

分子动力学模拟 Gd 原子在 Cu(110) 表面的扩散过程

谢国锋 王德武 应纯同

(清华大学工程物理系, 北京 100084)

(2002 年 9 月 18 日收到, 2002 年 12 月 30 日收到修改稿)

为了分析 Gd 吸附原子在 Cu(110) 表面的扩散机理, 用分子动力学对该扩散过程进行模拟. 模拟结果表明在 $[1\bar{1}0]$ 方向 Gd 原子通过跳跃机理扩散, 而且多步跳跃频率很高. 而在 $[001]$ 方向则通过交换机理扩散. 吸附原子在 $[1\bar{1}0]$ 方向的扩散能力要比 $[001]$ 方向强. 通过对扩散频率的拟合, 发现两种扩散机理都符合 Arrhenius 公式, 从而确定了跳跃机理的扩散势垒为 0.097eV, 交换机理的扩散势垒为 0.33eV. 另外还用能量弛豫的方法确定了跳跃机理的扩散势垒.

关键词: 分子动力学, 表面扩散, 跳跃机理, 交换机理, 扩散势垒

PACC: 6822

1. 引 言

吸附原子在金属表面的扩散是表面科学最基本的过程之一. 表面扩散对晶体和薄膜生长、非均匀催化和氧化等过程是至关重要的. 十几年来, 人们在实验和理论计算方面对表面自扩散和异质扩散进行了大量研究. 实验上主要用场离子显微镜(FIM)作为工具^[1-3], 它可以分辨出单个原子, 人们通过 FIM 从原子尺度发现了很多表面扩散机理. 近年来, 扫描隧道显微镜(STM)也应用于表面扩散的研究^[4,5]. 另外, α 射线电子能谱仪也广泛的应用于薄膜生长和界面特性的研究^[6-9]. 在理论方面, 应用从头计算法^[10-12], 可以精确地计算各种扩散过程的扩散势垒, 但是计算成本太高. 另一方面半经典的方法, 例如分子动力学方法, 受到选取分子间相互作用势的影响, 虽然精度较低, 但是计算成本低, 可以在纳米尺度上模拟大量分子的运动, 获得扩散过程中的动力学信息, 因而广泛地应用于表面扩散的研究中^[13-19].

在原子法激光分离同位素工程(AVLIS)中, 金属(Gd)被电子束加热熔化, 金属原子向真空蒸发, 目标同位素原子被激光选择性激发电离, 在电磁场的作用下被精料收集板收集, 而非目标同位素原子则沉积在尾料收集板(Cu)上. 尾料原子在收集板上的沉积过程, 以及尾料在收集板上的附着强度等具有研究意义. 而研究吸附原子的运动, 尤其是吸附原

子在低密勒面上的运动是研究的基础.

2. 模型和方法

Cu(110) 表面由 $[1\bar{1}0]$ 方向(X轴方向)的“沟槽”和“墙”在 $[001]$ 方向(Y轴方向)上交替排列而成. 本文用分子动力学研究单个 Gd 吸附原子在 Cu(110) 表面的扩散现象, 计算体系由 2402 个原子组成, 其中 2400 个 Cu 原子组成了基底, 有 40 个原子层, 每一层 60 个原子, 在 $[1\bar{1}0]$ 方向和 $[001]$ 方向上加周期边界条件, 在 $[110]$ 方向上则是自由边界条件. 基底的上下两个表面都是(110)表面, 每个表面各放置一个 Gd 吸附原子, 随机地把某个“沟槽”的吸附位置作为吸附原子的初始位置. 在研究吸附原子扩散之前, 先运行 10000 步, 让基底达到热平衡. 时间步长是 0.003ps, 这样短的时间步长可以保证系统的能量起伏小于 10^{-5} .

分子间相互作用势选择如下, Cu 原子之间的作用势选择嵌入原子方法(EAM), 在 EAM 中, 体系的总能量

$$E_{\text{tot}} = \sum_i E_i = \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i), \quad (1)$$

其中 $\phi(r_{ij})$ 是二体势, r_{ij} 是两个原子间的距离, $F(\rho_i)$ 是在原子 i 位置的嵌入能, ρ_i 是其他所有原子在 i 位置的电子密度

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}), \quad (2)$$

$f_j(r_{ij})$ 是原子 j 在原子 i 处的电子密度.

