

低能 Cu 原子簇沉积薄膜的分子动力学模拟^{*}

李融武 潘正瑛 霍裕昆

(复旦大学物理二系, 上海 200433;

中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室, 上海 200050)

(1995年4月18日收到)

用分子动力学计算机模拟研究了能量为 5—20 eV/atom, 结构为正二十面体的 $(\text{Cu})_{13}$ 原子簇在 Cu(001) 表面的沉积过程. 采用紧束缚势同 Moliere 势的结合描述 Cu 原子间相互作用. 通过原子簇-衬底相互作用的“快照”研究沉积的动态过程. 结果表明, 当入射能量较低时, 轰击弛豫后, 入射原子簇在衬底表面发生重构, 生成很好的外延层, 靶没有任何损伤. 随着轰击能量的增加, 原子簇原子穿入靶的深度增加. 当入射能量达到 20 eV/atom 时, 原子簇完全穿入靶并开始造成辐照损伤, 表面出现空位, 靶内产生间隙原子. 对原子簇与衬底表面能量转换的分析表明, 原子簇通过很短时间(零点几皮秒)的集体碰撞“激活”轰击区靶原子, 提供靶原子迁移重构的激活能.

PACC: 3640; 8115; 7920R

1 引 言

近年来, 原子簇与表面的相互作用引起人们的极大兴趣. 这一研究在低衬底温度下生长高质量膜^[1]以及聚变反应^[2]等方面具有潜在的应用前景. 同传统的离子束镀膜相比, 电离的原子簇束具有较高的质量电荷比, 可以克服库仑排斥的限制而拥有较高的有效束流密度. 在同样的加速电压下, 原子簇中的每个原子的能量较低, 从而既能激活表面而又造成较小的表面损伤. 人们一般认为, 在电离的原子簇束沉积(ICBD)过程中原子簇轰击到表面后要发生破裂、表面融化和原子在衬底表面迁移等过程. 但目前我们还没有充分理解原子簇束与固体相互作用的细节, 例如阈能效应, 即在什么样的能量范围, 原子簇的轰击通过激活表面、再构得以生成高质量的薄膜, 而在此能量范围以上将造成严重的辐照损伤. 原子簇在衬底表面的重构也是一个十分有趣的物理问题, 即所生成薄膜中原子排列的结构可能与原子簇的结构不同. 这些正是本文重点研究的问题. 为此, 必需从微观的角度研究局域高密度碰撞区的集体相互作用和动态的非线性级联效应.

分子动力学(MD)模拟是研究原子簇和固体表面相互作用的重要方法. 通过和实验的比较, 可以了解 ICBD 的微观机制、所生长薄膜的质量与镀膜环境(诸如轰击原子簇能量、衬底温度等)的关系. 要研究 ICBD 过程, 必需包括碰撞及弛豫两部分, 这就要求模拟所用的原子间相互作用势既能包括近距相互作用, 又能描述近平衡态原子间的长程相互

^{*} 国家自然科学基金及大连理工大学三束材料改性国家重点实验室资助的课题.

作用.

为了研究原子动能从几十电子伏特到零点几电子伏特的整个动力学过程, 本文采用了 Moliere 势^[3]和紧束缚(TB)势^[4,5]相结合的混合势描述 Cu 原子间的相互作用. 我们用这一混合势研究了能量为 5—20 eV/atom 的 $(\text{Cu})_{13}$ 原子簇在 Cu 衬底上沉积的动力学过程.

