

纳米粒子与单晶硅表面碰撞的反弹机理研究^{*}

段芳莉[†] 雒建斌 温诗铸

(清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

(2004 年 9 月 3 日收到 2004 年 11 月 13 日收到修改稿)

应用分子动力学方法模拟了纳米粒子与单晶硅(001)表面碰撞、反弹飞离的现象,分析了粒子的反弹行为、基体弹性形变和塑性形变的原子构型特征,以及碰撞过程的能量转化.碰撞后单晶硅表面形成半球形的小坑,小坑周围的基体原子呈非晶态.碰撞过程中与颗粒相邻的基体原子立即非晶化,在非晶层外面基体以可恢复的[111][110]滑移结构存储弹性形变能.在射入过程,基体发生压缩弹性形变,颗粒反弹时基体势能振荡下降,交替形成压缩形变构型和拉伸形变构型.射入过程中存储的压缩弹性形变能的释放为颗粒提供了反弹、飞离的能量.

关键词:碰撞,纳米粒子,单晶硅表面,分子动力学模拟

PACC:6120J,6185,3450D

1. 引言

由于制造精度的不断提高,表面制造、表面改性、薄膜沉积等工艺广泛地应用了纳米颗粒与基体的碰撞作用.根据入射能量和颗粒、基体的材料性质,颗粒与基体之间存在多样的碰撞行为:反弹^[1-3]、粘着^[4-6]、注入^[7,8]、溅射^[9]以及蒸发^[10]等.分子动力学模拟为碰撞行为的研究提供了有效工具.Takami 等人^[11]对比 Al₅₀ 和 Au₅₀ 与非晶态 SiO₂ 碰撞后的粘着、反弹行为,认为基体热动能的耗散决定颗粒的行为.Tomsic 等人^[2,3]研究了(H₂O)_n (n < 25159)在石墨基体上的反弹,指出(H₂O)_n 存储的弹性形变能转化为动能,提供了颗粒反弹的能量.Cheng^[11]选用性质差异很大的 Xe₅₅ 和 C₂₀ 与 Si[111]碰撞,分析了颗粒的蒸发和破裂、粘着行为以及基体的损伤形态.Kholmurodov 等人^[12]对同一材质颗粒,模拟了不同入射能量下的几种碰撞行为.由于入射条件的不同,以及颗粒原子间结合力、基体原子间结合力和颗粒与基体间结合力的不同,碰撞中发生不同的能量转化过程,从而形成颗粒多样的碰撞行为.

单晶硅是当今集成电路制造中的重要材料,化学机械抛光中纳米颗粒对硅片的碰撞作用是材料去

除的主要形式之一.碰撞使基体表面部分材料脱落,颗粒在碰撞后反弹、飞离基体.为了探求入射颗粒的行为机理,本文模拟了纳米颗粒与 Si(001)碰撞、反弹飞离的现象,进而分析了粒子的反弹行为、基体弹性形变和塑性形变的原子构型特征,以及碰撞过程的能量转化.

2. 分子动力学模拟

应用 Lennard-Jones 势函数^[13]描述入射颗粒的原子之间、以及颗粒原子与基体原子之间的相互作用,而单晶 Si 基体采用经典的 Tersoff 势函数^[14].为了模拟现实存在的入射颗粒与基体碰撞后反弹、飞离的现象,将 Lennard-Jones 势参数设定如下: $\epsilon_{pp} = 0.86 \text{ eV}$, $\sigma_{pp} = 0.227 \text{ nm}$, $\epsilon_{ps} = 0.43 \text{ eV}$, $\sigma_{ps} = 0.3 \text{ nm}$,其中下标 pp 表示颗粒原子之间,下标 ps 表示颗粒原子与基体原子之间.

入射颗粒由 864 个原子组成,应用模拟退火法——从 5000 K 高温缓慢冷却到 50 K——制备而成,颗粒的平均结合能为 5.77 eV,直径约 2 nm.单晶硅基体由 26 × 22 × 10 个金刚石结构的晶胞组成,共 45760 个 Si 原子.取晶向[100][010][001]为坐标系的 x, y, z 轴,在 z 方向上基体由 40 个原子层构

^{*} 国家重点基础研究计划“973”项目(批准号 2003CB716201)和国家自然科学基金重大项目(批准号 50390062)资助的课题.

