

[10] A. Sternberg, *Ferroelectrics*, **131**(1992), 13.
 [11] 包定华, 压电与声光, **15-3**(1993), 60.
 [12] H. Nakasima, *Jap. Jour. Appl. Phys.*, **33**(1994), 5139.
 [13] H. Okinaka, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **74-2**(1995), 62.

[14] F. Greuter, *Silicateind*, **5-6**(1994), 195.
 [15] R.J. Cava, *Amer. Cera. Soc. Bull.*, **74-5**(1995), 85.
 [16] 张忱, 材料导报, No. 1(1995), 9.
 [17] 永井正幸, ヤラミツクス, **28-3**(1993), 256.

超薄金属膜生长研究新进展*

王 兵 吴自勤

(中国科学技术大学基础物理中心, 合肥 230026)

摘 要 综述了近几年来超薄金属膜(只有一个或几个单原子层的薄膜)生长研究中的新进展. 利用隧道电子显微术、热原子散射技术、反射高能电子衍射技术等方法, 人们发现了许多有趣的新现象: 如不同的生长形貌(分形生长、枝晶生长及团状生长)、“再现的逐层生长模式”, 生长过程中沉积 Au 原子诱发的 Ag 衬底表面空洞的形成等.

关键词 金属薄膜, 扫描隧道显微术, 热原子散射术, 反射高能电子衍射术

Abstract A review is presented of recent progress in the growth of ultra-thin metal films. By using scanning tunnelling microscopy, reflection high energy electron diffraction, and thermal-energy atom scattering to study the initial stage of film growth, some new phenomena have been found, such as different growth morphologies (fractal, dendritic and dense growth), the “reentrant layer-by-layer growth” mode, and the Ag substrate hole formation induced by deposited Au atoms.

Key words metal thin films, scanning tunnelling microscopy, thermal-energy atom scattering, reflection high energy electron diffraction

人们已公认薄膜生长存在三种模式: (1) 逐层生长(二维生长)或称 Frank-van der Merwe 生长模式; (2) 二维生长后岛状生长或称 Stranski-Kratanov 生长模式; (3) 岛状生长(三维生长)或称 Volmer-Weber 生长模式, 图 1 是上述三种生长模式的示意图^[1], 图中 θ 为覆盖度, 其单位为 ML. 在很多情况下, 薄膜的生长过程远离平衡条件, 情况复杂, 因此, 需采用更微观的观测方法. 在传统的薄膜研究手段中, 通常采用扫描电子显微术(SEM)、透射电子显微术(TEM)、俄歇电子谱(AES)、低能电子衍射术(LEED)以及反射高能电子衍射术(RHEED)等手段. SEM 和 TEM 对薄膜的研究主要偏重于较厚的薄膜, 能够观察到薄膜的微观形貌^[2]. 而其他的观测方法, 如 AES,

LEED 和 RHEED 等方法尽管能够判定出薄膜的上述生长模式, 但它们对薄膜生长过程的观察还比较间接, 难于对超薄膜(只有一个或几个单原子层的薄膜)非平衡生长在原子尺度上进行更微观的观察和研究. 近年来, 随着制膜技术及观测技术的提高, 如热原子散射技术(TEAS)、低能电子显微术(LEEM), 特别是扫描隧道显微术(STM)等观察手段应用于薄膜研究, 使得直接观察超薄膜平衡和非平衡生长过程成为可能, 并发现了许多新的有趣的现象, 这加深了人们对薄膜

* 国家自然科学基金资助项目.

1996年1月2日收到初稿, 1996年5月10日收到修改稿.

生长机理的理解. 本文将介绍近几年来超薄金属膜研究中取得的新进展以及发现的新现象. 由于这些工作富有创新性, 不少论文发表在《Phys. Rev. Lett.》,《Nature》等重要期刊上.

