

# Pt(111) 表面低能溅射现象的分子动力学模拟<sup>\*</sup>

颜 超 吕海峰 张 超 张庆瑜<sup>†</sup>

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

(2005 年 1 月 21 日收到, 2005 年 9 月 12 日收到修改稿)

利用嵌入原子方法的原子间相互作用势, 通过分子动力学模拟, 详细研究了贵金属原子在 Pt(111) 表面的低能溅射现象. 模拟结果显示: 对于垂直入射情况, 入射原子的质量对 Pt(111) 表面的溅射阈值影响不大. 当入射原子的能量小于溅射阈值时, 入射原子基本以沉积为主; 当入射原子的能量大于溅射阈值时, 溅射产额随入射原子能量的增加而线性增大; 当入射原子能量达到 200 eV 时, 各种入射原子的溅射产额都达到或接近 1, 此时入射原子主要起溅射作用. 溅射原子发射的角分布概率和溅射花样与高能溅射相类似. 研究表明: 与基于二体碰撞近似的线性级联溅射理论不同, 当入射原子能量大于溅射阈值时, 低能入射原子的溅射产额正比于入射原子的约化能量和入射原子与基体原子的质量比. 通过对低能入射原子的钉扎能力分析, 提出了支配低能溅射的入射原子反射物理机理.

关键词: 分子动力学模拟、低能溅射

PACC: 6855

## 1. 引 言

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, 而且显著改善了薄膜的宏观性能. 但是沉积能量的提高也会同时导致表面缺陷和溅射的产生. 所以, 研究低能粒子与表面的相互作用, 了解粒子种类和粒子能量等物理参数对表面溅射的影响, 不仅对于更深入地探讨低能粒子对薄膜生长模式的影响以及作用机理具有重要的理论意义, 而且对改进和优化薄膜合成工艺、提高薄膜质量具有一定的实用价值.

有关溅射过程的理论研究起始于 20 世纪 60 年代初<sup>[1]</sup>. 直到 1969 年, Sigmund<sup>[2]</sup> 在 Linhard 和 Thompson 等人工作的基础上, 提出了基于线性级联碰撞理论的溅射产额公式, 并在 keV 到 MeV 的能量范围内得到了很好的实验验证. 但由于低能粒子与

表面相互作用涉及多体碰撞问题, 一直没有形成比较完善的溅射理论. 所以, 基于分子动力学(MD)的计算机模拟成为研究低能粒子与表面相互作用以及低能表面溅射现象的主要手段. 1968 年, Harrison 等人利用分子动力学方法模拟了 keV Ar<sup>+</sup> 离子在 Cu 表面的溅射行为<sup>[3]</sup>. 此后, 分子动力学模拟被广泛应用于低能表面现象的研究中. Kress 等人利用分子动力学模拟了 10—150 eV 范围内 Cu, Ni, Al 等金属的自溅射现象, 计算了溅射产额、钉扎概率与入射角和入射能量之间的关系<sup>[4,5]</sup>; Abrams 和 Graves 利用分子动力学研究了 Cu 的溅射产额和溅射阈值随入射角的变化, 并给出了钉扎系数与能量关系的经验公式<sup>[6]</sup>; Feil 等人利用分子动力学模拟解释了低能 Ar 离子轰击 Cu 的过程中 Ar 在 Cu 表面的俘获与发射机理<sup>[7]</sup>; 此外, 人们在低能溅射实验方面做了大量工作<sup>[8,9]</sup>, 为溅射理论的完善和分子动力学模拟结果的可靠性验证提供了必要的实验基础.

在以前的工作中<sup>[10-12]</sup>, 我们利用分子动力学模拟比较系统地研究了低能 Pt 原子及团簇与 Pt 表面的相互作用问题, 分析了 Pt 原子能量对表面溅射、表面吸附原子产额和表面空位产额的影响. 本文仍选择 Pt 作为溅射基体, 利用分子动力学方法模拟低能 Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt 与 Pt(111) 表面的相互作用,

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金(批准号: 10476003)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: qy Zhang@dlut.edu.cn

主要研究低能原子种类对表面溅射的影响,了解不同原子种类在低能表面溅射中的作用,并通过模拟低能原子与表面的相互作用过程,探讨低能表面溅射现象的物理机理.