[†] 永久联系人. E-mail: flduan@cqu.edu.cn

成厚度为 5.43 nm, 环境温度设为 300 K. 颗粒以垂直表面、大小为 3000 m/s 的速度入射单晶硅基体.

采用固定位置边界条件, 设定以 $\pm x, \pm y, -z$ 方向为法向量的基体最外围两层原子的位置固定. 模拟过程中, 对入射颗粒的温度没有进行控制, 而基体的原子除了采用固定位置边界条件的, 通过修正其速度模拟了系统与环境之间的热耗散. 在模拟碰撞过程之前, 让颗粒距离基体表面 $2a_0$, 使整个系统弛豫了 5000fs.

3. 结果分析

3.1. 粒子的反弹行为

根据颗粒质心的位置和速度曲线(图 1)和系统瞬时原子构型(图 2)可知, 在 200fs 时颗粒与基体表面开始相互作用(图 2(a)), 然后颗粒速度线性地减小、逐渐嵌入基体内部(图 2(b)), 在大约 1700fs 时颗粒速度减小到 0, 达到整个碰撞过程的最低位置(图 2(c)). 从颗粒、基体开始相互作用至颗粒到达最低位置, 这一过程称为碰撞的射入阶段. 到达最低位置后, 颗粒逐渐获得向上运动的能量, 在 2600fs 时向上运动的速度增大到 750 m/s(图 2(d)), 然后颗粒速度又逐渐减小(图 2(e)—图 2(g)), 直到 7000fs 时颗粒以几乎垂直于表面、大小为 300 m/s 的速度飞离基体(图 2(h)—图 2(j)). 从颗粒处于最低位置到颗粒、基体不再有相互作用, 这个过程称为反弹阶段. 由于射入和反弹时的颗粒速度相差较大, 射入阶段持续大约 1500fs, 而反弹阶段持续大约 5300fs, 后者是前者的 3—4 倍. 在颗粒处于最低位置附近的时间段内, 颗粒与基体的结合能达到最小, 基体的势能达到最大, 颗粒的变形也达到最大.

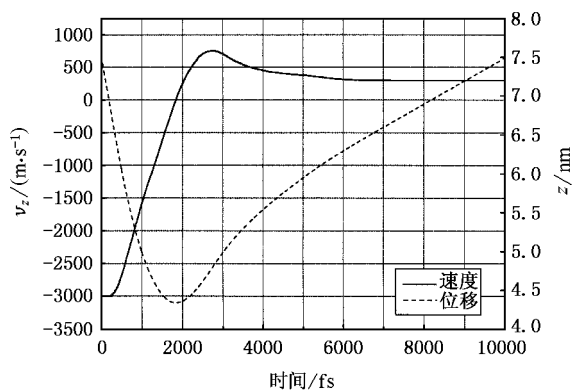


图 1 碰撞过程中颗粒质心在 z 方向的速度和位移

3.2. 基体的弹性形变、塑性形变

在碰撞过程的每一瞬间基体都同时发生着弹性形变和塑性形变, 图 3 给出了 1700fs 和 10000fs 时的基体原子构型. 在 10000fs 时系统已基本达到平衡态, 可以认为图 3(c)、图 3(d) 的原子局部混乱是基体产生的塑性变形. 在图 3(a)、图 3(b) 中, 塑性形变区外围还存在一些部分有序结构, 表现为在一些特定方向上基体发生更大的形变. 这种结构在模拟过程中反复出现、消失, 说明是可以恢复的弹性形变构型. (111) 是金刚石结构的最紧密面 [110] 是其上的最密排方向^[15]. 在碰撞作用下, 由 4 个滑移面、2 个滑移方向组成的 8 个滑移系受到相等分切应力, 从而发生多滑移. 由于同一滑移系下不同滑移层的滑移距离不同, 形成了图 3 所示现象. 与宏观的高硬度、高脆性不同, 在微纳尺度下单晶硅以可恢复的滑移结构存储弹性形变能.

