

# 摘要

探索亚单层薄膜外延生长期间二维岛图形的演变过程及规律一直是表面科学领域里十分活跃的研究课题，这是因为薄膜材料制备的质量与生长初期亚单层岛的形状及空间尺寸分布密切相关。本文基于近年来扫描隧道显微镜实验的观察结果，用动力学蒙特卡罗模拟、平均场速率方程分析研究薄膜外延生长初期二维岛的形核和生长行为，并用元胞自动机理论研究相关表面图形的构型和演变规律。全文共分为如下六章。

第一章：简要介绍薄膜生长的基本模式、薄膜生长初期的基本原子过程；回顾有关薄膜生长的理论描述及计算机模拟方面的研究进展。

第二章：研究金属超薄膜外延生长过程，探索岛形状和岛密度对生长控制参数（温度、沉积率、覆盖度）的依赖关系及标度行为，研究衬底对称性对团簇形成的影响，用多重分形理论定量表征多生长中心团簇的非均匀分布。

第三章：用动力学蒙特卡罗模拟研究表面剂诱导外延中二维岛的形成。通过引入近邻配位数依赖性的交换势垒和考虑非对称性岛边缘交换机制，得到了各向异性分枝及规则团状的生长图形。进一步地，基于第一性原理计算结果，建立了扩散-交换-再换位表面剂诱导外延生长模型。用速率方程对该模型进行的分析表明，由再换位表面扩散控制的形核密度与相关原子过程速率之间存在着标度关系。

第四章：研究 Si(111)- $7 \times 7$  再构表面金属纳米团簇的形核和生长动力学，用动力学蒙特卡罗模拟计算增原子和团簇密度随温度和沉积率的演变行为，并将其结果与常规的金属原子在金属表面的生长情形进行了分析比较。研究由层错和非层错半单胞结构上的差异引起的增原子非对称扩散和聚集过程，通过使用层错半单胞优先占据率作为团簇有序生长的判据，讨论了影响团簇自组装生长的动力学机制。

第五章：用元胞自动机理论模拟研究表面生长问题，在二维平面和柱面网格上建



立起圆周元胞自动机和螺旋元胞自动机模型，并对这些模型的生长行为进行了数值模拟计算。

第六章：总结全文。

# Abstract

Studies of the morphological evolution process of two-dimensional islands in submonolayer epitaxial growth have been active in the area of surface science. This is because, the shape and the spatial size distribution of such two-dimensional islands in submonolayer epitaxial growth closely relates to the overall quality of multilayer films. In this thesis, based on the recent experimental observations by STM, the nucleation and growth behavior of two-dimensional islands in the initial stage of film epitaxial growth were investigated by using kinetic Monte Carlo simulation and rate equation analysis; the relevant surface pattern formation and morphological evolution were studied by cellular automaton simulation. The thesis consists of following six chapters.

Chapter One presents a brief introduction to the film growth modes and the basic atomistic processes in the initial stage of film growth, and a review of research progress on the theories and computer simulation about film growth.

Chapter Two devotes to study the epitaxial growth of ultra-thin metal films. The dependence of island shape and density on the growth parameters, such as temperature, flux, and coverage, is investigated; the influence of substrate symmetry on the cluster formation is discussed. With a multifractal theory the nonuniform distribution of the multiple cluster formation is then characterized quantitatively.

Chapter Three studies the two-dimensional pattern formation in surfactant-mediated epitaxy by a kinetic Monte Carlo simulation. By introducing a configuration-dependent exchange barrier and considering the exchange asymmetry at the island edge, the anisotropic dendritic and regular compact islands are obtained. Furthermore, based on the first principle calculation results, a diffusion-exchange-reexchange model for surfactant-mediated epitaxy growth is constructed. A rate equation analysis of the model shows that, nucleus density governed by



the reexchanging-controlled surface diffusion obeys a scaling law with the rates of the relevant atomistic processes.

Chapter Four studies the nucleation and growth kinetics of metal nanoclusters on a Si(111)  $7 \times 7$  reconstructed surface. The evolution behavior of adatom and cluster density with temperature and coverage is simulated by a kinetic Monte Carlo model, and compared with that observed in conventional metal-on-metal systems. The asymmetrical diffusion and aggregation processes caused by the structural difference between fault and unfault half cells are investigated. Using the preference in occupation of fault half cell as a criterion of cluster ordering, the kinetic mechanisms affecting the ordered self-organized growth are discussed.

Chapter Five investigates the surface growth in relevant systems by applying cellular automaton theory. The circular cellular automaton and helical cellular automaton models are constructed on a plain and a cylinder grid, respectively, and the growth behavior of these models is studied by numerical simulations.

Chapter Six is a summary of the thesis.

# 第一章

## 绪论

### 1.1 薄膜生长模式

薄膜材料，特别是电子薄膜材料在现代科技中占有日益重要的地位。为了提高薄膜质量，人们总是通过调整制膜工艺条件来控制成膜的微观过程。随着表面分析技术的发展，特别是扫描隧道显微镜、原子力显微镜的出现，我们可以直接观察到具有原子水平分辨能力的薄膜表面形貌。然而，由于目前在实验上尚无法完全跟踪原子沉积和薄膜生长的所有物理过程，因此，关于实验现象的理论计算及计算机模拟已成为研究薄膜生长的原子过程的重要手段。

外延薄膜的成膜过程及膜的表面结构和形貌依赖于薄膜生长的模式。根据实验观察，薄膜生长可以被分为如下三种模式<sup>[1,2]</sup>：Frank-van der Merve (FV) 生长、Volmer-Weber (VW) 生长和Stranski-Krastanov (SK) 生长。如图 1.1 所示，FV 模式对应于层状生长，在这种情形下，被沉积物质与衬底之间浸润性很好。在薄膜生长初始阶段，沉积物质在衬底上形成许多二维晶核，随着沉积过程的继续，晶核长大并联结成单原子层铺满衬底。这一过程不断重复从而实现逐层生长。VW 模式对于三维生长，与 FV 生长相反，这时被沉积物质与衬底之间浸润性不好，沉积物质在衬底上形成许多三维的岛状晶核，岛状晶核长大后形成表面粗糙的多晶膜。SK 模式介于前两者之间，即先形成单层膜后再岛状生长，这种模式一般发生在二维生长后膜内出现应力的场合。

在图 (1.1) 中， $\gamma_s$  和  $\gamma_a$  分别是衬底和薄膜的表面自由能， $\gamma_i$  是薄膜与衬底之

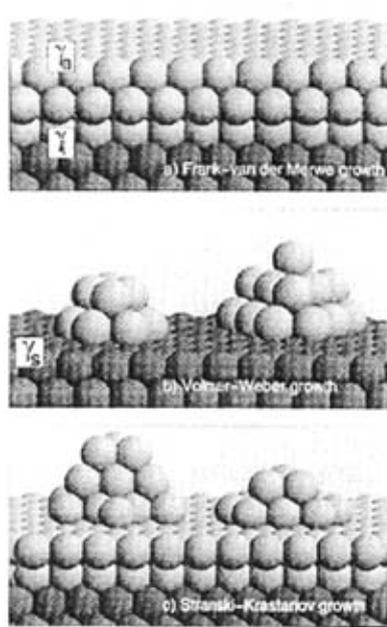


图 1.1 三种不同生长模式示意图。 $\gamma_s$ 、 $\gamma_a$  和  $\gamma_i$  分别是衬底和薄膜的表面自由能及薄膜与衬底之间的界面能。

间的界面能。从热力学角度出发，如果薄膜表面能与界面能之和小于衬底表面能，即： $\gamma_a + \gamma_i < \gamma_s$ ，则吸附层趋于覆盖整个衬底，因此，薄膜以 FV 模式生长。另一方面，如果  $\gamma_a + \gamma_i > \gamma_s$ ，则薄膜以纵向的岛状生长方式在能量上是更加有利的。在 SK 情况下，能量差  $\Delta r = \gamma_a + \gamma_i - \gamma_s$  在生长到临界层厚度时改变符号，导致生长模式从二维层状生长到三维岛状生长的转变。

## 1.2 薄膜生长的原子过程

由于真空沉积过程常常处于热力学非平衡状态，这时薄膜的形核和生长由动力学过程决定。图（1.2）描述薄膜生长期间各种不同的原子过程<sup>[3,4]</sup>：（a）原子的沉积，（b）沉积增原子的表面扩散，（c）增原子在台面相遇形核，（d）增原子在现存岛的



顶上相遇形核，(e) 岛顶上的增原子跳下台阶到达台面，(f) 台面上的增原子吸附到现存岛的边缘，(g) 岛边缘增原子的沿边扩散，(h) 岛边缘增原子跳离岛重新返回台面，(i) 双原子或多原子岛的整体运动。

理解和控制薄膜的表面结构和形貌需要掌握各种动力学过程的细节特征。原子的表面扩散是热激活过程，其速率通常能很好地用波尔兹曼统计描述。通过理论计算或实验测量，可以确定不同原子过程的激活能垒和尝试频率，从而可决定不同原子过程的速率，再通过计算机模拟可以再现或预言岛或薄膜的生长过程<sup>[5-8]</sup>。

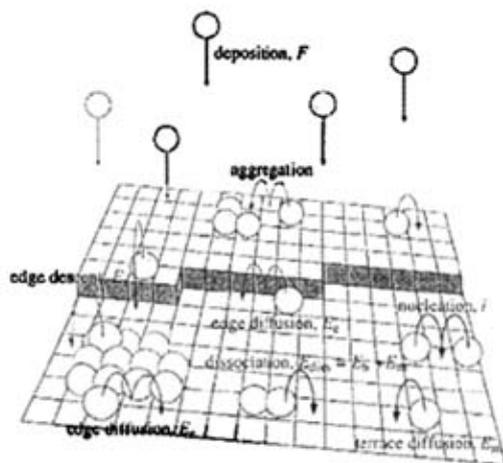


图 1.2 薄膜生长初期的基本原子过程。

从动力学的角度出发，薄膜的不同生长模式在很大程度上依赖于原子在表面不同原子层间的扩散。图(1.2)显示，在顶层台阶边缘处的增原子的配位数是较低的，因此，该原子跨越台阶边缘的势垒  $E_S$  要高于台面扩散势垒  $E_T$ ，这样，存在附加台阶边缘势垒  $E_{ES} = E_S - E_T$ ，即所谓的 Ehrlich Schwoobed (ES) 垒<sup>[9,10]</sup>。ES 垒阻碍原子跨越台阶的扩散。事实上，ES 垒的大小决定薄膜是二维或三维生长。如果 ES 垒较高，则在现存岛上的增原子很难到达较低的台面。它们在现存岛上形核从而形成三维生长。另一方面，如果 ES 垒较低，增原子很容易离开顶层到达较低的台面，然后吸附在岛的边界。随着沉积的继续，这些岛不断生长、合并，形成二维生长<sup>[11-29]</sup>。



## 1.3 薄膜生长的理论和计算机模拟

### 1.3.1 平均场理论

薄膜生长过程可以用基于平均场理论的速率方程描述<sup>[30-34]</sup>, 许多定性的甚至定量的信息(如增原子密度、岛密度等)都可以通过解速率方程得到<sup>[35-41]</sup>。平均场理论引入了临界岛尺寸的概念, 而忽略了岛形态的影响。临界岛尺寸  $i^*$  定义为: 所有尺寸大于  $i^*$  的岛都是稳定的; 而尺寸小于等于  $i^*$  的岛是不稳定的, 在生长过程中能因衰减而消失。假设表面上仅单个原子可以运动, 定义稳定岛的密度为

$$n_x = \sum_{j=i+1}^{\infty} n_j. \quad (1.3.1)$$

通过考虑所有的原子过程, 则描述单原子和岛随时间演变的速率方程为<sup>[1]</sup>:

$$\frac{dn_1}{dt} = F - \sigma_i D n_i n_1 - \sigma_x D n_x n_1 - F\Theta, \quad (1.3.2)$$

$$\frac{dn_x}{dt} = \sigma_i D n_i n_x - 2n_x \frac{d\Theta}{dt}, \quad (1.3.3)$$

方程 1.3.2 右边第一项表示沉积流导致表面上单原子密度增加; 第二项和第三项分别表示, 扩散的增原子遇到临界岛和稳定岛, 使得新的稳定岛的生成及现存稳定岛的生长,  $\sigma_i$  和  $\sigma_x$  分别是临界岛和稳定岛的单原子俘获系数; 最后一项表示原子直接沉积到稳定岛而使得单原子数减少,  $\Theta$  是稳定岛的覆盖度; 方程 1.3.3 右边第一项描述稳定岛的数目因新的稳定岛的形核而增加, 第二项描述稳定岛的合并使得稳定岛数目减少。

通常方程 1.3.2 和 1.3.3 只能用数值方法求解。通过使用准稳态近似<sup>[1, 35]</sup>, 即  $dn_1/dt = 0$ , 并假设  $\sigma_i$  和  $\sigma_x$  之间达到局域热力学平衡, 可以得到稳定岛密度的如下形式的解析解

$$n_x = f(\Theta, i) \left( \frac{D}{F} \right)^{-\frac{1}{i+2}} \exp \left\{ \frac{E_i}{(i+2)k_B T} \right\}, \quad (1.3.4)$$

其中,  $f(\Theta, i)$  是比例系数,  $E_i$  是尺寸为  $i$  的岛的结合能。从上式可以得到稳定岛密度



与沉积流和扩散系数之间的标度关系为

$$n_x \propto \left(\frac{D}{F}\right)^{-\frac{i}{i+2}} \quad (1.3.5)$$

这种简单的标度关系已经从实验和计算机模拟得到了验证，并被用来从实验结果中获取微观生长参数。例如<sup>[42, 43]</sup>，实验上可以测量岛密度随沉积流的变化关系，由 1.3.5 式即可推得临界岛尺寸  $i^*$ 。另一方面，对于已知的临界岛尺寸  $i^*$ ，由岛密度  $n_x$  的温度依赖性可以得到单原子扩散垒  $E_d$  及尝试频率  $D$ 。

### 1.3.2 动力学蒙特卡罗模拟

基于平均场理论的速率方程分析虽然能得到系统平均量随时间的演化关系，但它不能给出生长系统演化的微观过程，特别是，它不能适当地描述生长过程中的岛尺寸分布及岛形状的演变。动力学蒙特卡罗 (KMC) 模拟能弥补这方面的不足<sup>[44]</sup>。在一个典型的 KMC 模拟过程中，首先形成所有相关表面原子过程的列表，计算每个原子过程的速率  $k_i$ 。对于给定的表面原子配置，对所有原子过程的速率求和， $R = \sum_i k_i$ 。选取在范围  $(0, 1]$  中的随机数  $\rho_1$ ，如果速率为  $k_l$  的过程满足下列关系

$$\sum_{i=0}^{l-1} k_i \leq \rho_1 R < \sum_{i=0}^l k_i, \quad (1.3.6)$$

则执行该过程。然后更新模拟时间， $t = t + \Delta t$ ， $\Delta t = -\ln(\rho_2)/R$ ，这里， $\rho_2$  是另一个在范围  $(0, 1]$  之间的随机数。过程  $l$  执行后，系统的配置已被改变，因此需要更新所有可能过程的列表，然后重复上面的模拟步骤。

薄膜生长的模拟模型可大致分为两类。一类是扩散控制的成核生长模型，这类模型假设，扩散的原子一旦到达团簇或聚集体的边缘则并入该团簇。典型的生长模型有：

**扩散限制聚集 (DLA) 模型<sup>[45, 46]</sup>** 在晶格中心处放一个种粒子，远处产生的粒子随机扩散，当扩散粒子扩散到种粒子的近邻位置时即稳定下来，成为聚集体的一部分。该过程不断重复，直至形成具有分形结构的聚集体。DLA 模型很直观地解释了在较低温度下一些金属薄膜生长初期形成的分形结构。

**扩展的 DLA (Extended DLA) 模型<sup>[3]</sup>** 扩散到聚集体边缘的粒子不会立即稳定下



来, 而是沿着聚集体边缘继续运动, 它们寻找的稳定位置是近邻原子数大于等于 2 的位置。粒子沿聚集体边缘扩散使得聚集体的枝杈变粗, 枝杈数减少, 直至形成团状结构。扩展的 DLA 模型能很好地解释实验中观察到的金属超薄膜外延生长期间团簇形状的温度依赖性。

**沉积-扩散-聚集 (DDA) 模型**<sup>[47]</sup> 原子随机地沉积到衬底上, 并在衬底表面随机扩散。当扩散原子相遇时即形成团簇。团簇仍可以继续扩散, 当团簇与扩散原子或其它团簇相遇时即形成岛。随着原子的不断沉积, 聚集体逐渐长大成具有分形结构的集团, 集团的分形维数随沉积覆盖度的增加而增大。DDA 模型比 DLA 模型更切合实际的薄膜生长过程。

另一类是反应控制的形核生长模型, 该类模型中, 扩散到团簇边缘的原子必须克服团簇边缘势垒才能并入该团簇<sup>[48, 49]</sup>。近年来为研究表面剂诱导外延而建立起来的一些生长模型即属于该类型。例如:

**反应限制聚集 (RLA) 模型**<sup>[50, 51]</sup> 沉积的增原子在满单层表面剂台面上扩散; 扩散增原子必须克服势垒与它下面的表面剂原子交换位置到达衬底才能形成稳定的生长中心; 扩散到岛边缘的增原子必须克服岛边缘势垒与它下面的表面剂原子交换位置才能并入该岛, 使得岛不断长大。该模型可以定性地解释某些表面剂诱导外延系统中出现的反常的岛形状转变。

**表面剂帮助的交换扩散模型**<sup>[52]</sup> 沉积的增原子必须与它下面的表面剂原子交换位置才能到达衬底, 从而形成新核或成为现存岛的一员。被埋在表面剂层下的单个增原子可以在表面剂原子帮助下与衬底原子交换位置, 实现在表面剂层下的扩散。该模型是 Camarero 等为研究 Cu/Pb/Cu(111) 系统中表面剂对原子扩散的影响而建立的。模型的模拟结果显示, 表面剂层下的交换扩散降低了增原子迁移率, 增大了核密度, 因而能很好地解释实验上观察到的逐层生长现象。

描述满单层表面剂诱导外延生长原子过程的模型还有: Beben<sup>[53]</sup> 等为模拟 Ge/Pb/Si(111) 系统中岛形状的覆盖度依赖性而提出的团簇尺寸依赖性的交换机制; D. Kandel<sup>[54]</sup> 等为解释一些表面剂诱导外延系统中出现的高密度的形核中心而建立的沉积-再交换-钝化 (DDP) 模型<sup>[55]</sup>等等。



## 1.4 本文的工作

探索亚单层外延生长期间二维岛图形的演变过程及规律一直是表面科学领域十分活跃的研究课题。薄膜外延生长初期岛的形状、尺寸分布等直接影响薄膜生长模式及膜的质量。尽管研究亚单层薄膜生长的工作已有大量的文献报道,但出现从分形到团状结构、从随机到规则生长等如此丰富的团簇聚集现象,其背后的物理机制仍不十分清楚,具体的生长过程及其与生长控制参数的依赖关系还需要进一步的理论和计算模拟方面的分析研究。

本文第二章研究亚单层金属原子在金属表面的外延生长。我们从现有的实验观察结果出发,通过计算机模拟得到了分形、枝晶、随机团状及规则团状的岛图形,详细研究了不同岛图形构型的原子机制,并用分形理论对不同生长条件下的二维岛的分布进行了定量表征。在外延生长中,人们往往希望得到平滑的、高质量的外延薄膜。但在异质外延情况下,由于存在晶格常数的不匹配,生长模式常会变为三维岛状生长。在第三章,我们研究表面剂对亚单层外延生长中二维岛形核生长的影响,探求表面剂修改薄膜生长模式的微观机制。我们用速率方程理论和 KMC 模拟,研究表面剂诱导外延生长初期岛密度随温度和沉积率的演变规律及其标度行为,其结果可用来定性解释相关的生长实验。近年来,利用“幻数团簇+纳米模板”技术实现了全同纳米团簇的自组装生长。实验研究显示,许多金属在 Si(111)-7×7 再构表面上生长形成的低覆盖度纳米团簇阵列敏感地依赖于生长条件。目前这方面理论上的研究大多局限于第一性原理的模拟计算,其微观层次的动力学机制仍不十分清楚。在第四章,我们用 KMC 方法研究 Si(111)-7×7 再构表面上的形核生长行为,模拟实验条件下纳米团簇的生长演化过程,分析影响自组装生长的各种动力学因素。在第五章,我们用元胞自动机理论研究表面生长问题。首先建立相关近邻相互作用系统的圆周元胞自动机和螺旋元胞自动机模型,然后研究这些模型的图形演变规律。

## 第二章

# 亚单层外延薄膜的生长

### 2.1 扩散限制聚集 (DLA) 理论

20 世纪 80 年代初提出来的扩散限制聚集 (DLA) 模型<sup>[45, 46]</sup>是最早研究岛生长形状的理论, 它走在实验工作的前面, 对当时的分形研究起了重要的推动作用。后来, 在 20 世纪 90 年代随着超高真空扫描隧道显微镜的发展, 观察到超薄膜生长初期出现的多枝杈图形与 DLA 模型得到的图形很接近<sup>[56-59]</sup>, 从而在实验上证实了 DLA 模型。

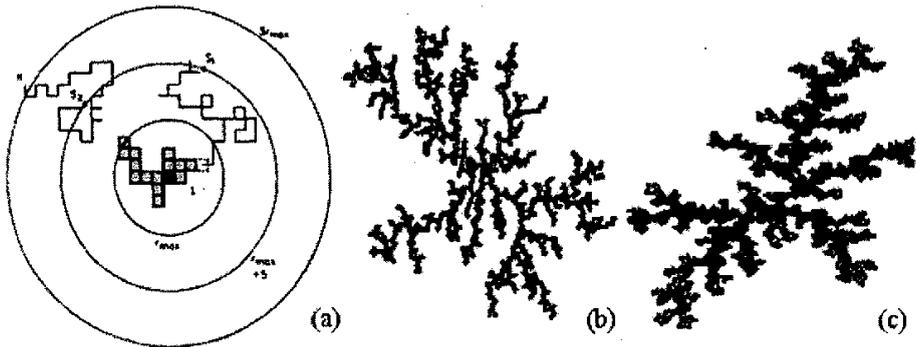


图 2.1 稳定团簇分形生长的计算机模拟。(a) 扩散限制聚集模型; (b) DLA 模型得到的图形; (c) 六角密排衬底上粘附原子沿团簇边界迁移到二配位位置得到的图形。

DLA 模型极其简单, 该模型所产生的图形的形成过程如下, 先在二维正方格子的中心放上一个粒子作为核心, 再在远处随机产生一个粒子并让它作随机的扩散运动, 一旦它行走到核心的最近邻位置就停下来成为两个粒子组成的核心。此后在远处不断产生新的粒子重复上述过程, 直到成千上万个粒子聚集成由中心向外多个方向伸展



的树枝状的随机图形（见图 2.1）。在金属薄膜生长的最初阶段，当生长温度很低时（几十K），增原子可以在金属单晶表面比较充分地扩散，这样的原子过程与DLA模型的假设很相似。计算机模拟中产生的粒子相当于从气相到衬底的原子，粒子在计算机的点阵上的随机行走相当于原子在衬底表面上的扩散。然而，实际的薄膜生长过程远比DLA模型复杂<sup>[60-62]</sup>。事实上，DLA模型给出的岛的平均枝杈宽度约为单个原子宽度，而这种类型的岛迄今尚未在实验室中观察到<sup>[56, 63-66]</sup>。真实的薄膜生长涉及到多原子同时在台面扩散、岛的随机形核、增原子沿岛边缘的扩散、邻近岛之间的相互影响、衬底各向异性等等因素。在本章的下面几节中，我们从实验观察结果出发，用KMC方法系统地研究不同沉积率和不同衬底温度下超薄膜多中心生长过程，定量分析不同的岛边缘扩散过程对图形结构的影响。

## 2.2 各向同性生长的二维岛的构型

### 2.2.1 STM实验观察结果

Michely 等对 Pt/Pt(111) 同质外延生长过程的 STM 观察发现<sup>[67, 68]</sup>，在 200K 以下，岛表现为枝杈状的分形，升高温度后，表现为规则形状生长（如图 2.2）。在团状生长情况下，如果温度为 400 K，岛的形状呈现出较规则的三角形，455 K 时，岛呈现规则的六角形生长，600 K 时又出现三角形生长，但与 400 K 的三角形相比，转了 60°；当生长温度高于 700 K 或低温下生长得到的图形在 700 K 以上温度退火后，岛的形状呈较规则的六角形。他们认为，700 K 以上的生长形貌是由热力学决定的稳定形貌，而 700 K 以下的生长形貌是由动力学决定的形貌。

### 2.2.2 生长模型

对于亚单层覆盖度，岛的形貌主要由沉积率  $r$ 、增原子台面迁移率  $h_s$  及增原子沿岛边缘迁移率  $h_e$  决定。由此可得到沉积间隔  $W = h_s/r$ 。岛的形状（分形或团状）依赖于比率  $h_e/h_s$ 。扩散率表示为 Arrhenius 形式  $h_i = \nu_i \exp(-V_i/kT)$ ，其中， $\nu_i = \nu_s$  和  $\nu_e$  分别为台面扩散和岛边缘扩散的尝试频率，对应的扩散激活能为  $V_i = V_s$  和  $V_e$ 。边缘扩散势垒通常依赖于岛边缘扩散增原子的最近邻原子数。为了分析与分形和团状结构相关的原子过程，我们把岛边缘扩散过程作如下区分（见图 2.3）：（1）岛

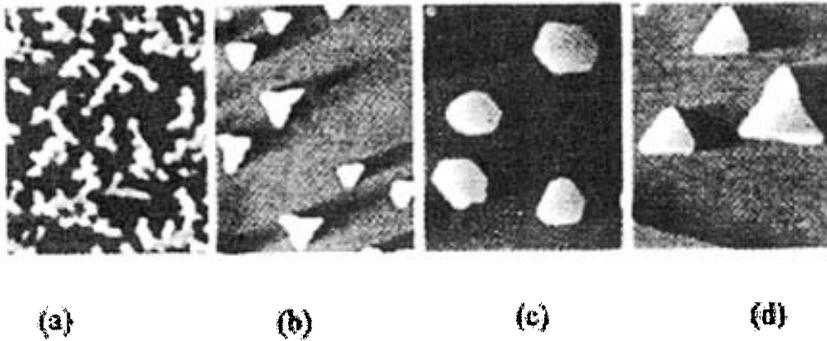


图 2.2 Pt/Pt(111) 外延生长的 STM 图像。(a)  $T = 200 \text{ K}$ ,  $\theta = 0.2 \text{ ML}$ ; (b)  $T = 400 \text{ K}$ ,  $\theta = 0.08 \text{ ML}$ ; (c)  $T = 455 \text{ K}$ ,  $\theta = 0.14 \text{ ML}$ ; (d)  $T = 640 \text{ K}$ ,  $\theta = 0.15 \text{ ML}$ 。

角扩散：扩散前增原子的横向配位数为 1（即处于岛角位置），扩散后其配位数可以是 1 或 2；（2）台阶扩散：扩散前后的横向配位数都是 2；（3）越角扩散：初始横向配位数为 2，扩散后的配位数为 1。与这些边缘扩散过程对应的激活能垒为  $V_e(1)$ 、 $V_e(2)$ 、 $V_e(c)$ ，相应的边缘扩散率分别为  $h_e(1)$ 、 $h_e(2)$ 、 $h_e(c)$ 。模拟过程中，能垒选取为  $V_s = 0.20 \text{ eV}$ 、 $V_e(1) = 0.35 \text{ eV}$ 、 $V_e(2) = 0.45 \text{ eV}$ 、 $V_e(c) = 0.55 \text{ eV}$ 。使用这些能垒参数可在与实验相近的温度下得到 Pt 在 Pt(111) 面上生长的分形和团状的岛。假设  $\nu_s = \nu_e$ ，则得到不同衬底温度下的比率  $h_e/h_s$ （见表 2.1）。当然，岛边缘增原子也可以脱离岛，台面上的增原子也可以再蒸发，但这些率过程在所考虑的温度范围内太慢因而被忽略。

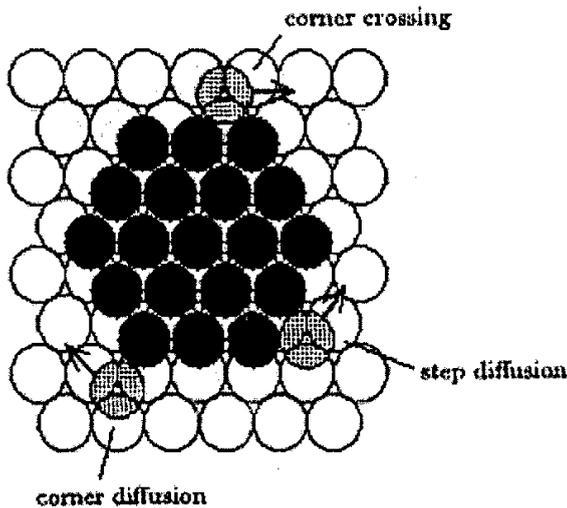


图 2.3 岛角扩散（corner diffusion）、台阶扩散（step diffusion）、越岛角扩散（corner crossing）过程示意图。



模拟在  $420 \times 420$  六角晶格上进行, 使用周期性边界条件。开始时, 一个粒子随机地沉积到衬底, 并以相同的几率沿六个方向扩散到最近邻格点。当该粒子的扩散步数达到  $W$  时, 沉积下一个粒子, 这两个粒子同时在台面上扩散。 $W$  可看作相继沉积粒子之间的时间间隔 (取台面上一次扩散作为时间单位)。这样, 以  $W$  为时间间隔不断向台面沉积粒子。当两个扩散的粒子相遇时, 它们停止扩散并形成形核中心。如果一个扩散的粒子迁移到一团簇的最近邻, 则该粒子以概率  $h_e/h_s$  沿团簇边缘扩散。沿边缘扩散的粒子如果扩散到具有三个横向最近邻的位置或遇到新来的扩散粒子则停止边缘扩散。

