

低能 Cu_6 团簇在 $\text{Cu}(001)$ 表面和 $\text{Au}(001)$ 表面沉积的 分子动力学模拟研究*

徐 毅¹⁾ 潘正瑛¹⁾²⁾† 王月霞¹⁾

¹⁾ (复旦大学现代物理研究所三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)

²⁾ (中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室, 上海 201800)

(2000 年 6 月 3 日收到, 2000 年 7 月 9 日收到修改稿)

采用分子动力学方法和混合的 Finnis-Sinclair 势得到了 Cu_6 团簇的最稳定结构——正八面体结构. 模拟了此结构的 Cu_6 团簇在入射能量(E_{in})范围为 0~30eV/原子下与 $\text{Cu}(001)$ 和 $\text{Au}(001)$ 表面皮秒(ps)级时间内的相互作用. 计算结果表明在此能量范围内, 由于荷能团簇原子与表面的相互作用, 团簇原子由原来的正八面体 Cu_6 结构演变为 fcc 结构沉积在衬底表面. 随着 E_{in} 的增加, 团簇原子的穿透深度及与表面原子的交换增加. 到能量增加至一阈值, 衬底表面观察到空位及间隙子损伤. 与 Cu 表面相比, Cu_6 在 Au 表面的损伤阈值略高. 得出团簇原子在表面的再构是在很短的时间(ps 量级)内发生, 在该时间范围级联碰撞对团簇再构起主要作用. 本工作支持相关的实验结果, 低能团簇束沉积(LECBD)有利于纳米表面的形成, 进而改变团簇沉积能量, 可控制表面纳米薄膜的结构.

关键词: 分子动力学, 低能团簇, 金属表面

PACC: 7115Q, 6185, 6855

1 引 言

团簇是介于原子、分子和固态之间的物质层次, 其性质既与它们有所区别又有联系. 团簇可作为各物质由原子、分子向宏观物质转变过程中的特殊物相, 它能稳定地存在. 因为它具有十分独特的结构和物理化学性质, 低能团簇束沉积(LECBD)组装材料的研究有助于开辟合成具有特殊性质的纳米新材料的途径^[1,2]. 然而, 团簇组装材料的研究仍有许多问题有待解决. 例如, 怎样用纳米尺寸的团簇在一定衬底上形成有序结构的材料, 以及不同团簇在不同表面的吸附、扩散和聚集的动力学性质等. 同时, 团簇和表面相互作用又是一个复杂的物理过程. 在一定实验条件下, 团簇可在表面沉积合成薄膜, 它也可破坏表面的晶格结构并在表面产生缺陷, 团簇的沉积和表面损伤是一对竞争过程^[3-7]. 实验上已发现这些物理过程与团簇的能量、束流强度、衬底表面结构及温度等密切相关. 因此无论从材料表面的辐照损伤以及纳米薄膜的应用前景考虑, 在原子水平

探讨其相互作用机制尤为重要^[7,8]. 本文拟基于合理的 Au, Cu 等金属元素原子间多体势的基础上, 用分子动力学(MD)方法模拟低能金属团簇与金属表面相互作用的早期过程, 试图在原子尺度上说明这种相互作用的动力学过程及其对表面沉积成膜的影响.

2 模型描述

原子间相互作用势是原子水平研究团簇与表面相互作用物理过程的关键问题及难点之一. 一个好的相互作用势既要能描述固体表面结构、表面吸附及缺陷等性质, 又要能描述团簇的物理性质. 本文模拟 Cu 团簇与 Cu, Au 表面的相互作用, 采用由 Moliere 势与 Finnis-Sinclair 势相结合的混合势描述衬底及团簇原子间的相互作用. Ackland 和 Vitek 拟合了对贵金属及其合金适用的 Finnis-Sinclair 势参数^[9]. Moliere 势与 Finnis-Sinclair 势由三次样条内插连接. 具体混合势 E_t 形式为

* 国家自然科学基金(批准号:19875011)和中国工程物理研究院院外基金资助的课题.