## 2. 物理模型和模拟方法

基于半经验原子间相互作用势的计算机模拟是薄膜生长及表面溅射现象研究的重要手段之一.但是,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等温近似、半无限大基体近似和准自由表面近似,具体的物理模型见文献[11].

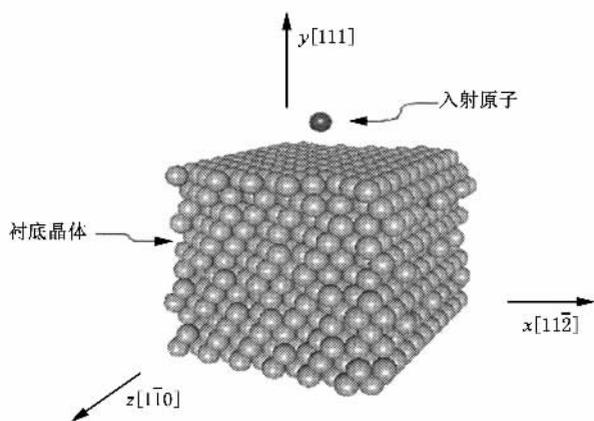


图1 模拟中所采用的晶体模型

分子动力学模拟研究中选用的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(如图1所示).单胞体积为  $3\sqrt{6}a_0 \times 5\sqrt{2}a_0 \times 4\sqrt{3}a_0$  ( $a_0 = 0.392\text{nm}$  为 Pt 的晶格常数),其中包含有 1440 个原子,每层有 120 个原子,共分十二层以满足低入射能量(0.1 eV)和高入射能量( $\geq 30\text{ eV}$ )的模拟过程.我们选择了 Pt(111)基体及 Ni, Pd, Pt, Cu, Ag 和 Au 等六种入射原子作为研究对象.由于我们所关注的是低能原子的溅射行为,所以在模拟中入射原子的能量从 0.1 eV 变化到 200 eV.基体温度选择为 300 K.在进行模拟之前,理想表面经过了一个 3 ps 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可以忽略原子间相互作用的位置垂直入

射到基底表面,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 3 ps,统计结果是 500 次原子入射结果的平均.原子间相互作用势采用 EAM (embedded atom method) 多体势<sup>[13,14]</sup>,多原子体系的牛顿方程采用变步长速度 Verlet 算法求解<sup>[15]</sup>.

## 3. 结果与分析

### 3.1. 溅射产额

图2是在基体温度为 300 K 时, Ni, Pd, Pt 和 Cu, Ag, Au 原子入射 Pt(111)表面时的溅射产额随入射原子能量的变化.从模拟结果中可以发现,对于以不同的能量入射的原子来说,存在一个明显的溅射阈值.这个值大约在 30—40 eV 之间.根据溅射理论,溅射阈值  $E_{th} \sim 4U_0$ ,其中  $U_0$  为表面键能<sup>[16]</sup>.根据 Pt 的表面键能得到 Pt 的溅射阈值在 20 eV 左右.由于溅射阈值的准确测量需要有足够的统计量,因此,实验或模拟所得到的溅射阈值不超过理论结果的两倍便被认为是吻合的<sup>[17]</sup>.实际上,我们的模拟结果与 Wehner 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>[18,19]</sup>.

溅射阈值存在的原因是基体原子脱离表面时需要克服表面势垒的束缚.换句话说,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.从以上的模拟结果上看,对于 Pt(111)表面来说,当入射的金属原子的能量低于 40 eV 时,基本上都可以认为是沉积原子,此时不产生基体原子的溅射.而当入射原子的能量大于溅射阈值时,随着入射能量的增加,六种入射原子所产生的溅射产额呈现类似的线性增加.这一结果与 Abrams 的分子动力学模拟结果是一致的<sup>[6]</sup>.当入射能量达到 200 eV 时,其溅射产额都已经达到或接近 1.0.这一结果表明:此时的入射原子的作用主要是导致表面原子的溅射,其沉积效应显著降低.这一结果与 Anders 最近有关阴极弧沉积厚度与偏压关系研究中所得到的结论在定性上是一致的<sup>[20]</sup>.

