

## 二聚物在 Cu 表面上的扩散和解离研究\*

唐彦丽 李融武†

(北京师范大学物理学系, 北京 100875)

(2011 年 5 月 20 日收到; 2012 年 3 月 8 日收到修改稿)

利用分子动力学模拟统计了几种不同温度下三种不同二聚物 ( $\text{Cu}_2$ ,  $\text{Ag}_2$  和  $\text{Pd}_2$ ) 在铜衬底 (100), (111) 表面上的扩散和解离行为, 探讨同质和异质二聚物在 Cu 表面上扩散和解离的特点; 采用分子动力学中的静态计算方法计算了这三种二聚物在扩散和解离过程中的能量势垒, 并与动力学模拟、二聚物与衬底的结合能等结果进行了比较, 探讨二聚物扩散和解离过程与扩散势垒、结合能、表面性质和温度等的关系. 原子间相互作用采用半经验 EAM 势. 结果表明: 同质和异质二聚物在各个不同表面上的扩散势垒、解离势垒有一定的规律, 并和二聚物与衬底的结合性质有关; 二聚物是否易解离与衬底表面的结构以及二聚物与衬底的结合性质关系密切; 二聚物解离前协同扩散的快慢与二聚物与衬底的结合性质以及二聚物在表面的扩散和解离势垒密切相关.

**关键词:** 二聚物, 分子动力学模拟, 扩散势垒, 解离势垒

**PACS:** 68.43.Jk, 31.15.at, 68.35.Fx

## 1 引言

随着现代电子器件向着集成化和微型化发展的趋势, 器件尺寸越做越小, 达到 nm 量级, 制作器件的材料和结构都是通过薄膜的生长过程获得的<sup>[1]</sup>. 薄膜生长过程中原子和团簇扩散, 对薄膜的结构演化中起着重要的作用<sup>[1,2]</sup>. 在原子水平上研究原子和团簇在表面上的扩散和解离, 对认识各种实验条件下的生长机制很有帮助<sup>[3]</sup>. 单个吸附原子的扩散行为相对比较简单. 近年来, 人们对于单个吸附原子在表面上的扩散行为和扩散机理有了比较多的认识<sup>[4-9]</sup>; 但是在薄膜生长过程中到达衬底表面的不仅仅有单个原子, 还包含有大量的团簇. 团簇在表面上的扩散和解离行为对表面的生长模式有重要意义<sup>[10-12]</sup>, 目前对于团簇在表面上的行为还没有很清晰的认识. 人们已经认识到在一定的温度下, 小的金属团簇在金属表面是运动的<sup>[13]</sup>, 1973 年 Graham 和 Ehrlich 通过场离子显微镜测得 W 吸附原子及二聚物在 W 表面上的扩

散势垒<sup>[14]</sup>, 认为二聚物在表面上的扩散势垒比单个吸附原子要低很多, 并且发现二聚物在经历很长的迁移之后并不发生解离. 而 2008 年 Panagiotides 和 Papanicolaou 利用紧束缚近似二阶动量矩方法模拟计算单个 Pt 吸附原子及  $\text{Pt}_2$  二聚物在 Pt(111) 面上的扩散<sup>[15]</sup>, 计算得到  $\text{Pt}_2$  的迁移能量 (320 meV) 比单个 Pt 的迁移能量 (194 meV) 要高. 2008 年, 庄军等利用分子动力学模拟分别研究了小的 Pt 金属团簇在 Pt(111) 和 Cu(111) 表面上的扩散行为<sup>[16]</sup>, 结果显示团簇在两个系统中的扩散过程不同, 扩散机理以及喜欢的路径完全不一样, 他们用团簇在不同表面上引起的表面凹度和收缩程度的差别来解释以上现象.

在表面生长中, 吸附二聚物是最简单的原子团簇, 常常成为凝结开始的核心. 对二聚物扩散的认识是了解原子外延生长的关键之一<sup>[17]</sup>, 对二聚物的解离的认识也是研究团簇解离行为的基础<sup>[18]</sup>. 本文对几种不同温度下  $\text{Cu}_2$ ,  $\text{Ag}_2$  ( $\text{Ag}$  是与 Cu 不互溶的金属)、 $\text{Pd}_2$  ( $\text{Pd}$  是与 Cu 互溶的金属) 在铜 (100) 和 (111) 面上的扩散过程进行了动力

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10576004) 资助的课题.