† 通讯地址: 复旦大学现代物理研究所, 200433, 传真: +86-21-65104949, E-mail: thoyk@fudan.ac.cn

$$E_t = \sum_{i=1}^N \left[\sum_{j \neq i} V_r(r_{ij}) + E_b^i \right], \quad (1)$$

其中

$$E_b^i = - \left[\sum_j \Phi(r_{ij}) \right]^{1/2}, \quad (2)$$

$$V_r(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{z_1 z_2 e^2}{r_{ij}} \sum_{k=1}^3 \alpha_k \exp[-\beta_k(r_{ij}/a_m)] & r_{ij} < r_1, \\ a_0 + a_1 r_{ij} + a_2 r_{ij}^2 + a_3 r_{ij}^3, & r_1 \leq r_{ij} \leq r_2, \\ \frac{1}{2} \sum_j V(r_{ij}), & r_{ij} > r_2, \end{cases} \quad (3)$$

式中 Moliere 势的参数 $\alpha_k = \{0.35, 0.55, 0.10\}$, $\beta_k = \{0.3, 1.2, 6.0\}$, $k = 1, 2, 3$, 屏蔽长度 a_m 对 Cu-Cu 作用取为 0.0738 nm^{101} , 对 Cu-Au 作用取为 0.0745 nm . 内插三次样条与 Moliere 势及 Finnis-Sinclair 势的排斥对势之间的连接点分别为 r_1 和 r_2 . r_1 和 r_2 的选择需不影响晶体平衡位置的晶格常数及内聚能. 参数 a_0, a_1, a_2, a_3 是可调参数, 以满足排斥势及其一阶导数在连接点 r_1 和 r_2 的连续.

在 MD 模拟中, 我们采用了 Verlet 算法求解体系的牛顿力学方程. 衬底表面取 (001) 面, 坐标原点选在靶的中心. 模拟轰击所用的 Cu₆ 团簇均取其八面体稳定结构. 衬底 Cu 和 Au 为 fcc 结构, 包含 10 层, 每层 100 个原子. 与 (001) 面平行的 XY 方向采用周期性边界条件, 用以模拟无限靶. 模拟中最底两层原子固定来描述衬底材料, 中间 6 层采用速度标度法, 模拟 NVT 系综, 表面两层原子的运动遵循牛顿力学方程. 考虑到原子振动对温度的敏感性, 我们将模拟温度设为 0K. 由此得到的衬底结合能分别为 3.425 eV/原子 和 3.708 eV/原子 , 与实验值 3.50 eV/原子 、 3.78 eV/原子 相一致, 说明我们的模拟势是可行的. 在模拟的初始时刻 ($t = 0$), 团簇被置于离衬底表面足够远的地方, 此时团簇与靶表面之间的相互作用几乎可以忽略. 为了避免团簇原子与靶表面原子对心碰撞, 起始时刻 ($t = 0$), 对应每个入射的团簇, 团簇稍偏离靶表面中心并绕团簇质心旋转一角度, 随后团簇沿靶表面法线方向下落. 模拟轰击的团簇入射能量 (E_{in}) 范围从 0 到 30 eV/原子 . 对每一轰击事件, 积分时间为 10 ps , 这一时间包括了级联碰撞的早期与弛豫过程.

3 结果与讨论

本文采用 MD 方法以及对能量最优化的考虑, 参考并计算了 Massobrio 列出的各种 Cu₆ 对称性结构^{9, 10}. 此外, 我们还得到了最稳定结构——正八面体 (octahedron) 结构. 其中, 原子平均结合能为 2.43 eV/原子 , 最近邻原子间键长为 0.234 nm . 这种结构具有极好的对称性, 属于八面体群. 它与 Erkoç 用 Monte Carlo 方法得到的 Cu₆ 的最稳定结构一致¹¹. 表 1 为我们模拟出的各种 Cu₆ 团簇结构的平均配位数 (CN), 键长 (R) 及结合能 (E_b), 括号内为 Massobrio 用第一性原理计算出的 Cu₆ 结构的相应值^{12, 13}. 其中 C5v 结构经弛豫后, 不再维持其构型而转变为 C2v 结构或正八面体结构, 表明为一种不稳定结构, 故缺省.