一个值得注意的现象是在相同的入射能量条件下,轻原子入射所产生的溅射产额要大于重原子入射的溅射产额,这一现象在入射原子的能量为 200 eV 时尤为明显.这一结果与基于二体碰撞近似的线性级联理论的结论是完全相反的.在入射原子能量

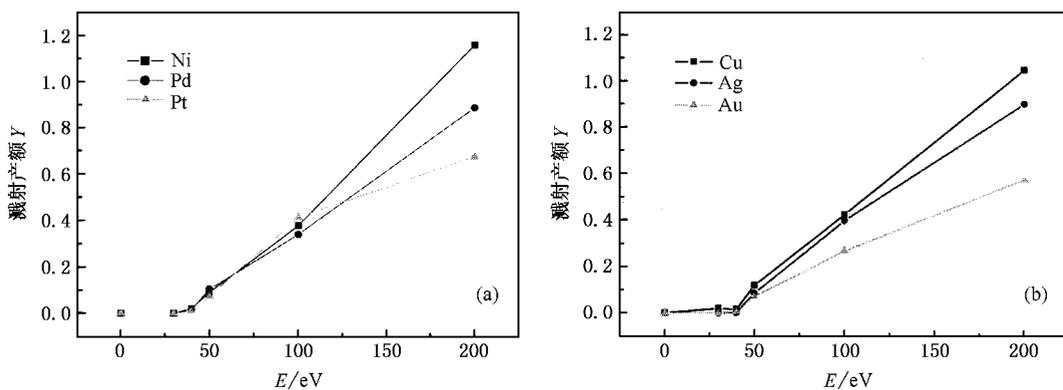


图 2 Ni、Pd、Pt 原子(a)和 Cu、Ag、Au 原子(b)入射 P(111) 表面的溅射产额随入射能量的变化

比较高时, Sigmund 的线性级联溅射理论已经得到了很好的验证. 但对于低能溅射( $E_{in} < 1$  keV)现象, 由于涉及多体碰撞问题, 线性级联溅射理论需要进行必要的改进. 尽管目前已经出现了一些将 Sigmund 理论应用于低能溅射的解决方案<sup>[21]</sup>, 并与一些实验结果有比较好的符合. 但是, 由于缺乏有关入射原子质量对低能溅射产额影响方面的实验数据, 特别是入射原子是金属原子的低能溅射数据, 这些低能溅射理论尚未得到更多的实验验证.

为了进一步探讨低能溅射的基本规律, 我们把各种入射原子的能量进行了约化处理. 采用汤家镛等人的处理方案, 入射原子的约化能量为<sup>[22]</sup>

$$\epsilon = \frac{32.53 M_2 E}{Z_1 Z_2 (M_1 + M_2) (Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})}, \quad (1)$$

其中  $M_1$ ,  $Z_1$  和  $M_2$ ,  $Z_2$  分别为入射原子与靶原子的原子量和核电荷数,  $E$  为入射原子的能量, 单位为 keV. 这样, 对于不同的入射原子, 其约化的溅射能量阈值为

$$\epsilon_{th} = \frac{32.53 M_2 E_{th}}{Z_1 Z_2 (M_1 + M_2) (Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})}. \quad (2)$$

通过对模拟结果的约化能量处理, 我们发现溅射产额与约化能量满足如下的函数关系:

$$Y = \frac{M_1}{M_2} [0.0085(\epsilon - \epsilon_{th})]. \quad (3)$$

图 3 给出了不同种类的入射原子溅射产额随约化能量的变化. 从图中可以看出, 各种入射原子的溅射产额与拟合结果之间的离散非常小. 根据约化能量的处理可以看出, 在相同入射能量条件下, 轻原子的约化能量大于重原子的约化能量. 换句话说, 当入射原子的能量大于溅射阈值时, 决定溅射产额大小的能量因素是入射原子的约化能量, 这就是为什么

