

表面 Cu 原子间相互作用对 Cu(001) 表面 跳跃扩散行为的影响*

王永亮 张超 唐鑫 张庆瑜†

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室 大连 116023)

(2005 年 12 月 7 日收到 2006 年 4 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,利用准静态分子动力学模拟研究了 Cu 原子在 Cu(001) 表面吸附所导致的基体晶格畸变以及对其附近的另一个吸附原子自扩散行为的影响.研究表明,吸附原子的存在可以导致多达 10 层的 Cu 基体晶格产生畸变.两个吸附原子所产生的晶格畸变应力场之间的相互作用,可以导致吸附原子运动活性的增加.通过比较同一路径上往返跳跃扩散势垒的差异发现,在原子间相互作用势的有效距离之外,两个吸附原子的扩散行为可以认为是存在晶格畸变应力场相互作用的两个独立吸附原子的扩散;在原子间相互作用势的有效距离之内,两个吸附原子的扩散行为则应该看成是处于不同暂稳态的二聚体(ad-dimer)的扩散.

关键词:表面吸附原子,晶格畸变,表面二聚体,扩散

PACC: 6855

1. 引言

薄膜的生长行为决定着薄膜的微观结构,进而影响着薄膜的物理特性.在原子水平上认识和揭示薄膜生长的物理机制,对于实现薄膜生长过程的有效控制、改善薄膜的物理性能以及发展新型的薄膜材料都具有十分重要的意义.在薄膜生长初期,表面吸附原子的扩散行为决定着薄膜的成核及其演化的动力学特征,是薄膜生长行为研究领域的热点之一.由于金属薄膜在微电子器件,特别是大规模集成电路中有着重要的应用,有关吸附原子的自扩散现象引起人们广泛的关注^[1].

传统的薄膜成核理论是以吸附原子在纯净表面上的扩散为基础的,而没有考虑吸附原子之间的相互作用对吸附原子扩散行为的影响.实际上,吸附原子的存在势必导致其周围表面局域电子密度的变化^[2-5],从而对吸附原子的成核过程产生影响.同时,在薄膜的生长初期,吸附原子的密度随沉积原子数量的增加而增加,使得吸附原子之间的相互作用逐渐增强,从而对吸附原子的扩散行为产生一定的影响.

1969 年, Bassett 和 Parsley^[2]发现:在足够高的基体温度时金属吸附原子表现为相互吸引,并迅速组合形成紧密的原子团簇.1972 年, Tsong^[3]认为吸附原子间的相互作用取决于基体表面的结构,并且发现低温下 W(001) 表面上的 Rh 原子之间是互相排斥的.2000 年, Repp 等^[4]首次利用扫描隧道显微镜 (STM) 定量测量了 Cu(111) 表面 7 nm 范围内的两个 Cu 原子间的相互作用,发现两个吸附原子之间的相互作用势存在长周期振荡. Repp 等指出,这种长程相互作用将会显著影响 Cu 在 Cu(111) 表面的低温外延生长.2002 年, Kürpick^[6]通过计算 Cu 和 Ni(111) 表面的吸附原子跳跃自扩散势垒,发现吸附原子之间存在相向扩散的趋势,直至形成稳定的表面二聚体.2003 年, Stepanyuk 等^[5]利用密度泛函理论和 STM 研究了 Cu(111) 表面两个 Co 原子间的长程相互作用,认为表面电子态的量子干涉效应对吸附原子的影响导致了 Co 的一维自组装结构的形成.此外,越来越多的工作开始通过吸附原子之间的相互作用,研究表面二聚体、三聚体以及团簇在表面的扩散行为^[7-9].

本文采用嵌入原子方法 (EAM) 的原子间相互作用势,通过淬火分子动力学弛豫及吸附原子跳跃扩

* 国家自然科学基金和中国工程物理研究院基金(批准号:10476003)联合资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yqzhang@dlut.edu.cn

散势垒的准静态计算,研究了吸附原子的存在所导致的 Cu(001)表面晶格结构的变化以及吸附原子之间的相互作用对 Cu 原子跳跃扩散行为的影响.研究发现,吸附原子可以使多达 10 层的 Cu 基体晶格产生变化,进而影响其附近吸附原子的自扩散行为.通过比较同一路径上往返跳跃扩散势垒的差异,分析了原子间直接相互作用和晶格畸变应力场之间的相互作用对吸附原子自扩散的影响及其物理机制.