表 1 Cu₆ 团簇几何结构参数 (平均配位数、键长及结合能)

Cu ₆ Structure	CN	R/nm	E _b (eV/atom)
Octahedron	4	0.234	2.43
C2v	4(4)	0.237(0.236)	2.38(2.49)
C5v	(3,3)	(0.233)	(2.34)
C2h	3(3)	0.235(0.232)	2.13(2.13)
D3h	3(3)	0.239(0.231)	2.10(2.34)
C2v planar	3(3)	0.239(0.231)	2.11(2.29)

注: 括号内为 Massobrio 相应计算值^{12, 13}.

为了研究注入能量对沉积机制的影响, 本文的模拟研究中选择 E_{in} 的范围为 $0-30 \text{ eV/原子}$. 我们让荷能 Cu₆ 轰击 Cu(001) 表面, 发现在这范围内, Cu₆ 团簇与表面的相互作用都是通过形变、破碎、反弹、弛豫等一系列过程完成的. 在初始能量小于 1 eV/原子 (极低能) 时, 团簇与表面的相互作用可以只经历形变阶段, 保留或部分保留原形貌. 当初始能量为 1 eV/原子 时, 由原子位置快照看到 Cu₆ 团簇由正八面体结构演变为 fcc 结构外延生长在衬底表面上. 然后, 我们引用对关联函数 $g(r)$ 定量描述沉积在表面的团簇原子结构. $g(r)$ 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. 对关联函数的定义一般为

$$g(r) = \frac{vn(r)}{4\pi nr^2 \Delta r}, \quad (4)$$

其中, v 为晶体体积, n 为晶体中粒子数, $n(r)$ 为距离一个给定粒子在 r 和 $r + \Delta r$ 之间的粒子数.

