

低能 Pt 原子团簇沉积过程的分子动力学模拟^{*}

叶子燕 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)

(2002 年 2 月 10 日收到, 2002 年 3 月 25 日收到修改稿)

利用分子动力学模拟系统研究了低能 Pt₃₈, Pt₄₁ 和 Pt₂₆₆ 原子团簇与 Pt(001) 表面的相互作用过程, 详细分析了初始原子平均动能为 0.1, 1.0 和 10eV 的原子团簇的沉积演化过程及其对基体表面形貌的影响. 研究表明, 初始原子平均动能是描述低能原子团簇的重要参量. 当团簇的平均原子动能较低时, 团簇对基体表层原子点阵损伤较小, 基本属于沉积团簇. 随着入射团簇的原子平均动能的增加, 团簇对表层原子点阵结构的破坏能力增强, 当团簇的原子平均动能增加到 10eV 时, 团簇已经显现出注入特征. 低能原子团簇对基体表面形貌的影响主要取决于团簇的初始原子平均动能, 但随着团簇所含原子数目的增加, 低能原子团簇对基体表面的影响略有增强. 此外, 对低能原子团簇与基体表面相互作用的物理机理进行了讨论.

关键词: 分子动力学模拟, 低能原子团簇, 载能沉积

PACC: 6855

1. 引 言

低能团簇与材料表面的相互作用在薄膜材料的合成过程中有着重要的作用. 一方面, 在很多薄膜制备过程中, 如基于低温等离子体技术的化学气相沉积(CVD)和物理气相沉积(PVD)、脉冲激光沉积(PLD)以及电弧离子镀等薄膜制备技术中, 气相成分中常常存在等离子体尘埃颗粒和由大量原子构成的液滴, 这些低能团簇的存在对合成薄膜的质量将产生严重的影响. 另一方面, 目前实验上已经发展出了一些基于低能团簇沉积的薄膜制备技术, 如: 离子团簇束沉积(ionic cluster beam deposition 缩写为 ICBD). 在低能团簇沉积技术中, 团簇的大小和其所携带的动能决定着合成薄膜的质量. 人们利用低能团簇技术已经制备出致密、光滑、膜基结合力优异的薄膜材料^[1-4]. 因此, 研究低能团簇与材料表面的相互作用, 在原子水平上揭示低能原子团簇所产生的薄膜表面微观过程的变化及其演化规律, 无论是对了解低能团簇沉积过程中薄膜生长的微观机理、改进和优化薄膜合成工艺, 还是对控制低能团簇对薄膜的影响、提高合成薄膜的质量, 均具有重要意义. 目前, 有关低能团簇与材料表面相互作用的研究已

经受到国内外学者的广泛重视^[5-13].

在以往的研究中, 人们一般关注较小的原子团簇. 但是, 无论是低能团簇沉积技术中的离子团簇, 还是薄膜沉积中产生的等离子体尘埃颗粒和液滴, 低能原子团簇中原子的数量可高达 10^4 , 甚至更大. 低能团簇的原子平均动能一般在 0.1—10 eV. 对于如此复杂的薄膜生长过程, 人们难以从实验的角度研究低能团簇与薄膜生长表面相互作用的沉积动力学过程以及在原子水平上揭示低能原子团簇所产生的薄膜表面微观过程的变化及其演化规律. 因此, 基于半经验原子间相互作用势的计算机模拟是研究低能原子团簇与材料表面的相互作用的重要手段之一. 我们采用分子动力学模拟方法, 系统研究了不同低能 Pt 原子团簇与 Pt(001) 表面的相互作用过程, 详细分析了入射原子平均动能为 0.1, 1.0 和 10eV 的原子团簇的沉积演化过程、团簇的原子平均动能随时间的演化及其对基体表面形貌的影响.

2. 模型与模拟方法

分子动力学模拟选择等温方案. 等温近似所采用的方法与 Berendsen 等^[14]提出的速度调整因子方法相近, 具体形式为

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10075009)资助的课题.

