

能量粒子轰击金刚石的计算机模拟*

李荣斌 戴永兵 胡晓君 沈荷生 何贤昶

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室,上海 200030)

(2003 年 3 月 7 日收到,2003 年 5 月 19 日收到修改稿)

利用 Tersoff 势和分子动力学方法研究了初始动能为 500 eV 的硼粒子注入金刚石的微观行为.结果表明:硼注入后产生温度为 5000 K 的热峰,其寿命为 0.18 ps,同时产生半径为 0.45 nm 局部非晶化区域,三重配位原子数占该区域原子数的 7%.薄膜表层原子向内弛豫,近表层原子向外弛豫,表面层与近表层原子的间距减少了 15%,表面层表现为压应力.硼原子以 $B < 110 >$ 分裂间隙的形式存在于金刚石结构中.

关键词:分子动力学模拟,金刚石,硼,注入

PACC:6185

1. 引言

硼是金刚石中常见的杂质元素,在天然金刚石中就可以发现它的踪迹,通过往金刚石中掺硼可以得到 p 型金刚石.早在 20 世纪 60 年代,人们就开始研究离子注入金刚石的理论和方法,离子注入获得 p 型和 n 型金刚石的工艺已有报道^[1-3],但还未见得到高质量的 p 型或 n 型金刚石薄膜的报道,离子注入金刚石后产生的晶体微结构与性能的变化也未见报道.

理论上,许多研究者利用从头计算方法^[4,5],动力学的 Monte Carlo 方法^[6]及紧束缚分子动力学方法^[7]对硼在硅中的扩散进行了研究,用分子动力学(MD)方法模拟中低能量粒子(10—500 eV)硅原子^[8]及硼原子^[9]注入到硅中的行为也有报道.但未见将硼原子注入金刚石中的 MD 方法模拟的报道.由于 MD 本身所带假设少、能反映微观情况、可跟踪粒子的轨迹、系统较大和模拟结果准确等优点,因此本文将借助 Tersoff^[10]多体作用势函数以及 Matsunaga 等^[11]拟合得到的硼原子的 Tersoff 势参数,利用 MD 方法模拟常温(300 K)下 500 eV 的硼原子注入金刚石薄膜中引起的微观结构变化及特征. Tersoff 势是多体作用势函数,它不仅适用于金刚石结构,而且也适合于类金刚石结构的碳原子结构^[12,13], Saada

等^[14]利用 Tersoff 势函数研究了金刚石和石墨结构的许多物理性能以及金刚石和石墨结构互相转变过程,所得结果与无近似的量子力学从头计算值完全一致^[15].

2. 计算模型

2.1. 原子间势能

系统由入射粒子和衬底原子组成,MD 方法通过数值求解系统的运动方程,得到系统中 N 个粒子的相轨道,即 $r^N(t), P^N(t)$,系统的哈密顿正则方程为

$$\begin{aligned} dr_i/dt &= \partial H/\partial P_i = P_i/m_i, \\ dP_i/dt &= -\partial H/\partial r_i \\ &= -\nabla_i \Phi(r^N) \quad (i = 1, 2, \dots, N), \end{aligned} \quad (1)$$

而哈密顿量 H 为

$$H(r^N, P^N) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{P_i \cdot P_i}{m_i} + \Phi(r^N), \quad (2)$$

式中 $\Phi(r^N)$ 为系统的总势能,它只与粒子坐标有关而与动量无关; m_i, r_i, P_i 分别为 i 粒子的质量、位置和动量; r^N, P^N 表示 N 个粒子的位置和动量; t 为时间.

金刚石中碳原子是以共价键结合的,呈四面体结构,每个碳原子有 4 个最近邻原子,12 个次近邻

* 国家自然科学基金(批准号:50082005)资助的课题.

