

基于 KMC 方法的 Ag 膜生长初期的计算机模拟

武 频¹, 孙建城¹, 张慧茹²

(1. 上海大学 计算机工程与科学学院, 上海 200072;

2. 上海大学 材料学院 复合材料研究中心, 上海 200072)

摘 要:文中针对银的晶格特征和银薄膜的生长特性,建立了基于 KMC(Kinetic Monte Carlo)方法的银薄膜生长模型,模拟了单层 Ag 膜生长初期的表面形貌。在周期性基底且层间原子间采用交错排列的方式条件下,采用 EAM(Embedded Atom Method)计算原子间作用势,并针对金属 Ag 的晶格特征及其成膜特性进行建模,编程,实验。实验结果表明:在温度不变的情况下,随着覆盖度的增加,表面原子的数量增多,且出现二维岛状生长;岛的生长形貌经历了从分散到凝聚生长的过程;原子岛的数量减少,同时岛的尺寸在增大。

关键词:银薄膜生长;蒙特卡洛方法;嵌入式原子方法;计算机模拟

中图分类号:TP391.9

文献标识码:A

文章编号:1673-629X(2015)01-0164-04

doi:10.3969/j.issn.1673-629X.2015.01.037

Computer Simulation of Initial Growth of Ag Film Based on KMC

WU Pin¹, SUN Jian-cheng¹, ZHANG Hui-ru²

(1. School of Computer Engineering and Science, Shanghai University,

Shanghai 200072, China;

2. Composite Material Research Center, School of Materials Science and Engineering,

Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: In this paper, aimed at the lattice characteristics of silver and silver film growth feature, the silver film growth model is set up based on KMC, surface morphology of monolayer Ag film is simulated. Under the condition of periodic basement and interlayer between atoms, use EAM (Embedded Atom Method) to calculate the inter-atomic potential. According to the characteristics of the lattice of metal Ag and film-forming characteristic, carry out the modeling, programming, and experiment. The results show that in the case of constant temperature, with the increase of coverage, the number of surface atoms increases, and a two-dimensional island growth raises. The growth of the island morphology has experienced the process from scattered to the growth of the condensation. The number of atoms island is reduced, at the same time, the size of the island is increased.

Key words: silver film growth; KMC method; EAM; computer simulation

0 引言

Ag 膜具有独特的光学、电学等性能,在电子工业、化学工业、航空航天技术和微机制等领域有着重要应用。Ag 薄膜材料的性能依赖其微观结构,在原子尺度上的薄膜生长微观机制和控制薄膜的微观结构是当前薄膜领域的研究热点。薄膜沉积初期,表面原子迁移控制着原子成核、表面岛生长和层状生长等诸多过程,对薄膜的微观结构和最终性能有着决定性的影响。通过计算机模拟宏观参量对微观机制的影响已成为重要手段。

Abraham 和 White 提出了关于凝聚生长随机模型^[1];但是此方面研究真正的发展始于 Witten 和 Sander 提出的 DLA (Diffusion Limited Aggregation) 模型^[2]。DLA 模型假设情况非常简单:起始,将一个原子放置在四方形网格基底的中心,然后随机生成第二个原子并进行随机行走,当遇到已存在原子或者达到规定运动时间则停止运动,并与其组成一个集团,该过程不断重复,最后形成一个二维 DLA 集团。DLA 模型是较早地利用 Monte Carlo 方法模拟薄膜生长的理论模型,具有里程碑意义;但该模型并未考虑实际生长

收稿日期:2014-01-17

修回日期:2014-04-23

网络出版时间:2014-11-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11002086/A020415,51103083)

作者简介:武 频(1974-),女,副教授,硕士研究生导师,研究方向为数值计算、高性能计算、并行计算、图像处理、系统生物学等。

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1450.TP.20141117.2202.011.html>

