

# 低能 Pt 原子与 Pt(111) 表面相互作用的 分子动力学模拟\*

张 超 吕海峰 张庆瑜

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室 大连 116024)

(2001 年 11 月 21 日收到 2002 年 2 月 2 日收到修改稿)

利用分子动力学模拟方法详细研究了低能 Pt 原子与 Pt(111) 表面的相互作用所导致的表面吸附原子、溅射原子、表面空位的产生及分布规律,给出了表面吸附原子产额、溅射原子产额和表面空位产额随入射 Pt 原子能量的变化关系.模拟结果显示,溅射产额、表面吸附原子产额和表面空位产额随入射原子的能量的增加而增加,溅射原子、表面吸附原子的分布花样呈 3 度旋转对称性质,当入射粒子能量高于溅射阈值时,表面吸附原子主要是基体最表面原子的贡献,入射粒子直接成为表面吸附原子的概率很小.其主要原因是:当入射粒子能量高于溅射能量阈值时,入射原子穿透基体表面的概率迅速增加,使得入射原子直接成为表面吸附原子的概率大大降低.此外,还探讨了低能粒子与基体表面相互作用的微观机制.

关键词:分子动力学,低能粒子,表面原子产额,空位缺陷,溅射

PACC:6855

## 1. 引 言

薄膜材料由于在微观结构、宏观性能等方面所具有的特殊性,在现代科学技术的众多领域有着广泛的应用.在薄膜合成过程中提高整体或部分沉积粒子的能量是改善薄膜质量的重要手段,如离子束辅助沉积、脉冲激光溅射沉积、过滤离子束沉积、加速分子束外延生长等均是以提高沉积离子、原子或原子团能量的薄膜制备技术.即使在基于低温等离子体技术的 CVD、PVD 薄膜合成中,人们也是通过施加工件负偏压的方法提高沉积离子的能量.整体或部分沉积粒子的能量提高,不仅降低了薄膜合成的基体温度,而且可以显著改善薄膜的宏观性能.然而,在薄膜合成过程中,有关载能粒子的工艺参数的选择,对合成薄膜的质量有着重要的影响.因此,研究低能粒子与表面的相互作用,了解低能粒子在薄膜合成中的作用,在原子水平上揭示低能粒子所产生的薄膜表面微观过程的变化,对改进和优化薄膜合成工艺、提高薄膜质量具有重要意义.

基于半经验原子间相互作用势的计算机模拟是薄膜生长研究的重要手段之一.近年来,随着扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)等具有原子水平分辨能力的分析手段的出现,人们对薄膜生长的微观机制有了更为深入的认识和理解.然而,由于人们在实验上尚无法完全跟踪原子沉积和薄膜生长过程中的所有物理过程,所以基于半经验原子间相互作用势的计算机模拟仍然是研究表面原子静态和动态特性的重要手段.同时,原子水平上的实验研究为发展和完善计算机模拟模型提供了重要的实验依据.

在低能粒子与固体表面相互作用研究方面,Webb 和 Harrison 通过 5keV Ar<sup>+</sup> 离子入射 Cu(100) 表面的分子动力学模拟,在理论上预测了离子轰击可以导致表面吸附原子(adatom)的产生<sup>[1]</sup>.1994 年,Michely 和 Teichert 利用 STM 测定了惰性气体离子轰击 Pt(111) 的表面吸附原子产额和溅射原子产额<sup>[2]</sup>.同时,Girard 等人通过 STM 观察 600eV Ar 离子轰击 Cu(100) 表面发现:低离子束流时,表面吸附原子岛和缺陷共存,属于三维剥离模式;在高离子束流时,

\* 国家自然科学基金(批准号:10075009)和教育部重点科技项目(批准号:99148)资助的课题.

表面吸附原子岛消失, 转变成逐层溅射<sup>[3]</sup>. Villarba 和 Jönsson 通过分子动力学模拟发现, 即使 20eV 的入射原子也可以导致表面吸附原子的迁移、表面缺陷的产生<sup>[4]</sup>. 1996 年, Esch 等人利用 STM 证明离子轰击可以提高薄膜生长中的成核密度、减小生长岛的尺寸<sup>[5]</sup>. 1999 年, Zhang 等人通过分子动力学模拟发现, 入射原子能量的提高可以改变薄膜的生长模式<sup>[6]</sup>. 此外, 张庆瑜<sup>[14]</sup>、刘祖黎、杨宁、吴锋民等<sup>[15-18]</sup>分别建立了不同条件下薄膜生长的运动学 Monte Carlo 模型.

