

MgO(001)表面上沉积 MgO 薄膜过程的 分子动力学模拟*

刘美林¹⁾ 张宗宁¹⁾ 李 蔚¹⁾ 赵 骞²⁾ 祁 阳¹⁾ 张 林^{1)†}

1) 东北大学理学院, 沈阳 110004)

2) 沈阳工业大学理学院, 沈阳 110178)

(2008 年 12 月 29 日收到, 2009 年 1 月 17 日收到修改稿)

采用分子动力学方法模拟了 MgO 分子连续沉积于 MgO(001)表面上的薄膜生长过程, 分析了衬底温度和分子入射能对 MgO 分子在衬底表面上的扩散能力以及对衬底表面覆盖率的影响. 模拟结果表明, 随着衬底温度的升高, 在衬底表面上沉积的 MgO 分子扩散能力增强, MgO 薄膜层中空位缺陷变少. 低温下, 分子入射能的增大有助于提高衬底表面覆盖率, 高温下, 表面覆盖率随入射能增大到 3.0 eV 时达到最大值, 入射能继续增大, 表面覆盖率减小.

关键词: MgO 薄膜生长, 分子动力学, 计算机模拟, 表面扩散

PACC: 6855, 6120J, 6185, 6822

1. 引 言

近年来, MgO 薄膜材料的制备受到了材料研究者的广泛关注. 一方面, 由于 MgO 薄膜在高温下具有良好的热稳定性、绝缘性和化学不活泼性等优良性能, 而且它还可以在多种衬底上进行生长, 因而是非常适宜用于取代块状 MgO 单晶的功能性氧化物薄膜衬底材料. 另一方面, MgO 与常用半导体衬底材料 Si 以及铁电和超导材料的晶格常数很接近, 因此在功能性氧化物薄膜(例如高温超导氧化物、铁电和高电阻氧化物等)与半导体 Si 集成的过程中, MgO 薄膜常被用于功能性氧化物薄膜的缓冲层^[1-3]. 因为功能性氧化物薄膜的生长质量将直接受到 MgO 薄膜衬底质量的影响, 因而制备出表面平整光滑而致密的 MgO 薄膜是制备高质量功能性氧化物薄膜的基础和保证. 目前, 随着薄膜制备技术的不断发展, 出现了许多 MgO 薄膜的实验制备方法, 诸如脉冲激光沉积、分子束外延、磁控溅射、电子束蒸发以及化学气相沉积等方法. 尽管一些实验方法提供了 MgO 薄膜外延生长过程的重要信息, 但实验上很难观察到薄膜生长微观过程中原子的运动.

Kubo 等^[4-6]利用分子动力学(MD)模拟研究了超细 Au 和 Pd 颗粒在 MgO(001)表面上的生长机制; Kado^[7]采用 MD 研究了 MgO(001)衬底上外延生长的 Ti 薄膜的结构和生长机制; Goniakowski 等^[8]也利用 MD 模拟研究了 MgO(100)表面上 Pd 纳米团簇的形貌和结构特征. 但是, 目前很少有报道采用 MD 研究 MgO 薄膜的同质外延生长过程.

本文采用 MD 方法模拟 MgO 分子连续沉积于 MgO(001)表面上的外延生长过程, 分析了衬底温度和 MgO 分子入射能对沉积生长的 MgO 薄膜层的影响.

2. 模型与方法

MgO 中原子间相互作用势采用如下形式^[9]:

$$E(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \times \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right), \quad (1)$$

式中, Z_i 和 Z_j 表示 i 原子和 j 原子的电荷, e 表示单位电荷电量, r_{ij} 表示 i 原子与 j 原子间距, f_0 是单位调整常数, $f_0 = 6.9511 \times 10^{-11}$ N; 参数 a 和 b 分别表

* 国家自然科学基金(批准号 50572013)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn

示原子的大小和硬度. Mg 和 O 原子的势能参数如表 1 所列.