原子,其原子间的相互作用势不能采用传统的两体势而必须采用三体势或多体势^[16].本文采用的多体相互作用势-Tersoff势是一种半经验势,它的形式为

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} V_{ij}, \quad (3)$$

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}) [a_{ij} f_a(r_{ij}) + b_{ij} f_b(r_{ij})],$$

其中

$$b_{ij} = (1 + \beta_i^{\zeta_{ij}^{ni}}) - \frac{1}{2n_i},$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}).$$

这里, E 为体系的总势能, V_{ij} 为 i, j 原子间的成键能量,它包含有吸引两体系部分(f_a)和排斥两体系部分(f_b). f_c 为一个光滑切断函数,它使两原子间的相互作用在距离较远时光滑地趋向于零,而函数 b_{ij} 被称为键序函数(bond order function),它由同一原子的两个共价键的夹角(θ_{ijk})即体系中原子的三维空间结构决定,它反映的是原子间的三体相互作用, n_i 为 Tersoff 势的参数值,由文献[10]给出. 硼原子的 Tersoff 势参数由文献[11]给出. 模拟在正则系综下进行,用速率版的 Verlet 算法求解原子的运动方程,采用自动更新的 Verlet 邻表技术^[17]加快运算速度.

2.2. 动力学模拟

模拟采用的金刚石单晶的计算原胞为 40 层,每层由 100 个(10×10)碳原子组成,尺寸大小为 $2.52 \text{ nm} \times 2.52 \text{ nm} \times 3.57 \text{ nm}$,共 4000 个原子.碳原子的初始坐标由 0 K 温度下体材料的晶格位置确定.根据 Robert 等^[18]的工作将表面层原子构造为金刚石(001)-(2×1)重构表面.在 x 和 y 方向($[110]$ 和 $[1\bar{1}0]$)采用二维周期性边界条件,使粒子在水平面上成为无限^[19];在 z 方向($[001]$),让表面原子自由,使模拟的表面对应于真空下的清洁表面.底部两层原子作为静态衬底而被固定在原来的晶格位置上不动,坐标中心位于计算原胞的中心.以 0 K 下的金刚石(001)-(2×1)重构表面的原胞结构为模拟起点,在 300 K 下体结构弛豫 5 ps 后作为注入硼粒子的初始结构.硼粒子注入后模拟原子总数为 4001 个.在模拟过程中将静态衬底以上的 4 层原子作为恒温层,根据 Maxwell-Boltzmann 速度分配规律,利用速度标度方法使系统保持在温度为 300 K 的恒温层上弛豫.为了减小边界的伪反射能量效应,最外面的 3 层原子采用能量消失边界条件^[20].从距衬底表面一个晶格距离的高度(表面原子的作用范围之外),

为避免沟道效应以偏离 $[001]$ 方向 7° 入射一个能量 500 eV 的硼粒子,然后让晶体弛豫 2.5 ps.

3. 应力计算

薄膜的侧应力和局部原子应力计算采用下面的表达式:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{\rho}{n} \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{F(r_{ij})}{r_{ij}} (\Delta x_{ij})^2 \\ &= \frac{1}{n} \sum_i \sigma_i, \end{aligned} \quad (4)$$

式中

$$\sigma_i = \frac{\rho}{2} \sum_{j \neq i} \frac{F(r_{ij})}{r_{ij}} (\Delta x_{ij})^2.$$

这里 n 为给定区域内原子数, ρ 为给定区域内的原子密度, $F(r_{ij})$ 为 i 原子和 j 原子间的作用力, Δx_{ij} 为 i 原子和 j 原子在 x 方向的距离, r_{ij} 为 i 原子与 j 原子间的距离, σ_i 表示每个原子周围的局部应力环境. σ_{xx} 计算了穿过任意的垂直于薄膜表面的平面的原子间作用力的平均值.应力计算过程中两层固定的静态衬底被排除在外.

