

文章编号:1004-4213(2010)01-0062-5

# 动力学晶格蒙特卡洛方法模拟 Cu 薄膜生长\*

吴子若,程鑫彬<sup>†</sup>,王占山

(同济大学 精密光学工程技术研究所,上海 200092)

**摘要:**利用动力学晶格蒙特卡洛方法模拟了 Cu 薄膜在 Cu(100)面上的三维生长过程.模型中考虑了四个动力学过程:原子沉积、增原子迁移、双原子迁移和台阶边缘原子迁移,各动力学过程发生的概率由多体势函数确定.讨论了基底温度、沉积速率及原子覆盖率对 Cu 原子迁移、成核和表面岛生长等微观生长机制的影响;获得了 Cu 薄膜的表面形貌图并计算了表面粗糙度.模拟结果表明,随基底温度升高或沉积速率下降,岛的平均尺寸增大,数目减少,形状更加规则.低温时,Cu 薄膜表现为分形的离散生长,高温时,Cu 原子迁移能力增强形成密集的岛.Cu 薄膜表面粗糙度随着基底温度的升高而迅速减小;当基底温度低于某一临界温度时,表面粗糙度随原子覆盖率或沉积速率的增大而增大;当基底温度超过临界温度时,表面粗糙度随原子覆盖率或沉积速率的变化很小,基本趋于稳定.

**关键词:**薄膜生长;原子迁移;KLMC 模拟;沉积速率;基底温度;原子覆盖率;表面粗糙度

**中图分类号:**O484.1

**文献标识码:**A

**doi:**10.3788/gzxb20103901.0062

## 0 引言

薄膜具有独特的光学、电学、磁学和力学性能,在现代材料中占据重要的地位<sup>[1-2]</sup>.薄膜材料的性能依赖于其微观结构,从原子尺度上理解薄膜生长的微观机制进而控制薄膜的微观结构是当前薄膜领域的研究热点<sup>[3-4]</sup>.半导体产业中 Cu 互连线的寿命严重依赖于 Cu 薄膜的微观结构,利用计算机模拟沉积条件对 Cu 薄膜微观结构的影响具有重要的实际意义<sup>[5]</sup>.

薄膜沉积初期,表面原子迁移控制着增原子成核、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决定性影响.而表面原子迁移受薄膜生长条件的影响,实验研究<sup>[6-8]</sup>和动力学蒙特卡洛(Kinetic Monte Carlo)模拟<sup>[9-11]</sup>均表明:基底温度、沉积速率和沉积原子能量等都会影响薄膜生长的微观机制.利用计算机模拟可以方便地探讨薄膜生长条件对表面原子迁移、吸附和成核等的影响,这对于改进和优化薄膜生长工艺、提高薄膜质量,改善膜层性能具有重要的实际意义.

蒙特卡洛方法适用于模拟与随机过程相关联的物理现象,很早就被用于模拟原子吸附、迁移、聚集等薄膜生长中一系列的随机问题<sup>[12]</sup>.国内外研究者用蒙特卡洛方法已经取得了一些较好的模拟结果,

Takano<sup>[13]</sup>模拟了弯折(Kink)沿台阶生长等微观演化机制,Ratsch 等<sup>[14]</sup>讨论了实验条件(覆盖率和沉积速率等)对表面岛生长的影响,Huang 和 Gilmer<sup>[15]</sup>提出了物理气相沉积中薄膜生长的三维模型,模拟了 Al 膜的沉积.