[†] 通讯联系人. 大连理工大学物理系, 大连 116024. E-mail: qy Zhang@dlut.edu.cn

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

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

式中 T_{sys} 为所设置的系统温度, N 为系统的总原子数, N_{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. 由于等温模型的实质是引入了对原子速度的一个约束, 从而制约了原子的活性. 原子运动活性, 特别是表面原子的运动活性直接影响着基体的表面形貌. 因此, 在等温模型近似的情况下, 为了使表面原子保持其运动活性, 我们定义了一个表面原子层. 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, 而且也没有其他任何人为的约束条件. 有关模型的具体描述详见文献 [15].

分子动力学模拟中的基体是一个具有周期性边界、表面取向为 (001) 方向的平滑表面的计算单胞. 对应与 Pt_{38} , Pt_{141} 和 Pt_{266} 原子团簇, 单胞的体积分别为 $12a_0 \times 12a_0 \times 5a_0$, $20a_0 \times 20a_0 \times 5a_0$ 和 $30a_0 \times 30a_0 \times 8a_0$ ($a_0 = 0.392\text{nm}$ 为 Pt 的晶格常量), 分别包含有 2880, 8000 和 28800 个 Pt 原子. 原子间相互作用势采用 (embedded atom method 缩写为 EAM) 多体势^[16,17], 多原子体系的牛顿方程采用速度 Verlet 算法求解^[18]. 由于低能团簇的原子平均动能一般低于 10 eV, 所以模拟考虑了原子平均动能为 0.1, 1.0 和 10.0 eV 三种典型的情况. 模拟系统的初始温度为 300K, 在低能原子团簇入射之前, 理想表面经过了 3 ps 的等温弛豫, 以保证基体表面的微观状态更接近于真实薄膜生长时基体表面的初始状态.

3. 结果与讨论

3.1. 低能团簇的原子平均动能随时间的演化

图 1 是团簇初始原子平均动能分别为 0.1 和 1.0 eV 的 Pt_{38} , Pt_{141} 和 Pt_{266} 原子团簇的平均动能随沉积时间的演化. 从图 1 中可以看出, 低能原子团簇在接近表面的过程中, 团簇的原子平均动能首先有一个逐渐增加的过程, 平均动能的净增加量为 0.05—0.3 eV/atom. 而且团簇原子平均动能的增加量随团簇原子数目的增加而下降, 而团簇原子平均动能的增长时间与随团簇原子数目的增加而增加, 随团簇

的初始原子平均动能的增加而缩短. 这一结果说明, 团簇原子平均动能的增加的机理与单原子沉积过程中入射原子动能的增加是相同的, 即主要是团簇原子与基体结合过程中释放结合能潜热的贡献^[15]. 与单原子沉积所不同的是团簇中含有大量的原子, 尽管团簇在接近表面的过程中所释放的总原子间相互作用势能 (即结合能潜热) 要远大于单原子沉积所释放的结合能潜热, 但是由于团簇动能的增加主要是团簇表面原子的贡献, 所以团簇的原子平均动能的增加远小于单原子沉积. 同时, 随着团簇原子数目的增加, 表面原子在团簇原子中所占比重下降, 因此导致平均动能增加量的下降. 此外, 团簇的原子平均动能的增长时间主要与团簇的沉积时间有关, 团簇的原子平均动能的增长时间随团簇的初始原子平均动能的增加而缩短.