2 模拟模型

2.1 相互作用势与 $(\text{Cu})_{13}$ 原子簇结构

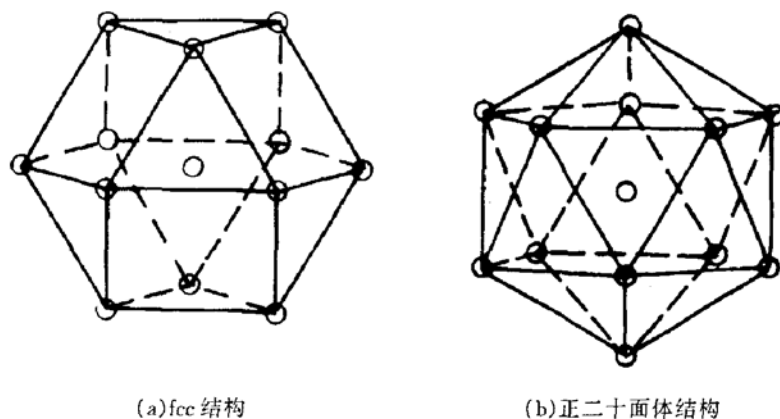
本文采用我们已经发展起来的由 Moliere 势与 TB 势相结合的混合势描述衬底及原子簇原子间的相互作用^[6]. Cu—Cu 原子间的 Moliere 势参数取自文献[3], Moliere 势与 TB 势由立方对势内插连接. 这一混合势既可描述 Cu 原子间的近距离碰撞, 又包括了原子间的长程相互作用.

应用 TB 势的 MD 模拟计算给出的过渡金属和贵金属的结构、体和表面的性质及原子的平均平方移位随温度的变化均与实验结果符合很好^[4,5].

为了验证本文采用的混合势, 我们用该势计算了 Cu 晶体的晶格常数和结合能, 结果与实验值相符.

曾有人用基于 TB 方法的势研究小的过渡金属原子簇^[7]. 为了验证我们所用的混合势能否用于描述 $(\text{Cu})_{13}$ 原子簇, 首先, 我们计算了这种势对应的双原子分子的键长和键能, 它们分别是 0.222nm 和 1.30 eV, 实验结果是 0.222nm^[8]和 1.02 eV^[9], 即该势给出了与实验值相同的键长, 但略高估计了双原子分子的结合能; 其次, 由于原子簇的总能量可由核构形唯一表示, 可以通过在核构形空间中优化体系的总能量确定出各种大小的团簇对应的稳定结构及相应的结合能. 用这种方法, 分别得到了由 13 和 19 个原子构成的 Cu 原子簇的增强稳定的正二十面体和双二十面体结构. 而这两种增强稳定结构被认为是由 13 和 19 个原子构成的过渡金属原子簇的一般特征^[10]. 以上结果表明, 这种势可以用来描述 $(\text{Cu})_{13}$ 原子簇.

由于本文研究低能原子簇的轰击(5—20 eV/atom), 原子簇的结构及结合能不可忽略. 文中采用混合势得到的 $(\text{Cu})_{13}$ 结构为正二十面体, 其中中心原子与面上原子间键长为 0.241 nm, 面上最近邻原子间键长为 0.253nm, 平均近邻原子数目为 6.5, 平均结合能为 2.60 eV/atom. 而以往计算机模拟所用的 $(\text{Cu})_{13}$ 多采用 fcc 结构, 它是由 fcc 结构中一个中心原子及周围 12 个最近邻原子构成的近似球形结构. 中心原子与面上原子间键长同面上最近邻原子间键长相同, 均为 0.256nm, 这种结构的原子簇, 平均近邻原子数目为 5.5, 对应所用混合势, 平均结合能为 2.48 eV/atom. 一般而言, 金属团簇近邻原子数目较大的结构, 其结合能较大, 因而较稳定. 所以正二十面体结构的 $(\text{Cu})_{13}$ 比 fcc 结构的 $(\text{Cu})_{13}$ 稳定, $(\text{Cu})_{13}$ 原子簇的 fcc 结构和正二十面体结构分别见图 1(a)和(b).

图1 $(\text{Cu})_{13}$ 原子簇结构

2.2 计算模型

本文采用的模拟计算方法与文献[11, 12]相同. 衬底 Cu 为 fcc 结构, 大小为 $10a_0 \times 10a_0 \times 6a_0$ (a_0 为晶格常数), 衬底表面取(001)面, 坐标原点选在靶的中心. 模拟轰击所用的 $(\text{Cu})_{13}$ 原子簇为正二十面体结构. 为了避免沿晶轴方向轰击可能引起的任何沟道效应以及原子簇轰击可能带给模拟系统初始转动动量, 我们选择 Cu 原子簇的入射方向略微偏离靶表面法线方向(极角为 10° , 方位角为 8°)轰击到靶上, 并使其对准靶的质心. 原子簇的初始入射能量分别选择为 $E_0 = 0.5, 2, 5, 10, 15$ 和 20 eV/atom. 模拟起始时刻($t = 0$)原子簇与衬底表面足够远, 它们之间几乎没有相互作用. 模拟终止时刻取为 $t = 10$ ps. 这一时间间隔包括了原子簇轰击引起的早期碰撞过程及随后的弛豫过程.