在低能溅射的情况下, 轻原子的溅射产额大于重原子的原因. 另外, 从拟合公式中, 可以发现, 影响溅射产额的另一个因素是入射原子与基体原子的质量比. 在 Sigmund 的线性级联溅射理论中, 也有一个与入射原子和基体原子的质量比有关的因子  $\alpha$ . 当入射原子与基体原子的质量比小于 1 时,  $\alpha$  随入射原子与基体原子质量比的增加而基本呈线性下降趋势. 这说明, 在低能溅射的情况下, 基体表面的溅射机理与高能溅射有着本质的不同. 即导致低能溅射的主要原因并不是靶原子的级联碰撞过程.

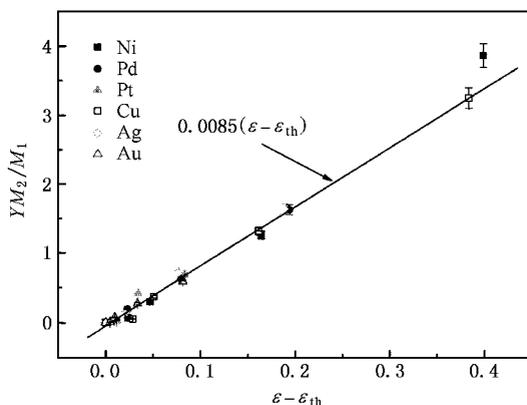


图 3 不同种类的入射原子溅射产额随约化能量的变化

### 3.2. 溅射原子的分布

图 4(a) 和 (b) 分别是基体温度为 300 K、入射原子能量为 200 eV 时 Cu 和 Au 原子入射 P(111) 表面产生的溅射原子分布花样, 这两组花样都是在距离基体表面 0.55 nm 的平面上记录的. 从图中可以看出, 虽然入射原子的位置是在一个晶胞内随机选取的, 但这两种溅射花样均呈 3 度旋转对称分布, 这反

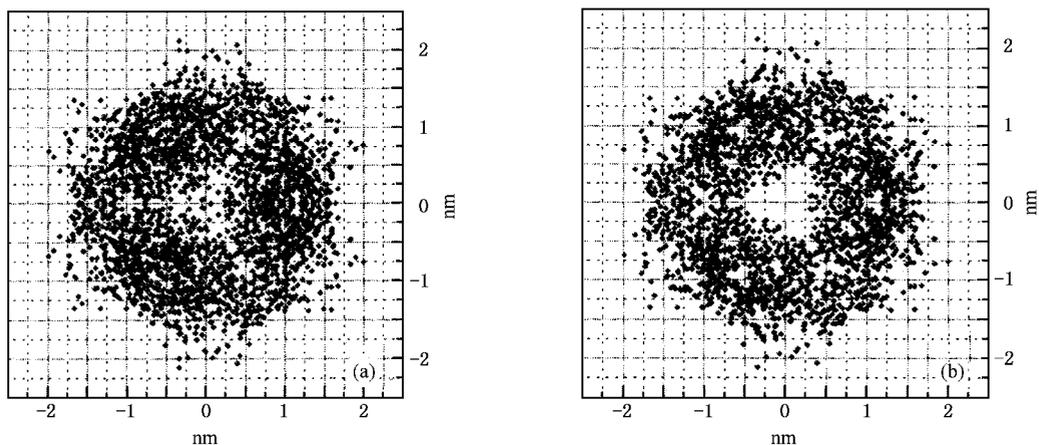


图 4 (a)Cu 和 (b)Au 原子入射 P(111) 表面的溅射产额花样

映了面心立方结构的 P(111) 面的 3 度旋转对称的性质, 即溅射产额的空间分布是晶体表面对称性的一个反映, 这已经在大量的实验中得到证实.

