

# 空位在金刚石近(001)表面扩散的分子动力学模拟\*

胡晓君 戴永兵 何贤昶 沈荷生 李荣斌

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

(2001 年 7 月 16 日收到, 2001 年 10 月 13 日收到修改稿)

用分子动力学方法模拟了空位在金刚石近(001)表面的扩散过程, 研究了温度对空位扩散的影响. 结果表明, 当温度为 1000K 左右时, 位于近表面第二层上的空位开始向表面运动; 当温度在 1400—2000K 时, 空位完全扩散到表面. 这与实验结果和其他计算结果符合得很好. 同时发现, 温度为 1400—1800K 时, 空位的扩散经历了两次迁移运动, 其分别对应了均方位移图中的两个极大值. 在不施加任何约束的条件下得到了空位的动态扩散路径, 空位在金刚石近(001)表面的扩散势垒约为 0.42eV. 并探讨了一定温度下空位数目增多及其不同排列方式对空位扩散的影响.

关键词: 金刚石, 空位, 扩散, 分子动力学

PACC: 8210, 7115, 6170, 6630

## 1. 引言

空位在金刚石中有着极为重要的作用, 它对金刚石薄膜的生长及其电学和光学等性能都有极大的影响. Bar-Yam 和 Moustakas<sup>[1]</sup>在 1989 年提出一个准热力学模型, 认为在少量空位存在的条件下生长金刚石薄膜是很困难的. 由于空位在金刚石中的形成能低于其在石墨中的形成能, 并且低压的生长环境使衬底表面空位浓度大, 故石墨中不易形成, 因此空位有利于金刚石的形核和稳定生长. Mainwood<sup>[2]</sup>利用阴极发光 (CL) 方法, 研究发现在金刚石生长过程中, 近表面大量空位运动到表面或与其他空位结合形成空位集团. 他们还从宏观上研究了金刚石表面上一定浓度的空位向内部扩散的现象, 得到了空位的浓度与薄膜深度的关系. 由于温度是金刚石薄膜生长中的一个重要参数, 并且从前人的研究<sup>[1,2]</sup>可知在金刚石生长过程中空位起到了重要作用, 因此温度的变化怎样影响金刚石近表面空位的扩散是一个有意义的问题, 有助于理解空位在金刚石生长过程中的作用机理. 就我们所知, 温度对空位扩散的影响和空位在金刚石近(001)表面的扩散过程, 如空位的扩散路径、扩散势垒以及影响空位扩散的诸多因素等问题前人还未做过系统地研究. 如 Halicioglu<sup>[3]</sup>只

研究了空位在金刚石表面的形成, 发现表面层的空位如要运动到第二层, 在能量上是不利的. Breuer 等人<sup>[4]</sup>利用从头计算方法研究了金刚石体结构中各种电性的空位的扩散和扩散势垒等问题. 在研究空位的扩散时, 他们利用准动态方法, 即让空位的最近邻原子在一定的约束下, 逐步运动到空位的位置, 以此完成空位的扩散; 并且由于他们使用的计算方法的限制, 模拟所用的计算原胞很小, 为  $C_{44}H_{42}$  团簇, 这在一定程度上可能影响计算的准确性. 实验上, 利用光学或电学的方法来研究空位, 得到的多是各种情况的平均值, 无法区分各种因素对空位的影响, 而利用分子动力学的计算机模拟, 不仅可以有效的控制空位的种类, 还可以方便地改变各种因素来考察其对空位扩散的影响<sup>[5]</sup>.

本文利用分子动力学方法, 借助 Tersoff<sup>[6]</sup>多体作用势, 运用较大的系统, 在不施加人为约束的条件下研究温度对空位扩散的影响、空位在金刚石近(001)表面的扩散路径及其扩散势垒等问题, 并探讨了一定温度下空位数目增多及其不同排列方式对空位扩散的影响.

## 2. 计算方法

采用  $5a \times 5a \times 5a$  ( $a$  是金刚石的晶格常数) 的

\* 国家自然科学基金(批准号: 50082005)资助的课题.