2. 物理模型与计算方法

2.1. 模拟方法及 EAM 原子间相互作用势

原子水平上的计算机模拟是研究表面相关问题的重要方法.基于量子力学的第一性原理计算和以准经验势为基础的分子动力学模拟是两种被人们普遍采用的基本计算手段.第一性原理的计算结果可信度较高^[10],但计算复杂、运算量庞大,同时因所采用的计算模型较小,受模型的周期性边界条件影响较大.而分子动力学模拟可进行较大模型的计算,在表面扩散机制研究中起着不可替代的作用^[11-13].

EAM 原子间相互作用势^[14,15]具有描述贵金属及其合金的能力.由于在参数拟合过程中采用了晶体的结合能、点阵常数、弹性模量等实际物理参数,同时考虑了原子核外的电子构型,因而对固体物性的描述具有较高的精确度,被广泛应用于体材料和表面相关问题的研究中^[16].在 EAM 原子间相互作用势中, N 个原子体系的总能量为

$$E_{\text{total}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (1)$$

式中 r_{ij} 是原子 i j 间的距离, ϕ_{ij} 是两体间的静电排斥势能, $F_i(\rho_i)$ 为原子 i 的嵌入能,是原子 i 所处位置的电子密度 ρ_i 的函数.电子密度 ρ_i 是其他所有原子在 i 处的电子密度贡献的线性叠加,

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

式中 $f_j(r_{ij})$ 是原子 j 在原子 i 位置的电子密度.

2.2. 计算模型

模拟中所采用的单胞体积为 $10\sqrt{2}a_0 \times 10\sqrt{2}a_0 \times 10\sqrt{2}a_0$ ($a_0 = 0.3615$ nm 为 Cu 晶体的点阵常数),表面取向为(001)方向,共由 4000 个原子组成,每层 200 个原子,采用周期性边界条件;垂直方向为 20

层,最下面 4 层原子位置固定,近似地模拟表面下无限延伸的基体.选择较大模拟单胞的原因是尽量减小边界条件对计算结果的影响以及研究吸附原子所导致的表面结构在横向和纵向上的变化范围、吸附原子之间相互作用的有效范围.图 1 是所计算的不同构型示意图,图中给出了处于中心位置的吸附原子(深色)和处于不同扩散位置的吸附原子及其编号.在吸附原子扩散势垒计算中,处于中心位置的吸附原子被限制在垂直于表面的方向上运动,另一个吸附原子以跳跃机制扩散到其近邻位置.

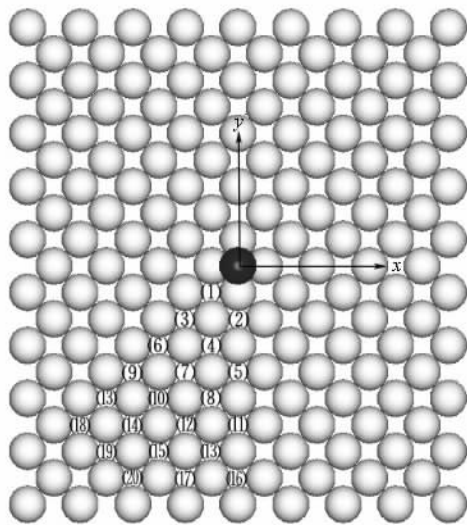


图 1 不同计算构型的示意图

2.3. 表面势垒的计算方法

吸附原子扩散势垒的计算一般采用分子动力学模拟和静态计算两种方法.分子动力学方法通过统计不同温度下与扩散机制相关的吸附原子扩散距离,计算出吸附原子的扩散势垒^[17,18].静态方法则是在迫使吸附原子沿某一特定路径运动的条件下,通过计算系统总能量的变化而直接给出吸附原子扩散激活能的一种方法.由于静态方法计算量比较小,适用于复杂体系的计算而在表面扩散研究中被广泛使用.在本文的研究中,我们将静态计算与分子动力学弛豫相结合,通过分子动力学弛豫使吸附原子在垂直于扩散路径的平面内运动,得到体系总能量最小值,进而计算吸附原子扩散势垒.具体方法见文献^[19].此外,为了使吸附原子所处的局域环境更接近真实表面,模拟体系在 300 K 下弛豫 3 ps,然后再采用淬火分子动力学方法,将整个系统降温弛豫到最小能量构型.我们计算的纯净 Cu(001)表面的跳跃

自扩散势垒为 0.493 eV , 与其他学者的报道^[20-22] 非常一致.