† E-mail: rongwuli@bnu.edu.cn

学模拟统计,研究和比较了同质和与衬底不互溶和互溶的两种异质二聚物的扩散和解离行为,接着采用分子动力学的静态计算方法分别计算了三种二聚物在金属铜两种表面上的扩散和解离势垒,并通过与动力学模拟统计、结合能等结果进行比较,探讨了二聚物扩散和解离过程与扩散势垒、结合能及表面结构的关系,以期对二聚物在表面上的扩散和解离行为有比较全面和清晰的认识.

## 2 计算方法和模型

分子动力学模拟方法是在原子层次研究复杂的凝聚态体系的有力工具<sup>[19,20]</sup>.它认为每个原子都遵循经典力学规律,通过数值解正则运动方程来确定系统在任意时刻的状态.考虑到原子或团簇在表面上的迁移势垒很小,只有几十到几百 MeV<sup>[21,22]</sup>,对于这样小的迁移势垒,吸附原子或团簇即使在很低的温度下也能够在理想表面上进行扩散运动.因此,我们采用了分子动力学的静态计算方法<sup>[23,24]</sup>计算二聚物或吸附原子在 Cu 表面的扩散势垒.

本文计算中 Cu, Ag 和 Pd 的势函数采用的是 Cai 和 Ye<sup>[25]</sup> 拟合的 EAM 势.势函数的形式为

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \sum_{i>j} \phi(r_{ij}),$$

这个 EAM 势拟合了晶格常数  $a_0$ 、结合能  $E_0$ 、弹性常数和空位形成能等实验参数,对势中包含长程相互作用.它能够很好地描述金属系统的性质,例如:表面、缺陷、杂质等,尤其是它能够较好地描述合金体系的性质.计算中势函数的截断半径取为  $1.84a_0$ ,  $a_0$  为 Cu 的晶格常数.

计算中我们对面心立方结构的 Cu 衬底的 (100) 和 (111) 表面分别选取  $12a_x \times 12a_y \times 6a_z$  和  $14a_x \times 10a_y \times 4a_z$  的长方体晶胞 ( $a_x, a_y, a_z$  分别为  $x, y, z$  方向上的最近邻原子间距离) 来模拟衬底,这样 (100) 和 (111) 面构造的衬底分别包含 1728 和 3360 个 Cu 原子.  $x$  和  $y$  方向采用周期性边界条件,在  $z$  方向上,上面若干层为自由原子层,最下面的 3 层原子被固定以模拟无限大的衬底.动力学模拟中,温度的控制采用 Nose-Hoover thermostat 控温方法.模拟观察了 600, 650, 700 和 750 K 四种温度下三种不同二聚物  $\text{Cu}_2, \text{Ag}_2$  和  $\text{Pd}_2$  在 Cu(100) 和 (111) 表面的扩散行为.动力学模拟开始前首先

对特定温度下的整个晶胞做弛豫,给出初始的稳定结构.然后把二聚物以很小的初动能 (0.1 eV) 随机落在表面上,观察它们在表面上的扩散行为.每一个过程模拟持续 300 ps,模拟 10 次以得到统计结果.模拟过程中,观察二聚物是否解离.我们统计了每一过程中二聚物的解离时间以及 10 个体系中发生解离的个数,计算出解离前二聚物的均方位移以及单位时间内的均方位移.

静态计算开始前首先对整个晶胞做弛豫,给出初始的稳定结构,然后在表面上分别放置同质或异质二聚物再做弛豫,以此为初始结构再对二聚物的扩散和解离能量势垒分别进行静态计算.我们设计了几种常见的扩散路径,约束二聚物的一个原子不动,沿指定的扩散路径拉动二聚物中的另一个原子,迫使二聚物解离,在扩散的起点和终点之间,沿着扩散路径画一条直线,再将此线段分成若干份,在每一点处把这个吸附原子约束在垂直于扩散路径的平面上,其他原子衬底原子自由弛豫<sup>[21]</sup>,通过对整个系统做淬火分子动力学弛豫,得到系统的能量最小值,以扩散路径为横坐标,系统总的势能为纵坐标即可得到二聚物在扩散路径上的解离扩散势能曲线.通过约束二聚物中的一个原子跟随另一个原子移动,重复以上过程,可得到二聚物在扩散路径上的协同扩散势能曲线.

