

Cu-Au 体系非对称异质外延行为的分子动力学研究^{*}

张超孟 颜超 唐鑫 王永亮 张庆瑜[†]

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室 大连 116024)

(2006 年 4 月 5 日收到, 2006 年 4 月 27 日收到修改稿)

利用分子动力学模拟方法研究了 Cu/Au(001) 和 Au/Cu(001) 异质外延岛的演化行为. 研究结果显示: Cu-Au 体系的相互外延行为呈现出明显的非对称性. Cu 在 Au(001) 基体表面可以形成完整的外延结构, 而 Au 在 Cu(001) 基体表面外延将导致失配位错的出现. 导致非对称外延生长行为的根本原因是外延岛的应变状态的差异和外延岛自身性质的不同. 随着外延岛的长大, Cu 外延岛与 Au(001) 基体的微观失配度由最初的接近宏观失配度的 9% 左右迅速单调下降, 并最终趋于晶格匹配, 而 Au 在 Cu(001) 基体表面外延的微观失配度则呈现出振荡增加趋势. Cu/Au(001) 体系的基体形变主要发生在外延岛的边缘, 而 Au/Cu(001) 体系的基体形变主要发生在外延岛内部所对应的区域.

关键词: Cu-Au 体系, 异质外延, 分子动力学模拟

PACC: 6855

1. 引言

异质外延是薄膜生长中的普遍现象, 已经引起了人们越来越广泛的关注^[1-5]. 例如, 在微电子领域中异质外延对于半导体功能器件、磁性材料的性能有着重要的影响. 此外, 在工业生产乃至航天技术中, 表面涂层的可靠性也涉及薄膜与基体的界面结合的问题. 从原子水平上来看, 界面应变状态是影响外延薄膜质量的决定因素之一. 传统理论认为, 基体与外延层的晶格失配是决定外延体系应变状态的主要因素. 然而, 最近的一些实验结果表明, 实际的异质外延体系中界面应变的演化不仅比晶格匹配理论预计的结果复杂得多, 在某些体系中甚至与晶格失配理论所预言的结果相反. 例如, Ni 在 W(110) 上的外延实验发现, 当覆盖度在 0.5ML 以下时, 外延层处于很大的压应力状态^[6], 同样的情况也在 Fe, Co 和 Cu 分别外延在 W(110) 表面的实验中被发现^[7]. 这些异常现象的发现不得不使人们重新思考异质外延生长中的物理机理.

我们认为, 决定异质外延行为的根本因素是原子间的成键属性, 而键属性则包括键长、键角、键能这三个基本要素. 传统的晶格失配理论是描述外延

层原子与基体原子间的晶格常数差异的影响因素, 从本质上讲, 应归属于键长对异质外延生长行为影响的范畴, 而并没有考虑键角与键能差异的影响. 我们以前的工作分别讨论了配位数差异和成键能对异质外延生长行为的影响规律, 提出了结构失配的概念, 并用于解释 Al/Fe(001) 非同构晶格失配型外延体系的外延层稳定性问题^[8]; 而基于 Au/Cu(001) 和 Ag/Cu(001) 同构晶格失配型外延体系的研究, 我们发现, 生长初期的外延岛原子间的成键和岛原子与基体原子间成键的相互竞争, 是导致外延岛生长行为变化的根本原因.

本文在 Au/Cu(001) 异质外延生长行为研究的基础上^[9], 采用嵌入原子方法的原子间相互作用势, 对 Cu/Au(001) 体系亚单层外延薄膜的生长过程进行了分子动力学模拟. 通过与 Au/Cu(001) 体系异质外延行为的对比, 我们发现, 两种金属的相互外延生长行为呈现出明显的非对称性: Cu 在 Au(001) 基体表面的外延生长状态较为理想, 而 Au 在 Cu(001) 基体表面的外延在生长初期就已经出现了大量的失配位错. 通过外延岛非均匀应变分布及其演化过程, 探讨了异质金属相互外延过程中非对称生长行为受应变状态支配的物理机理, 并对 Cu-Au 异质外延体系的演化行为和稳定性进行了分析.