3. 结果及讨论

3.1. 吸附原子所导致的晶格畸变

图 2 是 Cu 原子吸附在 Cu(001) 表面时所导致的基体最表层原子位置的变化, 其中水平坐标以 a_0 为单位, 纵坐标为弛豫前后最表层原子位置的高度变化. 从图 2 可以看出, 吸附原子的存在导致其周围晶格发生了明显变形. 这种晶格畸变以表层原子位置的纵向升高为主, 以吸附原子为中心呈四重旋转对称. 最表层原子受吸附原子影响而发生明显高度变化的范围在以约 $4a_0$ (1.4 nm 左右) 为边长的方形区域, 即 $4a_0 \times 4a_0$, 吸附原子的 4 个最近邻原子升高约 1 pm , 相当于 0.6% 左右的层间距. 与纯净 Cu(001) 表面弛豫产生的约 1.4% 的层间距收缩相比, 吸附原子导致的最表层晶格的畸变是非常大的. 如此大的原子位置变化, 势必产生比较大的晶格应力, 导致表面 Cu 原子附近其他吸附原子扩散势垒的变化, 从而影响着吸附原子的成核过程. 通过表面晶格发生明显畸变的范围, 可以估计出吸附原子之间存在明显相互作用的范围不应小于 $4a_0$ 的距离.

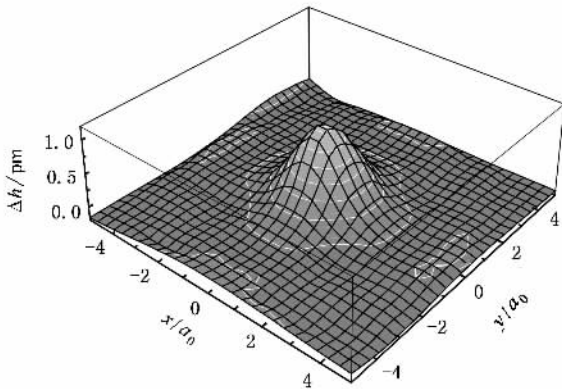


图 2 吸附原子所导致的最表层原子高度的变化

为了进一步揭示吸附原子对基体晶格的影响, 图 3 给出了弛豫前后位于 x 轴线上的不同层基体原子高度的变化. 从图 3 可以看出, 受吸附原子影响最强烈的是位于吸附原子正下方的次表层原子, 其高度增加约 6.5 pm , 为层间距的 3.6% 左右, 而其最近邻的次表层原子的高度则略有下降. 从第三层开始, 受吸附原子影响所导致的高度增加随基体原子与吸

附原子之间距离的增加而逐层减少, 但相对位置发生显著变化的原子可深达 10 余个原子层. 所涉及范围的半径约为 $4.5a_0$. 这一结果说明, 吸附原子对基体的影响不仅仅局限于最表层晶格, 而是对其周围相当大范围内的基体原子均有一定的影响.