动力学晶格蒙特卡洛方法(Kinetic Lattice Monte Carlo,KLMC)是近年来发展起来的一种综合模型<sup>[16]</sup>,它将晶格动力学与蒙特卡洛方法结合在一起,已成为在原子尺度上模拟薄膜生长的有力工具.该方法通过近邻原子之间的相互作用势控制扩散过程的发生概率,可以模拟大规模、长时间的原子迁移过程,例如真空原子气相沉积过程,吸附原子在基底表面的扩散过程等.KLMC 模拟结果的准确性依赖于所建模型的合理性,模型中应该包括哪些原子迁移过程及各个迁移过程的概率如何确定是 KLMC 方法的关键.常用的 KLMC 模型<sup>[17]</sup>有三种:1)特定事件(Specific Event)模型;2)键计数法(Bond-Counting)模型;3)全表法(Complete Table)模型.本文采用了特定事件(SE-KLMC)模型,仅考虑几类特定的迁移事件(增原子迁移、双原子迁移和岛边缘原子迁移),忽略其它小概率的迁移事件.各种迁移事件的势垒,用 Embedded Atom Method (EAM)方法<sup>[18]</sup>计算得到.

本文利用 SE-KLMC 方法模拟了 Cu 薄膜的三维生长过程,研究了沉积速率、基底温度及原子覆盖率对 Cu 原子迁移,Cu 薄膜表面形貌和表面粗糙度的影响,在沉积条件、薄膜微观生长机制和薄膜表面

\* 国家自然科学基金(10825521)资助

<sup>†</sup> Tel:021-65984652 Email:chengxb@tongji.edu.cn

收稿日期:2009-02-18

修回日期:2009-04-21

形貌之间建立起了联系.

## 1 SE-KLMC 模型

在 KLMC 模型中,首先要建立一个晶格点阵,每个原子只能落在晶格点阵的格点上.该模型忽略原子在其平衡位置附近的细微振动,只模拟原子在格点间的扩散或迁移,这样可以在原子尺度上模拟大系统长时间的微观演化过程. SE-KLMC 模型只允许几类最重要的原子迁移事件发生,忽略其它的小概率迁移事件,比如只允许增原子在平坦的薄膜表面上扩散或沿边缘迁移,忽略增原子跳到上层原子表面或跨边界迁移等小概率事件. SE-KLMC 模型的优点是可以明确地指定几类原子迁移过程及其概率,并研究这些特定的动力学过程或迁移机制对薄膜表面形貌和微观结构的影响;但是如果比较重要的原子迁移过程没有被包括在模型中,那么模拟结果将与实际的薄膜结构有较大差别.

在 SE-KLMC 模型中,原子发生怎样的迁移或扩散,是由这些事件的迁移速率决定的.每个事件的迁移速率系数  $R_i$  由 Arrhenius 表达式决定

$$R_i = \Gamma_0 \exp(-E_A/k_B T) \quad (1)$$

式中  $\Gamma_0$  是尝试迁移频率,  $E_A$  是迁移势垒,  $k_B$  是玻尔兹曼常量,  $T$  是绝对温度. 在本文中,迁移势垒  $E_A$  采用了 Adams 等使用 EAM 方法计算得到的结果. 为了研究 Cu 薄膜的微观生长过程,将薄膜生长分为沉积事件与迁移事件两大类:1) 沉积事件:入射原子沉积在生长表面并弛豫到稳定状态;2) 迁移事件:增原子迁移、双原子迁移和增原子沿台阶的迁移. 薄膜生长事件如图 1.

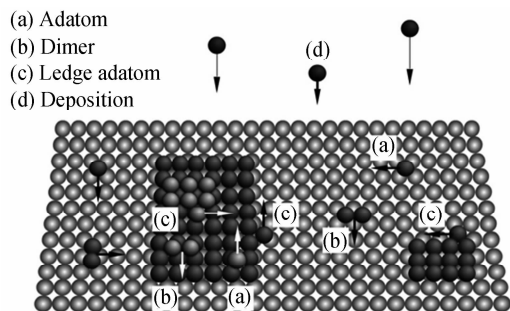


图 1 KLMC 模型中原子的迁移机制及沉积过程  
Fig. 1 Schematic of major events of Cu/Cu(100)

薄膜生长过程中可能出现很多迁移机制,理论计算表明上述三个迁移机制的迁移势垒是相对最低的,因此本文仅考虑增原子迁移,双原子迁移和台阶边缘原子迁移这三种机制,认为它们对 Cu 原子成核,表面岛生长,微观结构演化和薄膜的表面形貌有最重要的影响. 这三个事件的迁移势垒  $E_A$  由表 1 给出.