^{*} 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金(批准号: 10476003)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: qy Zhang@dlut.edu.cn

2 模型与方法

本文采用基于密度泛函理论和有效介质理论发展起来的半经验势——EAM 原子间相互作用势^[10,11], 由于其对金属的表面吸附和扩散、合金以及缺陷等现象的研究非常成功, 因此在理论模拟中被广泛的采用. 在 EAM 原子间相互作用势中, N 个原子体系的总势能为

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

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

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

$f_j(r_{ij})$ 是原子 j 对原子 i 所处位置的电子密度的贡献.

模拟采用的 Au 模型基体是表面取向(001)方向, 厚度为 20 层、每一层由 512 个原子组成的计算单胞. Cu 外延岛原子在动力学弛豫之前按 Au 基体表面晶格排布成方形, 方形岛尺寸由 2×2 增加到

11×11 . 模型的其他设置以及分子动力学模拟方法均与 Au/Cu(001) 异质外延相同, 见文献 [9,12,13].

以往对晶格失配度的定义为外延层与基体的体材料晶格常数差值的相对比值 $|a_1 - a_s|/a_s$, 一般称之为宏观失配度, 其中 a_1 为外延材料的晶格常数, a_s 为基体材料的晶格常数. 然而, 在外延生长初期, 随着外延岛的长大, 外延岛原子间的平均键长是不断变化的, 由此产生了微观失配度的概念^[14,15]. 微观失配度定义为 $|r_1 - r_s|/r_s$, 其中 r_1 为外延岛原子的平均键长, r_s 为基体原子的键长. 与宏观晶格失配度不同, 微观失配度是随着外延岛的生长而不断变化的.

3. 结果与讨论

3.1. 外延岛形貌和应变分布的非对称演化行为

图 1 是分子动力学弛豫得到的 Cu/Au(001) 与 Au/Cu(001) 体系的 7×7 , 8×8 , 11×11 外延岛表面形貌. 图中可以看到, Cu 和 Au 的相互外延生长行为具有很大差异. Cu 单层岛在 Au(001) 基体表面的生长初期, 呈现出很好的外延生长状态. Cu 外延岛原子基本上按照 Au(001) 基体晶格排布的方式外延

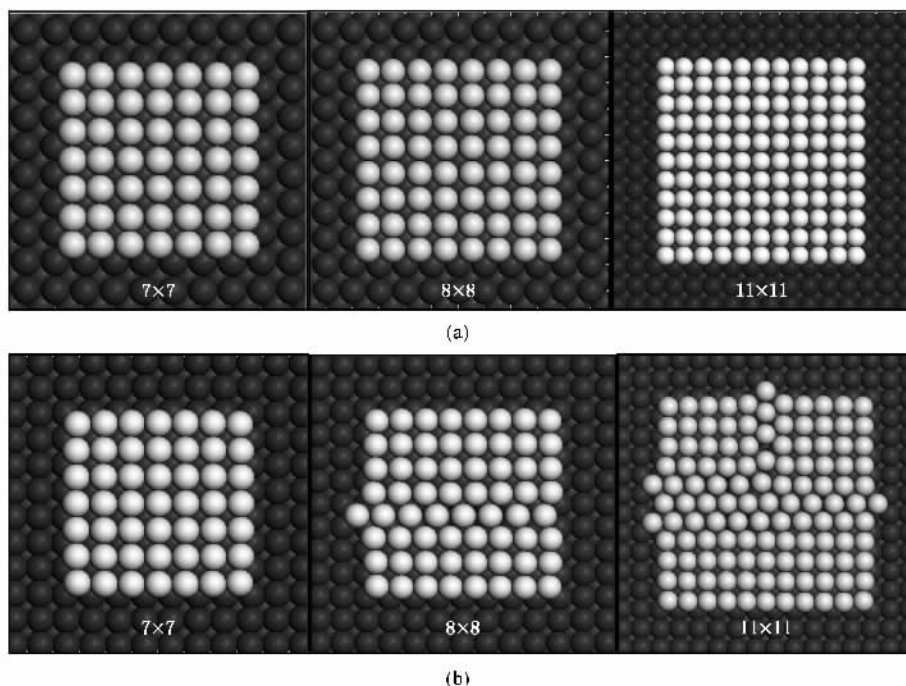


图 1 分子动力学弛豫后 Cu/Au(001) 体系(a)与 Au/Cu(001) 体系(b)的外延岛表面形貌, 外延岛尺寸分别为 7×7 , 8×8 , 11×11