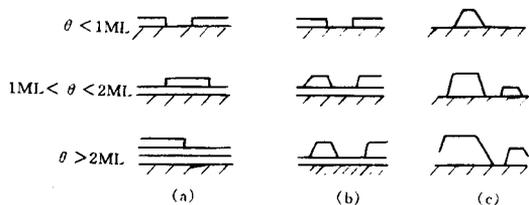


图1 薄膜生长的三种模式

(a) 二维逐层生长模式; (b) 二维生长加岛状生长;
(c) 三维岛状生长

1 薄膜生长过程

在薄膜生长过程中, 原子随机地沉积在衬底上或薄膜表面的某个位置上, 并且可以在表面扩散, 这些扩散的增原子间可以发生三种过程^[3]: (1) 成核: 原子间相互结合形成可以持续长大的团簇. (2) 长大: 增原子粘附在稳定的团簇上, 并使之长大. (3) 合并: 团簇间相互连结.

1.1 成核过程

在成核过程中, 在不同的温度条件下, 形成稳定团簇的原子数是不同的. 在较低温度的成膜条件下, 形成双体的原子团簇一般就是稳定的. Brune 等^[4]利用 STM 研究了 Ag 在 Pt(111) 上的成核过程, 观察到在 50—110 K 温度范围内, Ag 原子的双体团簇是稳定的, 当温度高于 110 K 时, 观察到 Ag 双体的扩散运动. 在他们的研究中, 发现在成核过程中 (覆盖度 θ 小于 0.006 ML), 团簇的平均大小约为 2.4—2.6 个原子. 随着覆盖度的进一步增大 ($\theta = 0.01—0.03$ ML), 薄膜生长由成核过程向团簇长大过程转变. 在这个过程中, 团簇的平均尺寸增大, 而岛密度的增加趋势变缓. 在团簇的最初的生长中, 其形状呈明显的“Y”状生长 (如图 2 所示). 当覆盖度大于 0.06 ML 时, 出现团簇的合并. 这时, 已长大的团簇相互连接形成更大的集团, 最终随覆盖度的增大而形成连续膜.

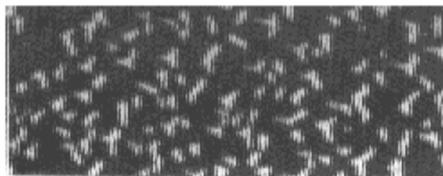


图2 80 K 时, Ag 团簇在 Pt(111) 面生长的 STM 图像

1.2 二维生长

二维团簇的生长会呈现出不同的形貌, 主要有分形生长, 枝晶生长和团状生长.

1.2.1 分形生长

当气相原子附着在衬底表面时, 它就会在表面随机行走, 直到碰到稳定的团簇. 在低温下, 增原子沿团簇周界的扩散很小, 增原子一旦碰到稳定的团簇, 就凝固在它所碰上的最初位置. 这类似于经典的扩散限制凝聚 (DLA) 生长模型, 因而低温下的生长表现为分形生长.

Günther 等^[5]对 Au 在 R

· 屈5 ·

界的扩散相应有所增大,同时由于生长表面的各向异性性质,团簇花样会形成枝晶状.与上述分形的随机分岔不同,枝晶生长会形成具有一定取向性的分枝,类似于雪花状.一般认为,枝晶生长是生长过程各向异性与随机性共同作用的结果.随生长条件的不同,可以观察到由分形生长到枝晶生长的转变.Brune 等^[4]对 Ag/Pt(111) 系统的研究,观察到由分形生长向枝晶生长的转变.当生长温度为 130 K 时,增大原子的沉积速率,Ag 膜花样就由分形生长转变为枝晶生长.尽管这样,枝晶花样仍具有自相似性,其分形维数约为 $D = 1.76$.图 4 给出了 Ag 的枝晶状生长的 STM 图像.

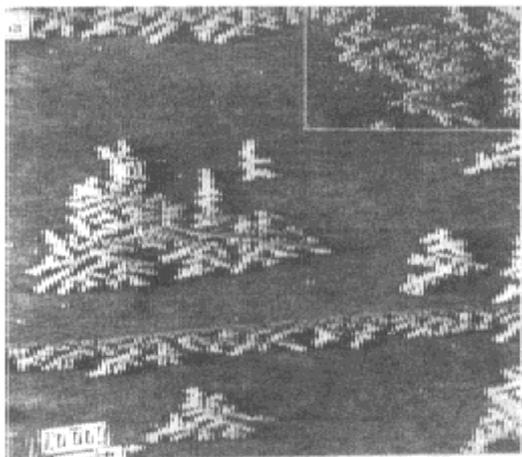


图 4 Ag 在 Pt(111) 面上枝晶状生长的 STM 图像(120 × 120 nm²)

