

Al 原子在 Pb 基底上的沉积过程研究

黄晓玉¹⁾²⁾ 程新路¹⁾ 徐嘉靖²⁾ 吴卫东^{1)2)†}

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2011 年 3 月 22 日收到; 2011 年 4 月 20 日收到修改稿)

利用分子动力学方法模拟了 Al 原子在 Pb 基底上的沉积过程. 对 Al 原子在 Pb 基底 (001) 面上沉积的形态与 Pb 原子在 Al(001) 基底上沉积的形态做了比较. 由于界面间势垒的不同, 两个体系界面间的形态有明显的差异. 分析了基底温度、基底晶面指向、沉积原子的入射动能对界面间原子混合的影响. 模拟结果显示: 随着基底温度升高, 基底原子的可移动性大大增加, 与沉积原子发生较大程度的混合; 入射能的改变对界面间原子的混合影响很小; 基底表面取不同的晶格指向时, 基底与沉积原子间的混合行为也有明显的不同. 利用径向分布函数分析了沉积原子的入射能对薄膜中原子排列有序性的影响. 较高入射能对应更有序的薄膜结构; 由径向分布函数的结构可以推测 Al 原子在 Pb(001) 基底表面沉积时界面间可能有金属间化合物生成.

关键词: Pb/Al 体系, 沉积过程, 分子动力学, 入射能

PACS: 68.55.J-, 68.55.-a, 81.15.Aa

1 引言

在原子水平上研究薄膜生长的微观机制对认识薄膜生长的物理本质, 了解表面原子的微观物理过程和化学过程对薄膜生长模式、表面界面形貌和微观状态的影响, 以及建立薄膜的微观状态与宏观性能之间的内在联系都具有极为重要的科学意义. 然而, 由于目前在实验上尚无法完全跟踪原子沉积和薄膜生长的所有物理过程. 因此, 关于实验现象的理论计算及计算机模拟已成为研究薄膜生长的原子过程的重要手段. 随着一些有效的原子间相互作用势的出现, 计算机模拟方法逐渐成为研究原子水平上的薄膜生长机制的主要手段之一^[1]. 1985 年, Rahman 等^[2]报道了 Lennard-Jones 体系的薄膜生长的分子动力学模拟. 1986 年 Voter^[3]在点阵气体模型的基础上提出了描述表面原子运动的 Monte Carlo 方法. Dong 和 Smith^[4]用二维分子动力学研究薄膜生长中不同沉积条件下空隙的形成情况, 结果显示: 增加温度和沉积原子动能可以使薄膜中空隙的数目减少, 空隙的体积减小. 沉积原子入射角度的变化影响薄膜中空隙形态和分布.

颜超等^[5]研究沉积动能能在 0.1—200 eV 范围内贵金属原子 (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au) 在 Pt(111) 表面沉积的动力学过程, 通过对表面吸附原子、表面空位及入射原子在表面的作用随入射能量变化的系统研究, 讨论低能沉积过程对表面缺陷的产生和分布的影响. 刘美林等^[6]研究低能沉积下衬底温度对 MgO 分子和薄膜层中空位扩散的影响. Hong 等^[7]研究 Cu 原子在 Cu 基底上沉积, 认为沉积原子的能量、沉积速率是影响薄膜中空位和空洞形成、薄膜生长模式、以及溅射现象发生的主要因素; 而基底的温度的改变对于沉积原子堆积比率、外延生长模式、以及薄膜生长的混合模式影响非常小. Zhang 和 Feng^[8]研究了 Ge 原子在 Si(001) 晶面上沉积. 研究显示, 初始动能更高的沉积团簇对应更好质量的薄膜, 相应的压力值也较大. 同时, 更高的入射能使薄膜中压力的分布也更连续. 这些研究工作不仅建立了在原子水平上研究载能粒子沉积的计算机模拟方法, 而且揭示了载能粒子沉积过程中的一些物理机制.