## 3 结果与讨论

模拟发现二聚物在 Cu 表面上主要有两种扩散机理<sup>[26]</sup>.一种是跳跃机理,另一种是交换机理.本文对三种二聚物在 Cu(100) 和 (111) 面上的扩散进行了动力学模拟观察和统计,并对它们在两种表面上的扩散势垒进行了静态计算.

### 3.1 三种二聚物在 Cu(100) 和 (111) 表面上的动力学模拟结果

为了观察和比较二聚物表面自扩散和异质扩散的动力学过程,了解自扩散和异质扩散机理的异同,在 600—750 K 的温度范围内,每隔 50 K 我们用动力学方法模拟了二聚物  $\text{Cu}_2, \text{Ag}_2, \text{Pd}_2$  在 Cu(100) 和 (111) 表面扩散的动力学过程.对于特定温度下特定系统各选取 10 个体系进行模拟,二聚物的初始位置随机选取.动力学模拟中我们观察了二聚物的扩散行为,记录了 10 个体系

中发生解离的体系个数和解离所需要的平均时间  $t$ , 计算了每一个体系中二聚物在 300 ps 时间内发生解离前的均方位移, 求出其平均值, 并求出单位时间内的均方位移  $MSD/t$ , 统计结果见表 1 和表 2.

由表 1 可见, 随着温度的增加解离个数呈递增的趋势, 说明温度越高越容易解离; 在同一个温度下, 三种二聚物在 (111) 表面上的解离个数都大于等于在 (100) 表面上的, 在 (111) 表面上的平均解离时间基本上都比在 (100) 表面上的要短很多, 很容易说明二聚物在 (111) 表面比在 (100) 表面更容

易解离. 从表 1 中对  $Ag_2$ ,  $Cu_2$  和  $Pd_2$  解离时间和解离个数的比较可以看出,  $Ag_2$  所需要的解离时间最短, 发生解离系统个数最多, 说明三种二聚物中与  $Cu$  不互溶的  $Ag_2$  最容易发生解离扩散. 从表 1 可见, 在 (100) 表面上,  $Cu_2$  和  $Pd_2$  在 650 K 以上均发生了交换, 温度越高, 交换次数越多, 同一温度下与  $Cu$  互溶的  $Pd_2$  的交换次数最多, 而与  $Cu$  不互溶的  $Ag_2$  交换的次数最少, 最不容易交换; 并且二聚物在 (100) 表面交换次数很多, 在 (111) 表面则没有发生交换, 表明表面排布越紧致, 越不容易发生交换扩散.

表 1 几种不同温度下三种二聚物 ( $Ag_2$ ,  $Cu_2$  和  $Pd_2$ ) 在  $Cu(100)$  和 (111) 表面上的扩散解离个数以及平均解离时间 (单位:  $10^{-15}$  s)

		600 K	650 K	700 K	750 K
(100) 表面	$Ag_2$	9	10	10	10
		109258	70325	45750	23415
	$Cu_2$	0	2 (1)	7 (4)	10 (7)
		/	55999	88449	96594
(111) 表面	$Pd_2$	1 (1)	2 (2)	7 (5)	8 (6)
		157203	152932	115257	85410
	$Ag_2$	10	10	10	10
		12924	11825	9347	16618
(111) 表面	$Cu_2$	8	8	9	10
		84544	36563	103896	36629
	$Pd_2$	7	10	10	10
		77293	85323	41859	44894

注: 表中每栏数据中第一行表示给定 10 个体系发生解离体系的个数 (括号内的数据表示通过交换扩散解离的个数, 不带括号的表示全部通过跳跃扩散解离); 第二行表示解离所需要的平均时间 (单位:  $10^{-15}$  s) (/ 代表模拟时间内没有观察到解离).