本文运用分子动力学模拟方法, 详细研究了低能 Pt 原子与 P(111) 表面的相互作用所导致的表面吸附原子、溅射原子、表面空位的产生及分布规律, 给出了表面吸附原子产额、溅射原子产额和表面空位产额随入射 Pt 原子能量的变化关系, 同时对低能 Pt 原子与 P(111) 表面相互作用的微观机制进行了探讨.

## 2. 物理模型和模拟方法

实际的低能粒子与固体表面相互作用过程是一个极为复杂的非平衡动力学过程. 从分子动力学的观点看, 它所包含的为数众多的原子不仅是分子动力学所无法逼近的, 所涉及的时间尺度也是分子动力学所无法完成的. 因此, 在我们的分子动力学模型中采用了如下近似:

1) 等温近似 入射原子在接近基体表面的过程中, 将通过与基体表面原子的相互作用而释放出所携带的动能和结合能潜热, 从而导致基体的局部温度升高. 但事实上, 这种因能量释放所导致的整体基体温升是极其微小的, 因此可以认为是一个等温过程. 所以在分子动力学模拟中我们选择的是等温方案. 等温近似所采用的方法与 Berendsen 等人<sup>[7]</sup>提出的速度调整因子方法相近, 具体形式为

$$\chi = \left( \frac{T_{\text{sys}}}{T_{\text{cal}}} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

$$T_{\text{cal}} = \frac{\sum_{i=1}^{N-N_{\text{surf}}} \frac{1}{2} m_i v_i^2}{\frac{3}{2} k (N - N_{\text{surf}})}, \quad (2)$$

其中  $T_{\text{sys}}$  为所设置的系统温度,  $T_{\text{cal}}$  为系统基体的实际温度,  $N$  为系统的总原子数,  $N_{\text{surf}}$  为表面原子数,  $m_i$  和  $v_i$  分别为第  $i$  个原子的质量和速度. 分子动力学模拟每前进一个积分步长, 表面原子层以下的原

子的速度, 均要经过此速度调整因子修正.

2) 基体近似 分子动力学模拟选用的基体所包含的原子数目是有限的, 与实际的基体相去甚远. 为此, 我们把作为基体的基本计算单胞内的最下面二个原子层固定不动, 防止底层原子因入射原子的作用而远离其平衡位置.

3) 表面近似 等温模型的实质是引入原子的速度约束, 从而制约了原子的运动活性. 而原子的运动活性, 特别是表面原子的运动活性对表面吸附原子、溅射原子和表面空位的产生是非常重要的. 因此, 在等温近似的情况下, 为了使表面原子保持其运动活性, 我们定义最上面二个原子层为表面原子层. 表面原子层内的原子除受原子间相互作用的影响外, 不受等温条件的限制和其他任何人为的约束条件.

分子动力学模拟中的 Pt 基体是一个具有周期性边界、表面取向为(111)方向的平滑表面的计算单胞. 选择  $3\sqrt{6} a_0 \times 3.5\sqrt{2} a_0 \times 4\sqrt{3} a_0$  和  $3\sqrt{6} a_0 \times 5\sqrt{2} a_0 \times 4\sqrt{3} a_0$  ( $a_0 = 0.392\text{nm}$  为 Pt 的晶格常数) 两种计算单胞体积作为基体, 分别包含有 672 和 1440 个 Pt 原子, 共 12 层, 以满足低入射能量 (0.1eV) 和高入射能量 ( $\geq 30\text{eV}$ ) 的模拟过程. 原子间相互作用势采用 EAM (Embedded atom method) 多体势<sup>[8,9]</sup>, 多原子体系的牛顿方程采用变步长速度 Verlet 算法求解<sup>[10]</sup>. 基体温度选择为 300K. 在进行模拟之前, 理想表面经过了一个 3ps 的等温弛豫过程, 以保证基体表面的微观状态更接近于真实的基体表面的初始状态. 入射原子从基体上方的可以忽略原子间相互作用的位置垂直入射基底表面, 入射点则是在计算单胞中心附近  $0.5\sqrt{6} a_0 \times 0.5\sqrt{2} a_0$  的范围内随机选取的. 原子入射的整个过程为 3ps, 统计结果是 500 次原子入射结果的平均.