表 1 Cu 原子在(100)面上三种不同迁移机制的迁移势垒

Table 1 The diffusion barrier of 3 different diffusion mechanism of Cu thin film on Cu(100)

Diffusion mechanism of Cu thin	Hopping
Adatom	0.50
Dimer	0.47
Along<110>ledge	0.26

在 SE-KLMC 模型中,创建了沉积过程和 3 种原子迁移过程的动力学事件列表. 在每个特定时刻发生哪类动力学事件由概率  $P_i$  决定

$$P_i = R_i / (\sum_j R_j) \quad (2)$$

式中  $R_i$  是某一事件的迁移速率系数. 在 SE-KLMC 算法的每一步,首先产生一个随机数,然后根据随机数与迁移概率之间的大小关系执行原子沉积,增原子迁移,双原子迁移和台阶边缘原子迁移中的一个事件. 该规则保证了迁移概率大的事件发生的次数比迁移概率小的事件多. 每个事件结束后,模拟时间增加  $\tau$ ,重复这一过程就可以模拟 Cu 薄膜生长及其微观结构演化过程.

## 2 模拟结果与讨论

本文采用典型的原子沉积-迁移-聚集模型来模拟薄膜生长过程. 原子沉积和迁移发生在一个晶格常量固定的二维网格上,新的原子随机地沉积在二维网格的一个格点上,然后在格点间迁移,与其它原子相遇、聚集成岛,重复这一过程就可以模拟薄膜微观结构的演化和生长. 采用 SOS(Solid On Solid)模型,不允许薄膜内部出现空位. 这样做虽然会损失部分信息,但是大大减少了运算量. 薄膜表面形貌仅由变量  $h_{ij}$  (单位是原子层) 确定,  $i, j$  是原子的空间坐标(单位是晶格常量  $a$ ). 假设薄膜生长在理想的 Cu 单晶面心立方晶体上,基底表面与(100)面平行,基底尺寸为  $50 \times 50$  个原子,在  $i$  和  $j$  方向使用周期性边界条件.

讨论了基底温度、沉积速率及原子覆盖率对 Cu 原子迁移、成核和表面岛生长的影响;模拟得到了不同条件下 Cu 薄膜生长的三维表面形貌图,利用表面粗糙度定量考察了各种沉积参量对 Cu 薄膜表面形貌的影响.

### 2.1 基底温度和沉积速率对 Cu 薄膜表面形貌的影响

基底温度决定了 Cu 原子的迁移概率而沉积速率决定了 Cu 原子的迁移时间,它们都对 Cu 薄膜的生长模式、表面形貌和表面粗糙度有重要影响. 当覆盖率为 10 个原子层时,不同基底温度(150 K, 300 K, 450 K)和沉积速率(0.01、1、10、100、

1 000 ML/S)对 Cu 薄膜生长过程、表面形貌和表面粗糙度的影响不同。

图 2 是原子覆盖率为 10 ML 时,不同沉积速率和基底温度下 Cu 薄膜的三维形貌图.通过纵向对比发现:在一定的基底温度下,随着沉积速率的减小,薄膜表面岛的数目减少,之前相互独立的小岛连成一片,形成了更为规则的大岛.这是由于当沉积速率较小时,在下一个原子沉积到基底之前,基底上的原子有更多的迁移时间,从而有更大的几率与其他的原子相遇形成岛或被岛俘获,形成比较规则的大岛;而沉积速率较大时,薄膜表面的原子没有足够的时间迁移,形成岛的数目增多但尺寸明显减小.通过横向对比发现:当沉积速率一定时,随着基底温度的升高,表面原子有较大的迁移能力,从而有更大的几率与其他的原子相遇形成岛或被岛俘获,形成比较规则的大岛<sup>[19]</sup>.