为了表示出基体的局部塑性变形, 对 1700fs, 10000fs 的原子构型仅取出 y 方向上厚度为颗粒直径大小的基体原子得到图 4. 在颗粒射入的过程中, 与颗粒相邻的基体原子层立即非晶化, 见图 4(a). 随着反弹过程中系统的弛豫, 被压缩的非晶态层部分弹性恢复, 使其厚度增大. 达到平衡态时, 基体表面形成了半球形的小坑, 其直径和深度分别为 1.6 nm, 1.2 nm, 如图 4(b) 所示. 由于小坑底部承受的冲击作用最大, 底部非晶层的厚度最大, 越往上非晶层越薄. 在模拟过程中, 没有基体原子被撞出、飞离表面, 因此非晶层具有比金刚石结构更大的原子密度.

3.3. 基体的压缩变形、拉伸变形

基体势能反映了单晶硅基体的变形程度, 图 5 给出了碰撞过程中基体的平均势能曲线. 在射入阶段基体势能单调、快速地增大, 而在反弹阶段则表现为振荡地下降, 并且当颗粒飞离后基体势能仍在平衡值附近来回振荡. 对比基体势能曲线(图 5)和系统的瞬时原子构型(图 2), 发现在势能曲线的波峰时刻, 如 1700fs, 3100fs, 4500fs, 7000fs, 8200fs 等时刻, 对应的基体变形交替为压缩变形和拉伸变形. 在射入阶段颗粒逐渐嵌入到基体内部, 基体经历压缩变形过程, 到 1700fs 时压缩变形使基体达到势能最大值(图 2(c)). 之后, 基体释放压缩弹性形变能, 转化为基体原子向上运动的动能, 使得基体的势能减小, 并在 2600fs 时达到势能极小值(图 2(d)). 转化得来

的动能使基体原子继续向上运动,将动能转化为基体的拉伸变形能,在 3100fs 时基体再次达到势能波峰(图 2(e)),这时基体处于拉伸变形状态.同样地,由于弹性变形能和动能的相互转化,基体从拉伸构型的势能波峰又转变为压缩构型的势能波峰(图 2(e)—图 2(g)).整个过程就像压缩后自由释放的弹簧一样,在各个势能波峰时刻压缩构型和拉伸构型交替出现.

3.4. 碰撞过程的能量转化

碰撞过程中的能量转化决定了颗粒能否获得反弹、飞离基体的动能.对比图 5 中基体势能和颗粒质心速度的变化可知,在 1700fs 到 2600fs 的时间段内,基体从压缩状态的势能波峰转变到势能波谷,而在同一时间段内颗粒的质心速度从 0 增大到反弹阶段的最大值.与之对应,在 3100fs 到 4100fs 的时间段内,