同时, 从图 4 可以看出: 由于 Cu 原子入射的溅射产额大于 Au 原子入射的溅射产额, 所以, Cu 原子入射的溅射产额分布密度大于 Au 原子入射的溅射产额分布密度. 为了进一步了解种类对溅射产额分

布的影响, 图 5 给出了入射原子能量为 200 eV 时, Ni, Pd, Pt 和 Cu, Ag, Au 六种原子入射到 P(111) 表面所导致的溅射原子发射角度的分布概率. 从图中可以看出: 溅射原子发射角都集中在 50°—75° 范围内, 发射概率在 68° 左右时最大. 同时, 发射概率的角度分布范围随入射原子质量增大而有减小的趋势. 这一结果与大量的溅射实验及理论结果是一致的<sup>[23]</sup>.

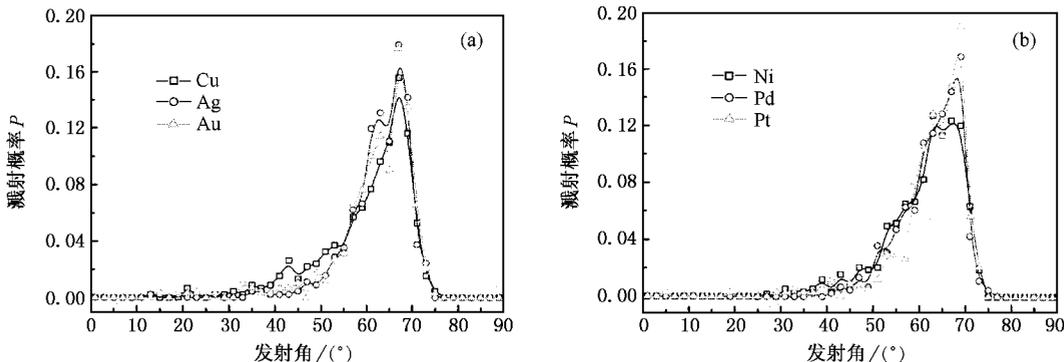


图 5 (a)Cu, Ag, Au 和 (b)Ni, Pd, Pt 原子入射 P(111) 表面的溅射原子发射角度的分布概率

### 3.3. 低能溅射的物理机理

为了进一步了解低能溅射的物理机理, 我们计算了 Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au 入射到 P(111) 表面时的钉扎系数. 钉扎系数的定义为<sup>[6]</sup>

$$S = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (1.0 - R_n), \quad (4)$$

其中  $R_n$  是入射原子的被散射指数, 由计算机模拟确定. 如果入射原子与基体表面相互作用后被反射而脱离基体表面, 则  $R_n = 1$ ; 反之  $R_n = 0$ .  $N$  是入射原子数目. 图 6 是基体温度为 300 K, 入射能量为 200

eV 条件下, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au 分别入射 P(111) 表面的钉扎系数随能量的变化 (Pt 和 Au 的点完全重合).

从图 6 可以看到: Pt 和 Au 的钉扎系数不随能量变化, 而其他原子的钉扎系数先随入射能量增加而明显减小, 在入射能量接近溅射阈值时, 其钉扎系数有一个最小值; 此后, 钉扎系数随入射能量增加而增加, 当能量大于 100 eV 时, 其钉扎系数基本不再变化. 这一结果意味着: 对于与基体原子质量相当的入射原子而言, 入射原子表现为注入行为; 当入射原子质量小于基体原子时, 由于入射原子的质量相对

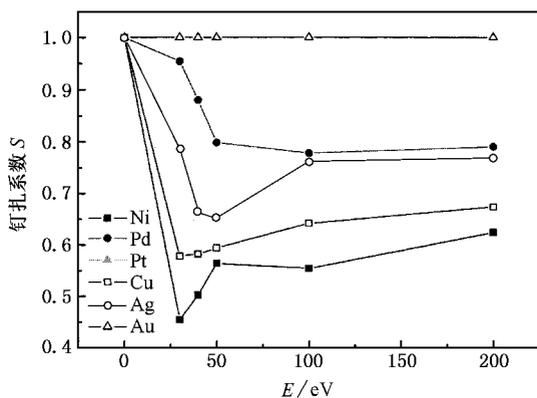


图6 各种原子入射 P(111)表面的钉扎系数随入射能量的变化

较轻,基体原子对入射原子的反射效应开始出现,这种反射效应在入射原子能量接近溅射阈值时最为明显.这一现象说明低能溅射过程中入射原子质量起着重要作用.轻原子入射的溅射产额增加应该是入射原子反射的结果,其物理模型如图7.这一物理机理与高能溅射过程中,溅射产额主要是靶原子级联碰撞的结果是完全不同的.此外,尽管 Ni 和 Cu, Pd 和 Ag 的原子质量相差不大,但当入射能量小于溅射阈值时,其钉扎系数所表现的明显差异可能是由于它们的凝聚能不同所导致的.