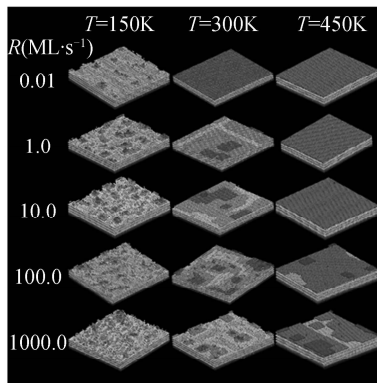


图 2 三种不同的温度下,覆盖率为 10 ML,沉积速率从上到下依次为 0.01、1、10、100、1 000 的 Cu 薄膜形貌

Fig. 2 Snapshot of Cu islands on a model substrate for five deposition rates at three different temperatures

图 3 给出了图 2 中薄膜表面粗糙度随沉积速率及基底温度的变化曲线.可以看出:在较低的沉积速率下,薄膜表面粗糙度随基底温度升高而迅速减小;在较高的沉积速率下,薄膜表面粗糙度随基底温度的升高而缓慢减小<sup>[20]</sup>.另一方面,表面粗糙度随沉

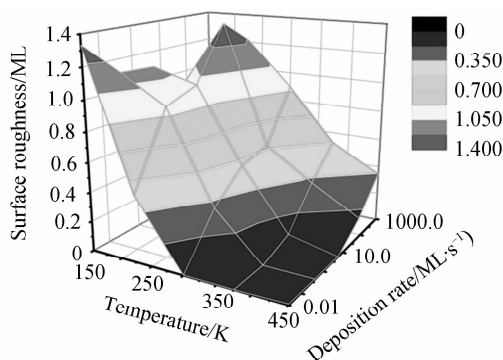


图 3 沉积速率、基底温度与表面粗糙度三维关系  
Fig. 3 The dependence of surface roughness on the substrate temperature and deposition rate

积速率的增加而变大,当沉积速率较大时,沉积原子还来不及迁移到能量更低的位置,就被新沉积的 Cu 原子所覆盖,容易形成分立的岛,增加了表面粗糙度.温度增高可以促进原子的迁移,450 K 时,表面粗糙度随沉积速率变化很小,基本趋于稳定。

## 2.2 基底温度和覆盖率对 Cu 薄膜表面形貌的影响

薄膜的表面形貌和粗糙度一般来说随着原子覆盖率的增加会发生变化,当沉积速率为 1 ML/S 时,不同温度(150 K,300 K,450 K)下原子覆盖率对 Cu 薄膜生长过程、表面形貌和表面粗糙度的影响不同。

图 4 是沉积速率为 1 ML/S 时,不同的原子覆盖率和基底温度下 Cu 薄膜的三维形貌图.通过纵向及横向对比发现:亚单层薄膜的形貌及岛的形状对最终的薄膜形貌有着直接影响.如果沉积初期亚单层薄膜表面分布了许多分立的岛,则后期所形成的多层膜表面也会分布许多小岛,导致表面比较粗糙<sup>[19]</sup>.反之,如果沉积初期亚单层薄膜原子所成的岛比较大且很规则,则后期所形成的多层膜也比较平坦.横向对比发现,本组模拟实验的结果与第一组模拟结果相吻合,随着基底温度的升高,所形成的岛变大且更规则,同时薄膜表面更为平坦。

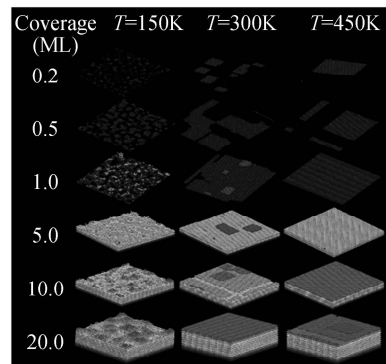


图 4 三种不同的温度下,沉积速率为 1 ML/S 时,覆盖率从上到下依次为 0.2、0.5、1、5、10、20 的 Cu 薄膜形貌

Fig. 4 Snapshot of Cu islands on a model substrate for six types of coverage at three different temperatures

