

用多体势模拟金原子簇与金薄膜的 相互作用(I)^{*}

金原子簇轰击引起的表面损伤

潘正瑛 李融武

(复旦大学物理二系, 上海 200433)

(1994年7月6日收到)

发展了一种描述金原子间相互作用的多体势, 它是结合二体 Moliere 势与半经验紧束缚势的一种混合势. 将该混合势应用于分子动力学模拟中, 研究了金原子簇与金薄膜的碰撞动力学. 模拟了能量为 3250 eV/cluster 的金原子簇轰击金(100)表面后, 衬底表面原子尺度的损伤. 计算机模拟观察到金薄膜晶体结构的改变及表面轰击坑的形成. 还讨论了原子簇轰击薄膜过程, 簇原子与靶原子间集体相互作用的特征.

PACC: 7920N; 3640; 3440

1 引 言

原子簇束与固体相互作用已广泛用于表面研究. 例如, 能量为十至百 eV/atom 的原子簇束轰击能引起材料表面溅射, 产生表面轰击坑(craters). 较低能量的原子簇束(数个至数十 eV/atom)表面镀膜可以减少材料的表面损伤并增强附着力^[1]. 与离子束注入相比, 实验发现原子簇束与固体表面相互作用有很强的非线性效应. 一定能量的原子簇轰击薄膜的归一化溅射产额(每原子平均溅射产额)为单原子轰击溅射产额的数倍到数十倍^[2]. 表面轰击坑的产生也与原子簇大小密切相关. 这些非线性效应与原子簇注入过程原子间的集体相互作用密切相关. 近年来, 分子动力学(MD)模拟已成为研究原子簇与固体相互作用的重要方法. 它可以模拟多原子间的同时碰撞以及由此而产生的一些非线性效应^[3-5]. 然而, 在以往的大多数计算机模拟中, 原子间的相互作用势仅是简单的对势(如 Moliere 势, Born-Mayer 势等). 这些对势仅能模拟原子簇注入后级联碰撞的早期特征($t \leq 100-200$ fs), 不能给出轰击后的弛豫过程^[5,6]. 对于研究轰击引起的材料表面改性, 原子间相互作用势的选择是极为重要的. 近年来发展了一种紧束缚势(tight-binding, 又称 TB 势), 它能较好地反映过渡金属及贵金属的物理、化学性质^[7,8]. 本文发展了一种混合势, 它是 TB 势与 Moliere 势的结合. 我们将该混合势应用于 MD 模拟中, 研究金原子簇与金薄膜的碰撞动力学, 重点研究碰撞过程的集体相互作用特征. 本文研究能量为

* 国家自然科学基金资助的课题.

3.25 keV 的金原子簇轰击金薄膜后,衬底表面原子尺度损伤的发展过程.

2 相互作用势与计算模型

应用 TB 势的 MD 模拟,可以给出过渡金属和贵金属的结构性质,它还能计算原子的平均平方移位(MSD)随温度的变化,结果均与实验符合较好^[7].在 TB 势中,第 i 个原子的势能包括吸引和排斥两项之和.吸引势 E_b^i 为两阶矩形式的多体紧束缚势,

$$E_b^i = - \left\{ \sum_{j \neq i} \xi^2 \exp[-2q(r_{ij}/d_0 - 1)] \right\}^{1/2}, \quad (1)$$

排斥势 E_r^i 为 Born-Mayer 型类对相互作用,

$$E_r^i = \sum_{j \neq i} V_r(r_{ij}), \quad (2)$$

$$\text{式中} \quad V_r(r_{ij}) = A \exp[-p(r_{ij}/d_0 - 1)]. \quad (3)$$

体系的总势能为

$$E_t = \sum_{i=1}^N (E_r^i + E_b^i) = \sum_{i=1}^N E^i, \quad (4)$$

式中 r_{ij} 为原子 i 与 j 之间的相对距离, d_0 为最近邻晶格原子间的距离.参数 A, p, q 及 ξ 的值由拟合金属材料在 0 K 的格点参数、内聚能及弹性常数得到.金原子与金原子间相互作用的势参数值见文献^[7].由于该相互作用势仅与原子间相对距离 r_{ij} 的大小相关,原子 i 所受的力 F_i 可表示为

$$F_i = - \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial E_i}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial E_j}{\partial r_{ij}} \right) \frac{r_{ij}}{r_{ij}}. \quad (5)$$