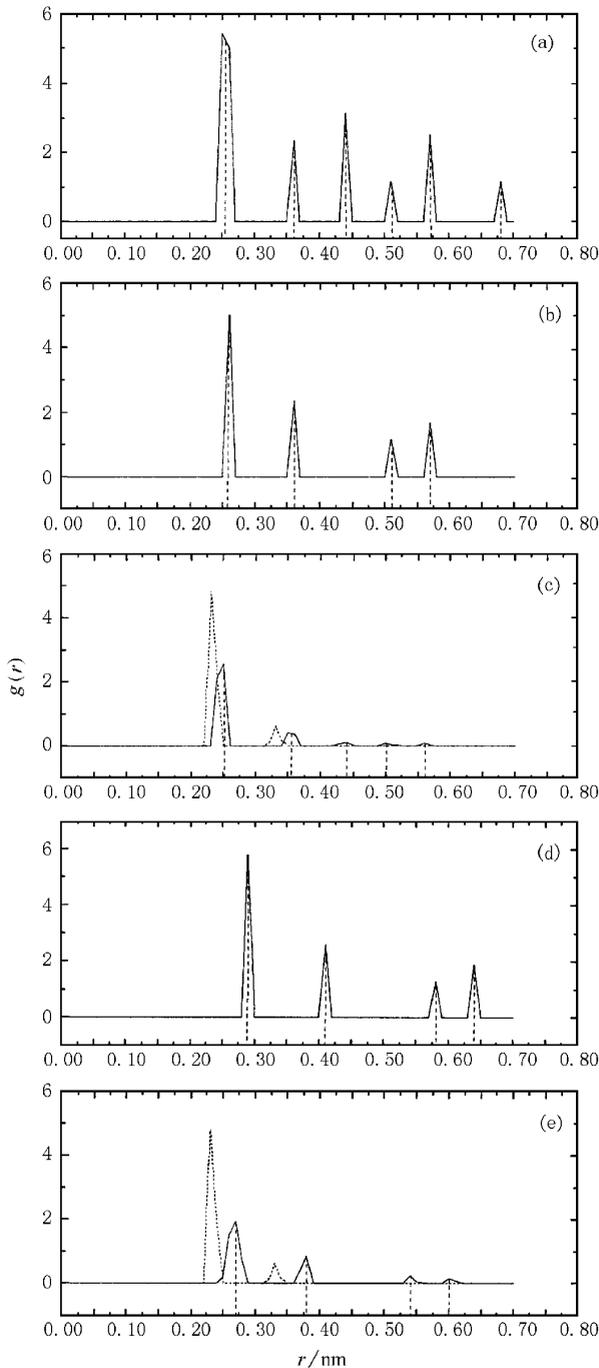


图1 入射能量为1eV/原子的 Cu_6 打在Cu和Au衬底上的对关联函数 $g(r)$ 比较

图1给出 E_{in} 为1eV/原子的 Cu_6 打在Cu和Au衬底上的对关联函数 $g(r)$ 的比较,统计时间为500fs.图(a)为只计及Cu表面两层原子的 $g(r)$ 分布(b)为只计及Cu表面一层原子的 $g(r)$ 分布(c)为沉积在Cu上的 Cu_6 团簇原子的 $g(r)$ 分布;图(d)为只计及Au表面一层原子的 $g(r)$ 分布(e)为沉积在Au上的 Cu_6 团簇原子的 $g(r)$ 分布.由(a),

(b)(c)峰位的比较可看出团簇原子在Cu表面沉积后的结构符合Cu晶体的fcc结构,只是由于原子数目少,而造成一些峰的消失及峰值的减小.由(e),(b)(d)峰位的比较,同样表明团簇原子在Au表面沉积后形成了fcc的外延层.值得注意的是,由于Au与Cu晶格常数的不同而发生了晶格失配,所以 Cu_6 团簇原子表面再构后,在Au(001)表面上形成晶格常数(约为0.38nm)介于Cu晶体(晶格常数为0.3615nm)和Au晶体(晶格常数为0.4078nm)之间的fcc外延层.(c)和(e)中虚线给出了沉积前 Cu_6 团簇的 $g(r)$ 分布,它表明,由于表面碰撞相互作用, Cu_6 团簇在表面形成结构重组.

随着 E_{in} 升高至2—4eV/原子,团簇原子与表面原子间发生替位碰撞,个别团簇原子占据表面第一层原子的位置,同时表面原子克服表面势阱的束缚而成为外延层原子(adatoms)^[3-6,14].

图2给出 Cu_6 团簇(4eV/原子)轰击Cu(001)表面后几个不同时刻体系原子位置的侧视图(XZ平面).为清晰起见,图中仅包含了围绕表面碰撞点的4个原子层的原子.在 t 约为0.12ps时,团簇前沿到达表面(图2(b));当碰撞刚开始时,团簇与衬底表面的原子开始相互挤压,团簇被压扁变形(图2(c));随后团簇发生膨胀解离,并进一步注入表面,在 t 约为0.3ps时,衬底表面以碰撞点为中心形成近辐射状的高密度级联碰撞区(图2(d)),然后团簇原子同表面碰撞区的靶原子一起开始向上反弹(图2(e))(f)),并在靶表面振荡,经历弛豫和再构过程(图2(g))(h)).在 t 约为3ps时体系按靶的固有晶格结构排列,形成良好的fcc外延层(图2(i)).

E_{in} 在5—11eV/原子范围内时,随着能量的增加,团簇原子与表面原子的替位概率增加.大部分团簇原子穿透Cu(001)表面第一层,替换了表面二、三层原子,少量深层表面原子运动到外延层位置,外延层原子围绕碰撞点仍按fcc结构分布.此能量范围也无空位、间隙原子产生.