3 计算结果与讨论

我们通过记录原子簇轰击表面后各个时刻靶及原子簇原子的位置和速度, 并通过分析体系的关联函数及能量随时间的变化, 研究了原子簇轰击引起表面沉积的动力学过程.

下面以入射能量为 5 eV/atom 的沉积为例予以讨论.

图 2 为 $(\text{Cu})_{13}$ 原子簇(5 eV/atom)轰击后几个不同时刻的体系原子位置的侧视图(xz 平面), 它显示了低能 Cu 原子簇与 Cu 衬底相互作用的一般特征. 为了清晰起见, 图 2 中仅包含了围绕原点的 4 个原子层的原子. 在 $t \approx 0.05$ ps 时, 原子簇前沿到达表面(图 2(b)); 当碰撞刚开始时, 由于集体相互作用, 原子簇与衬底表面的原子开始相互挤压, 原子簇被压扁变形, 衬底表面被压低并失去晶格结构(图 2(c)); 随后原子簇发生膨胀解离, 并进一步压低表面, 以碰撞点为中心形成近辐射状的挤压与原子簇膨胀, 在 $t \approx 0.35$ ps 时靶形变最大, 衬底表面出现一个瞬时的轰击坑(图 2(d)), 然后原子簇原子同表面碰撞区的原子一起开始向上反弹(图 2(e), (f)), 并在靶表面振荡(图 2(g), (h)), 开始弛豫和再构过程. 在 $t \approx 4$ ps 时体系按靶的固有晶格结构排列, 形成良好的外延层(图 2(i)). 在这

一相互作用过程中,由于原子簇与衬底表面原子的剪切运动,一些衬底原子滑到表面外与部分原子簇原子一起在表面形成外延层.而其余部分的原子簇原子穿入到靶的第一层和第二层发生替位.靶表面和内部均没有产生任何缺陷.在整个沉积过程中,没有发现任何原子簇原子脱离原子簇或在表面有很大迁移,也没有任何靶原子被溅射.

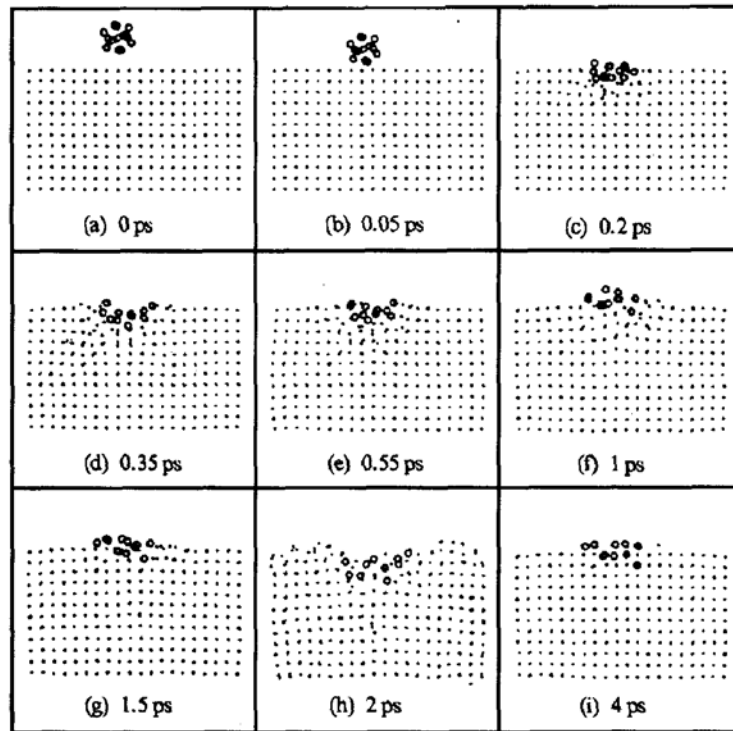


图2 入射能量为 5 eV/atom 的 $(\text{Cu})_{13}$ 轰击 fcc 结构的 Cu 衬底时, 不同时刻的体系原子位置侧视图 o 为簇原子; • 为衬底原子