由(1)和(5)式看出,与对势不同,TB 势中原子 i 与原子 j 之间的相互作用不仅与两原子间的相对距离 r_{ij} 有关,而且与两原子周围的局域环境有关.TB 势可以较好地描述金原子间的低能相互作用,而在本文所研究的原子簇注入事件中,注入原子的能量为数百 eV/atom.由于二体 Moliere 势能较好地描述较高能量(大于数十 eV/atom)原子间的弹性碰撞.我们发展了一种描述金原子间相互作用的多体混合势.该混合势保留了 TB 势中的吸引部分 E_b^i .并通过一个立方对势将 TB 势中的排斥部分 E_r^i 与高能端的 Moliere 势相接.新的混合排斥对势 $V_{rh}(r_{ij})$ 的形式为

$$V_{rh}(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{z_1 z_2 e^2}{r_{ij}} \sum_{k=1}^3 \alpha_k e^{-\beta_k(r_{ij}/a_m)} & r_{ij} \leq r_1; \\ a'_0 + a'_1 r_{ij} + a'_2 r_{ij}^2 + a'_3 r_{ij}^3 & r_1 \leq r_{ij} \leq r_2; \\ V_r(r_{ij}) = A \exp[-p(r_{ij}/d_0 - 1)] & r_2 \leq r_{ij}, \end{cases} \quad (6)$$

式中 Moliere 势的参数 $\alpha_k = \{0.35, 0.55, 0.10\}$, $\beta_k = \{0.3, 1.2, 6.0\}$, 屏蔽长度 a_m 取为 0.0752 nm^[9].内插立方势与 Moliere 势及 $V_r(r)$ 之间的连接点分别为 r_1, r_2 . r_1, r_2 的选择需不影响晶体平衡位置的晶格常数及内聚能.参数 a'_0, a'_1, a'_2, a'_3 是可调参数,以满足排斥对势及其一阶导数在连接点 r_1, r_2 连续.图 1 所示为两个金原子间相互作用混合排斥对势 $V_{rh}(r)$ 与两原子间距离 r 之间的关系.图 1 中箭头所标为连接点 r_1, r_2 的位置.采

用混合势后体系的总势能为

$$E'_i = \sum_{i=1}^N \left[\sum_{j \neq i} V_{\text{th}}(r_{ij}) + E_b^i \right]. \quad (7)$$

为了检验该混合势的合理性, 将(1), (6)和(7)式构成混合势用于正则系综的分子动力学模拟中, 计算晶体金的热力学性质. 结果表明, 用该势能得到正确的内聚能值. 此外, 由该势计算得到金原子偏离平衡位置的平均平方移位(MSD)随温度的变化与实验符合得很好^[10].

本文的 MD 模拟为三维动力学计算. 衬底金为 fcc 晶体结构, 衬底大小为 $10a_0 \times 10a_0 \times 6a_0$, a_0 为晶格常数. 金原子簇也是 fcc 结构, 近似球形, 它包含一个中心原子及其最近邻原子. 大部分计算中, 原子簇中原子个数 $n_1 = 13$. 为了研究原子簇大小的影响, 模拟的最小原子簇为 $n_1 = 2$. 金原子簇偏离晶轴方向(极角 $\theta = 10^\circ$, 方位角 $\varphi = 8^\circ$)注入单晶金的(100)表面以减弱晶轴方向引起的奇异效应.

