

Be 原子在 Be 基底上的沉积过程研究

黄晓玉¹⁾²⁾³⁾ 程新路³⁾ 徐嘉靖¹⁾ 吴卫东^{1)3)†}

1) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

2) (湖北第二师范学院物理与电子信息学院, 武汉 430205)

3) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2011 年 8 月 29 日收到; 2011 年 9 月 27 日收到修改稿)

利用分子动力学方法模拟了 Be 原子在 Be 基底上的沉积过程. 模拟了沉积粒子不同入射动能条件下, 沉积薄膜表面形态的差异. 在一定能量范围内, 增加粒子入射动能可以减小薄膜的表面粗糙度. 但是, 过高的入射动能, 不利于减小薄膜表面粗糙度. 通过沉积薄膜中原子配位数以及单个原子势能沿薄膜厚度的分布, 分析沉积原子入射动能对于薄膜及表面结构的影响. 沉积动能较大时, 薄膜的密度较大; 单个原子势能沿薄膜厚度分布较为连续; 同时薄膜中原子应力沿薄膜厚度分布较为连续. 最后, 分析了沉积粒子能量转化的过程、粒子初始动能对基底表面附近粒子局部动能增加的影响.

关键词: 分子动力学, 表面粗糙度, 坐标数, 单个原子势能

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理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对薄膜生长模式、表面界面形貌的影响, 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, 计算机模拟方法开始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 等人报道了 Lennard-Jones 体系的薄膜生长的分子动力学模拟^[2]. Smith 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^[3]. 沉积原子入射角度的变化影响薄膜中空隙形态和分布. Hong 等研究 Cu 原子在 Cu 基底上沉积, 他们的研究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^[4]. Zhang 等研究了 Ge 原子在 Si(001) 晶面上沉积, 研究结果显示, 更高初始动能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, 更高的入射能对应薄膜中压力的分布也更连续^[5]. Chung 等研究了 Fe-Cu, Fe-Al, Co-Al, Ni-Al 等磁性薄膜体系, 用层覆盖度函数, 界面间原子混合长度, 界面间合金行为, 表征界面间原子混合行为, 通过表面粗糙度表征薄膜表面形态特征^[6-9]. 这些研究工作的出现, 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, 而且确实揭示了载能粒子沉积过程中的一些物理机理.

Be 是最轻的碱土金属元素, 也是最轻的结构金属之一. Be 透 X 射线的的能力最强, 有“金属玻璃”之称. 在原子反应堆里, Be 是一种效率很高的“中子源”. 原子核“链式反应”中, Be 对中子有很强的“制动”能力, 所以原子反应堆里它也是效能很高的减速剂, Be 的氧化物还可以做中子反射体材料^[10,11]. Be 青铜是铜合金中性能最优良的弹性合金, 具有良好的导热, 导电, 耐热, 耐磨, 耐腐蚀, 无磁性, 弹性滞后小, 冲击时不产生火花等优点, 被广泛应用于

† E-mail: wuweidong@163.com

国防, 仪表, 仪器, 计算机, 汽车, 家电等工业中. 总之, Be 及其合金是航空, 航天, 军工, 电子, 核能等领域不可替代的战略金属材料. 已有的关于 Be 的研究有很多, 例如, Be 单晶的各向异性热力学扩展系数^[12]; 单晶以及多晶 Be 的弹性常数^[10]; Be 弹性常数与温度的关系^[13]; Be 的高压下的性质及多相物态方程^[14]; 室温不同压强下 Be 的拉曼光谱^[15]; Be 在硅基底上的活性外延等^[16]. 然而, 从原子层面上研究 Be 薄膜的生长机制, 目前还未见报道. 本文的工作是利用分子动力学模拟 Be 原子在 Be 基底上的沉积行为. 结合相关的报道, 模拟了粒子不同入射动能条件下, 沉积薄膜表面形态的差异. 用均方根表面粗糙度来量化分析粒子入射动能对表面形态的影响. 用沉积薄膜中原子配位数和单个原子势能沿薄膜厚度的分布, 量化分析沉积原子入射动能对于薄膜及表面结构的影响. 最后, 分析了沉积粒子能量转化的过程, 及粒子初始动能对粒子动能在基底表面附近增加幅度的影响.