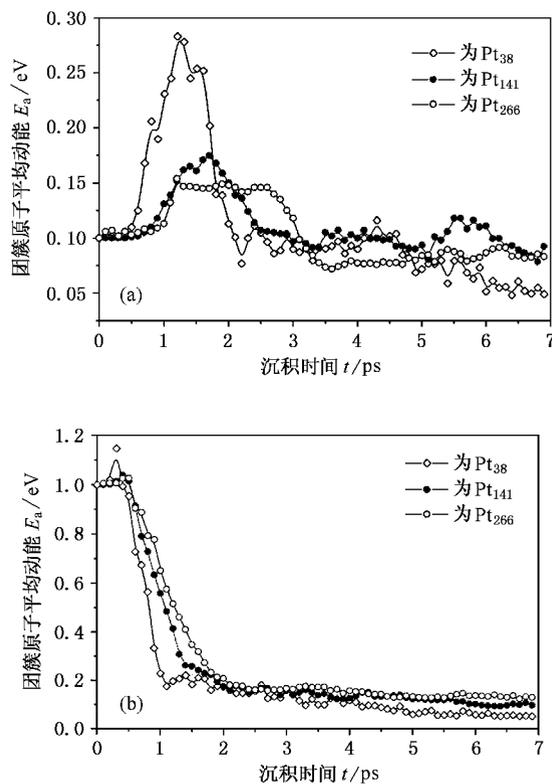


图 1 Pt_{38} , Pt_{141} 和 Pt_{266} 原子团簇的平均动能 E_a 随时间 t 的演化. 团簇初始原子平均动能 (a) 为 0.1 eV (b) 为 1.0 eV

当团簇的原子平均动能达到最高后, 开始迅速下降. 随后是一个震荡衰减过程. 当团簇的原子平均动能比较低时, 团簇到达基体表面后, 原子平均动能的释放经历了一个较长的震荡衰减过程, 而随着初始原子平均动能增加, 震荡现象不再明显. 以上结果说明, 当低能原子团簇到达基体表面后, 由于团簇原

子与表面原子间的碰撞而迅速将能量传递给基体原子,使得入射点附近的基体温度迅速上升.当团簇的平均原子动能较低时,基体表层原子间的金属键基本能够承受团簇的冲击,使得基体的表层原子点阵损伤较小.此时,表层原子点阵以发生依入射点为中心的整体形变为主,团簇原子平均动能的震荡就是这种表层原子点阵的形变势能逐渐释放的结果.随着入射团簇的原子平均动能的增加,团簇对表层原子点阵结构的破坏能力增强,入射团簇中心附近的表层原子点阵不再保持完整,使得表层原子点阵的形变势能引起的团簇原子平均动能的震荡衰减现象不再明显.此外,我们发现,低能原子团簇的初始总动能决定团簇原子弛豫到基体温度所需要的时间,团簇初始总动能高,弛豫时间较长.

3.2. 低能团簇的质心运动轨迹及射程

图2为不同初始原子平均动能的Pt原子团簇在沉积过程中,团簇质心沿入射方向的坐标轨迹随时间的演化.对于不同的团簇,团簇质心的初始下落高度设定为 $H_0 = R_{cut} + R_{cluster}$,其中 R_{cut} 为原子间相互作用势的截止半径, $R_{cluster}$ 为低能原子团簇的半径.图2中虚线代表基体表面第一、第二和第三原子层的 z 轴(低能原子团簇的入射方向)坐标位置.

通过团簇质心的运动轨迹可以看出,影响低能原子团簇质心运动轨迹的主要因素是团簇的初始原子平均动能.当团簇的初始原子平均动能较低时,团簇到达基体表面后,团簇的质心运动轨迹呈现出明显地波动,而且团簇的质心坐标高于基体表面原子的位置坐标.说明此时的低能原子团簇对基体表面没有较明显的破坏,低能团簇对基体表面的影响以产生基体原子点阵的整体形变为主,团簇质心运动轨迹的波动则源于基体原子点阵形变势能的释放.当低能原子团簇的原子平均动能达到10 eV时,团簇质心运动轨迹的波动现象已经明显减弱,此时的团簇质心坐标基本在表面原子的位置坐标之下.这一结果说明,当团簇的初始原子平均动能为10 eV时,团簇已经具有了对基体表面原子点阵产生破坏的能力,此时基体的表面原子点阵不再以原子点阵的整体形变为主,低能原子团簇已经在基体表面产生较严重的晶格损伤.