在文献[11]的 MD 模拟程序中, 将原子间的相互作用势和力作相应的改动, 即得到本文的模拟程序. 与势的变动相应, 由于多体势考虑了较远距离原子间的相互作用, 势的截止半径 $r_{\text{cut-off}}$ 选为 $1.6 a_0$, 即 fcc 晶体的第 5 个及第 6 个近邻原子距离之间. 显然选用多体势后大大增加了计算量. 模拟的初始时间步长选为 0.2×10^{-15} s. 在新的程序中, 模拟的中间时刻, 积分步长可以自动调节, 它与该时刻原子的最大速度成反比. 这样大大节省了 CPU 时间. $t = 0$ 时, 原子簇球的底部与衬底表面的最近距离选为 $0.62 a_0$. (文献[11]对势的截止距离). 此时, 原子簇与衬底之间几乎没有相互作用. 原子簇的初始能量 $E_0 = 3250$ eV. 模拟终止时刻为 $t = 0.5 - 1$ ps, 它包括了原子簇轰击引起的级联碰撞过程及稳定的空位、填隙子形成的弛豫过程. 由于本文的模拟中仅考虑了有限体积的衬底, 边界条件尚未包括在内, 尚不能模拟原子位置重新排列的退火相.

3 结算结果与讨论

由 MD 模拟, 得到原子簇轰击后各个不同时刻原子簇及晶体靶中原子的三维坐标和动量. 通过原子位置的一系列快照可以研究原子簇与衬底原子碰撞的动力学特征, 以及轰击引起晶体表面结构的改变过程.

图 2 示出能量为 3250 eV 的金原子簇轰击单晶金(100)后, 簇原子和衬底原子 x, z 坐标位置的侧视图. $t = 100$ fs 时, 几乎所有的簇原子到达靶表面, 由于集体碰撞, 原子簇和靶表面发生形变. $t = 200$ fs 时, 由于靶表面受压缩, 产生局域无序. 与此同时, 原子簇被解离, 簇原子和靶原子得到加热并相互扩散. $t = 500$ fs 时, 由于能量、动量守恒, 整个晶体

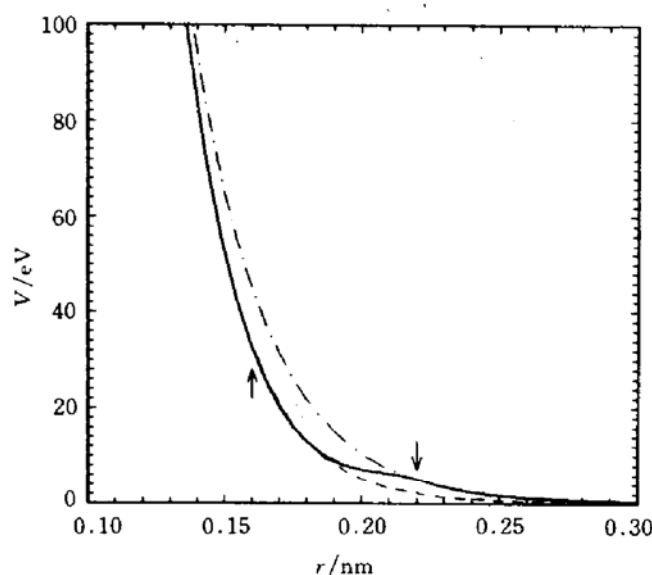


图1 金-金原子间相互作用混合势中的排斥对势 $V_{\text{th}}(r)$ 与两原子间距离 r 的关系
箭头所示为连接点 r_1, r_2 的位置;
——为 V_{th} ; ---为 V_r ; - · - 为 Moliere 势

靶沿 z 方向及两侧呈辐射状的挤压及膨胀. $t = 1$ ps 时, 整个晶体呈无序状.