图 5 给出了图 4 薄膜表面粗糙度随原子覆盖率的

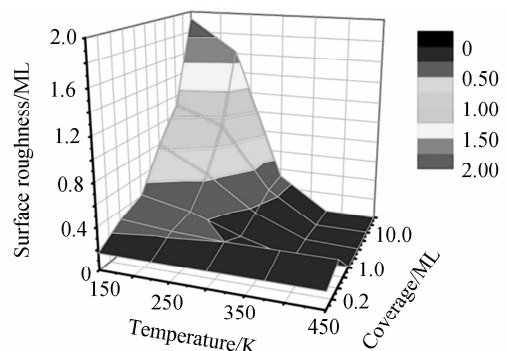


图 5 原子覆盖率、基底温度与表面粗糙度三维关系  
Fig. 5 The dependence of surface roughness on the substrate temperature and coverage

及基底温度的变化曲线,可以看出:在较低的基底温度下,表面粗糙度随着原子覆盖率的增大而迅速增大,但随着基底温度的升高,表面粗糙度随原子覆盖率的增大而缓慢增大<sup>[20]</sup>.当温度达到临界温度(450 K)时,表面原子迁移能力很强,表面粗糙度随原子覆盖率的增加而变化缓慢.

### 3 结论

本文采用 SE-KLMC 方法模拟了 Cu 薄膜的三维生长过程,得到的 Cu 薄膜微观形貌与低速率电子束蒸发制备 Cu 薄膜的扫描电镜微观形貌相似,讨论了沉积速率、基底温度及原子覆盖率对 Cu 薄膜表面形貌和表面粗糙度的影响.结果表明,随着基底温度升高或沉积速率下降,表面岛的数目减少,尺寸变大,同时岛的形状愈来愈规则.当基底温度低于临界温度时,薄膜表面粗糙随原子覆盖率或沉积速率的增大而增大;当基底温度达到临界温度后,薄膜表面粗糙度基本随原子覆盖率或沉积速率的变化很小,趋于稳定.