计算原胞  $z$  方向为 20 层,每层 50 个原子,总原子数为 1000 个。 $x, y, z$  的正方向分别沿  $[100], [010]$  和  $[001]$  方向。为了得到垂直于  $z$  方向的自由表面,底部两层原子作为静态衬底而被固定,并采用两维的周期性边界条件,即只在  $x$  和  $y$  方向上施加周期性边界条件,去掉  $z$  方向上的周期性边界条件<sup>[7]</sup>。用 Tersoff 多体作用势<sup>[6]</sup>描述原子之间的相互作用,速率版的 Verlet 算法求解原子运动的牛顿方程<sup>[8]</sup>,时间步长为 1fs,速度标度方法使系统保持在一定的温度上<sup>[9]</sup>。在研究过程中发现,产生空位的瞬间的模拟原胞结构会影响空位的扩散。为了研究一定条件下温度对空位扩散的影响,我们采用以下方法使产生空位时模拟原胞的结构保持一致:各原子的初始坐标由 0K 下体材料的晶格位置确定;在 300K 下弛豫 5ps 后,移走计算原胞表面第二层上的一个原子,得到空位,然后让含有空位的系统在 300K 下再弛豫 5ps,以后各温度下的计算都以此弛豫结束时各原子的位置为起点。模拟过程中温度在 300—2000K 之间变化。计算过程中记录空位的最近邻原子在各时间步上的位置。

空位的扩散系数根据 Einstein 关系式计算,

$$D = \frac{u_{\alpha}^2}{2N_d t}, \quad (1)$$

其中  $D$  为扩散系数,  $u_{\alpha}^2$  为相应原子的均方位移,  $t$  为时间,  $N_d$  为所计算的相空间的维数。均方位移可以反映原子的振动特性方面的信息,也是描述原子在固体中扩散的有用的量<sup>[10-12]</sup>。空位的扩散是通过其最近邻原子的运动来实现的<sup>[13]</sup>,在这里我们用空位的位于计算原胞表面的最近邻原子的均方位移来定量描述空位的运动,它的具体算式为

$$u_{\alpha}^2 = r_{\alpha}^2 - r_{\alpha}^2(\alpha = \{x, y, z\}). \quad (2)$$

其中  $r_{\alpha}$  为各原子在各方向的位置,尖括号表示在时间上的平均。空位的扩散势垒通过 Arrhenius 公式计算

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{E_m}{k_B T}\right], \quad (3)$$

其中  $D_0$  为指前因子,  $E_m$  为扩散势垒,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为系统温度。

### 3. 结果与讨论

图 1 所示为不同温度下空位的位于表面的最近邻原子在模拟时间内的均方位移曲线。图中各点是

根据计算过程中记录的原子位置及其与时间的关系计算的不同时间段上的均方位移。从图 1(a)可看出,温度较低时,原子的均方位移变化不大,说明原子始终在某一位置上弛豫,没有大的迁移运动;当温度达到 1000K 左右时,约 5ps 时原子的均方位移曲线上出现了一个极大值,这表明原子在这一时间段上发生了较大幅度的迁移,运动到了一个新位置,并且以后一直在这个位置上弛豫。分析原子的位置变化可知,这个原子是向空位位置上运动的。这说明当温度在 1000K 左右时,位于金刚石近(001)表面第二层上的空位开始向表面运动。从图 1(b)可知,温度为 1400—1800K 时,原子的均方位移在各自相应的时刻出现了两个极大值,这表明原子有两次较大幅度的迁移运动。分析此原子的运动轨迹,发现原子首先向空位方向迁移了一定距离,达到一个新位置,然后在这个位置上弛豫一段时间,随后又开始第二次迁移,并最终达到空位的位置。就我们所知,这是首次发现在这一温度范围内,金刚石近(001)表面的空位的这种两次迁移的扩散现象。这一具体的迁移过程可从在反面的空位扩散路径中得到。当温度为 2000K 时,原子的均方位移只有一个极大值,表明原子的扩散只经历了一次迁移,并且其所用的时间仅为 400fs。同时,随温度的增高,空位的最近邻原子的均方位移的第一个极大值出现的时间越早,并且其值也逐渐增大。这表明随温度升高,空位向表面运动的速度逐渐加快。这是很容易理解的,因为温度越高,原子获得的能量越大,越容易克服扩散势垒。通过以上的分析,并比较图 1(a)和(b),可以发现,只有当原子的均方位移出现一个极大值,并且其值达到一临界值  $1.91 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$  时,原子才有机会完全扩散到空位中,相应的温度在 1400K 左右,而当温度在 1000—1300K 范围时,空位是可以运动的,虽然其不一定能完全扩散到表面。Mainwood<sup>[2]</sup>的计算和预测结果认为,当衬底温度为 1073—1373K 时,空位会运动到金刚石的表面;Davies 等人<sup>[14]</sup>的实验结果也表明,II a 型金刚石在 973K 退火,空位浓度会急剧下降,说明空位在 973K 时是可以运动的;本文的模拟结果与他们的结果符合得很好。