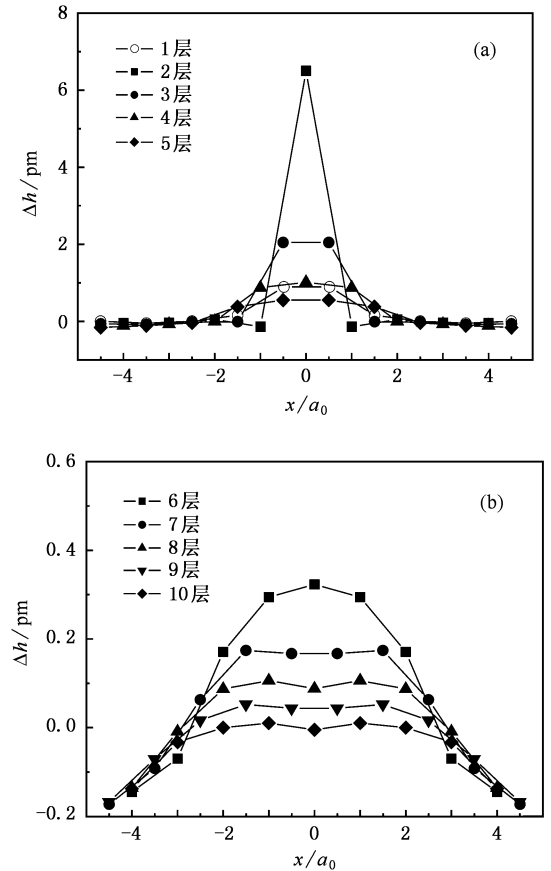


图 3 弛豫前后位于 x 轴线上的不同层基体原子高度的变化 (a) 1—5 层, (b) 6—10 层

图 4 是吸附原子对基体最表层原子局域压力的影响. 从图 4 可以看到, 吸附原子周围的局域压力仍为负值, 说明吸附原子并没有改变最表层原子的张应变状态, 但应力分布不再是均匀的. 我们注意到, 吸附原子最近邻的 4 个表层原子所受到的局域压力最小, 并在 4 个对等的 110 方向上形成了低局域应力“沟道”. 同时, 我们还注意到, 在吸附原子附近的 $2a_0$ 范围内, 表层原子的局域压力是激变的, 而在此范围之外的区域, 局域压力变化相对平缓. 局域应力的变化规律与基体晶格畸变之间有着明显的对应关系, 说明基体晶格畸变是导致表层原子局域应力变化的重要原因, 而非均匀的局域应力分布将在不同程度上影响着吸附原子扩散行为.

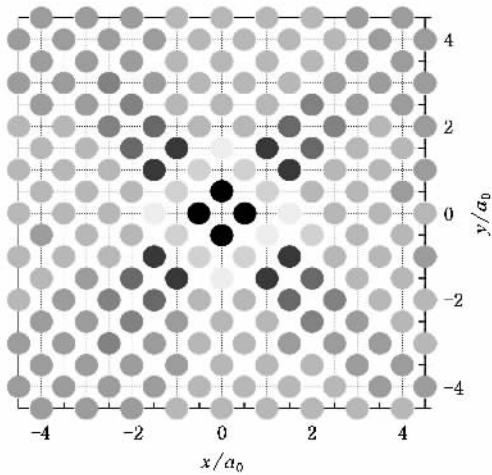


图 4 吸附原子对最表层原子局域压力的影响 颜色由浅到深对应于原子所受局域压力的变化 $-0.579 \sim -0.247$ eV

3.2. 吸附原子沿低局域应力沟道的扩散

从基体最表层原子的局域压力分布上看,在以吸附原子为中心的 110 等效对称轴上存在着 4 个低局域压力沟道.当另一个吸附原子处于局域压力沟道时,最表层原子的局域压力以两个吸附原子的连线为轴呈对称分布.图 5 是吸附原子处于低局域压力沟道上的跳跃扩散势垒,其中图 5(a)为沿扩散路径上的自扩散势垒曲线,图 5(b)是吸附原子正向(指向中心吸附原子的方向)和反向扩散势垒高度随吸附原子之间距离的变化,具体的扩散势垒高度如表 1 所列.从图 5(a)可以看到,当两个吸附原子形成一个二聚体时(图 5(a)中编号 1 的位置),整个体系处于比较低的能量状态,二聚体沿沟道方向的分离能量高达 0.797 eV(拉伸解离机制).当两个吸附原子相距 $\sqrt{2}a_0$ 的距离时(图 5(a)中编号 3 的位置),吸附原子沿沟道的正向扩散比反向扩散低 0.05 eV,说明此时两个吸附原子之间存在比较明显的吸引作用,有利于二聚体的形成.当两个吸附原子相距 $\sqrt{2}a_0$ 以上时(图 5(a)中编号 6 以外),正向扩散和

反向扩散之间的差异不再明显.