表 1 Mg 和 O 原子的势参数^[9]

原子	Z_i/e	a_i/nm	b_i/nm
Mg	+1.2	0.1060	0.0080
O	-1.2	0.1580	0.0085

模拟中计算了原子均方位移(MSD)的变化,其形式为

$$\overline{R^2}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [R_i(t + \Delta t) - R_i(t)]^2, \quad (2)$$

式中 $R_i(t)$ 为 i 原子在 t 时刻的位移, $R_i(t + \Delta t)$ 为 $t + \Delta t$ 时刻的位移, N 为原子数.

MD 模拟采用的 MgO 衬底尺寸取为 $5.0a_0 \times 5.0a_0 \times 6.5a_0$ (其中 a_0 为 MgO 晶体的晶格常数, $a_0 = 0.4210 \text{ nm}$). 模拟时,使 MgO 衬底表面平行于 $x-y$ 平面, x, y, z 坐标轴分别对应 MgO 面心立方晶体的 $[100][010][001]$ 晶向,在 x 和 y 方向采用周期性边界条件.图 1 显示了 MgO 衬底的初始结构,其中黑色球代表 Mg 原子,浅色球代表 O 原子.

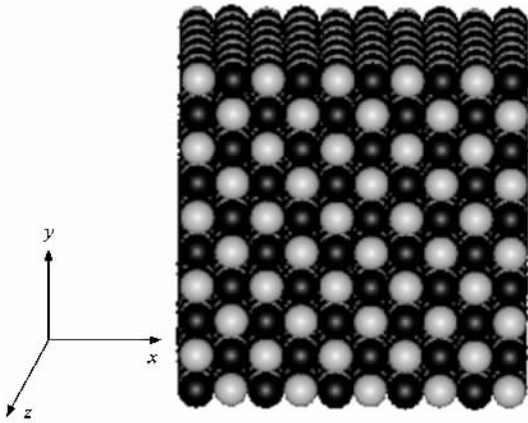


图 1 MgO 衬底的初始结构

模拟过程中,系统中原子总数不固定而是随着时间增加.图 2 给出了 MgO 薄膜外延生长过程的 MD 模拟模型^[10],最上面部分是沉积分子的发射源,最下面是衬底层. MgO 分子由发射源的任意点处随机发出,每隔一定的时间间隔沉积一个携带一定能量的 MgO 分子.这些 MgO 分子一个接一个地沉积到具有一定温度的衬底上.

模拟中 MgO 分子的发射源与衬底表面之间的距离恒定为 $3.5a_0$, MgO 分子垂直衬底表面入射,其入射能分别设定为 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 以及 5.0 eV,

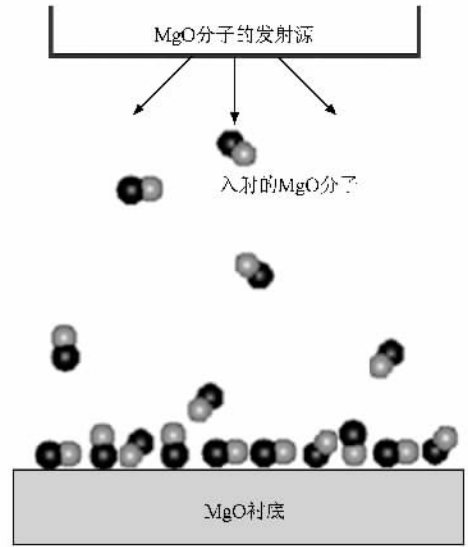


图 2 MgO 薄膜外延生长过程的 MD 模拟模型

MgO 衬底温度分别为 300, 600 和 1000 K. 每隔 1000 个时间步沉积一个 MgO 分子,共沉积 50000 个时间步,在沉积的 MgO 分子数达到 50 后再运行 50000 个时间步,每步的时间 $\Delta t = 1.6 \text{ fs}$.