1.2.3 团状生长

随着生长温度的进一步升高,增原子在团簇周界上的迁移率也增大,团簇的生长将由交叉状转向团状生长.团簇的生长随衬底及生长条件的不同,可以呈现出不同的形状.Michely^[6]等对 Pt/Pt(111) 同质外延生长的 STM 研究发现,在 200 K 以下,团簇表现为交叉状的分形结构,在高于此温度的条件下,则表现为团状生长(如图 5 所示).实验发现,当生长温度为 400 K 时,团簇的形状呈现出较规则的三角形;455 K 时,团簇呈规则的六角形生长;640 K 时又出现三角形;当生长温度高于 700 K 或低温下生长的薄膜在 700 K 以上温度退火后,岛的形状呈比较规则的六角形.这些不同形状的膜的形成,是由于生长表面的各向异性 and 不同温度下增原子沿表面不同取向的迁移率不同所引起的.在 Günther 等^[7]对 Au/Au(100) 的研究中,观察到 Au 岛的生长呈近四方形的岛状结构.在其他的一些体系中,如 Co/Ru(0001),Au/Ru(0001) 等也观察到岛的团状生长^[5].

以上是密排面上的生长情况,在(110)面上岛的生长可以呈现为线状.Röder^[8]等用 STM 观察 Cu 在 Pd(110) 面上的生长时发现:在 300 K 时,Cu 呈一维单原子的线状生长,“Cu 线”的长度可长达几十纳米,线的方向沿 Pd[1 10]方向.当 Cu 膜的生长温度高于 350 K 时,一维线状的结构转变为二维的片状结构,宽

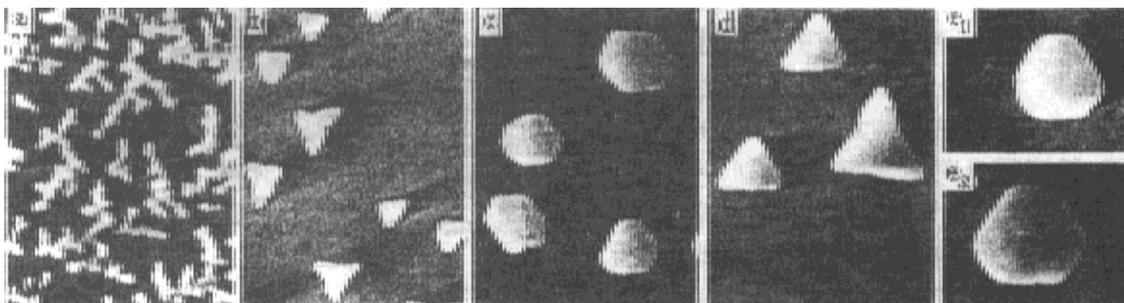


图 5 Pt 在 Pt(111) 面上的不同温度下的同质外延生长的 STM 图像

- (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) $T = 640 \text{ K}$, $\theta = 0.15 \text{ ML}$; (e₁) $T = 710 \text{ K}$, $\theta = 0.08 \text{ ML}$; (e₂) $T = 425 \text{ K}$, 生长后经 710 K 退火 1 min

度约为 1nm,长度约几到十纳米.这些现象显然是由于 Pd(110)是一个原子尺度上皱折的面. Mo 和 Lagally 等^[9]对 Si 及 Ge 在 Si(001)面上的生长的 STM 观察得到类似的线状生长,这是由于 Si(001)表面双体化的重构后,增原子沿双体排列方向的运动比沿其垂直方向的运动更快所致.

上述这些形貌的形成,主要受下面的一些因素的影响:(1)增原子在表面的迁移率;(2)增原子沿岛周界的迁移率;(3)衬底表面的对称性.当原子沿周界的扩散很小,薄膜的生长过程就是很好的 DLA 近似,岛的形状是随机的分形分叉.当原子沿岛周界的扩散足够大时,衬底各向异性也随之明显地表现出来.由于各向异性的性质,增原子在沿不同取向的迁移率不同.此时形貌表现为枝晶状,即衬底的对称性在一定程度上从枝晶的对称性中表现出来.随着原子沿岛周界扩散的进一步增大,岛的形状将由枝叉状转为团状.也正是由于增原子在衬底上扩散的各向异性,使得团状生长表现为不同的形状:三角形,六角形等.