当轰击能量大于12eV/原子时,团簇完全进入靶表面,有更多的靶原子发生迁移,并在靶表面形成了空位.当能量为16eV/原子,在 t 约为0.36ps时,Cu晶体内部(距表面第6层)产生了100方向的哑铃状自间隙原子(图3(c)).因为自间隙原子形成能要比空位形成能高得多,因而,与空位相比,通过热激活产生是可以忽略的.由于在早期阶段团簇原子与表面原子之间的能量交换主要通过级联碰撞的方

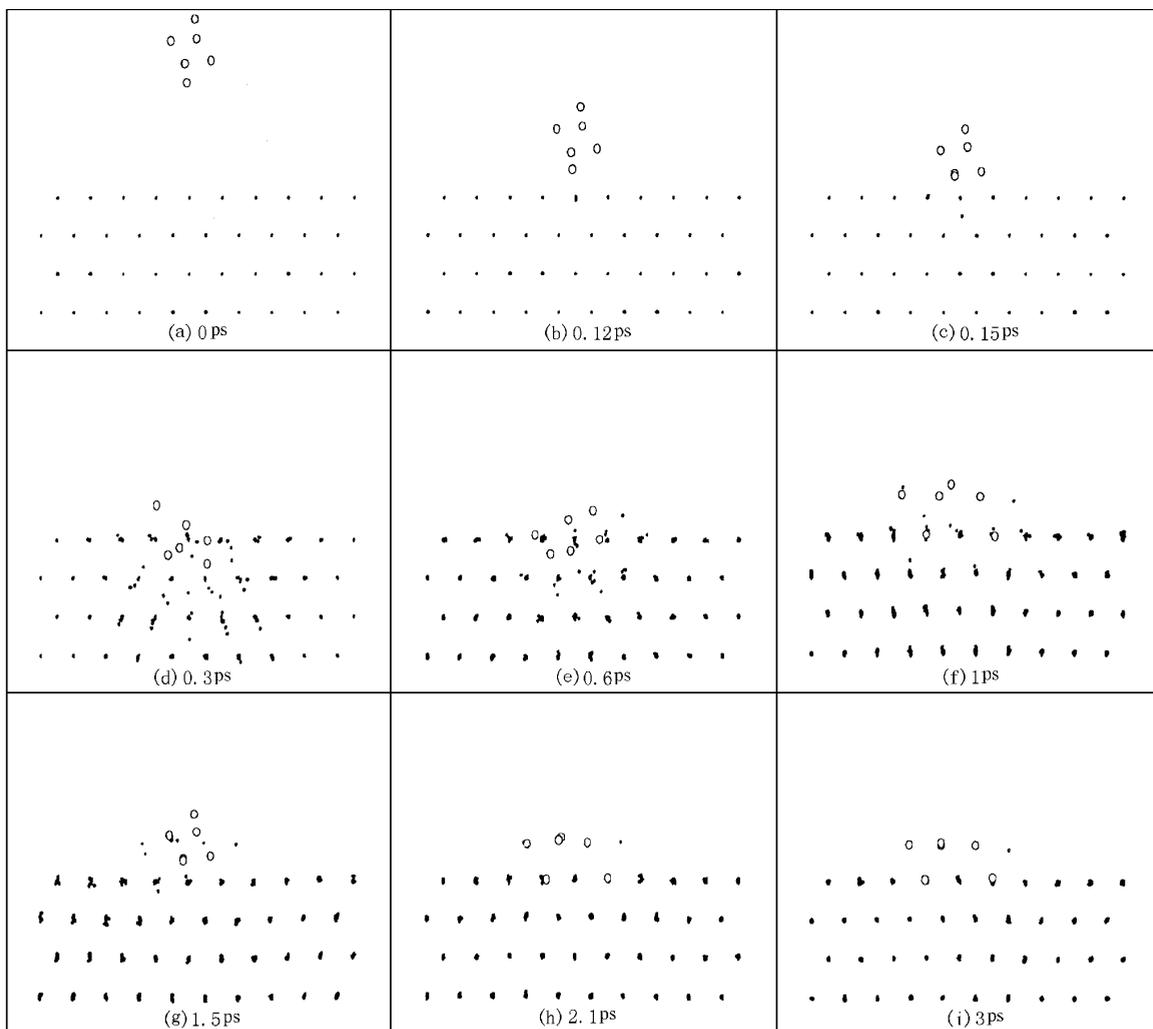


图2 能量为 $4\text{eV}/\text{原子}$ 的 Cu_6 团簇轰击 $\text{Cu}(001)$ 面后,不同时刻的体系原子位置侧视图(XZ 平面)(图中“ \circ ”表示团簇原子;“ \cdot ”表示衬底原子)