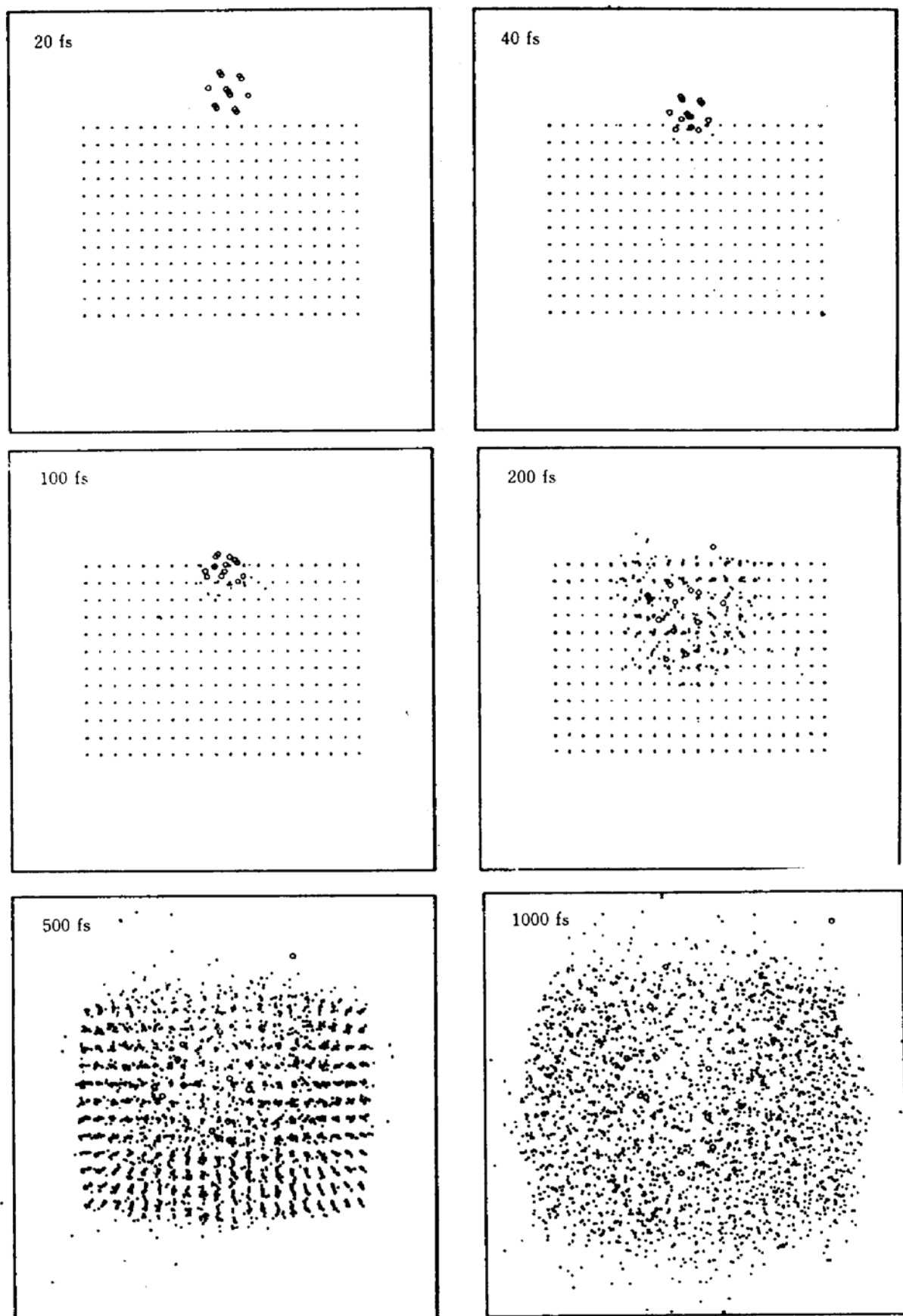


图2 $(\text{Au})_{13}$ 轰击 $\text{Au}(100)$ 后, 各个不同时刻原子簇($\bullet$)和衬底原子($\cdot$) x, z 位置的侧视图

$$E_0 = 3250 \text{ eV/cluster}$$

图3为靶原子密度沿 z 方向的分布. 所取坐标原点 $x = y = z = 0$ 位于靶的中心. 原子簇沿正 z 方向($\theta = 10^\circ$, $\varphi = 8^\circ$)注入. $t = 0$ 时, 原子密度为完整fcc结构对应的层状分布. 随着时间的增长, 原子密度为完整fcc结构对应的层状分布. 随着时间的增长, 原子密度的层状分布渐趋弥散. $t = 1$ ps时, 原子密度的层状分布几乎消失. 由图3原子密度的 z 方向分布可以得到第 j 层原子的平均 z 坐标 $z^{(j)}$, 并将靶原子按其 z 坐标分层. 若原子 i 的 z 坐标满足 $z^{(j-1)} + (z^{(j)} - z^{(j-1)})/2 \leq z_i \leq z^{(j)} + (z^{(j+1)} - z^{(j)})/2$, 则原子 i 属于第 j 层. 满足 $z^{(1)} - (z^{(2)} - z^{(1)})/2 \leq z_i \leq z^{(1)} + (z^{(2)} - z^{(1)})/2$ 的原子定义为表面第一层原子. 从图3看出, 从 $t = 0$ 到500 fs, 原子层的位置变化不大, 平均层间距仍为 $a_0/2$. 为了更清晰了解轰击引起的晶体表面原子尺度的损伤, 图4示出不同时刻表面二层原子 xy 坐标位置的俯视图. 图中“ $\cdot$ ”为第一层原子, “ $\circ$ ”为下一层原子. 从图4中看出在 $t = 200$ fs时表面开始形成轰击坑, $t = 500$ fs时空洞增大并渐趋稳定. 最大的轰击坑线度约为 $3a_0$ 宽, $3a_0$ 深.