表 2.1 不同衬底温度下边缘扩散速率与台面扩散速率的比值。

	100 K	200 K	300 K	400 K	500 K
$h_e(1)/h_s$	$2.80 \times 10^{-8}$	$1.67 \times 10^{-4}$	$3.04 \times 10^{-3}$	$1.29 \times 10^{-2}$	$3.07 \times 10^{-2}$
$h_e(2)/h_s$	$2.58 \times 10^{-13}$	$5.05 \times 10^{-7}$	$6.37 \times 10^{-5}$	$7.09 \times 10^{-4}$	$3.03 \times 10^{-3}$
$h_e(c)/h_s$	$2.38 \times 10^{-18}$	$1.54 \times 10^{-9}$	$1.33 \times 10^{-6}$	$3.94 \times 10^{-5}$	$2.99 \times 10^{-4}$

### 2.2.3 模拟结果

在模拟中, 被沉积的粒子总数固定为  $N = 30 \times 10^3$  ( $\sim 0.17$  单层)。图 2.4 显示在沉积间隔为  $W = 10 \times 10^3$  的情况下, 图形结构随增加的温度从随机分形转变到规则团状。当生长温度为 100 K 时, 沿岛边缘扩散的速率太低 (见表 2.1), 扩散到团簇边缘的增原子来不及松弛到更合适的格点位置即被新扩散来的粒子“钉扎”住。因此, 团簇生长类似于“碰撞-粘接 (hit-and-stick)” DLA 模型 (图 2.4 (a))。当  $T = 200$  和 300 K 时, 岛角扩散和台阶扩散成为活跃的, 但越岛角扩散仍被冻结。随着沿岛边缘扩散率的增加, 图形的枝杈变得越来越粗 (图 2.4 (b))。在  $T = 400$  K, 越岛角扩散也被激活, 生长的团簇变为随机形状的团状岛 (图 2.4 (c))。当生长温度足够高时 ( $T = 500$  K), 越岛角扩散足够地快; 生长最终导致规则的六角形的岛 (图 2.4 (d))。

由表 2.2 可见, 随着  $W$  的增加 (即减小沉积率), 团簇数目减少。当沉积率较高时, 有更多的粒子同时在台面扩散, 由此导致较高的形核率和较多的团簇数。在相同沉积率和相同覆盖度的情况下, 高温时团状生长的团簇数大于低温时分形生长的团簇数。这是因为团状生长时有较多的粒子扩散空间, 因而有较高的新核生成率。表中单个团簇的分形维数用 Sandbox 方法计算, 并取十个团簇的平均值。

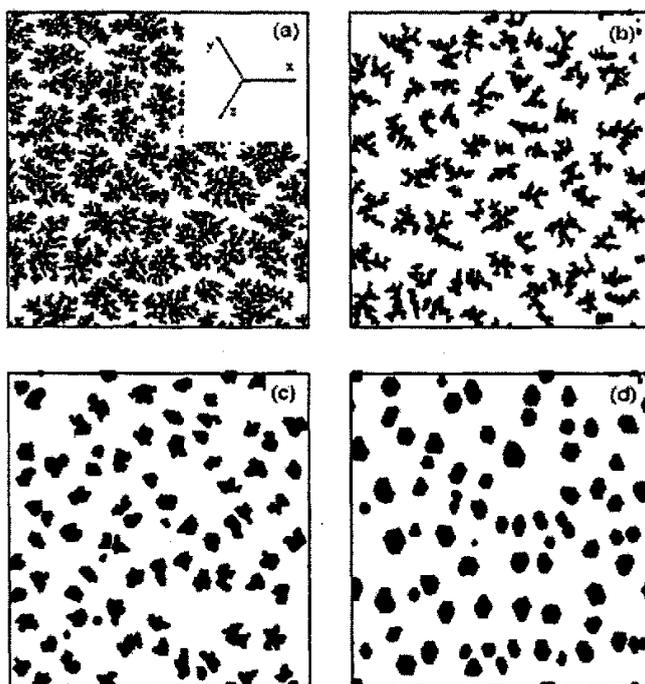


图 2.4 六角衬底上模拟得到的随温度的增加岛图形的演变。(a)  $T = 100$  K, 分形生长; (b)  $T = 200$  K, 增原子沿岛边缘扩散使得岛枝杈变粗; (c)  $T = 300$  K, 随机的团状生长; (d)  $T = 500$  K, 规则的团状生长。

为了定量地分析图形结构的转变, 我们定义参数  $b$  为沿六角衬底三个方向 (如图 2.4 (a)所示) 上的连续原子的平均数

$$b = (b_x + b_y + b_z)/3, \quad (2.2.1)$$

其中  $b_x$  是沿水平方向 ( $x$  方向) 上的平均连续原子数, 且可以表示为

$$b_x = \frac{1}{N_x} \sum_{i,j} a_{ij}, \quad (2.2.2)$$

$N_x$  是沿  $x$  方向上所有岛的连续原子线段总数,  $a_{ij}$  是第  $(i, j)$  线段中的原子数。对于分形生长,  $b$  是分形团簇的平均枝杈宽度; 对于团状生长,  $b$  则是团状岛的平均尺寸。不同衬底温度和不同沉积间隔下的  $b$  值列在表 2.2 中。当温度较低时, 分形团簇的枝杈数目多, 因此平均枝杈宽度小。随着衬底温度的增加, 团簇的枝杈数目减少, 因而团簇的平均枝杈宽度迅速地增加。进一步增加衬底温度导致从分形生长到团状生长的



表 2.2 不同衬底温度和不同沉积间隔下的团簇数  $n$ 、团簇中平均原子数  $S$ 、平均枝杈宽度  $b$  及平均分形维数  $D$ 。

$W =$		100 K	150 K	200 K	250 K	300 K	350 K	400 K	500 K
$10 \times 10^3$	$n$	29	33	37	39	41	40	40	41
	$S$	1034	909	811	769	732	750	750	732
	$b$	1.74	3.18	5.71	8.21	11.98	16.31	21.44	22.08
	$D$	1.68	1.68	1.71	1.77	1.89	1.93	2.00	2.00
$3 \times 10^3$	$n$	49	53	61	65	68	70	74	74
	$S$	612	566	492	462	441	429	405	405
	$b$	1.72	3.23	5.38	7.46	10.13	13.28	15.64	16.18
	$D$	1.66	1.67	1.73	1.73	1.88	1.95	2.00	2.00
$0.5 \times 10^3$	$n$	110	124	137	148	156	159	164	164
	$S$	273	242	219	203	192	189	183	183
	$b$	1.72	3.01	4.78	6.55	8.23	9.45	10.91	11.46
	$D$	1.64	1.66	1.69	1.73	1.91	1.96	2.00	2.00

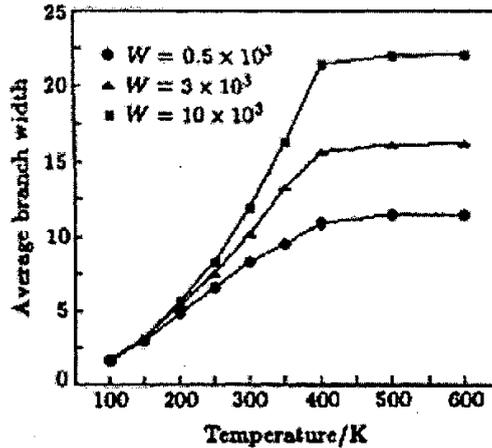


图 2.5 平均枝杈宽度的温度依赖性。

转变, 使得  $b$  值接近于一个饱和值。从图 2.5 和图 2.6 可见, 对于选定的  $V_s$  和  $V_e$  值, 大约在 400 K 时, 发生图形结构的转变。在团状生长的情况下, 岛平均尺寸  $b$  和平均粒子数  $S$  随沉积间隔的增加而增加。图 2.6 显示  $S$  和  $b$  服从关系  $S \propto b^2$ 。

图 2.7 显示在沉积间隔固定为  $W = 30 \times 10^3$  的情况下, 对于四个不同的温度,  $b$  对覆盖度的依赖关系。在低温时 (100 K), 边缘扩散完全被冻结, 在整个生长过程

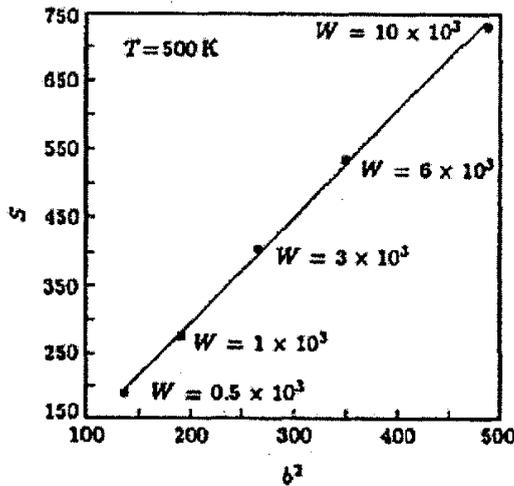


图 2.6 团簇平均原子数与平均枝杈宽度之间的依赖关系。

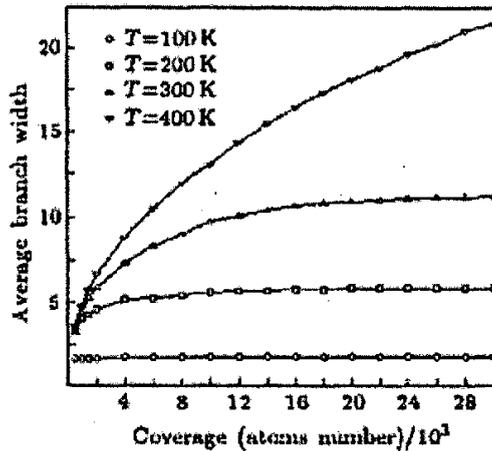


图 2.7 在四个典型温度下平均枝杈宽度与覆盖度的关系曲线。

中分形团簇的枝杈宽度大约为 1.7 (见表 2.3)。在高温下, 由于很高的边缘扩散率, 生长的岛成为团状的, 岛的平均尺寸随增加的覆盖度连续地增加。中温时,  $b$  与覆盖度之间的关系曲线由分别对应于团状生长和分形生长的两段组成。在生长的早期阶段, 岛是团状的, 仅生长到一确定的尺寸之后才出现分枝。在分枝生长期间, 当  $T = 200 \text{ K}$  时, 平均枝杈宽度几乎为常数, 这是由于分形生长的屏蔽效应所致<sup>[45, 69]</sup>; 在  $T = 300 \text{ K}$ , 团簇边界部分地被生长的尖端屏蔽, 因此  $b$  随着增大的枝杈宽度显示出微弱的增加。图 2.7 清楚地显示随增加的温度生长过程从碰撞-粘接 DLA 到团状生长的转变。

表 2.3 不同覆盖度下的平均枝杈宽度  $b$ 。

	$0.5 \times 10^3$	$1 \times 10^3$	$2 \times 10^3$	$6 \times 10^3$	$10 \times 10^3$	$20 \times 10^3$	$30 \times 10^3$
100 K	1.65	1.65	1.66	1.72	1.73	1.71	1.73
200 K	3.39	3.95	4.52	5.36	5.65	5.71	5.71
300 K	3.17	4.32	5.76	8.32	9.67	10.88	11.10
400 K	3.59	4.73	6.64	10.43	13.04	18.13	21.39

## 2.3 岛各向异性生长的动力学机制

### 2.3.1 STM 实验观察结果

随着增原子沿岛周界的扩散的增强, 岛的形状会成为枝晶状(图 2.8、图 2.9), 这是由衬底表面的各向异性所引起的。一般认为, 枝晶生长是生长的各向异性与随机性共同作用的结果<sup>[58]</sup>。Brune 等对 Ag/Pt(111) 的系统研究中观察到由分形生长向枝晶生长的转变<sup>[57]</sup>。当生长温度为 130 K 时, 改变原子的沉积速率, Ag 膜图形就由分形生长转变为枝晶生长。在对 Pt/Pt(111) 系统的研究中也观察到当生长温度由 180 K 增大到 245 K 时由分形生长向枝晶生长的转变<sup>[58, 59]</sup>。图 2.8 是 245 K 时的 STM 图象。岛的轮廓呈三角形, 其边沿  $\langle 110 \rangle$  方向, 其顶端指向  $\langle 112 \rangle$  方向。

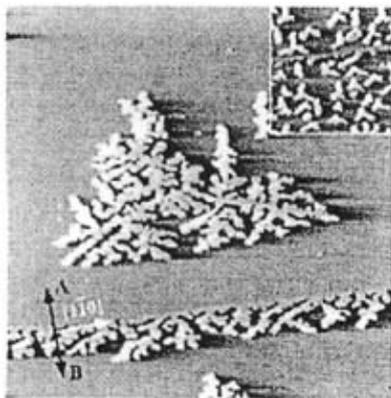


图 2.8 Ag/Pt(111) 在 130 K (主图) 和 80 K (插图) 外延生长的 STM 图像。

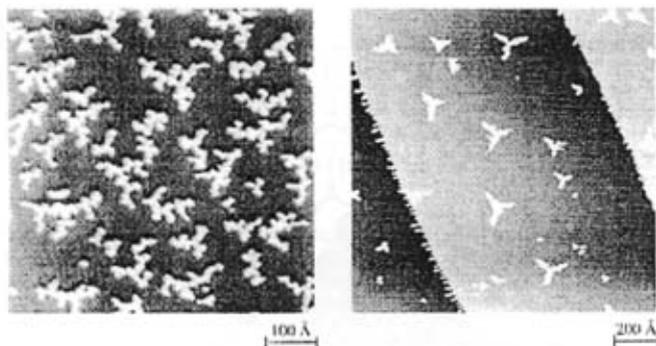


图 2.9 低温下在六角衬底上的各向异性生长。(a) 180 K 时 Pt/Pt(111) 同质外延生长；(b) 300 K 时 Pt 在 Ru(0001) 面上的异质外延生长。

已有一些生长模拟方面的工作研究岛各向异性生长的动力学机制<sup>[70-81]</sup>。在  $fcc(111)$  表面，存在两种不同结构类型的台阶<sup>[67]</sup>，沿这两类台阶的扩散是不同的。引入各向异性的扩散机制后，KMC 模拟能重新产生低温下实验上观察到的分形和枝晶生长。然而，在高温下，许多不同的原子过程同时被激活，因此岛的生长过程要复杂得多，这些不同的非对称的扩散过程怎样影响岛的构型还需要更深入的研究。

### 2.3.2 改进的生长模型

在沉积和生长期间，增原子以速率  $h_s = \nu_s \exp(-E_s/kT)$  在衬底上扩散，以速率  $h_e = \nu_e \exp(-E_e/kT)$  沿岛边缘扩散。这里  $\nu_s$  和  $\nu_e$  是台面和边缘扩散的尝试频率， $E_s$  和  $E_e$  分别是对应的激活能垒。图 2.10 显示一些重要的岛边缘扩散过程。有三种类型的扩散：(1) 从横向配位数为 1 到配位数为 2 的岛角扩散；(2) 从横向配位数 2 到配位数为 1 的跨岛角扩散；(3) 常规的沿台阶扩散（初始和最终的配位数均为 2）。在  $fcc(111)$  面上根据上层原子与下层原子所形成的小面不同，可定义两种类型的密堆积台阶。A 类台阶与下层原子所形成的小面是 (100) 面，B 类台阶与下层原子所成的小面为 (111) 面（见图 2.10）。模型中所用的能垒参数接近于文献中对 Ag/Pt(111) 系统的理论计算值（见表 2.4）。按照 EMT 理论计算，从岛角到 A 台阶扩散的激活能与台面扩散的激活能相当，因此，在沉积的初始阶段，增原子一旦开始形核和聚集，边缘



扩散即成为活跃的。假设  $\nu_s = \nu_e$ ，则得到不同衬底温度下边缘扩散率与台面扩散率的比率（见表 2.5）。

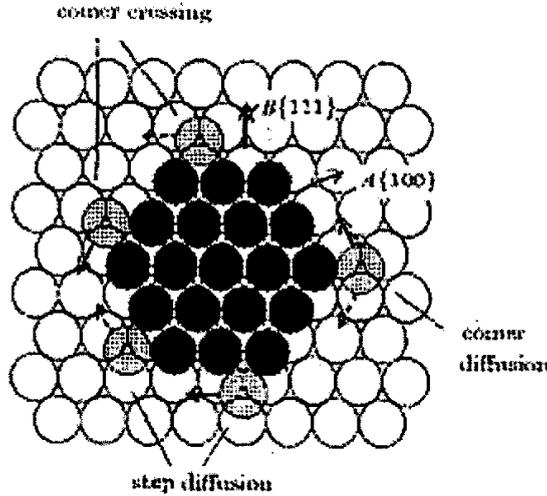


图 2.10 各种岛边缘扩散过程示意图，实线和虚线箭头分别指出沿沟扩散和越顶扩散。

生长模拟在含有  $512 \times 512$  *fcc* 格点的六角格子上进行，使用周期性边界条件。模拟步骤如下：（1）粒子以相等的时间间隔  $W$  相继地沉积到随机选择的表面格点；（2）沉积的增原子同时以相等的几率沿着六个方向扩散。取台面上的一个扩散步为时间单位，则沉积间隔为  $W = h_s/r$ ，其中  $r$  为沉积率，即一个增原子在下一个沉积原子到达之前能在台面上扩散  $W$  步；（3）如果两粒子在最近邻格点相遇，则它们停止扩散并形成一个新核。如果一粒子扩散到一团簇的边缘，则该粒子以几率  $h_e/h_s$  沿着团簇边缘扩散。边缘扩散粒子如果扩散到有三个横向最近邻粒子的位置则停止扩散。

表 2.4 对 Ag/Pt(111) 系统用 EMT 方法计算得到的各种扩散势垒值及在 KMC 模拟中使用的势垒值。

	$E_s$	$E_{cA}$	$E_{cB}$	$E_{Ae}$	$E_{Be}$	$E_{Ac}$	$E_{Bc}$
EMT	0.080	0.080	0.248	0.187	0.389	0.244	0.415
KMC	0.100	0.100	0.250	0.180	0.320	0.240	0.350

岛密度由沉积间隔  $W$  决定，即  $W$  较小时形成高密度的小岛，较大时则得到低密度的大岛。在衬底温度为  $T = 80$  K、 $150$  K 和  $240$  K 的情况下，我们分别选取



表 2.5 不同衬底温度下边缘扩散速率与台面扩散速率的比值。

	$h_{cB}/h_s$	$h_{Ac}/h_s$	$h_{Be}/h_s$	$h_{Ac}/h_s$	$h_{Bc}/h_s$
80 K	$3.62 \times 10^{-10}$	$9.22 \times 10^{-6}$	$1.42 \times 10^{-14}$	$1.00 \times 10^{-9}$	$1.84 \times 10^{-16}$
150 K	$9.22 \times 10^{-6}$	$2.06 \times 10^{-3}$	$4.10 \times 10^{-8}$	$2.00 \times 10^{-5}$	$4.00 \times 10^{-9}$
240 K	$7.13 \times 10^{-4}$	$2.10 \times 10^{-2}$	$2.42 \times 10^{-5}$	$1.16 \times 10^{-3}$	$5.69 \times 10^{-6}$

$W = 2 \times 10^3$ 、 $2 \times 10^4$  和  $1 \times 10^5$ ，相应的沉积率在 0.001–0.1 ML/s 范围内。

### 2.3.3 模拟结果

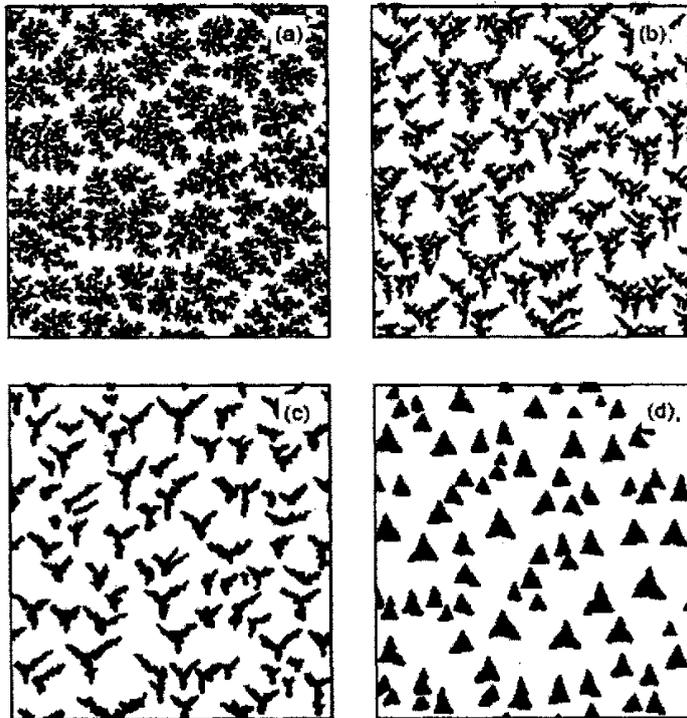


图 2.11 六角衬底上模拟得到的多中心生长图形。(a) 碰撞-粘接 (hit-and-stick) 分形生长；(b) 枝晶生长；(c) 极端各向异性生长；(d) 规则团状生长。

图 2.11 显示从分形、枝晶、到团状生长的一系列模拟图形。模拟中覆盖度固定为  $\sim 0.15$  单层 (总沉积粒子数为  $N = 4 \times 10^4$ )。在图 2.11(a) 中, 台面扩散是唯一允许的原子位移。增原子在台面不断扩散直到不可逆地粘接到团簇的边界。因此团簇的生长



类似于“碰撞-粘接 DLA”模型。在 80 K，从岛角到 A-台阶的扩散（从岛角到 B-台阶的扩散需要较高的温度才能激活）诱导枝晶形状的岛。岛的枝杈主要沿三个方向生长（图 2.11(b)）。增加温度到 150 K，沿 A-台阶的扩散被激活，但沿 B-台阶的扩散仍被冻结。生长的各向异性导致针形的岛。在此温度，各向异性的岛角扩散有利于在 A-方向的生长（见图 2.10），沿台阶扩散除了能使枝杈变粗外，它的各向异性促进 A-方向上的生长。我们在如下的模拟中检验了这一效应。通过设置能垒  $E_{Be} = E_{Ae} = 0.18$  eV，取消台阶扩散的各向异性，其它参数取与图 2.11(c) 中相同时，模拟结果见图 2.12。与图 2.11(c) 比较，图 2.12 中沿 A-方向的生长没有图 2.11(c) 明显，且由于对称的台阶扩散使得图形显示出更多的随机的特性。由此我们得出结论，正是由于各向异性的岛角扩散和台阶扩散共同作用的结果导致岛显示出极端地各向异性地生长。

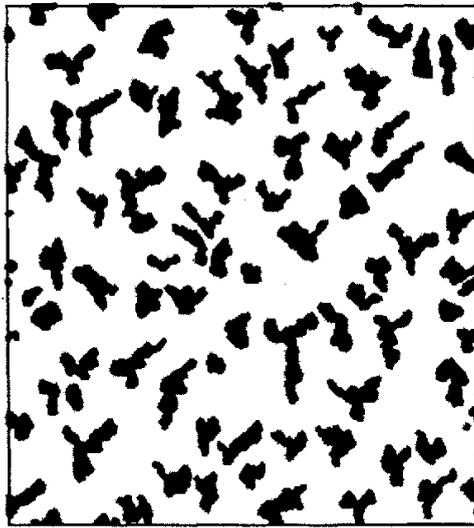


图 2.12 模拟得到的生长图形，其中，势垒  $E_{Be} = E_{Ae} = 0.18$  eV，所有其它参数与图 2.11(c) 中相同。

当温度达到 240 K 时，越角扩散过程被激活，生长的岛显示团状结构。由于能垒  $E_{Ac}$  和  $E_{Bc}$  之间相差较大，从 A-台阶经岛角到 B-台阶的扩散要比从 B-台阶经岛角到 A-台阶的扩散容易得多。增原子将堆积在 B-台阶，使得 B-台阶较快地生长并消失，最终导致三角形的岛，其尖端指向 B-方向（图 2.11(d)），在这一温度，图 2.10 所描述的所有的边缘扩散过程均成为活跃的，但各向异性的跨岛角扩散在控制岛形状和取向中取决定性作用。

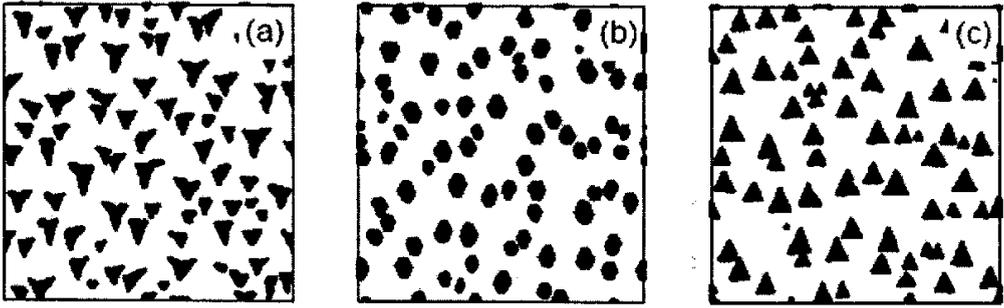


图 2.13 不同的岛角非对称性扩散对岛形状的影响。(a) 仅考虑岛角扩散的各向异性；(b) 同时考虑岛角扩散和越岛角扩散的各向异性；(c) 仅考虑越岛角扩散的各向异性。

由图 2.11(b)和 2.11(c)可见，当温度较低时，各向异性的岛角扩散对岛形状有较强的影响。另一方面，在较高的温度下，各向异性的跨岛角扩散起关键作用。为了比较两类非对称岛角扩散的动力学效应，我们把岛角扩散和跨岛角扩散的势垒设置成相同值，即  $E_{cA} = E_{Ac} = 0.24 \text{ eV}$ ， $E_{cB} = E_{Bc} = 0.35 \text{ eV}$ ，并取消台阶扩散的各向异性。模拟结果见图 2.13。在图 2.13(a)中，我们也取消跨岛角扩散的各向异性，这样，仅各向异性的岛角扩散导致由 B-台阶包围的三角形岛（岛的定向与图 2.11(b)和 2.11(c)中岛的定向相同）。在图 2.13(c)中，唯一的非对称性是各向异性的跨岛角扩散，由此生长的岛是 A-台阶包围的三角形。当两种类型角扩散非对称性同时存在时，各向异性的岛角扩散有利于 A-台阶生长，其逆过程（即各向异性的跨岛角扩散）则有利于 B-台阶生长，两种效应相互竞争，其结果是生长的岛展示出两种类型台阶的六角形的岛（图 2.13(b)）。模拟显示，在团状生长情况下，岛形状主要由两种非对称角扩散的相对强度决定。当然，各向异性的台阶扩散能促进 A-方向的生长，但该非对称扩散不是影响岛形状的决定性因素。

### 2.3.4 二维岛构型及其分布的定量表征

多重分形方法是定量描述某些复杂图形及物理量非均匀分布的有力工具<sup>[82-96]</sup>，已被用来定量表征透射电镜观察到的分枝图形<sup>[94,95]</sup>、原子力显微镜测量的粗糙表面<sup>[89,90]</sup>、蒙特卡罗方法模拟的二次电子分布<sup>[91,92]</sup>，等等。为了定量描述亚单层薄膜多中心生长的详细几何特性，我们需研究不同生长条件下岛图形的多重分形行为，并计算其多重分形谱。



利用盒计数法, 可得生长概率为

$$P_{ij} = S_{ij}(\varepsilon) / \sum_{ij} S_{ij}(\varepsilon), \quad (2.3.1)$$

其中  $S_{ij}(\varepsilon)$  是尺寸为  $\varepsilon$  ( $\varepsilon \leq 1$ ) 位于  $(i, j)$  处的方格中的原子数,  $\sum_{ij} S_{ij}(\varepsilon)$  是所有方格内原子数的总和。改变  $\varepsilon$ , 可得概率分布子集为 :

$$P(\varepsilon) \sim \varepsilon^\alpha, \quad (2.3.2)$$

$\alpha$  是奇异指数。每一子集中具有相同  $P(\varepsilon)$  的元素个数  $N_\alpha(\varepsilon)$  可表示为

$$N_\alpha(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-f(\alpha)}, \quad (2.3.3)$$

其中  $f(\alpha)$  是子集  $\alpha$  的分形维数。为了测量  $f(\alpha)$ , 定义配分函数  $\chi_q(\varepsilon)$

$$\chi_q(\varepsilon) = \sum [P_{ij}(\varepsilon)]^q \sim \varepsilon^{\tau(q)}, \quad (2.3.4)$$