条件,模拟结果最终都会出现分型生长。

魏合林和刘祖黎等^[3-4]采用蒙特卡罗模型比较详细地研究了基底温度和沉积原子入射能量对六角格子上薄膜生长的影响,主要考虑以下几个过程:

(1)入射原子沉积到基底表面并被表面吸附,成为吸附原子;

(2)吸附原子在基底表面进行迁移、弛豫,在扩散过程中与其他吸附原子相遇形成原子核;

(3)被原子岛捕获的原子可沿岛的边缘迁移;

(4)吸附原子获得足够能量之后可再蒸发。

根据原子沉积的表面的实际情况,Huang 等人建立了单晶格、双晶格(DMC)和多晶格蒙特卡罗(MMC)模型,成功应用于表面薄膜生长晶粒晶界处的扩散研究。Daw 和 Bakskes 在电子的密度泛函理论和有效介质理论的基础上发展出 EAM(Embedded Atom Method)理论计算原子间相互作用势;EAM 势比较适用于没有成键取向结构的密堆金属。Foiles 等对金属 EAM 势的构造做了重要改进,并给出了 Au,Ag 等金属的 EAM 势,使之不仅适用于纯金属材料的研究,而且可以对合金材料给出比较理想的描述^[5]。

文中针对金属 Ag 的晶格特征及其薄膜生长特性,在四方网格基底的基础上进行建模,并采用层间原子交错排列的同质生长模型,更加符合薄膜生长的实际条件。原子间相互作用势是所有有关原子水平上计算机模拟的基础,采用 EAM 方法计算原子间相互作用势,在有关金属材料的计算机模拟中有着广泛应用,并取得了巨大成功。模拟过程中的能量采用 Ag 的相关参数,并将计算公式改写成 Born-Mayer 形式,能准确模拟薄膜生长初期的形貌。

1 Ag 薄膜的物理生长机制

Ag 膜生长过程中,沉积原子的动力学过程主要包括:吸附过程、扩散过程、脱附过程^[6]。

1.1 吸附过程

原子从气相到达基底表面,再被吸附住,是一个比较复杂的过程。当成膜原子撞击到基底表面后通常产生两种情况:一种是它和基底表面相互吸引,最后停留在基底表面,即吸附;另一种是原子从基底表面获得足够的能量再蒸发,即脱附。吸附和脱附是薄膜生长过程中材料表面的重要物理现象。根据吸附时吸附力的性质又可以分为物理吸附和化学吸附。物理吸附时基底原子和沉积原子之间没有电荷转移,二者之间的吸引力是范德瓦尔斯力和/或静电力,它存在于任何原子之间^[6]。范德瓦尔斯力是这样产生的,每一个原子在某种程度上都是可以极化的,当它们接近表面时,由于表面原子和吸附原子相互极化,使体系的总能量降低。

这种相互极化导致了小的偶极子吸引,形成范德瓦耳斯力。物理吸附时没有势垒,不需要热激活。通过物理吸附一层原子之后还可以通过范德瓦尔斯力继续吸附,因此物理吸附一般是多层的。而化学吸附时衬底原子和沉积原子之间有电荷转移,二者之间发生了化学结合,二者之间的力由化学键的性质决定。化学吸附一般是单层的,因此一旦化学吸附一层原子之后不能再继续形成化学键^[7]。

1.2 扩散过程

在薄膜形成过程中,原子在基底的微观扩散过程主要考虑以下几个方面:

(1)单个原子在基底表面上的扩散;

(2)扩散原子与另外一个扩散原子相遇形成核;

(3)扩散原子被基底上已存在的岛俘获;

(4)岛边缘的原子与岛保持键合,并沿着岛边扩散(弛豫过程)^[8]。

吸附粒子的扩散与表面状态有关。由于 Ag 薄膜在自然界中的晶体结构是面心立方晶体结构(Face centered cubic, Fcc),因此在进行薄膜生长模拟时采用与 Ag 相同晶体结构的基底更加符合实际。目前,描述薄膜生长的微观机制采用的基底通常都基于 TSK(Terrace Step Kink)模型。对于“均匀”衬底表面,其位能曲线呈周期性分布,能量随表面位置而波动。