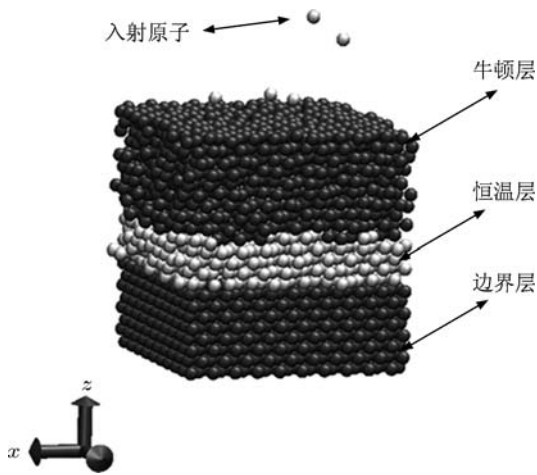


图 1 沉积过程的原子模型

2 计算方法

如图 1 所示, 原子沉积模型由单晶 Be 基底, 和将要沉积的 Be 原子组成. 基底由 1100 个密排六方结构的 Be 原子组成. 构建正交模型, X, Y, Z, 方向的尺寸分别为 2.27 nm, 3.93 nm, 3.71 nm. 基底由三类原子组成, 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. 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 0.0005 ps.

沉积原子以 5 atom/ps 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 10 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, 远远大于 Be 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—20.0 eV.

分子动力学方法是利用原子间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. 本文中, 采用 Baskes 提出的 hcp 结构金属的 MEAM 相互作用势^[17]. 由 Daw 和 Baskes 提出的 EAM 势, 能够很好的描述金属间的相互作用^[18,19]. 他们从准原子理论出发, 把系统中的每一个原子均看作是嵌在由其他原子形成的主晶格中的杂质. 运用密度泛函理论并考虑局域密度近似得到系统的总能量为

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \left[F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{(j \neq i)} \phi_{ij}(R_{ij}) \right], \quad (1)$$

其中, E_{tot} 是系统的总能量, 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. 嵌入能 F_i , 热电子密度 ρ_i 具体的表达式分别为

$$F_i(\rho_i) = A_i E_i^0 \rho_i \ln \rho_i \quad (2)$$

$$(\bar{\rho}_i)^2 = \sum_{l=0}^3 t_i^{(l)} \left(\rho_i^{(l)} \right)^2, \quad (3)$$

其中, A_i 是待定参数, E_i^0 是升华能, t_i 是权重因子. 在 EAM 中, ρ_i 是原子电子密度球形平均的线性叠加; 在 MEAM 中对电子密度的计算作了改进, 考虑了角度项的作用, 以上是 MEAM 的理论框架.

3 结果和讨论

如图 2(a), (b), (c) 所示, 不同入射动能条件沉积薄膜形态有直观的差异. 粒子入射动能为 0.2 eV (或者 ≤ 1.0 eV) 时, 沉积薄膜表面凹凸不平; 粒子入射动能为 7.0 eV (或者 2.0—10.0 eV) 时, 沉积薄膜表面相对整齐; 当粒子沉积动能为 20.0 eV (或者 > 10.0 eV) 时, 部分沉积粒子在沉积过程中形成团簇, 并未继续向基底沉积, 同时有少量基底原子

的溅射现象发生, 沉积薄膜表面因此变得不平整. 可以用均方根表面粗糙度来量化分析不同入射动能时沉积薄膜表面形态的变化. 均方根表面粗糙度的定义如下:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2}, \quad (4)$$

