

# 面心立方晶体外延膜沉积生长中失配位错的结构与形成过程<sup>\*</sup>

周耐根<sup>1)</sup> 周 浪<sup>1)†</sup> 杜丹旭<sup>2)</sup>

1) 南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330047)

2) Princeton Institute for Science and Technology of Materials, Princeton University, Princeton, NJ 08542)

(2005 年 4 月 20 日收到, 2005 年 5 月 24 日收到修改稿)

用分子动力学方法对 5% 负失配条件下面心立方晶体铝薄膜的原子沉积外延生长进行了三维模拟. 铝原子间的相互作用采用嵌入原子法 (EAM) 多体势计算. 模拟结果再现了失配位错的形成现象. 分析表明, 失配位错在形成之初即呈现为 Shockley 扩展位错, 即由两个伯格斯矢量为  $211/6$  的部分位错和其间的堆垛层错组成, 两个部分位错的间距、即层错宽度为 1.8 nm, 与理论计算结果一致. 外延晶体薄膜沉积生长中, 位错对会发生滑移, 但其间距保持稳定. 进一步观察发现, 该扩展位错产生于一种类似于“局部熔融-重结晶”的表层局部无序-有序化过程, 而这种表层局部紊乱或熔融则起于失配应力作用下表层挤出四面体的形成. 这种挤出四面体在大多数情况下可由原子间相互作用拉回, 其消长呈统计涨落, 而在个别情况下则发展成为局部紊乱区, 成为其后位错形成的核心.

关键词: 失配位错, 外延生长, 薄膜, 分子动力学, 铝

PACC: 6120J, 6855, 6170G

## 1. 引 言

随着微电子和光电子技术的发展, 对外延生长薄膜单晶的质量要求越来越高. 由于薄膜材料与衬底材料之间往往存在较大的晶格失配和热失配, 外延生长薄膜在失配应变场的作用下易形成大量位错, 成为制约薄膜单晶质量的一个重要因素. 了解影响失配位错的结构与形成机理并抑制其形成是薄膜领域长期追求的目标<sup>[1]</sup>. 从上世纪 50 年代开始人们基于连续模型对失配位错的形成进行了理论分析<sup>[2-6]</sup>, 得到了如失配位错出现的热力学临界厚度等一些很有价值的结果. 但由于连续模型假定体系是处于热力学平衡的各向同性物质, 而实际薄膜本身往往是各向异性的晶体材料, 并且薄膜的生长是增原子不断沉积到薄膜表面的一个非平衡的动力学过程, 致使连续模型对失配位错的分析与实验结果不可避免地存在较大的偏差, 且这样的理论分析也得不到失配位错成核的微观机理; 由于位错的形成

发生在原子尺度和纳秒时间以内, 到目前为止尚缺乏相应的分析研究手段, 通过实验和分析也难以获得薄膜失配位错形成的微观动态过程和机理.

分子动力学模拟方法能够提供体系每个原子的运动轨迹这样完整详细的微观结构信息, 在近年来计算机技术的高速发展条件下, 它为分析研究这类问题提供了有力手段, 并已在薄膜结构与缺陷形成研究中获得成功运用, 文献[7-18]为一些典型例子, 其中包括对外延薄膜中失配位错的研究<sup>[12-18]</sup>. 它们当中较早期部分都是二维的<sup>[12-14]</sup>, 在二维条件下清楚显示失配位错系在外延薄膜表面成核; 对失配位错结构与形成条件的三维分子动力学模拟则主要基于对预设薄膜进行结构弛豫<sup>[15-17]</sup>, 对于薄膜动态沉积过程中失配位错成核这一关键细节缺乏研究. Liu 等<sup>[18]</sup>用三维分子动力学模拟方法考察了沉积过程体心立方金属膜中失配位错的成核与增殖过程, 观察到成核机理与二维过程一致也是从薄膜表层开始, 并发现体心立方金属膜中存在 glissile 和 sessile 两种不同的全位错类型. 体心立方结构层错

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 30262002), 江西省自然科学基金(批准号: 0350011)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: lzhou@ncu.edu.cn

能很高,位错一般不易分解,而面心立方结构中全位错往往可以分解为更稳定的部分位错.这种情况下失配位错的结构和形成当更为复杂,值得采用分子动力学模拟技术进行细致研究.本文以面心立方铝膜为对象,采用三维分子动力学方法对其密排面上的外延生长这样比较有代表性的外延体系中的失配位错的结构及其成核机理进行的模拟研究.