Al-Pb 体系互溶度极有限, 作为典型的难混溶系而广受关注^[9], 除作为重要的自润滑材料外^[10],

† E-mail: wuweidongding@163.com

还有成为电池极栅^[11]、电触头、超导体^[12]等新材料的潜力. 金属薄膜及纳米多层膜则表现与微结构相关的电、磁、光、声、热力学及一些特殊性能. 相关研究发现, Al/Pb 多层膜具有高耐磨性^[13], Al/Pb 多层膜系在 2000—4000 cm⁻¹ 的中红外区有良好吸波性且受调制周期影响, 并随调制波长变化而对 X 射线呈反射或吸收性^[14]; 蒸积 Al/Pb/Al 夹层膜中铅熔点降低^[15]. Zhang 等^[16]报道了 Al/Pb/Al 三明治型结构中受限 Pb 薄膜的过热, 因此 Al/Pb 多层膜的研究对制备有特性能量的膜材料及熔化与凝固理论的发展均具重要实用和理论意义. 然而, 从原子层面上研究 Al/Pb 体系薄膜的生长机制目前还未见报道. 本文利用分子动力学模拟 Al 原子在 Pb 基底上 (Al/Pb) 的沉积形态, 结合相关的报道, 从能量角度分析不同基底 (Pb/Al)、不同基底晶面指向对界面间原子混合行为的影响; 改变基底的温度和沉积原子的入射能, 通过计算对应的层覆盖度函数, 分析它们对于界面间原子混合的影响; 沉积原子与基底之间的原子混合是影响薄膜质量的重要因素; 通过计算径向分布函数分析沉积原子初始动能对薄膜结构的影响以及界面间金属化合物的生成.

2 计算方法

如图 1 所示: 原子沉积模型由单晶 Pb 基底和将要沉积的 Al 原子组成. 基底由 4400 个面心立方结构的 Pb 原子组成. X, Y, Z 方向的尺寸分别为 4.95, 4.95, 5.45 nm. 基底由 3 类原子组成, 即边界层原子、恒温层原子、牛顿层原子. 最下面的 8 层原子固定在完美的晶格位置, 以减少边界效应. 恒温层和牛顿层的原子遵守牛顿第二定律, 并且采用 Verlet 积分方法进行计算. 基底的最初温度为 300 K. 由 4 层原子组成的恒温层可以消除入射原子能量的影响. 通过每 10 个计算步长, 调节原子的运动速度使恒温层的温度一直保持在 300 K. 在水平的 X, Y 方向上, 施加周期性边界条件, 积分时间步长为 0.005 ps.

沉积原子以每皮秒 5 个原子的速率向基底表面沉积, 入射角垂直于基底表面, 直到预期数目的 Al 原子沉积完毕. 然后, 弛豫 20 ps, 使沉积薄膜稳定. 沉积原子的坐标在指定的范围内随机产生, 距离基底的距离大于 20 Å (1 Å = 0.1 nm), 远

远大于 Al 原子的截断半径. 原子的最初速度由所设定的入射能决定. 本文中, 入射能的选择范围是 0.1—7 eV.

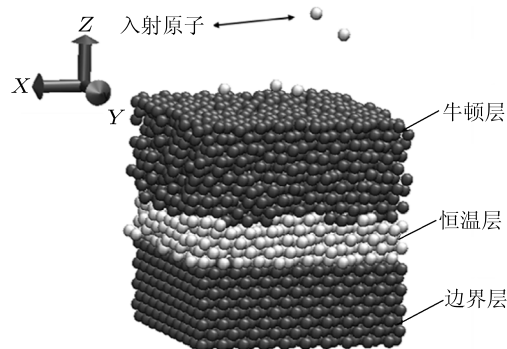


图 1 沉积过程的原子模型

分子动力学方法是利用原子间的相互作用势来计算作用在原子上的力. 因此, 相互作用势就是模拟最基本的输入要素. 由 Daw 和 Baskes 提出的嵌入原子势 (EAM), 能够很好地描述金属间的相互作用^[17,18]. 本文中, 采用 Landa 等^[19]提出的 Pb-Al 体系的 EAM 相互作用势. 对于 EAM 势, 体系的总的原子能可以表示为方程 (1) 的形式:

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i), \quad (1)$$

其中, ϕ_{ij} 是原子 i, j 之间的相互作用能, r_{ij} 是原子 i, j 之间的瞬时距离, F_i 是第 i 个原子的镶嵌原子能, ρ_i 是体系中其他原子在第 i 原子位置的热电子密度, 可以表示为

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}). \quad (2)$$

3 结果和讨论

图 2 所示为基底温度 300 K 时, 入射能为 0.1 eV 的沉积过程中, Al 粒子在 Pb(001) 基底上沉积的形态. 在固定体积内随意产生的入射原子朝向基底表面运动, 运动粒子到达表面时被阻止. 大部分粒子由于缺少能量不能渗透到基底中, 所以留在基底的表面. 从沉积过程的连续图像可以看出, Al 在 Pb(001) 基底上面的生长模式为岛状生长.