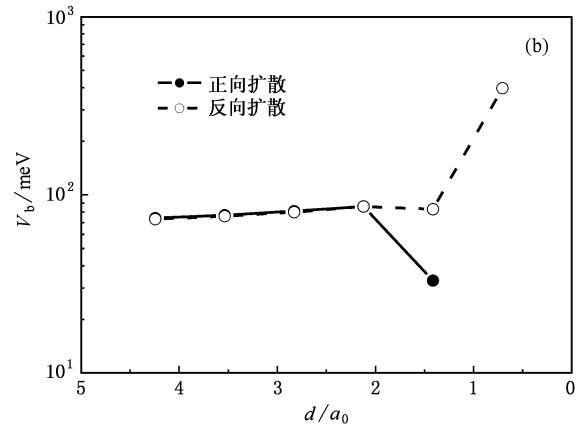
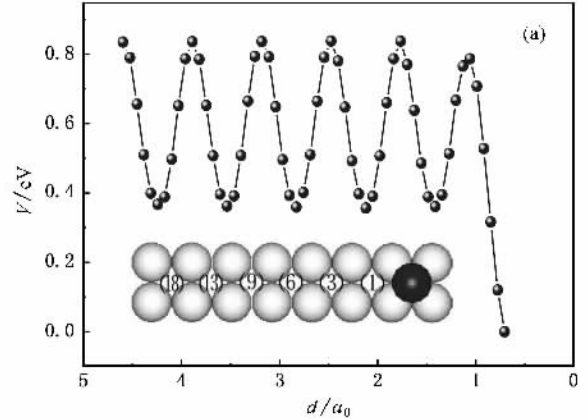


图 5 吸附原子处于低局域压力沟道上的跳跃扩散势垒 (a)沿扩散路径上的自扩散势垒曲线 (b)正向和反向扩散势垒高度 V_b 随吸附原子间距离 d 的变化,为了进行比较,图中所示的 V_b 值为实际值减去 400 meV 后再取对数

从图 5(b)和表 1 可以看到,当两个吸附原子间相距 $\frac{3\sqrt{2}}{2}a_0$ 以上时,吸附原子的正向扩散和反向扩散势垒均低于纯净表面上的跳跃扩散势垒(0.493 eV),且随吸附原子之间距离的增加而逐渐降低.由于此时吸附原子之间的距离已经大于 EAM 势的截断半径,而且吸附原子的正向扩散势垒和反向扩散

表 1 吸附原子沿低局域应力沟道扩散的正、反向扩散势垒值

表面吸附原子 间距 $d/\sqrt{2}a_0$	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5
正向扩散势垒/eV	0.474	0.477	0.481	0.486	0.433	—
反向扩散势垒/eV	0.473	0.476	0.480	0.486	0.483	0.797
正向与反向势垒差/eV	0.001	0.001	0.001	0.000	-0.050	—

势垒没有明显的差异,因此扩散势垒的降低应该是吸附原子之间远程间接相互作用的结果.我们认为,在分子动力学的有效势框架下,吸附原子之间的这种远程相互作用实际是吸附原子所引起的基体晶格畸变应力场之间的相互作用,扩散势垒降低的起源则是晶格应力产生的基体晶格硬化.扩散势垒随吸附原子之间距离的增加而逐渐降低,意味着基体晶格畸变应力场之间的相互作用对吸附原子扩散的影响类似于两个原子之间的相互作用,存在一个临界距离 d_c .相距 d_c 状态的两个吸附原子的扩散势垒最低.随着吸附原子之间距离的减小,吸附原子的扩散势垒逐渐增加.当吸附原子之间的距离小于原子间相互作用的有效距离时,吸附原子间的直接相互作用开始对扩散产生影响,使得正向扩散优于反向扩散.实际上,吸附原子间距离的减小对应于两个晶格畸变应力场的合并过程.由于吸附原子间的直接相互作用强于晶格畸变应力场之间的排斥,因此处于原子间相互作用有效距离内的两个吸附原子应该看成是二聚体的暂稳态,这与双原子分子可以处于不同激发态的情况是非常类似的.只有当吸附原子间的距离大于原子间相互作用的有效距离时,才是真正意义上的吸附原子,此时吸附原子之间通过晶格畸变应力场而发生相互作用,并导致吸附原子运动活性的增加.