生长,在外延岛尺寸由 2×2 增大到 11×11 的过程中,始终没有位错和其他表面缺陷产生. 而 Au 在 Cu(001)基体表面的外延生长过程中,外延岛尺寸在达到 8×8 之前,岛原子还能够按照基体晶格以 Cu 点阵排布,而在达到 8×8 以后,外延岛内部开始出现位错和空位,且缺陷随着岛尺寸的增加而迅速增多. Cu-Au 体系在相互外延过程中出现的非对称生长行为从宏观晶格失配的角度是无法得到合理解释的.

图 2 给出了 Cu/Au(001)和 Au/Cu(001)异质体系中,随着外延岛的长大,岛原子间的平均键长的变化. 从图中可以清楚地看到,两种外延岛原子的微观弛豫行为呈现出很大的区别. Cu 在 Au(001)表面的外延生长随着外延岛的长大,Cu 外延岛原子间的平均键长逐渐接近 Au 基体原子间的键长,并呈现连续性的变化趋势,表明在生长过程中没有大的缺陷或位错产生. Au 在 Cu(001)表面的生长行为则不同,Au 外延岛的原子间平均键长呈波动变化的特征. 在岛尺寸为 2×2 时,原子间的平均键长较小,说明岛原子由于近邻配位原子的缺失而自发地向中心强烈缩聚;当岛尺寸为 3×3 时,外延岛的原子间平均键长略有增加;此后随着外延岛尺寸的增加,岛原子间的平均键长逐渐减小并向 Cu 基体原子的键长靠近,说明基体原子对岛原子的影响比较大. 但在外延岛尺寸达到 8×8 时,由于 Au 外延岛内部已经出现了位错,Au 岛原子的平均键长突然增大并趋向 Au 体材料原子间的键长,说明位错的产生可以释放外延岛因晶格失配所导致的应变能增加. 因此,Au 外延岛的原子间平均键长的波动特征是位错释放应变能的结果.

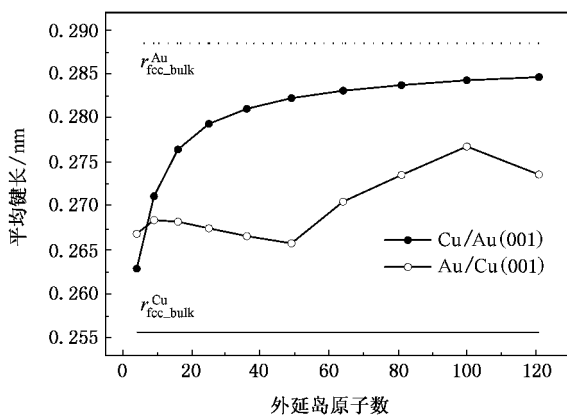


图 2 Cu/Au(001)和 Au/Cu(001)体系外延岛原子之间的平均键长随外延岛尺寸的变化

图 3 为 Cu/Au(001)和 Au/Cu(001)体系中外延岛应变状态的二维分布,外延岛尺寸分别为 7×7 , 11×11 . 可以看到,Cu 在 Au(001)表面外延生长时,由于岛原子间平均键长的增加,外延岛处于强烈的拉伸应变状态,外延岛中部的应变最大. 当外延岛尺寸为 7×7 时,外延岛中部的局域应变值达到了 12%,其原子间的键长已经与 Au(001)基体原子基本一致,且不再随外延岛尺寸的增加而改变. 处于外延岛边缘的原子,局域应变约为 6%. 而 Au 在 Cu(001)表面的外延生长,Au 外延岛整体处于较大的压应变状态,不同位置上的局域应变差异不大. 外延岛尺寸为 7×7 时,外延岛整体应变数值大约在 7.5%左右. 11×11 外延岛的应变分布说明,外延岛内部位错的出现使得位错线附近的局域应变显著减小,从而缓解了外延岛的压应变状态,而远离位错线的区域仍维持在比较大的压应变状态,局部甚至达到了 9%.