表 2 几种不同温度下三种二聚物 ( $Ag_2$ ,  $Cu_2$  和  $Pd_2$ ) 在  $Cu(100)$  和 (111) 表面上发生解离前单位时间内的均方位移  $MSD$  (单位:  $10^{-2} \text{ nm}^2/10^{-15} \text{ s}$ )

		600 K	650 K	700 K	750 K
(100) 表面	$Ag_2$	$5.7 \times 10^{-4}$	$3.7 \times 10^{-4}$	$4.1 \times 10^{-4}$	$7.6 \times 10^{-4}$
	$Cu_2$	$4.6 \times 10^{-5}$	$4.6 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$5.9 \times 10^{-5}$
	$Pd_2$	$1.9 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-5}$	$5.8 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-5}$
(111) 表面	$Ag_2$	$3.1 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-2}$	$5.1 \times 10^{-3}$	$6.9 \times 10^{-3}$
	$Cu_2$	$1.7 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-3}$	$3.9 \times 10^{-3}$
	$Pd_2$	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-3}$

从表 2 很容易看出, 在两种表面上, 在任何温度下, 单位时间内的均方位移大小顺序均是  $MSD(Ag_2) > MSD(Cu_2) > MSD(Pd_2)$ , 说明虽然  $Ag_2$  很容易解离, 但它在解离前也更容易扩散,  $Cu_2$  和  $Pd_2$  不容易解离, 但解离前不容易扩散, 尤其是 600 K 下,  $Cu_2$  和  $Pd_2$  的单位时间内的均方位移很小; 并且可以看出在 (111) 表面上的单位时间内的均方位移要比在 (100) 表面上的要高很多.

我们认为二聚物扩散和解离情况和二聚物与表面的结合性质以及它们在表面上的扩散势垒有关.

### 3.2 二聚物在不同表面上结合能以及跳跃扩散势垒

我们分别计算了单个吸附原子和二聚物与 Cu 的两种表面的结合能, 计算结果见表 3. 表中二聚物与表面的结合能数据为平均每个吸附原子对结合能的贡献.

从表 3 可以看到, 在 (111) 表面上吸附原子或二聚物有两个不等价的吸附位: fcc 位和 hcp 位. 比较发现不管是同质还是异质的情况下, (111) 面上吸附原子或二聚物在 fcc 位的结合能都比 hcp 位的要大, 因此在零温以及极低温情况下 fcc 位是更稳定的吸附位. 本文中关于 (111) 面上各种扩散势垒的计算, 吸附原子或二聚物初始位置都选择 fcc 位.

表 3 Ag, Cu 和 Pd 原子以及相应的二聚物  $Ag_2, Cu_2, Pd_2$  与 Cu 表面的结合能 (单位: eV/原子)

	(100)	(111)	
		fcc 位	hcp 位
Ag	2.710	2.616	2.599
Cu	2.980	2.788	2.787
Pd	4.540	4.341	4.200
$Ag_2$	2.783	2.698	2.682
$Cu_2$	3.108	2.935	2.933
$Pd_2$	4.638	4.472	4.333

注: 表中二聚物与表面的结合能数据为平均每个吸附原子对结合能的贡献

为了计算二聚物在 Cu 衬底不同表面上的跳跃扩散势垒, 我们首先设计给出了二聚物在不同表面上常见的跳跃扩散路径, 如图 1 所示. 图 1 给出了

衬底表面分别是 (100) 和 (111) 面的表面层原子和二聚物在表面的起始构型及可能的扩散路径的俯视图, 其中  $a, b$  分别表示在 (100) 面上沿平行于和垂直于二聚物连线的方向扩散,  $c$  表示在 (111) 面上沿平行于二聚物连线的方向扩散.

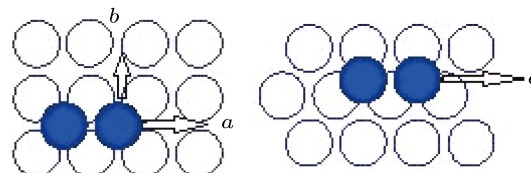


图 1 两种不同表面上二聚物的初始构型及扩散路径示意图,  $a, b$  分别表示 (100) 面上二聚物的一个吸附原子沿平行于和垂直于二聚物连线方向的扩散路径,  $c$  表示 (111) 面上沿二聚物连线方向的扩散路径

为了对三种不同种类的二聚物在不同表面的扩散行为进行比较, 我们对  $Cu_2, Ag_2, Pd_2$  在 Cu(100) 和 (111) 面上沿几种不同扩散路径的解离和协同扩散都做了相应的静态计算, 结果见表 4. 表 4 中每栏数据第一行左上角的  $d$  表示一个原子固定不动, 拉动二聚物的另一个原子沿扩散路径跳跃扩散, 迫使二聚物的两个原子发生解离所对应的解离扩散势垒; 第二行不带  $d$  的表示拉动二聚物的一个原子沿扩散路径跳跃扩散, 另一个原子跟着向前移动, 使二聚物的两个原子协同扩散所对应的协同扩散势垒.