3. 结果及讨论

图 3 显示了当分子入射能为 3.0 eV 时,不同衬底温度下 MgO(001)表面上沉积生长的 MgO 薄膜层结构.图 3 中的 MgO 衬底只显示 MgO(001)衬底表面一层,用直径较小的球体表示,而衬底表面上直径较大的球体表示沉积的 MgO 分子.图 3(a)(c)和(e)分别显示了衬底温度为 300, 600 和 1000 K 时沉积形成的 MgO 薄膜层结构,图 3(b)(d)(f)显示了相应温度下衬底表面上沉积的第一层原子排布.从图 3 的结构图可以看出,当 50 个 MgO 分子(相当于衬底表面所含的 MgO 分子数)都沉积到衬底表面上并经过一定的弛豫时间后,在不同的衬底温度下,当 MgO(001)表面均没有被沉积的 MgO 分子完整地覆盖,其上还有一些原子空位没有被占据(如图中箭头所指处)时,一部分 MgO 分子就已经沉积到第一层 MgO 层上形成了第二层甚至第三层 MgO 层,导致形成的 MgO 薄膜层结构不平整.而从图 3(b)(d)(f)可以看出,当衬底温度为 300 和 600 K 时,衬底表面上原子空位较多;当衬底温度为 1000 K 时,衬底表面上空位减少,而且原子排列较规整.这是由于当衬底温度较低时, MgO 分子在衬底表面上的扩散能力

较弱,沉积的 MgO 分子停留在被它们撞击衬底表面的位置,来不及填充表面上的所有空位.随着温度的

升高, MgO 分子在衬底表面上的迁移能力增强,沉积薄膜中空位减少,使得结构变得平整.

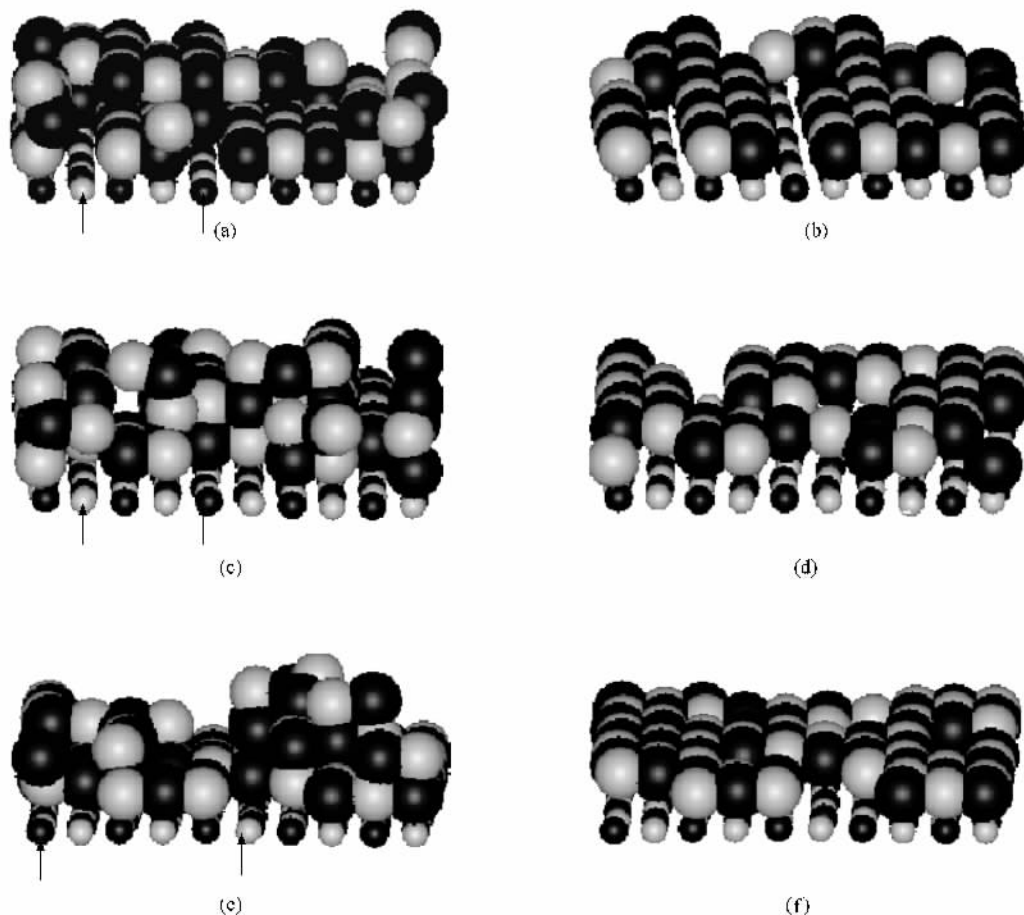


图3 不同衬底温度下 MgO(001)表面上沉积生长的 MgO 薄膜层结构.分子入射能为 3.0 eV.(a)300 K 结构 (b) 300 K,第一层原子排布 (c)600 K 结构 (d)600 K,第一层原子排布 (e)1000 K 结构 (f)1000 K,第一层原子排布