4. 结果及讨论

4.1. 热峰

在注入粒子进入基体过程中,入射粒子通过弹性碰撞将部分能量首先转移给与注入点相连的金刚石原子,同时快速的动能和势能转变使得表面产生了瞬时压力区,当应力区扩张时动能被释放,结果形成了高度扰乱的、温度非常高的区域.这就是离子注入中的“热峰”现象.把该现象看作是注入离子影响区的短程局部熔化.局部熔化的液相及随后快速冷却就形成了缺陷及非晶态等固态结构.为了确定“热峰”寿命, Marks 等^[21]计算原子均方根位移后发现,当试样温度在 3000—5000 K 范围之内,原子发生重新定位,这样就把温度在此区间内变化的时间定义为冷却时间.但是在金刚石晶体中,当温度为 300 K 时还有间隙扩散,而在 800 K 时还有空位扩散,因而必须采用其他的标准来确定原子重新定位的时间.事实上,金刚石原子重新定位涉及到三重配位的原子和四重配位的原子之间相互转变过程,这样可以将三重配位原子数目发生变化的时间确定为热峰寿命.图 1 为初始动能为 500 eV 的单个硼原子

注入金刚石过程中三重配位原子的数目随时间变化的模拟结果,大约弛豫 0.18 ps 三重配位原子的数目不发生变化.这与 Marks^[22]通过解热扩散方程得到的 400 eV 能量的单个粒子撞击金刚石表面的值 (0.21 ps)相近.

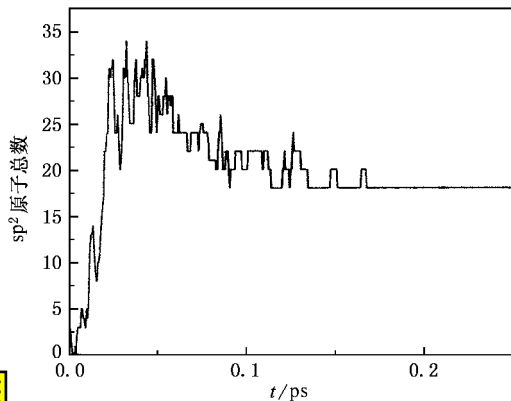


图 1 三重配位原子数与时间变化的关系

另外,还要确定热峰寿命对应的温度变化范围.文献[21, 22]用该温度的变化范围来确定冷却速率.为了估计这个温度范围,本文选择了一个包含有扰乱区域的范围.为此,定义了一个旋转半径

$$R_n = \sqrt{1/n \sum_{i=1}^n (r_i - r_{cm})^2}$$

其中 $r_{cm} = 1/n \sum_{i=1}^n r_i$ 为三重配位数原子的质心, r_i 指向第 i 原子, n 为三重配位原子的数目. R_n 反映了三重配位原子的空间分布.单个的 500 eV 的硼粒子注入金刚石时,形成的以 r_{cm} 为中心, R_n (包含缺陷的扰乱区)为半径的球形区域,该区域内所有原子的平均温度定义为热峰温度. R_n 最大值达到 0.45 nm, sp^2 的原子分数达 7%. 热峰温度随时间变化的关系见图 2.从图 2 可以看出,该区域的起始温度约为 5000 K,大约经过 0.18 ps (正如以上计算的热峰寿命)温度降为 1000 K 左右.