基底温度 300 K, 沉积粒子入射能 0.1 eV, 粒子数为 2000 的情况下, Al 在 Pb(001) 基底上沉积与 Pb 在 Al(001) 基底上的沉积, 其界面间的形态有明显差异. 如图 3(a, b) 所示: Al 薄膜与基底之间有

较大程度的混合, 而 Pb 薄膜与 Al 基底之间界面很分明. 这一结果与 Al 在 Co 上沉积、Co 在 Al 上沉积^[20], Al 在 Fe 基底上沉积、Fe 在 Al 基底上沉积^[21]的结果是一致的. 量化分析结果显示 Pb 基

底中渗入的 Al 原子个数为 157, 而 Al 基底中渗入的 Pb 原子个数为 14. 文献 [22] 认为, 这种界面间形态的差异是由于沉积原子与基底之间的势垒的不同引起的.

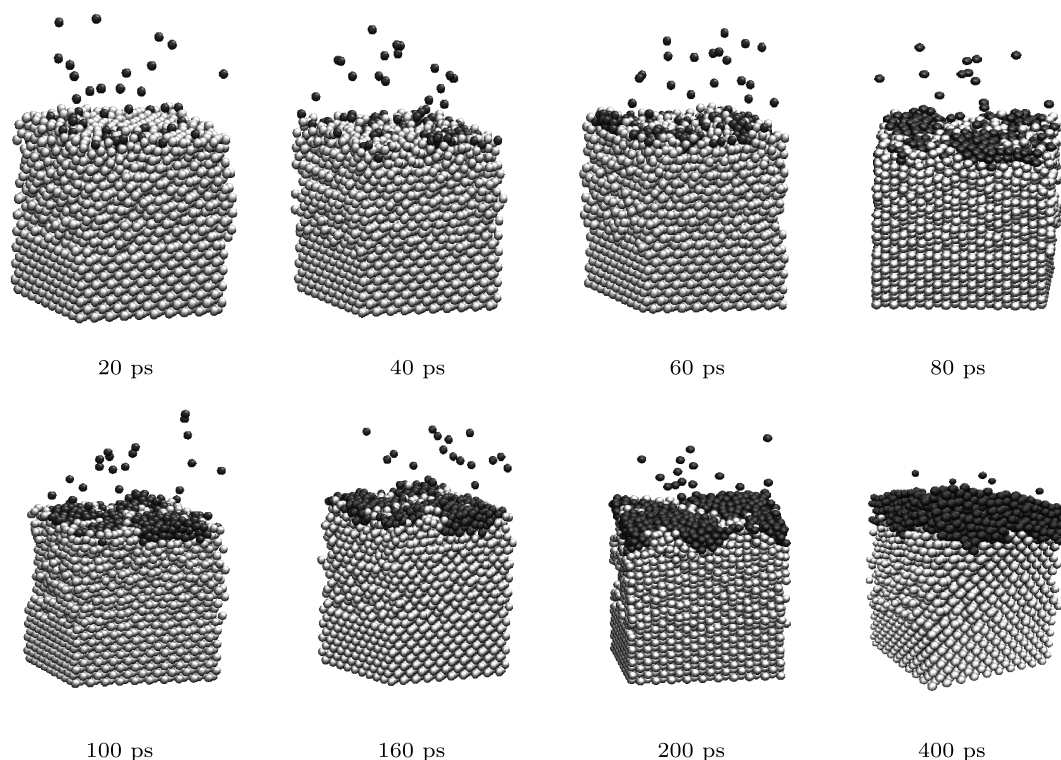


图2 沉积过程中不同时刻系统形态示意图

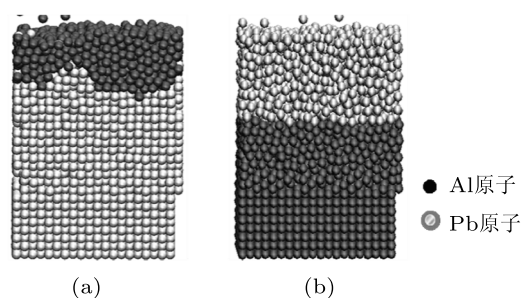


图3 Al/Pb 体系原子沉积形态 (a) Al 在 Pb(001) 基底上沉积; (b) Pb 在 Al (001) 基底上沉积

不同沉积条件下的层覆盖度函数是量化分析界面间原子混合行为的关键因素. 图 4 所示为 2000 个 Al 原子在 Pb(001) 基底上沉积, 沉积原子不同入射动能时相应的层覆盖度函数曲线. 尽管 Al 原子的入射动能增加, 基底表面第一层原子的组成比率是几乎不变的, $\text{Al:Pb} = 4:6$, 而且, 整个混合区域相应的原子的组成比率变化也非常小. 但是, 当基底的温度由 300 K 增加到 400 K 时, 原子的组成

比率为 $\text{Al:Pb} = 5:5$, 500 K 时近约似为 $\text{Al:Pb} = 6:4$ (见图 5). 随着温度的增加, 界面区域混合长度由 14.1 Å 分别增至 21.0, 25.2 Å. 可以得出这样的结论: 界面间原子的混合对于沉积原子最初的入射动能的改变很不敏感, 却很依赖于基底温度的变化. 这一结论与相关研究以及经验预期是一致的: 结构原子的扩散非常强烈地依赖于温度的变化^[23].

