

脉冲激光沉积薄膜生长机制的 计算机模拟研究*

岳 岩 霍裕昆 潘正瑛

(复旦大学现代物理研究所 上海 200433)

(中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室 上海 200050)

摘要 建立了一个分子动力学模型以研究脉冲激光沉积金属薄膜的成膜过程, 探讨激光沉积中极高的瞬时沉积率和载能粒子轰击对成膜机制的影响。以能量为10eV的Cu原子入射到Cu(100)表面为例, 进行了分子动力学模拟的计算。结果表明, 激光成膜过程中载能粒子的瞬时高通量沉积极大地增加了外延表面的原子扩散活性, 促使薄膜能在低温下以原子层尺度逐层生长。

关键词 分子动力学模拟, 脉冲激光沉积, 表面原子活性

近年来, 由于脉冲激光沉积(PLD)技术具有成膜种类上的普适性、可原位生成与靶材元素配比相同的薄膜等明显优点, 因而被广泛用于制备多种材料、多种用途的复杂薄膜, 如半导体膜、高温超导膜、金属及其多层膜等^[1-3]。在PLD过程中涉及的物理过程、特点和现象也较之蒸发沉积、离子束溅射、分子束外延等传统成膜方法更为复杂。如PLD的瞬时沉积率大约高于其他方法6个量级, 而且沉积粒子对基片的轰击能量达到10—100eV以上^[4], 远高于溅射(~1eV)或蒸发沉积(~0.1eV)。本文介绍我们建立的一个三维分子动力学模型, 用以模拟研究PLD金属薄膜的成膜机制。针对PLD的复杂性, 我们集中探讨PLD成膜过程中高沉积率和较高的原子入射能量对成膜过程机理的影响及结果。为实时观察薄膜生长过程, 我们用了—个模拟的高能电子衍射强度监测^[5], 衍射强度随时间周期性振荡, 高振幅对应于薄膜以原子层尺度逐层的外延生长^[5,6]。

1 模型的建立

PLD过程中典型的平均外延生长速率是每秒零点几nm, 类似于溅射或蒸发沉积中的生长速率。但是PLD是一个脉冲过程, 脉冲宽度仅为3—5ns, 而且激光产生的等离子体羽辉基本上沿靶面法线方向膨胀并沉积到基片表面上^[7], 所以当羽辉的主要部分到达基片表面时, 其瞬时沉积率约为1层/(0.1—1) μ s, 比连续沉积如蒸发、溅射等方法的沉积率高出 10^6 — 10^7 倍^[8]。再考虑到沉积粒子具有较高的入射动能(10—100eV), 可以得出: 高通量的高能粒子瞬间轰击将使基底上生长薄膜的表面层热化升温, 从而增加了表层原子在外延过程中的移动活性, 而这种原子移动活性对于生长高质量薄膜是至关重要的。这是PLD不同于其他连续沉积方法的特点之一, 对于后者来说, 因为粒子轰击而带来的热峰弛豫时间比两粒子相继轰击同一表面区域的时间间隔要短得多, 所以前后轰击粒子间—般没有热关联效应。

* 国家自然科学基金、国家教委博士点基金和大连理工大学三束材料改性实验室资助课题

收稿日期: 1997-04-14

为反映PLD的上述特点,我们以Cu原子在Cu(100)表面的外延生长为例建立了如下的分子动力学计算模型:模拟基片的衬底共10层,每层含98个Cu原子;底层原子是固定的,上面9层原子是可运动的;并应用平行于表面的二维周期性边界条件。其中最上面4层用以模拟表面轰击区,其原子运动完全遵从牛顿力学即由原子间的相互作用决定;第5至第9层则采用通常的速度标定法^[9]使其在计算过程中保持温度恒定,从而模拟恒温衬底,加快能量从轰击区的传递。在模拟研究中采用中性Cu原子入射以替代等离子体羽辉中可能存在的离子、中性原子和原子团簇。Cu原子间的相互作用势为一个Molier势与紧束缚(tight-binding)势结合的混合势,该势包含多体效应,能很好地描述Cu金属、合金及其团簇的诸多性质^[10-12]。每次计算200个Cu原子,它们从足够远的地方垂直无规入射到衬底表面。为了确定沉积率,我们研究了能量为10eV的原子在不同沉积率下入射的沉积结果。图1表示衬底标定温度为200K、衬底每层98个原子、沉积率1个原子/0.5ps情况下轰击区域总动能随时间的变化情况。图1清楚地显示出入射时间间隔(0.5ps)短于粒子冲击形成热峰的持续时间,因而导致总动能的增加。但在约10个粒子的轰击之后,轰击区域总动能在平均值23.5eV附近形成了持续稳定的振荡。