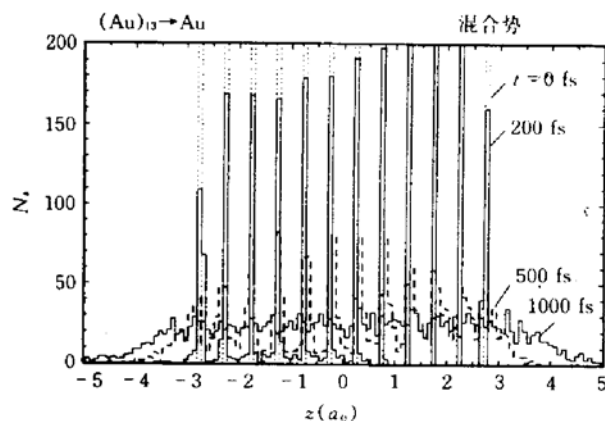


图3 $(\text{Au})_{13}$ 轰击 Au(100)后的不同时刻, 金靶中原子数密度的深度(z 方向)分布
 $E_0 = 3250 \text{ eV}/\text{cluster}$

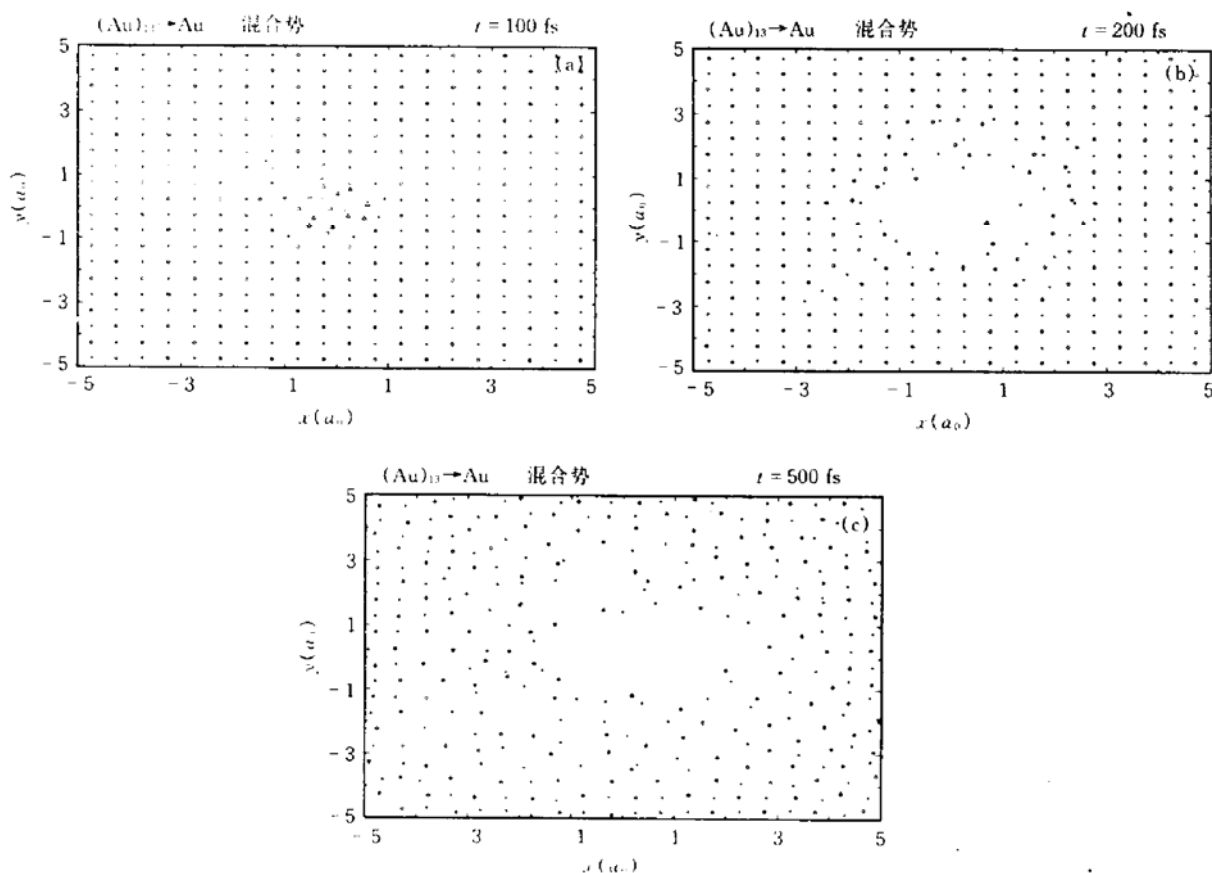


图4 对应图3中表面第一层($\cdot$)、第二层($\times$)衬底原子及位于该二层的簇原子($\triangle$)的 x, y 位置的俯视图原子簇中原子个数 $n_1 = 13$, 原子间相互作用势为多体混合势

为了研究原子簇大小对材料表面损伤的影响,还模拟了 $n_1 = 2$, $E_0 = 3250$ eV/cluster 的金原子簇轰击金靶(100)的事件,其它注入条件均与 $n_1 = 13$ 的事例相同.虽然此时注入原子的能量较前者高(1625 eV/atom),但是在衬底表面看不到明显的轰击坑.图5示出原子簇($n_1 = 2$)轰击后, $t = 500$ fs 时靶表面第一、第二层原子位置的俯视图.它表明,轰击产生的表面损伤与原子簇大小密切相关^[1].这种表面轰击坑在较大原子簇轰击时将更显著.分析本文的模拟结构,原子簇与材料表面的碰撞有如下几个特征:

- 1) 由于原子间的结合,原子簇作为一个整体轰击靶表面,直到 $t = 100$ fs 时它尚未完全分解.所以轰击开始时是一个较大体积的原子簇与衬底表面的整体相互碰撞.
- 2) 级联碰撞过程.在离子注入中,注入离子在靶中产生空位及反冲原子,运动的靶原子与静止的靶原子碰撞,再产生移位原子(子级联),形成级联发展过程.级联碰撞密度较低,而且大量的反冲原子能量很低(反冲原子能谱近似正比于 E^{-2} , E 为反冲原子的能量.而在原子簇注入过程,先注入的簇原子(front 原子)与靶表面原子碰撞,产生移位原子及子级联.与此同时,后注入的簇原子(back 原子)注入到局域无序的靶中,不少靶表面原子受到二次或二次以上注入原子的碰撞.这种多个簇原子与靶表面原子的相继碰撞更增加了表面损伤.
- 3) 注入簇原子间的相互作用.前方的簇原子与靶表面原子发生碰撞,产生表面散射并与后注入的簇原子相碰.这种多次散射在靶表面形成了高密度的级联碰撞,产生一些非线性现象.例如,在级联碰撞早期产生一些高能原子^[11],而在级联碰撞后期,增加了表面损伤.