## 2. 模型与方法

采用四阶 Predict-Correct 算法求解体系的运动方程,时间步长为  $10^{-15}$  s. 铝原子间的相互作用采用 Ercolessi 和 Adams<sup>[19]</sup>建立的嵌入原子法(EAM)多体势进行计算.沉积外延生长的基底如图 1 所示,其尺寸为  $22d_{(110)} \times 18d_{(112)} \times 10d_{(111)}$  ( $d$  为面间距).  $Z$  方向上,最底部 4 层原子在  $X$  轴方向即  $[110]$  方向预置 0.05 的压应变并固定位置,作为衬底.顶部 3—6 层原子则完全按牛顿力学自由运动;中间各层采用热库算法<sup>[20]</sup>保持恒温.  $X$  和  $Y$  方向上均采用周期边界条件.这样的模拟体系相当于无穷厚(刚性)衬底上面积无穷大的外延生长薄膜中的一部分.采用预设固定应变的同质材料作为衬底,可以简化模型和计算以及便于调控失配度,用于研究纯粹几何失配的作用.

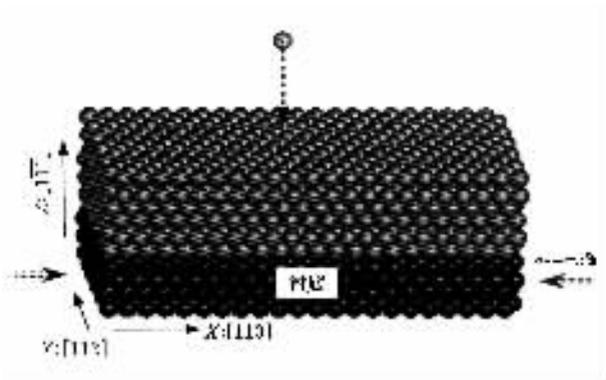


图 1 外延生长模拟体系结构示意图

沉积过程中,铝原子逐个从自由表面随机位置的上方垂直射入,入射动能为 0.14eV,入射频率即沉积速率为 19 个原子层/ns,采用这样高的沉积速率主要是为了让现有计算机处理能力下在可行的时间内长成足够厚度(约几十个原子层)的膜.为了抵消偏高沉积速率的影响而模拟接近一般沉积条件下生长的薄膜结构,现行办法是提高沉积温度,从而大幅度地提高沉积原子的表面迁移率<sup>[10,11,13,18]</sup>.因决

定薄膜微结构的关键因素是沉积原子的表面迁移能力,而原子的表面迁移只在它们被后续沉积原子覆盖之前才能进行,故沉积速率越高,有效表面迁移能力越低,而提高温度可以是一种有效的补偿办法.本模拟中沉积温度为 500 K.在观察分析体系某一时刻的结构时,将此刻体系淬冷到 0.001K 以下,以消除原子热运动带来的噪声.

面心立方晶体中位错的分解必伴随层错的出现,为分析外延膜中可能出现的堆垛层错,我们对薄膜中每个原子的位置进行了计算检测,确定其堆垛位置类型.方法是以  $(\bar{1}11)$  生长面为基准,在其上确定  $A, B, C$  三种堆垛层原子的标准投影坐标和相邻点的间距  $R$ ,然后将薄膜中每个原子在该面上的投影位置与此标准作比较,如离某一标准点间距小于  $0.4R$ ,则该原子堆垛位置属于该标准点所代表的堆垛位置类型;如离任何标准点的距离均大于  $0.4R$ ,则该原子被认为是处于过渡位置.此判据的选择系经尝试确定,有一定的任意性,但不影响本研究的相关结论.

