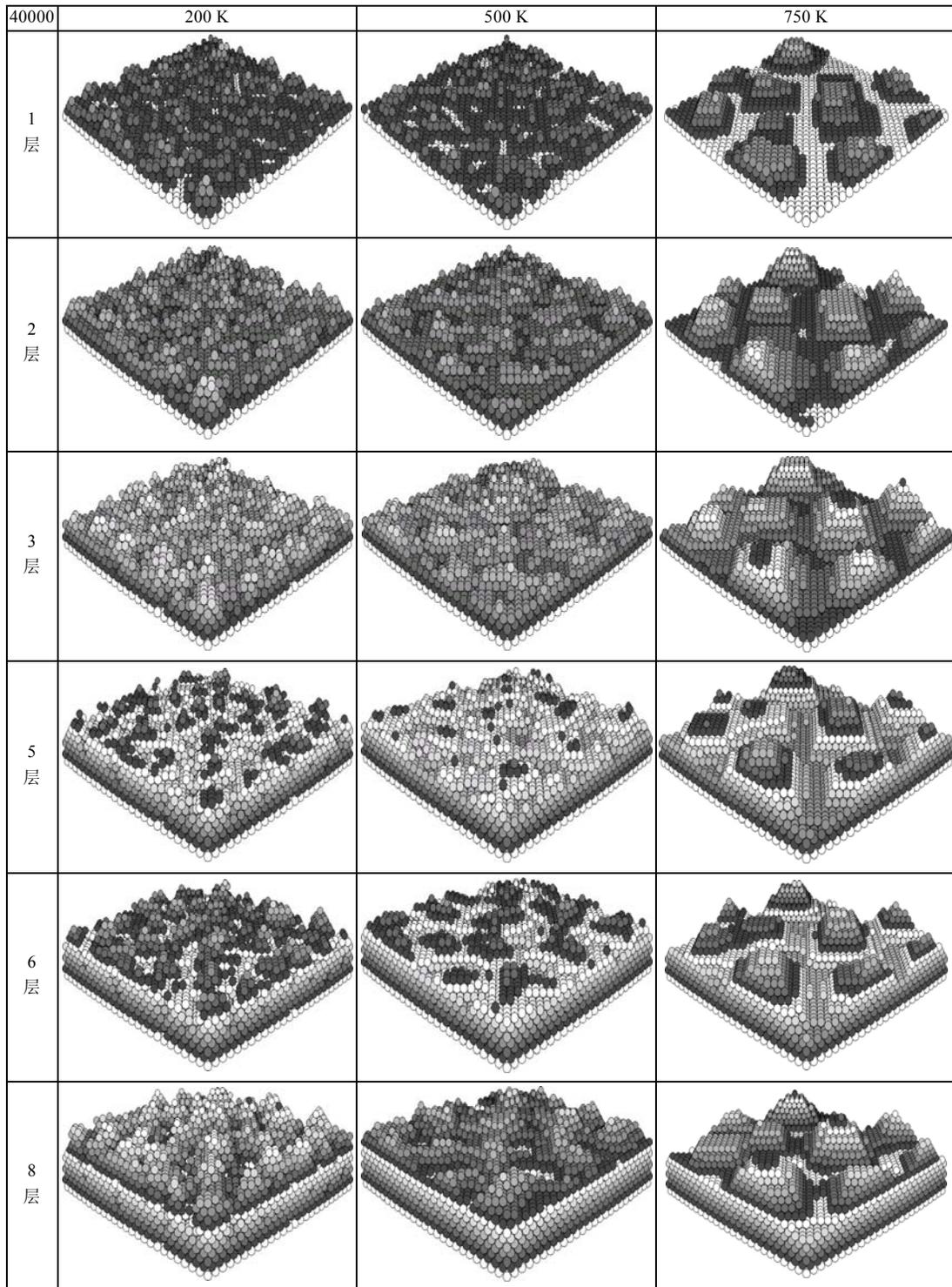


图 1 计算激活能的原理图  
白圈表示未被原子占据的晶位, 黑圈表示被原子占据的晶位



(a)