原子扩散包括层内扩散和层间扩散两种情况。扩散过程保证了薄膜的均匀性;如果沉积粒子很容易进行层间扩散,则薄膜生长更倾向于层状生长方式;如果层间传输困难,薄膜生长更倾向于岛状生长模式。因此沉积粒子的层间传输质量决定了薄膜生长的模式。

1.3 脱附过程

在驻留时间内,这个原子可能与其他吸附原子相互作用,形成原子团;也可能从物理吸附转为化学吸附。若不发生这两种情况时,基底表面上吸附的原子达到一定数量以后,就处于平衡状态,即单位时间内入射原子中被物理吸附的原子数等于从基底上再蒸发的原子数,或者说等于单位时间内沉积的原子数^[9]。在实际的 Ag 膜生长过程中,由于其生长温度为 30℃ 左右,假设入射的原子数量是定值,但是由于脱附(或蒸发)现象的存在,最终停留在基底表面的原子数量肯定小于入射原子的数量。

2 金属 Ag 的晶体结构及模型分析

2.1 Ag 的晶格特征

Ag 属于面心立方晶体结构,如图 1 所示。角原子为 8 个单位晶胞共享,面心原子为 2 个单位晶胞共享,因此每个单位晶胞有 4 个原子;对于金属而言,每个原子都有相同的最邻近或接触原子的数目,Fcc 的配位

数为12;单位晶胞中固态球体的体积分数即原子的体积除以全部单位晶胞的体积,对Fcc而言是0.74^[9]。

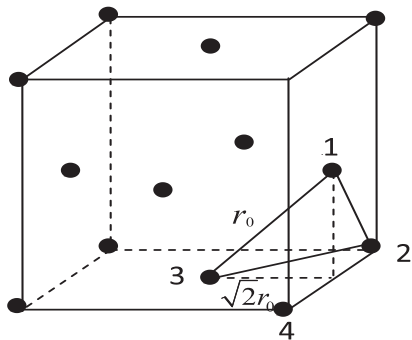


图1 面心立方结构单位晶胞抽象图

虽然Fcc晶格中Ag原子的配位数为12,但这并不代表迁移原子只能向这12个位置扩散。图1中,设原子1与原子2之间的平衡距离(即两个原子间作用力合力为0时的距离)为 r_0 。图2表示Ag原子层内扩散,深色粒子表示获得足够能量欲进行迁移的原子,格点1~8为迁移原子可停留位置;其中迁移原子到2、4、6、8位置的距离为 r_0 ,到1、3、5、7位置的距离为 $\sqrt{2}r_0$ 。

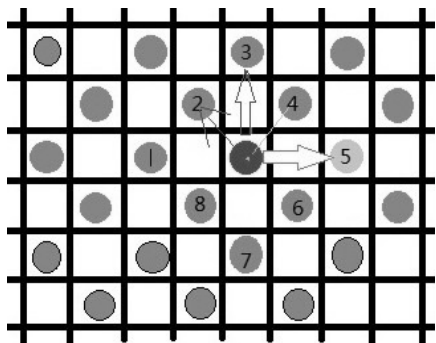


图2 原子层内扩散示意图

2.2 原子间相互作用势的计算

金属晶体的结合力主要依靠原子实(由原子中、原子核及除价电子以外的内层电子组成)和电子云间的静电库仑力。

2.2.1 原子间作用力的一般性质

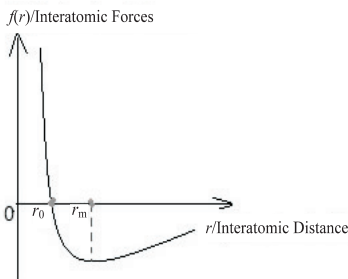


图3 范德华力

图3表示原子间相互作用力随原子间距离的变化。由上述公式知, r_m 是平衡状态时原子间的距离。文献[10]中,Ag原子间平衡距离 $r_0=2.876 \text{ \AA}$ 。