## 3. 结果与讨论

图 2 给出了一组模拟沉积外延生长过程中不同时刻薄膜结构的  $[1\bar{1}2]$  投影图.首先可以看到所进行的模拟清楚地再现了外延生长晶体薄膜中失配位错形成这一物理现象,经一个阶段生长后薄膜中形成了一对刃型位错;进一步可以看到位错的形成始于表面局部无序原子团的形成,这种无序原子团起初为很小的表层结构微扰,进而扩大(图 2(a)—(c)),最后失配位错在该结构紊乱区内形成,并且随着失配位错的形成这种无序消失(图 2(d))(e)),十分类似于一种“局部熔融—重结晶”的过程.无序紊乱或熔融状态为原子运动重组创造了良好条件.薄膜内部应力对这种局部无序的形成可能有决定作用,因为失配位错的形成伴随应力释放,而一旦位错形成,这种无序随即消失;在无失配应变条件下模拟 Al 膜外延生长时则不曾发现有这种局部无序形成<sup>[11]</sup>.

图 3(a)(b)为所形成薄膜中分别通过两个位错核心区的一个  $(0\bar{1}1)$  与一个  $(101)$  原子面,其中分别画出了两个位错的伯格斯回路.从中得到两位错的伯格斯矢量  $b$  分别为  $[12\bar{1}]_6$  和  $[211]_6$ ,如图中局部放大图所示.两个伯格斯矢量之和为  $[110]_2$ ,