为了较清晰地显示出靶表面轰击区结构在轰击过程中和弛豫后的变化,我们计算了表面碰撞中心区大小为 $4a_0 \times 4a_0 \times 2a_0$ 的一块区域内原子的对关联函数 $g(r)$ 及其随时间的变化. $g(r)$ 的定义为

$$g(r) = 6V(4\pi)^{-1}N^{-2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \delta(r_{ij} - r) \right\rangle ((r + \delta r)_{\delta r \rightarrow 0}^3 - r^3)^{-1},$$

其中 V 为晶体体积, N 为该体积内所包含的粒子数, r_{ij} 为原子 i 和 j 之间的距离, $g(r)$ 为体系中原子对间距为 r 的几率密度分布函数,因此,峰下的面积可以理解为配位数,而峰的尖锐度和分立度就反映了原子在晶体中排列的有序程度.

图3为入射能量为 5 eV/atom 的 Cu 原子簇轰击后,靶表面形变最大时刻($t \approx 0.35$ ps, 图3(b))和弛豫重构后($t \approx 4$ ps, 图3(c))表面碰撞区原子的 $g(r)$ 分布.作为比较,图3(a)给出表面碰撞区被轰击前(具有 fcc 结构)的 $g(r)$ 分布.由图3(b)可见,在 $t = 0.35$ ps 时, $g(r)$ 函数除第一峰外,其他峰都大大地变平或完全消失.到 $t \approx 4$ ps 时(图3(c)),这些峰又重新出现.这说明原子簇轰击一度造成轰击区非晶化,弛豫后轰击区又恢复 fcc 有序

结构. 需指出, 图 3(c)给出的是 $t = 4$ ps 瞬间原子分布的 $g(r)$ 分布, 未作统计处理, 由于靶原子的热振动, 图中峰不像图 3(a)那样清晰.

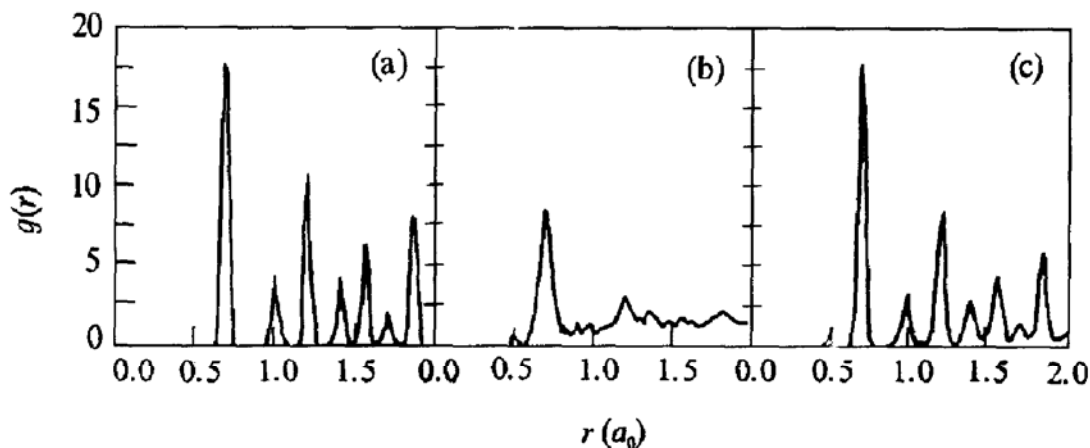


图 3 5 eV/atom 的 $(\text{Cu})_{13}$ 轰击后, 碰撞中心区原子的对关联函数 $g(r)$ (a) 为衬底 Cu 被轰击前碰撞中心区原子的 $g(r)$ 图, 未考虑原子热运动; (b) 为 $t = 0.35$ ps; (c) 为 $t = 4$ ps