从应变的绝对值上看,Cu/Au(001)体系的应变量大于 Au/Cu(001),但 Cu/Au(001)体系并没有出现明显的位错,这说明异质外延岛的演化行为与应变状态有关,即张应变对外延岛与基体晶格的匹配影响较小,压应变容易引发外延岛的失配位错. 我们认为,导致 Cu,Au 这两种金属相互外延生长行为的非对称性的根本原因是张应变和压应变状态对外延岛的应变能的影响是非对称的. 从原子间相互作用的角度上看,描述原子间相互作用的势能曲线在平衡位置附近的变化是非对称的,当原子间距离小于其平衡间距时,原子间相互作用势能随原子间距离的变化速率比较大;当原子间距离大于其平衡间距时,原子间相互作用势能随原子间距离的变化速率相对较小. 因此,在应变绝对值相同的情况下,压应变所导致的外延岛应变能的增加大于拉应变,这一应变效应在应变量较大的情况下尤为明显. 此外,外延岛原子间相互作用势的差异对外延岛应变能的变化也有一定的影响. 可以利用凝聚能作为衡量原子间相互作用势强弱的标准,对于 Cu-Au 体系,Cu 原子的凝聚能为 3.54 eV,Au 原子的凝聚能为 3.93 eV^[16],因此,在相同的应变状态和应变量的情况下,Au 外延岛的应变能将大于 Cu 外延岛. 正是外延岛的应变状态的差异和外延岛自身性质的不同导致 Cu-Au 异质外延体系的非对称演化行为. 对于自身性质差异较小的两种晶体,可以认为决定异质外延生长行为的关键是应变状态. 当晶格常数较小的材