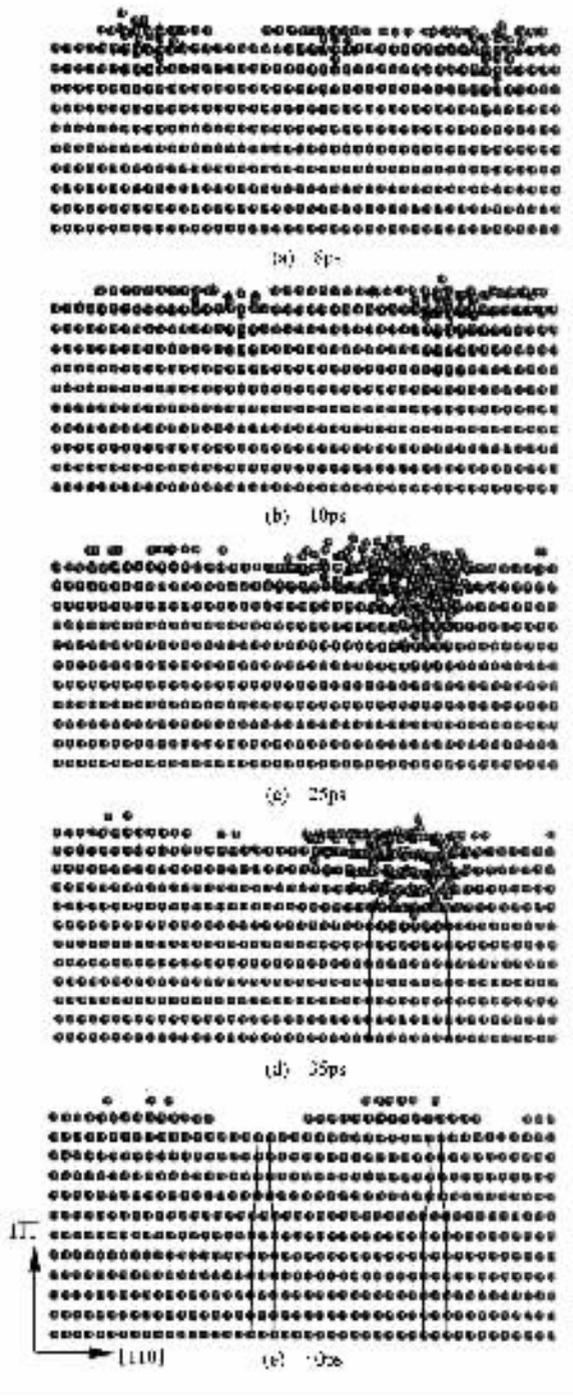


图 2 模拟沉积外延生长过程中,不同时刻薄膜晶体的 $[1\bar{1}2]$ 投影(图中附加线突出畸变区与多余半原子面位置)(a)8ps (b)10ps (c)25ps (d)35ps (e)40ps

等于面心立方晶体中一个全位错的伯格矢量,其方向与体系失配应变方向平行.至此我们推断:所形成的两个失配位错为面心立方结构晶体中典型的 Shockley 部分位错对<sup>[21]</sup>,其间应为堆垛层错.这在图 4(a)中得以清楚显示.由两部分位错之间的相互作

用力与层错能之间的平衡关系可计算出理论的扩展位错的宽度<sup>[22]</sup>为

$$d_0 = \mu a^2 (2 + \nu) [24\pi (1 - \nu) \gamma]^{-1}$$

铝的  $11\bar{2}\{111\}$ 系的有效切变模量  $\mu$  与泊松比  $\nu$  分别为 25.9GPa 和 0.359<sup>[22]</sup>,晶格常数  $a$  与层错能  $\gamma$  分别取分子动力学方法模拟计算值 0.406nm 和 144.8mJ/m<sup>2</sup><sup>[11]</sup>,代入上式计算得  $d_0$  为 1.5nm;从图 2 读出的  $d_0$  为 1.8nm.两者符合很好.

比较图 4(a)(b)可以看到,沉积过程中该位错对会在其滑移面上作滑移运动,但间距保持稳定.随薄膜生长,层错区原子相对于区外原子的错排特征一直保持延续下去,这是面心立方晶体外延失配位错结构的一个特异之处,其他不形成扩展位错的晶体如体心立方、密排六方晶体不会有这种随生长延伸的界面.

如图 2 已清楚显示,失配位错的形成始于表面局部结构无序,我们进一步分析了原子沉积条件下这种结构无序原子团的起因.图 2(a)中右侧所呈现的倒锥形区域是最初出现的畸变区,可以看到它本身有一定的结构.图 2(a)从顶视图勾画出了该倒锥形区的原子,图 2(b)则画出了体系通过该倒锥形区的一个 $\{111\}$ 面,两个图清楚地显示它属于一个从内部滑移挤出的正四面体,其滑移面和滑移方向与面心立方晶体滑移系一致,各个面上的相对滑移量均为  $\langle 110 \rangle$  方向上原子间距的 1/2.我们通过连续观察发现,失配位错形成以前,这种挤出四面体随机地在表面不同位置频频出现,大部分情况下它随后回滑消失,其消长呈现为一种统计涨落,由应力作用而滑出、由原子间作用而拖回,在图 2(a)(b)中部和左侧实际上就可以看到这样的例子;而在个别情况下它则导致其相邻原子排列无序,发展成为一个逐渐扩展的局部无序区,如图 2(a)(b)(c)所示;造成这种情况的诱因很可能是该点受到沉积原子的入射.失配位错形成以后,挤出四面体不再出现,原因是此时应力已经释放.

必须指出,我们曾在静态弛豫和较大失配应变条件下进行过铝外延晶体中失配位错形成条件的模拟试验研究,其中虽然位错形成过程类似,但所形成位错却并非这种包含层错区的扩展位错而是单个的全位错<sup>[17]</sup>.看来虽然热力学上面心立方晶体中扩展位错较全位错更为稳定,但由于某种动力学上的原因,外延薄膜中形成全位错的可能性同样存在,具体控制因素还有待进一步研究.