3.3. 非应力沟道位置的吸附原子扩散行为

为了了解吸附原子间相互作用对扩散行为的影响以及二聚体暂稳态存在的范围,我们进一步计算了处于非应力沟道位置的吸附原子的扩散势垒.图6所示为二聚体切向解离、聚合机制^[9]的示意图及势垒变化曲线、实际扩散路径.与拉伸解离机制的0.797 eV相比,二聚体切向解离势垒比较低,仅为0.510 eV,与纯净表面的吸附原子跳跃扩散势垒十分接近.这一结果说明,与吸附原子的运动活性相比,二聚体是十分不稳定的.同时,我们从图6可以看到,二聚体聚合过程的势垒值仅为0.207 eV,远小于纯净表面上吸附原子的扩散势垒和二聚体切向解离势垒.这充分说明处于图6(a)中解离状态的吸附原子也可以看成是二聚体的一个暂稳态.我们还可以看到,吸附原子之间的相互作用使得吸附原子的扩散路径发生了明显的弯曲.

图7给出了处于图1中编号4位置的吸附原子与其近邻位置扩散的示意图及相应的扩散势垒高

度.计算结果表明,处于图1中编号4位置的吸附原子仍可以看成是二聚体的暂稳态,其向聚合方向扩散的势垒小于向解离方向扩散的势垒.此外,我们注意到处于图1中编号4位置的吸附原子与处于进一步解离状态位之间的往返扩散势垒差已经非常小.因此可以认为图1中编号4的位置应该是二聚体最远的暂稳态位置.由于Cu(001)面具有四次对称以及两个吸附原子的位置是等价的,我们可以认为二聚体具有4个不同的状态,其中稳定态(图1中编号1位置)、第一暂稳态(图1中编号2位置)和第二暂稳态(图1中编号3位置)有4个等价位置,第三暂稳态(图1中编号4位置)有8个等价位置(图8).当两个吸附原子处于这4种状态时,均应看成是二聚体,其扩散行为属于二聚体的扩散.

为了进一步确定暂稳态二聚体存在的范围,我们计算了处于图8中介于内环和外环之间位置上的吸附原子与其近邻扩散位之间的往返扩散势垒.我们发现,处于这些位置上的吸附原子与其近邻扩散位之间的往返扩散势垒差均非常小,介于0.001—0.004 eV之间.因此,可以认为这些位置上的吸附原子与中心位置上的吸附原子是相互独立的.计算结果同时表明,处于这些位置上的吸附原子的扩散势垒均小于纯净Cu(001)表面的自扩散势垒,这进一

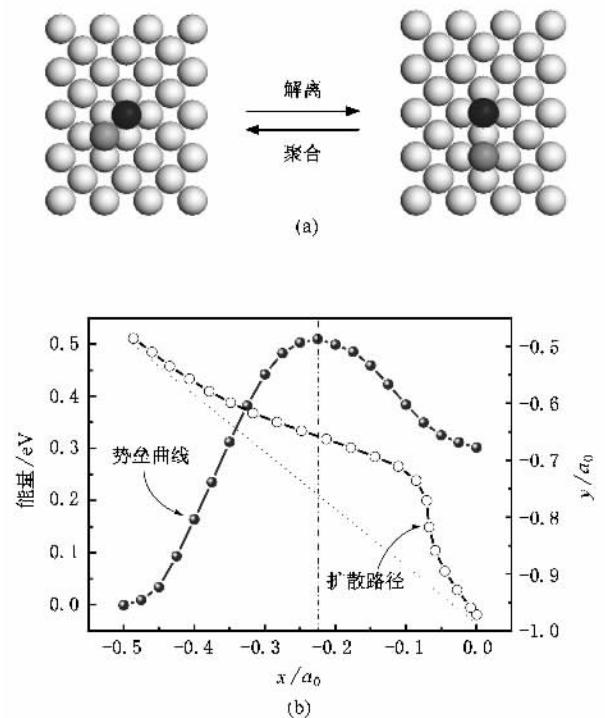


图6 二聚体的切向解离、聚合示意图及势垒曲线、实际扩散路径 (a)解离、聚合示意图 (b)势垒曲线及扩散路径

步证明了吸附原子所产生的晶格畸变应力场之间的相互作用确实可以导致吸附原子运动活性的增加.