$q$  被称作权重因子。 $\tau(q)$  是描述标度率的指数, 由  $\ln \chi_q - \ln \varepsilon$  曲线族的斜率可得  $\tau(q)$ , 经勒让德变换<sup>[91, 92]</sup>

$$\alpha = \frac{d\tau(q)}{dq}, \quad (2.3.5)$$

$$f(\alpha) = \alpha q - \tau(q) \quad (2.3.6)$$

可得多重分形谱  $f(\alpha) \sim \alpha$ 。

图 2.14 显示与图 2.11 对应的生长几率分布的多重分形谱。表 2.6 列出了多重分形谱的相关参数, 其中,  $f(\alpha)_{max}$  是  $f(\alpha)$  的顶值, 即岛分布图形的 Hausdorff 维数; 谱的宽度为  $\Delta\alpha = \alpha_{max} - \alpha_{min}$ , 谱的左边高  $\Delta f' = f(\alpha)_{max} - f(\alpha_{min})$  及右边高  $\Delta f'' = f(\alpha)_{max} - f(\alpha_{max})$ 。从图 2.14 可明显看出, 随着温度增加, 多重分形谱的宽度和高度增加, 而其顶值  $f(\alpha)_{max}$  减小。当温度较高时, 生长的图形中相邻岛之间有较大的空白区域, 使得岛图形的 Hausdorff 维数较小。最小奇异指数  $\alpha_{min}$  和最大奇异指数  $\alpha_{max}$  分别联系到最大和最小的生长几率子集 (方程 2.3.2)。随着图形最大和最小几率子集间的差别变大, 因而生长几率分布变得越不规则和越不均匀。参数  $f(\alpha_{min})$

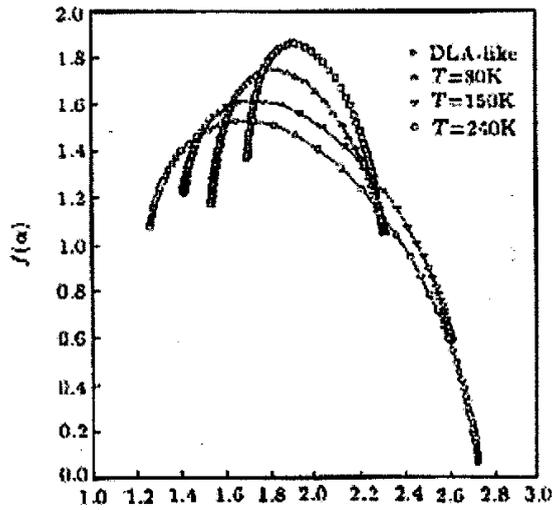


图 2.14 对应于图 2.11 的多中心生长的多重分形谱。

和  $f(\alpha_{max})$  分别是最大和最小子集的分形维数。随着温度的增加，团簇的枝杈数迅速地减少，与最小子集相联系的分形维数也就越来越小，使多重分形谱的右边高越来越大，谱  $f(\alpha)$  显示出非对称的钩状结构。多重分形的分析结果表明，虽然高温生长时得到的单个团状岛不是分形体，但这些不同尺寸团状岛的随机分布还是显示出多重分形行为。

表 2.6 图 2.14 中多重分形谱的参数值。

	$\alpha_{min}$	$\alpha_{max}$	$\Delta\alpha$	$f(\alpha)_{max}$	$f(\alpha_{min})$	$f(\alpha_{max})$	$\Delta f'$	$\Delta f''$
DLA-like	1.697	2.282	0.585	1.863	1.371	1.221	0.492	0.642
80 K	1.534	2.317	0.783	1.748	1.168	1.047	0.580	0.701
150 K	1.414	2.607	1.193	1.621	1.216	0.580	0.405	1.041
240 K	1.262	2.724	1.462	1.533	1.074	0.073	0.459	1.460

# 第三章

## 单层表面活性剂诱导的外延生长

### 3.1 反应限制聚集 (RLA) 理论

#### 3.1.1 表面活性剂诱导外延

外延生长中的表面活性剂效应研究是最近十年来薄膜生长研究领域中的热点问题之一<sup>[97, 98]</sup>。表面活性剂是一种既不同于基底材料也不同于外延生长材料的物质。在生长过程中引入少量的表面活性剂会使生长模式发生从岛状生长到层状生长的转变，从而有利于制备出原子级光滑的表面<sup>[11, 12, 21, 22, 99-103]</sup>。表面活性剂材料的选用依赖于具体的生长系统。通常，所选用的表面活性剂必须满足下列条件：（1）能够使生长向层状模式进行；（2）必须与薄膜材料和基底材料都不融合；（3）生长完成后应该容易将表面活性剂成分从生长系统中分离出来。

在金属外延生长中往往只需加入少量小于一个单原子层的表面活性剂就可以改变生长模式。例如，在纯的 Ag 或 Pt 的同质外延生长中典型的生长模式为岛状生长。Vrijmoeth 等用 STM 观察到了 Sb 诱导 Ag 的逐层生长过程<sup>[104-107]</sup>。他们认为，Sb 的引入使扩散势垒增高，降低了 Ag 原子在台面上的迁移率，使岛密度增加；另一方面使台阶边缘势垒减小，使得台阶处的原子跳下来的概率增加。其次，Sb 的引入也使原子沿岛边缘扩散困难，使岛边缘很不规则。这些效应都使得薄膜生长更倾向于二维生长。

在半导体外延生长中，一般需要在生长前先在基底表面覆盖一个满单层的表面活性剂。从动力学的观点出发，如果沉积原子在表面活性剂层上的扩散速率小于它们在



基底上的扩散速率，那么表面活性剂的介入会减小沉积原子的扩散范围，增加了形核密度，从而有利于二维逐层生长。

### 3.1.2 表面活性剂诱导外延中二维岛构型的实验观察

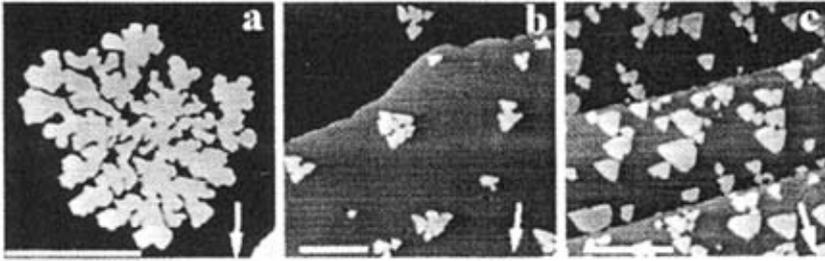


图 3.1 室温时沉积速率为 0.0012 ML/s (图(a)、(b))、0.0067 ML/s (图(c)) 时 Ge/Pb/Si(111) 系统中所形成的二维岛的形状。

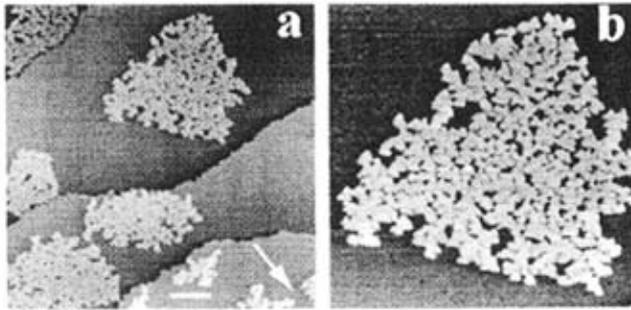


图 3.2 沉积速率为 0.0067 ML/s, 在 80°C 时 Ge/Pb/Si(111) 系统中所形成的密集分枝状的岛。

近年来, Tsong 小组用 STM 对一单层 Pb (表面活性剂) 诱导的 Ge 在 Si(111) 面上的形核和生长行为进行了详细地研究<sup>[108-111]</sup>。特别是, 他们系统地研究了亚单层二维岛的形状和密度随温度、沉积率和覆盖度的演变。他们发现, 在 Ge/Pb/Si(111) 系统中, 升高温度或降低沉积率时, 基底上形成大的分形岛; 而在降低温度或增加沉积率时得到小的团状岛。图 3.1(a) 给出的是低沉积率 (0.0012 ML/s) 时, 实验上观察到的大的分形岛形状。当提高沉积率到 0.0067 ML/s 时, 所得到的是小三角形团状岛 (图 3.1(c))。在与图 3.1(c) 所示相类似的实验条件下 (即保持沉积率和覆盖度不变), 把生长温度提高到 80°C 时, 则在 Si(111) 基底上形成许多较大的分枝状的岛 (图 3.2)。



由此可见, 当降低生长温度或提高沉积率时, 会发生岛形状从分形到团状转变。这一结果与 DLA 理论的预言结果完全相反。

### 3.1.3 RLA 模型

为了解释 Ge/Pb/Si(111) 系统中观察到的反常的岛形状转变, 王恩哥研究组建立了表面剂诱导外延生长的 RLA 模型<sup>[50, 51]</sup>。该模型包含三个基本假定: 首先, 沉积原子需要克服一个较高的能量势垒与表面活性剂原子发生位置交换后才能成为稳定的形核中心。其次, 后到来的沉积原子仍需要克服一个能量势垒与表面活性剂原子发生位置交换, 然后才能成为稳定岛的一部分。最后, 仅仅是那些发生了位置交换的沉积原子才能形成岛, 即处于表面活性剂层内的岛才是稳定的。与此相应, RLA 模型包括三个最基本的原子过程(图 3.3)。(a) 沉积原子在表面活性剂层上快速扩散; (b) 沉积原子与表面活性剂原子交换位置成为形核中心; (c) 扩散到岛边缘的增原子与表面活性剂原子交换位置从而成为稳定岛的一部分, 使得岛不断长大。

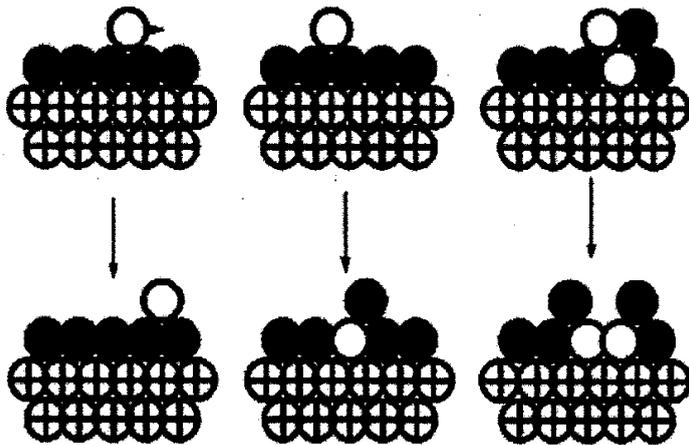


图 3.3 RLA 模型中三个主要的原子过程。

在 RLA 模型中, 形核过程是反应过程 (reaction), 后到来的沉积原子会粘附到岛上并经过一段较长的时间后才会参与生长过程, 成为岛的一部分, 因此生长过程也是反应控制的过程。由于粘附到岛边缘的原子会阻碍 (或称为屏蔽) 后到来的原子粘附到岛边缘的相同位置, 从而导致岛的有效边界减小, 这种“屏蔽效应”的大小由粘附到岛边缘的原子的寿命和相继两个原子到来的时间间隔的比值决定。在温度比较高



时, 粘附在岛边缘的原子寿命比较短, 而在沉积速率比较低时, 两个原子相继到来的时间间隔比较长, “屏蔽效应”较小, 因此得到分形岛。在温度比较低或沉积率比较高时, 在岛周围总会粘附上很多的沉积原子, “屏蔽效应”比较强, 这样, 后到来的沉积原子不会立即粘附到岛上, 而是会沿着岛边缘运动, 导致形成团状岛。因此 RLA 模型能很好地定性解释 Ge/Pb/Si(111) 系统的实验观察结果。

在表面剂诱导外延生长的计算机模拟中, 除了 RLA 模型外, Beben<sup>[112-114]</sup> 等为了模拟 Ge/Pb/Si(111) 系统中二维岛形状和密度随覆盖度的演变, 提出了岛尺寸依赖性的交换机制, Camarero 等<sup>[115-117]</sup> 在对 Cu/Pb/Cu(111) 系统的研究中建立了表面剂层下的交换扩散机制, 等等。在本章的以下几节, 我们首先扩展 RLA 模型, 使之能够模拟实验上观察到的规则形状的岛和各向异性生长的分枝或团状的岛。然后通过速率方程分析和 KMC 模拟, 研究表面剂诱导外延生长中另一个重要的原子过程—再换位过程 (reexchange) 对形核和生长的影响。

## 3.2 正方衬底上的分形及规则团状生长

### 3.2.1 生长模型

在一单层表面剂诱导的薄膜外延中, 控制形核和生长的决定性的原子过程是沉积增原子与表面剂原子之间的位置交换。为了改进以前的模拟结果, 我们在模型中使用构型依赖性的能垒, 并讨论该能垒参数对二维岛构型及岛密度的影响。

设物质 B 在一单层表面剂 S 覆盖的衬底 A 上生长。开始, 沉积增原子以速率  $h_d = \nu \exp(-V_d/kT)$  在表面剂台面上扩散, 这里  $\nu$  是尝试频率,  $V_d$  是扩散激活能。当一个扩散的增原子通过克服势垒  $V_s (> V_d)$  与它下面的表面剂原子交换位置时, 则在表面剂层下形成一单原子岛, 此即形核过程。增原子一旦经历交换过程到达衬底则不能再移动 (死原子)。稳定的岛由表面剂层下的死原子组成 (见图 3.4)。为简单起见, 忽略表面剂台面上增原子之间的结合能, 即表面剂层上形成的团簇是不稳定的。当一个扩散的增原子运动到一死原子岛的边界时, 则保持粘附在此边缘位置。该增原子仍然是活跃的, 但它最终通过克服一岛边缘交换垒与它下面的表面剂原子交换位置从而成为该岛的一部分。由于岛边缘相邻死原子的帮助交换效应, 岛边缘交换垒比形核所要克服的交换垒  $V_s$  要低。如果一个粘附在岛边缘的增原子有  $n$  个表面剂层下的最近

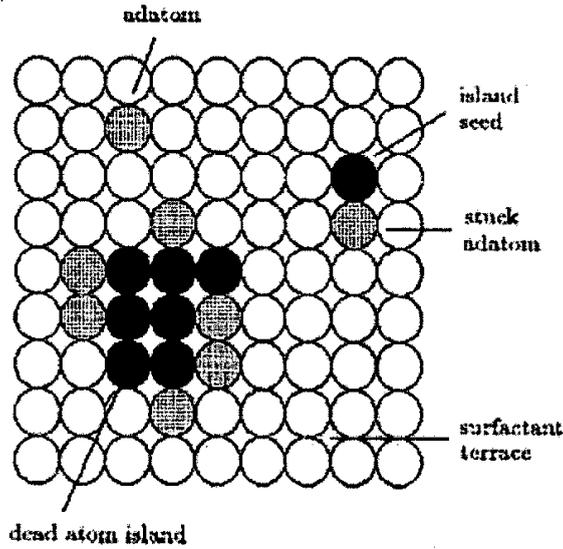


图 3.4 表面剂诱导外延生长模型。白圆代表表面剂原子，灰圆代表吸附在表面剂台面上的B-类型原子，黑圆代表交换之后埋在表面剂层下的B-类型原子。

邻死原子，则岛边缘交换垒可表示为  $V_s - nV_a$ 。相应地，增原子与它下面的表面剂原子交换位置形成新核 ( $n = 0$ ) 的速率或并入现存岛边缘 ( $n = 1, 2, 3$ ) 的速率可表示为构型依赖性的形式  $h_e = \nu \exp[-(V_s - nV_a)/kT]$ ，这里假设所有原子过程有相同的尝试频率。模型中使用的能垒满足关系  $V_a \ll V_d < V_s$ 。三个能垒中  $V_s$  最大是因为相应的交换过程涉及到层间原子位移。由于表面剂层的化学钝化作用，表面扩散势垒相对较小。 $V_a$  很小意味着岛边缘交换垒也相对较高。

模拟在  $200 \times 200$  正方晶格上进行，且使用周期性边界条件。原子以沉积率  $r$  沉积到衬底上随机选取的位置。在相继两个沉积原子到达衬底的时间间隔内，每个在台面上扩散的增原子可以在随机选取的四个方向上扩散  $h_d/r$  步。另外，对每个扩散步，每个活跃的增原子以几率  $h_e/h_d$  与下面的表面剂原子进行位置交换。设置能垒参数  $V_d = 0.6 \text{ eV}$ ， $V_s = 0.95 \text{ eV}$ ，尝试频率  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ，生长温度、沉积率和  $V_a$  作为可调参量。

### 3.2.2 岛形状和密度的演变

图 3.5 显示在覆盖度  $\theta = 0.1 \text{ ML}$ 、沉积率  $r = 0.003 \text{ ML/s}$  和  $V_a = 0.09 \text{ eV}$  情况下岛形状随温度的演变。在高温时 ( $370 \text{ K}$ )，岛边缘交换率较高，到达岛边缘的增原子很

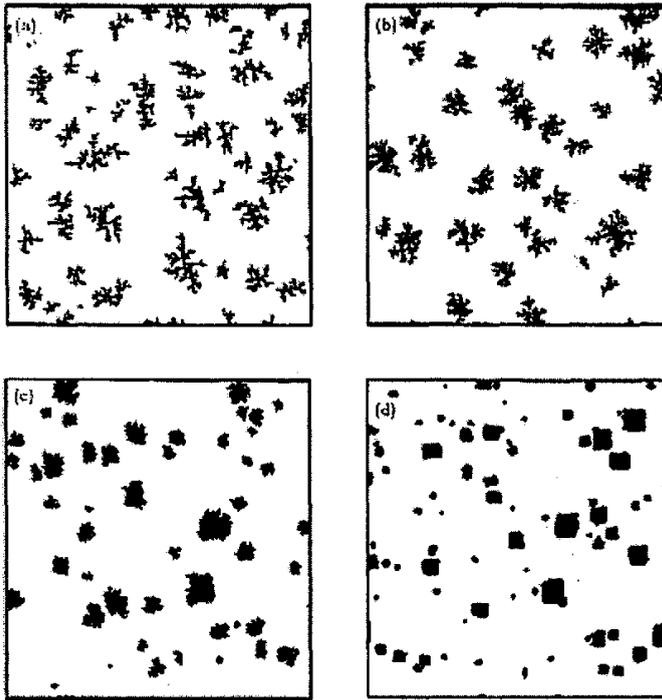


图 3.5 沉积率为 0.003 ML/s 和覆盖度为 0.1 ML 时的模拟图形。(a)  $T = 370$  K, (b)  $T = 330$  K, (c)  $T = 310$  K, (d)  $T = 300$  K。

容易在粘附点发生位置交换成为该岛的一部分。因此,生长的岛显示分形结构,类似于碰撞-粘接 DLA 模型(图 3.5(a))。当  $T = 330$  K 时,粘附在岛边缘的增原子在发生交换之前能在该处停留相对较长的时间,在此期间,这些粘附增原子屏蔽后来的增原子粘附到与之相同的岛边缘点。结果,其它未被粘附的岛边缘点有更多的机会俘获扩散来的增原子从而成为活跃的生长点。这样,生长得到的分形岛具有较粗的枝杈(图 3.5(b))。随着温度的进一步降低,减小的岛边缘交换率使得粘附在岛边缘的增原子数增加,因此,屏蔽效应增强,生长的岛显得更加紧致(图 3.5(c))。当温度足够低时(300 K),任何自由的岛边缘点都能有效地俘获增原子,所以沉积期间岛边界保持被粘附增原子所包围。在我们的模型中岛边缘交换全依赖于岛边缘与粘附增原子相邻的死原子数,因此,粘附在扭折点( $n = 2$ ,见图 3.4)的增原子比粘附在直台阶边上的增原子( $n = 1$ )更容易发生位置交换。随着交换过程优先在扭折处进行,岛边缘的扭折点不断减少,使得岛边界趋于形成规则的直边。所以,低温下的生长最终导致反映衬底晶格对称性的具有规则形状的岛(图 3.5(d))。

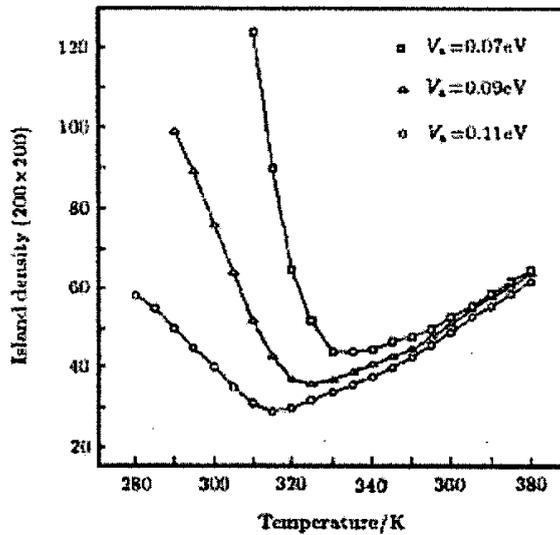


图 3.6 岛密度与温度之间的依赖关系。

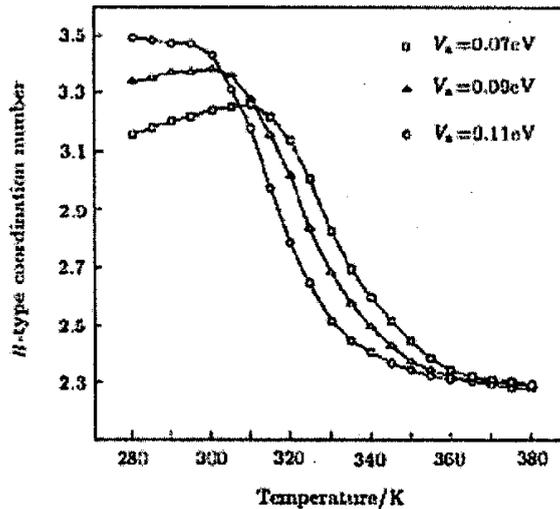


图 3.7 平均 B-类型原子配位数随衬底温度的演变。

除了岛形状之外，在模拟中也同时获得了岛密度随温度的演变。岛密度与温度的关系曲线（见图 3.6）由下降部分和上升部分组成，分别对应于低温区的团状生长和高温区的分形生长。这一结果与 Liu 等的模拟结果<sup>[50]</sup>类似。这里我们定量研究岛边缘交换垒对岛密度的影响。从图 3.6 可见，随着岛边缘交换垒增加（ $V_a$  从 0.11 eV 减小到 0.07 eV），低温团状区的岛密度迅速增加，而高温分形区的岛密度则变化很小。岛



密度的演变行为也与屏蔽效应密切相关。在沉积期间，如果屏蔽效应很强，扩散的增原子可以来回多次与岛边缘粘附增原子发生碰撞。此过程增加了增原子形成新核而不是并入岛边界的机会。在高温分形生长的情况下，屏蔽效应很弱，岛边缘交换垒的小量增加不会引起屏蔽效应有意义的增强，结果，岛密度的变化不明显。与此相反，对于低温团状生长，屏蔽效应较强，岛边缘垒的增加进一步增强了屏蔽效应。这是岛生长被屏蔽的极端情况，导致岛密度显著地增加。由此可见，较高岛边缘交换垒有利于小的团状岛的形核。这一结果为实验观察到的在表面剂诱导的 Ge/Si 异质外延或其它的表面剂诱导的外延系统中出现的高密度的小团状岛提供合理的解释<sup>[118-123]</sup>。

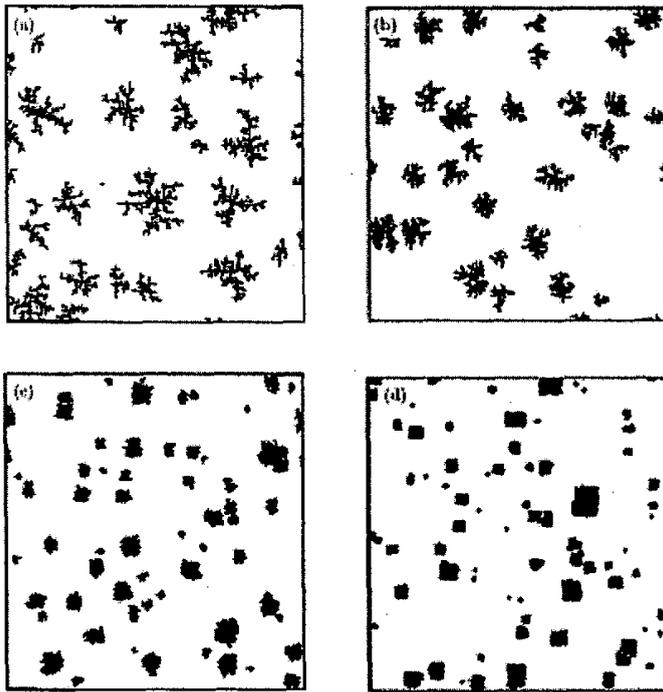


图 3.8 温度为 320 K、覆盖度为 0.1 ML 时岛形状随沉积率的演变。(a)  $r = 0.0001$  ML/s; (b)  $r = 0.002$  ML/s; (c)  $r = 0.01$  ML/s; (d)  $r = 0.02$  ML/s。

为了定量地表征这些多生长中心的分形和团状图形，我们引入图形特征量  $n_b$ ，定义它为图形中横向 B 类型原子的平均配位数。图 3.7 显示，对于三个不同的  $V_a$  值  $n_b$  对温度的依赖关系。在低温下，岛是团状的， $n_b$  的值大于 3。但这时，在较高岛边缘交换垒条件下生长的团状岛由于有较高的岛密度，使得  $n_b$  值相对较小。另一方面，在高温分形生长的情况下，对于三个不同的  $V_a$ ， $n_b$  值接近于一条单一的曲线。图 3.7 清楚地显示图形结构随温度的增加从团状到分形的转变。



图 3.8 显示, 在  $\theta = 0.1 \text{ ML}$ 、 $T = 320 \text{ K}$  和  $V_a = 0.09 \text{ eV}$  情况下, 岛形状对沉积率的依赖性。岛形状从分形到团状的转变也可以用屏蔽效应解释。当沉积率较低时 ( $0.0001 \text{ ML/s}$ ), 粘附在岛边缘的增原子有足够的时间在下一个扩散的增原子到达之前并入岛的边界, 因此, 屏蔽效应较弱, 沉积生长形成分形岛 (图 3.8(a))。随着沉积率的增加, 屏蔽效应被增强, 岛的结构变得越来越紧致 (图 3.8(b) 和 3.8(c))。当沉积率足够高时 ( $0.02 \text{ ML/s}$ ), 生长最终导致规则团状的岛 (图 3.8(d))。

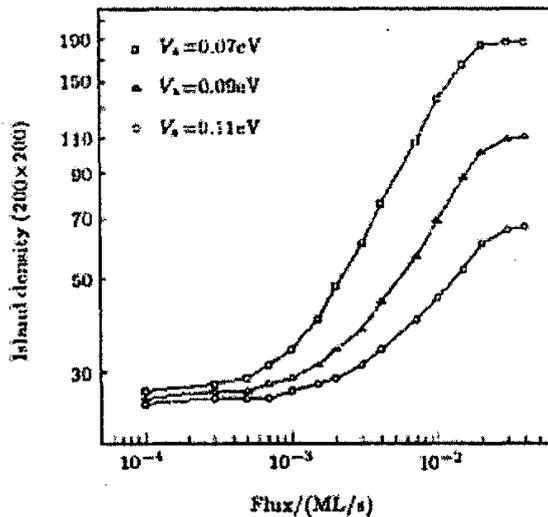


图 3.9 岛密度与沉积率之间的依赖关系。

图 3.9 显示, 对三个不同的  $V_a$  值, 岛密度与沉积率之间关系的双对数曲线。该曲线显示三个特征区域: 对于低沉积率, 岛密度几乎是常数; 然后, 随着沉积率的增加, 岛密度迅速地增加; 当沉积率足够高时, 岛密度达到饱和。值得注意的是, 在高沉积率团状生长区域, 岛边缘势垒的很小的改变可以引起岛密度的很大的变化。而在低沉积率分形生长区域, 岛边缘势垒对岛密度的影响很小。在中沉积率区域, 岛密度对沉积率显示标度关系,  $N \sim r^\beta$ 。标度指数  $\beta$  可以从直线的斜率获得。随着岛边缘势垒的增加, 标度指数  $\beta$  的值相应地从  $V_a = 0.11 \text{ eV}$  时的 0.35, 变到  $V_a = 0.09 \text{ eV}$  时的 0.51, 最后到  $V_a = 0.07 \text{ eV}$  时的 0.65。虽然这里获得的标度指数与实验值相比相对较小<sup>[109, 111]</sup>, 但标度指数随岛边缘势垒增加的趋势已十分明显。