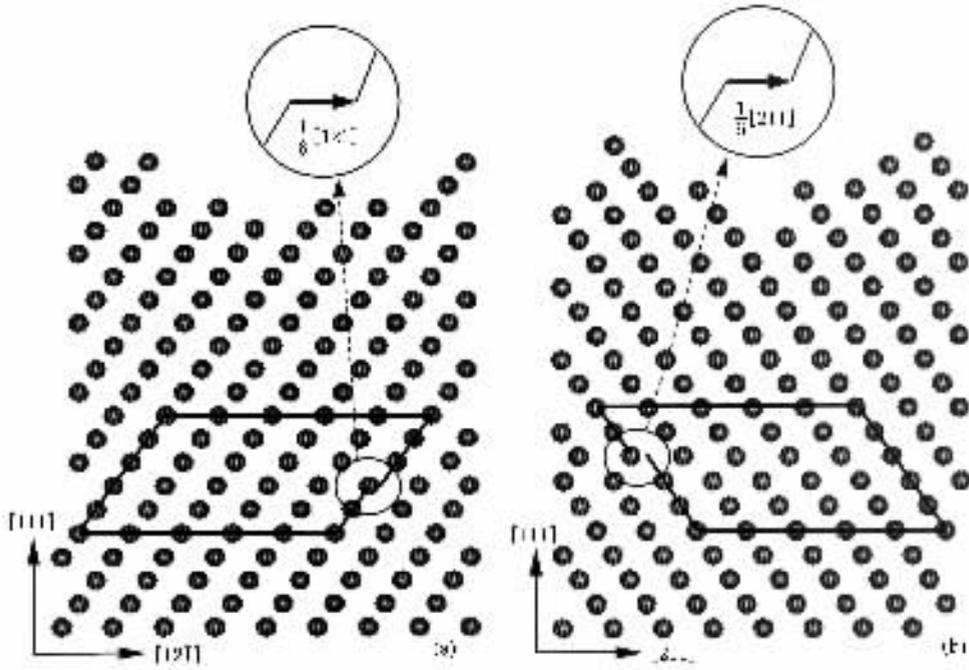


图3 通过图 2(e)中右侧部分位错的一个(101)原子面(a)和其左侧部分位错的一个(011)原子面(b)图中画出了伯格斯回路和伯格斯矢量)

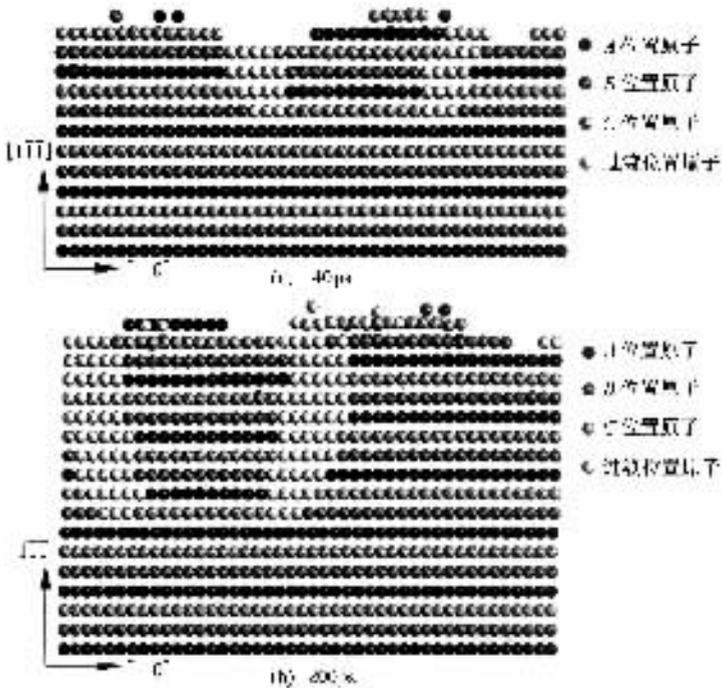


图4 根据堆垛位置计算结果以不同灰度标识重画的图 2(e)投影图(a)和模拟沉积生长到 200ps 的外延膜的同类投影图(b)