为了分析基底的晶面指向对于界面间原子混合行为的影响, 研究了入射动能为 1 eV, 基底温度为 300 K 时, Al 原子在 Pb (001), (011), (111) 表面上沉积的层覆盖度函数, 如图 6 所示, 不同晶面指向的基底界面间的混合行为有很大不同, 这与面心立方结构的金属晶体的结构特征有关. 其 (111) 面是最密排面, 表面原子密度最大, (100) 面次之, (110) 面相对最低. 众所周知, 表面原子排列越紧密, 原子间的相互作用越强, 从而使表面能降低. 另一方面, 可以通过局部能量增加效应对 Pb/Al 体系界面间原子混合行为进行量化分析. 局部能量增加是指沉积

原子靠近基底时动能的突然增加, 是沉积原子与基底原子之间的吸引能. 已有的研究确定, 局部能量增加的幅度不依赖于沉积原子最初的动能, 而依赖于基底的晶格指向^[23,24]. 这样就可以合理地解释在入射动能比较低的情况下, 仍然有少量的粒子与基底原子发生混合. 同时, 基底表面取不同的晶面指向时, 由于表面能和局部能量增加的不同, 会使界面间原子的混合有明显的差异.

通过分析径向分布函数 $g(r)$ 比较了沉积原子不同入射能时沉积薄膜的质量. 图 7 中所计算的对象是基底的顶层和所有沉积原子, Al 原子在 Pb 基底 (001) 面上沉积, 在入射能较低的情况下 (1, 2, 3 eV), 入射动能较高时对应的峰更尖锐. 众所周知, $g(r)$ 表示相对原子间隔原子排列密度, 峰值的尖锐程度以及峰值之间的间隔意味着材料的有序程度.

所以, 可以推断沉积原子具有较高入射能时, 薄膜结构会更有序.

同时, 径向分布函数 $g(r)$ 可以用来分析界面间混合原子的结构. Chung 等^[21] 在研究 Fe 原子在 Al 基底 (001) 面上沉积时, 计算了界面间混合原子的径向分布函数, 与 B2 相 FeAl 合金晶体结构比较, 各个峰值的位置能够很好地符合. 相似的现象可以在 Co/Al, Ni/Al^[25-28] 体系中发现. 对于 Al/Pb 体系, 如图 7 所示; 可以看到每一条曲线都有精确的第一个峰、第二个峰以及后面的峰值, 这说明所有的薄膜结构中包含一些有序的部分, 而且图中峰值的排布结构与 Chung 等的模拟结果非常相似. 可以推测 Al 原子在 Pb(001) 基底表面沉积时界面间有金属间化合物生成. 然而, 目前相关的研究中还没有标准的 PbAl 合金结构可以用来比较.