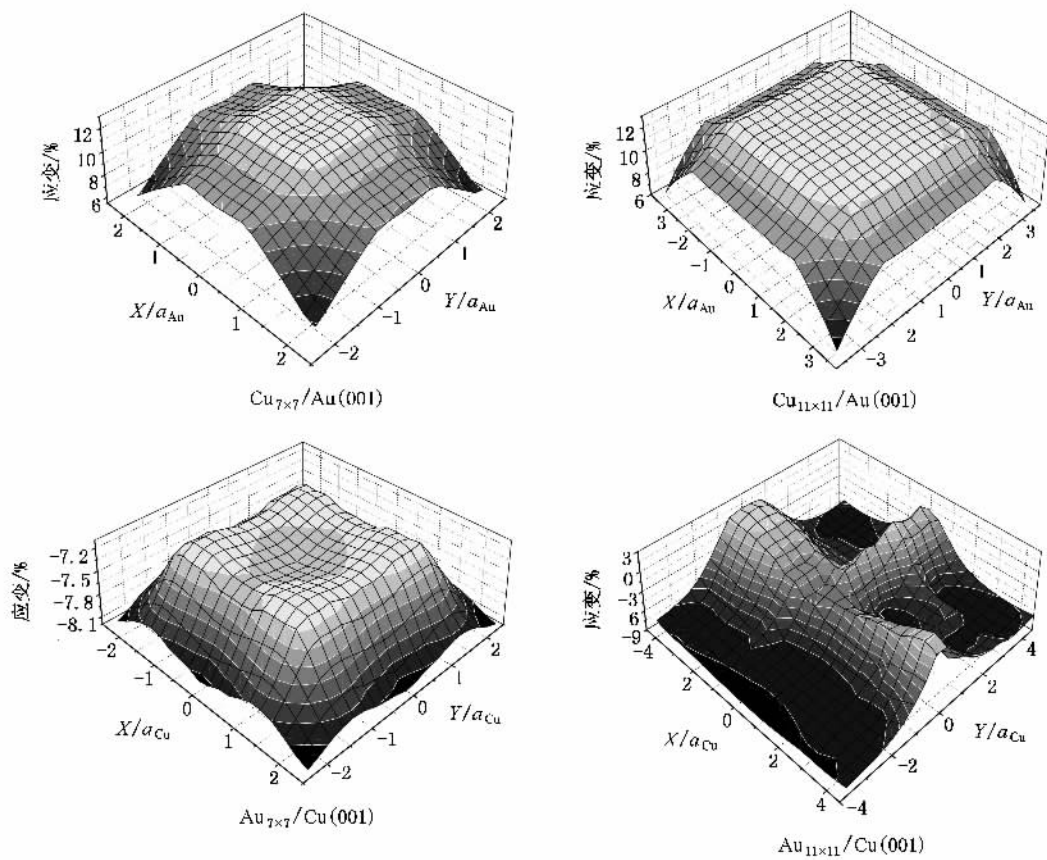


图 3 Cu/Au(001) 和 Au/Cu(001) 体系外延岛的应变分布状态, 外延岛尺寸分别为 7×7 , 11×11

料作为外延层时, 外延岛的结构相对更为完整; 反之, 外延结构相对较差. 在 Cu-Pd 体系外延生长的实验中已经观察到了这一现象^[17], 这一结果对于外延薄膜的基片选择和过渡层材料的选择具有一定的参考价值.

3.2. 微观失配对外延岛与基体的结合能及基体形变能的影响

微观失配度的变化反映了外延生长过程中界面的匹配状态. 图 4 为 Cu/Au(001) 与 Au/Cu(001) 异质外延体系的微观失配度随外延岛尺度的变化. 图中可以看到: 随着外延岛的长大, Cu 外延岛与 Au(001) 基体的微观失配度由最初的接近宏观失配度的 9% 左右迅速单调下降, 并最终趋于晶格匹配; 而 Au 在 Cu(001) 基体表面外延的微观失配度则呈现出振荡增加趋势. 两种外延体系的微观失配度随外延岛尺寸的变化差异更加清楚地显示了 Cu, Au 这两种金属相互外延过程中的非对称生长行为. 图 5 为 Cu/Au(001) 与 Au/Cu(001) 体系外延生长过程中, 外延岛与基体的结合能随外延岛尺寸的变化. 两种

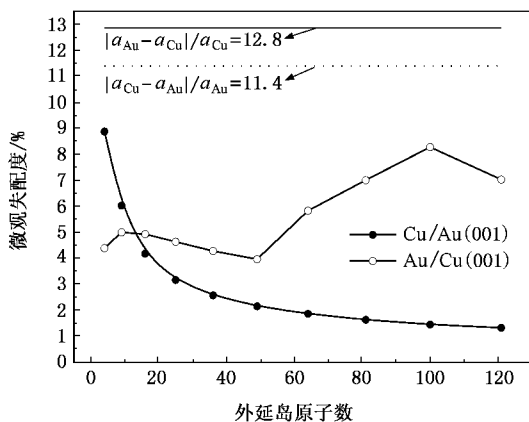


图 4 Cu/Au(001) 与 Au/Cu(001) 异质外延体系的微观失配度随外延岛尺寸的变化

体系的结合能随外延岛尺寸的增大总体上均呈现下降趋势, 这主要是由于外延岛边角原子对总结合能的贡献随岛尺寸的增加而减小所导致的结果^[8]. 在外延岛尺寸较小的生长初期, 二者的结合能相差不多, 均为 2.0 eV/原子. 但随着外延岛的长大, Cu 外延岛与 Au(001) 基体的结合能随外延岛的增大迅速