式实现,而级联碰撞可以产生大的能量转移,在表面造成较大的损伤,这些损伤(自间隙原子)在弛豫后仍然存在.我们的模拟结果表明,以 Cu_6 轰击 $\text{Cu}(001)$ 表面,形成表面损伤的阈能约在 $12\text{eV}/\text{原子}$ 左右.图3给出能量为 $8\text{eV}/\text{原子}$ 、 $12\text{eV}/\text{原子}$ 、 $16\text{eV}/\text{原子}$ 的 Cu_6 团簇轰击 $\text{Cu}(001)$ 和 $\text{Au}(001)$ 表面,体系弛豫稳定后的原子位置侧视图(XZ 平面).由(c)可看出 $\text{Cu}(001)$ 表面第6层出现了 Cu 的自间隙原子(画圈处),右方小图为自间隙原子的 XY 剖面图.(d)(e)(f)表明 Cu_6 轰击在 Au 表面后形成 fcc 的晶格常数比 Au 晶体的晶格常数要小些.比较相同能量下,不同衬底的原子位置快照(a)与(d)(b)与(e)(c)与(f)的比较,可以看出 Au 表面与 Cu_6 团簇原子发生替位的深度与数目都较 Cu 表面要小.

相同条件下,模拟 Cu_6 以 E_{in} 为 $0\text{—}30\text{eV}/\text{原子}$ 轰击 $\text{Au}(001)$ 表面,得到了与 Cu 表面相类似的结果,即 Cu_6 仍然会发生形变、破碎、fcc 外延生长等一系列过程.随着 E_{in} 的升高至 $3\text{—}15\text{eV}/\text{原子}$ 时,团簇铜原子与表面金原子间有替位碰撞,表面外延层(adatoms)成为两种元素混合的 fcc 结构.大于 $16\text{eV}/\text{原子}$ 时,在表面第一层开始出现空位损伤.但是,与 Cu 表面相互作用比较,团簇原子注入并不深,也未发现间隙原子的存在.我们认为有这两方面的原因,一是 Au 与 Cu 原子质量的差异导致 Cu_6 轰击 Cu 衬底的最大能量传递因子 γ 为 1 而 Cu_6 轰击 Au 衬底的最大能量传递因子则为 0.737,要小些.其中, γ 定义为