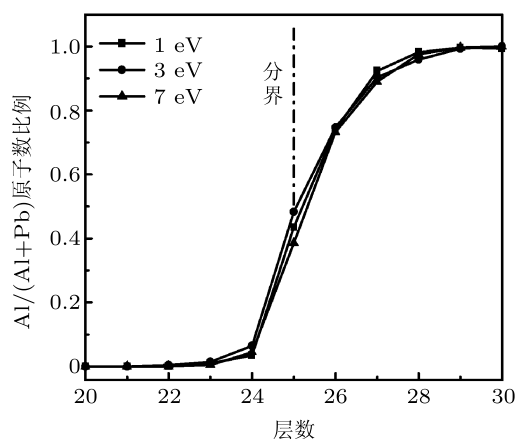


图 4 不同入射动能时 Pb/Al 体系的层覆盖度函数

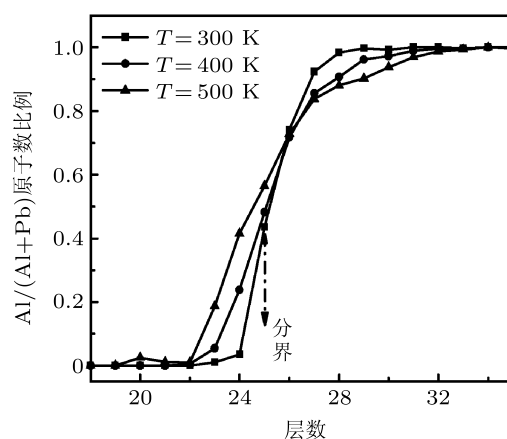


图 5 不同基底温度时 Pb/Al 体系的层覆盖度函数

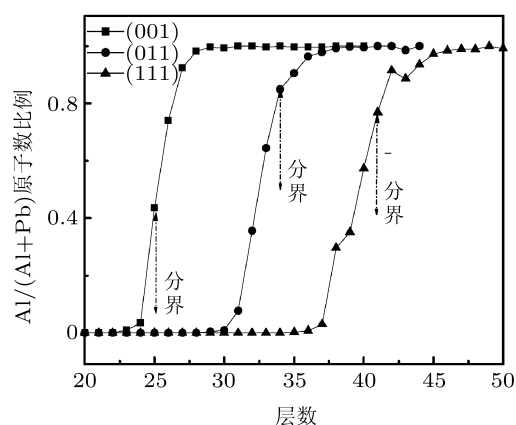


图 6 不同基底晶面时 Pb/Al 体系的层覆盖度

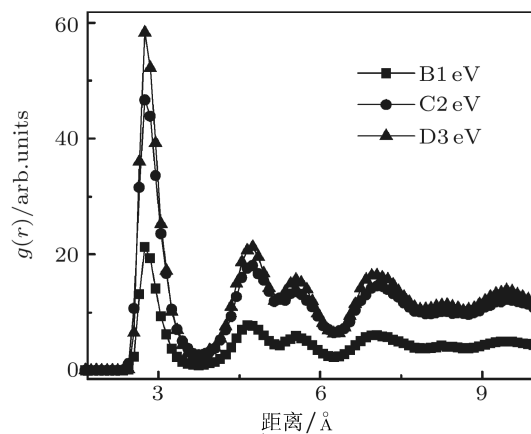


图 7 不同入射动能时 Pb/Al 体系的层覆盖度函数

4 结 论

通过分子动力学模拟, 量化分析了 Pb/Al 体系界面间的原子混合行为. 观察体系的沉积过程可以知道, 基底温度 300 K, 入射能为 0.1 eV 时, 沉积的 Al 原子以岛状模式生长. 由于界面间势垒的差别, Al/Pb 体系, Pb/Al 体系的界面间形态有很大差

别. 计算结果和分析显示, 界面间的混合行为对于最初的入射能的改变很不敏感, 但是很大程度上依赖于基底的温度和基底表面的晶格指向. 通过分析沉积原子的径向分布函数, 可以知道沉积原子的入射能的改变会影响沉积薄膜的结构. 一定范围内, 较高的入射能对应更有序的薄膜结构. 由径向分布函数的结构可以推测 Al 原子在 Pb(001) 基底表面沉积时界面间有金属间化合物生成.