2.2.2 EAM 方法

文中原子间相互作用势的计算采用EAM方法。EAM是由Daw和Baskes导出的一个半经验理论^[11],其理论基础是电子的密度泛函理论。EAM理论是在电子的密度泛函理论和有效介质理论的基础上发展起来的一种原子间相互作用势方法,既包括对势又包括了多体相互作用。其优点是可以计算原子任意排列的某种结构的结合能。Foiles等人对金属EAM势的构造做了重要改进,并给出了Au,银等金属的EAM势。Johnson将原子间作用势的计算公式 $\Phi(r)$ 改写成Born-Mayer函数形式:

$$\Phi(r) = \Phi_e \exp(-\gamma(r/r_0 - 1)) \quad (1)$$

式中, $\Phi_e=0.48 \text{ eV}$; $\gamma=8.26$ ^[12]。

2.3 各过程计算方法

薄膜生长过程一般包含沉积原子的吸附、临界核的形成、岛的长大与结合、迷津结构的形成和连续膜的形成等阶段^[13]。

2.3.1 沉积过程

沉积速率 R_d 是指单位时间内沉积到基底的原子数,一般用单位时间内沉积的单层膜数 F (单位:ML/s)来表示。则 V_d 与 F 之间的关系为:

$$V_d = F \times (N^2/2) \quad (2)$$

因为层内原子间采用交错排列方式,所以基底格点数为 $N^2/2$ 。

2.3.2 扩散过程

扩散速率由Arrhenius方程计算得出。

$$V_b = V_0 \times \exp(-E_{ijl}/k_B T) \quad (3)$$

其中, V_0 为原子的振动频率,在此Monte Carlo模拟薄膜生长的过程中,通常取值为 10^{12} s^{-1} ; T 为基底表面的温度,取值为300 K; k_B 为波尔兹曼常数,取值为 $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$; E_{ijl} 为吸附原子从一个位置 (i,j) 扩散到另一个位置 (k,l) 所需要的扩散激活能^[12]。

E_{ijl} 的计算不考虑基底表面的缺陷以及原子的入射能量对吸附原子的作用。由此得到原子在扩散中的激活能 E_{ijl} 如下:

$$E_{ijl} = E_{fs} + E_{ff} \quad (4)$$

其中, E_{fs} 表示吸附原子从基底位置 (i,j) 脱附所需要克服的能量势垒; E_{ff} 为吸附原子与近邻位置处原子之间的相互作用能^[14]。

如图2,当吸附原子(深色)向5号空位扩散时,吸附原子扩散过程中的原子相互作用能 E_{ff} 可以表示为:

$$E_{ff} = -(\text{IC}_4 + \text{IC}_6) \times E_1 + (\text{IC}_2 + \text{IC}_8) \times E_2 + (\text{IC}_3 + \text{IC}_7) \times E_3 + \text{IC}_1 \times E_4 \quad (5)$$

其中, IC_n 的取值为0或1,用以指示扩散原子近邻8个位置中的第 n 个位置是否有原子占据,若有原子,

则 $IC_n = 1$, 若无原子占据则为 0。由公式 $\Phi(r)$ 可计算出吸附粒子受到近邻 1 ~ 8 位置处原子的作用能, 得 $E_1 \sim E_4$ 的值, 进而可以计算出激活能 E_{ijkl} 。