正是晶格畸变应力场的存在,改变了相隔一定距离内的两个吸附原子的扩散行为.

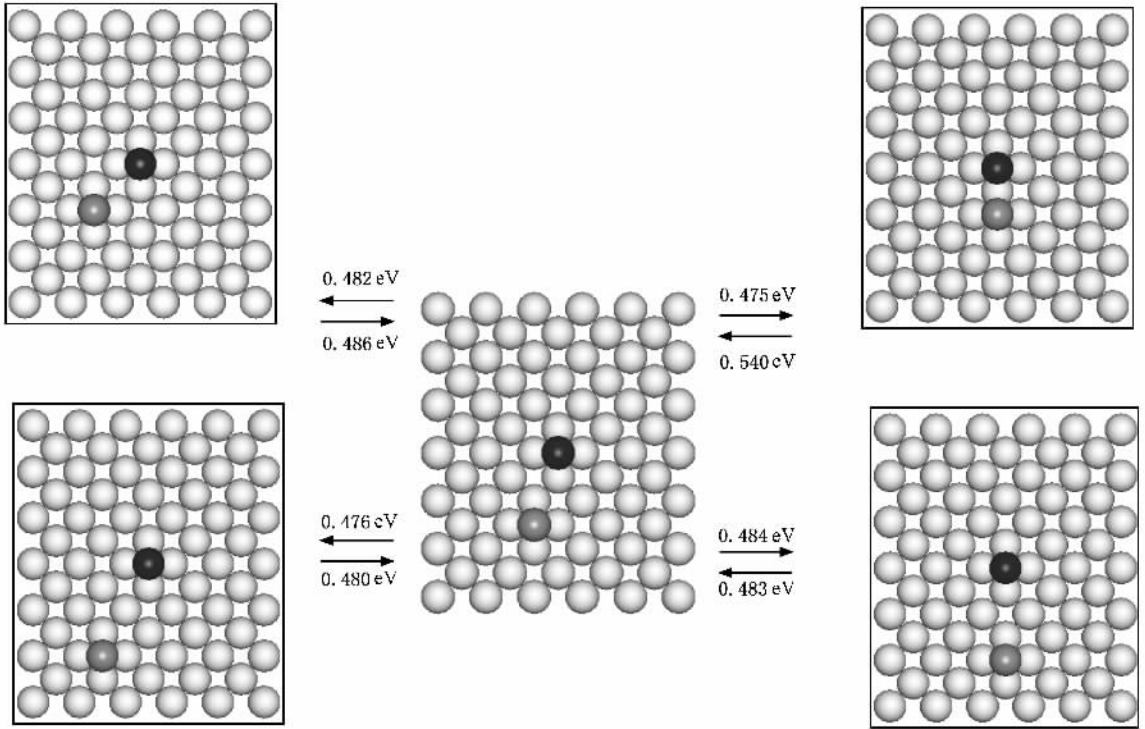


图 7 处于图中间状态的吸附原子与其近邻位置之间的扩散 图中的数值是相应的扩散势垒值

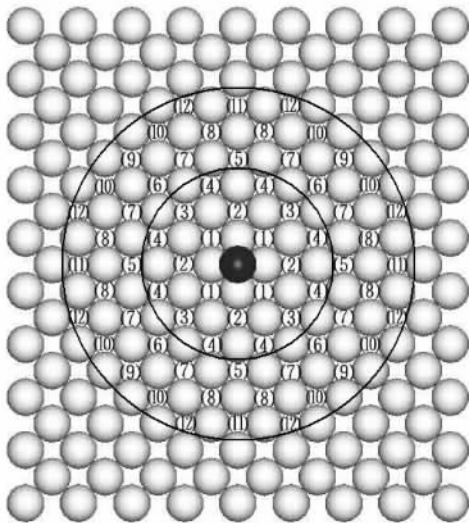


图 8 中心吸附原子近邻位置处其他吸附原子的标号

4. 结 论

1) 吸附原子的存在导致其附近 Cu(001)基体原子位置的升高和局域应力的非均匀分布,最表层原子发生明显高度变化的范围约为 $4a_0 \times 4a_0$,吸附原子导致基体晶格畸变的深度可多达 10 个原子层.

