

非晶氧化钛薄膜形成过程中钛离子能量对表面结构影响的机理

陈仙 王炎武 王晓艳 安书董 王小波 赵玉清

Effect of titanium ion energy on surface structure during the amorphous titanium dioxide film deposition

Chen Xian Wang Yan-Wu Wang Xiao-Yan An Shu-Dong Wang Xiao-Bo Zhao Yu-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **63**, 246801 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.246801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.246801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2014/V63/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$U_{1-x}Pu_xO_2$ 热膨胀性质分子动力学模拟研究

Molecular dynamic study on thermal expansion of $U_{1-x}Pu_xO_2$

物理学报.2014, 63(8): 083103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.083103>

Al_n ($n=13-32$) 团簇熔化行为的分子动力学模拟研究

Molecular dynamical simulations of the melting properties of Al_n ($n=13-32$) clusters

物理学报.2013, 62(19): 193104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.193104>

UO_2 晶体中低密勒指数晶面表面能的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of surface energy of low miller index surfaces in UO_2

物理学报.2013, 62(10): 103104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.103104>

$Li+HF(v=0-3, j=0) \rightarrow LiF+H$ 反应的立体动力学理论研究

Stereodynamics study of $Li+HF(v=0-3, j=0) \rightarrow LiF+H$ reaction

物理学报.2013, 62(7): 073105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.073105>

脉冲激光烧蚀制备纳米 Si 晶粒成核气压阈值及动力学研究

Pressure threshold and dynamics of nucleation for Si nano-crystal grains prepared by pulsed laser ablation

物理学报.2011, 60(12): 126801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.126801>

非晶氧化钛薄膜形成过程中钛离子能量对表面结构影响的机理

陈仙[†] 王炎武 王晓艳 安书董 王小波 赵玉清

(西安交通大学电子与信息工程学院, 电子物理与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

(2014年4月28日收到; 2014年8月13日收到修改稿)

研究了非晶氧化钛薄膜沉积过程中入射钛离子能量对表面结构形成机理以及薄膜特性的影响. 模拟结果表明, 通过提高入射钛离子能量, 可以有效降低成膜表面粗糙度, 从而减小薄膜表面的光学散射损耗. 研究发现, 当入射离子能量提高后, 薄膜生长模式从“岛”状生长过渡到了“层”状生长, 且离子入射点附近的平均扩散系数也有显著增加, 这有利于形成更加平整的高质量薄膜表面.

关键词: 薄膜生长, 分子动力学, 表面结构

PACS: 68.55.A-, 31.15.xv, 81.15.Aa, 02.60.-x

DOI: 10.7498/aps.63.246801

1 引言

非晶氧化钛薄膜具有良好的光学、化学、电学特性, 已在工业生产及科学研究领域广泛应用, 因此受到的关注越来越多^[1-8]. 非晶氧化钛薄膜的结构和形态的形成过程比较复杂, 往往受到制备工艺等很多因素的影响. 当非晶氧化钛薄膜作为光学薄膜使用时, 薄膜的结构和形态决定其光学特性. 因此, 制备工艺与薄膜结构和形态之间的关系是表征薄膜光学特性变化的重要条件, 而制备工艺对薄膜结构和形态的影响机理是揭示和调控薄膜光学特性重要的理论基础, 是目前急需研究的课题^[9].

本文采用分子动力学模拟方法^[10,11], 从原子尺度上研究材料的结构特征及物理特性, 从而揭示工艺过程对薄膜结构和形态的影响, 建立研究薄膜光学特性与工艺之间的理论基础和计算依据, 为实现薄膜光学特性的设计和调控奠定基础.

早期由于计算能力的限制, 对于薄膜生长的模拟多采用二维模型, 如 Guenther^[12] 研究了离子能量对光学薄膜生长的影响, 得到了离子能量大于 5 eV 时薄膜沉积是类似于瞬态流体的生长方式, 可以得到十分平整的薄膜表面, 但是由于二维模型的

局限性, 无法给出更详细的生长过程的信息. 随着计算机技术的发展, 采用分子动力学方法对大体系进行三维模拟成为可能^[5,10-13]. 因此, 本文采用分子动力学方法模拟不同离子能量下光学薄膜的三维生长过程, 研究了入射钛离子能量对非晶氧化钛薄膜表面结构形成的影响机理. 结果表明: 当入射钛离子能量从 5 eV 增加到 80 eV 时, 薄膜表面粗糙度逐渐降低; 当能量不超过 20 eV 时, 薄膜偏向于“岛”状模式进行生长; 随着能量的增加, 逐渐向“层”状模式过渡, 可以有助于形成更平整的薄膜表面.