(b)

图 2

(a) 入射率为 40 个原子/s, 衬底温度分别为 200, 350 和 600 K, 平均厚度为 1~3, 5, 6, 8 原子层时, 薄膜生长表面的形貌快照;  
 (b) 入射率为 40000 个原子/s, 衬底温度分别为 200, 500 和 750 K, 平均厚度为 1~3, 5, 6, 8 层时, 薄膜生长过程中的形貌快照

(iii) 低温和高温时薄膜表面形态完全不同. 低温时, 表面因形成许多“蘑菇形”的突起而变得粗糙不平, 而高温时的表面粗糙却呈现为少数具有规则晶面的“棱台形大晶粒”.

图 3 是平均厚度为 8 原子层时的表面形貌. 为了便于比较, 共收集了 15 幅快照图片, 从图 3 中可以看出:

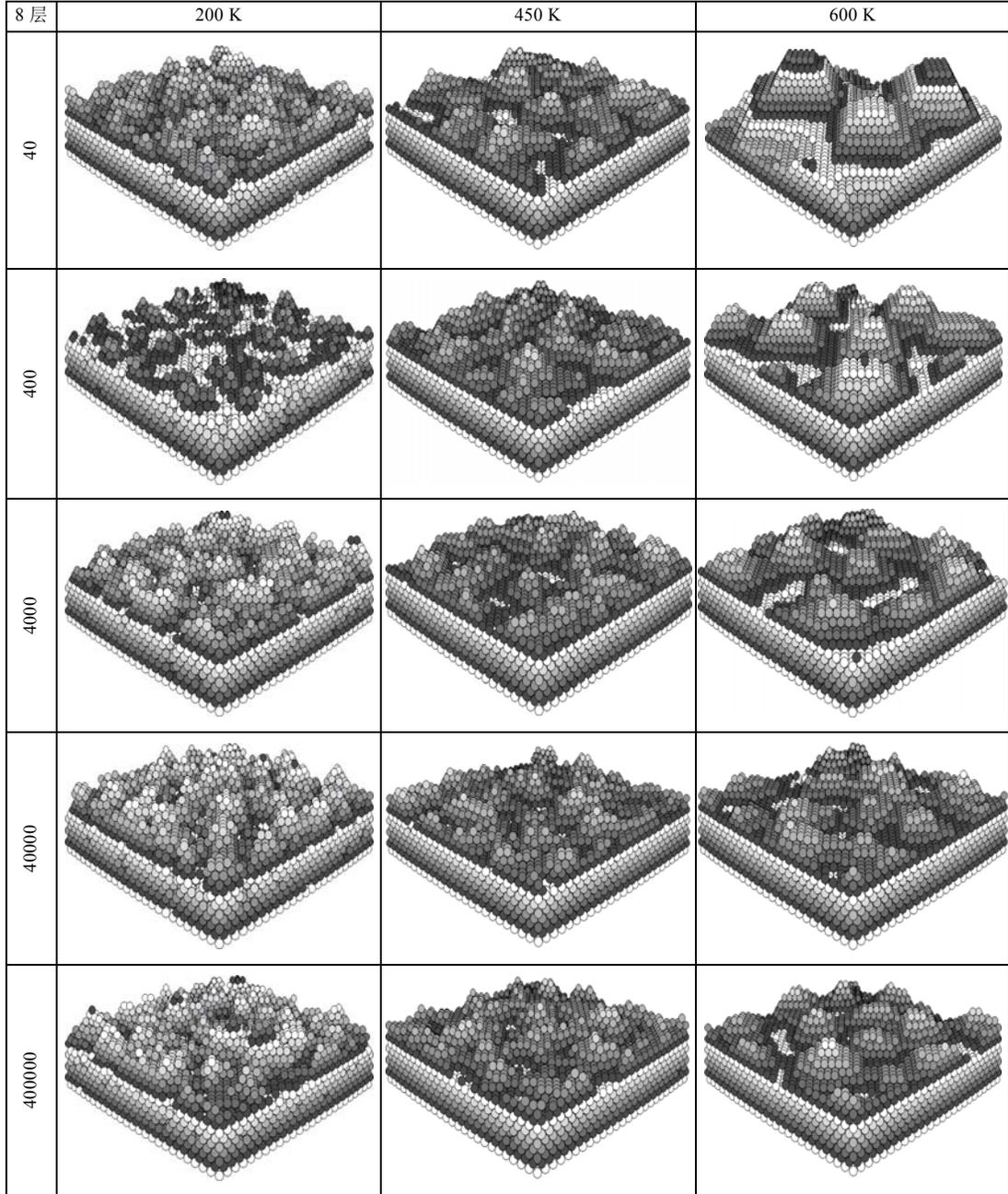


图 3 在衬底温度分别为 200, 450 和 600 K, 入射率分别为 40, 400, 4000, 40000 和 400000 个原子/s 时, 薄膜平均厚度达 8 原子层时薄膜生长表面形貌

(i) 在衬底温度为 200 K 时, 随着入射率的增加, 薄膜表面逐步由“蘑菇形”分布过渡为“尖塔形”分布, 说明表面入射率越大, 表面越粗糙;

(ii) 在衬底温度为 600 K 时, 随着入射率的增加, 表面形态由少数几个“棱台形大晶粒”分布逐步过渡为较多的“小晶粒分布”, 这说明入射率越小, 表面越粗糙;

(iii) 值得注意的是, 在各种入射率下, 尽管衬底温度为 200 和 600 K 时生长表面均比温度为 450 K 时粗糙, 但表面形貌完全不同.