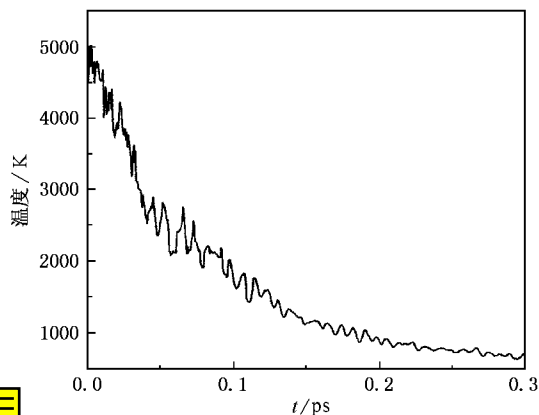


图 2 扰乱区的热峰温度随时间变化的关系

4.2. 近表层原子的行为

为了研究表层原子的弛豫问题,模拟中计算了近表层的各层原子的 z 轴距离和层间间距.表 1 给出了弛豫时间为 1.5—2 ps 平均的近表层各层原子的平均 z 轴距离 (z_i^s)以及层间间距 ($z_i^s - z_{i+1}^s$),同时给出了未注入离子的情形下各层原子的 z 轴距离 (z_i^c)和层间间距 ($z_i^c - z_{i+1}^c$),最后一列给出模拟距离与晶格距离之差.通过比较表明,可动的近表面原子层发生了弛豫,但弛豫的大小和方向各不相同.表面层的原子发生向内弛豫,大小为 0.00795 nm,除表面层外,其他各层都发生向外弛豫,最邻近表面层的第二层向外弛豫的幅度最大,达到 0.00573 nm.表面层和近表面层原子弛豫也造成了各层间的距离发生变化.从表 1 可以发现,表面层与第二层、第二层与第三层的层间间距分别为 0.07507 和 0.09104 nm,它们分别比原晶格原子层的间距减少 15% 和增加了 1.5%.Tromp 等^[23]的离子散射实验发现 Si(100)表面向内弛豫 0.0008 nm 及晶面间距减少了 6%.本模拟中发现硼注入金刚石也有相似的特点,而且发现第二层原子发生向外弛豫的信息.

表 1 原子层的模拟距离 z_i^s 与晶格距离 z_i^c 的比较

层序	z_i^s/nm	$(z_i^s - z_{i+1}^s)/\text{nm}$	z_i^c/nm	$(z_i^c - z_{i+1}^c)/\text{nm}$	$(z_i^s - z_i^c)/\text{nm}$
表面层 (z_1)	1.73451	0.07507	1.74246	0.08875	-0.00795
第 2 层 (z_2)	1.65944	0.09104	1.65371	0.08987	0.00573
第 3 层 (z_3)	1.5684	0.09006	1.56384	0.08972	0.00456
第 4 层 (z_4)	1.47834	0.08766	1.47412	0.08902	0.00442
第 5 层 (z_5)	1.39068	0.09053	1.3851	0.08983	0.00438

4.3. 系统的平均性能

图 3 显示了注入的硼原子沿 z 轴深度分布随时间变化的关系. 开始时入射粒子具有的能量远远大于阻止能, 硼原子将打断与注入点处原子相连的键, 当该原子获得的能量大于金刚石的位移阈值时原子将从该处逸出(金刚石的位移阈值 $E_d = 50$ eV 左右^[24]) 硼原子穿透深入到晶格位置直到粒子的能量小于阻止能($t = 50$ fs 时注入的硼原子最大穿透深度达 0.4 nm, 如图 3). 此时, 注入粒子仍有足够的能量继续在这个位置上振动约 35 fs, 随后向表面扩散, 最后稳定在表面层以下的第 4 层. 硼原子向表面扩散的原因是由于表面受到轰击后形成的缺陷浓度较高, 更容易形成扩散通道. 文献 [25] 也报道了注入金属离子时只向表面扩散的情形.

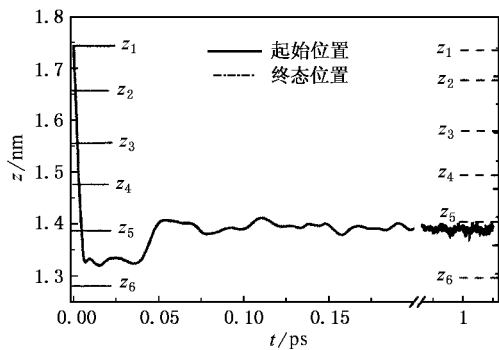


图 3 注入粒子沿 z 轴的深度分布随时间变化的关系

局部应力参数 σ_i 很好地解释了薄膜中的应力, 500 eV 硼原子注入金刚石后局部原子应力分布概率 P 如图 4 所示, 应力值为原子在 1.5—2.5 ps 弛豫 1000 步的应力平均值. 尽管局部应力的分布发生了宽化, 但是仍有非常多的原子表现压应力, 应力分布