表 4 三种不同二聚物在 Cu(100) 和 (111) 表面上的跳跃扩散势垒 (单位: eV)

	(100)		(111)
	$a$ 路径	$b$ 路径	$c$ 路径
$Ag_2$	<sup>d</sup> 0.451	<sup>d</sup> 0.237	<sup>d</sup> 0.245
	0.414	0.4	0.106
$Cu_2$	<sup>d</sup> 0.603	<sup>d</sup> 0.627	<sup>d</sup> 0.447
	0.691	0.401	0.175
$Pd_2$	<sup>d</sup> 0.64	<sup>d</sup> 0.596	<sup>d</sup> 0.557
	0.803	0.346	0.37

注: 每栏数据中第一行带  $d$  表示解离扩散势垒, 第二行表示协同扩散势垒.

由表 4 可见, 不管是解离扩散还是协同扩散, 其扩散势垒的大小顺序基本上都是  $E(Ag_2) < E(Cu_2) < E(Pd_2)$ , 从表 3 也可看出, 在各种不同表面上, 结合能大小的顺序都是  $E_b(Ag) < E_b(Cu) <$

$E_b(\text{Pd}), E_b(\text{Ag}_2) < E_b(\text{Cu}_2) < E_b(\text{Pd}_2)$ , 即与 Cu 不互溶的 Ag 和  $\text{Ag}_2$  与衬底的结合能最小, 而与 Cu 互溶的 Pd 和  $\text{Pd}_2$  的最大. 表明二聚物的跳跃扩散势垒和其与表面的结合能有关, 二聚物与表面的结合能越大, 其跳跃扩散的势垒就越大, 就不容易向前扩散, 单位时间内扩散位移越小, 与表 2 中单位时间内的均方位移大小顺序的比较  $\text{MSD}(\text{Ag}_2) > \text{MSD}(\text{Cu}_2) > \text{MSD}(\text{Pd}_2)$  比较相符. 计算表明二聚物在 (111) 面上的跳跃扩散势垒比在 (100) 面上的要小很多, 这与其在 (111) 表面上的结合能更小有关, 表面越致密, 结合能越小, 二聚物在表面上的跳跃扩散势垒就越小, 这与表 2 中在 (111) 表面上的单位时间内的均方位移要比 (100) 表面上的要高很多相符. 由表 4 可见, 在两种表面上,  $\text{Ag}_2$  的解离势垒都比  $\text{Cu}_2, \text{Pd}_2$  要低很多, 势垒越低, 解离所要克服的能量越低, 越容易解离, 这与表 1 得出的结论三种二聚物中与 Cu 不互溶的  $\text{Ag}_2$  最容易发生解离扩散比较相符; 由表 4 可见, 在 (111) 表面上协同扩散势垒要比解离扩散势垒低很多, 而在动力学模拟的表 1 中可见在 (111) 表面上二聚物更容易发生解离扩散, 说明在一定温度下, 扩散势垒对于二聚物是否易解离的影响不起主要作用, 温度对扩散的影响更大.

### 3.3 三种二聚物在 Cu 不同表面上的交换扩散势垒

我们对三种二聚物在 Cu 不同表面上的简单交换扩散的扩散势垒也做了静态计算. 二聚物中的一个原子与衬底表面原子进行交换时, 二聚物附近有若干个不等价的表面原子, 图 2 显示了二聚物在 (100) 和 (111) 表面上的各种不同的交换位置. 如 (100) 表面上有 1 和 2 两个不同的交换位对应二聚物中的右侧那个吸附原子, (111) 表面有 3 个不同的交换位. 我们对二聚物与衬底不同交换位的表面原子进行交换的扩散势垒分别进行了计算, 并选取了最易进行交换的势垒为二聚物在此表面上的交换扩散势垒, 计算结果见表 5.