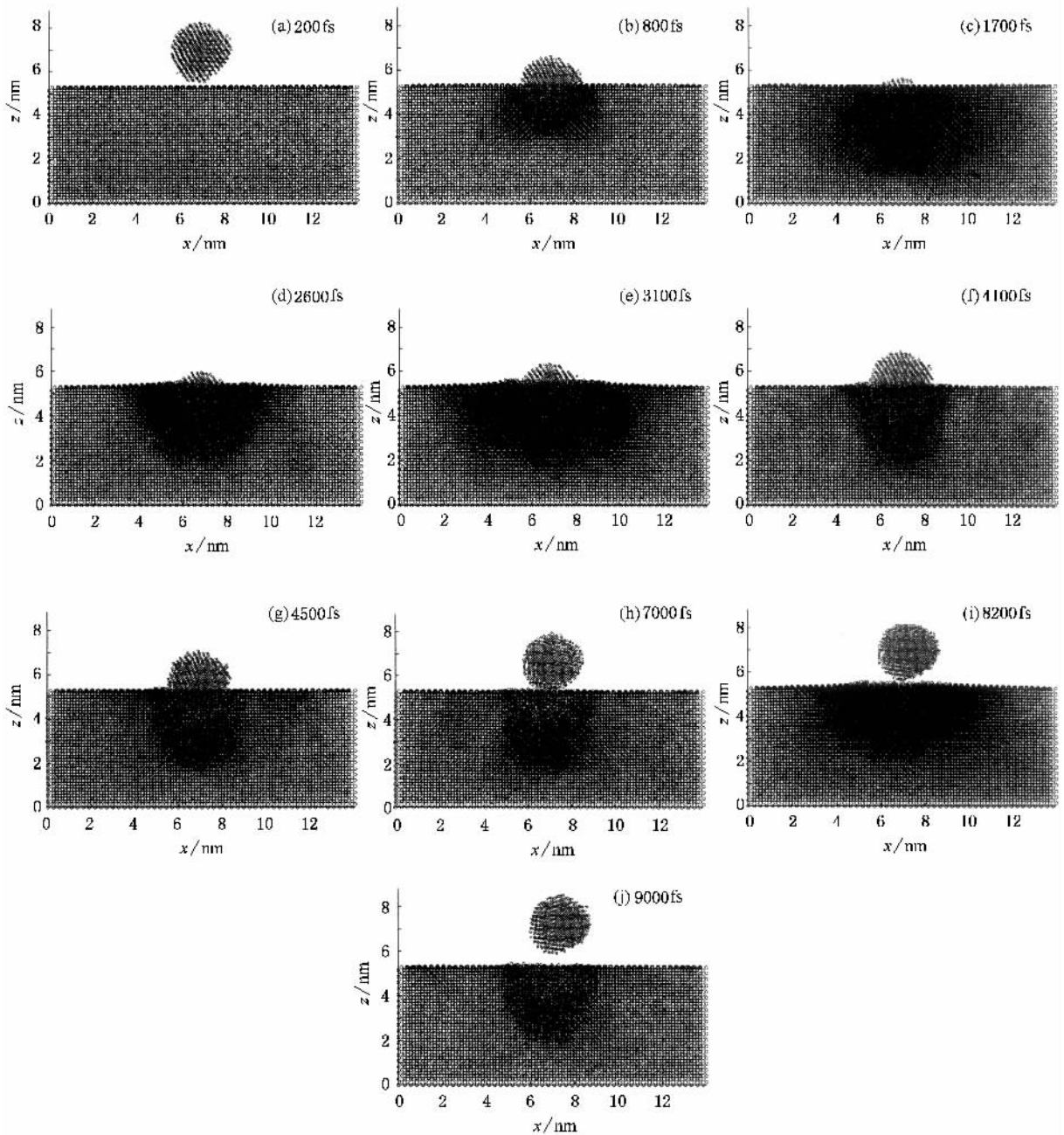


图 2 系统的瞬时原子构型

基体从拉伸状态的势能波峰转变到势能波谷,而颗粒的质心速度明显地减小.当基体释放压缩变形能时,基体原子产生向上的运动速度,从而使入射颗粒获得向上的动能.而拉伸变形能的释放使基体原子产生向下的运动速度,阻碍了颗粒的向上反弹,从而减小了颗粒的速度.由图 5 可知,正是 1700fs 至 2600fs 期间释放的压缩变形能给予了颗粒反弹的能量.

较大的入射速度必然使部分基体原子对颗粒原子产生排斥力,这部分作用力对颗粒反弹能量的贡献有多大呢?根据模拟过程中的颗粒、基体结合能变化曲线,颗粒嵌入越深,结合能越小,说明基体原子对颗粒作用的整体效果是吸引力.当颗粒获得的反弹能量大于颗粒、基体的结合能时,颗粒就反弹、飞离基体表面.