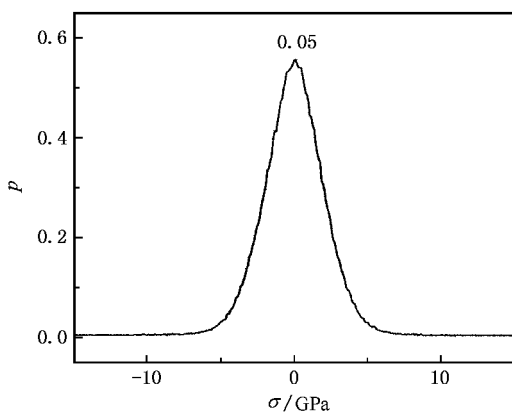


图 4 硼原子注入后的原子级应力分布

的峰值在 0.05 GPa 压应力区. Kelires^[13] 用 Monte Carlo 退火工艺模拟四面体非晶碳的弹性性能时也发现有类似的局部原子应力分布. 应力的宽化分布表明键长分布的范围很广而导致薄膜的应力效应.

图 5 反映了应力沿深度方向的分布. 由于受到衬底的约束, 压应力与张应力的分布交替产生, 即薄膜的一层是压应力区, 那么它的下层就会是张应力区, 反之亦然. 从图 5 可以知道, 当以 500 eV 的硼原子注入金刚石后, 表面层产生的压应力为 0.4 MPa, 整个薄膜的平均压应力为 1.79 GPa.

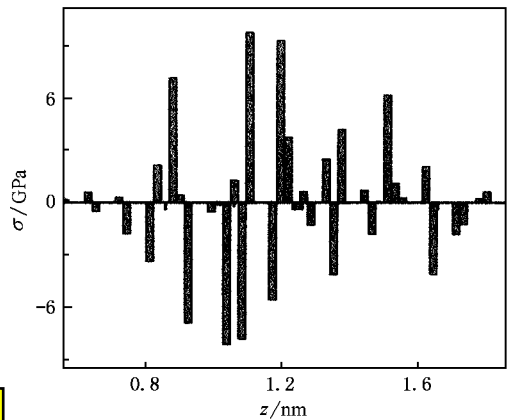


图 5 原子应力沿深度 z 方向的分布

模拟中计算了硼注入金刚石后的偶对分配函数 $g(r)$ ^[21]. 图 6 表明硼注入后金刚石的点阵结构仍保持较完整的长程有序结构. 最强峰出现在 0.1545 nm 处(对应于金刚石的键长), 同时在 0.146 nm 处出现了一个微弱峰(对应于非晶态金刚石的键长). 另外考虑了 sp^2 原子之间的 $g_{33}(r)$, sp^2 和 sp^3 原子之间的 $g_{34}(r) + g_{43}(r)$ 以及 sp^3 原子之间的 $g_{44}(r)$. 从图 6 可以看出, 键长随配位数的增加而增大, 即 sp^2 原子间键长最短, 最长的键长来自于 sp^3 原子间; 一个重要的特征是在 0.21 nm 处 g_{33} 中出现了第二峰而且仅出现在 g_{33} 中, 该峰来自于 sp^2 原子的第二最近邻原子, 如此短的第二近邻距离只可能是四边形中的对角距离. 文献 [26] 用高分辨中子衍射发现, 在四面体非晶碳中有这种短距离的第二峰. Marks 等^[21] 的计算也获得了该峰. 由此认为, 硼原子注入金刚石后仍保持完整的金刚石结构.