$$\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (5)$$

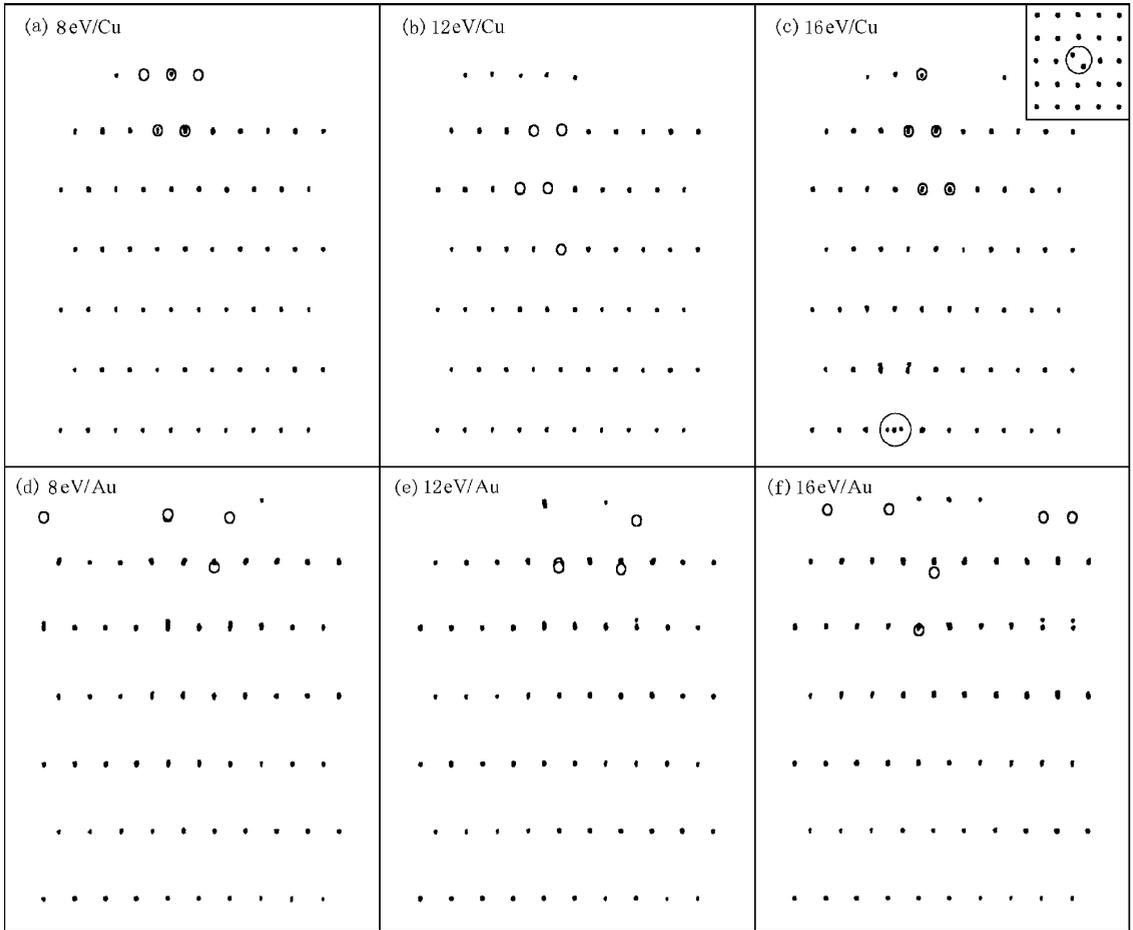


图3 能量为8eV/原子、12eV/原子、16eV/原子的 Cu_6 团簇轰击 $\text{Cu}(001)$ 和 $\text{Au}(001)$ 表面,体系弛豫稳定后的原子位置侧视图(XZ 平面 Y 图中。“ \circ ”表示团簇原子;“ \cdot ”表示衬底原子。(c)图中画圈部分是产生Cu自间隙原子处,右方小图是那一层部分原子的 $X-Y$ 剖面图)

以 E_{in} 为4eV/原子(即整个团簇入射能为24eV)为例,能量传递主要发生时期——级联碰撞时期(t 约为0.3ps),Au衬底表面获得的能量比Cu约少6eV。另外Au晶体的结合能(3.78eV)要比Cu晶体(3.5eV)略大,衬底表面结构更难破坏,从而团簇原子更难渗入。所以对于异质原子的 Cu_6 注入Au靶,在相同的 E_{in} 下,占据靶原子晶格位置、成为替位原子的团簇原子要相对少些。

为了解金属团簇与金属表面相互作用的一般规律,本文还对 E_{in} 为1eV/原子和4eV/原子的 Cu_{13} 团簇轰击 $\text{Cu}(001)$ 表面及 $\text{Au}(001)$ 表面进行了模拟研究,得到了类似的结果^[4,5]。以 Cu_6 为例,改变团簇取向、团簇与表面碰撞点的位置,团簇原子均以fcc结构再构沉积在衬底表面,它表明了在一定轰击能量下,金属团簇组装均匀纳米薄膜的可行性。

4 结 论

以0—30eV/原子的 Cu_6 团簇轰击 $\text{Cu}(001)$ 表面和 $\text{Au}(001)$ 表面,我们发现 Cu_6 团簇原子均以fcc结构再构沉积在衬底表面上,且沉积在 $\text{Cu}(001)$ 表面的晶格常数符合Cu体结构,沉积在 $\text{Au}(001)$ 表面上的则介于Cu晶体和Au晶体之间。随着轰击能量的升高,当能量超过一定阈值(替位阈能 E_r)时,团簇与表面间将发生原子交换。再升高能量至损伤阈能(E_d),衬底表面出现空位、间隙子等缺陷。Au表面阈值(E_r 及 E_d)均较Cu表面略高。在本文的条件下,出现损伤的阈能近似为12eV(Cu表面)及16eV(Au表面)。通过上述讨论,我们认为改变轰击能量可以控制外延生长的结构。

作者之一(徐毅)对中路-Bohr 奖学金资助表示感谢.