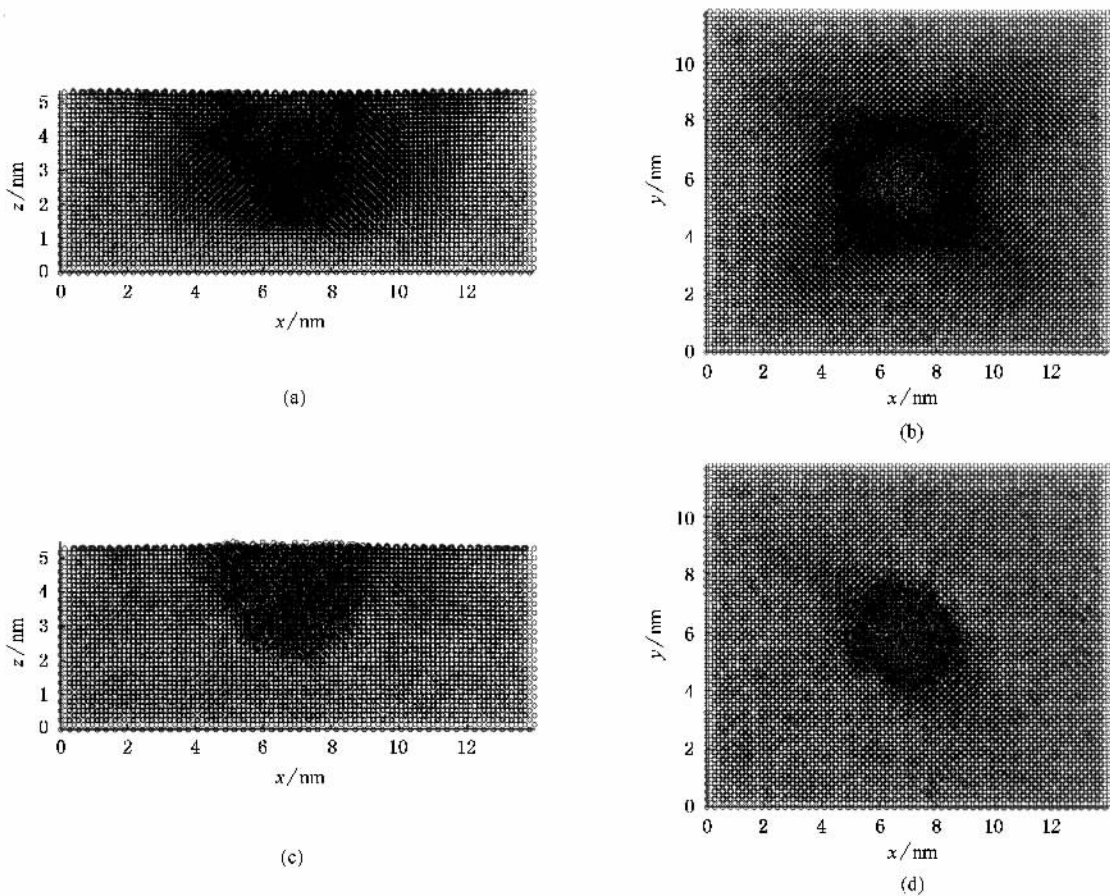


图 3 基体在 1700fs 时的弹性、塑性形变 (a, b) 和 10000fs 时塑性形变 (c, d)