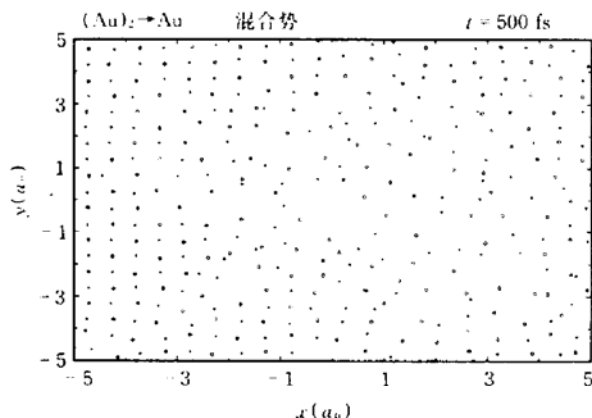
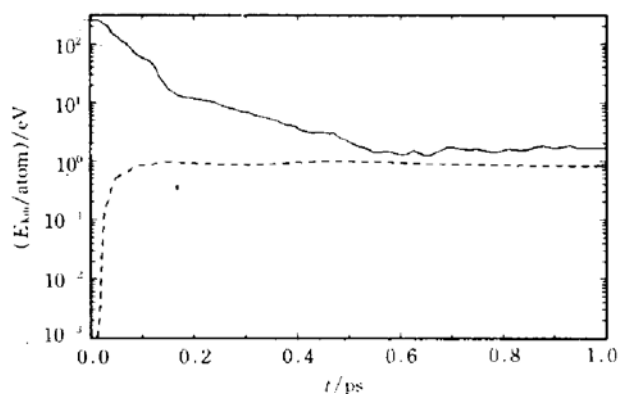
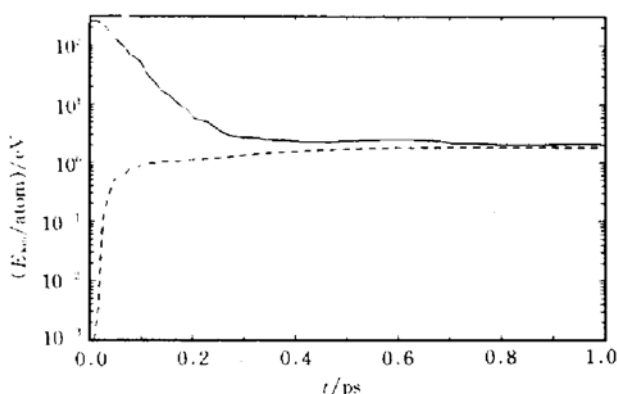


图5 与图4相同,仅改变原子簇中原子个数为 $n_1 = 2$, $t = 500$ fs, $E_0 = 3250$ eV/cluster



(a)混合多体势



(b)Moliere 势

图6 原子簇(Au)₁₃轰击 Au(100)后,原子簇(——)和靶原子(---)的平均动能随时间的改变

在模拟轰击引起晶体结构变化同时,还计算了原子簇与晶体靶之间的能量传递.图6所示为注入簇原子和靶原子的平均动能随时间的改变.从图6中看出,在开始的整体碰撞阶段($40 \text{ fs} \leq t \leq 200 \text{ fs}$),原子簇与靶表面的相互压缩、形变过程,原子簇与靶之间的能量传递最快,然后是原子簇分解,注入原子定向运动的动能逐渐转变为簇原子及靶原子无规

则运动的动能, 簇原子和衬底原子得到加热. $t = 500$ fs 后, 达到瞬态平衡. 若在统计平均动能时略去飞离靶表面的原子, 两者的平均动能接近, 均为 1 eV/atom . 它表明, 局域融化有可能发生^[6].

为了研究计算机模拟中相互作用模型的影响, 我们用 Moliere 对势模拟了同样能量的 $(\text{Au})_{13}$ 轰击 Au(100) 事件, 观察衬底表面结构的变化过程. 结果发现, 在级联碰撞的早期 ($t < 200$ fs), 两种模型的碰撞过程非常类似. 在 $t > 300$ fs 时两者的差别显示出来. 用 Moliere 势模拟时, 靶晶体明显地向外膨胀. 图 7 为用 Moliere 势模拟得到的 $t = 500$ fs 时衬底表面损伤, 除了相互作用势改变外, 其它参数均与图 4 相同. 与图 4 相比, 靶表面整体结构松散, 而轰击坑不明显. 参考图 6(b), $t > 300$ fs 后, 原子簇原子的平均能量近似为 3 eV . 此时大部分原子能量低于 10 eV , 由于没有长程多体势, 不能正确描述填隙子与空位再结合及稳定空位形成的弛豫过程, 所以, 应用简单 Moliere 势的 MD 模拟可以反映轰击引起的原子级联碰撞过程的早期特征, 而不能正确描述材料表面原子尺度的损伤.