同时,从图2中还可以看出,低能原子团簇质心的最终位置,即团簇原子的平均射程与团簇的初始原子平均动能具有一定的联系.除了 Pt_{38} 因为团簇

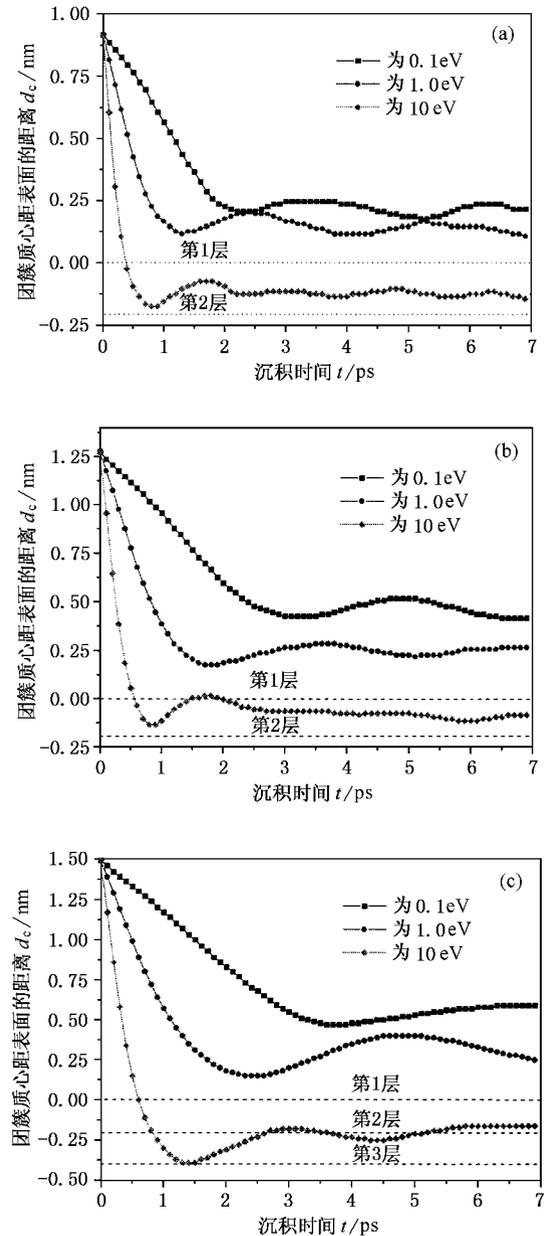


图2 (a)为 Pt_{38} (b)为 Pt_{141} 和(c)为 Pt_{266} 原子团簇质心沿入射方向的坐标轨迹 d_c 随时间 t 的演化

半径较小而产生一定的偏差外,0.1,1.0和10eV的Pt原子团簇的质心坐标分别为0.5,0.25和-0.12nm.这一结果说明,尽管低能原子团簇的初始总动能和团簇半径对团簇原子的平均射程有一定的影响,但团簇原子的平均射程主要取决于团簇的原子平均动能.从低能粒子与固体表面相互作用的角度上看,低能原子团簇与基体表面的相互作用过程与低能原子的沉积过程是类似的.即低能原子团簇像一个质量和半径都很大的低能原子,只是低能原子团簇的标识动能是原子平均动能,而不是团簇的

总动能.此外,根据团簇的质心坐标可以知道,0.1 和 1eV 的低能原子团簇基本位于基体表面以上,可以认为此时的低能原子团簇是沉积团簇,而 10eV 的低能原子团簇的质心已经位于基体表层原子以下,显现出了一定的注入能力.这一结果与 Betz 和 Husinsky^[12]关于 Al 团簇在 Cu(111)表面沉积的计算机模拟结果是一致的.此外,分子动力学模拟结果与实验上所观察到的随着原子平均动能的增加,薄膜的膜基结合力增强,薄膜密度增加是一致的^[4,19].即膜基结合力增强,薄膜密度增加是由于团簇所显示的注入能力所导致原子混合能力增强的结果.