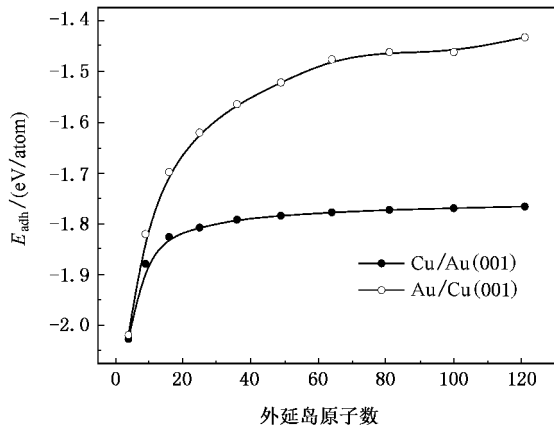
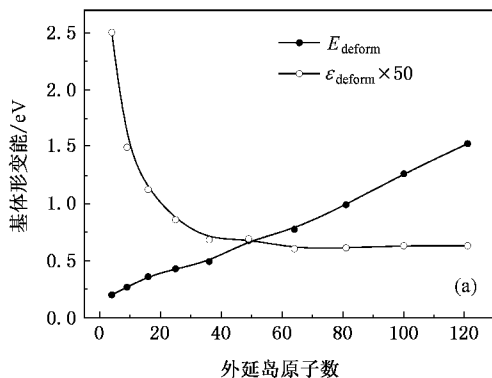


图 5 Cu/Au(001)与 Au/Cu(001)体系外延岛与基体的结合能随外延岛尺寸的变化

趋于稳定,岛尺寸在 11×11 时约达到 1.8 eV/原子的稳态值;Au 外延岛与 Cu(001)基体的结合能在外延岛出现位错之前下降很快,而在出现位错之后下降速度有所减缓,外延岛尺寸为 11×11 时的结合能约为 1.4 eV/原子,比 Cu/Au(001)体系低了约 0.4 eV/原子. 这一结果说明,失配位错的出现释放了外延岛内部的应变状态,尽管使位错线附近外延岛原子与基体原子之间的结合有所减弱,但相对增加了非错位原子与基体原子之间的结合强度,从而使外延岛与基体之间的结合强度变化较小.

基体形变大小是衡量异质外延体系稳定性的重要参量. 在以前的工作中,我们关于基体形变能的计算是以表面岛的表面能为参考的,这种方法无法用于描述不同基体和表面岛组合之间的基体形变能的大小^[9]. 为了描述不同基体和表面岛组合的基体形变能的差异,基体形变能重新定义为

$$E_{\text{deform}}^{\text{sub}} = E_{\text{sub}}^{\text{def}} - E_{\text{sub}}^{\text{free}} + \frac{1}{2}(E_{\text{surf}}^{\text{sub}} - E_{\text{surf}}^{\text{ls}}), \quad (3)$$



其中, $E_{\text{sub}}^{\text{def}}$ 为异质外延岛引起的形变后的基体总能量, $E_{\text{sub}}^{\text{free}}$ 为没有外延岛时基体的总能量, $E_{\text{surf}}^{\text{sub}}$ 和 $E_{\text{surf}}^{\text{ls}}$ 分别为基体与外延岛的表面能. 图 6 分别给出了 Cu/Au(001)和 Au/Cu(001)体系的基体形变能随外延岛尺寸的变化. 可以看到:总的基体形变能均随着外延岛尺寸的增加而增加,但在外延岛尺寸相同的情况下,Au/Cu(001)体系的总基体形变能数值约为 Cu/Au(001)体系的 3 倍,说明 Cu 外延岛在 Au(001)基体表面的稳定性好于 Au/Cu(001)体系的外延. 从外延岛原子对基体形变能的平均贡献 ϵ_{deform} 上看,随着外延岛原子数量增加,Cu/Au(001)和 Au/Cu(001)体系呈现出不同的变化规律. 在 Cu/Au(001)外延体系中, ϵ_{deform} 随外延岛原子数量增加呈指数下降,并很快趋于稳定. 这一结果表明,Cu/Au(001)体系的基体形变应该主要发生在外延岛的边缘,因此随着外延岛原子数量增加,外延岛边缘原子的比例下降,外延岛原子引起的平均基体形变减小. 在 Au/Cu(001)异质外延体系中, ϵ_{deform} 随外延岛原子数量的增加呈周期性变化,而 ϵ_{deform} 周期性变化的出现与外延岛内出现失配位错所引起的应变释放有关,因此,Au/Cu(001)体系的基体形变主要发生在外延岛内部所对应的区域.