计算表明, 与 Cu 互溶的  $\text{Pd}_2$  交换扩散势垒最低, 同质的  $\text{Cu}_2$  次之, 与 Cu 不互溶的  $\text{Ag}_2$  最高, 这一规律与跳跃扩散规律相反, 表明二聚物与衬底的结合能越大, 其通过交换机理扩散的能量势垒就越低, 越容易发生交换扩散, 这与表 1 中的动力学模拟结果  $\text{Pd}_2$  与衬底交换次数要多于  $\text{Cu}_2$  和  $\text{Ag}_2$ ,

且  $\text{Ag}_2$  发生交换的次数最少, 最不容易发生交换这一结果相符. 并且对二聚物在不同表面上的交换势垒的比较发现, 二聚物在 (111) 面上的交换扩散势垒最大, 说明表面排布越紧致, 交换扩散势垒就越大, 这也与表 1 中二聚物在 (100) 表面交换次数很多, 在 (111) 表面则没有发生交换这一现象比较一致. 通过表 4 与表 5 的比较可见, 二聚物在各种表面上的交换扩散势垒都比相应的跳跃扩散势垒要高, 而表 1 中在 (100) 表面上的动力学模拟结果中,  $\text{Cu}_2$  和  $\text{Pd}_2$  在 650 K 以上均发生了交换, 温度越高, 交换次数越多, 并且交换频率比较高, 说明温度比较高时决定扩散机理的不仅仅取决于势垒, 还与温度以及结合能有关, 温度越高, 二聚物与表面的结合能越大, 二聚物发生交换扩散的几率越大.

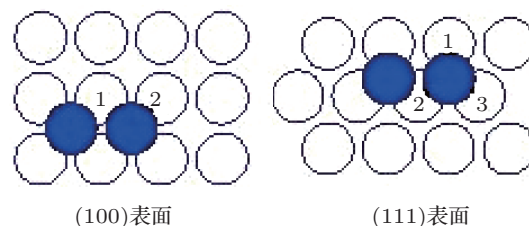


图 2 (100) 和 (111) 两种不同表面上二聚物的初始位形和与衬底原子不等价的交换位

表 5 二聚物 (dimer) 在 Cu 表面上的交换扩散势垒 (单位: eV)

	(100)	(111)
$\text{Ag}_2$	1.134	1.606
$\text{Cu}_2$	0.986	1.434
$\text{Pd}_2$	0.928	1.277

## 4 结论

本文通过对三种不同二聚物 ( $\text{Cu}_2, \text{Pd}_2$ , 和  $\text{Ag}_2$ ) 在 Cu 的 (100) 和 (111) 表面上的扩散和解离行为的计算和研究, 得出如下结论.

1) 三种二聚物中与 Cu 不互溶的  $\text{Ag}_2$  最容易发生解离扩散; 二聚物是否容易发生解离扩散还与衬底表面以及温度有关: 相比较于 (100) 表面, 二聚物会更容易在 (111) 表面上解离扩散, 温度越高越容易解离.

2) 在跳跃机理下, 与 Cu 互溶的二聚物  $\text{Pd}_2$  在 Cu 表面上的扩散势垒最大,  $\text{Cu}_2$  次之, 与 Cu 不互溶的  $\text{Ag}_2$  最小. 而在交换机理下, 与 Cu 不互溶的

二聚物  $\text{Ag}_2$  在 Cu 表面上的扩散势垒最大,  $\text{Cu}_2$  次之, 与 Cu 互溶的  $\text{Pd}_2$  最小. 这一现象可以用二聚物与衬底表面的结合能大小来解释.

3) 在模拟的温度范围内 (600—750 K), 温度较低时 (600 K) 二聚物在各种表面上均不易发生交换扩散, 而倾向于在表面上跳跃扩散; 温度较高时 (700, 750 K) 决定扩散机理的不仅仅取决于势垒, 还与温度、结合能以及表面结构有关, 温度越高越

容易发生交换扩散; 二聚物与衬底结合能越大, 越容易发生交换扩散; 表面排布越紧致, 越不容易发生交换扩散.