在 EAM 中, ϕ , F 和 f 的具体形式和参数是对晶体的体性质和物理量进行拟合而确定的, 本文选取文献 [20] 中的拟合参数。

Gd 是稀土金属, 势函数较少见诸报道。根据陈难先的晶格反演方法以及文献 [21], 本文在处理 Gd 原子之间以及 Gd 与 Cu 原子之间的相互作用时, 采用 Morse 势函数,

$$\phi(r) = \epsilon [e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}], \quad (3)$$

参数 ϵ , α 和 r_0 选取如下:

$$\text{Gd—Gd } \epsilon = 0.2341\text{eV},$$

$$r_0 = 0.42001\text{nm}, \alpha = 0.906,$$

$$\text{Gd—Cu } \epsilon = 0.2844\text{eV},$$

$$r_0 = 0.34652\text{nm}, \alpha = 2.099.$$

在计算跳跃机理的扩散势垒时, 还应用了能量弛豫的方法。固定吸附原子在 $[1\bar{1}0]$ 方向的位置, 保持其他原子所有自由度和吸附原子其他两个方向的自由度, 让体系自由弛豫到势能最小, 然后移动吸附原子在 $[1\bar{1}0]$ 方向的位置, 再让体系经过上面的弛豫过程, 这样就可以获得体系的势能随吸附原子在 $[1\bar{1}0]$ 方向坐标的关系, 从而确定扩散势垒。应用淬火的分子动力学方法, 使体系弛豫到能量最小。当某个原子 $\mathbf{v} \cdot \mathbf{f} < 0$ 时, \mathbf{v} 是该原子的速度, \mathbf{f} 是该原子所受的力, 将该原子的速度置为 0。这样就可以将体系的势能弛豫到局域最小值。描述原子运动用的是速度形式的 Verlet 算法^[22]。

Cu 的晶格常数随温度而变化, 如果在不同温度下使用同一晶格常数, 体系中将产生较大的热应力, 影响模拟的结果。所以先用分子动力学算出不同温度下在零压力条件下 Cu 的晶格常数, 如图 1 所示。在不同温度下使用相应的晶格常数。

在每次模拟中, 基底的温度是保持恒定的, 控制温度的方法是每隔 50 个时间步长, 对每个原子的各个速度分量乘以相同的因子 s ,

$$s = \sqrt{\frac{3k_B T}{2K}}, \quad (4)$$

其中 k_B 是 Boltzmann 常数, T 是要维持的基底温度, K 是基底所有原子的平均动能在 50 个时间步长中的平均值。运行一定的步数使体系达到平衡态, 关闭温度控制, 再对每个原子的数据进行采样得到各种物理量。

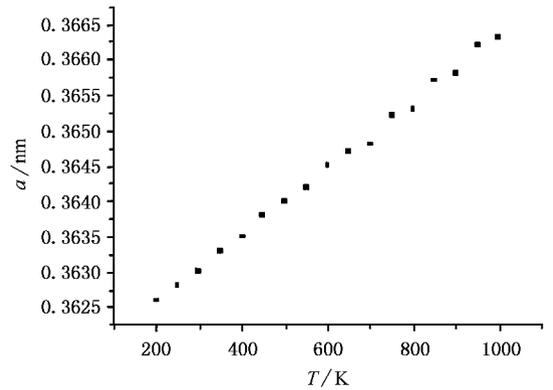


图 1 Cu 的晶格常数和温度的关系

3. 计算结果和分析

3.1. Gd 吸附原子在 $[1\bar{1}0]$ 方向的扩散

将 $[1\bar{1}0]$ 方向作为 X 轴方向 $[001]$ 方向作为 Y 轴方向 $[110]$ 方向作为 Z 方向。图 2 是吸附原子在 X 方向和 Y 方向的位移随时间的变化(基底温度为 400K)。

