

异质原子在 Cu(001) 表面扩散的分子动力学模拟*

孟丽娟^{1,2)} 李融武¹⁾ 孙俊东¹⁾ 刘绍军¹⁾

¹⁾ 北京师范大学物理学系, 北京 100875)

²⁾ 宿迁学院基础部, 宿迁 223800)

(2007 年 12 月 3 日收到, 2008 年 10 月 22 日收到修改稿)

采用分子动力学方法模拟单个增原子 Ag, Pd 和 Cu 在 Cu(001) 表面上的扩散过程. 通过对自扩散和异质扩散过程中扩散机制的观察, 统计三种不同的增原子在不同温度下的扩散频率, 拟合给出扩散势垒和扩散频率的指前因子, 并与扩散势垒的静力学计算结果进行比较. 结果表明: 在 800 K 以下时, 三种增原子均以简单跳跃机制为主扩散, 与衬底不互溶的 Ag 增原子的跳跃频率最大, 与衬底互溶的 Pd 增原子的跳跃频率最小. 同质增原子与异质增原子的扩散频率和温度的关系均较好地符合 Arrhenius 公式, 由 Arrhenius 公式拟合给出的三种不同增原子的扩散势垒与表面结构和增原子表面结合能有关. Pd 和 Cu 增原子从跳跃机制为主向交换机制为主的转换温度分别在 825 和 937 K 左右.

关键词: 表面扩散, 分子动力学模拟

PACC: 6822

1. 引 言

随着新型材料和新型设备的发展, 薄膜生长技术变得越来越重要. 由于表面形貌取决于一系列实验条件, 如温度、压强、沉降速率等, 因此薄膜生长是一个典型的动态、非平衡过程. 表面形貌最终取决于表面原子的扩散, 所以在一定温度范围内, 了解表面原子扩散过程中的扩散机制对于理解薄膜的生长机制及其对薄膜生长的控制非常重要.

近年来, 人们从实验和模拟两方面在原子尺度上对表面原子的扩散作了大量的研究^[1-27]. 实验上人们通过扫描隧道显微镜、场离子显微镜等从原子尺度上发现了很多表面扩散机制, 例如桥跳跃 (bridge-hopping) 机制^[6]、多步跳跃 (long hopping) 机制^[7-10]、简单交换 (simple exchange) 机制^[11-13]等. 由于分子动力学模拟具有跟踪粒子的轨迹这一特点, 人们利用分子动力学模拟方法不仅观察到实验上已发现的扩散机制, 还观察到了其他的扩散机制, 如斜跳跃机制 (diagonal hopping)^[14]、复杂交换 (complicated exchange) 机制^[14-16]等. 分子动力学模拟表明扩散频

率与温度的关系符合 Arrhenius 公式^[17], 根据 Arrhenius 公式可以拟合给出表面原子在不同扩散机制下的扩散势垒, 由扩散势垒进而定性地确定表面原子的主导扩散机制^[14, 16-19]. 由于模拟中势函数的限制, 人们以往的模拟研究主要集中在研究表面上同质原子的扩散, 而对表面上异质原子扩散的研究却相对较少^[9, 13, 19, 27]. 然而实验上有很多关于薄膜异质外延生长的研究, 其中的一个方面是对异质外延生长中各种生长现象的研究^[20-22]. 此外, 薄膜生长中有时为控制生长模式而使用表面活性剂 (surfactant), 目前理论上对于表面活性剂如何影响表面原子的扩散过程从而改变薄膜的生长模式仍不十分清楚^[23]. 这些过程都涉及到异质原子的表面扩散. 有关异质原子在金属表面扩散的扩散机制及其与温度、扩散势垒、增原子与基底间的结合能、表面结构等的关系仍有待进一步研究.

本文采用分子动力学模拟方法对 Ag(与 Cu 不互溶的金属)、Pd(与 Cu 互溶的金属)和 Cu 增原子在 Cu(001) 表面上的扩散过程进行了模拟研究. 通过模拟观察和比较了自扩散和异质扩散过程中的扩散机制, 统计了三种不同的增原子在不同温度下的

* 国家自然科学基金(批准号: 10576004, 60471034)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: rongwuli@bnu.edu.cn

扩散频率,拟合给出了扩散势垒和扩散频率的指前因子(pre-exponential factor),并将扩散势垒与静力学计算的结果进行了比较.

2. 模拟方法和物理模型

我们用分子动力学方法模拟增原子在 Cu(001) 表面上的扩散过程.在分子动力学模拟中,运动方程的求解采用预测-校正(predictor-corrector)算法^[24],温度的控制用 Nose-Hoover 恒温器控温^[25],原子间势函数采用的是 Cai 等^[26]拟合的嵌入原子法(EAM).文献^[26]的 EAM 不仅能够很好地描述金属体系的性质(例如表面、缺陷、杂质等)还能够很好地描述合金体系的性质.计算中势函数的截止半径取为 $1.65a_0$.

用于模拟的衬底晶胞取为 $16a_x \times 16a_y \times 7a_z$ 的长方体(a_x, a_y, a_z 分别为 x, y, z 方向上的最近邻原子间距离),包含 3000 多个 Cu 原子.衬底表面选择(001)表面, x 方向取 110 晶向, y 方向取 $\bar{1}10$ 晶向.为了模拟一个大的衬底,在 x 和 y 方向上采用周期性边界条件,在 z 方向上,上面 10 层为自由原子层,最下面的 4 层原子被固定在理想晶格位上,用来模拟表面下的体结构.时间步长取为 0.001ps,这样短的时间步长可以保证系统能量起伏小于 10^{-5} eV.在研究吸附原子扩散之前体系先弛豫 15000 步,以保证模拟体系预先达到热平衡状态.

我们用分子动力学方法模拟计算扩散势垒.它是通过分子动力学模拟给出扩散原子在不同温度下的扩散频率,根据 Arrhenius 公式

$$f = f_0 \exp(-E_d/k_B T) \quad (1)$$

拟合给出扩散势垒和扩散频率的指前因子.这里 E_d 表示扩散势垒, T 表示衬底的温度, f_0 表示扩散频率的指前因子.我们同时用分子动力学的静态计算

方法计算了扩散势垒.静态计算方法见文献^[27].

在统计不同温度下的扩散频率时,首先给扩散频率下定义.例如跳跃频率,从一次跳跃到下一次跳跃之间的时间定义为停留时间,那么平均停留时间的倒数就是跳跃频率.交换频率的定义也类似.但是考虑到一旦异质交换过程发生,单次模拟中就不会再发生这种事件,因此我们把从模拟开始到发生交换的这段时间定义为交换扩散的停留时间.每次模拟采用 40 个相同的体系,每个体系吸附原子的初始位置随机产生,当该体系的吸附原子发生交换时,该体系的计算结束,然后对 40 个吸附原子取平均,这样使得模拟结果具有统计意义.

3. 结果与讨论

我们模拟了不同温度(650,700,750,800 和 850 K)下三种不同增原子的扩散,通过记录增原子和衬底原子的位形,观察到了多种扩散方式.模拟时间尺度内发现同质和异质增原子的扩散方式均可分为以下两类:一类是跳跃机制扩散,另一类是交换机制扩散.

跳跃机制中,除了观察到桥跳跃机制外,还观察到了出现频率较低的斜跳跃机制、多步跳跃机制和复杂跳跃机制.斜跳跃机制如图 1 所示,增原子从一个四重势谷(fourfold hollow site)图 1(a))沿着斜对角方向,越过表面的一个原子(图 1(b))到达新的四重势谷(图 1(c)).多步跳跃机制如图 2 所示,增原子跳过两个以上的吸附位置,而且在初态(图 2(a))和末态(图 2(b))之间的吸附位置没有发生振动.复杂跳跃机制如图 3 所示,增原子连续发生一个桥跳跃(图 3(a)) 和 一个斜跳跃(图 3(c)) 和 一个斜跳跃(图 3(d)) 和 一个斜跳跃(图 3(e)) 的过程.

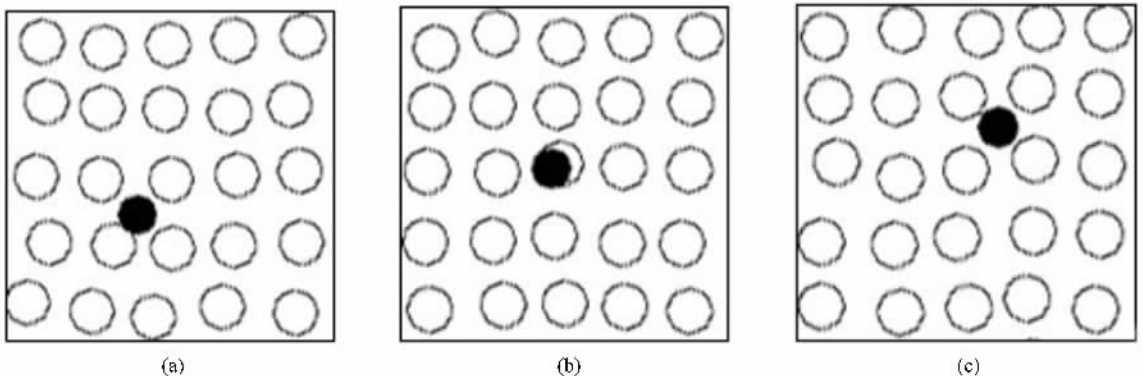


图 1 斜跳跃机制

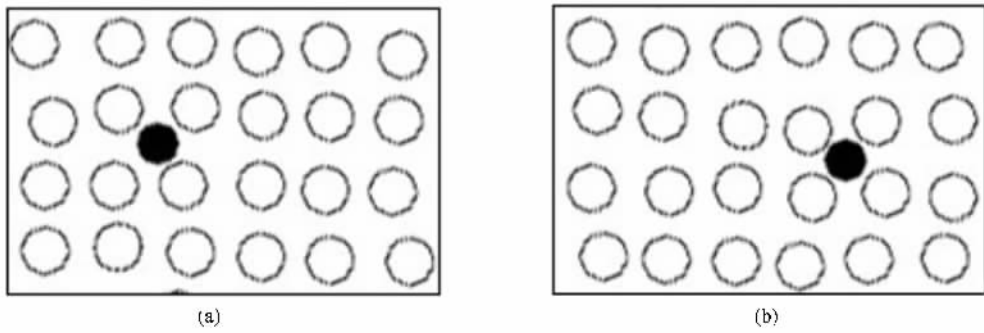


图 2 多步跳跃机制

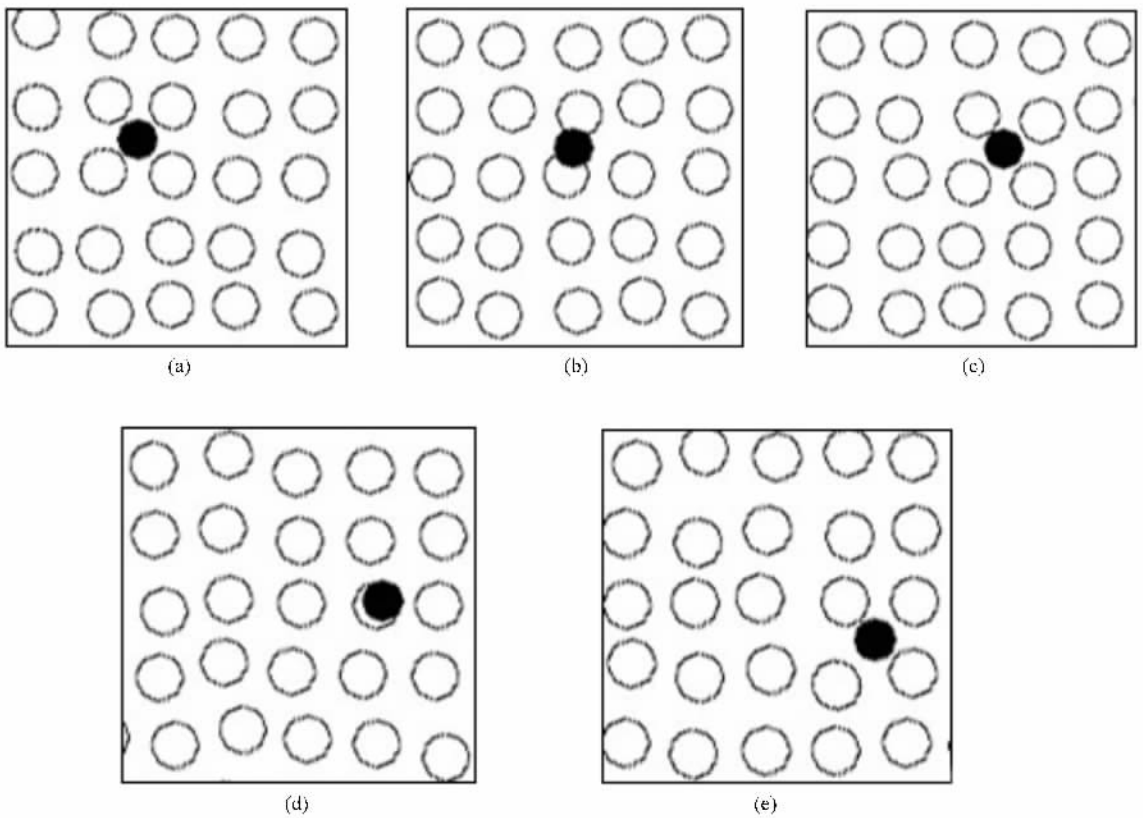


图 3 复杂跳跃机制

模拟中观察到了简单交换和复杂交换两种交换机制,其中大部分交换过程是通过简单交换机制完成的.复杂交换机制通常用一种“应力产生和释放”模型来解释^[15].如图 4 所示,增原子进入表面(图 4(a)),在邻近原子行中产生应力(图 4(b)),增原子及周围原子由于应力相互竞争(图 4(c)),最后参与竞争的某个原子被挤出表面(图 4(d)),成为新的增原子(图 4(d)中带斜纹的原子),应力随之释放.模拟中复杂交换机制出现的频率极低.

我们模拟了三种增原子在不同温度(650, 700,

750, 800 和 850 K)下的跳跃和交换扩散的频率,统计结果见表 1.由统计的数据看,在模拟温度范围内大部分情况下三种增原子的跳跃扩散频率都大于交换扩散频率,只有 Pd 增原子在 850 K 时的交换扩散频率大于其跳跃扩散频率.由表 1 可见,相同温度下不同增原子的跳跃扩散频率不同,其中与衬底不互溶的 Ag 增原子的跳跃扩散频率最大,与衬底互溶的 Pd 增原子的跳跃扩散频率最小.特别是 Ag 增原子在较低的温度下就很容易发生跳跃扩散,并且一般在交换发生之前已出现多步跳跃,所占比例在

20%以上,而 Cu 和 Pd 增原子却很少发生多步跳跃扩散. Cu 和 Pd 增原子的交换扩散频率接近,远大于

Ag 增原子的交换扩散频率. Ag 增原子在 800 K 时才开始发生交换扩散,且交换扩散频率特别低.

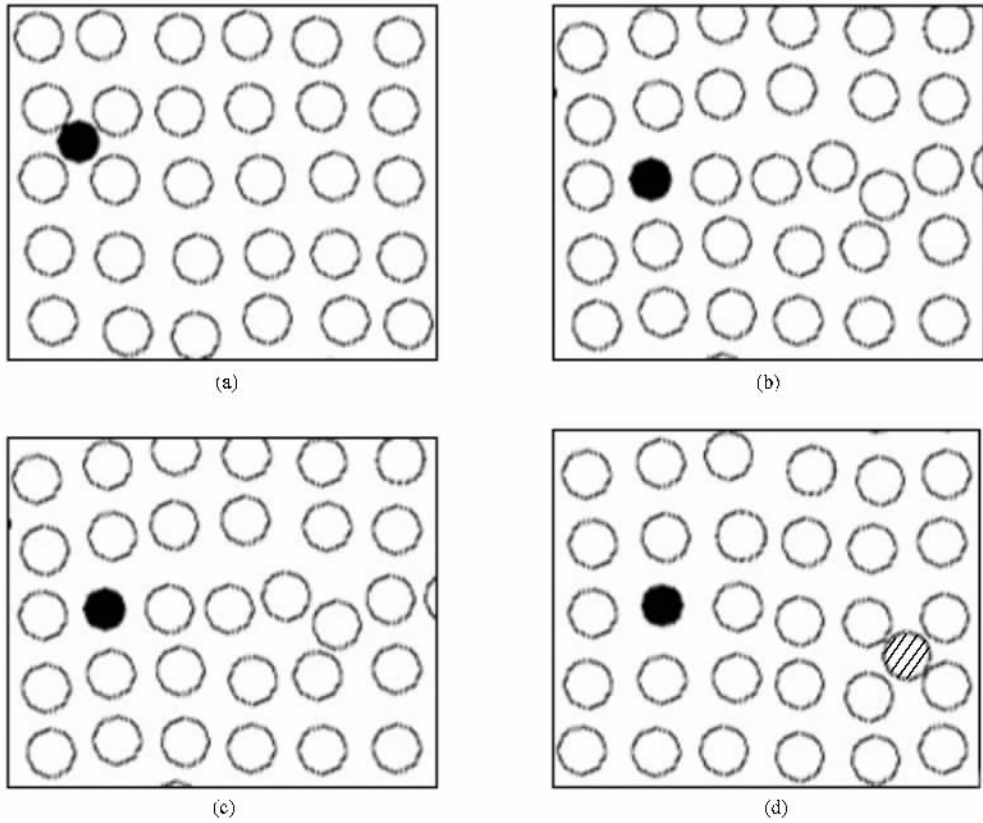


图 4 复杂交换机制

表 1 三种增原子在 Cu(001) 表面不同温度下的扩散频率

温度/K	增原子	模拟时间/ps	跳跃次数	交换次数	跳跃频率/GHz	交换频率/GHz
650	Ag	2708	264	0	97.47	0.00
650	Cu	3860	50	7	12.97	1.92
650	Pd	3974	18	7	4.53	1.93
700	Ag	4500	477	0	106.00	0.00
700	Cu	3432	69	18	20.32	5.24
700	Pd	3036	27	15	8.89	4.78
750	Ag	4500	486	0	119.00	0.00
750	Cu	3228	104	27	32.22	8.63
750	Pd	2326	40	38	15.23	14.47
800	Ag	4085	579	2	155.10	4.73
800	Cu	2086	98	40	46.97	19.17
800	Pd	1580	33	33	25.95	20.89
850	Ag	1258	202	9	160.57	7.15
850	Cu	1199	75	51	62.52	42.53
850	Pd	657	26	31	39.57	47.18

由 Arrhenius 公式可知,扩散频率与温度和扩散势垒有关.为了解本文模拟结果中不同增原子的各种扩散频率与温度的关系,我们给出了三种不同增原子的跳跃扩散频率和交换扩散频率与温度的关系.结果如图 5 所示.分析表明,它们均较好地符合 Arrhenius 公式.我们进一步用 Arrhenius 公式拟合出了扩散势垒 E_d 和扩散频率的指前因子 f_0 ,如表 2 所列.在我们模拟的温度范围内,由于 Ag 增原子在 800K 时才发生交换扩散,且交换扩散频率特别低,图 5 中未对 Ag 增原子的交换扩散频率进行拟合.

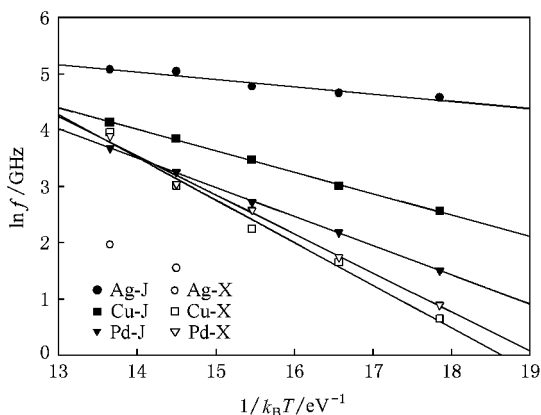


图 5 扩散频率与温度的关系 J 表示跳跃扩散, X 表示交换扩散

表 2 动力学拟合的扩散势垒和指前频率

原子种类	E_d/eV		f_0/THz	
	跳跃扩散	交换扩散	跳跃扩散	交换扩散
Ag	0.13(0.24*)	0.91*	0.952	
Cu	0.38(0.37*)	0.7(0.75*)	11.37	1327
Pd	0.51(0.43*)	0.69(0.64*)	46.1	573

注:带星号的数据表示由静力学计算得到的势垒值.

由表 2 可见,与衬底互溶的 Pd 增原子的跳跃扩散势垒 E_d 最大,其次是 Cu 原子的 E_d ,最小的是与衬底不溶的 Ag 增原子的 E_d ;三种增原子的跳跃扩散频率的指前因子大小关系也是如此.而 Pd 增原子的交换扩散势垒比 Cu 原子的 E_d 要小,其相应的交换扩散频率的指前因子也比 Cu 的 f_0 小.由 Arrhenius 公式可知,扩散势垒越大,增原子越不容易发生相应的扩散,而指前因子越大,增原子越容易发生相应的扩散,二者对扩散频率的影响是一种竞争关系.

相对于静力学计算方法,通过真实的动力学模拟来拟合扩散势垒虽然更可信,但非常耗时.为了

比较动力学模拟拟合给出的扩散势垒与静力学计算的扩散势垒之间的关系,我们用静力学方法计算了三种增原子在 Cu(001)表面的扩散势垒,结果见表 2 中带星号的数据.由表 2 可见,动力学拟合的三种不同增原子的扩散势垒之间的相对关系与静力学计算的结果符合较好.大部分数值比较接近,Ag 的跳跃扩散势垒比静力学计算的结果小了 0.11eV,原因可能是 Ag 的多步跳跃占了较大的比例,我们统计时将多步跳跃算做一次跳跃,而静力学计算的势垒是单步跳跃的扩散势垒,因而出现了偏差.

为了探讨异质原子的扩散势垒与表面结构的关系,考虑到动力学模拟过程计算量很大,我们仅用静力学方法计算了三种增原子在 Cu 的三个不同表面上跳跃和交换的扩散势垒.由于 Cu 的(100)和(111)面是对称面,我们给出了沿一个晶向的扩散势垒,而 Cu(110)表面是不对称面,其中 $\langle 110 \rangle$ 晶向我们称之为“沟槽”方向,001 晶向称之为垂直于“沟槽”的方向,我们对沿“沟槽”和垂直于“沟槽”方向的跳跃扩散势垒分别进行了计算.计算结果见表 3.

由于 Cu(110)表面是不对称面,沿“沟槽”方向的跳跃扩散势垒远小于垂直于“沟槽”方向的跳跃扩散势垒,显然,增原子在(110)表面更容易沿“沟槽”方向跳跃扩散.我们选择沿“沟槽”方向的跳跃扩散势垒作为(110)表面的跳跃扩散势垒.由表 3 可见,扩散势垒与表面结构有关.对同一种增原子,表面原子密度越大,增原子在表面上的跳跃扩散势垒越小,越容易发生跳跃扩散.值得一提的是,由于 Cu(110)面的不对称性,各种增原子在 Cu(110)面上的交换势垒小于在(100)和(111)面上的交换势垒,并且各种增原子在 Cu(110)面上的交换势垒和跳跃势垒相差不大,而在 Cu 的(100)和(111)表面上,Ag, Cu 和 Pd 三种增原子的跳跃扩散势垒都比相应的交换势垒低得多.

表 3 增原子在 Cu 的三种不同表面上的扩散势垒(单位: eV)

表面种类	跳跃机制			交换机制		
	Ag	Cu	Pd	Ag	Cu	Pd
(100)	0.24	0.37	0.42	0.91	0.73	0.64
(110)	0.17	0.20	0.30 / 110	0.38	0.35	0.31
	0.58	0.84	1.05 / 001			
(111)	0.03	0.04	0.11	1.38	1.25	1.20

注:110 和 001 分别为(110)面上沿“沟槽”和垂直于“沟槽”的方向.

我们认为扩散势垒还与增原子与表面的结合能

有关,为此分别计算了 Ag, Cu 和 Pd 增原子在 Cu 的三种表面上的结合能,结果见表 4. 从表 4 可以看出,在 Cu 的各种表面上,结合能最大的是与 Cu 互溶的 Pd 增原子,其次是 Cu 增原子,最小的是与 Cu 不互溶的 Ag 增原子. 结合表 3 可以发现:在同种表面上增原子与表面的结合能越大,增原子在表面上的跳跃扩散势垒越大,越不容易发生跳跃扩散,增原子在表面上的交换扩散势垒越小,越容易发生交换扩散. 结合表 2 可知,似乎是指前因子与增原子在表面的结合能之间也有类似的关系.

表 4 增原子 Ag, Cu 和 Pd 在 Cu 的三种表面的结合能(单位 eV)

表面类型	Ag	Cu	Pd
(100)	2.71	3.24	4.55
(110)	2.95	3.24	4.94
(111)	2.44	2.75	3.95

从图 5 还可以看到, Pd 原子的跳跃扩散频率和交换扩散频率拟合曲线交于一点,这一点是增原子从跳跃扩散为主向交换扩散为主转换的分界点,这一点对应的横轴温度我们称为转换温度. 计算表明, Pd 增原子从跳跃扩散为主向交换扩散为主的转换温度在 825 K 左右, Cu 增原子相应的转换温度大约是 937 K.

4. 结 论

通过对三种不同增原子 Ag, Cu 和 Pd 在 Cu (001) 表面上扩散的模拟计算,我们得到以下结论:

1) 模拟中除观察到桥跳跃和简单交换机制外,还观察到了多步跳跃、斜跳跃、复杂跳跃和复杂交换. 800K 以下时,三种增原子均以简单跳跃机制扩散为主,与衬底不互溶的 Ag 增原子的跳跃频率最大,与衬底互溶的 Pd 增原子的跳跃频率最小.

2) 同质增原子与异质增原子的扩散频率和温度的关系均较好地符合 Arrhenius 公式;由 Arrhenius 公式拟合给出的三种增原子的扩散势垒与静力学计算的结果符合较好.

3) 扩散势垒与表面结构以及增原子与表面的结合能有关. 对同一种增原子,表面原子密度越大,增原子的跳跃扩散势垒就越小,越容易跳跃扩散;在同种表面上,增原子与表面的结合能越大,增原子的跳跃扩散势垒就越大,越不容易跳跃扩散.

4) Pd 和 Cu 增原子的表面扩散从跳跃机制为主向交换机制为主的转换温度分别在 825 K 和 937 K 左右.

- [1] Kellogg G 1994 *Surf. Sci. Rep.* **21** 1
 [2] Swartzentruber B S 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 459
 [3] Lu H, Shen D H, Deng X F, Xue Q K, Froumin N, Polak M 2001 *Chin. Phys.* **10** 832
 [4] Stumpf R, Scheffler M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 4958
 [5] Papageorgiou D G, Evangelakis G A 2000 *Surf. Sci.* **461** 543
 [6] Ayrault G, Ehlich G 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 281
 [7] Linderoth T R, Horch S, Lagsgaard E, Stensgaard I, Besenbacher F 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4978
 [8] Wang S C, Wrigley J D, Ehrlich G J 1989 *Chem. Phys.* **91** 5087
 [9] Ellis J, Toennies J P 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 2118
 [10] Cowell S D, Ehrlich G 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 294
 [11] Chen C, Tsong T 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 3147
 [12] Kellogg G L, Feibelman P J 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 3143
 [13] Wrigley D, Ehrlich G 1980 *Phys. Rev. Lett.* **44** 661
 [14] Evangelakis G A, Papanicolaou N I 1996 *Surf. Sci.* **347** 376
 [15] Black J E, Tian Z J 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2445
 [16] Zhuang J, Liu L 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2418 (in Chinese) [庄

军、刘 磊 1997 物理学报 **46** 2418]

- [17] Ghyslain B, Laurent J L 1997 *Phys. Rev. B* **56** 7643
 [18] Montalenti F, Ferrando R 1998 *Phys. Rev. B* **59** 5881
 [19] Xie G F, Wang D W, Ying C T 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2254 (in Chinese) [谢国峰、王德武、应纯同 2003 物理学报 **52** 2254]
 [20] Palmberg P W, Rhodin T N 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 134
 [21] Sprunger P T, Laegsgaard E, Besenbacher F 1996 *Phys. Rev. B* **54** 8163
 [22] York S M, Leible F M 2001 *App. Phys. Lett.* **78** 2763
 [23] Wang E G 2003 *Prog. Phys.* **1** 1 (in Chinese) [王恩哥 2003 物理学进展 **1** 1]
 [24] Gear C W 1971 *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations* (Englewood Cliffs: Prentice-Hall)
 [25] Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695
 [26] Cai J, Ye Y Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 8398
 [27] Li J Y, Li R W, Sun J D, Liu S J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 446 (in Chinese) [李佳阳、李融武、孙俊东、刘绍军 2007 物理学报 **56** 446]

Molecular dynamics simulation of heterogeneous adatom diffusion on Cu(001) surface^{*}

Meng Li-Juan^{1,2)} Li Rong-Wu^{1)†} Sun Jun-Dong¹⁾ Liu Shao-Jun¹⁾

¹⁾ *Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*

²⁾ *Department of Fundamental Course, Suqian College, Suqian 223800, China*

(Received 3 December 2007 ; revised manuscript received 22 October 2008)

Abstract

The diffusion processes of single adatoms Ag, Pd and Cu on Cu(001) surface are investigated by molecular dynamics. By observing the mechanisms of self-diffusion and heterogeneous diffusion, the diffusion frequencies of three kinds of adatoms under different temperatures are counted and diffusion barriers and the pre-exponential factors of diffusion frequency are fitted. The results of diffusion barriers are compared with those from the static calculation. The results show that: Under 800 K, the dominant diffusion mechanism of adatom Ag, Pd and Cu is the simple hopping mechanism. The hopping frequency of adatom Ag is the biggest, and that of adatom Pd is the smallest. For homogeneous and heterogeneous adatom diffusion processes, the relationship between diffusion frequency and temperature obeys the Arrhenius formula. The diffusion barriers fitted from Arrhenius formula are relevant to the surface structure and the cohesive energy of adatom on the surface. The transition temperatures of diffusion from the jump-mechanism-dominant to the exchange-mechanism-dominant are about 825 K and 937 K for Pd and Cu adatoms respectively.

Keywords : surface diffusion, molecular dynamic simulation

PACC : 6822

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10576004, 60471034).

[†] Corresponding author. E-mail : rongwuli@bnu.edu.cn