目前在实验上,金刚石膜的沉积温度一般在 973—1073K 范围内<sup>[15-18]</sup>,而从我们的模拟结果可以看出,在这一温度区间,空位是可以运动的,这说明空位的运动与金刚石的生长可能确存在某种内在联系。Bar-Yam 和 Moustakas<sup>[1]</sup>的模型认为在石墨是稳

定相的试验条件下得到了金刚石,衬底表面的大量空位起了很大的作用.如果这个预测成立,那么我们可以认为金刚石的生长不仅与空位存在的数量有关,而且还与空位是否能够运动有关.Badzian 等人<sup>[19]</sup>发现金刚石膜沉积时,衬底的最佳温度约为 1273K.Zhu 等人<sup>[20]</sup>的实验研究表明,当衬底温度低于最佳温度时沉积的膜中容易出现较多的非晶碳相,温度高于最佳温度则有利于石墨的生长.在我们的模拟中,当温度增高时,空位的扩散速度明显加快,虽然温度升高会使金刚石中产生一些空位,但由于金刚石中的空位形成能较高<sup>[21,22]</sup>,因此最终单位时间内衬底表面的空位浓度将降低.根据 Bar-Yam 和 Moustakas 的模型,空位浓度低将有利于石墨的生长,所以我们的模拟结果解释了实验上高温沉积金刚石膜容易得到石墨的现象.

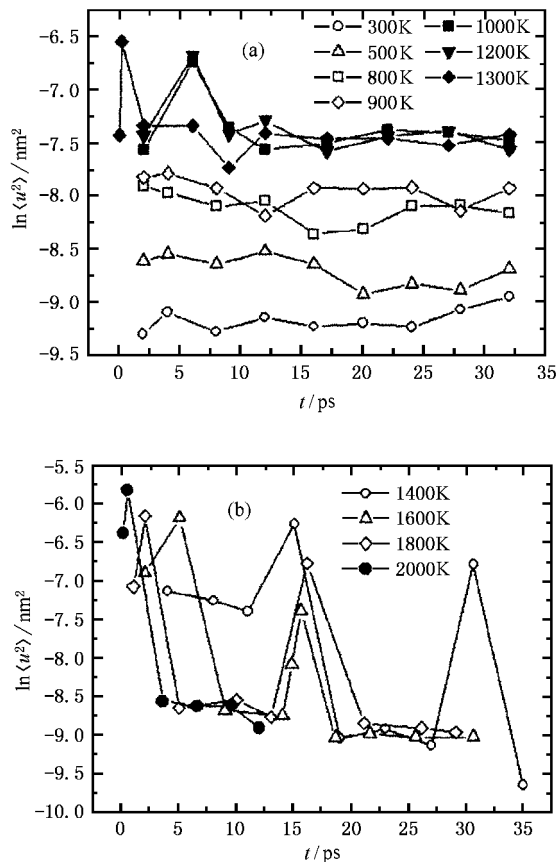


图 1 不同温度下,空位的位于表面的最近邻原子在模拟时间内的均方位移曲线 (a) 300—1300K (b) 1400—2000K

为了进一步理解空位在 1400—1800K 时的扩散过程中存在的两次迁移现象,我们研究了空位的动态扩散路径.Breuer 等人<sup>[4]</sup>利用准动态方法,通过研究空位的最近邻原子向空位位置扩散的路径来研究