### 3.2.3 与 RLA 模型的比较

我们的模型通过使用三个简单的能垒参数，获得了随机分形、随机团状、规则团状等一系列图形。模拟结果显示，岛的形状和结构在很大程度上依赖于增原子的岛边缘交换速率。在高温区，较高的岛边缘交换率导致分形岛。随着温度的降低，减小的岛边缘交换率诱导图形结构从分形到团状的转变。如果温度足够低，除了扭折点之外，岛边缘交换率很低。低温时的规则团状生长是岛边缘扭折处优先交换生长的直接结果。在先前的 RLA 模型里<sup>[50, 51]</sup>，Liu 及其合作者使用一常数值岛边缘交换势垒，虽然他们也考虑了岛边缘  $n$  个死的 B 类型相邻原子对交换过程的影响，但  $n$  仅仅线性（而不是指数型）地体现在速率方程里，因此，岛边缘不同点之间交换速率的差别不明显，故在低温或高沉积率情况下得不到规则团状的岛。

## 3.3 六角衬底上的各向异性生长

### 3.3.1 非对称岛边缘交换过程

RLA 模型只能模拟随机分枝或不规则的团状岛。然而，在真实的生长系统中，岛常常显示出规则且各向异性地生长<sup>[110]</sup>。我们的模拟显示，这种生长的各向异性起源于六角衬底上非对称的岛边缘交换过程。

对于物质 X 在一单层第三者表面剂物质 S 覆盖的衬底 Y 上的外延生长，主要的原子过程是增原子扩散和增原子交换。开始，沉积增原子以速率  $h_d = \nu \exp(-V_d/kT)$  在表面剂台面上扩散。扩散的增原子也可以通过克服势垒  $V_s (> V_d)$  与它下面的表面剂原子交换位置，此即一个新的稳定岛的形核过程。我们假设在表面剂台面上形成的团簇是不稳定的，因此忽略表面剂台面上团簇的构型。如果一个扩散的增原子跳到一稳定岛的邻近点，则该增原子保持粘附在此位置，直到它通过克服岛边缘交换垒  $V_e$  交换进表面剂层。基于下面的考虑，我们假设岛边缘交换垒依赖于粘附增原子周围的局域原子配置和两类不同台阶的局域几何。

(1) 因为粘附增原子下面的邻近死原子能帮助粘附增原子与表面剂原子之间的位置交换（见图 3.10），岛边缘交换垒低于形成单原子岛的交换势垒。在本模型中，我们考虑表面剂层下死的最近邻和次近邻原子对交换过程的影响。图 3.10 显示粘附增原子在岛边缘不同位置的原子配置。每个交换过程用一个字母（S、K 和 C 分别表示

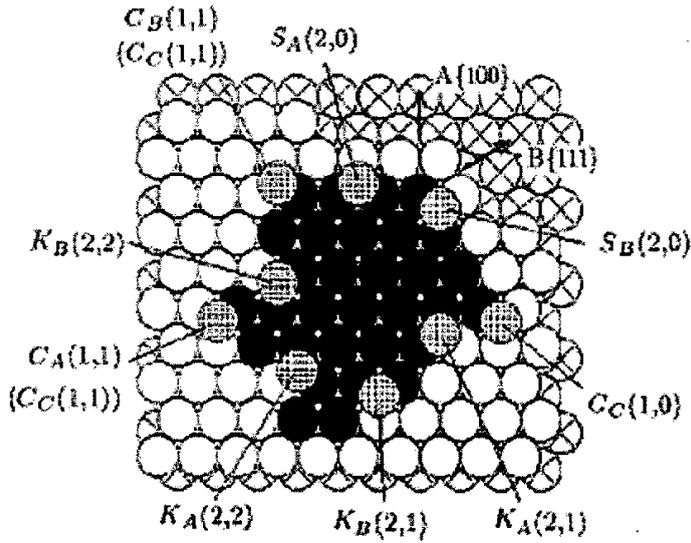


图 3.10 各种岛边缘交换过程示意图。交叉圆和白圆分别代表衬底和表面剂原子，灰圆代表吸附在表面剂台面上的 X-类型原子，黑圆代表交换之后埋在表面剂层下的 X-类型原子。

台阶、扭折和岛角) 和一对整数  $(n_1, n_2)$  标出, 其中,  $n_1$  和  $n_2$  分别是粘附增原子下面死的最近邻和次近邻原子数。

(2) 在六角衬底上有两种不同类型的台阶: 形成  $\{111\}$  小面的 B-台阶和形成  $\{100\}$  小面的 A-台阶。在这两类台阶处的交换是不同的。从图 3.10 可明显看出, 对于在 B-台阶处的位置交换, 粘附增原子下面的最近邻表面剂原子较容易从两个衬底原子之间的沟道离开台阶位置; 而在 A-台阶, 表面剂原子不得不经历越顶位置才能离开台阶, 因而需要更多的能量。我们用下标 A 和 B 区别发生在 A-和 B-台阶处的交换过程。类似地, 由于两类台阶处不同的局域几何, 在岛边缘扭折点的交换过程是各向异性的。另外, 在岛角  $C(1,1)$  处也存在交换垒的各向异性, 这时, 在粘附增原子下面有两个最近邻表面剂原子: 一个在台阶边, 另一个在岛角处。在死的最近邻和次近邻原子的帮助下, 粘附增原子能与台阶处的表面剂原子交换位置, 此交换过程标识为  $C_A(1,1)$  或  $C_B(1,1)$ 。当然, 粘附增原子也可以与岛角处的表面剂原子交换位置 (该过程标识为  $C_C(1,1)$ ), 但该过程由于只得到一个死的最近邻原子的帮助因而需克服相对较高的势垒。至于在岛角  $C(1,0)$  处的交换, 相应的过程与台阶类型无关, 粘附增原子能以相同的几率与它下面随机选取的两个最近邻表面剂原子之一进行位置交换。

考虑这些因素, 岛边缘交换垒可以表示成  $V_e = V_s - (n_1 + \epsilon n_2)V_a + V_A$ , 这里,  $V_A$  反映 A-和 B-台阶交换势垒的差别。  $V_a$  是由于一个最近邻死原子的帮助交换



引起的交换垒的减少。 $\varepsilon$  描述次近邻死原子对交换的贡献 ( $0 < \varepsilon < 1$ )。一个活跃的增原子与它下面的表面剂原子交换位置形成新核 ( $n_1 = n_2 = 0$ ) 的速率或并入现存岛边界 ( $n_1 = 1$  或  $2$ ,  $n_2 = 0, 1$  或  $2$ ) 的速率为  $h_e = \nu \exp(-V_e/kT)$ 。设置模型参数为  $V_s = 0.92$  eV,  $V_d = 0.6$  eV,  $V_a = 0.09$  eV,  $\varepsilon = 0.7$ ,  $\nu = 10^{13}$  s $^{-1}$ ; 对于在  $C_A(1,1)$ 、 $S_A(2,0)$ 、 $K_A(2,1)$  和  $K_A(2,2)$  点的位置交换,  $V_A$  取为  $0.06$  eV, 在其它岛边缘点,  $V_A = 0$ 。生长温度和沉积率为可调参数。模拟在  $210 \times 210$  六角晶格上进行, 并使用周期性边界条件。

### 3.3.2 各向异性的分枝和团状生长

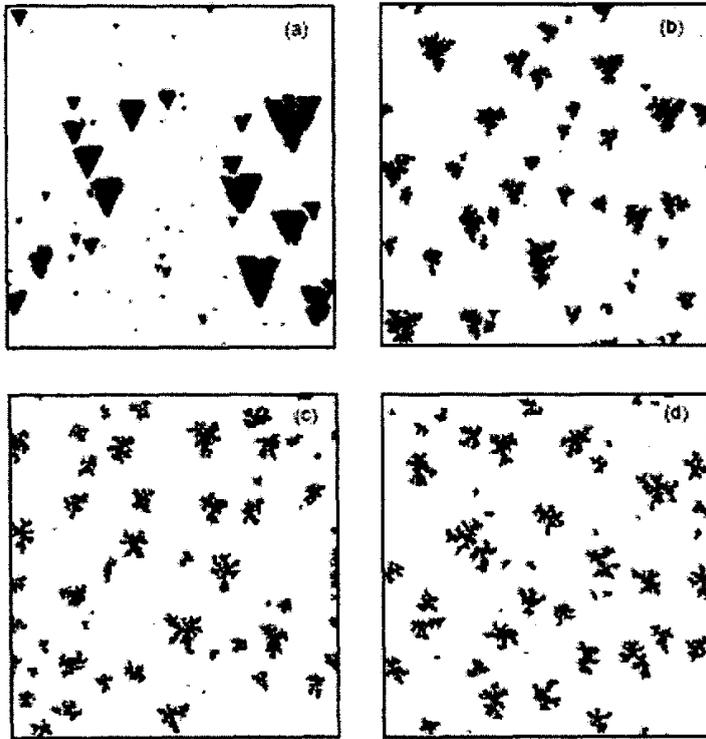


图 3.11 沉积率为  $0.005$  ML/s 和覆盖度为  $0.1$  ML 时的模拟图形。(a)  $T = 280$  K; (b)  $T = 290$  K; (c)  $T = 300$  K; (d)  $T = 320$  K。

图 3.11 显示覆盖度为  $0.1$  ML 和沉积率为  $0.005$  ML/s 时岛形状随生长温度的演变。在低温时 ( $280$  K), 粘附在岛角或岛的台阶边的增原子在交换进表面剂层之前能停留较长的时间, 这是因为在这些岛边缘点的交换率较低。结果, 这些粘附在岛角和台阶处的增原子阻止后来的增原子粘附到与之相同的岛边缘点 (屏蔽效应)。这



样，其它的自由岛边缘点能更有效地俘获增原子，使得在沉积期间岛的边界保持被粘附增原子所包围。与此同时，由于曲折处交换势垒较低，因此交换过程能频繁地在岛的曲折处进行，所以，岛的边界趋于形成直的台阶，因而岛显示规则的形状。另外，由于岛边缘交换垒的各向异性，生长期间，B-台阶在表面剂层以相对高的速率向前推进，这样，B-台阶将最终消失，生长的岛显示三角形的形状（图 3.11(a)）。在高温下（320 K），所有岛边缘点的交换率都很高，到达岛边缘的增原子能较容易地并入岛的边界，因此，生长的岛具有分形结构（图 3.11(d)）。在中温区，随着温度的增加，岛边缘交换率增加，屏蔽效应减弱，岛图形平滑地从各向异性的分枝生长转变到随机的分形生长。模拟得到的三角形的分枝和团状的岛十分类似于实验上观察的结果(图 3.1)<sup>[109-111]</sup>。

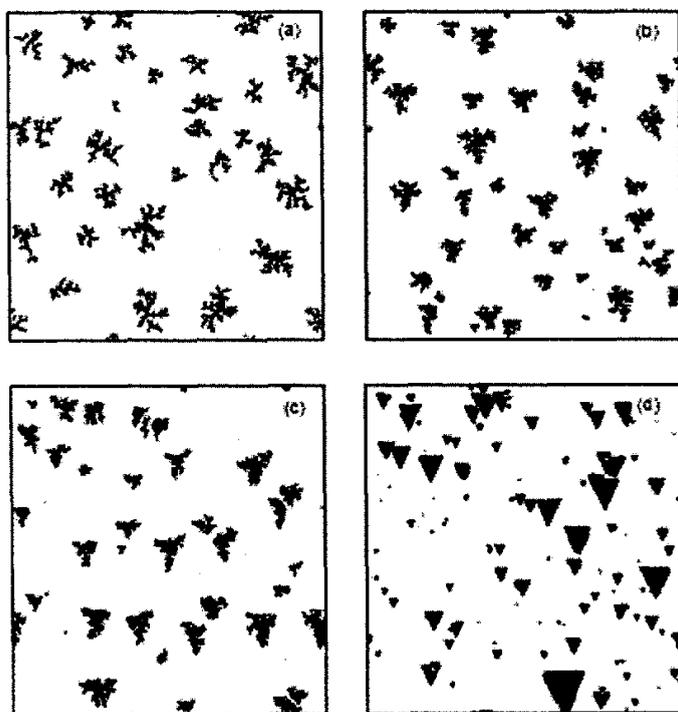


图 3.12 温度为 300 K、覆盖度为 0.1 ML 时岛形状随沉积率的演变。(a)  $r = 0.0001$  ML/s; (b)  $r = 0.002$  ML/s; (c)  $r = 0.02$  ML/s; (d)  $r = 0.04$  ML/s。

图 3.12 显示覆盖度为 0.1 ML 和温度为 300 K 时岛形状随沉积率的演变。当沉积率较低时（0.0001 ML/s），一个粘附在岛边缘的增原子在下一个增原子到达之前有足够的时间交换进表面剂层，因此，沉积形成分形岛（图 3.12(a)）。随着沉积率的增加，粘附在岛边缘的增原子数也增加，这样屏蔽效应被增强，岛越来越趋于团状生长



(图 3.12(b)–3.12(d))。

为了定量地表征岛形状从分形到团状的转变及岛生长的各向异性，我们可以计算岛的分形维数  $D$  及比值  $N_B/N_A$ ，这里  $N_B$  和  $N_A$  分别是 A-台阶和 B-台阶中的原子总数。分形维数用 Sandbox 方法计算，并取十个较大岛的平均值。图 3.13 显示，覆盖度为 0.1 ML 和沉积率为 0.005 ML/s 时， $D$  和  $N_B/N_A$  的值作为温度函数的曲线。在高温时 (320 K)，岛的分形维数为 1.65，接近于 DLA 分形的维数。随着温度的降低，岛形状连续地转变成团状。岛生长的各向异性是因为 A-台阶有相对较高的交换垒的直接结果。考虑到在 A-台阶  $S_A(2,0)$  交换比在岛角  $C(1,0)$  处的交换较容易进行，选取 A-台阶附加能垒满足关系  $V_A < V_a$ 。在高温或低沉积率分形生长的情况下，主要的原子过程是岛枝杈末端岛角处的位置交换（即分形生长的尖端效应），因此，两类台阶间小的交换垒的差异不足以影响岛生长中的随机的特性，使得比值  $N_B/N_A$  接近于 1。对于低温或高沉积率时的团状生长，在沉积期间，任何自由的岛边缘点都能有效地俘获增原子从而成为活跃的生长点，在此情况下，岛边缘垒对岛的形状有较强的影响。一方面，在曲折处较低交换垒有利于沿着岛的直台阶边的横向生长，并形成规则团状的岛；另一方面，在 A-台阶处略高的交换垒导致有利于 B-方向的生长，使得团状岛最终仅由 A-台阶包围（即比值  $N_B/N_A$  很小）。这些模拟结果清楚地显示，为了很好地解释表面剂诱导外延系统中反应限制聚集的形成机制，需要详细地研究其背后的各种动力学交换机制。

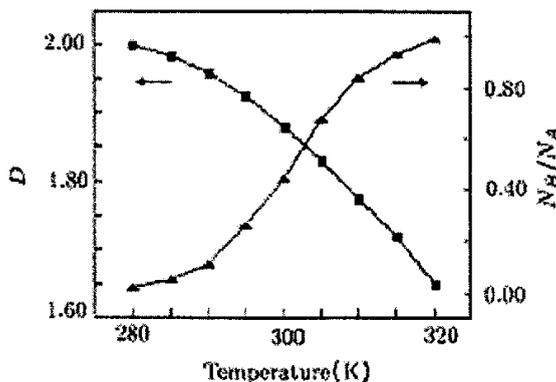


图 3.13 沉积率为 0.005 ML/s 和覆盖度为 0.1 ML 时模拟图形的分形维数  $D$  和比值  $N_B/N_A$  随温度的变化关系。



### 3.4 形核转变及核密度的标度行为

#### 3.4.1 扩散-交换-再换位生长模型

以前的表面剂诱导外延生长模型假设交换过程是不可逆的，即，增原子一旦与其下面的表面剂原子发生位置并交换到达衬底后，则成为不可动的。然而，按照第一性原理方法对许多表面剂诱导外延系统的计算结果<sup>[124-128]</sup>，在典型的生长条件下，已交换到衬底的增原子也能与它上面的表面剂原子发生再换位重新回到表面剂台面。因此，通过考虑可逆的增原子交换，我们建立扩散-交换-再换位生长模型，并用速率方程分析和动力学蒙特卡罗模拟研究了该模型的形核和生长行为。

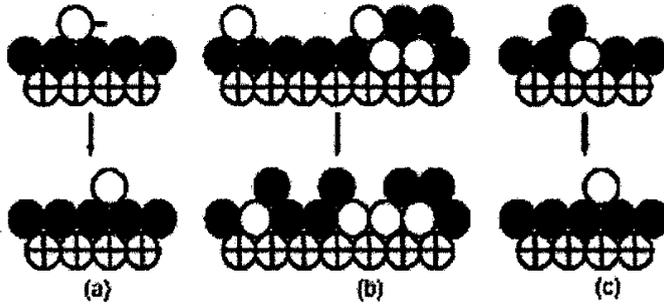


图 3.14 表面剂诱导外延中基本原子过程示意图。(a) 增原子在表面剂台面上扩散；(b) 增原子与表面剂原子之间的位置交换；(c) 孤立被埋的增原子与表面剂原子之间的再换位。

对于物质 B 在一单层表面剂 S 覆盖的衬底 A 上的外延生长，B 增原子聚集既可以在表面剂台面上也可以在表面剂层下生成。为区别起见，我们把表面剂台面上形成的聚集称为“团簇”，把交换后形成的聚集称为“岛”。在沉积的开始，B 原子以沉积率  $r$  随机沉积到表面剂台面，每个沉积增原子可以在表面剂台面随机扩散。一个扩散的 B 增原子也可以与它下面的表面剂原子发生位置交换而进入表面剂层。另外，一个被埋在表面剂层下的孤立的 B 增原子能与它上面的表面剂原子交换位置，从而浮到表面剂台面（见图 3.14）。我们假设，如果一个被埋在表面剂层下的 B 原子在交换前有一个或多个横向 B 类型的最近邻原子，则该再换位过程被完全抑制。这是因为，打破这些 B 原子之间的键联需要花费较高的能量。扩散、交换、再换位过程的速率分别为  $h_d = \nu \exp(-V_d/kT)$ 、 $h_{ex} = \nu \exp(-V_{ex}/kT)$  和  $h_{rex} = \nu \exp(-V_{rex}/kT)$ ，这里， $V_d$ 、 $V_{ex}$  和  $V_{rex}$  是相应于扩散、交换、再换位过程的的激活能垒， $\nu$  是尝试频率，



并假设它对所有原子过程有相同值。一个新团簇的形核过程即为两个扩散的 B 增原子在表面剂层面上相遇；而稳定岛的形核则要求在一个被埋 B 增原子的最近邻再发生另一个 B 增原子的交换过程，从而形成稳定的双原子岛。原则上，形成单原子岛的交换与在一个现存岛的边缘的交换有不同的速率<sup>[50, 51]</sup>。因为岛边缘相邻原子的帮助交换效应使得在岛边缘的交换过程更容易进行。在目前的模型中，我们只考虑不可逆的团簇和岛的生长过程，因此，这两种交换率的差别不是影响生长的主要因素（见后面的讨论）。为简单起见，我们假设两种交换过程具有相同的势垒。我们也忽略 B 增原子在表面剂层下的横向运动。

模型中使用的势垒通常满足关系  $V_d < V_{ex} < V_{rex}$ 。  $V_d$  值为最小是因为衬底之上表面剂层的势垒钝化作用；  $V_{ex}$  相对较高是因为相应的过程涉及到原子的层间运动；而  $V_{rex}$  最大意味着一个被埋在表面剂层下的增原子在能量上是最稳定的，使得生长期间表面剂层保持浮在外表面成为可能。

### 3.4.2 速率方程分析

速率方程理论在描述单原子及岛密度动力学方面已取得了很大的成功<sup>[35, 38, 129-135]</sup>。这里我们扩展传统的速率方程理论，使之用于处理表面剂诱导外延生长系统，并研究存在增原子交换和再换位的情况下形核密度的标度行为。

在低覆盖度极限，我们考虑下面的速率方程

$$\frac{dn_d}{dt} = r - h_d n_d N - n_d h_{ex} + n_e h_{rex}; \quad (3.4.1)$$

$$\frac{dn_e}{dt} = n_d h_{ex} - h_d n_d n_e - n_e h_{rex}; \quad (3.4.2)$$

$$\frac{dN}{dt} = h_d n_d^2 + h_d n_d n_e, \quad (3.4.3)$$

这里，  $n_d$  和  $n_e$  分别是表面剂层之上和表面剂层下面的单原子密度，  $N$  是团簇和岛的总密度。在方程 3.4.1 中，第一项是由于沉积而产生的增原子，第二项说明运动的增原子粘附到团簇或并入岛的边缘，第三项反映运动的增原子与它下面表面剂原子之间的位置交换，最后一项描述孤立被埋的增原子与它上面的表面剂原子之间的再换位。方程 3.4.2 中，第一项描述运动增原子到位置交换增原子的转变，第二项和第三项则分别说明由于运动增原子的并入和由于再换位引起的孤立被埋的增原子数的减少。方程



3.4.3 描述运动增原子遇到其它运动增原子和运动增原子遇到被埋的增原子引起的形核事件。

三个偶合微分方程可以用数值方法求解。但在一些极限情况下也可以得到上面微分方程的分析解。使用稳态近似<sup>[35,36]</sup>,  $dn_d/dt = dn_e/dt = 0$ , 并假设  $n_d, n_e \ll N \ll 1$ , 方程 3.4.3 成为

$$\frac{dN}{dt} = \frac{r^2}{N^2 h_d} \left( 1 + \frac{N h_{ex}/r}{1 + N h_{rex}/r} \right) \quad (3.4.4)$$

因为所有扩散、交换和再换位被模拟成热激活过程, 由 3.4.4 式确定的  $N$  随时间的演变强烈地依赖于生长温度。随着温度的增加, 这些不同的原子过程相继地被激活, 形核过程被划分成三个不同的区域:

(1) 在低温区, 表面扩散是活跃的, 而交换和再换位过程的速率则可被忽略, 即,  $N h_{ex}/r \ll 1$  和  $N h_{rex}/r \ll 1$ , 这样可得到标准的标度关系

$$N_{low} \sim (rt)^{1/3} (r)^{1/3} (h_d)^{-1/3}; \quad (3.4.5)$$

(2) 在中温区, 交换过程被激活, 但再换位过程的速率仍然很小因而被忽略, 因此有  $N h_{ex}/r \gg 1$  且  $N h_{rex}/r \ll 1$ 。在此情况下, 形核密度为

$$N_{int} \sim (rt)^{1/2} (h_{ex}/h_d)^{1/2}; \quad (3.4.6)$$

(3) 在高温区, 再换位成为活跃的, 因此,  $N h_{rex}/r \gg 1$ 。另一方面, 由于再换位能垒相对较高, 再换位速率仍远低于交换速率, 即,  $h_{ex}/h_{rex} \gg 1$ 。使用这些简化条件后, 形核密度的行为可用下式描述

$$N_{high} \sim (rt)^{1/3} (r)^{1/3} (h_d h_{rex}/h_{ex})^{-1/3}. \quad (3.4.7)$$

从方程 3.4.5-3.4.7 可清楚地看出, 由于不同交换过程的热激活, 我们的模型系统存在明确的形核转变。这些区域间的转变温度  $T_n$  和  $T_x$  可分别通过设置等式



$N_{low}(T_n) = N_{int}(T_n)$  和  $N_{int}(T_x) = N_{high}(T_x)$  估算, 由此可得

$$T_n = (3V_{ex} - V_d)/2k \ln(\nu/r); \quad (3.4.8)$$

$$T_x = (2V_{rex} + V_{ex} - V_d)/2k \ln(\nu/r). \quad (3.4.9)$$

因为上面的方法不适用于精确描述形核密度的覆盖度依赖性<sup>[136, 137]</sup>, 因此这里主要强调的是, 核密度与温度和沉积率的依赖关系。

### 3.4.3 动力学蒙特卡罗模拟

动力学蒙特卡罗模拟是检验像方程 3.4.5–3.4.7 这类标度关系的有力工具。在模拟过程中, 扩散、交换、再换位势垒分别取为  $V_d = 0.80$  eV,  $V_{ex} = 1.10$  eV,  $V_{rex} = 1.45$  eV。这些能垒取值接近于用第一性原理方法对 Ge/Ga/Si(111) 系统的计算结果<sup>[127]</sup>。尝试频率取为  $\nu = 10^{13}$  s<sup>-1</sup>。模拟在  $200 \times 200$  六角晶格上进行, 且使用周期性边界条件。原子以速率  $r$  随机沉积到表面。在相继两个沉积事件之间, 每个扩散的增原子可以在表面上随机扩散  $h_d/r$  步。另外, 对每个扩散步, 表面剂台上的 B 增原子能以概率  $h_{ex}/h_d$  交换到衬底, 被埋在表面剂层下孤立的 B 增原子能以概率  $h_{rex}/h_d$  经历再换位过程。下面所有的模拟结果均取至少 20 次独立模拟计算的平均值。

图 3.15 显示在四个典型温度下的模拟图形 (覆盖度和沉积率分别固定为  $\theta = 0.1$  ML 和  $r = 0.001$  ML/s)。图 3.16 显示对应的形核密度的定量分析结果。从图 3.16 可见, 总的核密度与温度的关系曲线展示特征性的 N-形, 其最小值和最大值分别在  $T_n = 410$  K 和  $T_x = 500$  K。因此, 该曲线由两个转变温度  $T_n$  和  $T_x$  划分为三个区域。在低温区 ( $T < 410$  K), 仅表面扩散是活跃的, 主要生长动力学机制是在表面剂台面上扩散控制的形核和聚集。结果, 总的核密度象期望的那样随增加的温度而减少。在中温区 ( $410$  K  $< T < 500$  K), 交换过程被激活, 沉积增原子能很容易地并入表面剂层, 以至于原先占统治地位的表面扩散机制被有效地抑制。在此温度区域, 被埋的孤立增原子可看作是稳定的, 这是因为, 再换位过程由于较高的激活能垒而被冻结。岛密度随温度的升高而增加是不断增强的交换形核率的直接结果。图 3.15 (a)-(c) 清楚地显示形核密度从扩散控制区到交换控制区的转变。进一步增加衬底温度 ( $T > 500$  K), 频繁的再换位过程被激活。因此, 被埋在表面剂层下的孤立 B 增原子不再稳定, 它们能浮到表面剂顶层进行进一步的扩散。在此高温区域, 本模型中所考虑的所

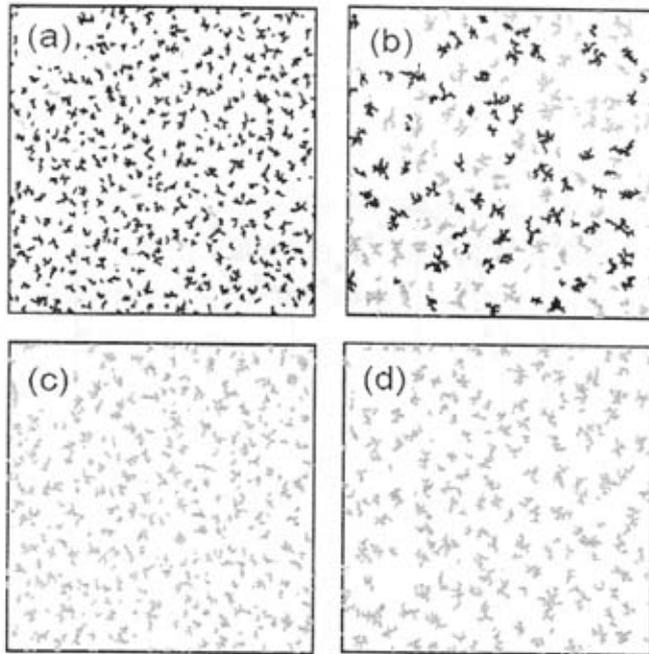


图 3.15 沉积率为 0.001 ML/s 和覆盖度为 0.1 ML 时, 在不同生长温度下得到的团簇和岛的图形。(a) 350 K 时在表面剂台面上形成的团簇; (b) 温度达到 410 K 时发生形核转变; (c) 和 (d): 温度分别为 480 K 和 560 K 时在表面剂层下形成的岛。

有动力学过程均成为活跃的, 因此, 一个沉积增原子能经历多次扩散、交换和再换位过程, 直到最终并入现存岛的边缘。由再换位过程引起的增强的表面扩散的结果是, 岛密度随增加的温度减少, 而岛平均尺寸则相应增加 (图 3.15(d))。

由图 3.16 可见, 在不同的温度区域, 总的核密度的温度依赖性展示明确的标度行为。对低、中和高温区, 从直线段的斜率获得的标度指数分别是 0.256、-0.148 和 0.376。这些模拟结果与速率方程的预言很好地一致。另外, 模拟得到的转变温度  $T_n = 410$  K 和  $T_x = 500$  K 也十分接近于由方程 3.4.8 和 3.4.9 得到的计算值  $T_n = 393$  K 和  $T_x = 504$  K。

图 3.17 显示在几个典型的生长温度下, 总的核密度与沉积率之间的双对数关系。在所考虑的沉积率区域, 总的核密度显示出标度行为,  $N \sim r^\chi$ , 其中标度指数为: 在  $T = 350$  K 时  $\chi = 0.321$ ,  $T = 480$  K 时  $\chi = 0.031$ ,  $T = 560$  K 时  $\chi = 0.324$ , 十分接近于速率方程的分析结果。在  $T = 480$  K 时  $\chi \approx 0.031$ , 这一事实指出, 这时形核不敏感地依赖于表面增原子密度, 岛核的产生主要由增原子交换控制。由于交换过程能形