2 薄膜的新生长模式——再现的逐层生长

热原子散射 (TEAS) 和高能电子衍射 (RHEED) 等研究手段在薄膜生长过程中的应用,为人们揭示了薄膜生长的不同特征^[10-12].通过强度的振荡与否可以判定出薄膜生长的不同模式,通常振荡谱对应于薄膜的逐层生长,生长表面的粗糙度随生长时间振荡;而单调衰减的谱线对应于薄膜的岛状生长,生长表面的粗糙度随时间单调增加.在 Kunkel 等^[11]对 Pt/Pt(111)同质外延生长的 TEAS 研究中证实了不同生长模式的存在:(1)在高温下(如 621K),观察到 TEAS 强度谱中有 170 多个振幅缓慢衰减的振荡峰[图 6(a)].由于生长过程中 TEAS 散射振荡的振幅是逐渐衰减的,也就是说表面粗糙度是缓慢增加的,说明第(n+1)层膜的生长在第 n 层生长完成前就已开始.因此,这并非

严格意义上的理想的逐层生长;(2)在中温下(340—450K),TEAS 强度谱呈指数单调下降^[13][图 6(b)],Pt 膜呈三维生长,即增原子凝结在最初附着的位置上;(3)令人感兴趣的是,在低温下(低于 340K)的 TEAS 强度谱又是振荡的[图 6(c)],并且开始的 2—3 个振荡峰振幅相当大.低温下振荡谱强烈衰减,在沉积了 10—15 个单原子层后振荡峰消失.这种生长模式一般叫做“再现的逐层生长模式”(reentrant layer-by-layer growth).振荡峰的强烈衰减是由于低温下增原子迁移率的降低造成生长表面粗糙度的持续增大.在 de Miguel 等^[14],Egelhoff 等^[15]以及 Ernst 等^[16]对 Cu/Cu(100)的生长体系的 TEAS 和 RHEED 的研究中,也发现了类似的现象,并且在更低温度(77K)时也观察到“再现的逐层生长”现象.

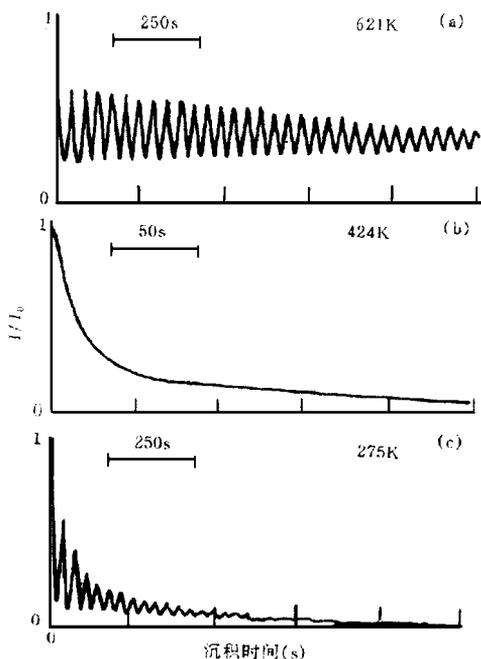


图 6 在不同温度下 Pt 在 Pt(111)面上生长过程中的归一化的 TEAS 谱

STM 还直接观察到薄膜的准二维生长^[17-19],并且揭示出了一些新的生长现象.人们在 Ni/Ni(100)^[5]及 Pt/Pt(111)^[18]等体系中观察到了“台阶流动”的生长现象.这种现象一般是在较高生长温度或较低的沉积速率条件下

发生的.这是由于在较高的温度下,增原子在表面的平均扩散步长远大于两台阶间的距离,并且增原子沿岛周界扩散步长也足够大,从而使增原子在台阶上凝结下来,表现为“台阶流动”的生长现象.最近,Hirschorn等^[20]对室温(20—25)下 Au 在 Ag(110)面上的生长进行了研究,通过 STM 观察到了有趣的现象: Au 原子沉积在 Ag(110)上后,在表面形成 Ag 岛以及单层或多层空洞,如图 7 所示.在同样的温度条件下,Ag 沉积在 Ag(110)面上的生长中却没有观察到类似的现象.这可能是由于 Au 原子潜入 Ag 原子层,使被替换出的 Ag 原子在表面扩散所引起的.