为了了解原子簇表面沉积的能量特性, 我们对 10 个能量为 5 eV/atom 的 $(\text{Cu})_{13}$ 原子簇轰击 Cu(001) 面的事件作了统计分析, 研究原子簇及靶的动能、势能随时间的演化过程. 每次模拟中, 原子簇的初始取向作三维随机旋转, 原子簇与衬底表面的碰撞点在 xy 平面上一个晶格长度范围内随机平移. 由于能量变化主要发生在 $t \leq 1$ ps, 统计分析模拟截止时刻取为 1 ps.

图 4 给出轰击过程中原子簇与靶的能量交换过程. 图 4 中 ΔE_n 和 ΔE_{ct} 分别为靶和原

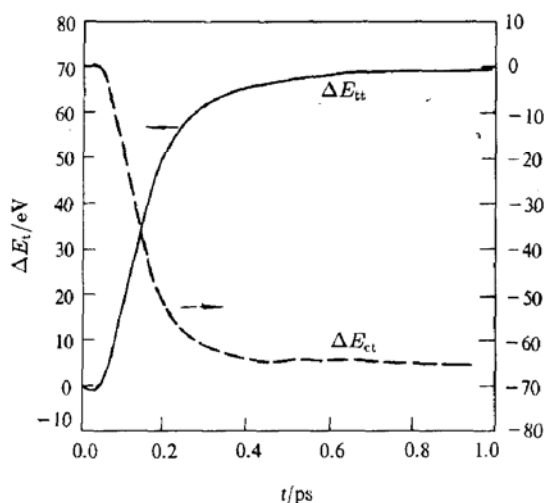


图 4 5 eV/atom 的 $(\text{Cu})_{13}$ 轰击, 靶 (ΔE_n) 与原子簇 (ΔE_{ct}) 的相对总能量随时间的变化 ($\Delta E_n(t=0) = \Delta E_{ct}(t=0) = 0$)

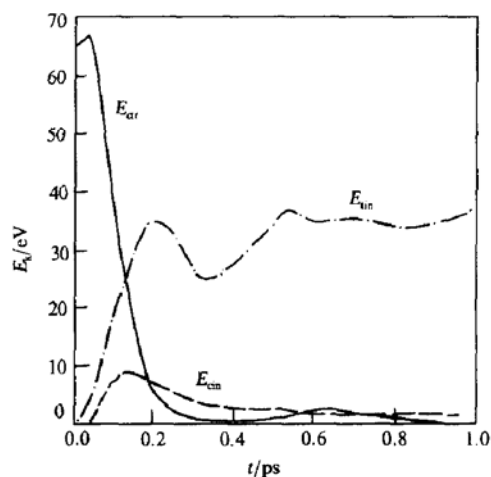


图 5 5 eV/atom 的 $(\text{Cu})_{13}$ 轰击, 原子簇质心动能 (E_{ct})、质心系动能 (E_{cn}) 和靶质心系动能 (E_{cn}) 随时间的变化

子簇的总能量的变化($\Delta E_{tr}(t=0) = \Delta E_{cl}(t=0) = 0$), 每个原子瞬间势能的定义见文献[12]). 体系的总能量守恒在图 4 中清晰可见. 图 4 表明, 在碰撞相的早期($t \leq 400$ fs), 原子簇的轰击能量基本上已传给了衬底.

图 5 为轰击过程中原子簇和衬底动能的变化, 其中 E_{ctr} 为原子簇质心动能, E_{cin} 和 E_{tin} 分别为原子簇和靶原子在各自质心系中的总动能. 由图 5 可见, 在整个原子簇到达表面形成局域高密度碰撞区时($t \approx 0.15$ ps), 入射原子簇的平动能 E_{ctr} 主要转变为原子簇的内能 E_{cin} 和衬底的内能 E_{tin} , 原子簇的解离通常在此时发生, 然后通过原子间的相互碰撞, 注入原子继续将能量传递给靶原子, 再往后是弛豫及体系趋于平衡态的过程.