空位在体金刚石中的扩散路径.他们将原子约束在 [111] 方向移动,然后使其在垂直于这个方向的平面上弛豫,平衡后再进行下一步的移动,最终得到空位的扩散路径.我们的模拟中不对原子施加任何人为的约束,得到了空位的动态扩散路径.图 2 为 1800K 时空位的扩散路径简图.从图 2 可以看出,原子位置 B, C, D 排列比较密集,而 E, F, G 间隔较大;并且分析发现 BCD 和 EFG 分别对应了原子的两次迁移.另外,一些研究者在研究空位的扩散路径时,将鞍点 (saddle point) 固定在原子扩散的起点和终点连线的中点上<sup>[4,23]</sup>.在我们的计算中,如果原子的均方位移不能超过  $1.91 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$ ,那么该原子很难扩散到空位中,因此均方位移  $1.91 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$  对应的原子位置应该被看作鞍点,在图 2 中为 C 点,显然其并不是路径 ABCDEFGH 的中点.Jiang 等人<sup>[24]</sup>认为这可能与空位的最近邻原子在运动到空位的位置前必须打断其原来的键有关.打断键比成键要困难得多,因此在相同的时间内,断键前的原子位置变化较小(如 B, C, D);而断键以后的再成键过程是能量减小的过程,原子运动要相对快一些,所以 E, F, G 间隔较大.显然此路径不关于鞍点对称,这可能还与表面结构与体结构之间的差异有关.从图 2 还可以看出,原子绕 [111] 方向有旋转运动,研究发现这种旋转运动是为了使原子在扩散过程中的断键数最少,从而使原子的扩散在能量上更为有利.另外,空位扩散到表面后,系统的总能量会下降.在计算中也没有发现位于近表面第三层的空位扩散到第二层上.

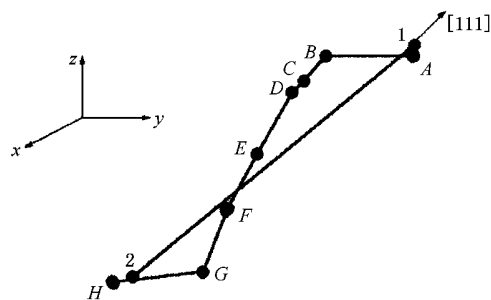


图 2 空位在 1800K 时的动态扩散路径简图 (连线 ABCDEFGH 为扩散路径,连线 1—2 代表 [111] 方向)

从上面的计算结果可知,位于第二层上的空位在较高温度才会扩散到表面,故利用扩散系数求空位的迁移势垒时,只考虑了高温阶段的扩散系数.按 (1) 式计算的扩散系数与温度的关系如图 3 所示.根据图 3,用线性拟合方法得到指前因子  $D_0 = 3.69 \times$

$10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  扩散势垒  $E_m = 0.42 \text{ eV}$ . Mainwood<sup>[2]</sup>得到天然金刚石中的空位迁移能为  $2.3 \text{ eV}$ ;在 Breuer 等人<sup>[4]</sup>的计算中,团簇中空位的扩散势垒为  $2.8 \text{ eV}$ ; Bernhole 等人<sup>[23]</sup>计算的空位迁移能为  $1.7\text{—}1.9 \text{ eV}$ . 但这些值指的都是金刚石体结构中空位的扩散势垒. 空位在体结构中的扩散比其在近表面的扩散要困难得多<sup>[12]</sup>,故空位在表面的扩散势垒应该比其在体结构中的扩散势垒要小得多. 这表明我们的模拟结果是合理的,同时这也说明空位在金刚石近表面确实更易扩散,这对金刚石薄膜的生长是有帮助的,这从另一个方面支持了 Bar-Yam 和 Moustakas<sup>[1]</sup>的模型.