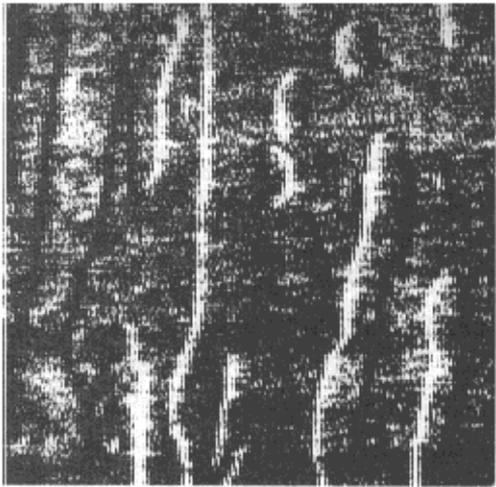


图 7 室温下 Ag(110)上沉积 0.1ML 的 Au 原子时的 STM 图像(200 ×200nm²)

3 表面剂对二维逐层生长的促进作用

薄膜生长中的一个重要课题就是如何制备“平整、光滑”的表面.最近,对于表面剂引起半导体和金属膜的同质或异质外延生长的逐层生长得到了广泛的研究.表面剂通常是指表面上少量的外来原子.作为表面剂的物质,通常能降低表面张力,增加表面的润湿性,从而有利于薄膜的逐层生长,减小薄膜的表面粗糙度.实验已观察到在半导体表面上预先吸附适当的表面剂,如 As,Sb 和 Te,能使 Ge 的生长模式由三维生长转变为逐层生长.在金属膜的生长研究中,

也发现 Sb 和 O 可分别诱导 Ag 和 Pt 的逐层生长,而在纯的 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^[21]利用 STM 观察了 Sb 诱导 Ag 的逐层生长过程,并确定了引起这一行为的两个主要原因:(1) Sb 降低了 Ag 增原子在平台上和生长岛上的迁移率,其直接结果使得附加的边缘势垒(原子落下台阶的势垒减去表面扩散的势垒)减小;(2) Sb 降低了 Ag 原子沿台阶周界的迁移率,并且造成枝晶的形成.这两个效应的结果都使得薄膜生长更倾向于二维生长. STM 图像直接证实了这两个因素的作用.

4 薄膜生长的计算机模拟

在薄膜生长的研究中,计算机模拟有重要的作用.在早期的计算机模拟中,主要的模型有 Eden 生长模型、弹道沉积模型、固-固模型等.这些模型的研究对薄膜生长机制的了解有着很大的意义.薄膜的生长通常远离平衡态,一般的分子动力学模拟是有困难的.而蒙特卡罗模拟却有很多优势.由于薄膜生长初期过程的计算机模拟研究一般是立足于 Arrhenius 速率方程,原则上讲,只要知道了各个过程的运动学参数,通过联合各个独立过程的速率方程,就可以相当详尽地描述薄膜的生长过程.Johnson 等^[22]模拟了 GaAs/ GaAs(111)膜的生长过程,结果表明,GaAs 在密排面上呈岛状生长,而在邻晶面(偏离密排面仅几度的面)上则表现为“台阶流动”的生长现象.Smilauer 等^[23]通过对低温时的“再现的逐层生长”的模拟研究,证实了低温时枝叉状生长是这种生长模式的重要原因.Bartelt 等^[24]通过改变原子沿岛周界的扩散能力,观察到岛的形状由枝晶状变为团状(三角形)的过程.他们还通过模拟,对不同系统下原子的激活能作出了估计.对合并过程和岛状生长等过程的模拟也得到了与实验一致的结果,这些对生长机制的理解是很重要的.