R_q 是均方根表面粗糙度, z_i 表示沉积薄膜表面原子的 Z 坐标, \bar{z} 表示所有薄膜表面原子坐标的平均值, n 是所有参与计算的原子的数目. 如图 3 所示, 入射动能 (E_k) 在 0.2—2.0 eV 区间变化时, 表面粗糙度数值减小明显; 在 2.0—10.0 eV 区间变化时, 表面粗糙度数值变化很小. 因为入射动能很小时, 沉积粒子动能小于粒子间相互作用能, 粒子沉积过程中倾向于以岛状模式生长, 沉积薄膜中存在空洞, 缺陷等, 这种现象在薄膜表面发生时使表面

粗糙度较大. 随着粒子沉积动能的增加, 沉积粒子动能大于粒子间相互作用能, 使沉积粒子相对均匀的分布在基底上, 以层状模式生长, 使薄膜表面粗糙度较小 [20]. 当沉积粒子入射动能增加到一定程度时, 由于沉积过程中粒子相互结合形成团簇, 以及溅射现象的发生, 沉积薄膜表面原子排列变得不均匀, 有表面粗糙度增加的现象. 我们现有的 Be 薄膜的沉积工艺为气相沉积, 尚不能够准确的控制粒子的沉积动能. 所以, 本文的模拟结果暂不能够和相关实验结果进行有效的对比, 随着磁控溅射装置的引入, 这一状况会得到改善. 我们希望, 本文的模拟结果对将来的实验有一定的指导和预测的作用. 关于沉积薄膜表面粗糙度随沉积粒子动能的变化趋势, 本文结果与 Lee, Hong 等人的相关研究是一致的 [20,21].