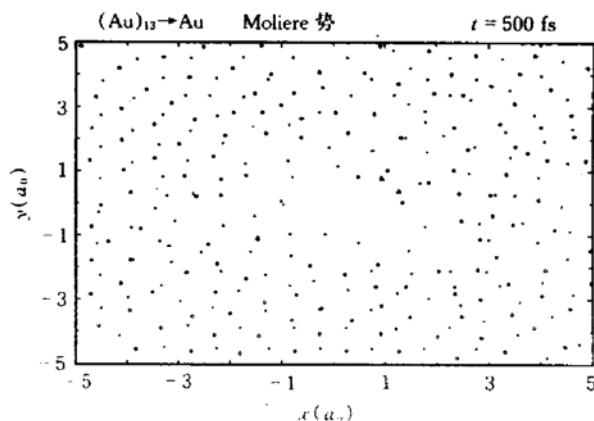


图 7 同图 4, $t = 500$ fs, 原子间相互作用势为 Moliere 排斥对势

我们的研究结果表明: 1) 应用 MD 模拟, 原子间的相互作用势采用多体混合势, 可以模拟原子簇轰击后材料表面原子尺度的损伤. 2) 在本文所研究的能量范围, Moliere 势与多体混合势同样能描述级联碰撞早期的物理特征. $t > 200$ fs 时簇原子的平均能量低于 10 eV , 多体势效应呈现, $t > 500$ fs 时级联碰撞的后期及稳定的空穴、填隙子形成过程, 多体势的作用更为重要. 3) 低能原子簇轰击可以在材料表面形成轰击坑, 它是原子簇和衬底表面原子集体碰撞的结果. 这种表面损伤随原子簇大小的改变呈非线性变化.

本工作得到中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室以及大连理工大学三束材料改性国家重点联合实验室部分资助, 作者表示感谢.

- [1] R. J. Beuhler *et al.*, *Chem. Rev.*, **86**(1986), 521.
- [2] M. G. Blain, S. Della-Negra, H. Joret, Y. Le, Beyec and E. A. Schweikert, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 1625.
- [3] M. Hautala, Z. Pan and P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **A44**(1991), 7428.
- [4] M. H. Shapiro and T. A. Tombrello, *Nucl. Instr. and Method.*, **B62**(1991), 35.
- [5] Z. Pan, *Phys. Lett.*, **A172**(1993), 378.
- [6] Horngming Hsieh, R. S. Averback, Harrell Sellers and C. P. Flynn, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 4417.
- [7] By V. Rosato, M. Guillope and B. Legrand, *Phil. Mag.*, **A59**(1989), 321.
- [8] B. Loisel, D. Gorse and V. Pontikis, *Surf. Sci.*, **221**(1989), 365.
- [9] M. T. Robinson and I. M. Torrens, *Phys. Rev.*, **B9**(1974), 5008.
- [10] M. Hou and Z. Pan, Invited Talk at COSIRES94, Santa Barbara, California, USA, July (1994).
- [11] 潘正瑛, 物理学报, **42**(1993), 1887.

SIMULATIONS OF INTERACTIONS BETWEEN GOLD CLUSTERS AND GOLD THIN FILMS WITH A MANY - BODY POTENTIAL (I) SURFACE DAMAGES INDUCED BY GOLD CLUSTERS

PAN ZHENG-YING LI RONG-WU

(*Department of Physics II, Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 6 July 1994)

ABSTRACT

A hybrid potential, which is the combination of the Moliere with a semiempirical tight-binding potential has been developed in this paper. The collision dynamics between gold clusters and gold thin films has been simulated by means of molecular dynamics simulations. The hybrid potential is applied in the simulation. The clusters bombard on Au(100) surfaces at the energy of 3250 eV per cluster. Radiation damages of the gold thin films at atomic scale have been studied. The changes of crystalline structures and the craters on the surface have been predicted. The collective nature of the interactions between clusters and thin films has been discussed.

PACC: 7920N; 3640; 3440