2 模拟方法

本文采用的针对氧化钛体系的势函数由 Matsui 和 Akaogi^[14] 提出 (简称 MA 势函数). Hoang^[15], Kaur 等^[16] 曾应用 MA 势函数对非晶氧化钛进行模拟研究, 并取得了与实验及第一性原理计算相符合的结果.

MA 势函数重写为如下形式:

$$U(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (1)$$

[†] 通讯作者. E-mail: mus_c@qq.com

其中, $U(r_{ij})$ 表示原子 i, j 之间的相互作用势, 右边第一项为排斥项, 第二项为极化项, 第三项为库仑项; r_{ij} 表示原子 i, j 之间的距离; Ti, O 原子电荷为 $+2.196e, -1.098e$ (e 表示 1 个电子所带的电量), 其他参数见表 1.

表 1 MA 势函数参数 [14]

相互作用	$A_{ij}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\rho_{ij}/\text{\AA}$	$C_{ij}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-6}$
Ti—Ti	717653.9571	0.154	120.9967
Ti—O	391052.7442	0.194	290.3920
O—O	271718.8311	0.234	696.9407

MA 势函数中极化项和排斥项均为短程作用力, 在计算过程中采用截断半径进行处理, 本文采用的截断半径为 8 \AA ; 而库仑项为长程作用力, 在计算过程中采用 Wolf 等 [17] 的加和方法处理.

本文采用 lammmp 软件 [18] 进行分子动力学模拟. 模拟过程为:

1) 采用熔化-淬火方法获取非晶氧化钛薄膜体系(这里体系温度加到 5000 K 使之完全熔化, 淬火温度为 300 K), 体系大小为 4.5 nm \times 4.5 nm \times 4.5 nm, 使用周期性边界条件, 体系密度为 4.25 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$;

2) 在 z 方向采用自由边界条件, 对体系进行弛豫, 得到含有表面的非晶氧化钛薄膜体系;

3) 以 2) 中得到的体系为基底, 基底温度为 300 K, 入射粒子为钛离子和氧离子, 模拟离子沉积过程, 进行氧化钛薄膜的生长.

在模拟过程中, 参考了 Guenther [12] 的结果, 主要针对高能部分 (大于 5 eV) 进行研究. 另外考虑到一般光学薄膜沉积过程中离子能量不高于 100 eV, 因此, 入射钛离子的能量分别选为: 5, 10, 20, 30, 50 和 80 eV, 氧离子能量为 1 eV. 对于不同钛离子能量, 沉积的钛离子总量均为 500 个, 为了保证沉积到表面的钛离子充分氧化, 入射钛离子:氧离子比例保持为 1:40. 对于不同能量钛离子的沉积, 总时间相同. 模拟过程中体系温度由 Nose-Hoover 热浴法控制, 模拟时间步长取为 1.0 fs.

3 结果与讨论

3.1 入射离子能量对非晶氧化钛薄膜结构的影响

首先对不同沉积条件下得到的非晶氧化钛薄膜结构进行对关联函数 (RDF) 分析, 并统计体系中钛、氧配位数分布, 结果如图 1 和图 2 所示.

从图 1 结果可以看出, 在非晶氧化钛体系中仅存在短程有序性, 而长程有序性消失. 上述 RDF 中第一峰的位置分别对应于非晶氧化钛体系中 Ti—O, Ti—Ti, O—O 的平衡距离, 如表 2 所示, 与文献 [15] 的模拟结果以及文献 [19] 实验测量的结果一致.

从图 2 可以看出, 钛、氧配位数统计结果显示, 非晶氧化钛薄膜体系中钛配位数以 6 为主, 平均为 5.76, 氧配位数以 3 为主, 平均为 2.88, 这与 Hoang [15] 得到的结果一致. 通过以上对比, 可以确定本文模拟的结果与实际相符.