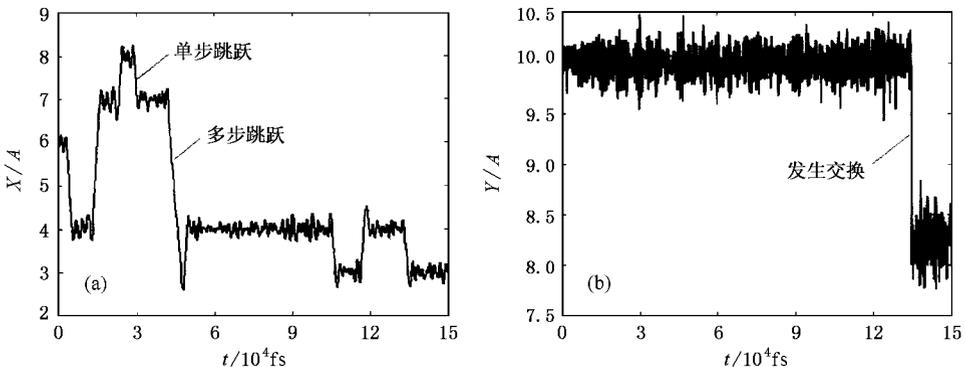


图 2 吸附原子 X 方向和 Y 方向的位移

图 2(a) 中 X 方向位移的归一化常数是 A , 它表示在 $[1\bar{1}0]$ 方向相邻两个吸附位置的距离, $A = \frac{\sqrt{2}}{2}a$, a 是晶格常数. 从图中可以看出, 在发生交换之前, 吸附原子在 $[1\bar{1}0]$ 方向的“沟槽”中发生了多次跳跃, 在该方向上, 吸附原子的扩散机理是跳跃机理, 其中既有单步跳跃, 又有大步跳跃. 单步跳跃是指吸附原子从某个吸附位置跳到相邻的另一个吸附位置, 并且在该位置振动一段时间. 大步跳跃是指吸附原子跳过两个以上的吸附位置, 而且在初态和末态之间的吸附位置没有发生振动. 发生交换的时候, 吸附原子把和“沟槽”临近的“墙”中的某个原子挤出, 自己占据“墙”中的某个位置, 所以吸附原子在 $[001]$ 方向的位移有一个突变, 如图 2(b). 在 $[001]$ 方向, 吸附原子的扩散机理是交换机理.

为了计算扩散频率和基底温度的关系, 采用了 40 个相同的体系, 每个体系吸附原子的初始位置随机产生, 当该体系的两个吸附原子都发生交换时, 该体系的计算结束. 算出每个吸附原子在 $[1\bar{1}0]$ 方向的跳跃扩散频率, 然后对 80 个吸附原子取平均, 这样使得模拟结果具有统计意义. 对于 $[001]$ 方向的交换扩散, 吸附原子从初始到发生交换的这段时间称为停留时间, 求出 80 个吸附原子的停留时间然后平均, 就求出了平均停留时间, 平均停留时间的倒数是交换频率.

$[1\bar{1}0]$ 方向的跳跃扩散频率和温度的关系如图 3 所示, 它符合 Arrhenius 公式,

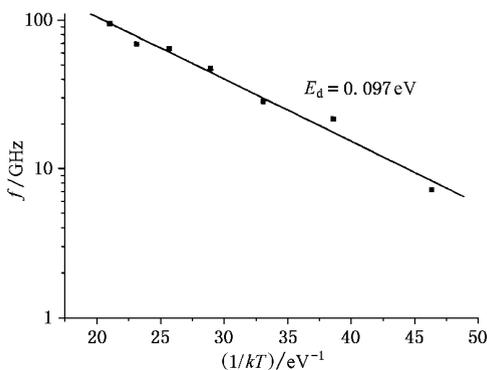


图 3 跳跃频率和温度的关系

$$f = f_0 \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right), \quad (5)$$

对图中的数据进行拟合, 得到扩散势垒 $E_d = 0.097\text{eV}$, 指前扩散频率 $f_0 = 741.6\text{GHz}$.

扩散频率和扩散系数之间的关系是

$$D = \frac{fd^2}{2z}, \quad (6)$$

其中 d 表示跳跃距离, z 表示扩散维数, 对于 $[1\bar{1}0]$ 方向的跳跃扩散, $z = 1$. 因为存在多步跳跃, 所以跳跃距离 d 不是常数, 难以用扩散频率和扩散系数之间的关系来确定扩散系数.

扩散系数和均方位移长度 (MSD) 之间的关系是

$$D = \text{MSD}/2zt, \quad (7)$$

$$\text{MSD} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (R_i(t) - R_i(0))^2. \quad (8)$$

通过这个关系求得跳跃机制的扩散系数和温度的关系如图 4 所示.

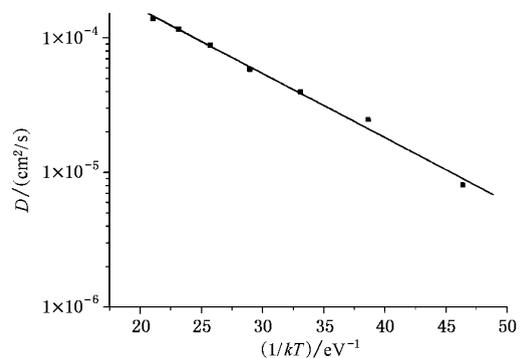


图 4 扩散系数与温度的关系

知道了扩散系数和扩散频率, 就可以求出平均跳跃距离 d . Gd 吸附原子在 $[1\bar{1}0]$ 方向平均跳跃距离 $d \approx 1.4a$. 如果只存在单步跳跃, $d = (\sqrt{2}/2)a$, a 是晶格常数, 可见多步跳跃的作用是很明显的.