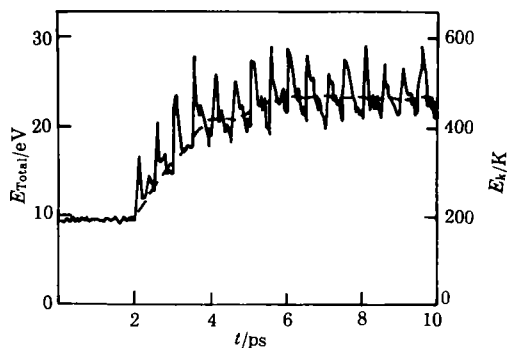


图1 轰击区总动能随时间的变化

图中虚线是对起伏平均后的值,右侧纵坐标为级联动能 E_k

Fig.1 Total kinetic energy in the impact region as a function of time

The dashed line shows the values averaged over the fluctuations. The coordinate scale on the right side is given in the cascade kinetic energy

平均后轰击区域每个原子的平均动能,它的度量采用温度单位,即由 $E_k = 3/2kT$ 确定。

应该指出,由于受到目前计算机条件的限制,这里采用的沉积率(1层/49ps)仍然高于PLD中的实际沉积率。但如果考虑到模型中温度标定区域之上仅有4个自由运动原子层。因而热峰的能量传导速率也高于实际的情况,所以可认为这一模型至少能定性地反映PLD实验的主要特征。我们也分别研究了表面轰击区为3个和5个自由运动原子层的情形以检验结果对自由运动原子层数目的依赖性,模拟展示出了定性相似的能量变化趋势。

在每次沉积开始之前,让衬底在标定的温度上弛豫2ps,以模拟稳定的(N,V,T)系综。在沉积结束后再让体系弛豫6ps。用于模拟高通量瞬时沉积之后轰击区域的温度逐渐下降到标定温度,与整个衬底达到热平衡。

2 结果和讨论

应用上述模型,我们研究了沉积率为1个原子/0.5ps、入射能量10eV、标定温度 T_s 分别为100、300、500、800K的条件下200个Cu原子入射到Cu(100)衬底表面的沉积成膜过程。图2给出了模拟的衍射强度作为沉积原子数的函数及相应的轰击区原子的级联动能随时间的变化。图3(a)、(b)显示了标定温度分别为100K和800K时外延薄膜在经历6ps弛豫后的原子

位形。

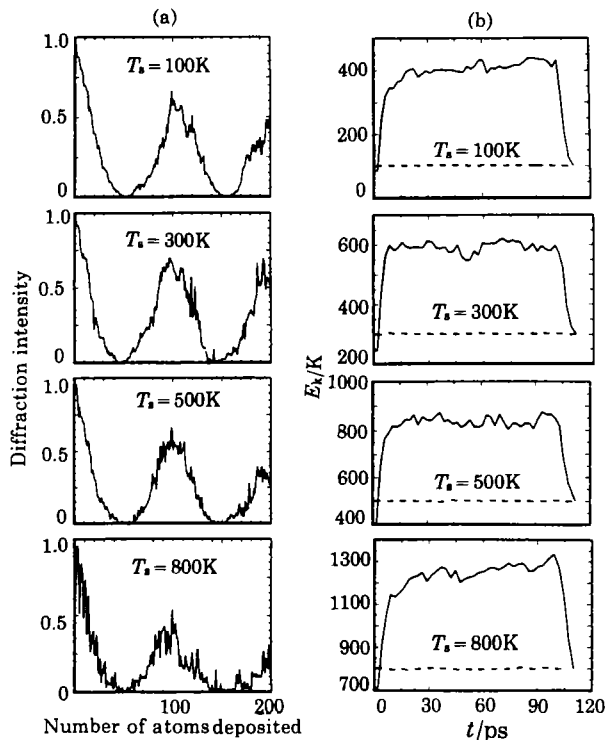


图2 不同的标定温度下衍射强度随沉积原子数的变化(a)和相应的轰击区级联动能随时间的变化(b)
Fig.2 The diffraction intensity as a function of the number of deposited atoms at different rescaling temperature T_s (a) and the cascade kinetic energy in the impact region as a function of time (b)