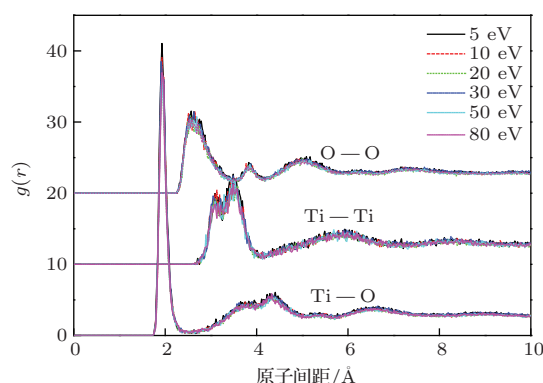


图 1 (网刊彩色) 不同入射钛离子能量沉积非晶氧化钛结构的 RDF (图中对于不同入射能量, RDF 曲线走势基本一致, 曲线交织在一起)

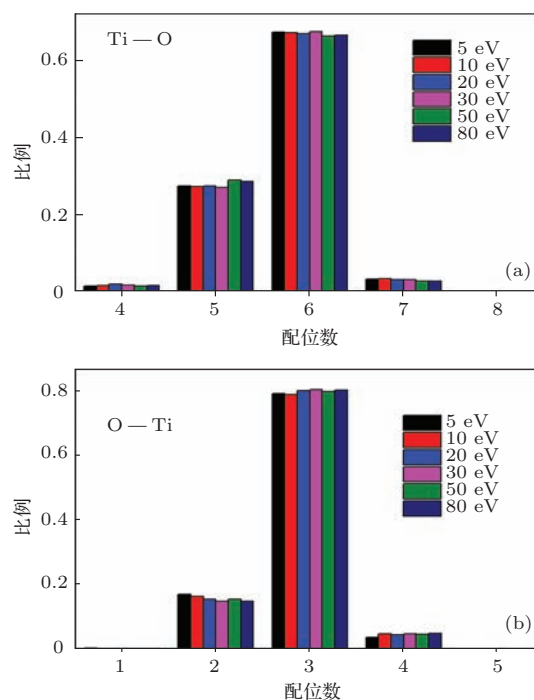


图 2 (网刊彩色) 不同入射钛离子能量沉积非晶氧化钛体系中 Ti, O 配位数分布

3.2 入射钛离子能量对非晶氧化钛薄膜表面结构及形成机理的影响

3.2.1 入射钛离子能量对非晶氧化钛薄膜表面结构的影响

对非晶氧化钛薄膜表面粗糙度与入射钛离子能量的关系进行模拟分析, 结果如图3所示. 随着入射钛离子能量的增加, 薄膜表面粗糙度明显减小; 在能量低于20 eV时, 薄膜表面粗糙度受到入射离子能量的影响非常明显, 而能量超过20 eV后, 薄膜表面粗糙度受到入射能量的影响逐渐减小.

表2 各种原子间距的比较

	$r_{\text{Ti-O}}/\text{\AA}$	$r_{\text{Ti-Ti}}/\text{\AA}$	$r_{\text{O-O}}/\text{\AA}$
Hoang ^[15]	1.85	3.00—3.47	2.59
本文结果	1.93	3.05—3.50	2.63
实验结果 ^[19]	1.96	3.00—3.55	2.67

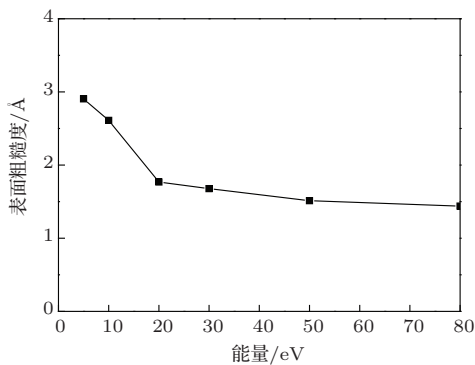


图3 非晶氧化钛薄膜表面粗糙度与沉积钛离子能量的关系

对薄膜表面原子排列分布进行了分析, 结果如图4所示. 在入射钛离子能量较低时(5和10 eV), 薄膜表面具有明显的岛状结构分布, 表面粗糙度较大; 在入射钛离子能量较高(20—80 eV)时, 薄膜表面非常平整, 无明显的岛状结构, 薄膜具有较小的表面粗糙度, 与上述表面粗糙度的计算分析一致.