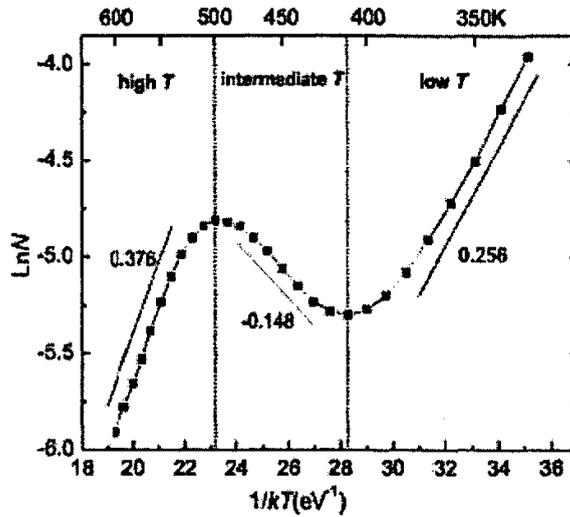


图 3.16 总的核密度与生长温度之间的依赖关系。

成稳定的单原子岛，使得临界核尺寸等于零。这种岛形核过程十分类似于表面原子交换外延生长模型中描述的单原子形核过程<sup>[131, 138]</sup>。在高温  $T = 560\text{ K}$ ，核密度随沉积率的演变行为可作如下解释。当沉积率较低时，被埋的孤立B增原子有足够的时间在后续增原子到达之前重新返回表面剂台面。因此，沉积期间，再换位过程能频繁地发生，由于再换位增强表面扩散，最终的岛图形显示较低的形核密度。岛密度随沉积率增加而增加是由于不断增强的稳定双原子岛的形核从而有效地抑制了再换位过程。

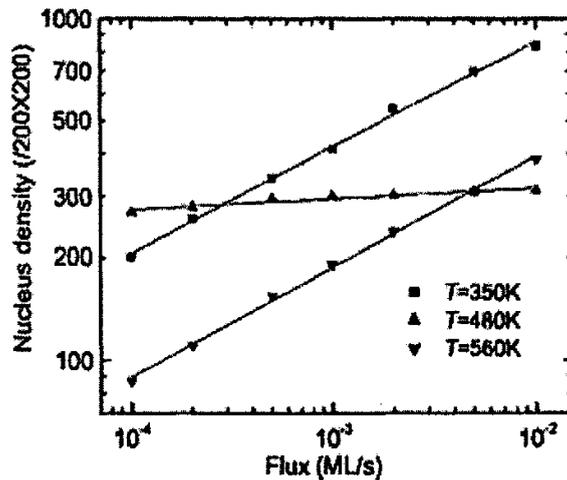


图 3.17 在三个典型生长温度下得到的总的形核密度与沉积率之间的依赖关系。



我们的模拟结果显示, 与低温 ( $T = 350 \text{ K}$ ) 下常规的扩散限制的标度行为比较, 高温下再换位控制的形核密度的沉积率依赖性服从同样的标度律, 其标度指数为  $\chi \approx 1/3$ 。

我们也考查了改变模型参数对岛形核的影响。结果显示, 只要三个能垒值之间的相对顺序不变, 则总的核密度的温度依赖关系仍保持特征的 N-形。能垒  $V_{rex}$  的变化会影响转变温度  $T_x$ 。较大的  $V_{rex}$  导致较高的  $T_x$ 。改变  $V_{ex}$  对  $T_n$  的影响与此类似。转变温度  $T_x$  与  $T_n$  之差粗略地与对应的能垒差成正比。这些结果与方程 3.4.8 和 3.4.9 的结果一致。 $V_d$  是一个参考能垒, 它的变化能影响比值  $h_d/r$ , 因而影响形核密度。在其它参数不变的情况下, 扩散势垒  $V_d$  的小量增加会引起对应的  $\ln N \sim 1/kT$  曲线向较高的  $N$  值移动。另外, 我们注意到, 在 RLA 模型里<sup>[50]</sup>, 由于在表面剂台面上的增原子聚集过程是可逆的, 因此, 岛边缘交换垒的变化会影响岛密度。然而在我们的模型里, 团簇和岛的聚集过程都是不可逆的, 岛边缘交换垒的变化不会影响运动增原子的动力学行为, 因此也就不会影响总的形核密度及其标度性质。

### 3.4.4 相关问题的讨论

在方程 3.4.7 中, 如果引入有效扩散率  $h_{eff} = h_d h_{rex} / h_{ex} = \nu \exp(-V_{eff}/kT)$ , 其中, 对应的有效扩散垒  $V_{eff} = V_{rex} + V_d - V_{ex}$ , 则高温区的标度律可表示为与低温区相同的形式。对于在模拟中使用的与系统 Ge/Ga/Si(111) 相关的能垒值, 得到的有效扩散垒为 1.15 eV, 此值明显高于实验上得到的 Ge 在清洁 Si(111) 面上的扩散激活能<sup>[99]</sup>。这一结果指出, 表面剂通过修正生长动力学而趋于抑制增原子运动。

最近的理论研究发现, 对于某些表面剂诱导的外延系统而言, 有关的激活能垒满足关系<sup>[126, 128]</sup>  $V_d \approx V_{ex} < V_{rex}$ 。这样, 由于低的交换能垒, 沉积增原子能很容易交换进表面剂层。仅在高温再换位过程被激活时才能发生有效的增原子迁移。由于高温时再换位控制的形核生长行为与我们的模型在高温区所描述的动力学行为类似, 因此方程 3.4.7 也可以用来表征低交换垒情况下的形核密度的演变。这种情形下的低温生长是表面剂抑制增原子迁移的极端情况。在高温, 按照方程 3.4.7, 与再换位控制的扩散相联系的有效扩散势垒近似地等于再换位势垒。我们也通过动力学蒙特卡罗模拟验证了这一结果。模拟参数设置为  $V_d = V_{ex} = 0.80 \text{ eV}$ ,  $V_{rex} = 1.10 \text{ eV}$ , 这些数值接近于 Ge/Sb/Si(111) 系统的理论估算值<sup>[127]</sup>。模拟显示, 由于在沉积开始, 增原子交换过程既被激活, 因此, 增原子聚集总是在表面剂层下形成。图 3.18 清楚地显示, 在高温区岛



密度的温度依赖性展示 Arrhenius 行为。斜线标出 Arrhenius 斜率为  $0.362 \approx V_{rex}/3$ ，此结果与方程 3.4.7 的预言一致。

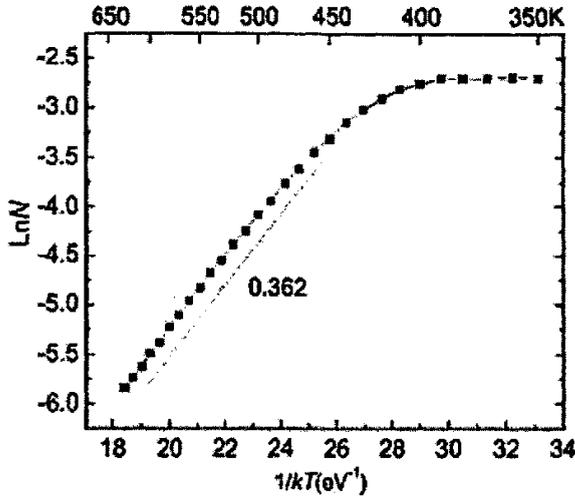


图 3.18 扩散垒与交换垒相等的情况下得到的岛密度与生长温度之间的关系曲线。

我们的分析和模拟可能有助于理解某些相关外延系统生长模式转变的动力学机制。根据我们的模拟结果，仅在转变温度  $T_x$  附近才有可能观察到逐层生长。因为在  $T_x$  附近的局域温程内可形成高密度的形核中心从而有利于平滑的二维生长<sup>[99, 122]</sup>。在低温下，交换率较低以至于表面剂原子不能有效地浮向外表层，使得生长的薄膜中含有过多的表面剂杂质。另一方面，在高温下，再换位引起的增原子迁移运动导致生成较低密度的大岛，从而促进三维形核<sup>[99]</sup>。由此，我们可以对 Ge/Ga/Si(111) 系统生长模式的温度依赖性的实验观察结果给出一个合理的解释。此系统中，仅在温区  $T = 440 - 500^\circ\text{C}$  内观察到完整的 Ge-Si 表面双层结构<sup>[139, 140]</sup>。另一个例子是，对于 Ge 在 Sb 覆盖的 Si(111) 面上的生长，实验上仅在较窄的温度区间 ( $T = 550 - 680^\circ\text{C}$ ) 内观察到逐层生长<sup>[141]</sup>。

## 3.5 可逆的聚集生长

### 3.5.1 扩展的扩散-交换-再换位模型

上面的扩散-交换-再换位模型只考虑不可逆的团簇和岛的生长，因此限制了模型



的应用范围。这里我们进一步把模型扩展到可逆的生长区域。

假设原子以沉积率  $r$  随机沉积到表面。每个沉积的 B-类型增原子以速率  $h_{diss} = \nu \exp(-V_{diss}/kT)$  在表面剂台面上扩散 (图 3.19(a))，这里， $V_{diss}$  是相应的扩散激活能垒， $\nu$  是尝试频率。 $V_{diss}$  由表面剂台面项  $V_d$  及来自台面上每个被占据的最近邻的贡献  $V_a$  组成， $V_{diss} = V_d + n_a V_a$ ，其中  $n_a$  是表面剂台面上最近邻原子数。为简单起见，我们没有考虑台面上表面剂原子和沉积原子在  $V_a$  方面的差别。扩散的 B-类型增原子也可以与它下面的表面剂原子交换位置，从而形成单原子岛或并入现存岛的边界 (图 3.19(b))。这种交换势垒可以表示成如下形式： $V_{ex} = V_e + n_a V_a - n_b V_b$ ，这里  $V_e$  是孤立的增原子交换形成单原子岛所要克服的势垒， $n_b$  是交换之后表面剂层下最近邻 B-类型原子数。最后一项  $-n_b V_b$  是由于在现存岛边缘的交换使得相应的势垒减小。对应的交换速率为  $h_{ex} = \nu \exp(-V_{ex}/kT)$ 。另外，被埋在表面剂层下的 B-类型增原子还能通过克服势垒  $V_{rex} = V_r + n_b V_b - n_a V_a$  与它上面的表面剂原子再换位重新返回表面剂台面 (图 3.19(c))，其中  $V_r$  是孤立被埋的 B-类型增原子的再换位势垒。再换位过程的速率为  $h_{rex} = \nu \exp(-V_{rex}/kT)$ 。

模拟在  $200 \times 200$  正方晶格上进行，且使用周期性边界条件。模型参数设置为  $V_d = 0.7 \text{ eV}$ ， $V_e = 1.0 \text{ eV}$ ， $V_r = 1.2 \text{ eV}$ ， $V_a = 0.1 \text{ eV}$ ， $V_b = 0.2 \text{ eV}$ 。假设所有原子过程的尝试频率相同，并取为  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 。

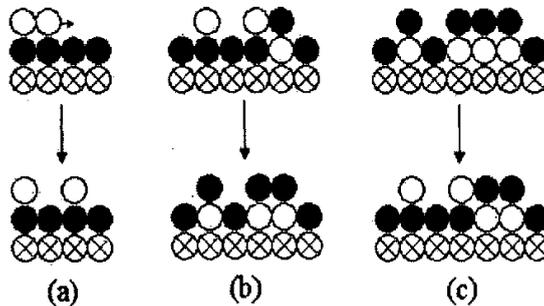


图 3.19 表面剂诱导外延生长中的基本原子过程。(a) 增原子在表面剂台面上扩散；(b) 增原子与表面剂原子交换位置形成单原子岛或并入现存岛边缘；(c) 孤立被埋的增原子或岛边缘被埋的增原子与表面剂原子之间的再换位。

### 3.5.2 KMC 模拟结果

图 3.20 显示覆盖度和沉积率分别固定为  $\theta = 0.1 \text{ ML}$  和  $r = 0.01 \text{ ML/s}$  时的模拟

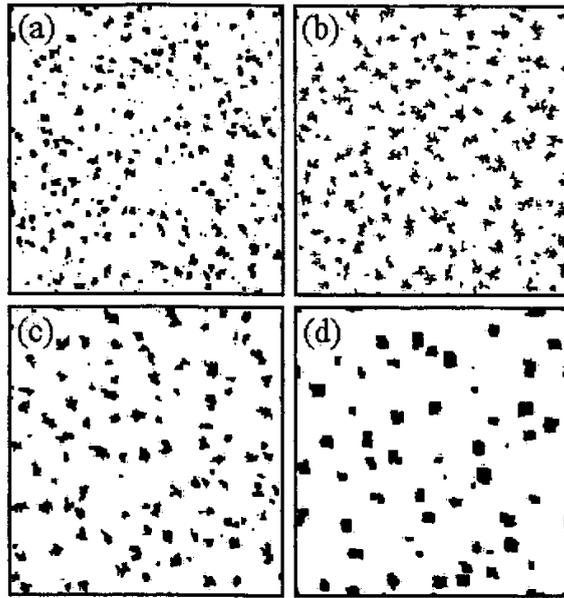


图 3.20 沉积率为 0.01 ML/s 和覆盖度为 0.1 ML 时, 在不同生长温度下得到的岛图形。(a) 330 K; (b) 430 K; (c) 480 K; (d) 530 K。

图形。当温度较低时 (330 K), 交换率很低, 表面上运动的增原子在并入现存岛之前可以在岛边缘来回扩散多次, 这种沿岛边界的驰豫过程导致团状结构的岛 (图 3.20(a))。当温度为 430 K 时, 岛边缘交换过程成为活跃的, 但这时再换位过程仍然被冻结。增强的岛边缘交换率有效地抑制了沿岛边界的驰豫过程, 使得岛图形显示出类分形结构 (图 3.20(b))。增加生长温度到 480 K 时, 再换位过程被激活, 即, 在岛边缘交换下去的增原子能返回表面剂层进行进一步的扩散和交换, 因此, 岛的生长过程是可逆的。由于再换位过程增强增原子沿岛边缘的扩散, 岛图形又显示出团状结构 (图 3.20(c))。进一步增加温度, 则再换位过程能更频繁地发生。在我们的模型中, 岛边缘再换位势垒依赖于再换位前表面剂层下横向 B-类型最近邻原子数。因此, 表面剂层下处于岛的转折处  $n_b = 2$  的增原子比处于台阶边  $n_b = 1$  的增原子更稳定, 这样, 生长更易于在转折处进行。这种在转折处的优先生长最终导致规则的团状岛 (图 3.20(d))。

图 3.21 显示岛密度的演变。总的岛密度与温度的关系曲线展示出复杂的 N-形结构, 曲线的最小值和最大值分别在  $T_n = 370$  K 和  $T_x = 450$  K。这样, 该曲线被两个转变温度  $T_n$  和  $T_x$  划分为三个区域。在低温区 ( $T < 370$  K), 随温度的增加, 增原子在表面剂台面不断增加的扩散率使得岛密度减小; 在中温区 ( $370$  K  $< T < 450$  K), 交换过程被激活, 而再换位过程由于较高的激活能垒而被冻结。随温度的升高, 不断增



强的交换形核率导致岛密度不断增加；在高温区 ( $T > 450 \text{ K}$ )，频繁的再换位过程增强表面扩散，最终得到较大和较稀疏的岛图形。

我们也计算了形核密度对沉积率的依赖性。图 3.22 显示在几个典型的温度下总的岛密度与沉积率的双对数关系曲线。在所考虑的沉积率区域，总的岛密度显示出标度行为， $N \sim r^\chi$ ，其中， $T = 330、440、530 \text{ K}$  时的标度指数分别为  $\chi = 0.25、0.16、0.42$ 。

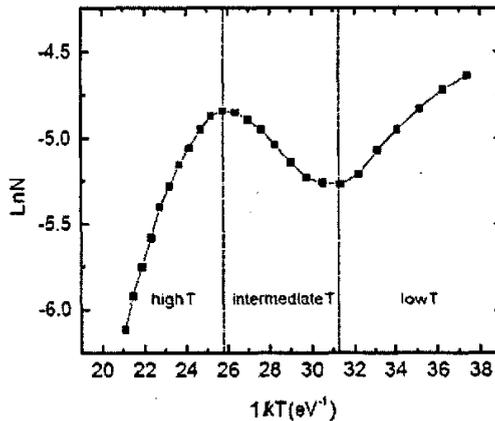


图 3.21 沉积率为  $0.01 \text{ ML/s}$  和覆盖度为  $0.1 \text{ ML}$  时，岛密度与生长温度之间的关系曲线。

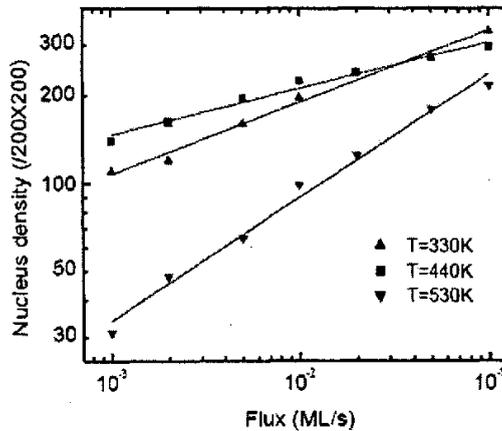


图 3.22 覆盖度为  $0.1 \text{ ML}$  时，在三个典型生长温度下得到的总的形核密度与沉积率之间的依赖关系。

# 第四章

## 再构表面纳米团簇的生长

### 4.1 Si(111)7 × 7 再构表面结构

在薄膜外延生长过程中，由于原子沉积和扩散的统计性质，生长初期形成的团簇或岛具有不同的尺寸和随机的空间分布。近年来，在实验上观察到了沉积原子的自组装生长而不是随机的聚集<sup>[142-154]</sup>。在一些生长系统中，团簇自身的自组装导致团簇具有均匀的尺寸和结构，但团簇的空间分布是随机的<sup>[142, 144]</sup>；而在另一些系统中，团簇之间的自组装生长产生周期性的团簇阵列结构，但团簇的尺寸和形状是随机的<sup>[145-147]</sup>。最近几年，利用半导体衬底 Si(111)7 × 7 的周期结构作为模板，生长出了具有全同尺寸和结构的周期性有序纳米团簇阵列<sup>[155-167]</sup>。由于这种结构有可能在将来的纳米电子技术中具有重要应用<sup>[168-172]</sup>，且结构本身也有其丰富的物理内涵，因此受到了广泛的关注。再构表面上纳米团簇自组装生长的动力学依赖于很多参数，这些参数的作用及其对生长过程的影响很难在理论上给出详尽的描述，而动力学蒙特卡罗模拟则对研究生长中涉及的各种重要原子过程提供有力的工具。

关于 Si(111)7 × 7 表面的结构模型，现在普遍接受的是 DAS（二聚体-增原子-层错）模型<sup>[173, 174]</sup>。如图 4.1 所示，在每个 7 × 7 元胞内有 9 个二聚体，12 个增原子，一个顶角空洞。表面第一层支撑原子共 42 个（比基体原子层的 49 个原子少了 7 个），表面第二层原子 48 个（顶角空洞少了 4 个原子，但属于晶胞的是 1/4，因此一个晶胞比基体原子层的 49 个原子少一个原子）。从侧视图和俯视图可以看到 7 × 7 表面晶胞短对角线右侧与左侧的原子排列不同。左半个晶胞内层错的存在使右侧支撑原子层不能周期地延伸到左侧。左右侧原子高度也略有不同（层错一侧略高）。每个 7 × 7 元



胞中含有 19 个悬挂键，其中，12 个增原子各有一个悬挂键，6 个支撑原子各含有一个悬挂键。另外，在元胞顶角空洞的底层原子也有一个悬挂键。这些 Si 悬挂键产生化学上活跃的表面反应点。

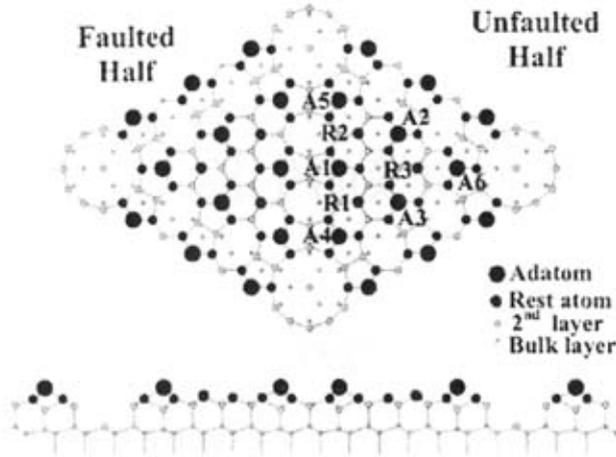


图 4.1 Si(111) 表面  $7 \times 7$  结构的 DAS 模型，上为俯视图，下为侧视图。

## 4.2 Si(111) $7 \times 7$ 衬底上团簇密度的演变规律

### 4.2.1 STM 实验观察结果

表面再构对于金属在 Si(111) $7 \times 7$  表面异质外延生长扮演十分关键的角色。表面再构的出现对沉积原子的运动引入了新的限制，因而能强烈地影响生长动力学<sup>[175-188]</sup>。许多工作致力于研究不同金属原子在 Si(111) $7 \times 7$  表面的扩散和聚集机制。例如，Jelinek 及其合作者研究了 Pb 在 Si(111) $7 \times 7$  表面的扩散行为<sup>[186]</sup>。原位 STM 观察显示，Pb 在半单胞内快速运动，而在半单胞之间热激活的单个 Pb 原子的扩散率则较低。他们也观察到半单胞内 Pb 二聚体的运动。Jarolimek 等研究了 Ag 在 Si(111) $7 \times 7$  表面的形核过程<sup>[175-178]</sup>。他们在室温下用 STM 成功地分辨出单个 Ag 原子、Ag 二聚体及多个 Ag 原子形成的团簇，并且还发现了从室温下的碰撞-粘接形核到温度高于 370 K 时的扩散限制形核的转变。

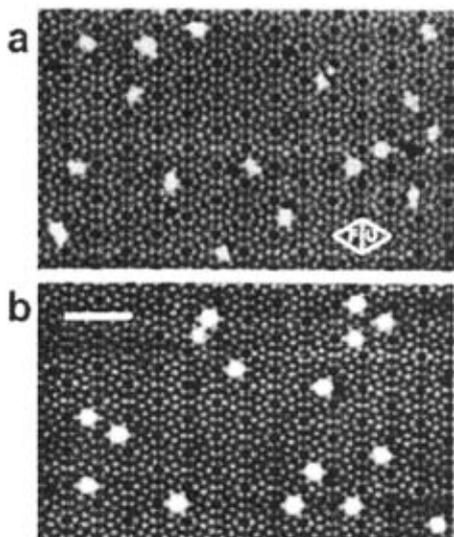


图 4.2 Ga 团簇在 Si(111)7 × 7 表面生长的 STM 图像。(a) 室温沉积时 Ga 团簇的尺寸和形状是不规则的；(b) 300°C 退火十秒钟后形成尺寸和形状均匀的团簇。

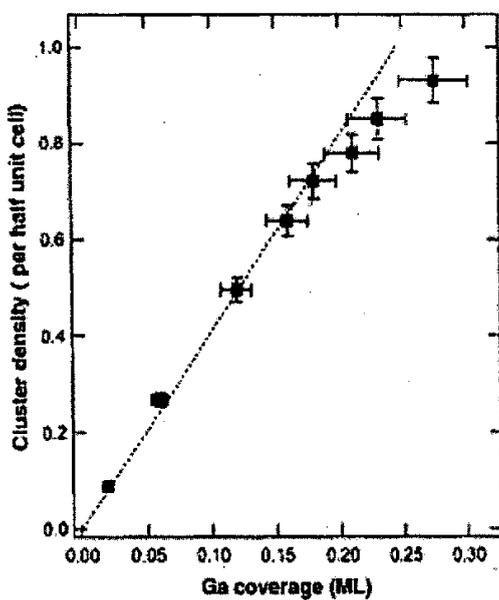


图 4.3 团簇密度与覆盖度之间的关系曲线。



Si(111) $7 \times 7$  再构表面由于具有高稳定性及相对大的单胞尺寸, 因而可用来作为模板以实现纳米团簇的自组装生长。最近, 实验上已制备出 In、Al、Ga 等全同纳米团簇形成的有序阵列<sup>[161]</sup>。研究表明, 有序纳米团簇的制备需要精心优化生长条件以控制生长动力学。图 4.2(a) 显示室温下, 沉积 0.11 ML Ga 形成的团簇。从图中可见, 团簇是随机分布在 Si(111) $7 \times 7$  表面上的, 而且均处于  $7 \times 7$  半单胞内。这说明由二聚体行和顶角空洞构成的半单胞边界对沉积的 Ga 原子形成排斥势垒, 因此 Si(111) $7 \times 7$  表面能作为有效的模板而限制 Ga 团簇的构型。团簇的尺寸和形状也是无规的, 说明团簇的形成是动力学控制的过程。观察显示, 在较高的生长温度下, 小的不规则的团簇能衰减, Ga 原子能跨越半单胞边界形成较大的具有确定尺寸和结构的稳定团簇 (图 4.2(b))。另外, 随着沉积覆盖度的增加, 团簇密度也成比例地增加。这种线形比例关系在较宽的覆盖度区域内 ( $< 0.2$  ML) 是成立的 (图 4.3)。

#### 4.2.2 KMC 模型

目前的模型不考虑沉积原子在  $7 \times 7$  半单胞内的运动, 但区分半单胞内的不同吸附点。具体的生长过程可描述为: (1) 原子以沉积率  $r$  沉积到随机选取的半单胞内的某点; (2) 单个增原子在邻近的半单胞之间扩散且可在半单胞内形核; (3) 当半单胞内团簇中的原子数  $n$  小于临界核尺寸  $n^*$  时, 该团簇不稳定, 能衰减掉。半单胞之间的扩散激活能为  $E_n = E_d + (n - 1)E_a$ , 其中,  $n \leq n^*$ ,  $E_d$  为单个原子在半单胞之间的扩散激活能,  $E_a$  为半单胞内增原子之间的有效结合能。对应的扩散速率为  $h_n = \nu \exp(-E_n/kT)$ ,  $\nu$  是尝试频率; (4) 半单胞内可容纳的原子数是有限的, 当半单胞内团簇中的原子数达到饱和值  $n_s$  时, 该半单胞不再接纳新的原子。

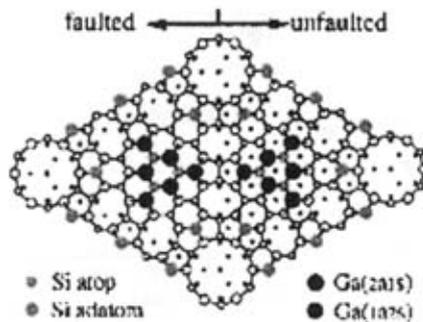


图 4.4 稳定 Ga 团簇在 Si(111) $7 \times 7$  的层错和非层错半单胞的结构模型。



我们模拟的区域内含含有  $100 \times 100$  个半单胞，且使用周期性边界条件。模型参数取为： $\nu = 5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ， $E_d = 0.70 \text{ eV}$ ， $E_a = 0.05 \text{ eV}$ ， $n_s = 6$ 。其它参数  $E_a$ 、 $n^*$  及温度  $T$ 、沉积率  $r$  和覆盖度  $\theta$  设为可变的。模拟中我们假设，如果半单胞内原子数达到饱和值，则该团簇形成稳定的三角形结构（类似于稳定的 Ga 团簇的实验观察结果，图 4.4）<sup>[161]</sup>。

### 4.2.3 模拟结果

图 4.5 显示当  $n^* = 3$ 、 $\theta = 0.02 \text{ ML}$  时，单原子密度  $N_1$  随生长温度的演变。当温度较低时 ( $T = 250 \text{ K}$ )，半单胞之间增原子的扩散率较低，因此，团簇的形核率也较低，单原子的密度  $N_1$  较大。随着温度的增加，增原子在半单胞之间的扩散被激活，沉积增原子能跨越半单胞边界并入现存的团簇或形成新的团簇，使得增原子密度不断减小，团簇密度相应增大。但如果热激活不是足够高，因而团簇中的原子不能脱离团簇的话，则形核和生长过程是不可逆的，生长的团簇具有不同的尺寸和随机的空间分布。当生长温度达到  $300 \text{ K}$  时，尺寸小于等于  $n^*$  的团簇的生长过程是可逆的，因而有可能衰减掉，生长最终形成具有相同尺寸和结构的团簇。临界岛尺寸  $n^*$  的选取对团

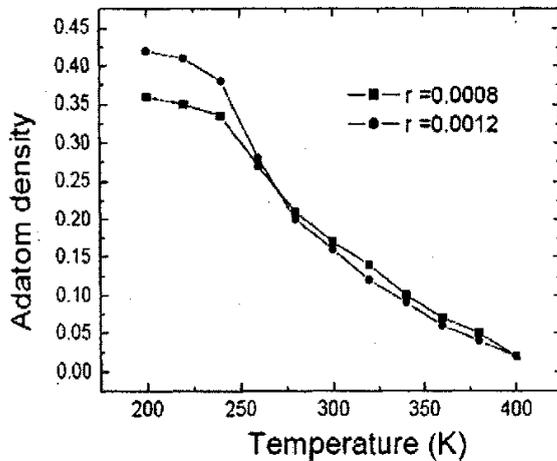


图 4.5 模拟得到的增原子密度与生长温度之间的关系曲线。

簇生长有很大的影响。 $n^* = 1$  总是对应于不可逆的形核和生长，因此，低覆盖度时形成的团簇其尺寸总是不均匀的。只有在  $n^*$  足够大且温度足够高时，团簇之间的质量传输使得小团簇趋于消失，而大团簇更容易长大形成稳定的团簇（由扩散激活能表达