4.4. 间隙原子的形成

当硼原子注入到金刚石后, 硼原子的大部分动能转移给第二层或其他层的原子, 并与晶格原子形

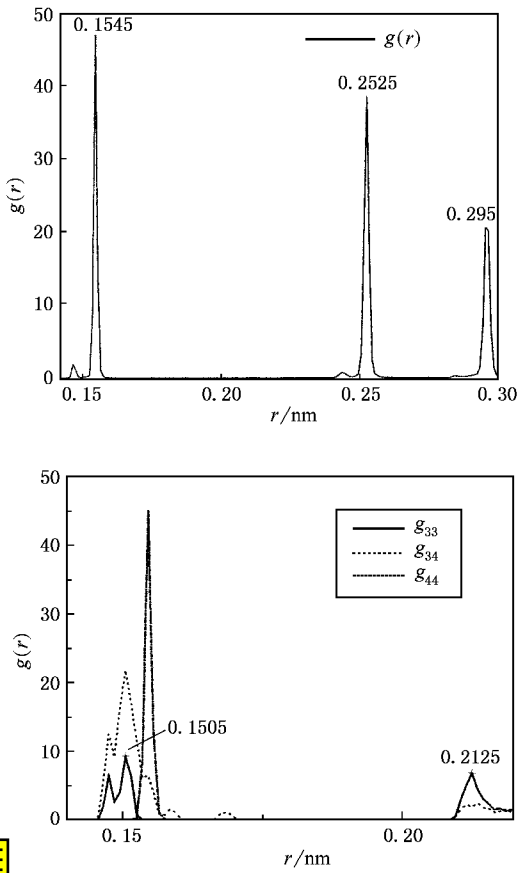


图6 偶对分布函数 g [$g = g_{33} + g_{34} + g_{44}$]

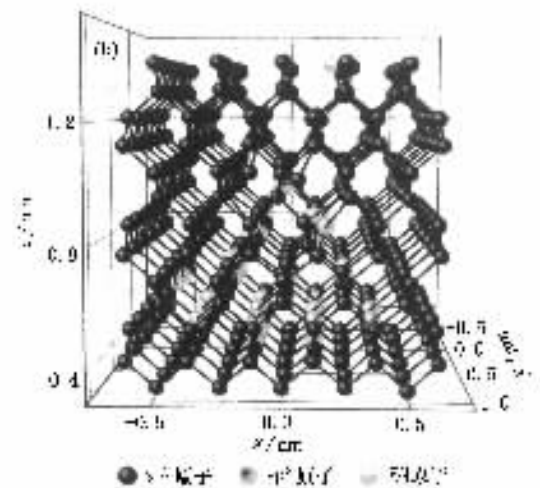
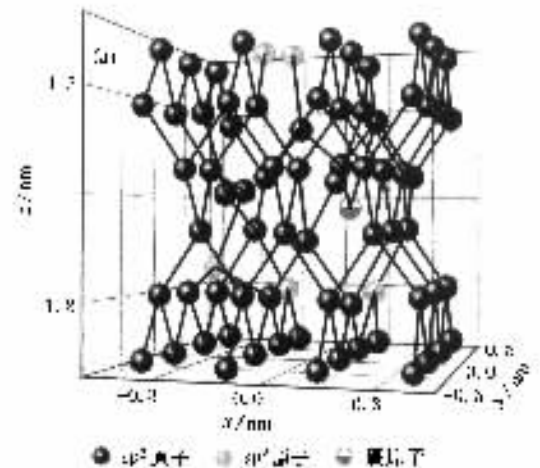


图7 500 eV 硼原子注入金刚石后晶格在不同时间的瞬态构形 (a) $t = 0.01$ ps, (b) $t = 1.5$ ps

成分裂间隙. 图7显示了硼原子注入金刚石后硼原子的键合情况. 图8给出了硼原子形成 [110] 分裂间隙过程中的局部原子结构图. 如图8(a)所示, 注入粒子 i 在先与原子 $2'$ 和原子 $3'$ 成键, 形成了 C—B—C 的 sp 结构, 其键长分别为 0.123 和 0.176 nm, 此时注入粒子的势能降低了 -0.78 eV. 由于受到碰撞后反作用力的作用, 原子 1 偏离了晶格位置, 使得原子 1 与原子 2、原子 3 的键断开, 然后硼原子 i 与原子

$1'$ 成键并形成 sp^2 结构 (如图8(b)所示, 注入粒子的势能降低了 -0.56 eV, 原子 $1'$ 成键数目由原来的 4 个变成了 3 个. 这样, 硼注入后有两个键断开又形成了三个键, 形成了两个 sp^2 键. 分裂间隙的形成使晶