3.2.2 入射钛离子能量对薄膜表面结构的影响机理

对不同能量钛离子入射, 求得入射点局部原子的均方位移(the mean-squared displacement, MSD)与时间的关系曲线, 对MSD曲线中上升区间进行线性拟合并求导数, 得到其平均扩散系数, 对不同入射能量下的平均扩散系数进行统计, 结果如图5所示. 随着入射离子能量的增加, 入射点局部

的离子扩散系数显著增加, 从而提高了这一区域离子的迁移能力. 根据Guenther^[12]提到的表面扩散理论, 随着温度的增加, 扩散系数增大. 本文中, 入射离子的能量增加会导致局部温度的升高, 从而使局部扩散系数增大, 与表面扩散理论结果一致.

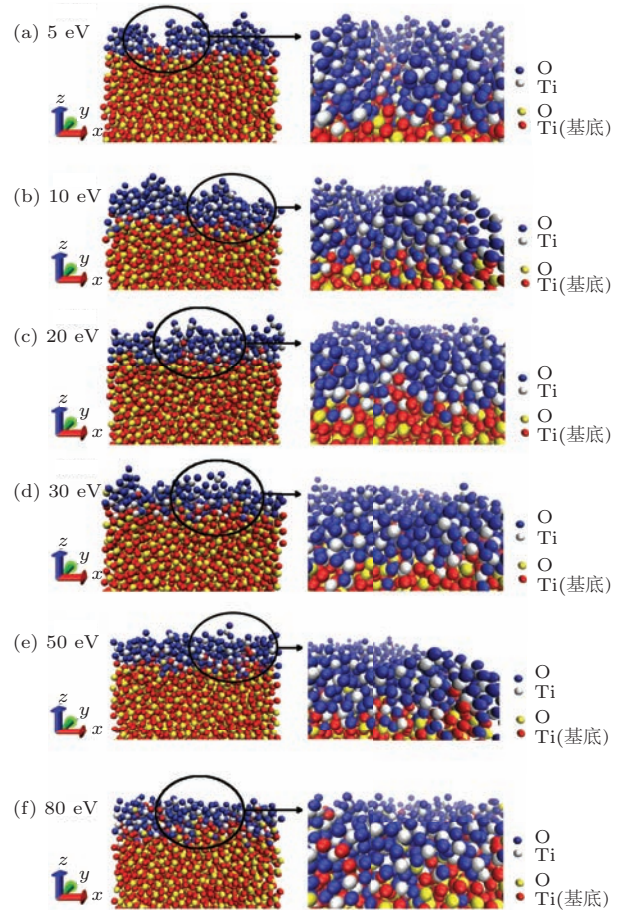


图4 (网刊彩色) 不同入射钛离子能量沉积非晶氧化钛薄膜表面原子结构(图中所有体系模拟时间均为2.5 ns, 右侧放大图在3D视图中观察的距离更近, 观察点更接近表面, 可以看到更多的表面形貌, 使得视图与左侧的侧视图有一定区别) (a) 5 eV; (b) 10 eV; (c) 20 eV; (d) 30 eV; (e) 50 eV; (f) 80 eV

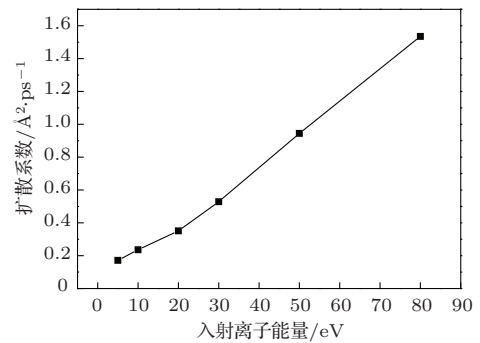


图5 入射点周围平均扩散系数

选取入射离子能量分别为 10, 20, 30 eV, 对薄膜生长的初始状态进行了观察分析, 结果如图 6 所示. 入射离子能量为 10 eV 时, 沉积的离子容易聚集在一起, 并且基底表面结构受到的影响较小; 能量为 20 和 30 eV 时, 入射钛离子嵌入到了基底表层, 与基底形成了互融. 结合前面关于表面原子结构的讨论, 可以确认在钛入射离子能量低

于 20 eV 时, 薄膜偏向于“岛”状模式进行生长, 成膜的表面粗糙度较大; 当入射钛离子能量达到和超过 20 eV 后, 薄膜生长过程中入射离子与基底表面形成互融, 更接近于“层”状生长模式, 可以形成更平整的薄膜表面. 该结果解释了低能量离子利于形成岛状, 高能量离子形成层状的生长机理.