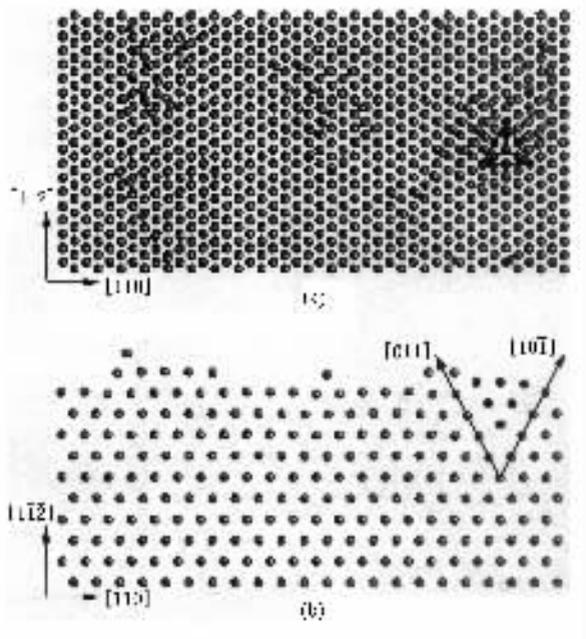


图 5 图 2(a)所示薄膜中倒锥形畸变区结构分析,其中以较深色球和连线标出该倒锥形区原子 (a)  $\bar{1}\bar{1}1$  投影 (b) 穿过倒锥形畸变区的一个  $(1\bar{1}1)$  原子面

## 4. 结 论

采用分子动力学方法模拟了面心立方晶体铝在 5% 负失配条件下的原子沉积外延生长,结果再现了失配位错的形成现象.观察显示,失配位错在形成之初即呈现为 Shockley 扩展位错,即由两个伯格斯矢量为  $2\frac{1}{6}\langle 111 \rangle$  的部分位错和其间的堆垛层错组成,两个部分位错的间距、即层错宽度为 1.8nm,与理论分析计算结果一致;外延晶体薄膜沉积生长中,位错对会发生滑移,但其间距保持稳定.位错形成于薄膜表层的一种局部无序紊乱-有序化过程,类似于一种“局部熔融-重结晶”过程;而这种表层局部紊乱或熔融则起自于压应力作用下表层挤出四面体的形成,这种挤出四面体在大多数情况下由原子间相互作用拉回,其消长呈统计涨落,在个别情况下则发展成为局部紊乱区,导致其后位错从中形成.