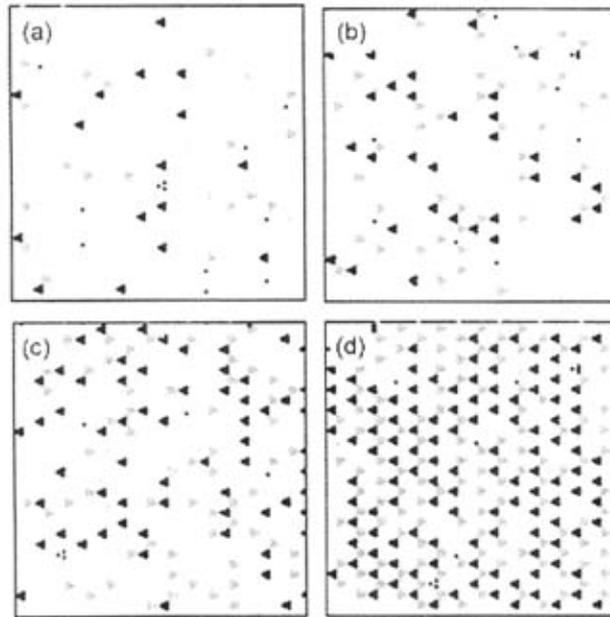


图 4.6 Si(111) $7 \times 7$  表面生长在四个不同覆盖度时的模拟图形: (a)  $\theta = 0.02$  ML; (b)  $\theta = 0.04$  ML; (c)  $\theta = 0.06$  ML; (d)  $\theta = 0.1$  ML。其它生长参数为:  $r = 0.0008$  ML/s,  $T = 300$  K,  $\Delta E = 0$  eV,  $n^* = 3$ 。

式  $E_n = E_d + (n - 1)E_a$  可知, 小团簇中的原子离开团簇对应的扩散激活能比大团簇低)。

图 4.6 是当  $n^* = 3$ 、 $r = 0.001$  ML/s 和  $T = 300$  K 时, 在几个不同覆盖度情况下的模拟图形。图 4.7 显示相应的团簇密度随覆盖度的演变。由图可见, 在不同的覆盖度, 团簇的尺寸和结构都是均匀的。在较宽的沉积覆盖度区域 ( $< 0.12$  ML), 团簇密度随覆盖度成比例地增加。这一结果与常规的团簇的形核和生长情形明显不同。通常, 团簇密度与覆盖度之间的线性比例关系仅在沉积生长初期约 0.001 ML 的纯形核区域内成立。在此覆盖度之上, 则产生由形核区域向生长区域的转变, 因此, 团簇形核率减小, 沉积的增原子主要并入现存团簇的边缘使得团簇尺寸连续长大。而对于在 Si(111) $7 \times 7$  表面的自组装生长, 在半单胞内形成最大的稳定团簇之后, 该半单胞不再接纳新的增原子, 从而使得在沉积期间不断地产生新团簇的形核。

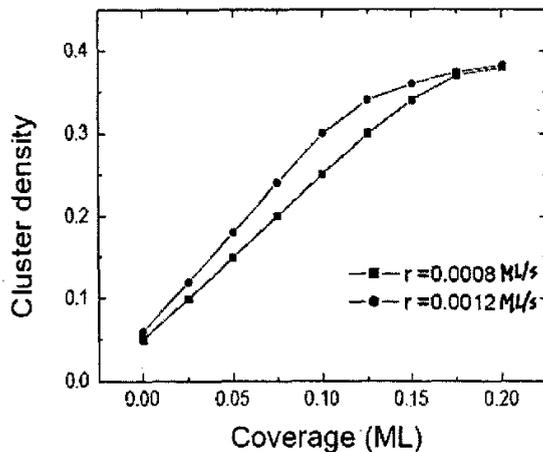


图 4.7 模拟得到的团簇密度随覆盖度的演变。

### 4.3 Si(111)7 × 7 层错半单胞优先吸附的动力学机制

#### 4.3.1 STM 实验观察结果

在 Si(111)7 × 7 再构表面，层错半单胞和非层错半单胞结构上的差异产生两类不同的吸附环境。沉积原子在层错和非层错半单胞中有不同的占据几率<sup>[189-193]</sup>。因此，最终表面上占据层错和非层错半单胞的团簇数会不同。实验观察发现，对于金属在 Si(111)7 × 7 表面上的沉积，大多数金属总是优先聚集在层错半单胞。如果  $n_F$  和  $n_U$  分别为占据层错和非层错半单胞的团簇密度，则层错半单胞优先占据率可定义为  $P_F = n_F / (n_F + n_U)$ ,  $0 \leq P_F \leq 1$ 。实验数据分析表明，对 Tl 和 Pd 在 Si(111)7 × 7 面上的生长， $P_F \approx 0.95$ <sup>[155]</sup>，对 Ag 和 Li,  $P_F \approx 0.90$ <sup>[189]</sup>，对 K,  $P_F \approx 0.80$ <sup>[194]</sup>，对 Au 和 Sn,  $P_F \approx 0.70$ <sup>[156]</sup>，对 Y,  $P_F \approx 0.65$ <sup>[195]</sup>，等等。图 4.8 显示 0.075 ML 的 Ag 在 Si(111)7 × 7 表面生长的 STM 形貌<sup>[189]</sup>。图 4.8(b) 和 4.8(c) 的分析显示，大多数 Ag 团簇占据在层错半单胞。图 4.9 是 Pb 在 Si(111)7 × 7 衬底上生长形成全同有序纳米团簇阵列的 STM 像<sup>[155]</sup>。几乎所有 Pb 团簇都占据在层错半单胞。

对于金属优先占据层错半单胞，可能的解释是由于原子跳出层错半单胞和跳出非层错半单胞的扩散势垒不同。这种扩散势垒的差异来源于两种半单胞结构和电子态的非对称性<sup>[191, 192]</sup>。另一方面，生长期间，原子各种表面动力学过程及原子与团簇之间的相互作用也对层错半单胞占据率产生很强的影响<sup>[161, 178]</sup>。

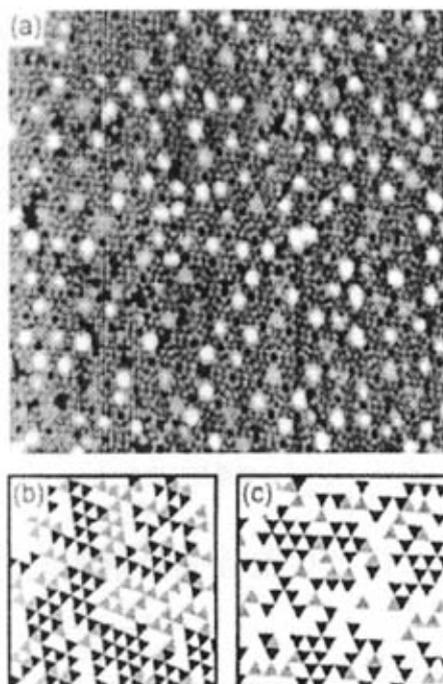


图 4.8 (a) 沉积速率为 0.0075 ML/s、温度为 340 K 时沉积 0.075 ML Ag 在 Si(111)7 × 7 表面形成的 Ag 团簇的 STM 图像。(b)、(c): 从生长温度分别为 300 K 和 380 K 的 STM 图像得到的层错和非层错半单胞团簇占据分布图。其中, 黑色和灰色三角形分别代表被占据的层错和非层错半单胞。

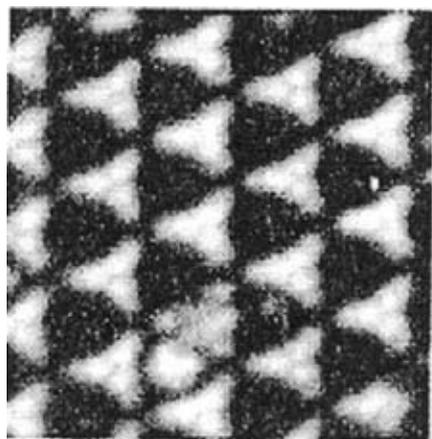


图 4.9 Si(111)7 × 7 衬底上 Pb 纳米团簇阵列的 STM 像。



### 4.3.2 KMC 模拟

在上面的模型中，由于没有考虑层错半单胞和非层错半单胞的差异，因此，模拟得到的两种半单胞中的团簇占据率相同。为解释层错半单胞优先占据的实验观察结果，可对模型作如下修改：团簇尺寸为  $n$  的半单胞中的一个原子跳离该半单胞的扩散激活能为  $E_n = E_{FU} + (n-1)E_{FU}^a$ ，其中， $n \leq n^*$ ， $n^*$  是临界核尺寸， $E_F$  和  $E_U$  分别是单个原子跳离层错半单胞和非层错半单胞的能垒， $E_F^a$  和  $E_U^a$  分别是层错半单胞和非层错半单胞内增原子之间的有效结合能。对应的原子过程的速率为  $h_n^{F,U} = \nu^{F,U} \exp(-E_n/kT)$ ，这里  $\nu^F$  和  $\nu^U$  分别是跳离层错半单胞和非层错半单胞的尝试频率。模型参数选取为： $\nu^F = \nu^U = 5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ， $E_F = 0.70 \text{ eV}$ ， $E_F^a = 0.06 \text{ eV}$ ， $n_s = 6$ 。  $E_U$ 、 $E_U^a$  及  $n^*$  作为模型中的可调参数。我们主要考虑有关扩散激活能垒对增原子聚集和生长的影响，而忽略尝试频率的差别，这是因为  $E_{FU}$  和  $E_{FU}^a$  与扩散速率  $h_n^{F,U}$  之间是呈指数型变化关系。

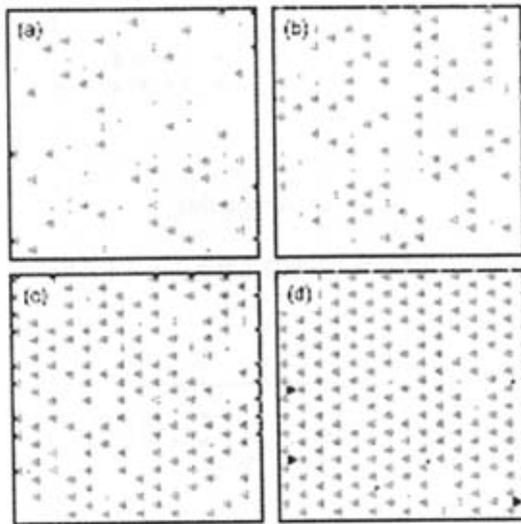


图 4.10 增原子和团簇优先占据层错半单胞。沉积率为  $r = 0.001 \text{ ML/s}$ ，温度为  $T = 300 \text{ K}$ ，覆盖度  $\theta$  为：(a) 0.02 ML；(b) 0.04 ML；(c) 0.07 ML；(d) 0.1 ML。

图 4.10 显示，当  $\Delta E = 0.05 \text{ eV}$ 、 $\Delta E^a = 0.03 \text{ eV}$ 、 $n^* = 3$  及  $r = 0.001 \text{ ML/s}$ 、 $T = 300 \text{ K}$  时，模拟图形随覆盖度的演变。由于表面扩散的非对称性及两类不同半单胞中团簇稳定性的差异，使得在不同覆盖度生长的团簇几乎全部占据层错半单胞。图 4.11



显示总的团簇密度随覆盖度变化的曲线。从图 4.11 可看出, 总的团簇密度对跳出层错和非层错半单胞扩散势垒的差别不敏感。图 4.12 显示层错半单胞占据率与覆盖度之间的依赖关系, 在生长初期, 层错半单胞占据率敏感地依赖于  $\Delta E$ 。但随着覆盖度的增加, 生长的团簇逐渐占据非层错半单胞, 从而使得层错半单胞占据率下降。

我们也研究了层错半单胞占据率随生长温度的演变。当温度较低时, 增原子表面扩散率低, 这时沉积的结果使得增原子和团簇几乎以相等的数密度占据层错和非层错半单胞。随着温度的增加, 增原子的表面扩散率也相应增强。由于增原子更容易跳离非层错半单胞, 使得层错半单胞的团簇占据率高于非层错半单胞。增大扩散势垒的差别  $\Delta E$ , 则层错半单胞的占据率也相应增大。

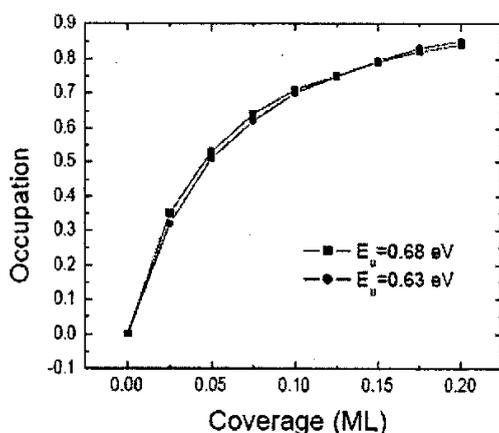


图 4.11 团簇密度与沉积覆盖度之间的关系曲线。

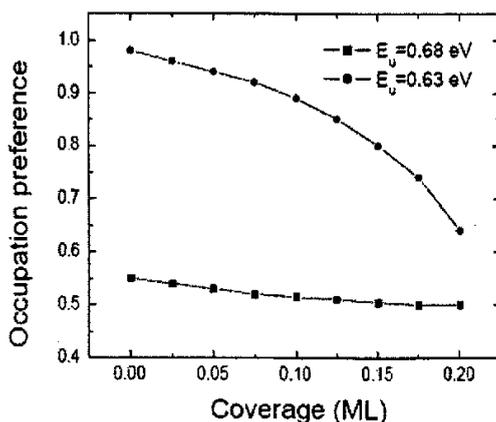


图 4.12 团簇层错半单胞占据率与覆盖度之间的依赖关系。

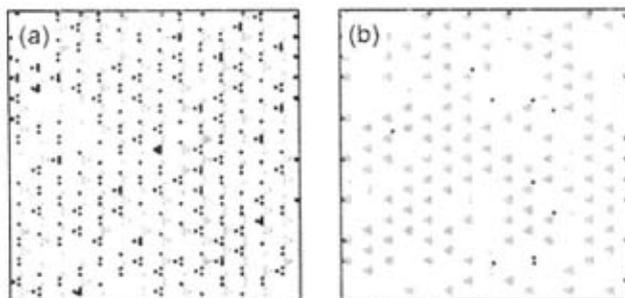


图 4.13 沉积率为  $r = 0.001$  ML/s、温度为  $T = 300$  K、覆盖度为  $\theta = 0.07$  ML 时，使用不同临界核尺寸模拟得到的图形。(a)  $n^* = 1$ ；(b)  $n^* = 3$ 。

另一方面，我们检查了不同类型半单胞中增原子之间有效结合能对占据率的影响。这时，我们不考虑单个增原子跳离层错和非层错半单胞的扩散势垒的差别，即设  $\Delta E = 0$ 。模拟结果显示，通过设置层错半单胞中增原子之间的有效结合能  $E_F^a$  略高于非层错半单胞中增原子的有效结合能  $E_U^a$ （例如设  $\Delta E^a = E_F^a - E_U^a = 0.03$  eV），则会引起层错半单胞的团簇占据率明显高于非层错半单胞。这是因为，非层错半单胞中小的团簇更容易衰减，而层错半单胞中的团簇则显得相对稳定。我们也注意到，在这种情况下，临界团簇尺寸  $n^*$  的大小对层错半单胞的优先占据率影响很大。如果  $n^* = 1$ ，则团簇的生长过程是不可逆的，即团簇不可衰减，因此，两类半单胞的团簇占据率相同。如果  $n^*$  较大，则非层错半单胞中的团簇有更多的机会被衰减掉，使得层错半单胞的占据率增加（图 4.13）。

# 第五章

## 表面生长的元胞自动机模拟

### 5.1 元胞自动机

人们通常相信，自然界中许多复杂的结构和过程起源于大量基本连接单元的简单相互作用。例如，物理学中出现的“集体现象”、“自组织现象”、“合作效应”等都是组成系统的大量个体在他们的相互作用下所体现出来的非平庸的特性<sup>[82]</sup>。因此，建立在简单局域规则基础上的元胞自动机（Cellular Automata，简称 CA）被视为模拟局域动力学系统复杂行为的典型的模型<sup>[196-214]</sup>。

在元胞自动机模型<sup>[196]</sup>中，空间被一定形式的网格分割为许多单元，即元胞。在每个元胞或格点（称为“座”）上赋予一定离散化的数值，以代表该点的物理状态。时间变量也是离散的，各座的状态同时一步一步地更新。状态更新采取局域的规则，即每一座上下一步状态的数值仅取决于该座近邻及其本身此刻的数值。归纳起来，元胞自动机的主要特征有：（1）空间是离散的；（2）时间是离散的；（3）状态取值是离散的；（4）演化的运算规则是局域的。在最简单的情况下，状态变量只取 (0,1) 二值（用图来表示，则为黑白二色），演化规则只依赖于最近邻。当然也可以有各种变通的形式，如用多于一个比特来描述每个座的状态（相当于图上有几个灰度级或彩色）；演化规则的依赖范围也可以扩大一些，例如扩大到次近邻；规则是决定性的，也可以是随机的；状态更新可以同步，也可以不同步。元胞自动机的精神是利用大量的简单元件，通过简单的连接和简单的运算规则，在时空中并行地持续运行，以模拟出复杂丰富的现象。



对于一维情形, 设  $S_i$  代表  $t$  时刻第  $i$  个座的状态, 演化规则的半径为  $r$ , 则  $t+1$  时刻的状态  $S'_i$  可写成下列函数形式

$$S'_i = f(S_{i-r}, \dots, S_{i-1}, S_i, S_{i+1}, \dots, S_{i+r}),$$

这里,  $f$  是  $2r+1$  个宗量的离散函数。有多少可能的  $f$  函数, 就有多少种可能的自动机规则。设状态用  $k$  个值来描述, 则  $2r+1$  个邻座可以取  $k^{2r+1}$  种状态排列。对于每种排列, 函数可以取  $k$  个不同的值, 所以, 一共可以有  $k^{k^{2r+1}}$  个不同的函数  $f$ , 即有这么多不同的一维元胞自动机。S. Wolfram<sup>[196]</sup> 于 1983 年对最简单的  $r=1$  (最近邻规则)  $k=2$  (二进制) 的 256 种一维元胞自动机规则做了全面的研究。从简单的初始状态或典型的随机初始状态开始, 根据规则的行为特点, 可将各种规则划分为如下四类: (1) 几乎全部的初始状态都演化成单值均匀状态 (所有格点都有同一值); (2) 几乎全部的初始状态都生成一个由间隔的、周期性的分区组成的图形, 所生成的简单结构是稳定的或周期性的; (3) 几乎全部的初始状态都演化成混沌的、非周期性的图形; (4) 对各类初始状态, 能够生成持续不断的复杂结构。进一步的研究表明, 这种分类的有效性不仅仅限于上述简单规则, 而且也普遍适用于较复杂的规则。

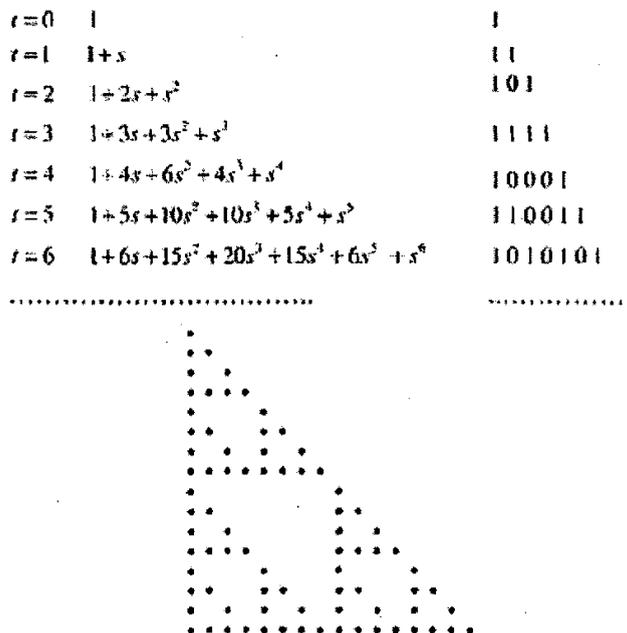


图 5.1 Willson 一维分形元胞自动机。



元胞自动机作为一种模拟复杂系统的有效手段已广泛应用于晶体生长<sup>[206-208]</sup>、扩散逾渗<sup>[209]</sup>、输运理论<sup>[210, 211]</sup>等领域。元胞自动机与分形、多重分形的关系也受到重视和研究<sup>[82, 215]</sup>。例如, Willson<sup>[201, 202]</sup>用多项式  $q^t(s) = (1 + s)^t$  的系数构建了一种一维分形元胞自动机(图 5.1)。其构造规则如下: 令该多项式的系数为偶数者为 0, 为奇数者为 1, 随  $t$  的增大, 系数的数目不断增大。用黑点表示 1, 空白表示 0, 则多项式系数的演化对应着 Sierpinski 三角分形毯, 其分形维数为  $\ln 3 / \ln 2$ 。

大多数一维元胞自动机可以用来模拟一维生长, 但实际的生长过程常发生在二维或三维空间。在本章中, 我们建立二维平面和柱面生长的圆周元胞自动机和螺旋元胞自动机模型, 研究这些元胞自动机产生的分形及其图形演变规律。

## 5.2 圆周元胞自动机 (CCA) 及其演变行为

### 5.2.1 CCA 模型

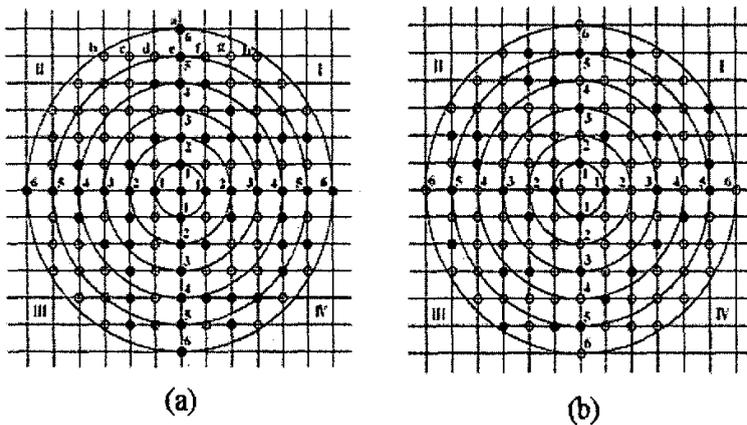


图 5.2 圆周元胞自动机模型, (a)  $t = 1$ ; (b)  $t = 2$ 。

圆周元胞自动机采用决定性的生长规则, 其构造过程如下: 在正方点阵中心放置一粒种子, 其值设为 1, 用黑点表示。所有在  $(i-1+\delta, i+\delta]$  半开半闭的圆环内 (圆环宽度为 1,  $i = 1, 2, 3, \dots$  表示圆环增大,  $0 \leq \delta \leq 1$ ) 的点是将要被考虑生长或不生长的点的位置。各个点四个最近邻中, 有且只有一个位置是黑点时, 该局域点将会生长 (相应点的值由 0 变为 1), 而没有最近邻是黑点 (太孤独) 或两三个最近邻都是黑点时 (太拥挤) 则不会生长。此条件称为中间程度拥挤条件。每一个  $(i-1+\delta, i+\delta]$



环中选择位置的顺序可以是顺时针、逆时针或从上到下从左到右的扫描方式。为了方便起见，以下将第三种顺序简称为逐行扫描方式。模型中有两个可变的初始条件。一个是初值  $\delta$ ，另一个是上述的环内选择的生长顺序。图 5.2(a) 是这个模型在  $\delta = 0$  和时间周期  $t = 1$  时以逐行扫描方式生长的示意图，其中 I、II、III、IV 分别表示第一、第二、第三和第四象限，图中标出的数字是圆环的序号。 $\delta = 0$  时在第一个圆环中有四个位置，后面的圆环中 ( $i = 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ ) 依此有 8, 16, 20, 32, 32, ... 个位置。实心黑点和空心点分别代表那些位置生长了还是没有生长。在第六个环中标号 a, b, c, d, e, f, g 指出以扫描方式决定的点的生长状态。 $t = 1$  时图形从中心的种子点开始演变。随着时间的增加，图形中每个点的状态按照同样的规则从中心开始重新确定。图 5.2(b) 显示在时间周期  $t = 2$  时每个点的生长状态。

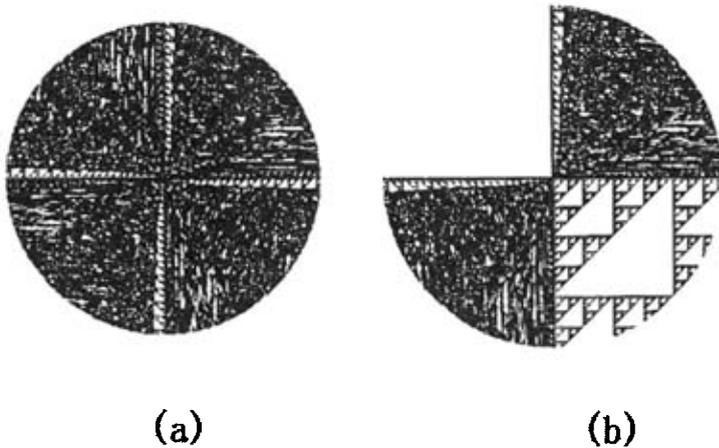


图 5.3 圆周元胞自动机的演化图形，(a) 顺时针；(b) 逐行扫描顺序。

### 5.2.2 CCA 的演化图形

图 5.3(a) 和 5.3(b) 是  $\delta = 0$  和  $t = 1$  时圆周元胞自动机的生长图形，其中  $i \leq 365$ ，生长顺序是顺时针和逐行扫描方式。图 5.4 显示  $t = 1$  时以扫描方式取不同  $\delta$  值情况下第四象限的生长图形。很明显，生长图形及其密集程度因  $\delta$  值而异。图 5.5(a) 是  $\delta = 0$  时在逐行扫描顺序下生长的图形第一象限和第四象限圆环内的占有率  $\eta$  随半径  $i$  的变化，其中  $\eta$  定义为某象限圆环  $(i - 1 + \delta, i + \delta]$  内被占有位置的数目与其间所有位置数目的比值。从图上可看出，不同内径的圆环第一象限的占有率十分接近，只有很小的



振荡。而第四象限的占有率显示出很强的振荡，并且在随机的振荡中还有明显的规律性： $\eta \sim i$  曲线中在圆环序号为  $i = 2^n$  处出现  $\eta$  的突变。图 5.5(b) 画出了  $\delta = 0.2$  时第一象限和第四象限圆环内的占有率随半径的变化。第一象限的  $\eta$  值变化的情形与  $\delta = 0$  时相比没有明显变化，而  $\delta = 0.2$  时第四象限的  $\eta$  尽管振荡但仍是随机的，且原有的规律性不复存在。第四象限的  $\eta$  的上限是 0.477，而下限是 0.133，这个下限值对应的正是有着最小维数的 Sierpinski 三角毯的形成。根据生长规则，这种圆周元胞自动机形成的团簇具有无限大小，但它在每一个初始的  $\delta$  值下各象限的占有率都小于正方点阵座逾渗模型的阈值 (0.59)。这是由于在随机的逾渗模型中一个无限大团簇的形成将伴随着许多小的孤立的团簇的形成。而在圆周元胞自动机模型中，与自组织过程相类似，无限大团簇的形成是由中间程度拥挤生长规则逐次决定的。

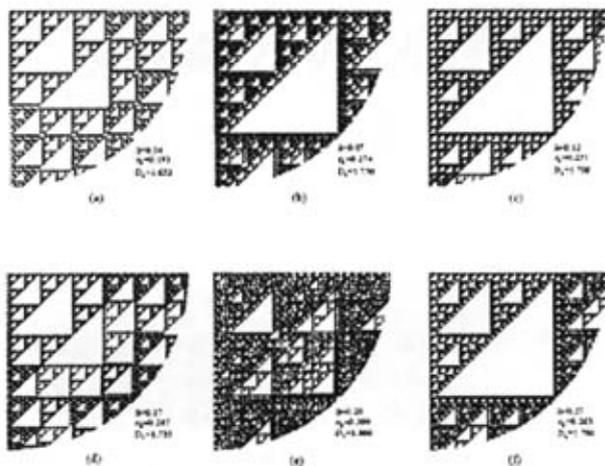


图 5.4 逐行扫描顺序下不同  $\delta$  值第四象限的生长图形。

### 5.2.3 CCA的时间演变

图 5.6(a)-(f) 分别显示对应于  $t = 1, 5, 50, 100, 150, 200$  时 CCA 的演变图形，其中， $\delta = 0$ ， $i \leq 365$ 。生长顺序是线扫描方式。 $t = 1$  时，图形具有镜像对称性，对称线与  $x$  轴成  $45^\circ$  角。第二象限的大部分位置都不能生长，第四象限是著名的 Sierpinski 三角分形毯。随着  $t$  增加，图形的镜像对称性保持不变。在第二象限，图形渐渐向外延展。当  $t = 165$  时，第二象限在所研究的区域内  $i \leq 365$  已被填满。在  $t > 165$  之后，虽然在研究的区域内局域生长点的状态会改变，但生长点的分布是随机的，该象