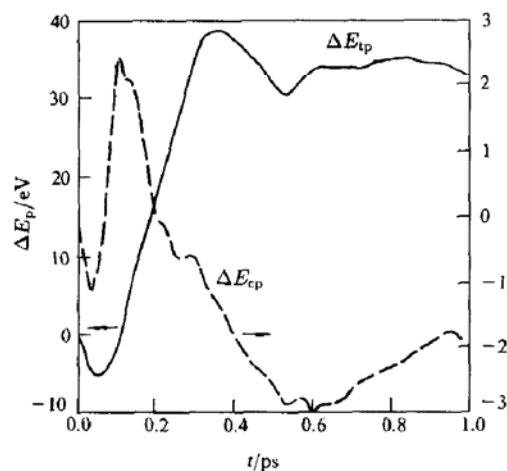


图 6 5 eV/atom 的 $(Cu)_{13}$ 沉积, 靶 (ΔE_{tp}) 和原子簇 (ΔE_{cp}) 的相对势能随时间的变化 ($\Delta E_{tp}(t=0) = \Delta E_{cp}(t=0)$)

图 6 给出靶及原子簇势能随时间的变化, 其中 ΔE_{tp} 和 ΔE_{cp} 分别为靶和原子簇的总势能的变化 ($\Delta E_{tp}(t=0) = \Delta E_{cp}(t=0) = 0$). 由图 5 可见, 在初始时刻, 由于原子簇和靶表面距离较远, 主要是吸引相互作用, 在 $t \approx 0.05$ ps 时, 靶与原子簇的势能均达到一极小值. 随后, 表面排斥势垒起主要影响, 原子簇克服势垒并开始与表面相互挤压、形变, 势能均升高, 靶势能在 $t \approx 0.35$ ps 时达到最大值, 对应靶的最大形变 (参见图 2(d)), 随后势能出现振荡起伏 ($t \approx 0.35-0.8$ ps), 它与图 5 中靶动能 E_{tin} 的变化起伏相对应, 这反映了表面在恢复形变的振荡中动能和势能的相互转化.

值得注意的是图 6 中原子簇势能的变化, 在 $t \approx 0.1$ ps (注意不是靶形变最大时的 0.35 ps), 原子簇形变势能达到最高点, 随后原子簇势能降低, 在 $t \approx 0.55$ ps 时降低到大大低于原子簇前沿到达靶表面时达到的势能极小值, 随后势能围绕着某一较低的值振荡, 说明原子簇的正二十面体结构已不存在, 原子簇原子以一种更稳定的结构存在于表面. 我们对结合能的分析发现, 对于我们所使用的混合势, 具有 fcc 结构、大小为 $10a_0 \times 10a_0 \times 6a_0$ 的 Cu 靶的平均结合能为 3.35 eV/atom, 而具有二十面体结构的 $(Cu)_{13}$ 原子簇的平均结合能仅为 2.60 eV/atom. 原子簇在经历形变后尽管没有散开, 但却以具有较高结合能的 fcc 结构存在于表面 (形成外延层). 在降低轰击能量为 0.5 eV/atom (远低于原子簇的结合能 2.60 eV/atom) 时, 我们发现, 尽管原子簇没有穿入靶, 但却在表面形成具有 fcc 结构的外延层. 这说明由于受到衬底的影响, 原先二十面体结构的原子簇在表面是不稳定的, 将按照高结合能的 fcc 靶结构重构后存在于表面. 实验确实观察到基质有可能对具有明显界限的团簇具有很大的影响. 例如利用扩展 X 射线吸收精细结构探测技术观察到外延附着于 Ar 基质上的团簇结构为 fcc 结构^[13], 不同于自由原子簇的结构. 我们的模拟也证实了这一点.