- [ 1 ] Wu Z Q, Wang B 2001 *Thin Films Growth* ( Beijing : Science Press ) ( in Chinese ) p118 吴自勤、王 兵 2001 薄膜生长 ( 北京 : 科学出版社 ) 第 118 页 ]
- [ 2 ] Frank F C, Van der Merwe J H 1949 *Proc. R. Soc. A* **198** 216
- [ 3 ] Van der Merwe 1963 *Appl. Phys.* **34** 123
- [ 4 ] Matthews J W, Blakeslee A E 1974 *J. Cryst. Growth* **27** 118
- [ 5 ] People R, Bean J C 1985 *Appl. Phys. Lett.* **47** 322
- [ 6 ] Huang J Y, Ye Z Z, Que D L 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2010 [ in Chinese ] 黄靖云、叶志镇、阙端麟 1997 物理学报 **46** 2010 ]
- [ 7 ] Huang H C, Gilmer G H 2002 *Computational Materials Science* **23** 190
- [ 8 ] Zhang Q Y, Pan Z Y, Tang J Y 1999 *Chin. Phys.* **8** 296
- [ 9 ] Ye Z Y, Zhang Q Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2798 [ in Chinese ] [ 叶子燕、张庆瑜 2002 物理学报 **51** 2798 ]
- [ 10 ] Zhou L, Zhou N G, Zhu S L 2002 *Acta Metall. Sin.* **38** 795 [ in Chinese ] 周 浪、周耐根、朱圣龙 2002 金属学报 **38** 795 ]
- [ 11 ] Zhou N G, Zhou L 2004 *Acta Metall. Sin.* **40** 897 [ in Chinese ] 周耐根、周 浪 2004 金属学报 **40** 897 ]
- [ 12 ] Smith R W, Srolovitz D J 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 1448
- [ 13 ] Dong L, Schnitker J, Smith R W, Srolovitz D J 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 217
- [ 14 ] Ichimura M, Narayan J 1995 *Philos. Mag. A* **72** 281
- [ 15 ] Wunderlich W 2001 *Materials Science and Engineering A* **309-310** 148
- [ 16 ] Gao F, Wang C M, Maheswaran S, Thevuthasan S 2003 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **207** 63
- [ 17 ] Zhou N G, Zhou L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3278 [ in Chinese ] 周耐根、周 浪 2005 物理学报 **54** 3278 ]
- [ 18 ] Liu W C, Huang H C 2002 *Computational Materials Science* **23** 155
- [ 19 ] Ercolessi F, Adams J 1994 *Europhysics Letters* **26** 583
- [ 20 ] Toxvared S 1993 *Phys. Rev. E* **47** 343
- [ 21 ] Yang S H 1998 *Theory Basis of Dislocations in Crystals* ( Vol. 1 ) ( Beijing : Science Press ) [ in Chinese ] p376 杨顺华 1998 晶体位错理论基础 ( 第一卷 ) [ 北京 : 科学出版社 ] 第 376 页 ]
- [ 22 ] Volkmar G 1998 *Structure of Solids* ( Beijing : Science Press ) ( in Chinese ) p39 [ V. 杰罗德 1998 固体结构 ( 北京 : 科学出版社 ) 第 393 页 ]

# Structure and formation of misfit dislocations in an epitaxial fcc film<sup>\*</sup>

Zhou Nai-Gen<sup>1)†</sup> Zhou Lang<sup>1)†</sup> Du Duan-Xu<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330047, China*

<sup>2)</sup> *Princeton Institute for Science and Technology of Materials, Princeton University, Princeton NJ 08542, USA*

( Received 20 April 2005 ; revised manuscript received 24 May 2005 )

## Abstract

Three-dimensional molecular dynamics simulation of epitaxial growth of fcc aluminum film with a negative misfit of 0.05, under atomic deposition, has been carried out. An embedded atom method (EAM) potential is employed for computing atomic interaction in aluminum. Formation of misfit dislocation appears in the simulated growth process. Atomistic analysis of the film shows that, in the beginning the misfit dislocation consists of two Shockley partial dislocations with a stacking fault zone between them. The Burgers vectors of the two partial dislocations are of  $\frac{1}{2}[110]$  type, and the width of the stacking fault is  $\sim 1.8$  nm, which agrees well with theoretical calculation. During further deposition growth, the dislocation pair can slide, but their distance remains stable. Further analysis shows that the dislocation pair forms in a local surface disordering-ordering process, like the local melting-crystallization. Atomic scale squeezed-out tetrahedrons are found to form near the surface and soon slide back in the manor of statistical fluctuation. Under some circumstances, however, a squeezed-out tetrahedron causes disorder of its neighboring atoms, and develops into the observed local disorder zone, which later becomes the nucleation site for the formation of the Shockley dislocation pair.

**Keywords** : misfit dislocation, epitaxial growth, thin film, molecular dynamics, aluminum

**PACC** : 6120J, 6855, 6170G

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10262002 ) and the Natural Science Foundation of Jiangxi Province ( Grant No. 0350011 ).

<sup>†</sup> E-mail : zhou@ncu.edu.cn