2.3.3 脱附过程

在基底表面上, 一个物理吸附的原子与表面达到热平衡以后, 假若它在垂直表面方向的振动频率为 v_0 , 则它的解吸几率 p 和驻留时间 τ_p 分别为:

$$p = v_0 \exp(-E_p/kT) \tag{6}$$

$$\tau_p = 1/p \tag{7}$$

其中, $E_p = 0.75 \text{ eV}$ 。

2.4 模型设计

Ag 膜生长初期过程中各事件发生的相对概率为 $p_i, i = 0, 1, \cdots, M, M$ 为事件发生的总次数。某一事件被抽取到的相对概率等于它的速率与事件列表中所有事件绝对速率之和的比值^[14]:

$$p_i = \frac{r_i}{\sum_{i=0}^M r_i} \tag{8}$$

将所有要发生的事件组织成事件列表, 并计算各事件的概率。这时由计算机产生一个随机数 ξ , 如果

$$\xi \leq \frac{r_0}{r_0 + \sum_{i=1}^M r_i} \tag{9}$$

表示吸附事件被选中; 如果

$$\frac{r_0 + \sum_{i=1}^{m-1} r_i}{r_0 + \sum_{i=1}^M r_i} \leq \xi < \frac{r_0 + \sum_{i=1}^m r_i}{r_0 + \sum_{i=1}^M r_i} \tag{10}$$

则第 m 号事件(迁移或脱附)被选中。

3 讨论与分析

图 4 中, 模拟过程在 200×200 方格点阵上进行, 白色区域为脱附原子位, 灰色区域为原子位。

(1) 由于原子位采用交错排列的方式, 在 200×200 的基底上实际沉积的最大原子数为 20 000 个。当 Ag 薄膜生长温度 $T = 300 \text{ K}$, 原子与基底的吸附能量为 0.75 eV 时, 脱附概率对薄膜表面的影响如图 4 所示。图 4 为脱附概率分别为 0.5、0.3、0.2、0.1 时的基底表面形貌, 其所对应的脱附原子个数分别为 4 251、2 732、1 903、956。由图 4 可见, 随着脱附概率降低, 脱附原子个数减少, 而且原子增长速率有加快趋势。随着沉积粒子数的增加, 基底表面的粒子由分散生长转变为团簇生长, 进而连接覆盖整个基底。

(2) 在其他生长条件不变的情况下, 随着沉积原子个数增多, 基底表面粒子团簇结构逐渐增大。由图 5 可知, 岛的数量由 1 115 减少到 1 027, 而最大原子岛包含的原子个数由 15 592 增加到 18 847, 基底表面的