Zhang 等^[25]对表面剂诱导逐层生长机制作了模拟研究,并指出提高逐层生长能力的四

种机制:(1)每一层的生长初期都形成高密度的岛;(2)原子掉下台阶的势垒低;(3)合并成一个生长岛;(4)有效地增加原子在岛上的迁移率.

参 考 文 献

- [1] J. V. Venables, G. D. T. Spiller and M. Hanb ühen, *Rep. Prog. Phys.*, **47**(1987), 399.
- [2] 吴自勤, *物理*, **15**(1986), 1.
- [3] G. Dupich, S. Friedrichowski and Ph. Maass, *Europhys. Lett.*, **24**(1993), 569.
- [4] H. Brune, H. Röder, C. Boragno et al., *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 1955; *Nature*, **369**(1994), 469.
- [5] C. G ünter, S. G ünter, E. Kopatzki et al., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97**(1993), 522; R. Q. Hwang, J. Schröder, C. G ünter et al., *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 3279.
- [6] Th. Michely, M. Hohage, M. Bott et al., *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 3943.
- [7] S. G ünter, E. Kopatzki, M. C. Bartelt et al., *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 553.
- [8] H. Röder, E. Hahn, H. Brune et al., *Nature*, **366**(1993), 141.
- [9] Y. W. Mo, M. G. Lagally, *Surf. Sci.*, **248**(1991), 313.
- [10] J. E. Parmeter, T. Kunkel, B. Poelsema et al., *Vacuum*, **41**(1990), 467.
- [11] R. Kunkel, B. Poelsema, L. K. Verheij et al., *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 733.
- [12] C. Kociol, G. Lilienkamp and E. Bauer, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1983), 901.
- [13] B. Poelsema, R. Kunkel, L. K. Verheij et al., *Phys. Rev. B*, **41**(1990), 11609.
- [14] J. J. de Miguel, A. Sánchez, A. Cebollada, et al., *Surf. Sci.*, **189/190**(1987), 1062; L. J. Gomez, S. Bourgeal, J. Ibanez et al., *Phys. Rev. B*, **31**(1985), 255.
- [15] W. F. Egelhoff and I. Jacob, *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989), 921.
- [16] H.-J. Ernst, F. Fabre and J. Lapujoulade, *Surf. Sci.*, **275**(1992), L682.
- [17] M. Bott, Th. Michely and G. Comsa, *Surf. Sci.*, **272**(1992), 161.
- [18] H. Röder, H. Brune, J.-P. Bucher et al., *Surf. Sci.*, **298**(1993), 121.
- [19] Th. Michely and G. Comsa, *Surf. Sci.*, **256**(1991), 217.
- [20] E. S. Hirschorn, D. S. Lin, E. D. Hansen et al., *Surf. Sci.*, **323**(1995), L299.
- [21] J. Vrijmoeth, H. A. van der Vegt, A. Meyer et al., *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 3843.
- [22] M. D. Johnson, C. Orme, A. W. Hunt, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 116.
- [23] P. Smilauer, M. R. Wilby and D. D. Vvedensky, *Phys. Rev. B*, **47**(1993), 4119.
- [24] M. C. Bartelt, J. W. Evans, *Surf. Sci.*, **314**(1994), L829.
- [25] Zhang Zhenyu and Max G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 693.

一种重要的非线性现象——间歇*

马 连 喜

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘 要 因为无论是在混沌形成过程中,还是混沌形成之后继续处于发展变化之中,都有可能观察到间歇的存在并对系统的运动形式产生重大的影响,所以近年来混沌中间歇现象的研究越来越引人注目.文章结合实验现象和本实验室在间歇实验方面的研究工作,介绍了四种间歇各自的特点,给出了对应的数学模型,分析了间歇研究的意义、现状以及有待进一步探讨的问题.

关键词 混沌,间歇,吸引子

在1963年,洛伦兹发表了一个简化了的热对流方程(后来人们称之为洛伦兹方程)的数值模拟结果^[1].他发现在这个三个非线性微分方程组成的完全确定的系统中,所有的非周期解

有限却不稳定.1971年,Ruelle和Takens为耗

* 1995年12月6日收到初稿,1996年4月10日收到修改稿.