-
- [1] Zhang Q Y, Ma T C, Pan Z Y, Tang J Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1124 (in Chinese) [张庆瑜, 马腾才, 潘正英, 汤家镛 2000 物理学报 **49** 1124]
 - [2] Schneider M, Rahman A, Schuller I K 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 604
 - [3] Voter A F 1986 *Phys. Rev. B* **34** 6819
 - [4] Dong L, Smith R W 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 5682
 - [5] Yan C, Duan J H, He X D 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8807 (in Chinese) [颜超, 段军红, 何兴道 2010 物理学报 **59** 8807]
 - [6] Liu M L, Zhang Z N, Li W, Zhao Q, Qi Y, Zhang L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S199 (in Chinese) [刘美林, 张宗宁, 李蔚, 赵骞, 祁阳, 张林 2009 物理学报 **58** S199]
 - [7] Hong Z H, Hwang S F, Fang T H 2007 *Comp. Mater. Sci.* **41** 70
 - [8] Zhang L, Feng J Y 2005 *Nuclear Instrum. Meth. B* **234** 487
 - [9] Johnson E, Johansen A, Dahmen U, Sui M L, Lu K 2001 *Mater. Sci. Eng.* **1** 187.
 - [10] Zhao J Z, Ratke L 1998 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **6** 123
 - [11] Cole J F, Coodwin F E 1990 *J. Miner. Met. Mater. Soc.* 641
 - [12] Inoue A, Yano N, Matsuzaki K, Masumoto T 1987 *J. Mater. Sci.* **22** 123
 - [13] Bangert H, Eisenmenger-sitter C, Bergauer A 1996 *Surf. Coat. Tech.* **80** 162
 - [14] Wang Z 2004 *Mater. Rev.* **18** 239 (in Chinese) [王阡 2004 材料导报 **18** 239]
 - [15] Gladkikh N T, Bogatyrenkos I, Kryshnal A P, Sui M L, Lu K 2003 *Appl. Surf. Sci.* **219** 338
 - [16] Zhang L, Jin Z H, Zhang L H, Sui M L, Lu K 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1484
 - [17] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
 - [18] Daw M S, Foiles S M, Baskes M I 1993 *Mater. Sci. Rep.* **9** 251
 - [19] Landa A, Wynblatt P, Siegel D J 2000 *Acta Mater.* **48** 1753
 - [20] Kim S P, Lee S C, Lee K R, Chung Y C 2004 *J. Electroceram.* **13** 315
 - [21] Chung C Y, Chung Y C 2006 *Mater. Lett.* **60** 1063
 - [22] Kim C, Chung Y C 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 5700
 - [23] Kim S P, Chung Y C 2004 *J. Korean Phys. Soc.* **44** 18
 - [24] Zhang Q Y 1999 *J. Dalian Univ. Tech.* **39** 730 (in Chinese) [张庆瑜 1999 大连理工大学学报 **39** 730]
 - [25] Kim S P, Chung Y C, Lee S C, Lee K R, Lee K H 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 8564
 - [26] Kim S P, Lee S C, Lee K R, Chung Y C 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 3818
 - [27] Kim S P, Chung Y C, Lee S C, Lee K R 2004 *J. Korean Phys. Soc.* **44** 18
 - [28] Lee S G, Kim S P, Lee K R, Chung Y C 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **286** 394

Atomistic study of deposition process of Al thin film on Pb substrate

Huang Xiao-Yu¹⁾²⁾ Cheng Xin-Lu¹⁾ Xu Jia-Jing²⁾ Wu Eei-Dong^{1)2)†}

1) (*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

2) (*Centre of Laser Fusion Research, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

(Received 22 March 2011; revised manuscript received 20 April 2011)

Abstract

The deposition processes for Al atoms on Pb (Al/Pb system) surface and Pb atoms on Al surface (Pb/Al system) are studied using molecular dynamic simulations. Under the same deposition conditions, the morphologies of the two systems are very different due to the difference in energy barrier between the interfaces. The substrate temperature, the atom incident energy, and the surface orientation are discussed in terms of their effects on the atom mixing between interfaces. The simulation results show that with the substrate temperature increasing, atomic mobility is enhanced and the degree of atoms mixing between interfaces becomes greater. However, the change of the atom incident energy has little effect on the atoms mixing between interfaces. The atoms mixing is obviously different due to the change of the surface orientation. The analysis on the pair correlation function $g(r)$ indicates that the film formed with higher incident energy has a better quality. The radial distribution function in peak of the intermixing region reveals that a PbAl intermetallic compound may be formed at the interface between Pb and Al.

Keywords: Al/Pb system, deposition process, molecular dynamics, incident energy

PACS: 68.55.J—; 68.55.—a; 81.15.Aa

† E-mail: wuweidongding@163.com