-
- [1] G.H. Wang , *Progress in Physics* ,**14**(1994) ,121(in Chinese)
[王广厚 物理学进展 ,**14**(1994) ,121] .
- [2] Perez *et al.* , *J. Phys. D :Appl. Phys.* , **30**(1997) ,709 .
- [3] H. Hsieh , R. S. Averback , *Phys. Rev.* , **B45**(1992) ,4417 .
- [4] R. W. Li , Z. Y. Pan , *Phys. Rev.* , **B53**(1996) ,A156 .
- [5] R. W. Li , Z. Y. Pan , Y. K. Huo , *Acta Physica Sinica* ,**45**
(1996) , π in Chinese [李融武、潘正瑛、霍裕昆 物理学报 ,**45**
(1996) ,7] .
- [6] G. Vandoni , C. Félix , C. Massobrio , *Phys. Rev.* , **B54**(1996) ,
1553 .
- [7] K. Bromann *et al.* , *Surf. Sci.* , **377**(1997) ,1051 .
- [8] K. Nordlund *et al.* , *Nucl. Instr. and Meth.* , **B148**(1999) ,
74 .
- [9] G. J. Ackland , V. Vitek , *Phys. Rev.* , **B41**(1990) ,10324 .
- [10] M. T. Robinson *et al.* , *Phys. Rev.* , **B9**(1974) ,5008 .
- [11] Ş. Erkoç , R. Shaltaf , *Phys. Rev.* , **A60**(1999) ,3053 .
- [12] C. Massobrio , A. Pasquarello , A. D. Corso *J. Chem. Phys.* , **109**
(1998) ,6626 .
- [13] C. Massobrio , A. Pasquarello , R. Car , *Chem. Phys. Lett.* , **238**
(1995) ,215 .
- [14] P. Fernandez *et al.* , *Surf. Sci.* , **307**(1994) ,608 .

MOLECULAR-DYNAMICS SIMULATIONS OF LOW-ENERGY Cu_6 CLUSTER DEPOSITION ON $\text{Cu}(001)$ AND $\text{Au}(001)$ SURFACES*

XU YI¹⁾ PAN ZHENG-YING^{1,2)†} WANG YUE-XIA¹⁾

¹⁾ *State Key Laboratory for Material Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*

²⁾ *Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

(Received 3 June 2000; revised manuscript received 9 July 2000)

ABSTRACT

In this paper, the deposition of Cu_6 cluster with a stable octahedral structure on $\text{Cu}(001)$ and $\text{Au}(001)$ surfaces in tenth of picoseconds is investigated by molecular-dynamics simulations, in which the Finnis-Sinclair potential is used to describe the interactions between copper and gold atoms. The incident energy of the cluster ranges from 0 to 30 eV per atom. By taking "snapshots" and analyzing the energy partition during the deposition process, it is found that the cluster atoms could rearrange themselves from the original octahedral structure into a fcc structure and eventually form an epitaxial layer. The penetration depths of the cluster atoms increase with the impact energy. The substrate suffers damages when the impact energy is increased over a threshold value. Compared with copper surface, the energy threshold for gold surface is a little higher than that for copper surface. The simulations also show that the reconstruction of cluster atoms on surface is completed in a very short time (a few picoseconds), and during which the collision cascade plays an important role in the cluster reconstruction. Our simulation supports the related experimental results that the low energy cluster beam deposition (LECBD) is favourable for the formation of the nanostructured thin films, which can be controlled by varying the incident energy of clusters.

Keywords : molecular dynamics simulation, low-energy clusters, metal surface

PACC : 7115Q, 6185, 6855

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19875011).

† Mailing address: Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China. Fax: +86-21-65104949. E-mail: zhyk@fudan.ac.cn