## 3. 结果与分析

### 3.1. 溅射产额

图 1 是在基体温度为 300K 时, Pt 原子入射到 Pt (111) 表面上的溅射产额 ( $Y_s$ ) 随入射原子能量的变化. 同时, 图中给出了 Pt 原子入射到 P(100) 表面上的溅射产额随入射原子能量的变化<sup>[11]</sup>. 从模拟结果中可以发现, 对于以不同能量入射的原子来说, 存在着一个溅射阈值, 这个值大约在 30—40eV 之间. 虽然这一结果与 Weiner 等人通过大量溅射实验所确定的各种材料的溅射阈值是一致的<sup>[12]</sup>, 但溅射阈值

的准确确定应有足够的入射粒子. 根据溅射理论, 溅射阈值  $E_{th} \approx 4U_0$ , 其中  $U_0$  为结合能<sup>[3]</sup>. 溅射阈值存在的原因是原子以低于此能量阈值入射时, 传递给基体原子的能量不足以使其克服表面束缚势垒, 不能产生溅射原子. 换言之, 入射能量小于溅射能量阈值的载能粒子可以认为是沉积原子. 因此, 从以上的模拟结果可以认为: 当入射 Pt 原子低于 40eV 时, 基本上可以认为是沉积原子, 此时它所产生的溅射效应可以忽略.

通过与 Pt 原子入射到 Pt(100) 表面上的溅射产额随入射原子能量的变化的比较可以看出: 尽管存在着一定的差别, 但入射原子在两种不同表面上所产生的溅射产额随入射原子能量的增加而增加. 当入射 Pt 原子能量达到 200eV 时, 溅射产额已经接近 1.0. 这一结果表明: 当入射 Pt 原子能量为 200eV 时, 入射 Pt 原子主要起溅射作用.

图 2 是基体温度为 300K, 入射原子能量为 200eV 时产生的溅射原子分布花样, 是在距离基体表面 0.55nm 的平面上记录的. 可以看出, 虽然入射原子的位置是在  $0.5\sqrt{6}a_0 \times 0.5\sqrt{2}a_0$  的范围内随机选取的, 但其溅射花样所呈现的是具有 3 度旋转对称的对称性分布. 溅射花样体现被溅射表面的对称性这一现象, 已经在大量的溅射实验中得到证实.

图 3 是基体温度为 300K, 入射原子能量为 200eV 时溅射原子概率分布的立体视图. 从图中能够形象的看出溅射原子的分布概率以及分布的对称性. 图 4 是基体温度为 300K, 入射原子能量为 200eV 时溅射原子的溅射角度分布概率. 从图中可以看出: 当入射原子能量为 200eV 时, 表面溅射原子的发射角度主要集中在以  $67^\circ$  左右为中心、约  $15^\circ$  的范围内. 这一结果与溅射实验的结论是一致的.