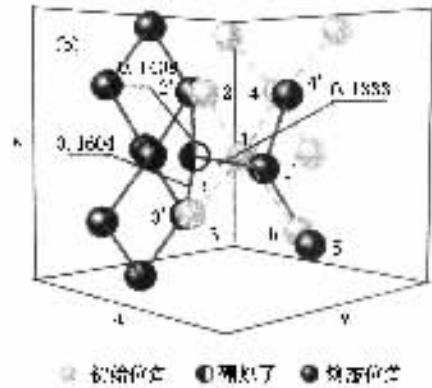
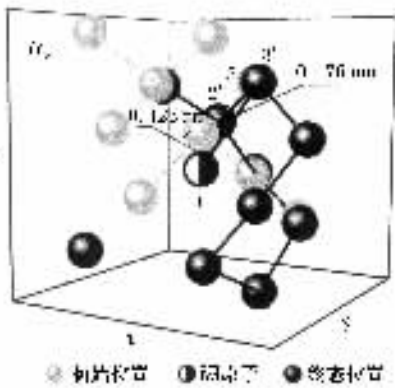


图8 硼原子形成分裂间隙的局部原子立体构型 (a) $t = 0.01$ ps, (b) $t = 1.5$ ps

格发生了畸变,用准动力学计算了原子沿 $[110]$ 方向的变化,结果显示与硼原子成键的原子 $2'$ 和原子 $3'$ 离开初始位置的距离分别为 0.0264 和 0.0368 nm,原子 $1'$ 离开初始位置的距离为 0.0446 nm.分裂间隙的质心距离 $1'$ 原子的初始位置为 0.03556 nm.硼原子 i 与 $1'$ 碳原子形成了非常短的键,B—C键长为 0.13327 nm,为金刚石键长的 86% ;硼原子 i 与原子 $2'$ 和原子 $3'$ 的键长分别是 0.14378 和 0.16035 nm.

以上结果说明 500 eV的硼原子注入到金刚石后,硼原子向晶格中某一位置的碳原子运动并将此位置的碳原子挤开原位一定的距离后,与该碳原子形成 $\langle 110 \rangle$ 方向的分裂间隙.从头计算结果^[27]认为,金刚石中的自间隙原子的稳定结构是 $\langle 001 \rangle$ 分裂间隙,而 $\langle 110 \rangle$ 分裂是不稳定的,但由于硼注入后形成了比金刚石键更短的B—C键,硼原子能够以 $\langle 110 \rangle$ 分裂间隙的形式稳定存在于金刚石中.

5. 结 论

利用MD方法和Tersoff势函数描述原子间的相互作用,计算了初始动能为 500 eV的单个硼原子注入金刚石的微观过程.

1)计算了硼注入金刚石后原胞(4001个原子)中 sp^2 原子数随时间变化的关系.硼原子注入后产生热峰,其温度值达到 5000 K,热峰寿命约为 0.18 ps.同时产生了一个半径为 0.45 nm的局部非晶化的扰乱区,三重配位原子数占该区域原子数的 7% .

2)偶对分布函数表明单个硼原子轰击后金刚石仍保持长程有序结构.三重配位原子间的距离最短,四重配位原子间的距离最长.通过分析 sp^2 原子间的偶对分布函数发现,在 0.21 nm处出现了一个较尖锐的峰,该峰来自于 sp^2 原子的第二近邻原子.

3)硼原子轰击金刚石后,表面层产生了 0.4 MPa的压应力,压应力与张应力沿薄膜深度方向交替产生.硼原子注入后使表面层原子和近表层原子发生变化,金刚石最表面层原子发生向内弛豫,而近表面层原子则发生向外弛豫,表层与第二层原子的层间距减小了 15% ,而第二层间距增加了 1.5% .

4)注入硼原子在金刚石中与碳原子形成 sp^2 键,最短的B—C键键长是C—C键键长的 86% .当硼原子以B $\langle 110 \rangle$ 分裂间隙的形式稳定存在于硼注入的金刚石结构中时,整个系统能量降低了 0.56 eV.