用能量弛豫方法计算的跳跃扩散势垒如图 5 所示, X 坐标是归一化的, A 的意义同图 2 相同, 纵坐标表示体系充分弛豫后的势能, 可以看出 $E_d = 0.1\text{eV}$, 与图 3 的结果是一致的.

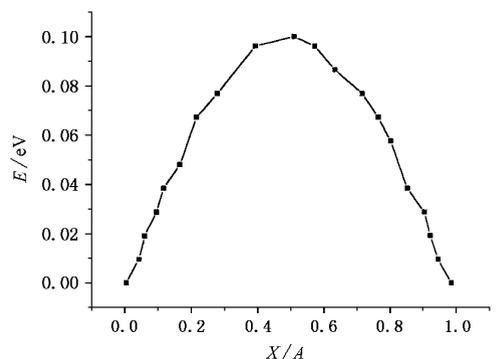


图 5 能量弛豫法计算扩散势垒

3.2. Gd 吸附原子在 [0 0 1] 方向的扩散

在 [0 0 1] 方向, 吸附原子通过交换机理进行扩散, 扩散频率与温度的关系如图 6 所示.

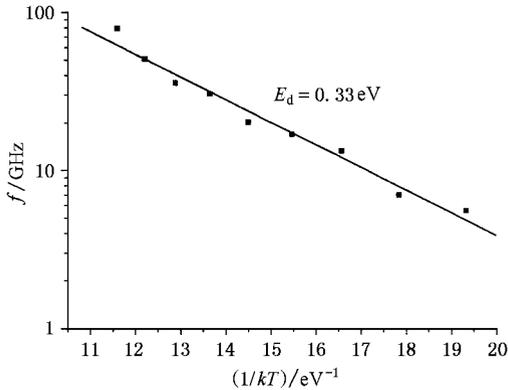


图 6 交换扩散频率与温度的关系

交换扩散频率同样服从 Arrhenius 公式, 对数据进行拟合, 得到扩散势垒 $E_d = 0.33\text{eV}$, 指前扩散频率 $f_0 = 2865.0\text{GHz}$. 虽然交换扩散频率的指前因子比跳跃扩散频率的指前因子高, 但是交换机理的扩散势垒也比跳跃机理的高, 所以在 Cu 的熔点以下, 交

换扩散的频率远低于跳跃扩散的频率. 从模拟的数据看, 一般在交换发生之前都发生了多次跳跃. 因此 Gd 吸附原子在 [1 $\bar{1}$ 0] 方向的扩散能力要比 [0 0 1] 方向强.

Gd 吸附原子在 Cu(110) 表面交换扩散的过程如图 7 中 (a)–(b)–(c) 所示, A 表示 Gd 吸附原子, 1 表示被挤出的 Cu 原子. 这个过程与 Cu 吸附原子在 Cu 表面的自扩散过程是相似的; “沟槽” 中的吸附原子把“墙” 中的某个原子挤出, 并且占据“墙” 中的这个位置, 被挤出的 Cu 原子成为吸附原子. 但是 (d)–(e)–(f) 过程是自扩散中所没有的, 处于“墙” 中的 Gd 原子又挤出临近的一个 Cu 原子 2, 表面有两个 Cu 吸附原子. 这可以用“应力产生和释放” 模型来解释, 因为 Gd–Cu 平衡时原子间的距离大于 Cu–Cu 原子平衡时的距离, 当 Gd 原子将“墙” 中的某个 Cu 原子挤出并进入“墙” 中; “墙” 中产生了应力, 经过一段时间, 再将另一个原子挤出, 应力就释放了. 注意 (d)–(e)–(f) 过程中的原子 1 和 (a)–(b)–(c) 过程中的原子 1 不是同一个 Cu 原子, 因为成为吸附状态的 Cu 原子也会通过交换的方式扩散.

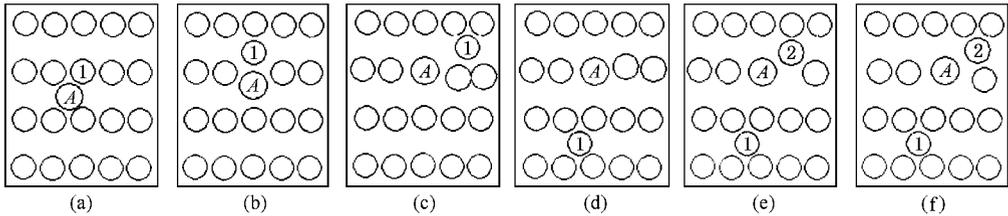


图 7 交换扩散过程示意图

4. 结 论

本文用分子动力学方法研究了 Gd 单个吸附原子在 Cu(110) 表面的扩散过程, 分析了吸附原子在 [1 $\bar{1}$ 0] 方向和 [0 0 1] 方向的扩散机理, 求出了描述扩散过程的重要参数.