2) 因吸附原子的存在所产生的基体晶格畸变可以使得一定距离之内的另一个吸附原子的跳跃扩散势垒的降低和吸附原子运动活性的增加;两个吸附原子所产生的基体晶格畸变应力场之间的相互作用是导致吸附原子跳跃扩散势垒降低的主要原因.

3) 在原子间相互作用势的有效距离内,两个吸附原子的扩散行为属处于不同暂稳态的二聚体扩散;在原子间相互作用势有效距离之外,两个吸附原子的扩散行为主要受晶格畸变应力场的影响.

- [1] Lagally M G , Zhang Z Y 2002 *Nature* **417** 907
- [2] Bassett D M , Parsley M J 1969 *Nature* **221** 1046
- [3] Tsong T T 1972 *Phys. Rev. B* **6** 417
- [4] Repp J , Moresco F , Meyer G *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 2981
- [5] Stepanyuk V S , Baranov A N , Tsviln D V *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **68** 205410
- [6] Kürpick U 2002 *Phys. Rev. B* **66** 165431
- [7] Marinica M C , Barreteau C , Desjonquères M C 2004 *Phys. Rev. B* **70** 075415
- [8] Trushin O S , Salo P , Ala-Nissila T 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1611
- [9] Shi Z P , Zhang Z Y , Swan A K *et al* 1996 *Phys. Rev. Lett.* **24** 4927
- [10] Liu C L 1994 *Surf. Sci.* **316** 294
- [11] Karimi M , Tomkowski T 1995 *Phys. Rev. B* **52** 5364
- [12] Huang H C 2002 *J. Computer-aided Mater. Design* **9** 75
- [13] Wang J , Huang H C , Timothy S C 2004 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **12** 1209
- [14] Daw M S , Baskes M I 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285
- [15] Daw M S , Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [16] Folies S M , Daw M S , Baskes M I 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [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] Tang X , Zhang C , Zhang Q Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5797 (in Chinese) [唐 鑫、张 超、张庆瑜 2005 *物理学报* **54** 5797]
- [20] Liu C L , Cohen J M , Adams J B *et al* 1991 *Surf. Sci.* **253** 334
- [21] Karimi M , Tomkowski T , Vidal G *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **52** 5364
- [22] Eremeer S V , Lipnitskii A G , Potekaev A I *et al* 1997 *Phys. Low-dim. Struct.* **3/4** 127

Influence of interaction between Cu adatoms on the hopping diffusion on Cu(001) surface *

Wang Yong-Liang Zhang Chao Tang Xin Zhang Qing-Yu[†]

(State Key Laboratory of Materials Modification by Laser , Ion and Electron Beams , Dalian University of Technology , Dalian 116023 , China)

(Received 7 December 2005 ; revised manuscript received 5 April 2006)

Abstract

Based on the atomic interaction potential with the embedded atom , molecular dynamics simulation was used to study the variation of Cu(001) surface caused by a Cu adatom and the hopping barriers of another Cu adatom in its vicinity . The results show that the Cu adatom may distort the positions of Cu atoms in the substrate to the extent of 2 lattice constants and the influence is as deep as 10 layers . Due to the interaction of the stress field between two adatoms , the hopping diffusion barriers of the adatoms are decreased and the adatoms are more active in diffusion than a single adatom . By comparing the difference of hopping barriers to and fro along the same diffusion path , the migrating behavior of the adatoms can be divided into two kinds of diffusion , depending on the distance between the two adatoms . If they are at a distance longer than the effective distance of the atomic interaction potentials , the diffusion of adatoms is affected only by the interaction of the stress field between two adatoms . If they are at a distance shorter than the effective distance of the atomic interaction potentials , the two adatoms should be considered as an ad-dimer in different states .

Keywords : adatom , distortion of lattice , ad-dimer , diffusion

PACC : 6855

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China and the Science Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 10476003).

[†] Corresponding author. E-mail : qzhang@dlut.edu.cn