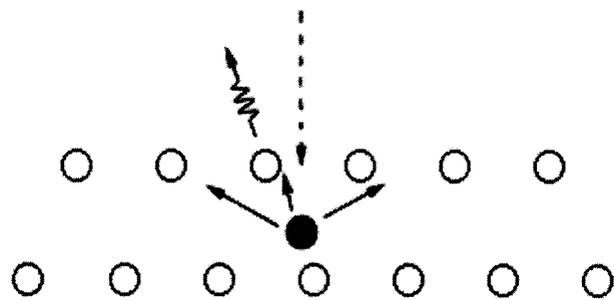


图7 低能轻原子溅射机理示意图

为了进一步证明所提出的低能溅射机理,我们记录了入射能量为 200 eV 时的入射原子的注入深度随时间的演化,如图8所示.从图中可以看出:Pt 和 Au 原子的注入深度达到第三个原子层以下,随着与基体原子的进一步碰撞,入射原子基本停留在第二和第三个原子层之间;而其他四种原子虽然注入深度与 Pt 和 Au 相差不大,但由于质量较轻,在与基体原子的进一步碰撞过程中,均有不同程度的向

外反射.这一结果较好地验证了我们前面关于低能溅射过程的描述,即入射原子的反射是低能溅射的主要机理.这一物理机理说明:在低能溅射过程中,由于入射原子的能量比较低,入射原子与基体原子的作用中弹性碰撞过程比较显著.由于入射原子对基体晶格的破坏能力较弱,使得基体晶格的弹性形变恢复对入射原子的影响很大,最终导致表面原子的发射.

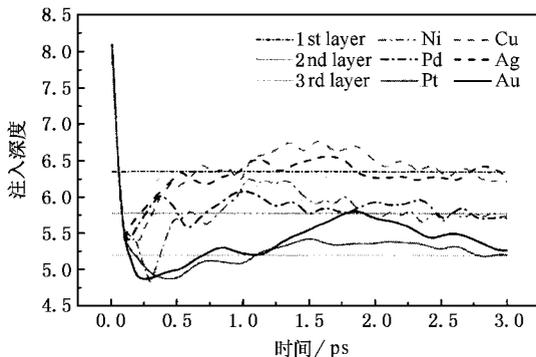


图8 入射能量为 200eV 时,各种原子入射 P(111)表面的注入深度随时间的演化

### 4. 结 论

1. 对于垂直入射情况,入射原子的质量对 Pt (111)表面的溅射阈值影响不大.当入射能量小于溅射时,入射原子基本以沉积为主;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线性增大;当入射原子能量达到 200 eV 时,各种入射原子的溅射产额都达到或接近 1,此时入射原子主要起溅射作用.

2. 与基于二体碰撞近似的线性级联溅射理论不同,当入射原子能量大于溅射阈值后,低能入射原子的溅射产额正比于入射原子的约化能量和入射原子与基体原子的质量比.而溅射原子发射的角分布概率和溅射花样与高能溅射相类似.

3. 低能溅射产额与入射原子的钉扎能力有关,钉扎系数越大溅射产额越小,而支配低能溅射的物理机理是入射原子的发射效应.入射原子的反射所导致的表面原子溅射随入射原子能量的增加而有所减弱.