形成以上结果的原因在于衬底温度和入射率对薄膜的生长机理产生完全相反的作用, 衬底温度越高, 原子的扩散能力越强, 入射率越小原子的扩散时间越长, 原子扩散能力越强, 扩散时间越长, 形成的岛核才能更大、数量更少, 岛核的表面晶面才更加规则. 温度太低不利于扩散表面会粗糙, 温度过高原子的扩散能力很强, 大量原子出现从低能量位置向高能量位置的迁移, 同样会导致表面粗糙.

从图 2 和 3 都能发现一个非常有趣的现象, 在高温时, 所形成的“棱台形大晶粒”平行于基底的边互成  $90^\circ$ , 并且与基底的边互成  $45^\circ$ . 在低温时, 原子由于扩散能力很弱随机的堆积在初始入射下落的位置.

### 3 结论

通过模拟得到以下结论.

(i) 随着平均厚度的增加, 薄膜的生长表面越来越粗糙. 对早期成核情况的对比分析发现, 成膜后的生长表面形貌与早期成核有密切关系, 薄膜的生长是初期成核的不断长大和聚合的结果.

(ii) 温度越高, 入射率越小, 岛核尺寸越大.

(iii) 低温和高温时薄膜表面形态完全不同. 低温时, 表面因形成许多“蘑菇形”的突起而变得粗糙不平, 而高温时的表面粗糙却呈现为少数具有规则晶面的“棱台形大晶粒”.

(iv) 在高温时, 所形成的“棱台形大晶粒”平行于基底的边互成  $90^\circ$ , 并且与基底的边互成  $45^\circ$ .

(v) 衬底温度和入射率对薄膜的生长机理产生完全相反的作用, 衬底温度和入射率分别决定原子的扩散能力和扩散时间. 原子扩散能力越强, 扩散时间越长, 形成的岛核越大、数量越少, 岛核的表面晶面更加规则.