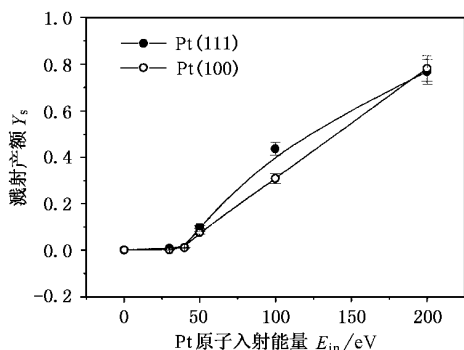


图 1 基体温度为 300K 时的溅射产额 ( $Y_s$ ) 随入射原子能量的变化

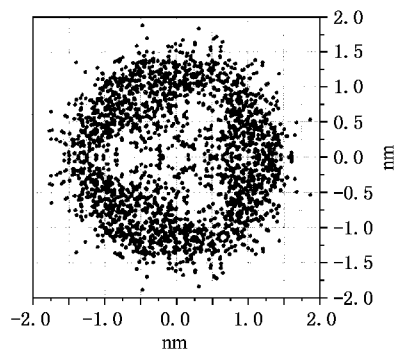


图 2 基体温度为 300K, 入射原子能量为 200eV 时的溅射原子分布

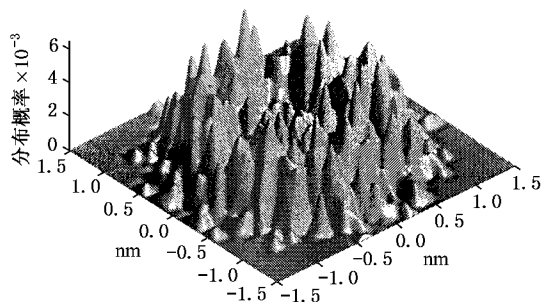


图 3 基体温度为 300K, 入射原子能量为 200eV 时溅射原子分布概率

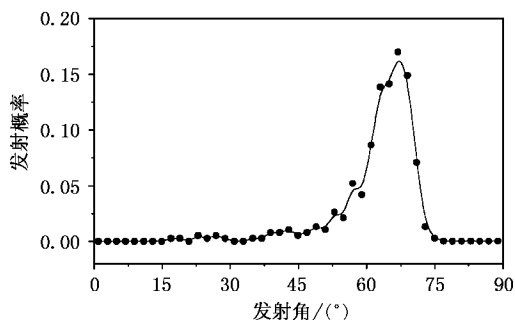


图 4 基体温度为 300K, 入射原子能量为 200eV 时溅射原子的溅射角度分布

### 3.2. 表面吸附原子产额

沉积原子入射到表面之后, 由基体原子及沉积原子形成的吸附在基体表面的原子称为表面吸附原子. 表面吸附原子具有很大的运动活性, 对于成核及薄膜生长模式具有重要影响. 在实验中已经观测到, 在薄膜生长的初期阶段载能原子可以促进成核和薄膜的择优生长. 然而, 在实验中却很难精确测量表面

吸附原子的产额,特别是当入射原子与基体原子是同种原子时,实验上不能分辨表面吸附原子来自于基体原子还是入射原子.所以,计算机模拟对于定量地计算表面吸附原子产额、揭示表面吸附原子产生的物理本质具有重要意义.

图5显示了基体温度为300K时,低能Pt原子入射到P(111)表面上的表面吸附原子产额( $Y_a$ )随入射原子能量的变化,其中 $Y_a^{Total}$ 是总的表面吸附原子产额, $Y_a^{Sub}$ 是由基体原子形成的表面吸附原子的产额, $Y_a^{Dep}$ 是由入射原子形成的表面吸附原子产额.从图中我们发现,随着入射原子能量的逐渐增加,表面吸附原子产额总体呈上升趋势,远远大于溅射产额.这是因为产生表面吸附原子的能量阈值低于产生溅射原子的能量阈值.通过比较 $Y_a^{Total}$ 和 $Y_a^{Sub}$ 的数值和随入射原子能量的变化趋势,可以发现表面吸附原子主要是由基体原子形成的.由入射原子直接形成的表面吸附原子随着入射原子能量的增大而减小.这是因为随着入射原子能量的增大,其穿透深度也随之增大.当入射原子穿透基体表层后,因能量损失很难返回表层形成表面吸附原子.同时,从图中也可以看到:当入射原子能量低于溅射能量阈值时,随着能量的增加,表面吸附原子产额急剧减小.当入射原子能量高于溅射能量阈值时,表面吸附原子产额随着能量的增加而缓慢的减小.这一结果说明:当入射原子能量低于溅射能量阈值时,入射原子主要是将能量传递给表层原子,并在基体表面运动,有较大概率形成表面吸附原子;当入射能量高于溅射能量阈值时,入射原子穿透基体表层的概率迅速增加,使得入射原子直接成为表面吸附原子的概率大大降低.

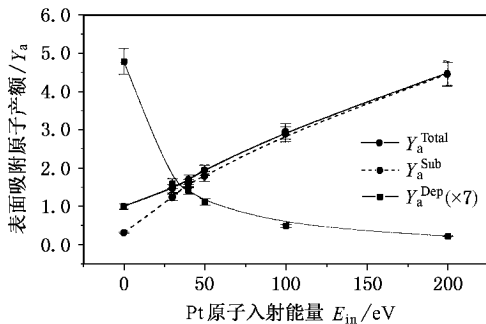


图5 基体温度为300K时,表面吸附原子产额( $Y_a$ )随入射原子能量的变化

时,表面吸附原子的分布花样.图7是此分布的概率分布图.表面吸附原子的分布花样明显反映出Pt(111)面的3度旋转对称性质.同时我们发现:随着入射原子能量的增加,表面吸附原子的分布范围逐渐扩大.

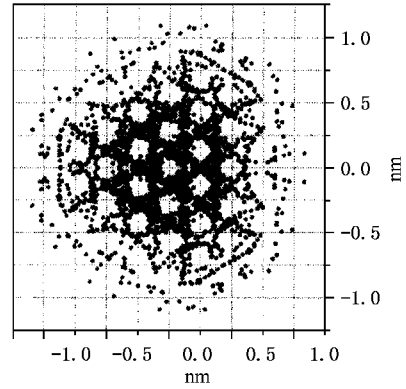


图6 基体温度为300K,入射能量为0.1eV时,表面吸附原子分布

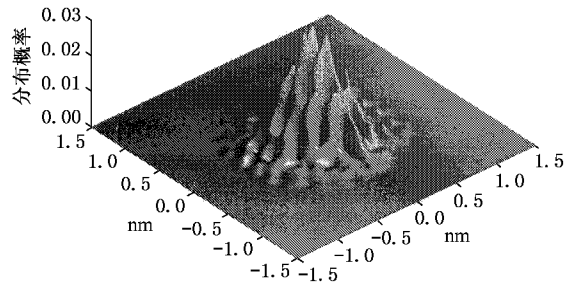


图7 基体温度为300K,入射能量为0.1eV时,表面吸附原子分布概率

### 3.3. 空位缺陷产额

图8为基体温度为300K时,空位缺陷产额( $Y_v$ )随入射原子能量增加的变化,其中 $Y_v^{Total}$ 是总的空位缺陷产额, $Y_v^{1st}$ 是在基体最表层形成的空位缺陷的产额, $Y_v^{2nd}$ 是在基体次表层形成的空位缺陷的产额.从图中可以看出:空位缺陷总产额随入射原子能量的增加呈增加趋势,而且最表层空位缺陷产额的变化趋势和空位缺陷总产额的变化趋势是一致的,数值上也十分接近.这一结果说明:空位缺陷主要集中在基体的最表层.当入射原子的能量小于溅射能量阈值时,基体次表层几乎不产生空位缺陷;当入射原子的能量大于溅射能量阈值时,基体次表层产生的空位缺陷随着入射原子的能量增加而迅速增长.

图6 是基体温度为300K,入射能量为0.1eV

这一结果也进一步证明:在入射能量低于溅射能量阈值的情况下,入射原子主要是将其动能传递给基体最表层原子,使其离开自身的平衡位置.当入射能量高于溅射能量阈值的时候,入射原子可以穿透基体的最表层,并破坏内层晶体点阵结构.

## 4. 结 论

1. 当入射能量小于溅射阈值时,入射原子基本上可以认为是沉积原子,此时它所产生的溅射效应可以忽略;当入射原子能量大于溅射阈值时,溅射产额随入射原子能量的增加而增加;当入射原子能量达到 200eV 时,入射 Pt 原子主要起溅射作用.

2. 表面吸附原子产额随入射原子的能量的增加而增加,表面吸附原子的分布花样呈 3 度旋转对称性质.入射粒子能量高于溅射阈值时,表面吸附原子主要是基体最表面原子的贡献,入射粒子直接成为表面吸附原子的概率很小;当入射能量高于溅射能量阈值时,入射原子穿透基体表层的概率迅速增

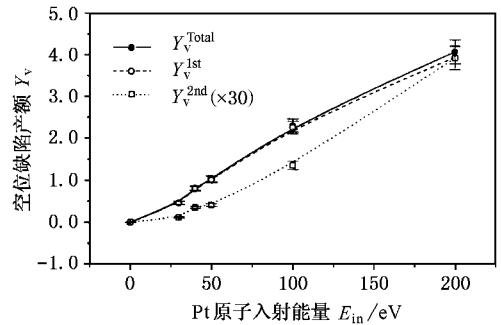


图 8 基体温度为 300K 时,空位缺陷产额( $Y_v$ )随入射原子能量增加的变化

加,使得入射原子直接成为表面吸附原子的概率大大降低.