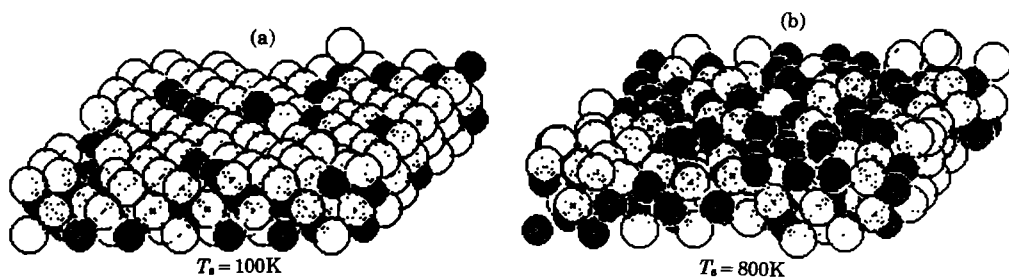


图3 200个Cu原子(白色)沉积到衬底(黑色)并且弛豫6ps之后的原子位形

Fig.3 Terminal atomic configurations after depositing 200 atoms (white) onto the substrate (dark) and relaxing for 6ps

从图2可见, 轰击区级联动能明显高于衬底的标定温度。即使在 $T_s = 100-300\text{K}$ 的温度下, 薄膜仍为2D平滑外延生长^[13,14]。这反映出PLD成膜过程中载能粒子冲击和高沉积率增强了外延表面原子的移动活性, 特别是在低温条件下, 有利于提高薄膜生长质量。我们的模拟很好地再现了PLD成膜技术的这一特性。

图2还显示, 随着温度的增高, 衍射强度振幅逐渐下降, 而曲线的粗糙程度也随之增

加。这表明不同原子层间的原子交换、替位和外延表面的热不稳定性在温度增高时变得越来越剧烈,从而导致生长薄膜界面的混合。这些现象也已在PLD实验中观察到^[15]。

需指出,在某些早期的激光沉积多元素多层膜实验中,在600—1000K温度范围内曾观察到薄膜的3D外延生长^[13,14]。但在我们的Cu沉积到Cu(100)衬底的模拟中,只要级联动能低于熔点温度,则薄膜总表现出2D平滑生长趋势,而未观察到3D生长。造成这一差别的原因估计是由于我们采用的是同种元素沉积(Cu→Cu(100)),它更有利于2D平滑外延生长。另外还由于计算机所能模拟的时间有限,热扩散等效应也未能计入。

为进一步验证模拟的可靠性,我们还计算了标定温度 $T_s=200\text{K}$ 条件下入射能量分别为0.1eV和10eV的Cu原子在Cu(100)表面的沉积过程。其中0.1eV入射能量可与蒸发沉积进行比较。图4、图5分别显示了衍射强度、级联动能和成膜的位形。0.1eV能量沉积呈3D外延趋势,而10eV能量沉积则是2D的逐层生长。这些结果与有关蒸发沉积的报道也符合得很好^[16-18]。

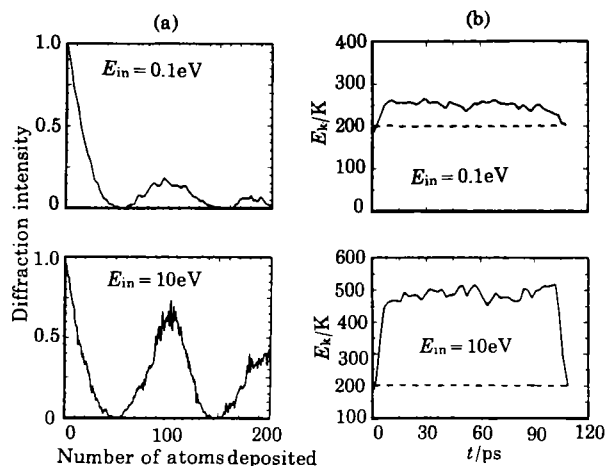


图4 Cu原子在Cu(100)表面的沉积
标定温度200K,入射能量分别为0.1eV和10eV
(a) 衍射强度随沉积原子数的变化, (b) 相应的
轰击区级联动能 E_k 随时间的变化

Fig.4 Deposition of Cu atoms on the surface of Cu(100) with $T_s=200\text{K}$ and $E_{in}=0.1\text{eV}$ and 10eV , respectively

(a) Diffraction intensity as a function of the number of deposited atoms, (b) Cascade kinetic energy in the impact region as a function of time