4) 三种二聚物中, 在解离前与 Cu 不互溶的  $\text{Ag}_2$  最容易向前跳跃扩散, 同质的  $\text{Cu}_2$  次之, 与 Cu 互溶的最不容易向前跳跃扩散, 二聚物与衬底结合能越大, 越不容易向前跳跃扩散, 单位时间内扩散得越近.

- [1] Wang E G 2003 *Prog. Phys.* **1** 1 (in Chinese) [王恩哥 2003 物理学进展 **1** 1]
- [2] Zhang Z Y, Lagally M G 1997 *Science* **276** 377
- [3] Yang H L, Sun Q, Zhang Z Y, Jia Y 2007 *Phys. Rev. B* **76** 115417
- [4] Zhu W G, de Mongeot F B, Valbusa U, Wang E G, Zhang Z Y 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 106102
- [5] Xiang S, Zhuang J, Liu L 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 678 (in Chinese) [向嵩, 庄军, 刘磊 1998 物理学报 **47** 678]
- [6] Zhuang J, Liu L 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2418 (in Chinese) [庄军, 刘磊 1997 物理学报 **46** 2418]
- [7] Ferrón J, Miranda R, de Miguel J J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 245407
- [8] Linderoth T R, Horch S, Lægsgaard E, Stensgaard I, Besenbacher F 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4978
- [9] Karimi M, Tomkowski T, Vidali G, Biham O 1995 *Phys. Rev. B* **52** 5364
- [10] Boisvert G, Lewis L J 1997 *Phys. Rev. B* **56** 7643
- [11] Yang J Y, Hu W Y, Tang J F, Xu M C 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 2074
- [12] Chang C M, Wei C M, Chen S P 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1044
- [13] Li Y G, Rarker T J, DePristo A E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 14742
- [14] Graham W R, Ehrlich G 1973 *Phys. Rev. Lett.* **31** 1407
- [15] Panagiotides N, Papanicolaou N I 2010 *Int. J. Quantum Chem.* **110** 202
- [16] Jiang J X, Zhang P, Xie Y Q, Ning X J, Zhuang M, Li Y F, Zhuang J 2008 *App. Surf. Sci.* **254** 5822
- [17] Liu Q W, Sun Z H, Ning X J, Li Y F, Liu L, Zhuang J 2004 *Surf. Sci.* **554** 25
- [18] Kyuno K, Ehrlich G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2658
- [19] Zhang Q Y, Ma T C, Pan Z Y, Tang J Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 297 (in Chinese) [张庆瑜, 马腾才, 潘正瑛, 汤家镛 2000 物理学报 **49** 297]
- [20] Jensen P 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1695
- [21] Bockstedte M, Liu S J, Pankratov O, Woo C H 2002 *Comput. Mater. Sci.* **23** 85
- [22] Stumpf R, Scheffler M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 4958
- [23] Markov I 1994 *Phys. Rev. B* **50** 11271
- [24] Li J Y, Li R W, Liu S J 2005 *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)* **41** 2418 (in Chinese) [李佳阳, 李融武, 刘绍军 2005 北京师范大学学报 (自然科学版) **41** 484]
- [25] Cai J, Ye Y Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 8398
- [26] Zhuang J, Liu L 2000 *Science in China A* **30** 740 (in Chinese) [庄军, 刘磊 2000 中国科学 (A 辑) **30** 740]

# Research of dimer diffusion and dissociation on Cu surfaces\*

Tang Yan-Li Li Rong-Wu<sup>†</sup>

(Physics Department, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

(Received 20 May 2011; revised manuscript received 8 March 2012)

## Abstract

In this paper, we use molecular dynamics simulation to analyze the diffusion and dissociation barriers of homogeneous ( $\text{Cu}_2$ ) and heterogeneous dimer ( $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Pd}_2$ ) on the surface of Cu(100), (111) surface. We explore the diffusion and dissociation process and characteristics of those dimers on Cu surface and compare their diffusion and dissociation barriers of dimer, the binding energies of the dimer and substrate, substrate surface textures, temperatures, etc. The semiempirical EAM potential is used in the simulation.

**Keywords:** dimer, molecular dynamics simulation, diffusion barrier, dissociation barrier

**PACS:** 68.43.Jk, 31.15.at, 68.35.Fx

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10576004).

<sup>†</sup> E-mail: rongwuli@bnu.edu.cn