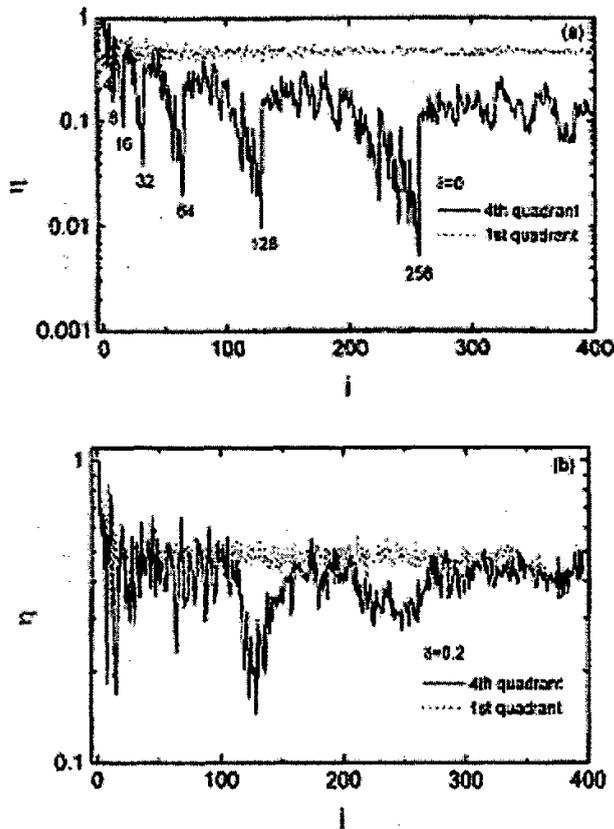


图 5.5 以逐行扫描顺序生长的图形第一象限和第四象限圆环内的占据率  $\eta$  随半径的变化。

限的占据率基本固定不变 ( $\eta \approx 0.34$ )。在其它三个象限, 初始的分形图形会更快地演变到最终的随机分布的图形, 且最终的图形的占据率都是相同的。这意味着图形随时间演变最终达到动力学平衡态。

## 5.3 螺旋元胞自动机 (HCA) 及其演变行为

### 5.3.1 HCA 模型

HCA 在一具有螺旋结构的晶格上生长。建立这种模型的动机来自于在一些生物系统中观察到的柱面螺旋结构状晶体及近年来被广泛研究的螺旋状碳和非碳纳米管的几何结构<sup>[216-219]</sup>。

HCA 是二维最近邻相互作用生长模型, 其元胞网格设计成具有固定单位螺距的

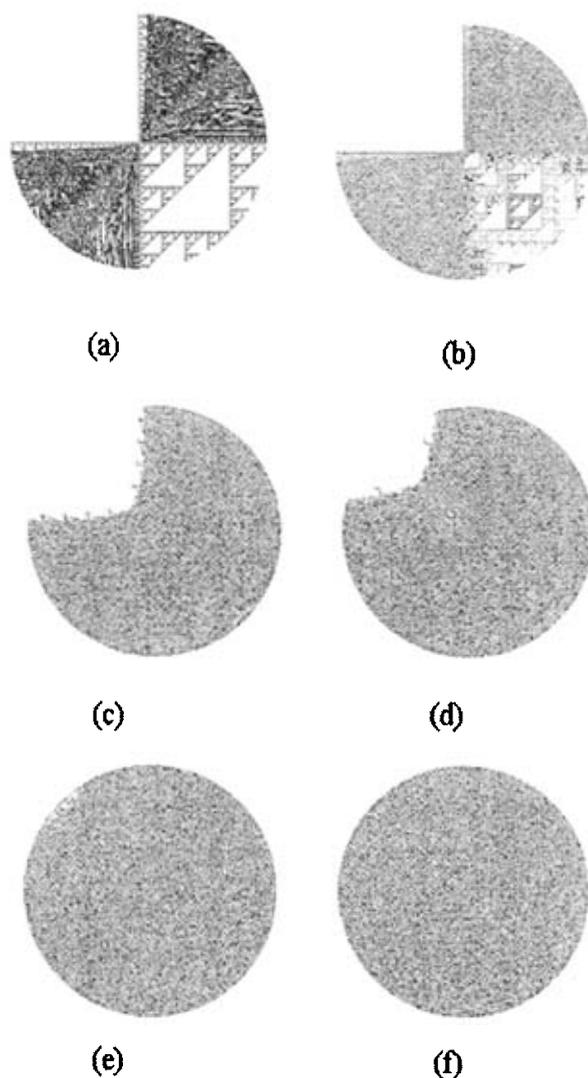


图 5.6 圆周元胞自动机的时间演变, (a)  $t = 1$ ; (b)  $t = 5$ ; (c)  $t = 50$ ; (d)  $t = 100$ ; (e)  $t = 150$ ; (f)  $t = 200$ 。

螺旋结构。图 5.7 是这种模型的示意图。图中螺旋的周长  $p$  (绕螺旋一周的长度) 是 18 (以最近邻格点距离为长度单位), 用黑点和空心圆点分别表示已生长和未生长的点。模型的生长规则如下: 从初始的种子点出发, 沿着环形螺旋依次选取格点。使用中间程度拥挤条件, 如果被选取的点的四个最近邻格点中仅有一个黑点, 则该点能生长 (即变为黑点)。图 5.7(a) 中, 螺旋第一个周期中的 18 个黑点作为种子点。第 19 格点有两个最近邻黑点, 故不能生长。下一个被选取的格点 20 仅有一个最近邻黑点 (即格点 2), 因而该点成为一个新生长的点。随着该过程的继续, 图形连续向上

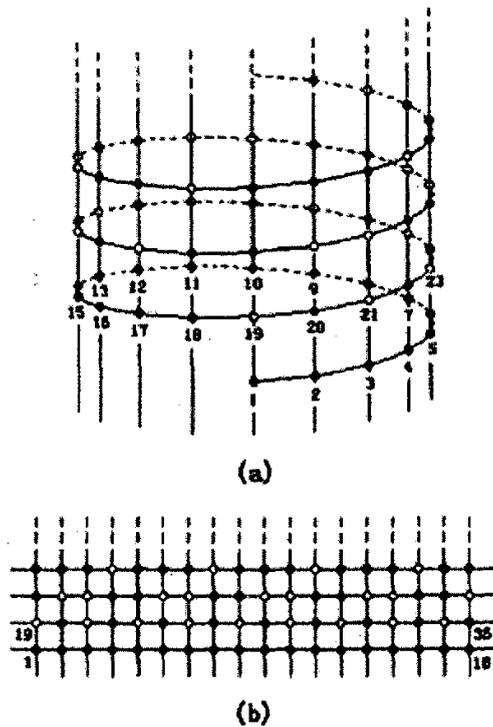


图 5.7 螺旋元胞自动机模型, (a) 立体示意图; (b) 平面示意图。

生长。为了显示图形和定量分析其维数, 将绕柱面一周的点画在一条直线上。绕柱面  $n$  周一共就有  $n$  条直线, 这样就形成了一个高度为  $h = n$  的平面图形, 如图 5.7(b) 所示。

### 5.3.2 HCA 随螺旋周长的演变

我们研究了对于不同的周长 HCA 模型的空间图形构型。数值模拟结果如下:

(1) 图形序列。当  $p = m \times 2^n$  或  $p = m \times 2^n + 1$  时, 图形显示规则结构, 这里  $n$  是正整数,  $m$  是奇数。对于确定的  $n$ , 当  $m = 1, 3, 5, 7, \dots$  时, 模型产生两个相似的图形序列, 即, 偶数  $p$  图形序列:  $2^n, 3 \times 2^n, 5 \times 2^n, \dots$ , 和奇数  $p$  图形序列:  $2^n + 1, 3 \times 2^n + 1, 5 \times 2^n + 1, \dots$ 。在偶数  $p$  [奇数  $p$ ] 序列中, 尺寸为  $2^n \times 2^n$  [  $(2^n + 1) \times (2^n + 1)$  ] 的第一个图形的结构类似于 Sierpinski 三角分形毯。以第一个图形为基本结构单元, 序列中尺寸为  $(m \times 2^n) \times (m \times 2^n)$  [  $(m \times 2^n + 1) \times (m \times 2^n + 1)$  ] 的其它图形由  $m \times m$  个基本图形组成。图 5.8(a)-5.8(c) 显示  $n = 6$  时奇数  $p$  序列中的前



三个图形。在图 5.8(a) 中，如果去除第一行和第一列（第一列仅含有一个占据点），剩下的尺寸为  $2^6 \times 2^6$  图形是规则的 Sierpinski 三角毯。图 5.8(b) 和 5.8(c) 分别是由基本元图形组成的  $3 \times 3$  和  $5 \times 5$  阵列。从图中可看出，这些图形阵列显示横向的准周期结构。

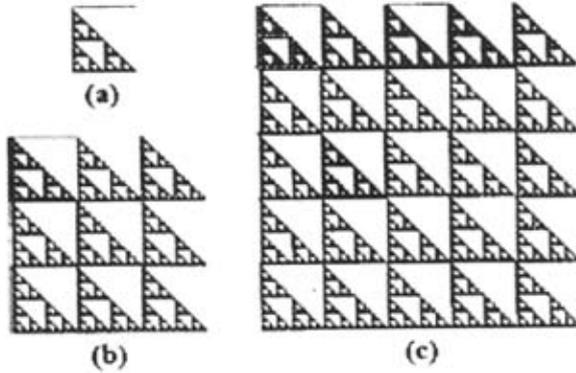


图 5.8  $n = 6$  奇数  $p$  序列的前三个图形，(a)  $p = 2^6 + 1 = 65$ ；(b)  $p = 3 \times 2^6 + 1 = 193$ ；(c)  $p = 5 \times 2^6 + 1 = 321$

(2) 从分形到团状的图形转变。在  $p = 2^n + 1$  附近，图形结构会发生突变。图 5.9 显示在  $p = 2^8 + 1$  附近的小范围内变化时图形结构的演变。图 5.9(a) 是  $n = 8$  时奇数  $p$  序列的第一个图形，其结构与图 5.8(a) 相同。当  $p$  增加一个单位时，模拟产生的图形如图 5.9(b) 所示。该图形仍然是规则的，但图 5.9(a) 中许多空的三角形区域在图 5.9(b) 中已被生长点完全填充，使得图形显示出很紧致的结构。对  $p = 2^8 - 1$ ，可以获得同样紧致的团状图形。在  $p > 2^8 + 1$  区域进一步增加  $p$ （或在  $p < 2^8 - 1$  区域减小  $p$ ）将产生总体均匀且有高度织构的图形。与此同时，一些不规则的生长行为开始出现。从图 5.9(c) 和 5.9(d) 可见，在规则的小基元图形阵列结构中出现了一些局部的非均匀区域。

从上面的模拟结果可以看出，对不同的  $p$ ，图形生长点的密度明显地不同。为了定量地描述图形密度的变化，我们计算高度为  $h = p$  的图形中生长点的数目与该区域所有格点数之比，即图形占据率。图 5.10 显示  $\eta \sim p$  关系曲线。从图中可见，在  $p = m \times 2^n$  和  $m \times 2^n + 1$  处， $\eta$  突然下降，并且随着指数  $n$  的增加， $\eta$  减小。由此，从  $\eta \sim p$  图可清楚地区分属于不同图形序列的  $\eta$  值。另一方面，对于确定的图形序列，

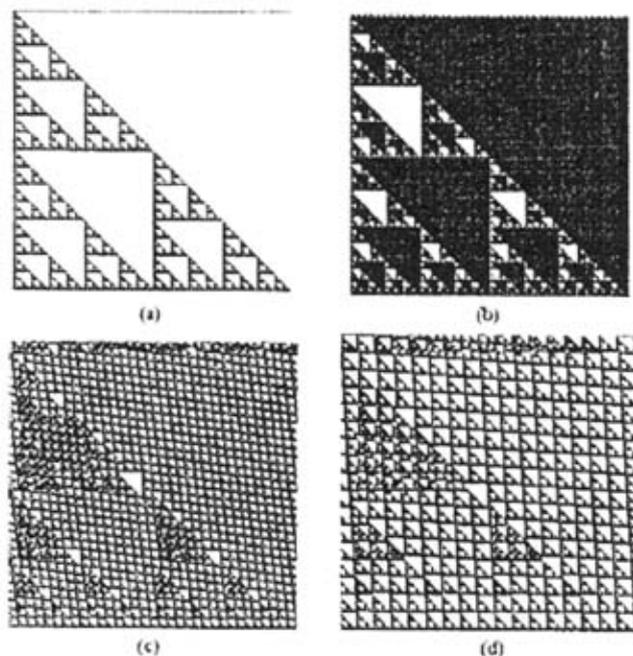


图 5.9 HCA 随螺旋周长的演变, (a)  $p = 257$ ; (b)  $p = 258$ ; (c)  $p = 264$ ; (d)  $p = 272$ 。

例如  $n = 5$  或  $6$ , 随着  $m$  的增加,  $\eta$  值也显示出小的变化。在  $n \leq 4$  的情况下,  $\eta$  甚至显示出明显的涨落。这是由于在图形阵列结构中含有局域不规则生长行为的结果。另外, 在  $p = 2^n$  和  $2^n + 1$  附近, 占据率发生强的涨落, 说明在这些位置发生从规则分形生长到致密团状生长的转变。 $\eta \sim p$  图清楚地展示出 HCA 模型对于螺旋周长变化的敏感性。

### 5.3.3 HCA 随生长高度的演变

按照 HCA 模型的规则, 图形在竖直方向上的生长是没有限制的, 因此该模型的另一个重要方面是图形的长期行为。在下面的内容中, 我们讨论对于几个典型的螺旋周长  $p$ , 图形随高度 (或随生长时间) 的演变。

图 5.11(a) 显示对于  $p = 2^8 + 1$  图形从规则的 Sierpinski 三角毯开始进一步向上生长的行为。考虑到系统的横向准周期性, 可以看出, 随着高度的增加, 生长过程

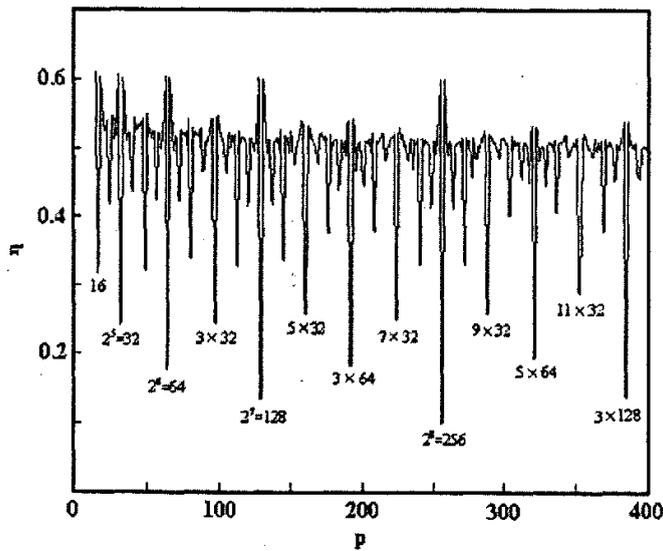


图 5.10 图形占据率  $\eta$  与螺旋周长  $p$  之间的依赖关系。

相继产生类似于初始结构的三角形图形。为了方便地描述图形的演变过程，我们按照先后出现的顺序给每一个三角形编号。图 5.11(b) 显示团状图形的向上演变过程 ( $p = 2^8 + 2$ )，其高度  $h$  从 1 增加到  $2^8 \times 4$ 。该图形由标号为 1 到 4 的小图形块组成。可以清楚地看出，这些同样尺寸 ( $(2^8 + 2) \times 2^8$ ) 的图形块展示出明显不同的结构。进一步增加高度  $h$ ，模型将产生复杂的但仍具有高度结构的图形。图 5.11(c) 显示初始尺寸为  $384 \times 384$  的方块随增加高度的演变。生长期间，我们也把图形划分为尺寸等于  $384 \times 384$  的编号方块。在生长的初期阶段，图形仍具有规则的结构，但随着高度的增加，生长显示出越来越不规则的行为。与前面两种情况不同的是，这种初始规则的三角形阵列最终演变成由大小空三角形组成的完全随机的结构。对于图 5.11(b) 和 5.11(c) 的生长情况，就我们的模拟所得到的高度而言，没有观察到竖直方向生长的周期性。

为了定量地表征图形随高度的演变，我们计算每个编号图形块的分形维数。维数的计算采用盒计数法。对应于图 5.11(a)-5.11(c)，图 5.12(a)-(c) 显示其维数随着增加的图形块序号  $N$  (增加的高度) 的演变。从图 5.12(a) 可看出，对于类似于图 5.11(a) 的规则生长， $D - N$  曲线展示出规则的振荡，许多不同的图形具有几乎同样的维数值。图 5.11(a) 中第一个图形块的维数为 1.58496，该值恰等于规则 Sierpinski 三角毯的分形维数。从初始团状图形向上生长演变而获得的  $D - N$  曲线 (图 5.12(b)) 显示出许多不规则的涨落，并且发现，维数的峰值出现在位置  $N = 2^n$ 。模拟结果指出，虽

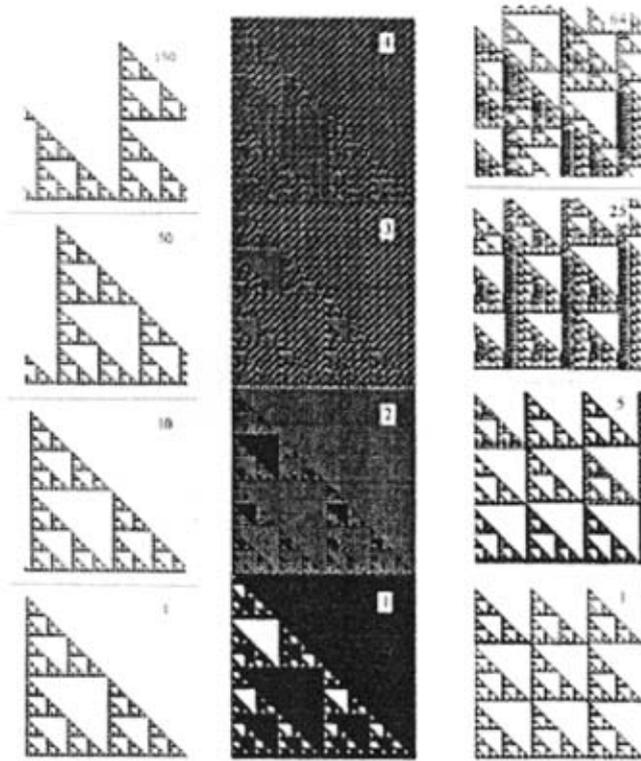


图 5.11 HCA 随增加的高度的演变, (a)  $p = 257$ ; (b)  $p = 258$ ; (c)  $p = 264$ , 其中, 每个方块按照它们先后出现的次序被编号。

然这些维数峰具有几乎相同的高度, 但对应的图形块的织构却明显地不同。图 5.12(c) 中,  $D - N$  曲线也显示出随机的涨落, 但总体上呈现  $D$  增加的趋势。与图 5.12(b) 相反, 图 5.12(c) 中  $D$  值在位置  $N = 2^n$  处发生显著的降落。这些结果清楚地显示, 图形随高度的演变强烈地依赖于螺旋的周长  $p$ , 不同的  $p$  值会导致完全不同的生长行为。

目前的 HCA 模型是十分简单的, 为了与真实的生长实验比较, 该模型可以按下述方式得以改进和发展。中间程度拥挤条件可以延伸到包括次近邻; 螺旋圆周上所有格点可以重新排列, 使得每个格点有六个最近邻, 这样, 在柱面上获得的图形可以映射到平面六角网格上。另外, 生长过程也可以方便地引入随机机制。例如, 选择随机的初始种子, 或者给每个生长点赋予一定的几率, 等等。尽管其简单性, 目前的模型

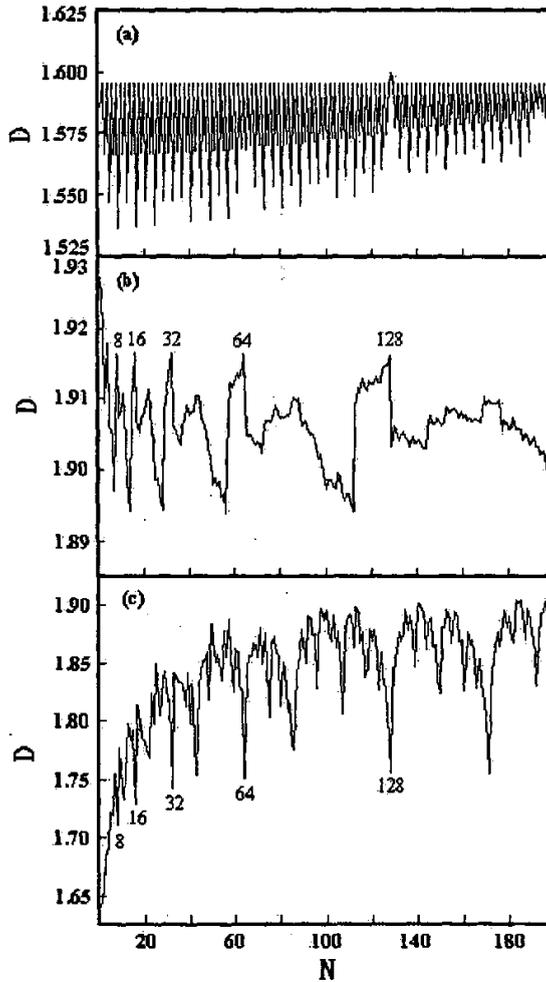


图 5.12 图形块分形维数与图形块序号之间的关系曲线，(a)、(b) 和 (c) 分别对应于图 5.11(a)-(c) 中的图形演变。

及其演变行为有助于我们理解相关螺旋生长系统的图形构成规则，同时也为将来寻求可控的纳米图形设计提供新的思路。

# 第六章

## 总结

本文从理论上对亚单层薄膜外延生长期间二维岛的形核和生长行为作了系统地计算模拟研究，对硅再构表面有序纳米团簇自组装生长机制及有关近邻互作用生长系统的图形演变规律作了有意义的探索。主要工作及成果总结如下。

一、对于金属亚单层薄膜的外延生长，随着衬底温度的增加，不同的岛边缘扩散过程相继地被激活，团簇结构显示出从分形到随机团状再到规则团状的转变。团簇的平均枝杈宽度则连续地增加，直至达到对应于高温时团状岛平均尺寸的饱和值。对于高温团状生长，虽然单个团簇的形状不是分形体，但这些不同尺寸团状岛的随机空间分布显示出多重分形行为。考虑到六角衬底的特殊对称性，用动力学蒙特卡罗方法模拟得到了随温度升高团簇结构从随机分形生长到枝晶生长再到各向异性团状生长的系列结果。模拟计算表明，团状岛形状的改变（三角形、六角形）主要由各向异性的岛角扩散过程决定。当温度较低时，各向异性的从岛角到台阶扩散诱导枝晶形状的岛；中温时，非对称的岛角和台阶扩散导致极端的各向异性生长，即，岛显示出仅沿三个方向生长的针形；当温度足够高时，跨岛角扩散的各向异性相对较强，因而成为决定团状到形状的主要因素。

二、对于满单层表面剂诱导的半导体薄膜的外延生长，我们拓展了近期文献中提出的反应限制聚集（RLA）模型。通过使用近邻配位数依赖性的交换势垒，得到了规则生长的团状图形，并且发现团状岛的密度敏感地依赖于岛边缘交换势垒的大小。我们系统地研究了岛形状随温度和沉积率的演变。与通常情况下金属薄膜外延生长不同，随着温度的升高或沉积率的降低，岛图形从规则团状生长转变到分形生长。在低温或高沉积率区域，岛边缘扭折处的低垒交换过程诱导规则团状生长，同时，两类不



同台阶处的交换各向异性控制三角形团状岛的定向。这些模拟结果能很好地解释近期对 Ge/Pb/Si(111) 系统的扫描隧道显微镜的实验观察。进一步地, 基于第一性原理计算结果, 我们建立了扩散-交换-再换位模型。模型中增原子与表面剂原子之间的位置交换过程是可逆的, 即, 已交换到衬底的增原子在足够高的温度下可以与表面剂原子发生再换位重新返回到表面剂台面。模型的速率方程分析结果显示, 在增原子交换和再换位过程分别被激活的温度  $T_n$  和  $T_x$  处存在形核密度的转变。总的核密度  $N$  与温度  $T$  之间的关系曲线展示出复杂的 N-形, 这一结果与标准形核理论预言的核密度随温度增加而单调下降的结果明显不同。转变温度  $T_n$  和  $T_x$  把曲线  $N \sim T$  分成低温、中温、高温三个不同的形核区域。在每个温区, 形核密度的演变显示出标度行为。通过速率方程分析处理, 获得了不同温区形核密度与相关原子过程速率之间的标度关系, 并由此得到了转变温度  $T_n$  和  $T_x$  的具体解析表达式。模型中预言的这些形核行为在交换控制的生长系统中可能具有普遍性, 并期望在进一步的生长实验中验证。

三、用动力学蒙特卡罗模拟研究了金属纳米团簇在 Si(111)- $7 \times 7$  再构表面的形核和生长过程, 并分析了增原子密度、团簇密度、团簇层错半单胞占据率随温度和覆盖度的演变行为。当温度较低时, 沉积的增原子被限制在半单胞内, 这时的生长可用“碰撞-粘接 (hit and stick)”模型描述; 随着温度的增加, 增原子在半单胞之间的扩散被激活, 生长向扩散限制区域转变, 这时, 增原子密度减小, 团簇密度随之增大; 进一步增加温度, 将导致小的不稳定团簇的衰减, 生长最终形成尺寸和形状均匀的岛。另一方面, 由于半单胞内可容纳的最大原子数受到限制, 在扩散限制生长区域, 团簇密度与覆盖度之间成简单的正比关系。与常规的团簇形核生长情形不同, 这种线性比例关系在较宽的覆盖度区域 ( $< 0.2 ML$ ) 成立。通过引入层错和非层错半单胞之间非对称的扩散机制, 研究了影响层错半单胞占据率及有序纳米团簇生长的各种内在因素。除了增原子跳出层错半单胞和跳出非层错半单胞的扩散势垒不同之外, 层错和非层错半单胞内团簇结合能的差异也是影响层错半单胞占据率的重要因素。

四、运用元胞自动机理论研究了有关近邻互作用系统的生长过程及图形演变规律, 并在二维平面和柱面网格上建立了圆周元胞自动机 (CCA) 和螺旋元胞自动机 (HCA) 模型。对于 CCA 模型, 分别用顺时针、逆时针和逐行扫描的生长顺序研究了该模型的图形演变过程。用前两种生长顺序会形成扭曲的渔网状的对称图形。以线扫描顺序能产生著名的 Sierpinski 分形毯。图形占据率及分形维数分析显示, 圆周元胞自动机对生长初值十分敏感, 表现出混沌行为。螺旋元胞自动机模型仅含有一个可



调控制参量, 即, 柱面螺旋网格的周长  $p$ , 通过改变  $p$ , 模型的初期生长可以产生丰富的图形构型, 其中包括 Sierpinski 三角毯、复杂织构组图、横向准周期基元图形阵列结构, 等等。并且发现, 在  $p$  等于 2 的正整数幂处产生从规则分形到团状图形的转变。随着生长时间的增加, 图形最终要么演变成纵向的周期结构, 要么演变成完全随机图形。图形占据率分析及分形维数计算进一步显示, 模型的演变行为敏感地依赖于螺旋柱面的周长。这些模拟和分析结果可能有助于理解某些相关生长系统的图形构成机制, 同时也为寻求可控的纳米结构图形设计提供新的思路。

## 参考文献

- [1] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken. *Rep. Prog. Phys.*, **47**: 399, 1984.
- [2] 吴自勤、王兵. 薄膜生长. 科学出版社, 北京, 2001.
- [3] Z. Zhang and M. G. Lagally. *Science*, **276**: 377, 1997.
- [4] H. Brune. *Surf. Sci. Rep.*, **31**: 121, 1998.
- [5] Z. Y. Zhang, X. Chen, and M. G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, **73**: 1829, 1994.
- [6] G. S. Bales and D. C. Chrzan. *Phys. Rev. B*, **50**: 6057, 1994.
- [7] K. H. Meiwers-Broer. *Metal Cluster at Surfaces*. Springer, New York, 1999.
- [8] Axel Grob. *Theoretical Surface Science*. Springer, New York, 2002.
- [9] G. Ehrlich and F. G. Hudda. *J. Chem. Phys.*, **44**: 1039, 1966.
- [10] R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey. *J. Appl. Phys.*, **37**: 3682, 1966.
- [11] D. A. Steigerwald, I. Jacob, and W. F. Egelhoff. *Surf. Sci.*, **202**: 472, 1988.
- [12] M. Copel, M. C. Reuter, and E. Kaxiras. *Phys. Rev. Lett.*, **63**: 632, 1989.
- [13] R. Kunkel, B. Poelsema, and L. K. Verheij. *Phys. Rev. Lett.*, **65**: 733, 1990.
- [14] J. Villain. *J. Phys. I*, **1**: 19, 1991.
- [15] V. A. Markov, O. P. Pchelyakov, and L. V. Sokolov. *Surf. Sci.*, **250**: 229, 1991.
- [16] G. Rosenfeld, R. Servaty, and C. Teichert. *Phys. Rev. Lett.*, **71**: 895, 1993.
- [17] S. Oppo, V. Fiorentini, and M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.*, **71**: 2437, 1993.
- [18] Z. Y. Zhang, J. Detch, and H. Metiu. *Phys. Rev. B*, **48**: 4952, 1993.
- [19] Z. Y. Zhang and M. G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, **72**: 693, 1994.
- [20] J. Tersoff, A. W. Denier, van der Gon, and R. M. Tromp. *Phys. Rev. Lett.*, **72**: 266, 1994.