- [ 1 ] Almen O , Bruce G 1961 *Nuclear Instruments and Methods* **11** 257
- [ 2 ] Sigmund P 1969 *Phys. Rev.* **184** 383
- [ 3 ] Harrison D E , Levy N S , Johnson J P *et al* 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 3742
- [ 4 ] Acosta M , Ares O , Victor Sosa *et al* 1999 *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** 2879
- [ 5 ] Hanson D E , Stephens B C , Kress J D *et al* 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 820
- [ 6 ] Abrams C F , Graves D B 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2263
- [ 7 ] Feil H , Zwol J , Zwart S T *et al* 1990 *Phys. Rev B* **43** 13695
- [ 8 ] Michely T , Teichert C 1994 *Phys. Rev. B* **50** 11156
- [ 9 ] Girard J C , Samson Y , Gauthier S , Rousset S , Klem J 1994 *Surf. Sci.* **30** 273
- [ 10 ] Ye Z Y , Zhang Q Y 2001 *Chin. Phys.* **10** 6855
- [ 11 ] Zhang C , Lv H F , Zhang Q Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **10** 2329 ( in Chinese ) [ 张 超、吕海峰、张庆瑜 2002 *物理学报* **10** 2329 ]
- [ 12 ] Lv H F , Zhang C , Zhang Q Y 2003 *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B* **205** 22
- [ 13 ] Daw M S , Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [ 14 ] Foiles S M , Baskes M I , Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [ 15 ] Swope W C , Andersen H C , Berens P H , Wilson K R 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 637
- [ 16 ] Andersen H H , Bay H L 1981 Sputtering yield measurements , in : Behrisch R ( Ed. ) , *Sputtering by Particle bombardment* 1. Physical Sputtering of Single Element Solids ( New York : Springer-Verlag )
- [ 17 ] Li Y , DePristo Andrew E 1996 *Sur. Sci.* **351** 189
- [ 18 ] Rosenberg D , Wehner G K 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 1842
- [ 19 ] Laegreid N , Wehner G K 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 365
- [ 20 ] Anders A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 6137
- [ 21 ] Steinbruchel C 1984 *Appl. Phys. A* **36** 37
- [ 22 ] Tang J Y , Zhang Z H 1988 Range of Stopping Power and Channeling Effect for Ion in the Solid ( Bei Jing : Atomic Energy Press ) 12 [ 汤家镛、张祖华 1988 离子在固体中的阻止本领射程和沟道效应 ( 北京 : 原子能出版社 ) 12 ]
- [ 23 ] Whetten T J , Armstead A A , Grzybowski T A , Ruo A L 1984 *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** 477

# Study of low energy sputtering of Pt(111) surface by molecular dynamics simulation<sup>\*</sup>

Yan Chao Li Hai-Feng Zhang Chao Zhang Qing-Yu<sup>†</sup>

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

( Received 21 January 2005 ; revised manuscript received 12 September 2005 )

## Abstract

Low energy sputtering of Pt(111) surface by noble metal atoms with the incident energy in the range of 0.1 — 200 eV has been studied by molecular dynamics simulation. The atomic interaction potential with embedded atom method (EAM) was used in the simulation. It was found that the sputtering threshold energy is independent of the mass of the incident atom in the case of normal impact on the Pt(111) surface. When the incident energy is lower than the threshold energy, the behavior of incident atom can be regarded as deposition process. When the incident energy is higher than the threshold energy, however, the sputtering yield increases with the increase of the incident energy. For the incident energy of 200 eV, the sputtering yield induced by various incident atoms approaches 1 or even higher. The results mean that the atom with incident energy higher than 200 eV mainly plays the role of sputtering. The probability of angular distribution of the sputtered atoms and the sputtering pattern are similar to the sputtering results with higher incident energy. We found that the sputtering yield is a function of the reduced energy of incident atom and the mass ratio of incident atom to target atom when the incident energy is higher than the threshold energy, which is different from the linear cascade theory based on the binary collision model. We suggest a new physical mechanism for low energy sputtering, where the reflection of incident atom by target atom dominates the sputtering process of surface atoms.

**Keywords** : molecular dynamics simulation , low energy sputtering

**PACC** : 6855

<sup>\*</sup> Project supported by the NSFC-NSAF ( Grant No. 10476003 ).

<sup>†</sup> E-mail : qyzhang@dlut.edu.cn