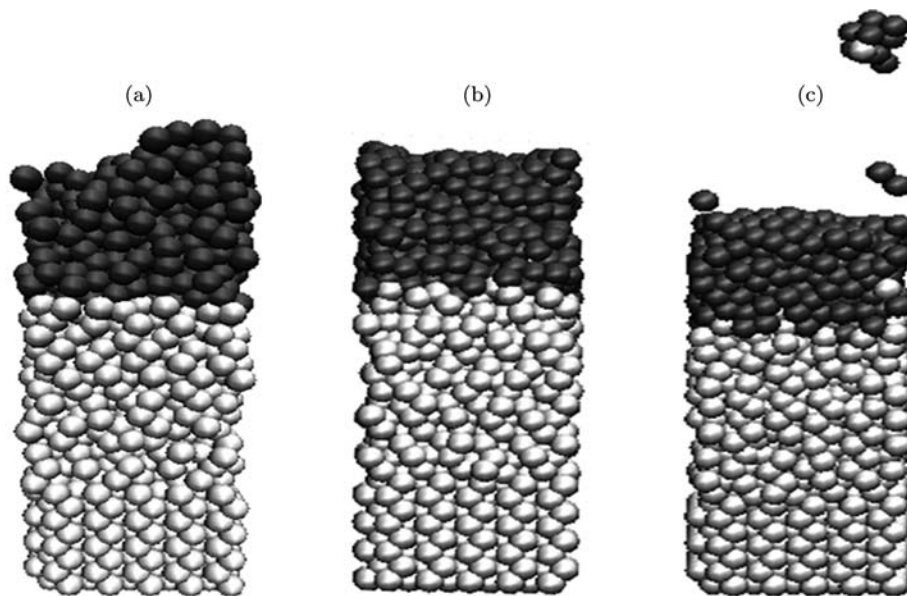


图 2 (a), (b), (c) 分别为 0.2 eV, 7.0 eV, 20.0 eV 入射动能沉积薄膜形态

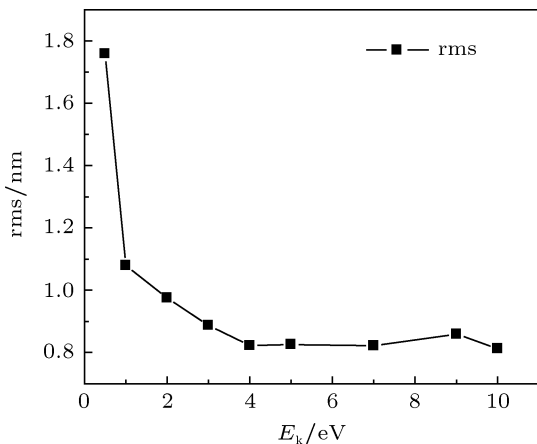


图 3 不同入射动能沉积薄膜均方根表面粗糙度

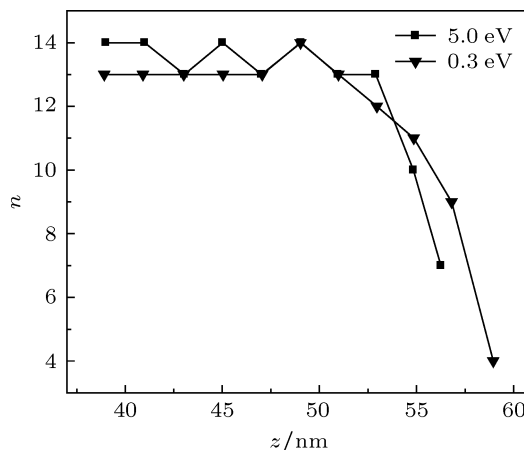


图 4 0.3 eV, 5.0 eV 沉积薄膜中原子配位数沿薄膜厚度分布

可以用沉积薄膜中原子配位数, 以及单个原子势能沿薄膜厚度的分布, 量化分析沉积原子入射动能对薄膜及表面结构的影响. 原子配位数, 就是原子的第一最近邻原子的个数, 配位数的多少, 显示了该原子周围的原子分布的密度大小. 从一定程度上, 配位数的多少, 也能反映该原子周围区域的密度大小^[22]. 如图 4 所示, 在不同入射动能下, 薄膜内部原子配位数平均值大于 Be 金属标准晶体结构的第一最近邻原子数为 12, 说明沉积薄膜以较为密集的方式排布. 沉积动能为 5.0 eV 时薄膜中原子配位数大于沉积动能为 0.3 eV 时相应的配位数. 这说明, 粒子沉积动能较高时沉积薄膜密度较大, 这一结论与已有研究结果是一致的^[5].

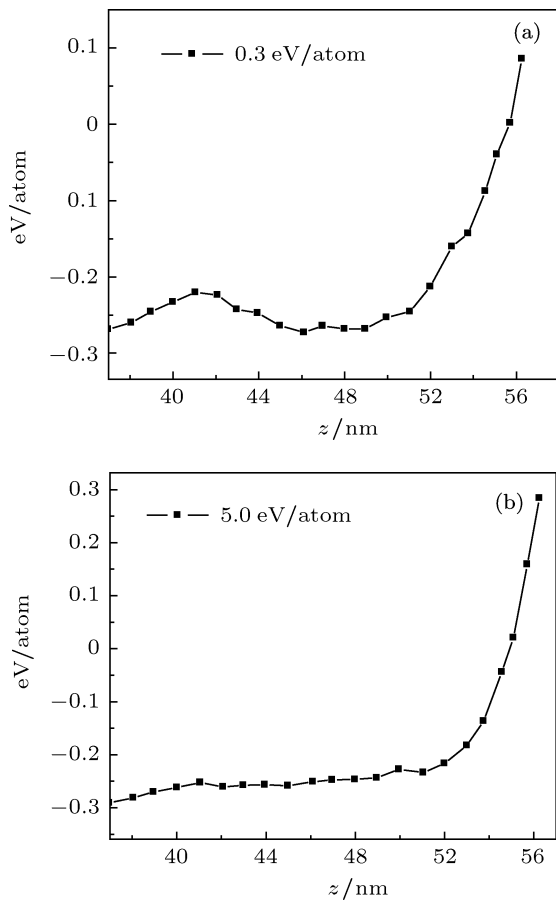


图 5 (a), (b) 分别为 0.3 eV, 5.0 eV 入射动能沉积薄膜中单个原子能量分布

另外, 薄膜表面原子配位数均低于薄膜内部原子, 因此表面原子的能量状态和受力状态也有别于薄膜内部原子. 由单个原子势能沿薄膜厚度分布 (如图 5 所示) 可以看出: 薄膜表面处原子势能大于薄膜内部原子势能, 这是所谓的表面弛豫现象^[23]. 对于纳米薄膜而言, 表面原子弛豫不仅影响表面附近原子, 而且还将影响薄膜的整体性能, 这