- [21] H. Esch, M. Hohage, and T. Michely. *Phys. Rev. Lett.*, **72**: 518, 1994.
- [22] J. Vrijmoeth, H. A. Van Der Vegt, and J. A. Meyer. *Phys. Rev. Lett.*, **72**: 3843, 1994.
- [23] I. Markev. *Phys. Rev. B*, **50**: 11271, 1994.
- [24] H. J. Ernst, F. Fabre, and R. Folkerts. *Phys. Rev. Lett.*, **72**: 112, 1994.
- [25] J. A. Meyer, J. Vrijmoeth, and H. A. van der Vegt. *Phys. Rev. B*, **51**: 14790, 1995.
- [26] K. Bromann, H. Brune, and H. Roder. *Phys. Rev. Lett.*, **75**: 677, 1995.
- [27] S. Harris. *Phys. Rev. B*, **52**: 16793, 1995.
- [28] D. Kandel and E. Kaxiras. *Phys. Rev. Lett.*, **75**: 2742, 1995.
- [29] J. E. Van Nostrand, S. J. Chey, and M. A. Hasan. *Phys. Rev. Lett.*, **74**: 1127, 1995.
- [30] J. A. Venables. *Philos. Mag.*, **27**: 697, 1973.
- [31] S. Stoyanov and K. Kashchiev. *Topics Mater Sci.*, **7**: 69, 1981.
- [32] G. Zinsmeister. *Thin Solid Films*, **7**: 51, 1971.
- [33] M. J. Stowell. *Philos. Mag.*, **26**: 349, 1972.
- [34] B. Lewis. *Surf. Sci.*, **21**: 289, 1970.
- [35] J. A. Venables. *Phys. Rev. B*, **36**: 4153, 1987.
- [36] J. A. Venables. *Surf. Sci.*, **299**: 798, 1994.
- [37] J. A. Blackman and A. Wilding. *Europhys. Lett.*, **16**: 115, 1991.
- [38] G. S. Bales and A. Zangwill. *Phys. Rev. B*, **55**: R1973, 1997.
- [39] H. T. Dobbs, D. D. Vvedensky, and A. Zangwill. *Phys. Rev. Lett.*, **79**: 897, 1997.
- [40] M. N. Popescu, J. G. Amar, and F. Family. *Phys. Rev. B*, **58**: 1613, 1998.
- [41] J. G. Amar, M. N. Popescu, and F. Family. *Phys. Rev. Lett.*, **86**: 3092, 2001.
- [42] Y. W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, and M. G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, **66**: 1998, 1991.
- [43] H. Brune, H. Roder, C. Boragno, and K. Kern. *Phys. Rev. Lett.*, **73**: 1955, 1994.
- [44] H. Jonsson. *Annu. Rev. Chem.*, **51**: 623, 2000.
- [45] T. A. Witten and L. M. Sander. *Phys. Rev. Lett.*, **47**: 1400, 1981.
- [46] T. Vicsek. *Fractal Growth Phenomena*. World Scientific, Singapore, 1992.



- [47] P. Jensen, A. L. Barabasi, H. Larralde, S. Havlin, and H. E. Stanley. *Phys. Rev. B*, **50**: 15316, 1994.
- [48] P. Meakin. *Phase Transitions and Critical Phenomena*. Academic, New York, 1988.
- [49] R. Jullien and M. Kolb. *J. Phys. A*, **17**: L639, 1984.
- [50] B. G. Liu, J. Wu, E. G. Wang, and Z. Y. Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, **83**: 1195, 1999.
- [51] J. Wu, B. G. Liu, E. G. Wang, and Z. Y. Zhang. *Phys. Rev. B*, **61**: 13212, 2000.
- [52] J. Camarero, J. Ferron, V. Cros, L. Gomez, A. L. Vazquez de Parga, J. M. Gallego, J. E. Prieto, J. J. de Miguel, and R. Miranda. *Phys. Rev. Lett.*, **81**: 850, 1998.
- [53] J. Beben, I. S. Hwang, T. C. Chang, and T. T. Tsong. *Phys. Rev. B*, **63**: 033304, 2001.
- [54] D. Kandel and E. Kaxiras. *Solid State Phys.*, **54**: 219, 2000.
- [55] V. Cherepanov, S. Filimonov, J. Mysliveček, and B. Voigtlander. *Phys. Rev. B*, **70**: 085401, 2004.
- [56] R. Q. Hwang, J. Schroder, C. Gunther, and R. J. Behn. *Phys. Rev. Lett.*, **67**: 3279, 1991.
- [57] H. Brune, H. Roder, K. Bromann, K. Kern, J. Jacobsen, P. Stoltze, K. Jacobsen, and J. Norskov. *Surf. Sci.*, **349**: L115, 1996.
- [58] M. Hohage, M. Bott, M. Morgenstern, Z. Zhang, T. Michely, and G. Comsa. *Phys. Rev. Lett.*, **76**: 2366, 1996.
- [59] F. B. de Mongeot, M. Scherer, B. Gleich, E. Kopatzki, and R. J. Behm. *Surf. Sci.*, **411**: 249, 1998.
- [60] A. Bogicevic, J. Stromquist, and B. I. Lundqvist. *Phys. Rev. Lett.*, **81**: 637, 1998.
- [61] G. S. Bales and D. C. Chrzan. *Phys. Rev. Lett.*, **74**: 4879, 1995.
- [62] Y. Q. Xu, B. G. Liu, E. G. Wang, and D. S. Wang. *J. Phys. D*, **34**: 1137, 2001.
- [63] H. Roder, K. Bromann, H. Brune, and K. Kern. *Phys. Rev. Lett.*, **74**: 3217, 1995.
- [64] H. Roder, E. Hahn, H. Brune, J. P. Bucher, and K. Kern. *Nature*, **366**: 141, 1993.
- [65] S. C. Wang and G. Ehrlich. *Phys. Rev. Lett.*, **70**: 41, 1993.
- [66] S. C. Wang and G. Ehrlich. *Phys. Rev. Lett.*, **71**: 4174, 1993.
- [67] T. Michely, M. Hohage, M. Bott, and G. Comsa. *Phys. Rev. Lett.*, **70**: 3943, 1993.



- [68] M. Kalf, G. Comsa, and T. Michely. *Phys. Rev. Lett.*, **81**: 1255, 1998.
- [69] W. W. Mullins and R. F. Sekerka. *J. Appl. Phys. A*, **34**: 323, 1963.
- [70] J. Zhong, T. Zhang, and Z. Zhang. *Phys. Rev. B*, **63**: 11340, 2001.
- [71] S. D. Liu, Z. Y. Zhang, G. Comsa, and H. Metiu. *Phys. Rev. Lett.*, **71**: 2967, 1993.
- [72] J. Jacobsen, K. W. Jacobsen, and J. K. Norskov. *Surf. Sci.*, **359**: 37, 1996.
- [73] T. Y. Fu, Y. R. Tzeng, and T. T. Tsong. *Phys. Rev. B*, **54**: 5932, 1996.
- [74] T. Michely and G. Comsa. *Morphological Organization in Epitaxial Growth and Removal*. World Scientific, Singapore, 1998.
- [75] J. V. Barth, H. Brune, and B. Fischer. *Phys. Rev. Lett.*, **84**: 1732, 2000.
- [76] P. Ruggerone, C. Ratsch, and M. Scheffler. *Growth and Properties of Ultrathin Epitaxial Layers*. WoodruffElsevier, Amsterdam, 1997.
- [77] S. Ovesson, A. Bogicevic, and B. I. Lundqvist. *Phys. Rev. Lett.*, **83**: 2608, 1999.
- [78] P. J. Feibelman. *Phys. Rev. B*, **60**: 4972, 1999.
- [79] J. Jacobsen, K. W. Jacobsen, P. Stoltze, and J. K. Norskov. *Phys. Rev. Lett.*, **74**: 2295, 1995.
- [80] M. Muller and K. Albe. *Phys. Rev. B*, **71**: 075407, 2005.
- [81] E. Cox, M. Li, P. W. Chung, C. Ghosh, T. S. Rahman, C. J. Jenks, J. W. Evans, and P. A. Thiel. *Phys. Rev. B*, **71**: 115414, 2005.
- [82] 赵凯华、朱照宣、黄响. 非线性物理导论. 北京大学出版社, 北京, 1992.
- [83] A. Chhabra and R. V. Jensen. *Phys. Rev. Lett.*, **62**: 1327, 1989.
- [84] A. Sanchez, R. Serna, F. Catalina, and C. N. Afonso. *Phys. Rev. B*, **46**: 487, 1992.
- [85] O. M. Bulashenko, K. J. Luo, H. T. Grahn, K. H. Ploog, and L. L. Bonilla. *Phys. Rev. B*, **60**: 5694, 1999.
- [86] 孙霞、吴自勤. 物理学报, **50**: 2126, 2001.
- [87] 王晓平、吴自勤. 物理, **28**: 342, 1999.
- [88] 王晓平、吴自勤. 物理学报, **48**: 1911, 1999.
- [89] 孙霞、傅竹西、吴自勤. 计算物理, **18**: 247, 2001.



- [90] X. Sun, Z. X. Fu, and Z. Q. Wu. *Physica A*, **311**: 327, 2002.
- [91] H. Li, Z. J. Ding, and Z. Q. Wu. *Phys. Rev. B*, **51**: 13554, 1995.
- [92] H. Li, Z. J. Ding, and Z. Q. Wu. *Phys. Rev. B*, **53**: 16631, 1996.
- [93] B. Wang, Y. Wang, and Z. Q. Wu. *Solid State Commun.*, **96**: 69, 1995.
- [94] 王晓平、陈志文、张庶元、吴自勤. 电子显微学报, **6**: 615, 1999.
- [95] 吴自勤. 物理, **21**: 550, 1992.
- [96] 王坚. 物理, **21**: 747, 1992.
- [97] 王恩哥. 物理学进展, **23**: 1, 2003.
- [98] 王兵、吴自勤. 物理, **25**: 724, 1996.
- [99] B. Voigtlander, A. Zinner, T. Weber, and P. Bonzel. *Phys. Rev. B*, **51**: 7583, 1995.
- [100] J. Hrbek, A. K. Schmidt, M. C. Bartelt, and R. Q. Hwang. *Surf. Sci.*, **385**: L1002, 1997.
- [101] T. Fujino, T. Fusé, J. Ryu, K. Inudzuka, T. Nakano, K. Goto, Y. Yamzaki, M. Katayama, and K. Oura. *Thin Solid Films*, **369**: 25, 2000.
- [102] N. Paul, H. Asaoka, J. Myslivecek, and B. Voigtlander. *Phys. Rev. B*, **69**: 193402, 2004.
- [103] A. Portavoce, I. Berbezier, and A. Ronda. *Phys. Rev. B*, **69**: 155416, 2004.
- [104] J. Vrijmoeth, H. A. van der Vegt, J. A. Meyer, E. Vlieg, and R. J. Behm. *Phys. Rev. Lett.*, **72**: 3843, 1994.
- [105] H. A. van der Vegt, J. Vrijmoeth, R. J. Behm, and E. Vlieg. *Phys. Rev. B*, **57**: 4127, 1998.
- [106] G. Rosenfeld, R. Servaty, C. Teichert, B. Poelsema, and G. Comsa. *Phys. Rev. Lett.*, **71**: 895, 1993.
- [107] J. A. Meyer, H. A. van der Vegt, J. Vrijmoeth, E. Vlieg, and R. J. Behm. *Surf. Sci.*, **355**: L375, 1996.
- [108] I. S. Hwang, T. C. Chang, and T. T. Tsong. *Surf. Sci.*, **410**: L741, 1998.
- [109] I. S. Hwang, T. C. Chang, and T. T. Tsong. *Phys. Rev. Lett.*, **80**: 4229, 1998.
- [110] T. C. Chang, I. S. Hwang, and T. T. Tsong. *Phys. Rev. Lett.*, **83**: 1191, 1999.
- [111] I. S. Hwang, T. C. Chang, and T. T. Tsong. *Japan J. Appl. Phys.*, **39**: 4100, 2000.



- [112] J. Beben, I. S. Hwang, T. C. Chang, and T. T. Tsong. *Phys. Rev. B*, **63**: 033304, 2001.
- [113] J. Beben, I. S. Hwang, and T. T. Tsong. *Phys. Rev. B*, **64**: 235328, 2001.
- [114] J. Beben, I. S. Hwang, and T. T. Tsong. *Surf. Sci.*, **507**: 281, 2002.
- [115] J. Camarero, J. Ferron, V. Cros, L. Gomez, A. L. Vazquez de Parga, J. M. Gallego, J. E. Prieto, J. J. de Miguel, and R. Micanda. *Phys. Rev. Lett.*, **81**: 850, 1998.
- [116] L. Gomez and J. Ferron. *Phys. Rev. B*, **64**: 033409, 2001.
- [117] S. D. Liu, S. Y. Wu, and Z. Y. Zhang. *Surf. Sci.*, **486**: 208, 2001.
- [118] R. M. Tromp and M. C. Reuter. *Phys. Rev. Lett.*, **68**: 954, 1992.
- [119] G. Meyer, B. Voigtlander, and N. M. Amer. *Surf. Sci.*, **274**: L541, 1992.
- [120] B. Voigtlander and A. Zinner. *Surf. Sci.*, **292**: L775, 1993.
- [121] B. Voigtlander and A. Zinner. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**: 1932, 1994.
- [122] J. Tersoff, A. W. Denier van der Gon, and R. M. Tromp. *Phys. Rev. Lett.*, **72**: 266, 1994.
- [123] G. Rosenfeld, R. Servaty, and C. Teichert. *Phys. Rev. Lett.*, **71**: 895, 1993.
- [124] B. Deok and A. Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.*, **72**: 3190, 1994.
- [125] D. Kandel and E. Kaxiras. *Phys. Rev. Lett.*, **75**: 2742, 1995.
- [126] K. Schroeder, B. Engels, P. Richard, and S. Blugel. *Phys. Rev. Lett.*, **80**: 2873, 1998.
- [127] Y. J. Ko, K. J. Chang, and J. Y. Yi. *Phys. Rev. B*, **60**: 1777, 1999.
- [128] K. Schroeder, A. Antons, R. Berger, and S. Blugel. *Phys. Rev. Lett.*, **88**: 046101, 2002.
- [129] M. C. Bartelt and J. W. Evans. *Phys. Rev. B*, **46**: 12675, 1992.
- [130] J. G. Amar, F. Family, and P. M. Lam. *Phys. Rev. B*, **50**: 8781, 1994.
- [131] D. D. Chambliss and K. E. Johnson. *Phys. Rev. B*, **50**: 5012, 1994.
- [132] C. Ratsch, A. Zangwill, P. Smilauer, and D. D. Vvedensky. *Phys. Rev. Lett.*, **72**: 3194, 1994.
- [133] S. Liu, L. Bonig, J. Detch, and H. Metiu. *Phys. Rev. Lett.*, **74**: 4495, 1995.
- [134] F. Gibou, C. Ratsch, and R. Caflisch. *Phys. Rev. B*, **67**: 155403, 2003.
- [135] J. G. Amar and M. N. Popescu. *Phys. Rev. B*, **69**: 033401, 2004.



- [136] M. C. Bartelt and J. W. Evans. *Phys. Rev. B*, **46**: 12675, 1992.
- [137] G. S. Bales and D. C. Chrzan. *Phys. Rev. B*, **50**: 6065, 1994.
- [138] J. A. Meyer and R. J. Behm. *Surf. Sci.*, **322**: L275, 1995.
- [139] J. Falta, M. Copel, F. K. Legoues, and R. M. Tromp. *Appl. Phys. Lett.*, **62**: 2962, 1993.
- [140] J. Falta, T. Schmidt, A. Hille, and G. Materlik. *Phys. Rev. B*, **54**: R17288, 1996.
- [141] M. H. Hoegen, M. Copel, J. C. Tsang, M. C. Reuter, and R. M. Tromp. *Phys. Rev. B*, **50**: 10811, 1994.
- [142] M. Y. Lai and Y. L. Wang. *Phys. Rev. Lett.*, **81**: 164, 1998.
- [143] M. Y. Lai and Y. L. Wang. *Phys. Rev. B*, **60**: 1764, 1999.
- [144] I. S. Hwang, M. S. Ho, and T. T. Tsong. *Phys. Rev. Lett.*, **83**: 120, 1999.
- [145] D. D. Chambliss, R. J. Wilson, and S. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, **66**: 1721, 1991.
- [146] H. Brune, M. Giovannini, K. Broamnn, and K. Kern. *Nature*, **394**: 451, 1998.
- [147] L. Vitali, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer. *Phys. Rev. Lett.*, **83**: 316, 1999.
- [148] B. Voigtlander, G. Meyer, and N. M. Amer. *Surf. Sci.*, **255**: L529, 1991.
- [149] J. A. Stroscio, D. T. Pierce, R. A. Dragoset, and P. N. First. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**: 1981, 1992.
- [150] B. Voigtlander, G. Meyer, and N. M. Amer. *Phys. Rev. B*, **44**: 10354, 1991.
- [151] S. Padovani, P. Molinas-Mata, F. Scheurer, and J. P. Bucher. *Appl. Phys. A*, **66**: S1199, 1998.
- [152] E. I. Altman and R. J. Colton. *Surf. Sci.*, **304**: L400, 1994.
- [153] H. Brune, H. Roder, C. Boragno, and K. Kern. *Phys. Rev. B*, **49**: 2997, 1994.
- [154] B. Holst, M. Hohlen, K. Wandelt, and W. Allison. *Surf. Sci.*, **377**: 891, 1997.
- [155] S. C. Li, J. F. Jia, R. F. Dou, Q. K. xue, I. G. Batyrev, and S. B. Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, **93**: 116103, 2004.
- [156] M. Yoon, X. F. Lin, I. Chizhov, H. Mai, and R. F. Willis. *Phys. Rev. B*, **64**: 085321, 2001.
- [157] M. Y. Lai and Y. L. Wang. *Phys. Rev. B*, **64**: 241404, 2001.



- [158] Y. P. Zhang, L. Yan, S. S. Xie, S. J. Pang, and H. J. Gao. *Surf. Sci.*, **497**: L60, 2002.
- [159] J. F. Jia, J. Z. Wang, X. Liu, and Q. K. Xue. *Appl. Phys. Lett.*, **80**: 3186, 2002.
- [160] J. L. Li, J. F. Jia, X. J. Liang, J. Z. Wang, Q. K. Xue, Z. Q. Li, J. S. Tse, Z. Zhang, and S. B. Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, **88**: 066101, 2002.
- [161] J. F. Jia, X. Liu, J. Z. Wang, J. L. Li, X. S. Wang, Q. K. Xue, Z. Q. Li, Z. Zhang, and S. B. Zhang. *Phys. Rev. B*, **66**: 165412, 2002.
- [162] V. G. Kotlyar, A. V. Zotov, A. A. Saranin, T. V. Kasyanova, M. A. Cherevik, I. V. Pisarenko, and V. G. Lifshits. *Phys. Rev. B*, **66**: 165401, 2002.
- [163] L. Yan, Y. P. Zhang, H. J. Gao, S. S. Xie, and S. J. Pang. *Surf. Sci.*, **506**: L255, 2002.
- [164] Y. P. Zhang, L. Yan, Y. H. Lai, G. Q. Xu, and X. S. Wang. *Surf. Sci.*, **531**: L378, 2003.
- [165] K. H. Wu, Y. Fujikawa, T. Nagao, Y. Hasegawa, K. S. Nakayama, Q. K. Xue, E. G. Wang, T. Briere, V. Kumar, Y. Kawazoe, S. B. Zhang, and T. Sakurai. *Phys. Rev. Lett.*, **91**: 126101, 2003.
- [166] P. Kocan, P. Sobotik, I. Ostadal, and M. Kotrla. *Surf. Sci.*, **566**: 216, 2004.
- [167] Z. A. Ansari, T. Arai, and M. Tomitori. *Surf. Sci.*, **574**: L17, 2005.
- [168] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, and N. P. Kobayashi. *Phys. Rev. Lett.*, **75**: 2542, 1995.
- [169] J. Tersoff, C. Teichert, and M. G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, **76**: 1675, 1996.
- [170] G. Springholz, V. Holy, M. Pinezolits, and G. Bauer. *Science*, **282**: 734, 1998.
- [171] D. M. Eigler and E. K. Schweizer. *Nature*, **344**: 524, 1990.
- [172] G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner, and R. A. Wolkow. *Nature*, **406**: 48, 2000.
- [173] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, and S. Takahashi. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3**: 1502, 1985.
- [174] 王业亮、郭海明、刘虹雯、张绳百、高鸿钧. *物理*, **34**: 109, 2005.
- [175] T. Jarolimek, J. Myslivecek, P. Sobotik, and I. Ostadal. *Surf. Sci.*, **482**: 386, 2001.
- [176] P. Sobotik, P. Kocan, and I. Ostadal. *Surf. Sci.*, **537**: L442, 2003.
- [177] J. Myslivecek, P. Sobotik, I. Ostadal, and T. Jarolimek. *Phys. Rev. B*, **63**: 045403, 2001.
- [178] I. Ostadal, P. Kocan, P. Sobotik, and J. Pudl. *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 146101, 2005.



- [179] P. Shukrinov, A. Savchenkov, P. Mutombo, V. Chab, and J. Slezak. *Surf. Sci.*, **506**: 223, 2002.
- [180] P. Sobotik, I. Ostadal, and P. Kocan. *Surf. Sci.*, **507**: 389, 2002.
- [181] H. Uchida, T. Kuroda, F. binti Mohamad, J. Kim, K. Nishimura, and M. Inoue. *Surf. Sci.*, **566**: 197, 2004.
- [182] K. Cho and E. Kaxiras. *Surf. Sci.*, **396**: L261, 1998.
- [183] C. Zhang, G. Chen, K. Wang, H. Yang, T. Su, C. T. Chen, M. M. T. Loy, and X. Xiao. *Phys. Rev. Lett.*, **94**: 176104, 2005.
- [184] O. Custance, S. Brochard, I. Brihuega, E. Artacho, J. M. Soler, A. M. Baro, and J. M. G. Rodriguez. *Phys. Rev. B*, **67**: 235410, 2003.
- [185] P. Kocan, P. Sobotik, and I. Ostadal. *Phys. Rev. B*, **69**: 165409, 2004.
- [186] P. Jelinek, M. Ondrejeck, J. Slezak, and V. Chab. *Surf. Sci.*, **544**: 339, 2003.
- [187] Z. Kuntova, P. Jelinek, and V. Chab Z. Chvoj. *Surf. Sci.*, **566**: 130, 2004.
- [188] O. Custance, I. Brihuega, J. M. G. Rodriguez, and A. M. Baro. *Surf. Sci.*, **482**: 1406, 2001.
- [189] P. Sobotik, I. Ostadal J. Myslivecek, and T. Jarolimek. *Surf. Sci.*, **454**: 847, 2000.
- [190] J. M. G. Rodriguez, J. J. Saenz, A. M. Baro, J. V. Veuillen, and R. C. Cinti. *Phys. Rev. Lett.*, **76**: 799, 1996.
- [191] J. M. G. Rodriguez, J. V. Veuillen, and R. C. Cinti. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**: 1005, 1996.
- [192] P. Sonnet, L. Stauffer, and C. Minot. *Surf. Sci.*, **407**: 121, 1998.
- [193] J. Slezak, V. Chab, Z. Chvoj, and P. Mutombo. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**: 1151, 2000.
- [194] A. Watanabe, M. Naitoh, and S. Nishigaki. *Jpn J. Appl. Phys. Part 1*, **37**: 3778, 1998.
- [195] C. Polop, E. Vasco, J. A. M. Gago, and J. L. Sasedon. *Phys. Rev. B*, **66**: 085324, 2002.
- [196] S. Wolfram. *Theory and Applications of Cellular Automata*. World Scientific, Singapore, 1987.
- [197] E. Domany and W. Kinzel. *Phys. Rev. Lett.*, **53**: 447, 1984.



- [198] P. Grassberger. *Physica D*, **10**: 52, 1984.
- [199] S. J. Willson. *Physica D*, **10**: 69, 1984.
- [200] W. Kinzel. *Z. Phys. B*, **58**: 229, 1985.
- [201] S. J. Willson. *Physica D*, **24**: 179, 1987.
- [202] S. J. Willson. *Physica D*, **24**: 190, 1987.
- [203] W. Li, N. H. Packard, and C. G. Langton. *Physica D*, **45**: 77, 1990.
- [204] H. Chate. *Physica D*, **45**: 122, 1990.
- [205] O. Miramontes, R. V. Sole, and B. C. Goodwin. *Physica D*, **63**: 145, 1993.
- [206] Z. Olami, H. J. S. Feder, and K. Christensen. *Phys. Rev. Lett.*, **24**: 1244, 1992.
- [207] M. Markus and B. Hess. *Nature*, **347**: 56, 1990.
- [208] G. Peng and H. J. Herrmann. *Phys. Rev. E*, **49**: R1796, 1994.
- [209] S. S. Botelho and F. D. A. Arao Reis. *Physica A*, **260**: 338, 1998.
- [210] D. Helbing and M. Schreckenberg. *Phys. Rev. E*, **59**: R2505, 1999.
- [211] M. Fukui and Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jpn*, **65**: 1868, 1999.
- [212] F. Bagnoli, N. Boccara, and R. Rechtman. *Phys. Rev. E*, **63**: 046116, 2001.
- [213] K. M. Lee, H. Xu, and H. F. Chau. *Phys. Rev. E*, **64**: 026702, 2001.
- [214] J. V. Kujala and T. J. Lukka. *Phys. Rev. E*, **65**: 026115, 2002.
- [215] B. Chopard and M. Droz. *Cellular Automata Modeling of Physical Systems*. Tsinghua University Press, Beijing, 2003.
- [216] N. A. Kiselev and F. Y. Lerner. *J. Mol. Biol.*, **86**: 578, 1974.
- [217] D. L. D. Caspar and A. Klug. *Cold Spring Harbor Symp.*, **27**: 1, 1962.
- [218] S. Iijima and T. Ichihashi. *Nature*, **363**: 603, 1993.
- [219] Y. Konda and K. Takayanagi. *Science*, **289**: 606, 2000.

# 攻读博士学位期间发表和待发表的论文

## 国内外期刊

1. **D.M. Wang** and Z.J. Ding  
Kinetic Monte Carlo Simulation of Nucleation and Growth Behavior in Surfactant-Mediated Heteroepitaxy  
*Solid State Phenom.*, (in press).
2. **D.M. Wang**, Z.J. Ding and X. Sun  
Nucleation Transition and Nucleus Density Scaling in Surfactant-Mediated Epitaxy  
*Phys. Rev. B*, **72** (2005) 115419.
3. **D.M. Wang**, X. Sun, Z.J. Ding and Z.Q. Wu  
Nucleation Behavior in the Initial Stage of Surfactant-Mediated Epitaxial Growth  
*Chin. Phys. Lett.*, **21** (2004) 2029.
4. **D.M. Wang**, X. Sun and Z.Q. Wu  
Growth Behavior of Helical Cellular Automata  
*Phys. Rev. E*, **68** (2003) 047104.
5. X. Sun, S.F. You, **D.M. Wang** and Y.T. Yue  
Time Evolution of Circular Cellular Automata on Square Lattices  
*Int. J. Mod. Phys. C*, **16** (2005) 745.

## 国内外学术会议

1. **D.M. Wang** and Z.J. Ding  
Simulation of Surfactant-Mediated Epitaxial Growth



---

China International Conference on Nanoscience and Technology, China (Beijing), 2005, (poster).

# 致谢

本学位论文是在导师丁泽军教授悉心指导下完成的。丁老师渊博的学识和深厚的物理功底，严谨求实的治学态度和诲人不倦的师表风范，始终是我学习的楷模。

感谢吴自勤老师十余年来对我的关心、指导和帮助。感谢固体微结构实验室的孙霞老师、张增明老师、浦其荣老师、张建武老师、张权老师及高性能计算中心的李会民老师的支持和帮助。

在校期间，得到本研究室各位学友Salma、唐旭东、王中平、曾庆光、明焱、谈文舒、王关生、原鹏飞、赵智、王哲献、贾旭、赵亚军、肖沛、毛世峰、李强、熊知杰、李永钢、郑保忠、陈套、程建中、戴如成、胡云、肖淑曼等的热心帮助，在此一并致谢。同时也特别感谢室友樊济宇各方面的帮助。

深深感谢我的家人的理解和大力支持。