图4显示了当分子入射能为 3.0 eV 时,在不同衬底温度下,沉积的单个 MgO 分子在衬底表面上的 MSD 随时间的变化,MSD 的变化用于表示粒子扩散能力的强弱.由图4可见,随着模拟时间的增加,曲线 a、曲线 b 和曲线 c 在经历了急剧增加后均近似呈线性增加.曲线 a、曲线 b 和曲线 c 的急剧增大阶段对应这段沉积时间内 MgO 分子在衬底表面上扩散能力较强.这是因为分子沉积初期,衬底表面上 MgO 分子数较少,沉积的 MgO 分子间相互作用较弱, MgO 分子运动的自由程较大.随着沉积到衬底表面上的 MgO 分子数增多, MgO 分子间相互作用增强, MgO 分子的迁移受到约束,其扩散能力减弱.由图4还可以看出,曲线 c 的斜率最大,其次是曲线 b,曲线 a 的斜率最小.这表明衬底温度为 1000 K 时,沉积的 MgO 分子在衬底表面上的扩散能力最强,300 K 时 MgO 分子的扩散能力最弱.正是由于这

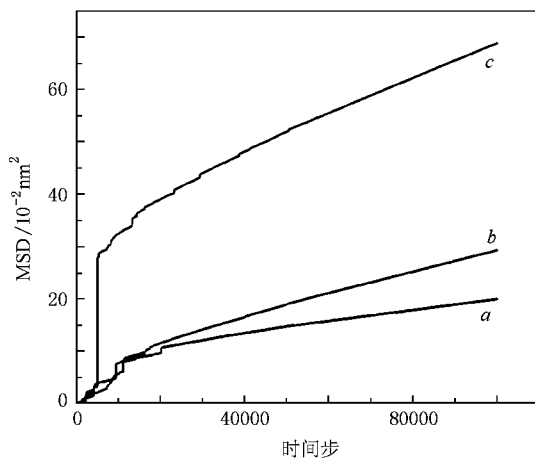


图4 不同衬底温度下沉积的单个 MgO 分子在衬底表面上的 MSD 移随时间的变化.分子入射能为 3.0 eV.曲线 a 为 300 K,曲线 b 为 600 K,曲线 c 为 1000 K

种较强的扩散能力,使得 1000 K 沉积形成的 MgO 薄膜层中空位等缺陷减少.

图 5 给出了不同衬底温度下 MgO(001) 表面覆盖率随 MgO 分子入射能的变化曲线. 表面覆盖率定义为沉积形成的第一层 MgO 层中的原子总数与 MgO 衬底表面所含原子总数的百分比. 由图 5 可见, 在 300 K 时, 随着分子入射能的增大, 衬底表面覆盖率也增大, 当入射能为 5.0 eV 时, 表面覆盖率最大. 这里需要指出的是, 在入射能 3.0—4.0 eV 之间覆盖率的增加幅度很小, 这是因为在这个能量范围内, 分子入射能的增加使得 MgO 分子在垂直衬底表面方向上的生长能力增强, 导致衬底表面覆盖率变化不大, 这时薄膜的生长表现为岛状生长模式. 在温度

为 1000 K 时, 随着分子入射能的增大, 衬底表面覆盖率起初单调增大, 但当能量增加到 3.0 eV 时, 表面覆盖率达到最大值, 然后减小. 这是因为当衬底温度为 300 K 时, 沉积到衬底表面上的 MgO 分子迁移能力较低, 随着 MgO 分子入射能的增加, MgO 分子在衬底表面上的迁移能力会逐渐增强, 表面上更多的空位被填充, 衬底表面覆盖率也随之增大. 随着衬底温度升高到 1000 K 时, MgO 分子在衬底表面上的迁移能力较强, 这时适当增加分子入射能会更有利于分子在衬底表面上的迁移, 几乎所有的空位都可能被填充. 但当入射能过大时, 分子在表面上的热运动过于剧烈, 出现了入射分子再蒸发、被溅射等现象. 从图 5 还可以看到, 当分子入射能增加到 4.5 eV 时, 300 和 1000 K 的表面覆盖率相同, 这一现象在实验过程中难以精确观察到, 有待进一步模拟研究分析.