3. 空位缺陷产额随入射原子的能量的增加而增加,空位缺陷主要集中在基体的最表层.当入射原子的能量小于溅射能量阈值时,基体次表层几乎不产生空位缺陷;当入射原子的能量大于溅射能量阈值时,基体次表层产生的空位缺陷随着入射原子的能量增加而迅速增长.

- [ 1 ] Webb R P and Harrison D E Jr 1983 *Radiat. Eff. Lett.* **86** 15
- [ 2 ] Thomas Michely and Christian Teichert 1994 *Phys. Rev. B* **50** 11156
- [ 3 ] Girard J C, Samson Y, Gauthier S, Rousset S and Klemm J 1994 *Surf. Sci.* **302** 73
- [ 4 ] Marie Villarba and Hannes Jönsson 1995 *Surf. Sci.* **324** 35
- [ 5 ] Esch S, Breeman M, Morgenstern M, Michely T and Comsa G 1996 *Surf. Sci.* **365** 187
- [ 6 ] Zhang Qing-yu, Pan Zheng-ying and Tang Jia-yong 1999 *Acta Phys. Sin. (Overseas Edition)* **8** 296
- [ 7 ] Berendsen H J C, Postona J P M, Van Gunsteren W F, Di Nola A and Haak J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [ 8 ] Daw M S and Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [ 9 ] Foiles S M, Baskes M I and Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [ 10 ] Swope W C, Andersen H C, Berens P H and Wilson K R 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 637
- [ 11 ] Ye Zi-yan and Zhang Qing-yu 2001 *Chin. Phys.* **10** 329
- [ 12 ] Rosenberg D and Wehner G K 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 1842
- [ 13 ] Andersen H H and Bay H L 1981 *Sputtering yield measurements*, in: R. Behrisch (Ed.), *Sputtering by Particle bombardment 1*. Physical Sputtering of Single Element Solids (New York: Springer-Verlag)
- [ 14 ] Zhang Q Y, Ma T C, Pan Z Y and Tang J Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1124 (in Chinese) [张庆瑜, 马腾才, 潘正瑛, 汤家镛 2000 物理学报 **49** 1124]
- [ 15 ] Liu Z L, Wei H L, Wang H W and Wang J Z 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1302 (in Chinese) [刘祖黎, 魏合林, 王汉文, 王均震 1999 物理学报 **48** 1302]
- [ 16 ] Chen M, Wei H L, Liu Z L and Yao K L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2446 (in Chinese) [陈敏, 魏合林, 刘祖黎, 姚凯伦 2001 物理学报 **50** 2446]
- [ 17 ] Yang N, Chen G H, Zhang Y, Gong W B and Zhu H S 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2225 (in Chinese) [杨宁, 陈光华, 张阳, 公维宾, 朱鹤孙 2000 物理学报 **49** 2225]
- [ 18 ] Wu F M, Shi Q J and Wu Z Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1555 (in Chinese) [吴锋民, 施建青, 吴自勤 2001 物理学报 **50** 1555]

# Investigation of low energy Pt atoms impacts on Pt(111) by molecular dynamics simulation<sup>\*</sup>

Zhang Chao Lü Hai-Feng Zhang Qing-Yu

(State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 21 November 2001; revised manuscript received 2 February 2002)

## Abstract

We have studied the influence of low energy Pt atom impacts on Pt(111) surface by molecular dynamics simulation. Interaction potential with embedded atom method (EAM) was used in the simulation. Adatom yields, sputtering yields, and vacancy yields at various incident energies were calculated. It was found that there is a sputtering threshold energy for the incident energy. When the incident energy is higher than the sputtering threshold, the sputtering yield, adatom yield, and vacancy yield increase with the increase of incident energy, and adatoms mainly come from the first layer of the substrate. The sputtering pattern and adatom distribution present 3-fold symmetry as well. The dependence of the adatom yield, vacancy yield, and sputtering yield on the incident energy and the relative atomistic mechanisms are discussed.

**Keywords** : molecular dynamics simulation, low energy atom, sputtering, adatom, vacancy

**PACC** : 6855

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19835030) and by the Education Ministry of China (Grant No. 99148)