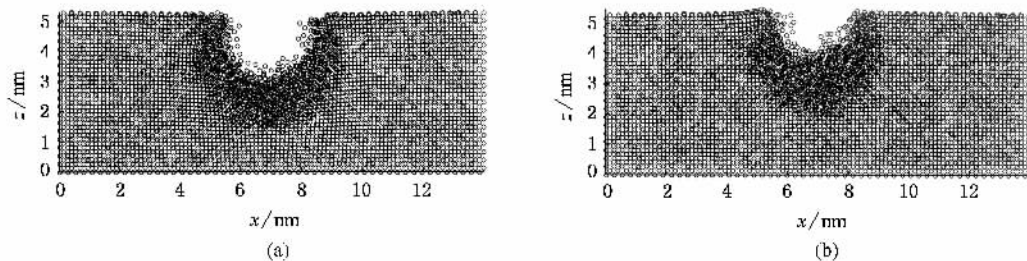


图 4 1700fs (a) 和 10000fs (b) 时基体内的非晶层

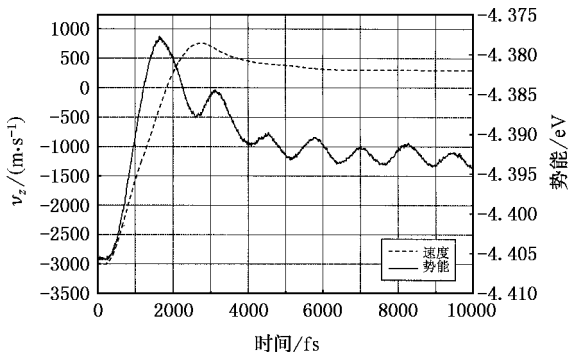


图5 碰撞过程中基体平均势能和颗粒质心 z 方向速度

4. 结 论

本文应用分子动力学方法模拟了纳米粒子与单晶硅(001)表面碰撞反弹、飞离的现象.碰撞后基体表面形成了半球形的小坑,小坑周围的基体原子呈非晶态.碰撞中与颗粒相邻的基体原子立即非晶化,在非晶层外面基体以可恢复的(111)110]滑移结构存储弹性形变能.在射入过程,基体发生压缩弹性形变.颗粒反弹时基体势能振荡下降,交替形成压缩形变构型和拉伸形变构型.射入过程中存贮的压缩弹性形变能的释放为颗粒提供了反弹、飞离的能量.

- [1] Takami S *et al* 2001 *Journal of Nanoparticle Research* **3** 213
- [2] Tomsic A, Marković N and Pettersson J B C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 10576
- [3] Tomsic A and Andersson P U 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 10509
- [4] Hou Q *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2825
- [5] Biswas R, Grest G S and Soukoulis C M 1988 *Phys. Rev. B* **38** 8154
- [6] Tarus J and Nordlund K 2003 *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **212** 281
- [7] Diaz de la Rubia T and Gilmer G H 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 2507
- [8] Li R B *et al* 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 3135
(in Chinese)[李荣斌等 2003 物理学报 **52** 3135]
- [9] Xue J M and Imanishi N 2002 *Chin. Phys.* **11** 1267
- [10] Chaâbane N *et al* 2002 *International Journal of Mass Spectrometry* **220** 159
- [11] Cheng H P 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 7583
- [12] Kholmurodov K *et al* 2001 *Computer Physical Communications* **141** 1
- [13] Leach A R 1996 *Molecular Modelling: Principles and Applications* (England: Longman) p174
- [14] Tersoff J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566
- [15] Que D L 2000 *Science and Technology for Silicon Materials* (Hangzhou Zhejiang University Publishing House) p8 (in Chinese)
[阙端麟 2000 硅材料科学与技术(杭州:浙江大学出版社) p8]

Repulsion mechanism of nanoparticle colliding with monocrystalline silicon surface^{*}

Duan Fang-Li[†] Luo Jian-Bin Wen Shi-Zhu

(State Key Laboratory of Tribology , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(Received 3 September 2004 ; revised manuscript received 13 November 2004)

Abstract

Molecular dynamics simulation of nanoparticle colliding with monocrystalline silicon surface has been carried out in order to investigate the repulsion behavior of nanoparticles. The dynamical behavior of the nanoparticle , the atomistic structure of elastic and plastic deformation of the substrate , and the transformation of energy during the collision process are analyzed. A hemispherical crater is formed on the S(001) substrate , and there exists an amorphous layer on the wall of the crater. In the collision process , the atoms of the substrate that lie near the nanoparticles transform to amorphous state immediately. And the elastic deformation which is characterized by the reversible (111] 110] glide structure is produced outside the amorphous layer. During the incidence stage , the substrate undergoes compressed elastic deformation. And during the repulsion stage , the potential energy of the substrate declines oscillatory with compressed elastic deformation and tensed elastic deformation formed alternately. The compressed elastic deformation energy stored in the substrate is transferred to the translational kinetic energy of the nanoparticle , which forces it back from the surface.

Keywords : collision , nanoparticle , monocrystalline silicon surface , molecular dynamics simulation

PACC : 6120J , 6185 , 3450D

^{*} Project supported by the National Key Basic Research Program of China (Grant No. 2003CB716201) and National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50390062).

[†]E-mail : flduan@cqu.edu.cn