原子岛数量减少, 但是岛的尺寸逐渐增大并相互连接成更大尺寸的岛。

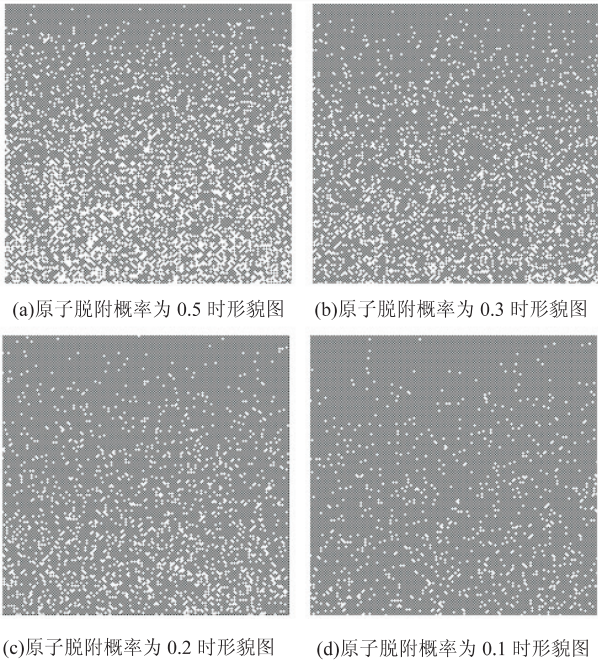


图 4 薄膜生长初期基底表面随脱附概率变化图

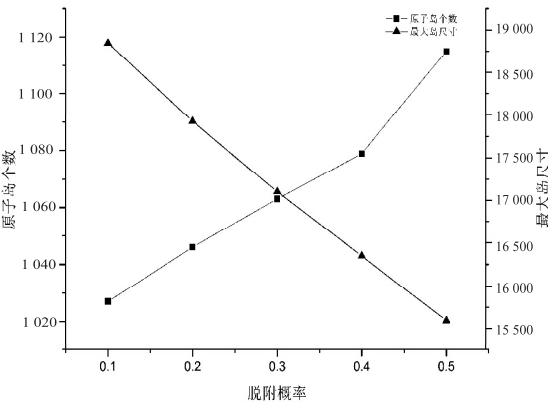


图 5 基底表面的原子岛个数及最大原子岛尺寸随脱附概率的变化

4 结束语

在 200×200 的交错排列方格形基底上, 根据薄膜生长理论和 Monte Carlo 模型模拟了 Ag 薄膜生长初期的二维表面形貌。之前薄膜生长的模拟研究多数是建立在 Cu 薄膜的参数之上^[11], 而对 Ag 薄膜同质生长的模拟很少。文中采用的数学建模方式与文献[10]基本一致; 不同之处在于, 文中采用 EAM 方法和 Ag 的成膜参数, 即利用 Born-Mayer 函数形式的公式计算原子间相互作用势。实验结果表明: 在 $T = 300 \text{ K}$, 原子与基底的吸附能量为 0.75 eV 时, 随着脱附概率降低, 脱附原子个数减少, 而且原子增长速率有加快趋势。随着沉积粒子数的增加, 基底表面的原子岛数量减少, 但是

另外,建立光度立体成像系统,使用 LED 光源,结合大尺寸物体进行实验验证与重建结果分析将是下一步的工作之一。

参考文献:

- [1] 陈宇峰,谭文静,王海涛,等. 光度立体三维重建算法[J]. 计算机辅助设计与图形学学报,2005,17(11):2408-2414.
- [2] 张 军,戴 霞. 基于样例学习的任意光照下的人脸 3D 重建方法[J]. 计算机工程与应用,2008,44(3):81-84.
- [3] 黄 勇,汪炳权,任 彬. 利用光度立体法生成真实物体的三维模型[J]. 中国图像图形学报,1998,3(10):814-817.
- [4] Sun Jiuai, Smith M, Smith L, et al. Examining the uncertainty of the recovered surface normal in three light photometric stereo[J]. Image and Vision Computing, 2007, 25(7): 1073-1079.
- [5] Hara K, Nishino K, Lkeuchi K. Light source position and reflectance estimation from a single view without the distant illumination assumption[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2005, 27(4): 493-505.
- [6] Weber M, Cipolla R. A practical method for estimation of point light source[C]//Proc of British machine vision conference. New York: IEEE, 2001: 471-480.
- [7] 谢利民, 黄心汉, 宋 展. 基于不同光照条件的三维重建算

(上接第 167 页)

岛的尺寸逐渐增大并相互连接成更大尺寸的岛;生长方式由分散生长转变为团簇生长,进而连接覆盖整个基底。实验结果与文献[13]相符,因此原子位交错排列方式及 Born-Mayer 函数形式的原子间相互作用势计算公式能比较准确地应用在 Ag 薄膜模拟计算过程中,并能得到理想结果。

参考文献:

- [1] 杨 春,李言荣. 薄膜生长模型与计算机模拟[J]. 功能材料,2003,34(3):247-249.
- [2] Witten T A, Sander L M. Diffusion limited aggregation, a kinetic critical phenomenon[J]. Phy Rev Lett, 1981, 47(19): 1400-1404.
- [3] 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.
- [4] Wei H L, Liu Z L, Yao K L. Monte Carlo simulation of thin film growth on a surface with a triangular lattice[J]. Vacuum, 1999, 52: 435-440.
- [5] Bruschi P, Cagnoni P, Nannini A. Temperature-dependent Monte Carlo simulations of thin metal film growth and percola-

法[J]. 华中科技大学学报:自然科学版,2013,41(Sup): 403-406.