3.3. 低能原子团簇对基体表面形貌和温度的影响

图 3 是初始原子平均动能分别为 0.1,1.0 和 10eV 的 Pt_{38} 原子团簇沉积到基体表面后的基体表面形貌.其中黑色实心圆代表基体原子,白色空心圆代表沉积团簇原子.从图 3 中可以看出:对于初始原子平均能量为 0.1eV 的 Pt_{38} 团簇,基体表面原子仍保持着完整的点阵结构.直观上看,初始原子平均动能为 0.1eV 的低能原子团簇没有导致团簇原子与基体原子的混合,基体表面几乎没有空位缺陷,仅产生了少量的表面吸附原子.同时,低能原子团簇的结构也比较完整,团簇在基体表面以表面岛的形式存在.当团簇的初始原子平均动能为 1.0 eV 时,基体表面形貌依然没有发生严重的形变,但此时团簇在基体表面的影响区域已经略大于团簇的尺寸,基体表面出现了少量的空位缺陷,产生的表面吸附原子也多于初始原子平均动能为 0.1eV 的低能原子团簇.此时团簇原子尽管没有较大的分离,但与基体原子发生了一定程度的混合,团簇在基体表面所形成的表面岛更为平坦.当初始原子平均动能为 10eV 时,低能原子团簇对基体表面形貌产生了较大的影响,团簇入射点附近的基体原子点阵发生了明显的变化.此时团簇原子与基体原子间发生了明显的混合,基体表面产生了大量的空位缺陷和表面吸附原子,团簇已完全嵌入到基体之中.同时可以发现:低能原子团簇的影响范围远大于团簇的尺寸,约为团簇直径的 2—3 倍.

对于 Pt_{141} 和 Pt_{266} 低能原子团簇,基体表面形貌随团簇初始原子平均动能的变化与 Pt_{38} 的影响相类似.与 Pt_{38} 低能原子团簇所不同的是,随着团簇所含原子数目的增加,低能原子团簇对基体表面的影响略有增强.初始原子平均动能为 10 eV 的 Pt_{141} 团簇,

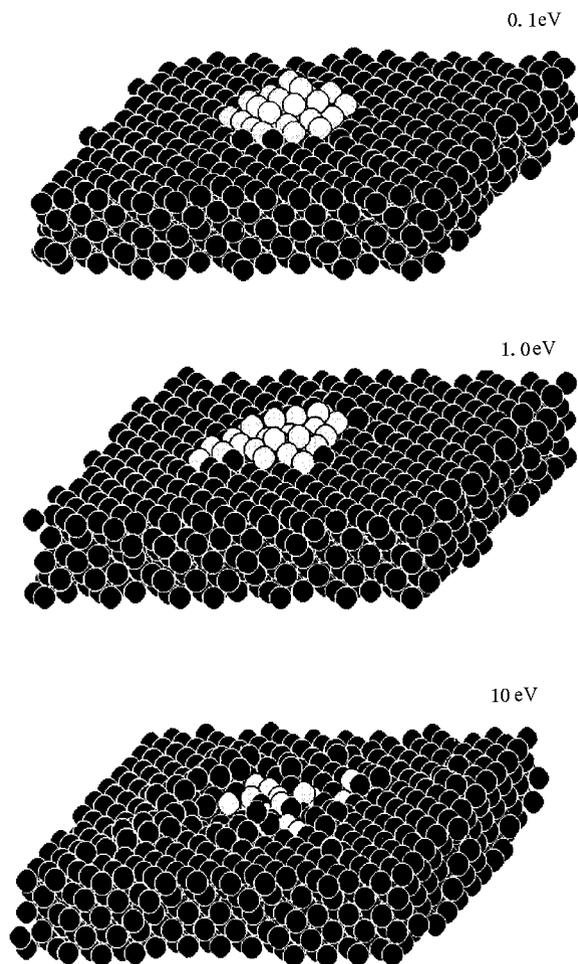


图 3 Pt_{38} 原子团簇对基体表面形貌的影响 ●为基体原子;○为团簇原子

已经可以产生基体表面原子的少量溅射;而初始原子平均动能为 10 eV 的 Pt_{266} 团簇,不仅产生基体表面原子的部分溅射,而且导致少量团簇原子的背散射产生.这一结果与 Bouwen 等^[20]在实验上所获得的沉积团簇与表面碰撞过程中至少部分保持其团簇形状的结论是完全一致的.同时,分子动力学模拟解释了随着沉积原子平均能量的增加,薄膜表面形貌光滑、界面混合增强等实验现象^[4,19,20].