- [1] Prins J F 1999 *Diam. Relat. Mater.* **8** 1635
- [2] Prins J F 2000 *Phys. Rev.* **B 61** 7191
- [3] Hasegawa M, Takeuchi D, Yamanaka S *et al* 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L1519
- [4] Zhu J, Rubia T D, Yang L H 1996 *Phys. Rev.* **B 54** 4741
- [5] Hakala M, Pauska M J, Nieminen R M 2000 *Phys. Rev.* **B 61** 8155
- [6] Sadigh B, Lenodky T J, Theiss S K *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4341
- [7] Alippi P, Colombo L, Ruggerone P 2001 *Comp. Mater. Sci.* **22** 44
- [8] Gartner K, Wende S C, Nitschke M 1994 *Nucl. Instrum. Meth.* **B 90** 124
- [9] Perez-Martin A M C, Dominguez-Vazquez J, Jimenez-Rodriguez J J 2000 *Nucl. Instrum. Meth.* **B 164—165** 431
- [10] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2879
- [11] Matsunaga K, Fishera C 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L48
- [12] Kaukonen H P, Nieminen R M 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 620
- [13] Kelires P C 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2460
- [14] Saada D, Adler J, Kalish R 1999 *Phys. Rev.* **B 59** 6650
- [15] Vita A D D, Gaulli G, Canning A *et al* 1996 *Appl. Surf. Sci.* **104** 298
- [16] Landman U 1988 *Phys. Rev.* **B 37** 4367
- [17] Allen M P, Tildsley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids*(Oxford: Clarendon Press) p79
- [18] Robert N, Needs R J 1990 *Surf. Sci.* **112** 236
- [19] Hu X J *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1388 (in Chinese] 胡晓君等 2002 物理学报 **51** 1388]
- [20] Berendsen H C, Postma J P M, Gunsteren W F *et al* 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [21] Marks N A, McKenzie D R, Pailthorpe B A *et al* 1996 *Phys. Rev.* **B 54** 9703
- [22] Marks N A 1997 *Phys. Rev.* **B 56** 2441
- [23] Tromp R M, Smeenk R G, Saris F W 1981 *Phys. Rev. Lett.* **46** 939
- [24] Wu W, Fahy S 1994 *Phys. Rev.* **B 49** 3030
- [25] Miyagana Y 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 1223
- [26] Gilkes K W R, Gaskell P H, Robertson J 1995 *Phys. Rev.* **B 51** 12303
- [27] Breuer S J, Briddon P R 1995 *Phys. Rev.* **B 51** 6984

A molecular dynamics study of energetic particle bombardment on diamond^{*}

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

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

(Received 7 March 2003 ; revised manuscript received 19 May 2003)

Abstract

Molecular dynamic simulations , utilizing the Tersoff many-body potential , are used to investigate the microscopic processes of a single boron atom with an energy of 500 eV implanted into the diamond(001) 2×1 reconstructed surface. By calculating the variation of the mean coordination number with time ,the lifetime of a thermal spike created by B bombardment is about 0.18ps. Formation of the $\langle 110 \rangle$ split-interstitial composed of projectile and lattice atom(B—C) is observed. The total potential energy of the system decreases about 0.56 eV with a stable B $\langle 110 \rangle$ split-interstitial existing in diamond. Lattice relaxations in the diamond(001) 2×1 reconstructed surface or near surface of the simulated have been discussed , and the results show that the outermost layer atoms tend to move inward and other atoms move outward , while the interplanar distance between the outermost layer and the second layer has been shortened by 15% ,compared with its starting interplanar distance. Stress distribution in the calculated diamond configuration is inhomogeneous. After boron implanted into diamond with an energy of 500 eV , there is an excess of compressively stressed atoms in the lattice , which induces the total stress being compressive.

Keywords : molecular dynamics simulations , diamond , boron implant

PACC : 6185

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