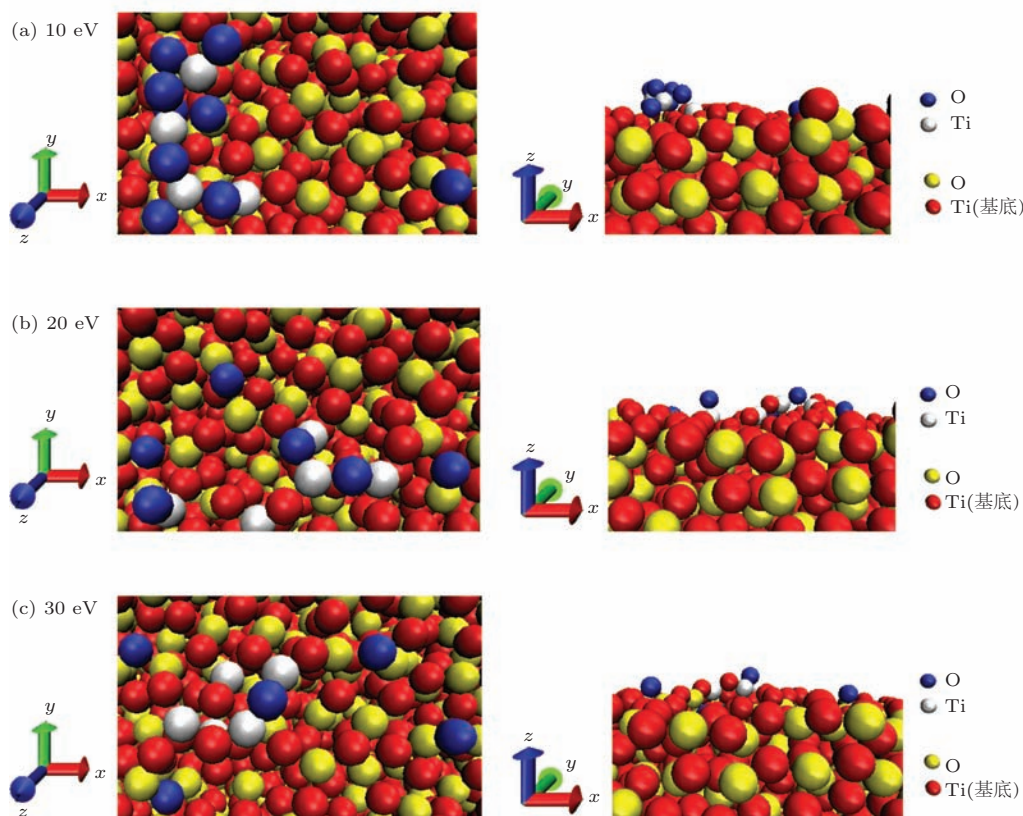


图6 (网刊彩色) 入射钛离子能量对薄膜生长的影响 (图中所有体系模拟时间为 50 ps, 然后体系弛豫 100 ps)
(a) 10 eV; (b) 20 eV; (c) 30 eV

4 结 论

本文采用分子动力学方法研究并初步揭示了非晶氧化钛薄膜生长过程中入射钛离子能量对成膜表面结构及形成机理的影响, 结果显示, 入射离子能量从 5 eV 增加到 80 eV, 薄膜表面粗糙度显著降低. 根据薄膜表面原子结构以及入射点局部平均扩散系数的分析, 在入射钛离子能量低于 20 eV 时, 薄膜以“岛”状模式进行生长, 成膜后在薄膜表面具有明显的岛状结构分布; 当入射能量达到以及超过 20 eV 后, 入射离子与基底形成互融, 薄膜类似于“层”状模式进行生长, 表面非常平整. 本文初步解释了薄膜岛状和层状形成的机理. 由于光学薄膜表

面粗糙度小意味着更小的表面散射损耗, 因此, 在光学薄膜制备过程中, 通过采用一定的方法增加入射离子的能量可以有效提高成膜的表面特性, 从而提高薄膜的整体光学特性. 本文的研究结果对于光学薄膜的制备工艺设计、薄膜特性的调控具有指导意义.