图 7 给出了 Cu/Au(001)和 Au/Cu(001)体系基体表层的应变分布状态,外延岛尺寸分别为 7×7 , 11×11 . 图中可以看到,无论是 Cu/Au(001)体系还是 Au/Cu(001)体系,其基体的应变均以张应变为主. 从应变量和应变范围上看,Cu/Au(001)体系中由 Cu 外延岛所引起的 Au 基体的表面形变区域以及形变量都明显小于 Au/Cu(001)体系中的 Cu 基体,而且基体的应变分布也不同. 在 Cu/Au(001)体系中,Au 基体表面发生较大形变的区域主要集中在

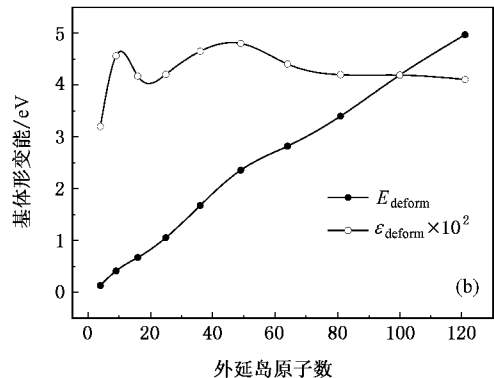


图 6 (a)Cu/Au(001)和 (b)Au/Cu(001)体系的基体形变能随外延岛尺寸的变化

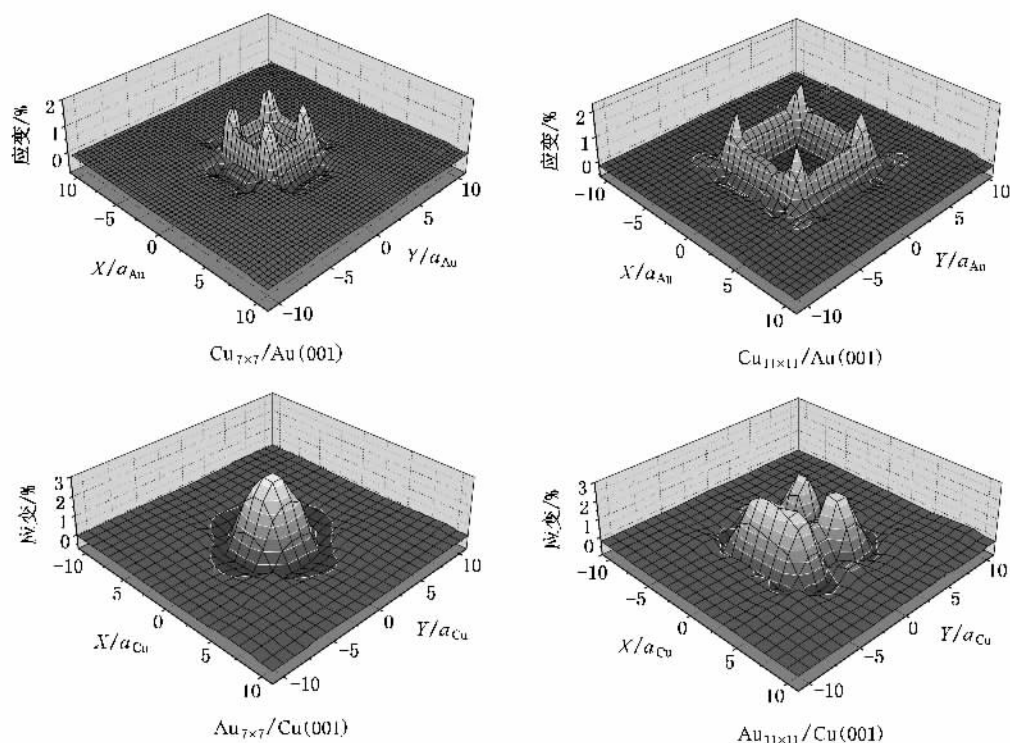


图7 Cu/Au(001)和 Au/Cu(001)体系外延岛所导致的基体表层的应变分布状态,外延岛尺寸分别为 7×7 , 11×11

外延岛的边缘,而外延岛内部所对应的基体表面没有明显的形变产生. Au 在 Cu(001)表面的外延生长过程中,按 Cu 晶格位置外延的 Au 原子引起的基体形变较大,而在位错产生后,位错线附近的基体表面形变显著降低,说明位错产生是外延岛和基体形变能释放的结果.这一结果与基体形变能的变化是一致的.