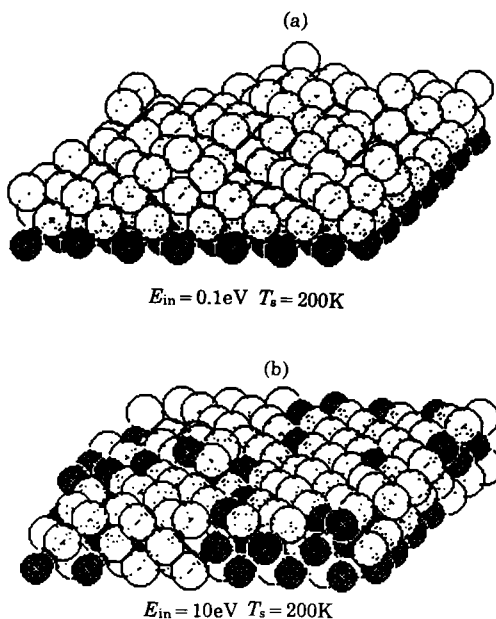


图5 200个Cu原子(白色)沉积到衬底(黑色)并且弛豫6ps之后的原子位形

Fig.5 Terminal atomic configurations after depositing 200 atoms (white) onto the substrate (dark) and relaxing for 6ps

3 结语

我们着重研究了在PLD成膜过程中的主要特征,即非常高的瞬时沉积率和载能粒子的轰击及由此而产生的表面原子移动活性的增加。结果显示激光制备的薄膜与其它传统方法制备的薄膜在多数情况下虽然具有类似的结构^[19],但是PLD能在低温下生长出高质量的平滑薄膜,模拟结果与实验较好地符合,从而证实了我们的模型能够描述PLD沉积过程的主要特征。

多元素复杂成分的PLD薄膜成膜机理、激光沉积中高能入射粒子的溅射效应等许多问

题还有待进一步研究。

参 考 文 献

- 1 Gambardella U, Giardini A, Marotta V, *et al.* Appl Surf Sci, 1995, **86**:45–49
- 2 Fogarassy E, Lazare S eds. Laser ablation of electronic material. Amsterdam: North-Holland, 1992
- 3 Chrisey, Hubler eds. Pulsed laser deposition of thin films. New York: Wiley, 1994
- 4 Lunney J G. Appl Surf Sci, 1995, **86**:79–85
- 5 Moran T J, Schuller I K. Phys Rev, 1994, **B49**:5729–5732
- 6 De Miguel J J, Cebollada A, Gallego J M. J Cryst Growth, 1988, **88**:442–445
- 7 Singh R K, Narayan J. Phys Rev, 1990, **B41**:8843–8859
- 8 Krebs H U, Bremert O, Luo Y. Appl Surf Sci, 1995, **86**:90–94
- 9 Brown D, Clarke J H R. Mole Phys, 1984, **51**:1243–1247
- 10 Lee R W, Pan Z Y, Ho Y K. Phys Rev, 1996, **B53**:4156–4161
- 11 Hou M, Pan Z Y. Nucl Instr Meth, 1995, **B102**:93–97
- 12 Lee R W, Pan Z Y, Hou M. Nucl Instr Meth, 1996, **B115**:536–539
- 13 Cherief N, Givord D, Mcgrath O, *et al.* J Magn Magn Mater, 1993, **126**:225–231
- 14 Kools J C S, Coehoorn R, Hakkens F J G, *et al.* J Magn Magn Mater, 1993, **121**:83–87
- 15 Feil H, Kools J C S, Dieleman J. Mater Res Soc Proc, 1993, 285–288
- 16 Paik S M, Sarma S D. Phys Rev, 1989, **B39**:9793–9796
- 17 De Miguel J J, Cebollada A. Surf Sci, 1987, **189/190**:1062–1064
- 18 Gomez L J, Bourgeal S, Ibanez J, *et al.* Phys Rev, 1985, **B31**:255–257
- 19 Krebs H U, Fahler S, Bremert O. Appl Surf Sci, 1995, **86**:86–89

Computer simulations of film—growth mechanism in pulsed laser deposition

YUE Yan HUO Yukun PAN Zhengying

(*Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

(*Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy,
the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050*)

Abstract

The growth of metallic films by the pulsed laser deposition (PLD) technique is studied with a new molecular dynamics model. By taking Cu on Cu(100) surface as an example, the simulations show that the high momentary deposition rate and energetic particle impact in the PLD process can promote surface atomic mobility and lead to layer-by-layer growth of films at lower substrate temperatures.

Key words Molecular dynamics simulations, Pulsed laser deposition, Surface atomic mobility