### 参 考 文 献

- 1 Mizuseki H, Jin Y, Kawazoe Y, et al. Cluster growth process by direct simulation Monte Carlo method. *Appl Phys A-Mat Sci Process*, 2001, 73: 731–735[DOI]
- 2 Henelius P, Frobrich P, Kuntz P J, et al. Quantum Monte Carlo simulation of thin magnetic films. *Phys Rev B*, 2002, 66: 094407-1–8[DOI]
- 3 Fichthorn K A, Merrick M L, Scheffler M. A Kinetic Monte Carlo investigation of island nucleation and growth in thin-film epitaxy in the presence of substrate-mediated interactions. *Appl Phys A-Mat Sci Process*, 2002, 75: 17–23[DOI]
- 4 Joshua M P, Joachim J, Colin C H, et al. Kinetic Monte Carlo—molecular dynamics of hyperthermal copper deposition on Cu(111). *Phys Rev B*, 2002, 66: 235412-1–8
- 5 Yatskou M M, Donker H, Koehorst R B M. A study of energy transfer processes in zinc-porphyrin films using Monte Carlo simulation of fluorescence decay. *Chem Phys Lett*, 2001, 345: 141–150[DOI]
- 6 Mae K. Molecular dynamics aided Kinetic Monte Carlo simulations of thin film growth of Ag on Mo(110) with structural evolution. *Surf Sci*, 2001, 482-485: 860–865[DOI]

- 7 Adams J B, Wang Z Y, Li Y. Modeling Cu thin film growth. *Thin Solid Films*, 2000, 365: 201–210[DOI]
- 8 Gilmer G H, Huang H C, Christopher R. Thin film deposition: Fundamentals and modeling. *Comp Mat Sci*, 1998, 12: 354–380[DOI]
- 9 Battailr C C, Srolovitz D J. A Kinetic Monte Carlo method for the atomic-scale simulation of chemical vapor deposition: Application to diamond. *J Appl Phys*, 1996, 82: 6293–6300[DOI]
- 10 Wang L G, Clancy P. Kinetic Monte Carlo simulation of the growth of polycrystalline Cu film. *Surf Sci*, 2001, 473: 25–38[DOI]
- 11 Bruschi P, Cagnoni P, Nannini A. Temperature-dependent Monte Carlo simulation of thin metal film growth and percolation. *Phys Rev B*, 1997, 55: 7955–7963[DOI]
- 12 Landau D P, Pal S, Shim S Y. Monte Carlo simulations of film growth. *Comp Phys Comm*, 1999, 121-122: 341–346[DOI]
- 13 Numinen L, Kuroen A, Kaski K. Kinetic Monte Carlo simulation of nucleation on patterned substrates. *Phys Rev B*, 2000, 63: 035407-1–7
- 14 Bruschi P, Nannini A, Pitto M. Three-dimensional Monte Carlo simulations of electron-migration in polycrystalline thin films. *Comp Mat Sci*, 2000, 17: 299–304[DOI]
- 15 Bruschi P, Nannini A, Pieri F. Monte Carlo simulation of polycrystalline thin film deposition. *Phys Rev B*, 2000, 63: 0345406-1–8[DOI]
- 16 Pomeroy M, Joachim J, Colin C, et al. Kinetic Monte Carlo molecular dynamics investigations of hyper-thermal copper deposition on Cu(111). *Phys Rev B*, 2002, 66: 235412-1–8[DOI]
- 17 Wadley H N G, Zhou X, Johnson R A, et al. Mechanisms, models and methods of vapor deposition. *Prog Mat Sci*, 2001, 46: 329–377[DOI]
- 18 张佩峰, 郑小平, 贺德衍. 薄膜生长过程的 Monte Carlo 模拟. *中国科学, G 辑*, 2003, 33(4): 340–347
- 19 Zhang P F, Zheng X P, He D Y. Kinetic Monte Carlo simulation of Cu thin film growth. *Vacuum*, 2004, 72: 405–410[DOI]