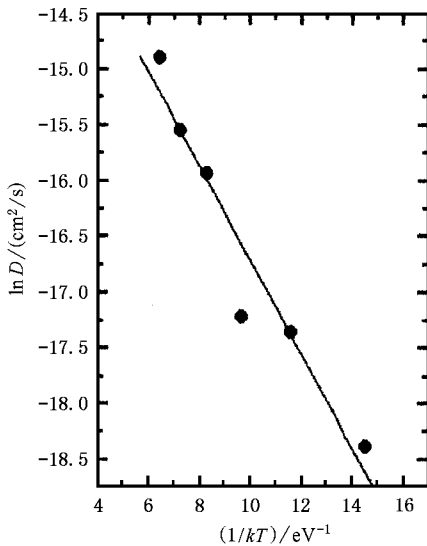


图3 空位扩散的 Arrhenius 关系图

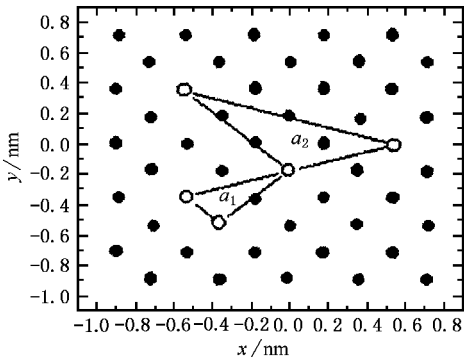


图4 空位的两种排列方式

另外,还研究了一定温度下,空位数目增多和空位的不同排列方式对空位扩散的影响.在系统温度

为  $1800 \text{ K}$  时,考察近表面第二层上的三个空位,两种不同排列方式(图4)对空位运动的影响.  $a_1$  排列下,第一个空位扩散到表面所用的时间为  $7 \text{ ps}$ ,比第二层上只有一个空位时,该空位扩散到表面需要的时间( $12 \text{ ps}$ )少了近  $5 \text{ ps}$ .说明在这种排列方式和空位数目下,第一个空位的扩散速度快得多. De Lorenzi 等人<sup>[25]</sup>证实空位的数目增多可以提高空位的迁移速率. 本文的结果与此一致.但在  $a_2$  排列下,第一个空位扩散到表面所需的时间为  $12 \text{ ps}$ ,与单一空位存在时的情形相差不大,并且随时间的延长,近表面第二层上的另两个空位会依次消失在表面.即是说,空位相隔较远,在足够的模拟时间内,各空位会逐一扩散到表面,但  $a_1$  排列下的另外两个空位在相当长的模拟时间内都没有扩散到表面.这说明单位面积内空位的密度不同,其扩散到表面所需的时间和能够扩散的空位数都不相同,这说明了空位运动的复杂性.

## 4. 结 论

利用分子动力学方法,借助于 Tersoff 多体作用势,研究了温度对金刚石近(001)表面的空位扩散的影响,并利用空位的最近邻原子的均方位移来表征空位的扩散.在不施加人为约束的情况下得到了空位从近表面第二层运动到表面上的动态扩散路径.结果表明:

1. 当温度在  $1000 \text{ K}$  左右时,空位开始向表面运动.温度为  $1400\text{—}2000 \text{ K}$  时,空位完全扩散到表面.这与实验值和其他计算结果符合得很好,并预示了金刚石膜的生长不仅与空位存在的数量有关,而且与空位是否能够运动有关.随温度增加,空位的扩散速度也增加.结合 Bar-Yam 和 Moustakas 的模型解释了实验上在高温下沉积金刚石膜易得到石墨的现象.

2. 温度为  $1400\text{—}1800 \text{ K}$  时,空位的扩散经历了两次迁移运动,其分别对应了均方位移图中的两个极大值.

3. 空位扩散的鞍点不在其扩散路径的中点上.空位在金刚石近(001)表面的扩散势垒约为  $0.42 \text{ eV}$ .

4. 空位的扩散不仅与温度有关,还与空位的数目和排列方式等因素有关.本文的模拟结果反映了空位扩散的复杂性.