种效应称为表面效应. 比较图 5(a), (b): 粒子沉积动能较大时, 单个原子势能沿薄膜分布较为连续. 原子应力具有能量密度的物理意义, 原子应力的维里部分等于其在邻域原子合成力场中的势能密度^[21]. 所以, 沉积动能为 0.3eV, 5.0eV 时薄膜中的原子应力分布, 分别对应图 5(a), (b) 中单个原子势能分布. 所以, 粒子沉积动能较大时, 薄膜中原子应力沿薄膜分布较连续. 这一结论与已有研究结果一致^[5].

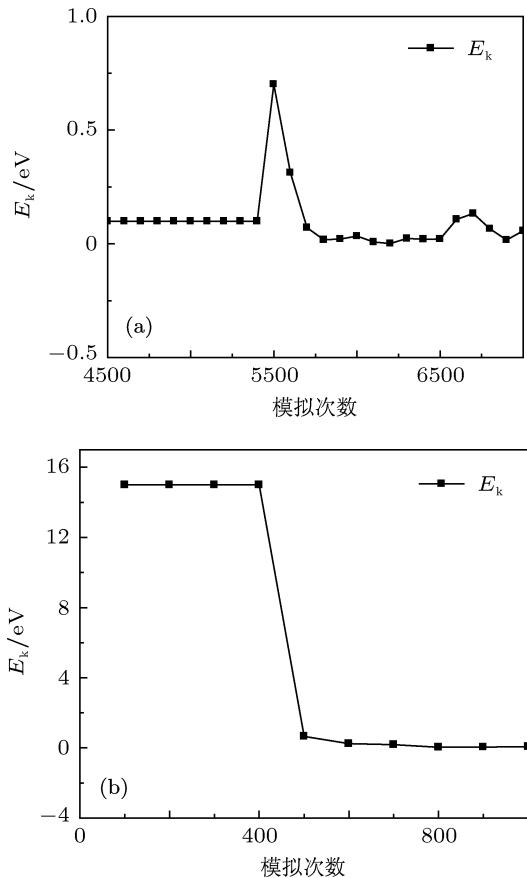


图 6 (a), (b) 入射动能分别为 0.1 eV, 15.0 eV 时, 单个粒子动能随模拟次数变化过程

单个原子沉积过程中发生能量转化的过程如下: 如图 6(a) 所示, 当入射原子与薄膜表面距离达到势函数的截断半径以内时, 开始发生相互作用, 这时粒子动能由于基底原子的吸引作用有微小上升, 接着由于基底的排斥作用迅速下降. 接着, 入射原子全部动能转化为薄膜原子的动能和势能, 并通过热浴耗散^[24]. 在沉积粒子接近基底表面时, 当粒子初始入射动能较小时 (< 10.0 eV), 粒子动能增加幅度的差别来自于基地表面不同位置吸引能大小的差别 (几个电子伏特范围内)^[9]. 但是当粒子沉积动能较大时 (> 10.0 eV), 如图 6(b) 所示, 初始动能为 15.0 eV 时, 粒子动能没有明显的增加, 这是因为粒子动能增加到一定程度, 截断半径内粒子沉积到

基底的时间过短,使动能的增加变得可以忽略.