1. 在 [1 $\bar{1}$ 0] 方向, Gd 吸附原子通过跳跃机理扩散, 存在多步跳跃, 且作用明显, 使得平均跳跃距离约为单步扩散的 2 倍; 在 [0 0 1] 方向则通过交换机理扩散.

2. 跳跃机理的扩散势垒 $E_d = 0.097\text{eV}$, 这与能

量弛豫方法的结果一致, 指前扩散频率 $f_0 = 741.6\text{GHz}$; 交换扩散机理 $E_d = 0.33\text{eV}$, 指前扩散系数 $f_0 = 2865.0\text{GHz}$. 在 Cu 的熔点以下, 跳跃机理的扩散频率比交换机理高.

3. 用“应力产生和释放”模型解释了已经进入“墙” 中的 Gd 原子将“墙” 中另外一个原子挤出的原因.

就本工作曾与陈难先教授进行有益的讨论, 在此表示衷心的感谢, 并感谢科技部新材料模拟与设计实验室提供的 Cu–Gd 和 Gd–Gd 作用势函数.

- [1] Ehrlich G 1991 *Surf. Sci.* **246** 1
- [2] Kellogg G 1994 *Surf. Sci. Rep.* **21** 1
- [3] Kellogg G and Feibelman P J 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 3143
- [4] Swartzentruber B S 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 459
- [5] Linderoth T R, Horch S, Lægsgaard E, Stensgaard I and Besenbacher F 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4978
- [6] Su R, Liu F Q *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2325 (in Chinese) 苏润、刘凤琴等 2002 *物理学报* **51** 2325]
- [7] Lin X H 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 2018 (in Chinese) 林秀华 1998 *物理学报* **47** 2018]
- [8] Li Y, Chen L Y *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 79 (in Chinese) 李雅、陈玲燕等 2001 *物理学报* **50** 79]
- [9] Lu H, Shen D H *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 832
- [10] Feibelman P J 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 1568
- [11] Stumpf R, Scheffler M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 4958
- [12] Bogicevic A, Strömquist J, Lundqvist B I 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 637
- [13] Kallinteris G C, Evangelakis G A, Papanicolaou N I 1996 *Surf. Sci.* **369** 185
- [14] Evangelakis G A, Kallinteris G C, Papanicolaou N I 1997 *Surf. Sci.* **394** 185
- [15] Papageorgiou D G, Evangelakis G A 2000 *Surf. Sci.* **461** 543
- [16] Prévot G, Cohen C, Schmaus D, Pontikis V 2000 *Surf. Sci.* **459** 57
- [17] Zhuang J, Liu L 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2418 (in Chinese) 庄军、刘磊 1997 *物理学报* **46** 2418]
- [18] Xiang S, Zhuang J, Liu L 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 678 (in Chinese) [向嵩、庄军、刘磊 1998 *物理学报* **47** 678]
- [19] Xu D, Zhuang J, Liu L 2000 *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* **17** 289 (in Chinese) 许丹、庄军、刘磊 2000 *原子分子物理学报* **17** 289]
- [20] Johnson R A 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3924
- [21] Chen N X, Shen J, Su X P 2001 *J. Phys. Condens Mat* **13** 2727
- [22] Kehh-Dong Shiang, Wei C M, Tien T. Tsong 1994 *Surf. Sci.* **301** 130

Molecular dynamics simulation of Gd adatom diffusion on Cu(110) surface

Xie Guo-Feng Wang De-Wu Ying Chun-Tong

(Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 18 September 2002 ; revised manuscript received 30 December 2002)

Abstract

The diffusion mechanisms of Gd adatom on Cu(110) surface are investigated by means of molecular dynamics. The simulation results show that along $[1 \bar{1} 0]$ direction the Gd adatom diffuses by hopping and the frequency of long jumps is very high. While along $[0 0 1]$ direction, the Gd adatom diffuses by exchanging. The frequency of hopping is higher than that of exchanging. The frequency of hopping and exchanging can be described by Arrhenius equation. The calculated diffusion barrier of hopping is 0.097eV and that of exchanging is 0.33eV. Moreover the diffusion barrier of hopping is calculated by energy relaxation method.

Keywords : molecular dynamics , surface diffusion , hopping mechanism , exchanging mechanism , diffusion barrier.

PACC : 6822