4. 结 论

1. Cu-Au 体系的外延生长是非对称性的. Cu 在 Au(001)基体表面可以形成完整的外延结构,而 Au 在 Cu(001)基体表面外延将导致失配位错的出现.导致非对称外延生长行为的根本原因是外延岛的应

变状态的差异和外延岛自身性质的不同.

2. Cu/Au(001)与 Au/Cu(001)异质外延体系的微观失配度随外延岛尺度的演化呈现不同的变化规律.随着外延岛的长大,Cu 外延岛与 Au(001)基体的微观失配度由最初的接近宏观失配度的 9% 左右迅速单调下降,并最终趋于晶格匹配;而 Au 在 Cu(001)基体表面外延的微观失配度则呈现出振荡增加趋势.

3. Au/Cu(001)体系的总基体形变能数值约为 Cu/Au(001)体系的 3 倍,Cu/Au(001)体系的基体形变主要发生在外延岛的边缘,而 Au/Cu(001)体系的基体形变主要发生在外延岛内部所对应的区域,形变能的周期性变化与外延岛内出现失配位错所引起的应变释放有关.

- [1] Pratzner M, Elmers H J 2003 *Phys. Rev. B* **67** 153405
 [2] Yu Wenbin, Madhukar Anupam 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 905
 [3] Stepanyuk V S, Bazhanov D I, Baranov A N *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 15398
 [4] 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]

- [5] Su R, Liu F Q, Qian H J *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2325 (in Chinese)[苏 润、刘凤琴、钱海杰等 2002 物理学报 **51** 2325]
 [6] Sander D, Schmidhals C, Enders A *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1406
 [7] Sander D, Skomski R, Schmidhals C *et al* 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2566

- [8] Zhang C Ph. D Thesis(Dalian University Technology)(in Chinese) Chinese)[张 超、吕海峰、张庆瑜 2002 物理学报 **51** 2329]
(submit)[张 超 博士论文(大连理工大学)]
- [9] Meng Y , Zhang Q Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5804 (in Chinese)
[孟 、张庆瑜 2005 物理学报 **54** 5804]
- [10] Daw M S , Baskes M I 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285
- [11] Daw M S , Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [12] Zhang Q Y , Pan Z Y , Tang J Y 1999 *Acta Phys. Sin.* (Overseas Edition) **8** 296
- [13] Zhang C , Lv H F , Zhang Q Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2329 (in
- [14] Stepanyuk V S , Bazhanov D I , Hergert W *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **63** 153406
- [15] Lysenko O V , Stepanyuk V S , Hergert W *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 126102
- [16] Foiles S M , Baskes M I , Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [17] Lu Y F , Przybylski M , Trushin O *et al* 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 146105

Study on asymmetrical epitaxial behavior of Cu-Au system by molecular dynamics simulation^{*}

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

(State Key Laboratory of Materials Modification by Laser , Ion and Electron Beams , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China)

(Received 5 April 2006 ; revised manuscript received 27 April 2006)

Abstract

Molecular dynamics simulation has been used to study the heteroepitaxy of Cu/Au(001) and Au/Cu(001) with the embedded atom potentials. It is found that Cu/Au(001) has a different heteroepitaxial behavior from Au/Cu(001). The epi-islands of Cu grow on Au(001) in the lattice of Au(001) without any defect. For the epitaxy of Au/Cu(001), however, mismatching dislocations can be observed in the island larger than 7×7 . The asymmetrical epitaxial behavior can be attributed to the difference in the strain state and elastic properties between Cu and Au islands. With the increase of heteroepitaxial islands, the micro-misfit of Cu/Au(001) decreases monotonically, but the micro-misfit of Au/Cu(001) has an oscillating increase. The Cu epi-islands enable the substrate to be deformed at the edge of the islands while the substrate in Au/Cu(001) is deformed at the region under the islands.

Keywords : Cu-Au system , heteroepitaxy , molecular dynamics simulation

PACC : 6855

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

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