#### 参考文献

- [1] YAN Guo-jun, CHEN Guang-de, QIU Fu-sheng, *et al.* The optical properties of AlN film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(2): 221-223.  
颜国君, 陈光德, 邱复生, 等. 氮化铝薄膜的光学性能[J]. 光子学报. 2006, **35**(2): 221-223.
- [2] FANG Xiao-ling, GAO Fei, LIU Wei, *et al.* Optical properties of amorphous silicon film by spectrophotometry [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(9): 1825-1828.  
方晓玲, 高斐, 刘伟, 等. SiO<sub>2</sub> 薄膜中咪唑的发光特性[J]. 光子学报. 2008, **37**(9): 1825-1828.
- [3] ZHANG Z Y, LAGALLY M G. Atomistic processes in the early stages of thin-film growth[J]. *Science*, 1997, **276**(5311): 377-383.
- [4] LAGALLY M G, ZHANG Z Y. Thin-film cliffhanger [J]. *Nature*, 2002, **417**(6892): 907-910.
- [5] WANG L G, CLANCY P. Kinetic Monte Carlo simulation of the growth of polycrystalline Cu films[J]. *Surface Science*, 2001, **473**(1-2): 25-38.
- [6] HWANG R Q, SCHRODER J, GUNTHER C, *et al.* Fractal growth of two-dimensional islands: Au on Ru(0001)[J]. *Phys Rev Lett*, 1991, **67**(23): 3279-3282.
- [7] PARSCHAU M, SCHLATTERBECK D, CHRISTMANN K. Nucleation and growth of silver films on a rhenium (0001) surface: a combined STM and LEED study[J]. *Surf Sci*, 1997, **376**(1-3): 133-150.
- [8] MICHELY T, HOHAGE M, BOTT M, *et al.* Inversion of growth speed anisotropy in two dimensions[J]. *Phys Rev Lett*, 1993, **70**(25): 3943-3946.
- [9] WITTEN T A, SANDER L M. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon[J]. *Phys Rev Lett*, 1981, **47**(19): 1400-1403.
- [10] SALIK J. Monte Carlo study of reversible growth of clusters on a surface[J]. *Phys Rev B*, 1985, **32**(3): 1824-1826.
- [11] ZHANG Z Y, CHEN X, LAGALLY M G. Bonding-geometry dependence of fractal growth on metal surfaces[J]. *Phys Rev Lett*, 1994, **73**(13): 1829-1832.
- [12] CORBETT C B. The kinetic monte carlo method: foundation, implementation, and application[J]. *Comput Methods Appl Mech Engrg*, 2008, **197**(41-42): 3386-3398.
- [13] TAKANO J, TAKAI O, KOGURE Y, *et al.* Molecular dynamics, Monte Carlo and their hybrid methods: applications to thin film growth dynamics[J]. *Thin Solid Film*, 1998, **334**(1-2): 209-213.
- [14] RATSCH C, ZANGWILL A, SMILAUER P, *et al.* Saturation and scaling of epitaxial island densities[J]. *Phys Rev Lett*, 1994, **72**(20): 3194-3197.
- [15] HUANG H C, T. Diaz de la Rubia, GILMER G H. An atomistic simulator for thin film deposition in three dimensions[J]. *J Appl Phys*, 1998, **84**(7): 3636-3649.
- [16] WANG Z Y, LI Y H, ADAMS J B. Kinetic lattice Monte Carlo simulation of facet growth rate[J]. *Surface Science*, 2000, **450**(1-2): 51-63.
- [17] ADAMS J B, WANG Z Y, LI Y H. Modeling Cu thin film growth[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **365**(2): 201-210.
- [18] ADAMS J B, FOILES S M, WOLFER W G. Self-diffusion and impurity diffusion of fee metals using the five-frequency model and the embedded atom method[J]. *J Mater Res*, 1989, **4**(1): 102-112.
- [19] ZHENG Xiao-ping. Kinetic Monte Carlo simulation of film morphologies at the initial stages[J]. *Sci China Ser G-Phys Mech Astron*, 2008, **51**(1): 56-63.
- [20] ZHENG Xiao-ping. Kinetic Monte Carlo simulation of Cu thin film growth[J]. *Vacuum*, 2004, **72**(4): 405-410.

## Kinetic Lattice Monte Carlo Simulation of Cu Thin Film Growth

WU Zi-ruo, CHENG Xin-bin, WANG Zhan-shan

(*Institute of Precision Optical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

**Abstract:** The Cu thin film growth process on Cu (100) metal substrate is investigated using a three-dimensional kinetic lattice Monte Carlo (KLMC) method. Four kinetic processes are included in the proposed model: deposition, adatom diffusion, dimer diffusion and ledge adatom diffusion. The activation energies for these three diffusion events are calculated using the embedded-atom method. The dependence of the Cu thin film growth on process parameters, including substrate temperature, deposition rate and coverage, is discussed using the KLMC model. The results show that, as the substrate temperature increases or the deposition rate decreases, the average size of the islands becomes bigger and the number of the islands decreases. As the temperature is low, the film shows fractal growth; at higher temperature, the island becomes compact and more regular in shape. And the higher the temperature, the smaller the Cu thin film surface roughness. When the substrate temperature is lower than the transition temperature, the surface roughness increases as the deposition rate and (or) the coverage increases. At higher temperature, the surface roughness is almost the same for different deposition rates or the coverage.

**Key words:** Thin film growth; Surface diffusion; KLMC simulation; Deposition rate; Substrate temperature; Atom coverage; Surface roughness



**WU Zi-ruo** was born in 1984. Now he is a M. S. degree candidate at Tongji University, and his research interests focus on Monte Carlo simulation of thin film growth and molecular dynamics methods.



**WANG Zhan-shan** was born in 1963. He is a professor, and the head of Institute of Precision Optical Engineering in Tongji University. He is mainly engaged in extreme ultraviolet optics, soft X-ray optics, X-ray optics and optical thin film.