- [8] Sun Jiuai, Smith M, Smith L, et al. Illumination compensation for nominally planar surface recovery[J]. IET Computer Vision, 2012, 6(5): 371-377.
- [9] Ahmad J, Sun Jiuai, Smith L, et al. An improved photometric stereo through distance estimation and light vector optimization from diffused maxima region[J/OL]. 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.patrec.2013.09.005>.
- [10] Zhang Qing, Ye Mao, Yang R, et al. Edge preserving photometric stereo via depth fusion[C]//Proc of IEEE conference on computer vision and pattern recognition. [s. l.]: IEEE, 2012: 2472-2479.
- [11] Introduce Kinect for Xbox 360[EB/OL]. (2010)[2010-08-10]. <http://www.xbox.com/en-US/Kinect>.
- [12] 陈晓明,蒋乐天,应忍冬. 基于 Kinect 深度信息的实时三维重建和滤波算法研究[J]. 计算机应用研究, 2013, 30(4): 1216-1218.
- [13] 徐庆相. 基于光度立体视觉的表面精细特征三维重建技术研究[D]. 武汉:华中科技大学,2011.
- [14] 杨敬安. 利用光度立体法确定的表面法线误差灵敏度分析与校正[J]. 应用科学学报, 1994, 12(3): 259-266.

tion[J]. Phys Rev B, 1997, 55(12): 7955-7963.

- [6] Michely T, Hohage M, Bottand M, et al. Inversion of growth speed anisotropy in two dimension[J]. Phys Rev Lett, 1993, 70: 3943-3946.
- [7] 刘 楠,赵长春,孙 瑶,等. Cu 薄膜生长初期的计算机模拟[J]. 吉林大学学报:理学版,2013,51(2):301-304.
- [8] Brune H, Roder H, Boragno C, et al. Microscopic view of nucleation on surfaces[J]. Phys Rev Lett, 1994, 73: 1955-1958.
- [9] 陈魁英,李庆春. 液态贵金属 Au, Ag 的局域结构与键取向序[J]. 物理学报, 1992, 41(11): 1813-1819.
- [10] 尚海娇. Fcc(110) 面上薄膜三维生长的计算机模拟研究[D]. 沈阳:东北大学,2010.
- [11] 荣海波. 薄膜生长初期的蒙特卡罗模拟研究[D]. 大连:大连理工大学,2010.
- [12] 孙贺明,白照印,宋海洋,等. Cu 表面生长 Ag 薄膜过程的分子动力学模拟[J]. 北京理工大学学报, 2005, 25(9): 831-834.
- [13] 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.
- [14] 郑小平,张佩峰,贺德衍,等. 薄膜外延生长及其岛核形成的计算机模拟[J]. 中国科学 G 辑, 2004, 34(2): 131-140.

基于KMC方法的Ag膜生长初期的计算机模拟

作者：[武频](#)，[孙建城](#)，[张慧茹](#)，[WU Pin](#)，[SUN Jian-cheng](#)，[ZHANG Hui-ru](#)
作者单位：[武频, 孙建城, WU Pin, SUN Jian-cheng\(上海大学 计算机工程与科学学院, 上海, 200072\)](#)，[张慧茹, ZHANG Hui-ru\(上海大学 材料学院 复合材料研究中心, 上海, 200072\)](#)
刊名：[计算机技术与发展](#)
英文刊名：[Computer Technology and Development](#)
年，卷(期)：2015(1)

引用本文格式：[武频](#).[孙建城](#).[张慧茹](#).[WU Pin](#).[SUN Jian-cheng](#).[ZHANG Hui-ru](#) [基于KMC方法的Ag膜生长初期的计算机模拟](#)[期刊论文]-[计算机技术与发展](#) 2015(1)