上述结果说明,低能原子团簇对基体表面形貌的影响主要取决于团簇的初始原子平均动能,但随着团簇所含原子数目的增加,低能原子团簇对基体表面的影响略有增强.对于初始原子平均动能较低的低能原子团簇,由于此时团簇原子沉积到基体表面时的原子平均动能较低,不足以严重破坏晶体点阵原子间的金属键,低能原子团簇的作用是改变点阵原子的局域构型,有利于薄膜生长表面原子点阵

和膜基界面的完整性.当团簇的初始平均动能为 10eV 时,团簇原子的平均动能已经足以破坏晶体点阵原子间的金属键,此时的低能原子团簇有了一定的注入能力.对于薄膜生长而言,原子平均动能较高的低能原子团簇有利于薄膜生长过程中的界面混合,增加膜基间的结合力.同时,由于原子平均动能较高的低能原子团簇对晶体原子点阵具有较强的破坏能力,有利于抑制薄膜表面三维岛的生长,增加薄膜生长过程中的表面原子成核密度.

图 4 是初始原子平均动能分别为 0.1 , 1.0 和 10eV 的 Pt_{38} 原子团簇沉积过程中基体温度随时间的演化.从图 4 中可以看出,当低能原子团簇到达基体表面后,基体温度都有一定程度的增加,基体温度的增加随沉积团簇动能的增加而增加,同时基体温度弛豫回到初始基体温度所需要的时间也有所增加.通过与团簇质心运动轨迹的对比可以发现,整个系统的温度在低能原子团簇与基体表面接触时达到最大值,随后开始振荡衰减.同时,不同尺度的低能原子团簇对基体温度的影响具有类似的行为,但随着低能原子团簇中原子数目的增加,整个系统的温度弛豫回到初始基体温度所需要的时间显著增加.这是因为整个系统的温度,取决于输入到系统中的总

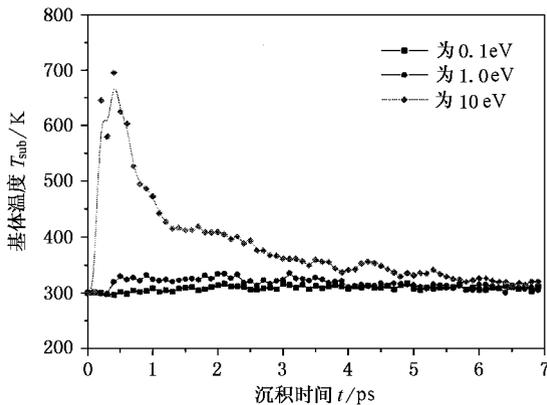


图 4 不同初始原子平均动能的 Pt_{38} 原子团簇对基体温度的影响

能量.随着低能原子团簇中原子数目的增加,团簇提供给基体的总动能增加,整个模拟系统的散热过程延长.

4. 结 论

1. 初始原子平均动能是描述低能原子团簇的重要参量.当团簇的平均原子动能较低时,团簇对基体表层原子点阵损伤较小,表层原子点阵以发生依入射点为中心的整体形变为主,团簇原子的动能以震荡形式释放.随着入射团簇的原子平均动能的增加,团簇对表层原子点阵结构的破坏能力增强,入射团簇中心附近的表层原子点阵不再保持完整,使得表层原子点阵的形变势能引起的团簇原子平均动能的震荡衰减现象不再明显.

2. 尽管低能原子团簇的初始总动能和团簇半径对团簇原子的平均射程有一定的影响,但团簇原子的平均射程主要取决于团簇的原子平均动能.低能原子团簇与基体表面的相互作用过程与低能原子的沉积过程是类似的.初始原子平均动能为 0.1 和 1eV 的低能原子团簇属于沉积团簇,当团簇的原子平均动能增加到 10eV 时,团簇已经显现出注入特征.

3. 低能原子团簇对基体表面形貌的影响主要取决于团簇的初始原子平均动能,但随着团簇所含原子数目的增加,低能原子团簇对基体表面的影响略有增强.初始原子平均动能较低的低能原子团簇,有利于薄膜生长表面原子点阵和膜基界面的完整性,而原子平均动能较高的低能原子团簇有利于薄膜生长过程中的界面混合和抑制薄膜表面三维岛的生长.