4 结论

利用分子动力学方法模拟了 Be 原子在 Be 单晶基底上的沉积过程. 不同入射动能条件下,沉积薄膜表面形态有直观的差异. 在较低能量范围内,增加粒子入射动能可以减小薄膜的表面粗糙度. 但是,过高的入射动能,不利于减小薄膜表面粗糙度. 沉积薄膜表面原子配位数低于薄膜内部原子;单个

原子势能沿薄膜厚度的分布有表面弛豫现象;一定范围内,粒子沉积动能较大时,薄膜的密度较大;单个原子势能沿薄膜分布较为连续;同时薄膜中原子应力沿薄膜厚度分布较为连续. 粒子沉积过程中在基底表面附近,粒子动能增加的幅度差别来自于沉积位置的不同,但是粒子初始动能足够大的时候,粒子动能的增加可以忽略. 综上所述,沉积粒子初始动能是影响沉积薄膜形态,结构,及微观物理过程的关键因素.

-
- [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, 汤家铺 2000 物理学报 **49** 1124]
- [2] Schneider M, Rahman A, Schuller I K 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 604
- [3] Liang Dong, Smith R W 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 5682
- [4] Hong Z H, Hwang S F, Fang T H 2007 *Computational Materials Science* **41** 70
- [5] Zhang L, Feng J Y 2005 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **234** 487
- [6] Lee S, Chuang Y C 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 6309
- [7] Chung C Y, Chung Y C 2006 *Materials Letters* **60** 1063
- [8] Kim S P, Chung Y C 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 8564
- [9] Lee S G, Chung Y C 2007 *Applied Surface Science* **253** 8896
- [10] Albert M, Thoma D J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 2436
- [11] Ganchenkoval M G, Borodin V A 2007 *Physical Review B* **75** 054108
- [12] Meyerhoff R W, Smith J F 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 219
- [13] Nadal M H, Bourgeois L 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 033512
- [14] Benedict L X, Ogitsu T 2009 *Physical Review B* **79** 064106
- [15] Olijnyk H, Jephcoat A P 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 8913
- [16] Hite D A, Tang S J, 2003 *Chemical Physics Letters* **367** 129
- [17] Baskes M I, Johnson R A, 1994 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng* **2** 147
- [18] Daw M S, Baskes M I, 1984 *Phys Rev. B* **29** 6443
- [19] Daw M S, Foiles S M, Baskes M I, 1993 *Mater. Sci. Rep.* **9** 251
- [20] Lee S G, Chung Y C, 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 074905
- [21] Wen Y H, Zhu Y Z, 2003 *Advances in Mechanics* **33** 65(in Chinese) [文玉华, 朱玉曾 2003 力学进展 **33** 65]
- [22] Hong Z H, Hwang S F, Fang T H, 2010 *Computational Materials Science* **48** 520
- [23] Liang H Y 2001 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: China University of Sci and Tech) (in Chinese) [梁海弋 2001 博士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]
- [24] Kim B H, Chung Y C 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 044304

Atomistic study of deposition process of Be thin film on Be substrate

Huang Xiao-Yu¹⁾²⁾³⁾ Cheng Xin-Lu³⁾ Xu Jia-Jing¹⁾ Wu Wei-Dong^{1)3)†}

1) (*The Centre of Laser Fusion Research; China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

2) (*Hubei University of Education, Department of Physics and Electronics, Wuhan 430205, China*)

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

(Received 29 August 2011; revised manuscript received 27 September 2011)

Abstract

The deposition process for Be atoms on Be substrate is studied using molecular dynamic simulations. The morphologies of the deposited films are distinctly different under different incident energies. In a specified range, the surface roughness of the film decreases with the increase of the incident energy. However, the over-high incident energy is unfavourable for reducing the surface roughness of the film. The distributions of the coordination numbers and potential energy of the single atom are used to analyze the film structure under different incident energies. With the bigger incident energy the density of the film is bigger and the distribution of the potential energy of the single atom is more continuous. At the same time, the distribution of the atomic stress is more continuous. Finally, the energy conversion process of the single atom is given, and the influence of the initial incident energy on the locally accelerated energy near the substrate is analyzed.

Keywords: molecular dynamics, surface roughness, coordination number, potential energy of the single atom, density of the film

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

† E-mail: wuweidong@163.com