- [ 1 ] Bar-Yam Y and Moustakas T D 1989 *Nature* **342** 786
- [ 2 ] Mainwood A 1999 *Phys. Sta. Sol. ( a )* **172** 25
- [ 3 ] Halicioglu T 1993 *Thin Solid Films* **228** 293
- [ 4 ] Breuer S J and Briddon P R 1995 *Phys. Rev. B* **51** 6984
- [ 5 ] Rosenblum I , Adler J and Brandon S 1998 *Comp. Mater. Sci.* **12** 9
- [ 6 ] Tersoff J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566
- [ 7 ] Dai Y B *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 244 ( in Chinese ) [ 戴永兵等 2001 物理学报 **50** 244 ]
- [ 8 ] Allen M P and Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* ( Oxford :Clarendon press ) p79
- [ 9 ] Allen M P and Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* ( Oxford :Clarendon press ) p231
- [ 10 ] Kallinteris G C , Evangelakis G A and Papanicolaou N I 1996 *Surface Science* **369** 185
- [ 11 ] Sokhan V P , Nicholson D and Quirke N 2001 *J. Chem. Phys.* **113** 2007
- [ 12 ] Cheng Z N , Ding H and Lei Y 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 260 ( in Chinese ) [ 程兆年、丁弘、雷雨 1998 物理学报 **47** 260 ]
- [ 13 ] Duan X M , Sun D Y and Gong X G 2001 *Comp. Mater. Sci.* **20** 151
- [ 14 ] Davies G , Lawson S C , Collins A T , Mainwood A and Sharp S J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 13137
- [ 15 ] Takeuchi D , Yamanaka S , Watanabe H , Sawada S *et al* 1999 *Diamond and Related Materials* **8** 1046
- [ 16 ] Wang C , Irie M and Ito T 2000 *Diamond and Related Materials* **9** 1650
- [ 17 ] Ishigaki N and Yugo S 2000 *Diamond and Related Materials* **9** 1646
- [ 18 ] Kang J , Xiao C Y , Xiong Y Y , Wang Y G *et al* 2000 *Diamond and Related Materials* **9** 1691
- [ 19 ] Badzian A B , Badzian T , Roy R , Messier R and Spear K E 1988 *Mater. Res. Bull.* **23** 531
- [ 20 ] Zhu W , Randall C A , Badzian A R and Messier R 1989 *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** 2315
- [ 21 ] Zywieta A , Furthmuller J and Bechstedt F 1998 *Phys. Stat. Sol. ( b )* **210** 13
- [ 22 ] Mehandru S P , Anderson A B and Angus J C 1992 *J. Mater. Res.* **7** 689
- [ 23 ] Bernhole J , Antonelli A and Del Sole T M 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2689
- [ 24 ] Jiang Z and Brown R A 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 2046
- [ 25 ] De Lorenzi G and Jacucci G 1982 *Surface Science* **116** 391

## The vacancy diffusion near diamond ( 001 ) surface by molecular dynamics simulation \*

Hu Xiao-Jun Dai Yong-Bing He Xian-Chang Shen He-Sheng Li Rong-Bin

( State Key Laboratory of Metal Matrix Composite Materials , Shanghai Jiaotong University , Shanghai 200030 , China )

( Received 16 July 2001 ; revised manuscript received 13 October 2001 )

### Abstract

The diffusion process of the vacancy near diamond ( 001 ) surface and the effects of temperature on the vacancy diffusion were investigated by molecular dynamics simulation. The results show that when the temperature is about 1000K , the vacancy in the second layer begins to diffuse to the surface. In the 1400—2000K temperature range , the vacancy can migrate to the surface. This result is in a good agreement with that of experiment and other calculation. In the temperature range of 1400—1800K , two migration stages are observed in the vacancy diffusion process , which correspond to two maximums in the mean square displacement curves. In addition , the vacancy diffusion path was obtained without any constraints exposed on the atoms and the calculated diffusion barrier of the vacancy near diamond ( 001 ) surface is about 0.42 eV. We also discussed the effects of vacancy number and different vacancy arrangement on vacancy diffusion at a certain temperature.

**Keywords** : diamond , vacancy , diffusion , molecular dynamics simulation

**PACC** : 8210 , 7115 , 6170 , 6630

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No.50082005 ).