4. 当入射团簇的原子平均动能低于表面晶格的结合键能时,基本无团簇原子分离现象;当入射团簇的原子平均动能大于表面晶格的结合键能时,团簇原子开始发生分离,不仅可以产生基体表面原子的部分溅射,而且导致团簇原子的背散射产生.

[1] Yamada Y, Usui H and Takagi T 1986 *Z. Phys.* D **3** 137
 [2] Yamada Y 1989 *Appl. Surf. Sci.* **43** 23
 [3] Haberland H, Karrais M, Hall M and Thurner Y 1992 *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 3266
 [4] Haberland H, Mall M, Mosler M, Qiang Y, Reiners T and Thurner

Y 1994 *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 2925
 [5] Haberland H, Insepov Z, and Mosler M 1993 *Z. Phys.* D **26** 229
 [6] Luedtke W D and Landman U 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 569
 [7] Averback R S and Ghaly M 1994 *Nucl. Instru. Meth. B* **90** 191
 [8] Lee R W, Pan Z Y and Ho Y K 1996 *Phys. Rev. B* **53** 4156

- [9] Li R W , Pan Z Y and Ho Y K 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1113 (in Chinese) [李融武、潘正瑛、霍裕昆 1996 物理学报 **45** 1113]
- [10] Pan Z Y and Li R W 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 161 (in Chinese) [潘正瑛、李融武 1996 物理学报 **45** 161]
- [11] Xu Y , Pan Z Y and Wang Y X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 88 (in Chinese) [徐 毅、潘正瑛、王月霞 2001 物理学报 **50** 88]
- [12] Betz G and Husinsky W 1997 *Nucl. Instru. Meth. B* **122** 311
- [13] Wang G H 1994 *Progr. Phys.* **14** 121 (in Chinese) [王广厚 1994 物理学进展 **14** 121]
- [14] 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
- [15] Zhang Q Y , Pan Z Y and Tang J Y 1999 *Acta Phys. Sin.* **8** 296
- [16] Daw M S and Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [17] Foiles S M , Baskes M I and Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [18] Verlet L 1967 *Phys. Rev.* **159** 98
- [19] Yu G Q , Shi Y , Chai J W , Xie D Z , Pan H C , Yang G H , Cao J Q , Xu H J and Zhu D Z 1998 *Nucl. Instru. Meth. B* **135** 382
- [20] Bouwen W , Kunnen E , Temst K , Thoen P , Van Bael M J , Vanhoutte F , Wedele H , Lievens P , and Silverans R E 1999 *Thin Solid Films* **354** 87

Molecular dynamics simulations of low-energy Pt cluster deposition *

Ye Zi-Yan Zhang Qing-Yu[†]

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

(Received 10 February 2002 ; revised manuscript received 25 March 2002)

Abstract

Molecular dynamics simulations have been applied to the investigation of the deposition of low-energy Pt₃₈ , Pt₁₄₁ , and Pt₂₆₆ clusters on Pt(001) surface. The evolution process of cluster deposition with atomic average kinetic energies (E_a) of 0.1 , 1.0 and 10eV and the effects on the substrate surface morphology have been analyzed. Simulation results show that E_a is an important parameter to describe behaviours of the clusters. Clusters with low E_a cannot damage the surface lattice seriously and the clusters can be considered as a deposition cluster. The power of cluster damaging surface lattice increases with the increase of E_a . When $E_a = 10\text{eV}$, the clusters can implant into the substrate. The effects of low energetic clusters on substrate surface morphology are also determined by E_a . The effects of clusters with more atoms , however , are stronger than that with fewer atoms. The mechanisms of the interactions between low-energy clusters and substrate surface are also discussed in this paper.

Keywords : molecular dynamics simulation , low energy cluster , energetic deposition

PACC : 6855

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10075009).

[†] Author to whom correspondence should be addressed. Department of Physics , Dalian University , Dalian 116024 , China. E-mail : qy Zhang@dlut.edu.cn