参考文献

- [1] Goosens A, Maloney E L, Schoonman J 1998 *Chem. Vapor Deposition* **4** 109
- [2] Vydianathan K, Nuesca G, Peterson G, Eisenbraun E T, Kaloyeros A E 2001 *J. Mater. Res.* **16** 1838

- [3] Ahn K H, Park Y B, Park D W 2003 *Surf. Coat. Technol.* **171** 198
- [4] Konstantinou I K, Albanis T A 2003 *Appl. Catal. B: Environ.* **42** 319
- [5] Köhler T, Turowski M, Ehlers H, Landmann M, Ristau D, Frauenheim T 2013 *J. Phys. D* **46** 325302
- [6] Li D D, Wang L L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 034212 (in Chinese) [李冬冬, 王丽莉 2012 物理学报 **61** 034212]
- [7] Li J Q, Liu F M, Ding P 2010 *Chin. Phys. B* **19** 098101
- [8] Zhang T H, Piao L Y, Zhao S L, Xu Z, Wu Q, Kong C 2012 *Chin. Phys. B* **21** 118401
- [9] Kaiser N, Pulker H K (translated by Liu X, Wang Z S, Yi K) 2003 *Optical Interference Coatings* (Hangzhou: Zhejiang University Press) p42 (in Chinese) [凯泽 N, 普尔克 H K 著 (刘旭, 王占山, 易葵 译) 2003 光学干涉薄膜 (杭州: 浙江大学出版社) 第42页]
- [10] Bager N, Georgieva V, Calderin L, Todorov I T, van Gils S, Bogaerts A 2009 *J. Cryst. Growth* **311** 4034
- [11] Taguchi M, Hamaguchi S 2007 *Thin Solid Films* **515** 4879
- [12] Guenther K H 1993 *Thin Films for Optical Systems Proc. SPIE* **1782** 344
- [13] Yang P, Wu Y S, Xu H F, Xu X X, Zhang L Q, Li P 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 066601 (in Chinese) [杨平, 吴勇胜, 许海锋, 许鲜欣, 张立强, 李培 2011 物理学报 **60** 066601]
- [14] Matsui M, Akaogi M 1991 *Mol. Simul.* **6** 239
- [15] Hoang V V 2007 *Phys. Stat. Sol. b* **244** 1280
- [16] Kaur K, Prakash S, Goyal N, Singh R, Entel P J 2011 *Non-Cryst. Solids* **357** 3399
- [17] Wolf D, Koblinski P, Phillpot S R, Eggebrecht J 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 8254
- [18] Plimpton S J 1995 *J. Comp. Phys.* **117** 1
- [19] Petkov V, Holzhuter G, Troge U, Gerber T, Himmel B 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **231** 17

Effect of titanium ion energy on surface structure during the amorphous titanium dioxide film deposition

Chen Xian[†] Wang Yan-Wu Wang Xiao-Yan An Shu-Dong
Wang Xiao-Bo Zhao Yu-Qing

(Key Laboratory for Physical Electronics and Devices of Ministry of Education, School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 28 April 2014; revised manuscript received 13 August 2014)

Abstract

In this paper, we investigate the influences of the surface structure formation mechanism and the film properties on the incident titanium ion energy in the amorphous TiO₂ thin film deposition process. The results show that the surface roughness of the film is reduced by increasing the energy of the incident titanium ions, and then the optical scattering loss of the film surface will decrease. It is also found that when the incident ion energy is increased, the film growth pattern changes from the “island-like” growth to the “layer-like” growth, and the surface diffusion coefficient of ions near the incident point is also significantly increased, which is conducive to the formation of more smooth film surface.

Keywords: film growth, molecular dynamics, surface structure

PACS: 68.55.A-, 31.15.xv, 81.15.Aa, 02.60.-x

DOI: 10.7498/aps.63.246801

[†] Corresponding author. E-mail: mus_c@qq.com