为了研究轰击能量对 ICBT 动力学过程的影响, 我们还研究了初始能量为 20 eV/atom 的 $(Cu)_{13}$ 原子簇的沉积过程, 模拟得到的体系原子 xz 位置侧视图见图 7. 由图 7

4 结 论

1. 对 5 至 20 eV/atom 的 $(\text{Cu})_{13}$ 原子簇在 Cu(001) 面 ICBD 的模拟表明, 原子簇与固体的相互作用与单个离子与固体的相互作用不同. 原子簇通过集体相互作用压低表面, 在零点几皮秒内将大部分能量迅速传递给靶, 同时原子簇解离, 碰撞区被非晶化, 表面出现轰击坑. 碰撞区靶原子通过碰撞被“激活”, 这种激活对于靶表面的重构是至关重要的, 它提供了轰击区非晶化后原子迁移重构的激活能, 有助于生长高质量外延膜.

2. 我们发现, 当入射能量较低 (5 eV/atom 附近), $(\text{Cu})_{13}$ 在 Cu(001) 表面的沉积可以在表面生成很好的外延层, 弛豫后靶没有任何损伤产生. 随着轰击能量的增加, 原子簇穿入靶的深度增加. 当轰击能量增加到 20 eV/atom 时, 沉积的原子簇原子完全埋入靶, 且在靶内产生间隙原子, 表面出现空位, 即在 20 eV/atom 能量附近轰击时已经造成明显的辐照损伤.

3. 在本文所研究的轰击能量范围内, 原子簇在衬底上沉积后均按照衬底的 fcc 结构重构. 这说明我们所采用的原子间相互作用势及物理模型是正确的, 重构现象对于生长高质量薄膜, 特别是今后用 MD 方法研究多组元且具有复杂结构的薄膜生长具有重要意义.

- [1] I. Yamada, H. Taksoka, H. Usui and T. Takagi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(1986), 722.
- [2] P. M. Echenique, J. R. Manson and R. H. Ritchie, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 1413.
- [3] M. T. Robinson and I. M. Torrens, *Phys. Rev.*, **B9**(1974), 5008.
- [4] V. Rosato, M. Guillope and B. Legrand, *Phil. Mag.*, **A59**(1989), 321.
- [5] B. Loisel, D. Gorse and V. Pontikis, *Surf. Sci.*, **221**(1989), 365.
- [6] Z. Pan, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B66**(1992), 325.
- [7] C. Massobrio, V. Pontikis and G. Martin, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 10486.
- [8] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Reinehart and Winston, New York, 1976).
- [9] *Metal Reference Book*, 5th ed., ed. by C. J. Smith (Butterworths, London, 1976).
- [10] M. S. Stave and A. E. Depisto, *J. Chem. Phys.*, **97**(1992), 3386.
- [11] Z. Pan, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B66**(1992), 325.
- [12] Z. Pan and M. Hou, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B102**(1995), 317.
- [13] P. A. Montano, G. K. Shenoy, E. E. Alp, *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 2076.

MOLECULAR-DYNAMICS SIMULATIONS OF SLOW COPPER CLUSTERS DEPOSITION

LI RONG-WU PAN ZHENG-YING HUO YU-KUN

(*Department of Physics II, Fudan University, Shanghai 200433;*

State Key Laboratory for Ion beam, Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050)

(Received 18 April 1995)

ABSTRACT

The depositing process of $(\text{Cu})_{13}$ cluster, on Cu(001) surface with icosahedral structure and energy ranging from 5 to 20 eV per atom, is investigated by molecular-dynamics simulations. A many-body hybrid potential, which is a combination of the tight-binding with Moliere potential, is used. The dynamic behavior of deposition is studied by taking the "snapshots" of cluster-substrate interaction. It is found that the cluster atoms rearrange and form epitaxial layers on the surface without creating point defects after full relaxation at low energy. A clear trend of deeper penetration of the cluster atoms into the substrate with increasing energy is observed. A cluster with energy 20 eV per atom completely embeds itself inside the substrate while creating radiation damage. Energy analyses show that the cluster atoms activate the substrate atoms in impact region through collective collisions in a very short time (some tenth picoseconds), and provide energies for the migration and reconstruction of atoms.

PACC: 3640; 8115; 7920R