4. 结 论

采用 MD 方法模拟了在不同衬底温度和分子入射能情况下, 沉积 MgO 分子在 MgO(001) 衬底表面上的结构. 模拟结果表明, 随着衬底温度的升高, 沉积的 MgO 分子扩散能力增强, 表面上的空位填充较充分, 形成的薄膜层结构较平整. 当衬底温度较低时, 随着分子入射能增大, 衬底表面覆盖率增大. 当衬底温度较高时, 表面覆盖率随入射能增大到 3.0 eV 时达到最大值, 随着入射能的继续增大, 表面覆盖率减小.

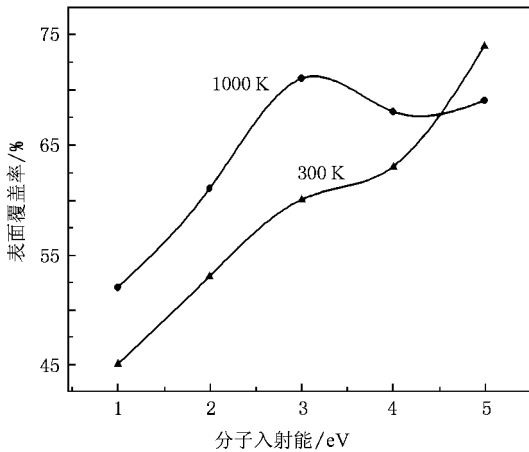


图 5 不同衬底温度下 MgO(001) 表面覆盖率随 MgO 分子入射能的变化

[1] Horide T, Matsumoto K, Osamura K 2004 *Physica C* **412—414** 1291
 [2] Navi N, Horwitz J S 2006 *Thin Solid Films* **510** 115
 [3] Wang D Y, Lor K P 2006 *Thin Solid Films* **510** 329
 [4] Miyamoto A, Yamauchi R, Kubo M 1994 *Appl. Surf. Sci.* **75** 51
 [5] Kubo M, Miyamoto A, Yamauchi R 1994 *Appl. Surf. Sci.* **82—83** 559

[6] Kubo M, Miura R, Yamauchi R 1995 *Appl. Surf. Sci.* **89** 131
 [7] Kado T 2000 *Surf. Sci.* **454—456** 783
 [8] Goniakowski J, Mottet C 2005 *J. Cryst. Growth* **275** 29
 [9] Kubo M, Oumi Y, Kawasaki M 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 4416
 [10] Kubo M, Kawasaki M, Yoshimoto M 2000 *Phys. Rev. B* **61** 16187

Deposition process of MgO thin film on MgO(001) surface simulated by molecular dynamics^{*}

Liu Mei-Lin¹⁾ Zhang Zong-Ning¹⁾ Li Wei¹⁾ Zhao Qian²⁾ Qi Yang¹⁾ Zhang Lin^{1)†}

¹⁾ College of Science, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

²⁾ College of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110178, China)

(Received 29 December 2008; revised manuscript received 17 January 2009)

Abstract

Molecular dynamics is used to simulate the deposition process of MgO molecules on MgO(001) surface, and substrate temperature and molecular incident energy are discussed in terms of their effects on the diffusivity of MgO molecules and the substrate surface coverage ratio. The simulated results show that with the substrate temperature increasing, vacant sites in MgO film decrease, owing to the increase in diffusivity of the deposited molecules on the substrate. At low temperatures, the substrate surface coverage ratio increases with molecular incident energy increasing. At high temperatures, the surface coverage ratio reaches the maximum at an incident energy of 3.0 eV, and then it decreases with the increase of incident energy.

Keywords: MgO thin film growth, molecular dynamics, computer simulation, surface diffusion

PACC: 6855, 6120J, 6185, 6822

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50572013).

[†] Corresponding author. E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn