

低能原子沉积在 Pt(111) 表面的分子动力学模拟*

颜 超[†] 段军红 何兴道

(南昌航空大学测试与光电学院, 无损检测技术教育部重点实验室, 南昌 330063)

(2010 年 1 月 28 日收到; 2010 年 7 月 5 日收到修改稿)

采用嵌入原子方法的原子间相互作用势, 利用分子动力学方法模拟了六种贵金属原子(Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au)分别在 Pt(111) 表面低能沉积的动力学过程. 结果表明: 随着入射能量从 0.1 eV 升高到 200 eV, 基体表面原子是按层迁移的, 沉积过程对基体表面的影响和沉积原子在基体表层的作用均存在两个转变能量($E_{T1} \approx 5$ eV, $E_{T2} \approx 70$ eV). 当入射能量低于 5 eV 时, 基体表面几乎没有吸附原子和空位形成, 沉积原子在基体表层几乎没有注入产生; 当入射能量在 5—70 eV 范围内时, 沉积原子在基体表层有注入产生, 其注入深度小于两个原子层, 即为亚注入, 此时吸附原子主要由基体表层原子形成, 基体表面第三层以下没有空位形成; 当入射能量高于 70 eV 时, 沉积原子的注入深度大于两个原子层, 将会导致表面以下第三层形成空位, 并且空位产额随入射能量的升高而急剧增加. 基于分子动力学模拟的结果, 对低能沉积作用下的薄膜生长以及最优沉积参数的选择进行了讨论.

关键词: 低能沉积, 吸附, 空位, 分子动力学模拟

PACC: 6855

1. 引 言

在薄膜制备过程中, 低能(能量小于几百电子伏)沉积粒子可以极大地改变薄膜在生长过程中的宏观和微观性能, 如薄膜的成核与生长、应力大小、膜基结合强度、致密度、薄膜的形貌以及晶体结构^[1]. 为了改善薄膜质量, 离子束辅助沉积、脉冲激光溅射沉积、过滤离子束沉积、加速分子束外延生长等均是以提高沉积离子、原子或原子团能量的薄膜制备技术. 此外, 一些特殊涂层的制备也用到低能沉积的方法. 同时, 人们也研究了沉积参量对薄膜生长的影响, 已经得到一些研究结果, 如基体表面第一层和第二层原子增加的能量或沉积原子的平均能量对薄膜生长的影响^[1]. 但是, 根据文献^[1]的研究结果, 人们不能精确地控制低能沉积的工艺参数, 对其中包含的物理机制也缺乏充分的了解. 因此, 无论是理论上还是实验上, 对低能沉积的研究都有待进一步深入.

人们已经提出大量的模型来理解低能沉积的动力学过程, 发现表面吸附原子和表面空位的形成

对低能沉积的薄膜生长有很大的影响. 早在 1983 年, Webb 和 Harrison^[2, 3] 就利用分子动力学模拟研究了离子轰击时表面缺陷的产生. 实验研究通过扫描隧道显微镜证实了 600 eV 的 Ar⁺ 沉积 Cu(100) 表面时表面吸附原子的形成^[4]. 随后, Michely 和 Teichert^[5] 通过实验观察确定了惰性气体离子轰击 Pt(111) 表面时入射粒子的能量和质量对吸附产额和溅射产额的影响, 发现这种影响与以前的理论预测并不一致. 同时, Karetta 和 Urbassek^[6] 利用分子动力学模拟方法研究了低能 Cu 沉积 Cu(001) 表面时缺陷的产生, 给出了靶内的空位和空隙分布, 自发性缺陷重组以及低能 Cu 原子自轰击下形成的表面空位和吸附原子的数量, 并讨论了该结果对离子束辅助沉积模型的实用性. 近年来, 通过分子动力学模拟研究得到, 当入射能量大于能量阈值的离子束斜入射时, 薄膜质量会有所下降^[7]. 文献^[8—11] 利用分子动力学模拟比较系统地研究了低能 Pt 原子及团簇与 Pt 表面的相互作用, 分析了 Pt 原子能量对表面溅射、表面吸附原子产额和表面空位的影响, 并探讨了不同入射原子在 Au(111) 表面的低能沉积现象. 随后, 文献^[12] 也利用分子动力学方法

* 南昌航空大学人才启动基金(批准号:EA200908182)、航空科学基金(批准号:2009ZE56009)和国家自然科学基金(批准号:50962011)资助的课题.

[†] E-mail: enjoyan80@yahoo.com.cn

模拟研究了低能沉积下衬底温度对 MgO 分子和薄膜层中空位扩散的影响.

低能沉积会导致表面溅射、表面吸附原子和表面空位的形成,在以前的工作中,通过分子动力学模拟系统地研究了不同贵金属原子在 Pt (111) 表面的低能溅射现象^[9]. 本文仍以 Pt (111) 基体为研究对象,利用分子动力学方法模拟 0.1—200 eV 的贵金属原子(Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au)在 Pt (111) 表面沉积的动力学过程,主要通过对表面吸附原子、表面空位及入射原子在表面的作用随入射能量变化的系统研究,讨论低能沉积过程对表面缺陷的产生和分布的影响.

2. 物理模型和计算方法

模拟中选择的体系与文献[9]类似,选用的基体是一个具有周期性边界、表面取向为(111)平滑表面的计算单胞(如图1所示). 计算单胞体积为 $3\sqrt{6}a_0 \times 5\sqrt{2}a_0 \times 4\sqrt{3}a_0$ ($a_0 = 0.392$ nm 为 Pt 的晶格常数),其中包含有 1440 个原子,360 个晶胞,每层有 12×10 个原子,共分十二层以满足低入射能量(0.1 eV)和高入射能量(不低于 30 eV)的模拟过程. 选择 Pt (111) 基体及 Ni, Pd, Pt, Cu, Ag 和 Au 等六种入射原子作为研究对象. 由于所关注的是低能原子的沉积行为,所以入射原子的能量从 0.1 eV 变化到 200 eV. 在模拟过程中,基体温度选择为 300 K. 在进行沉积之前,理想表面先经过一个 3 ps 的等温弛豫过程,以保证基体表面的微观状态更接近于真实基体表面的初始状态. 入射原子从基体上方垂直入射到基体表面,入射原子的初始位置可以忽略入射原子与基体原子间的相互作用. 入射点则是在计算单胞中心附近最小周期性面

积($0.5\sqrt{6}a_0 \times 0.5\sqrt{2}a_0$) 的范围内随机选取的,这个范围包含一个表面原子及其所有的近邻位置. 原子入射的整个过程为 3 ps,统计结果是 500 次单个原子沉积结果的平均. 原子间相互作用势采用嵌入原子法的多体势^[13, 14],多原子体系的牛顿方程采用变步长速度 Verlet 算法求解^[15].

3. 模拟结果及讨论

3.1. 吸附原子产额

在低能沉积薄膜生长的初期阶段,表面吸附原子的形成可以促进成核和薄膜的择优生长. 文献[6]通过对低能 Cu 原子自轰击过程的研究,发现在入射能量 E_{in} 低于溅射阈值 E_{th} 的范围内就已经有吸附原子形成. 图 2 给出了基体温度为 300 K 时,入射能量为 0.1—200 eV 的不同原子分别沉积到 Pt (111) 表面所产生的吸附原子产额随入射能量的变化. 从图 2 可以看出:随着入射能量的升高,总的表面吸附原子产额 Y_a^s 和基体原子所形成的吸附原子产额 Y_a^d 呈增加趋势,入射的沉积原子所形成的吸附原子产额 Y_a^d 呈下降趋势,在整个能量范围内均存在着两个转变能量 ($E_{T1} = 5$ eV, $E_{T2} = 70$ eV). 相应地,可按入射能量近似地划分成 $E_{in} < 5$ eV, 5 eV $< E_{in} < 70$ eV 和 $E_{in} > 70$ eV 三个区域(如图 2 中虚线所示),在这三个区域中,入射能量的影响各不相同. 在 $E_{in} < 5$ eV 时,不同原子沉积时的 $Y_a^s \approx 0$, 而 $Y_a^d \approx 1$, 即 $Y_a^d \approx Y_a^s$, 说明此时吸附原子主要来自入射原子,沉积过程对基体表面几乎没有影响. 在 5 eV $< E_{in} < 70$ eV 的能量范围内, Y_a^s 随入射能量的增加而呈现增大的变化趋势,这种变化随入射原子种类的不同存在一定的差异,并且这种差异可以大致地根据入射原子质量来区分,表明在吸附原子形成的过程中入射原子的质量效应不可忽略. 当 $E_{in} > 70$ eV 时,不同原子沉积下的 Y_a^s 随入射能量的增加呈线性增加,其值近似等于 Y_a^s , 而 $Y_a^d \approx 0.1$, 说明此时吸附原子主要来自基体表层,沉积过程对基体表面会有较大的影响.

转变能量 E_{T1} 存在的原因是基体原子要脱离初始晶格位置成为吸附原子需要克服一定的势垒, E_{T1} 接近于 Pt 基体的表面键能 ($U_0 = 5.77$ eV). 文献[9]中得到 Pt (111) 表面的溅射能量阈值 E_{th} 约为 30—40 eV, 即转变能量 $E_{T2} \approx 2E_{th}$. 根据溅射理论,

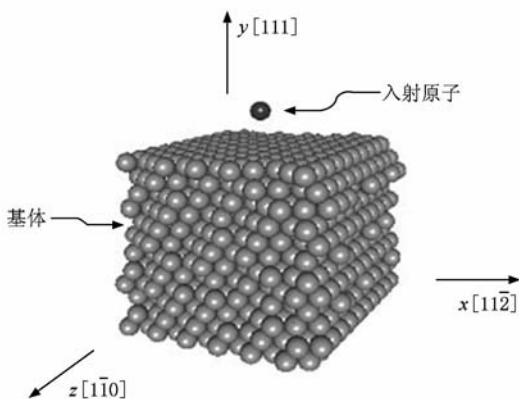


图 1 模拟中所采用的晶体模型

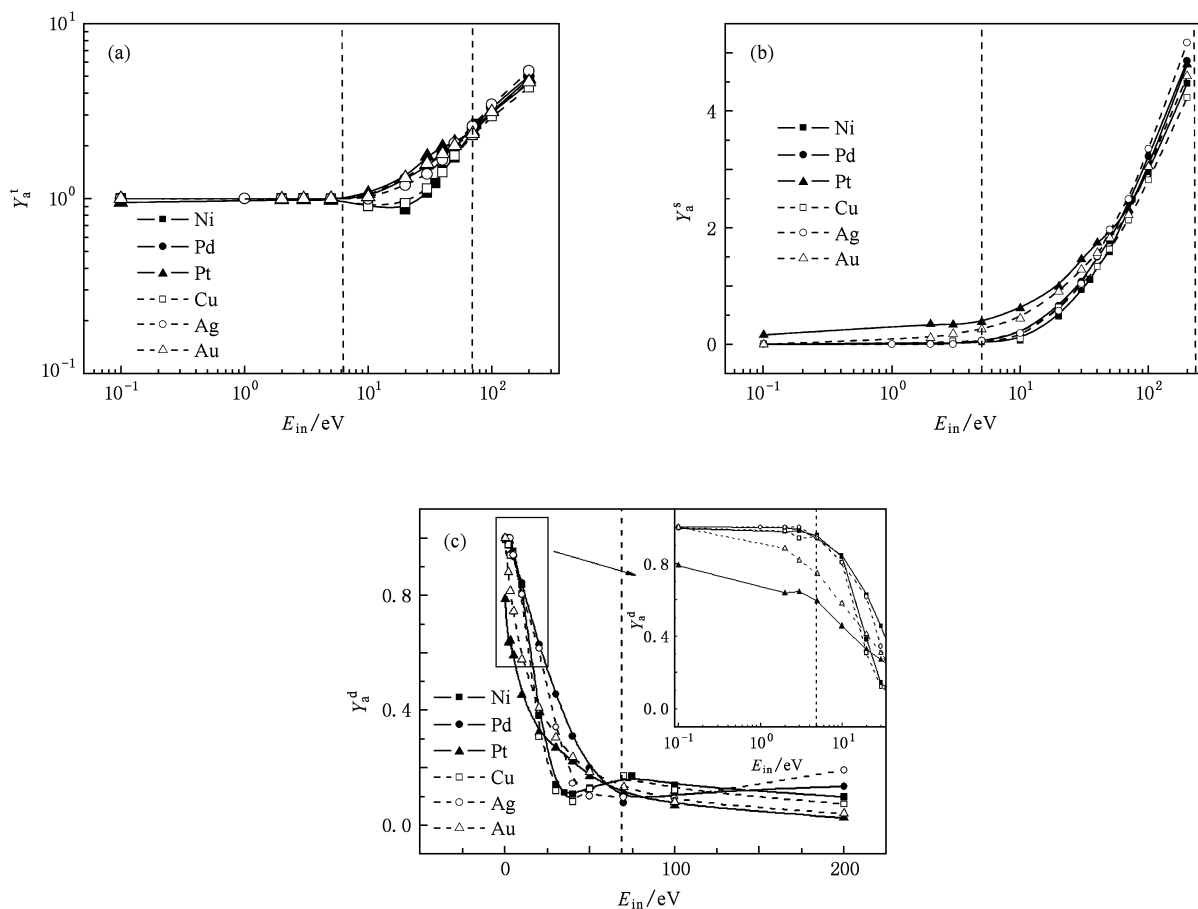


图2 不同原子沉积 Pt (111) 表面吸附原子产额随入射能量的变化 (a) 总的吸附原子产额 Y_a^t , (b) 基体原子的吸附产额 Y_a^s , (c) 沉积原子的吸附产额 Y_a^d

溅射能量阈值 $E_{th} \approx 4U_0$ ^[16], 并且认为实验和模拟得到 $E_{th} \leq 8U_0$ 均是合理的^[17]. 因此, 低能沉积过程对基体表面的影响随入射能量的增加发生转变时, 转变能量主要与基体的表面键能有关.

为了进一步探讨不同入射能量下低能沉积过程对基体表面的影响, 图3给出了不同原子分别沉积到 Pt (111) 表面时基体原子所形成的吸附原子产额 Y_a^s 与基体所产生的溅射产额 Y_s 之比 Y_a^s/Y_s 随入射能量的变化. 基于 Ar^+ 轰击 Cu (100) 表面的分子动力学模拟, 文献[18]预测: 当 $E_{in} > 1$ keV 时 Y_a^s/Y_s 接近于 1, $E_{in} < 1$ keV 时 $Y_a^s/Y_s < 1$. 而稀有气体离子轰击 Pt (111) 表面的实验研究表明这种预测并不正确^[5]. 从图3可以看出: 当 $E_{in} < E_{T2}$ 时, Y_a^s/Y_s 均随入射能量的增加而急剧减小到接近 10. 当 $E_{in} > E_{T2}$ 时, Y_a^s/Y_s 随入射能量的增加略有减小. 产额比率 Y_a^s/Y_s 的这种变化规律类似于文献[5]中的实验结果, 但文献[5]在 40—5000 eV 的能量范围内

仅给出 5 个不同入射能量所对应的产额比率值, 所以无法与图3中的模拟结果进行定量比较. 从图3还可以看出, 当入射原子的能量接近溅射阈值时, 产额比率 $Y_a^s/Y_s \approx 100$ 甚至更高, 这个结果远大于 Webb 和 Harrison 的预测^[18], 与 Au (111) 表面低能沉积的模拟结果类似^[11]. 根据分子动力学模拟结果可以推断: 入射能量在 E_{T1} 和 E_{T2} 之间时, 低能沉积的主要效应是导致表面吸附原子的形成, 而非产生溅射; 当入射能量高于 E_{T2} 时, 低能沉积过程在形成表面吸附原子的同时会导致基体表层原子的溅射.

3.2. 表面空位产额

在对与低能沉积相关的物理过程研究中, 基体表层的空位产生也是一个重要的研究内容. 当基体温度为 300 K 时, 不同原子沉积到 Pt (111) 表面时, 基体表面各层的空位产额 Y_v 随入射能量 E_{in} 的变化如图4所示. 从图4可以看出, 当入射原子的能量低

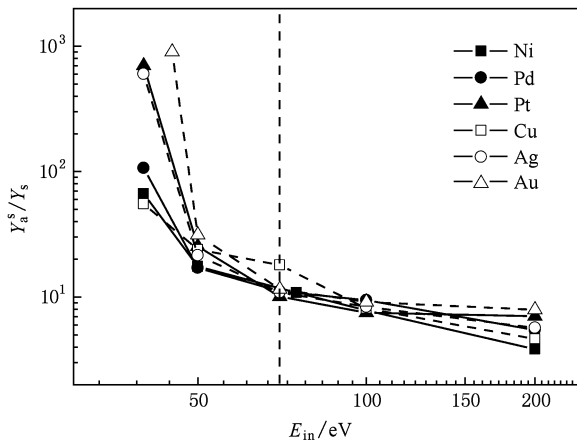


图3 不同原子分别沉积 Pt (111) 表面所产生的表面吸附原子产额与溅射原子产额比随入射能量的变化

于 5 eV 时, Pt (111) 基体表面各层均没有空位形成, 这一结果进一步说明此时低能沉积对基体表面几乎不会产生影响. 当入射能量高于 5 eV 时, 基体表面第一层有空位产生, 随着入射能量增加到 70

eV, 基体表面第一层的空位产额逐渐增加到 1.5 左右. 同时, 随着入射能量从 5 eV 增加到 70 eV, 不同原子沉积作用下的基体表面第二层相继形成空位, 并且入射能量对空位产额的影响因入射原子种类的不同而有所差异, 这种差异同样可以大致根据入射原子质量来加以区分. 另一方面, 基体表面第一层空位产额大约是第二层空位产额的几十倍, 并且在入射能量低于 70 eV 时, 第二层的空位产额远小于 1.0, 而第三层几乎没有空位产生, 说明在低能沉积过程中基体表面原子是按层迁移或溅射的. 按层溅射对外生长过程非常重要, 可以极大地减少对基体材料的破坏. 当入射能量 E_{in} 高于 70 eV 时, 随着入射能量的增加, 基体表面第三层的空位产额急剧增加, 当 $E_{in} = 200$ eV 时, 基体表面第三层的空位产额已接近第二层空位产额的 1/2. 因此, 根据入射能量 E_{in} 对空位产额 Y_v 的影响, 可以推断在低能沉积过程中, E_{T1} 是沉积原子吸附和亚注入 (注入基体表面的第一层和第二层) 的分界能量, 而 E_{T2} 是沉积原子亚注入和注入 (注入到基体表面的第二层以

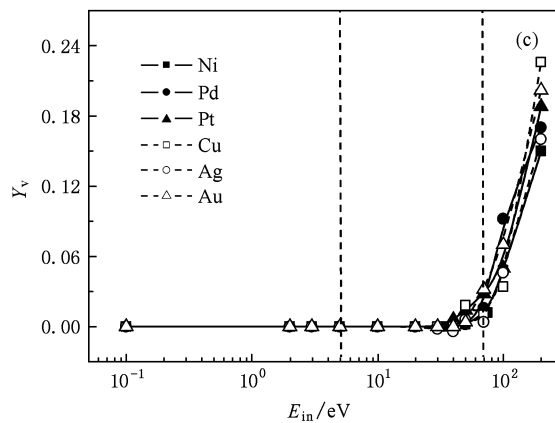
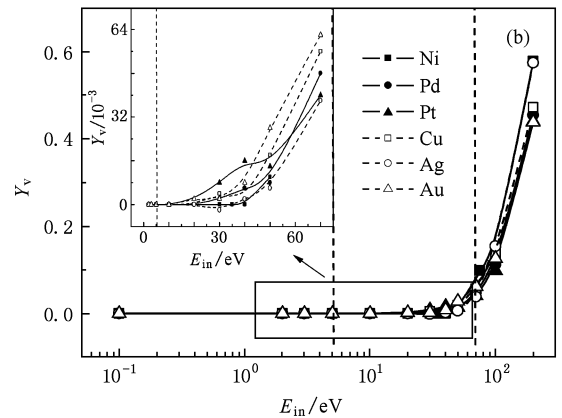
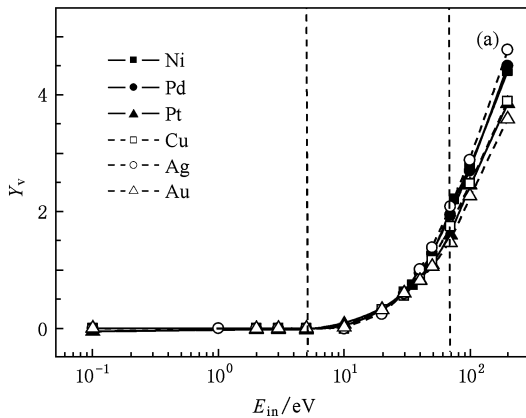


图4 不同原子沉积 Pt (111) 表面空位产额 Y_v 随入射能量 E_{in} 的变化 (a) 第一层的空位产额, (b) 第二层的空位产额, (c) 第三层的空位产额

下)的分界能量.

3.3. 入射原子的作用

为了更好地理解低能沉积原子的作用,图5呈现了Pt(111)基体表面低能沉积中,沉积原子的反射概率和注入概率,其中注入概率的计算中包括了产生亚注入的沉积原子.从图5可以看出,反射概率和注入概率随入射能量的变化同样呈现类似的规律,即因入射原子质量的不同存在一定差异,二体碰撞理论可以很好解释这种质量效应产生的差异.入射能量对反射概率和注入概率的影响也同样在5和70 eV处分别存在着转变.当 $E_{in} < E_{T1}$ 时,沉积原子的反射概率和注入概率均等于零或接近零.在 $E_{T1} < E_{in} < E_{T2}$ 时,除了质量较大的Au和Pt,其他沉积原子的反射概率和注入概率均随入射能量的增加而显著增加.当 $E_{in} > E_{T2}$ 时,注入概率和反射概率受入射能量的影响都很小,两者之和接近1.0.以上的结果进一步证实: E_{T1} 是低能入射原子在基体表

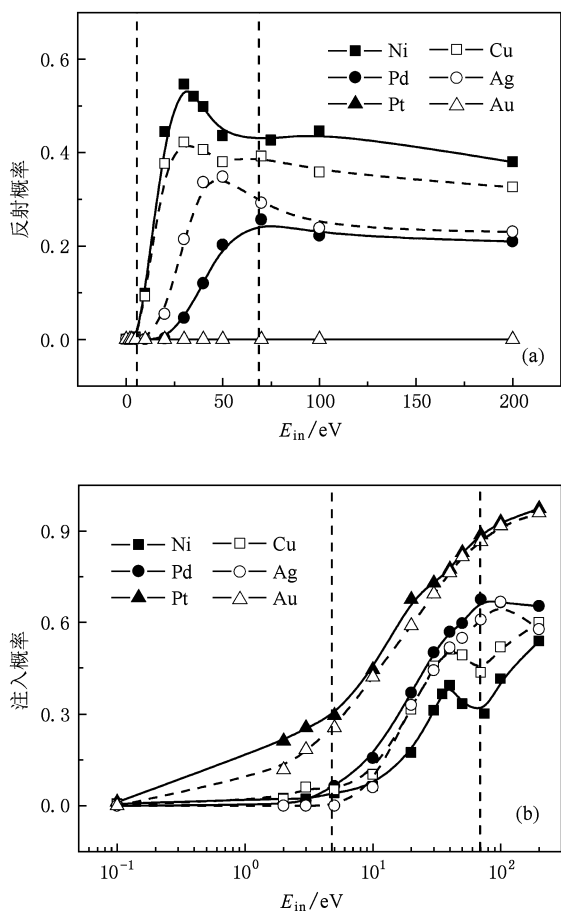


图5 在Pt(111)表面的低能沉积过程中,沉积原子的反射概率和注入概率随入射能量的变化 (a)沉积原子在基体表面被反射的概率,(b)沉积原子注入基体内部的概率

面被吸附和产生亚注入的能量分界点; E_{T2} 是低能入射原子在基体表面亚注入和注入的能量分界点.

为了更直接显示入射原子在基体表面的注入和亚注入情况随入射能量的变化,图6显示了Pt(111)表面所有注入和亚注入原子中穿过亚表层注入到基体内部(表面第二层以下)的概率随入射能量的变化.从图6可以看出,当 $E_{in} < E_{T2}$ 时,没有入射原子注入到表面第二层以下,即此时入射原子不会破坏基体材料的内部.文献[1]指出:当入射能量在10—100 eV的范围内,尤其是当粒子能量在30 eV左右时,有利于薄膜的生长.在这样低的一个能量范围内,载能原子的沉积对薄膜的生长过程是有利的,这可以用分子动力学模拟的结果进行合理的解释.因为当入射原子的能量过低($E_{in} < E_{T1}$)时,不会导致基体表层原子形成吸附原子,因此不会对薄膜的成核和生长产生有利的影响.当每个入射原子能量高于 E_{T1} 而低于 E_{T2} 时,可以导致基体表层的原子形成吸附原子,但极少有溅射产生,而通过低能轰击所导致的表面吸附原子产额的增加可以提高薄膜生长初期的成核率.更为重要的是,此时表面第二层以下几乎没有空位形成,即在薄膜生长过程中可以避免表面第二层以下的基体内部产生缺陷.当 E_{in} 过高($E_{in} > E_{T2}$)时,入射原子将会穿过基体表面第二层,随着入射能量的增加不同沉积原子的注入概率均显著增加.另一方面,当入射能量 E_{in} 增加到200 eV时,注入概率仍低于0.5,说明在200 eV以内低能原子对基体表面的影响并不是以注入为主,即入射原子对基体的破坏较小,因此实验中采用载能沉积和离子束辅助沉积等方法均可以制备出性能较为优良的薄膜.

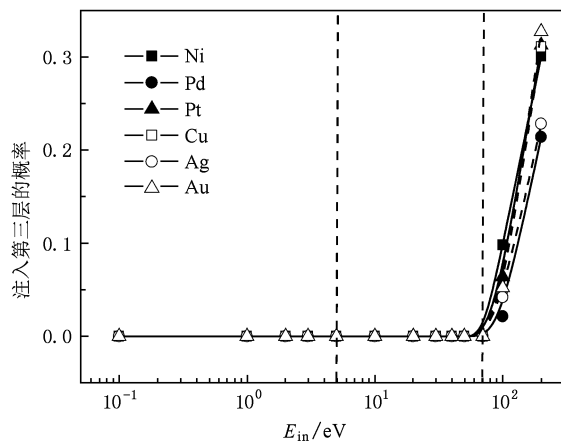


图6 在Pt(111)表面的低能沉积过程中,不同的入射原子注入基体内部第三层的概率随入射能量的变化

文献[1]根据实验结果得出了对于优化沉积参数的准则:在提高沉积原子能量的前提下要控制每个沉积原子的入射能量不超过沉积原子在基体表面从亚注入到注入转变的分界能量,而不是控制所有沉积原子的平均能量.根据分子动力学模拟的结果,可以很好地理解这一准则.如在脉冲激光沉积中,每个沉积原子都能传递给基体 10—30 eV 的能量,但基体没有遭到严重的破坏.因此,在低能原子轰击下,即使基体表面原子的平均能量达到如此高,仍可得到高质量的薄膜甚至外延膜,而如果沉积原子的平均能量很低,但其中有的原子能量超过了转变能量 E_{T2} ,依然会对基体表面产生破坏,即导致薄膜缺陷的产生.

4. 结 论

本文采用分子动力学方法结合嵌入原子方法

的原子间相互作用势,对 Ni, Pd, Pt, Cu, Ag 和 Au 六种原子分别入射 Pt (111) 基体表面的低能沉积过程进行了计算机模拟研究.研究表明:随着入射能量从 0.1 eV 升高到 200 eV,基体表面原子是按层迁移的,沉积过程对基体表面的影响和沉积原子在基体表层的作用均存在两个转变能量 ($E_{T1} \approx 5$ eV, $E_{T2} \approx 70$ eV).当入射能量低于 5 eV 时,沉积过程对基体表面几乎没有影响;当入射能量在 5—70 eV 范围内时,沉积原子在基体表层产生亚注入,沉积过程主要导致基体表层原子形成吸附原子,有利于薄膜的成核与均匀生长;当入射能量高于 70 eV 时,沉积过程将会导致表面以下第三层产生空位,并且空位产额随入射能量的升高而急剧增加,因此会破坏基体材料,导致薄膜缺陷的产生.模拟结果对以往的实验结果进行了很好的解释,并且将为低能沉积进一步的实验研究和应用提供理论依据.

-
- [1] Colligon J S 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 1649
- [2] Harrison J D E, Webb R P 1983 *Nucl. Instrum. Meth. B* **213** 727
- [3] Webb R P, Harrison J D E 1983 *Nucl. Instrum. Meth. B* **213** 697
- [4] Michely T, Comsa G 1991 *Phys. Rev. B* **44** 8411
- [5] Michely T, Teichert C 1994 *Phys. Rev. B* **50** 11156
- [6] Karetta F, Urbassek H M 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 5410
- [7] Kai H, Li Y C, Guo D C, Li S, Li Z J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4888 (in Chinese) [开花、李运超、郭德成、李双、李之杰 2009 物理学报 **58** 4888]
- [8] Zhang C, Lü H F, Zhang Q Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2329 (in Chinese) [张超、吕海峰、张庆瑜 2002 物理学报 **51** 2329]
- [9] Yan C, Lü H F, Zhang C, Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1351 (in Chinese) [颜超、吕海峰、张超、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 1351]
- [10] Zhang C, Yan C, Tang X, Wang Y L, Zhang Q Y 2007 *Surf. Coat. Techn.* **201** 8408
- [11] Yan C, Zhang C, Zhang Q Y 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 3875
- [12] Liu M L, Zhang Z N, Li W, Zhao Q, Qi Y, Zhang L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S199 (in Chinese) [刘美林、张宗宁、李蔚、赵骞、祁阳、张林 2009 物理学报 **58** S199]
- [13] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [14] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [15] Swope W C, Andersen H C, Berens P H, Wilson K R 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 637
- [16] Andersen H H, Bay H L 1981 *Sputtering by Particle Bombardment 1: Physical Sputtering of Single Element Solids* (New York: Springer-Verlag) p145
- [17] Li Y G, DePristo A E 1996 *Surf. Sci.* **351** 189
- [18] Webb R P, Harrison J D E 1983 *Radiat. Eff. Lett.* **86** 15

Molecular dynamics simulation of low-energy bombardment on Pt(111) surface*

Yan Chao[†] Duan Jun-Hong He Xing-Dao

(Key Laboratory of Nondestructive Testing of Ministry of Education, School of Measuring and Optical Engineering,
Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(Received 28 January 2010; revised manuscript received 5 July 2010)

Abstract

The low-energy bombardments of noble metal atoms (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au) on Pt (111) surface are studied by molecular dynamics (MD) simulations. The atomic interaction potential with embedded atom is used in the simulation. The incident-energy effects on adatom yields, sputtering yields, and vacancy yields for different projectiles have been observed and summarized. When the incident energy E_{in} varies from 0.1 to 200 eV, surface atoms transfer layer by layer and the incident energy dependent transition occurs when the incident energy values are about 5 and 70 eV. When the incident energy is lower than 5 eV, projectiles are deposited as adatom and the value of defect yield is 0. While $5 \text{ eV} < E_{in} < 70 \text{ eV}$, no atoms can be implanted into the depth beyond the second layer and the vacancy yield in the third layer is about 0. For the case of $E_{in} > 70 \text{ eV}$, deposited atoms enter into the third layer. And then, vacancy occurs. Furthermore, defect yield sharply increases with the increase of incident energy. Based on the result of our MD simulations, a guide to the choice of optimum deposition parameters is suggested.

Keywords: low-energy deposition, adatom, vacancy, molecular dynamics simulation

PACC: 6855

* Project supported by the Scientific Research Foundation for Outstanding Scholars of Nanchang Hangkong University, China (Grant No. EA200908182), the Aeronautical Science Foundation of China (Grant No. 2009ZE56009) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50962011).

[†] E-mail: enjoyyan80@yahoo.com.cn