

# 晶体相场法模拟异质外延过程中界面形态演化与晶向倾侧\*

陈成<sup>†</sup> 陈铮 张静 杨涛

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2011年9月13日收到; 2011年10月15日收到修改稿)

采用晶体相场模型研究了异质外延过程中失配应变与应力弛豫对外延层界面形态演化的影响, 并对由衬底倾角引起的外延层晶向倾侧进行了分析. 研究表明: 在有一定倾角的衬底晶体上进行外延生长时, 若衬底和外延层之间失配度较大 ( $\epsilon > 0.08$ ), 外延层中弹性畸变能以失配位错的形式释放, 最终薄膜以稳定的流动台阶形式生长且外延层的晶向倾角与衬底倾角呈近似线性关系. 而当衬底和外延层之间失配度较小 ( $\epsilon < 0.04$ ) 不足以形成失配位错时, 外延层中弹性畸变能以表面能的形式释放, 最终使薄膜以岛状形态生长. 在高过冷度条件下, 衬底倾角和失配度较大时, 衬底和外延层之间会形成由大量位错规则排列而成的小角度晶界从而显著改变外延层的生长位向.

**关键词:** 异质外延, 晶体相场, 晶向倾侧, 形貌演化

**PACS:** 81.15.Lm, 81.15.Aa, 68.55.J-

## 1 引言

异质外延是指在衬底材料上沉积生长另一种薄膜材料的过程, 它是工业上生产光电子半导体薄膜的一种相当普遍的方法, 并被广泛应用于超导体、铁电材料和光学材料的生产<sup>[1]</sup>. 在异质外延过程中, 薄膜和衬底材料具有不同的晶格点阵常数, 由两者点阵常数间的错配所产生的弹性应变可能导致外延层中形成失配位错并使外延层向衬底发生小角度倾侧<sup>[2]</sup>. 这将引起薄膜表层形态的不稳定并令外延层呈现出不同的生长模式, 从而对外延晶体性质造成影响. 外延层的界面形态演化是发生在原子尺度上的动态过程, 现有实验设备难以对其进行有效的观察和分析, 而借助模拟手段可弥补这一不足. 动力学 Monte Carlo 方法和分子动力学方法是进行原子薄膜生长动态模拟的重要研究手段. Much 等<sup>[3,4]</sup> 和 Walther 等<sup>[5]</sup> 使用动力学 Monte Carlo 方法研究了异质外延过程中失配位错的形核机制, 以及由此导致的外延晶体横向和垂直方向点阵间距改变对薄膜界面形态的影响. 张超等<sup>[6]</sup> 基于分子动力学方法研究了 Cu-Au 体系异质外延岛

的演化行为; 周耐根和周浪<sup>[7,8]</sup> 采用分子动力学方法研究了失配位错的结构与形成过程以及纳米晶柱阵列衬底对失配位错的抑制作用等.

近期, Elder 等<sup>[9,10]</sup> 提出了基于密度泛函理论的晶体相场模型 (phase field crystal model), 该模型能够在原子尺度 (Å) 和扩散时间尺度上模拟材料的微观组织演化过程, 突破了传统相场方法不能反映原子尺度信息这一局限. 由于晶体相场模型能够自洽地耦合由晶体点阵周期性结构引起的多重晶粒位向和弹塑性形变等现象<sup>[11]</sup>, 这对于从原子尺度研究薄膜表面的小平面晶体生长机制及其动力学有着重要的指导作用<sup>[12]</sup>. 本文采用晶体相场模型来研究液相外延生长过程中晶格失配与应力弛豫对外延层生长方式的影响, 并对由衬底倾角引起的外延层晶向倾侧进行分析, 讨论了衬底倾角、失配度等因素的影响.

## 2 外势场作用下的晶体相场模型

本文使用由 Elder 等构建的晶体相场模型, 并

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51075335, 10902086, 50875217) 和西北工业大学基础研究基金 (批准号: NPU-FFR-JC201005) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: cc19870220@163.com

加入周期性外势场模拟异质外延中的衬底结构, 由此在液/固系统中无量纲纯物质的自由能  $F$  可构造为

$$F[\phi(r)] = \int dr \left\{ \frac{\phi(r)}{2} \left[ r + (q_0^2 + \nabla^2)^2 \right] \phi(r) + \frac{1}{4} \phi^4(r) + V\phi(r) \right\}, \quad (1)$$

其中,  $\phi(r)$  是守恒场序参量表示局域原子密度,  $q_0 = 2\pi/a_0$ ,  $a_0$  代表晶体点阵常数,  $\nabla^2$  表示拉普拉斯算子,  $r$  是与系统温度有关的参量,  $r$  越大, 温度越高,  $V$  是用来定义基体的周期性外势场. 由于  $\phi(r)$  是守恒场序参量, 根据 Chan-Hilliard 方程得出其动力学方程为

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 (\delta F / \delta \phi) = \nabla^2 \left\{ \left[ r + (q_0^2 + \nabla^2)^2 \right] \phi + \phi^3 + V \right\}. \quad (2)$$

在晶体相场模型中, 系统自由能泛函的基态对应于具有某种晶体对称性的周期性结构即三种平衡相——液相 (liquid)、条状相 (strip) 和六角相 (hexagonal). 在二维系统中, 可使用单模数 (one-mode) 近似法获得平衡时各相的自由能密度 (单位体积的自由能) 然后根据公切线法来确定相图<sup>[13]</sup>, 如图 1 所示. 在本文的模拟中, 采用六角相表征固相.

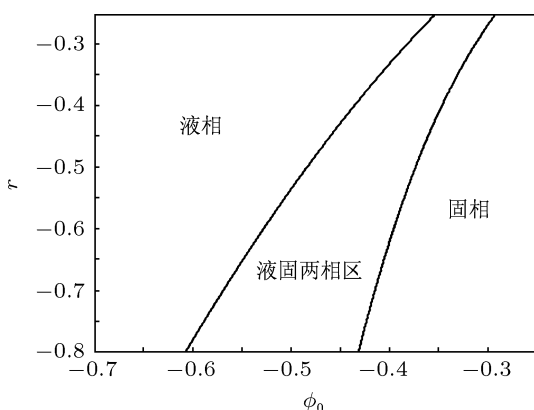


图 1 由单模数近似得到的二维相图

### 3 计算方法

本文采用半隐式 Fourier 谱方法对动力学方程进行求解, 其离散格式为

$$\frac{\phi_{\mathbf{k}, t+\Delta t} - \phi_{\mathbf{k}, t}}{\Delta t} = -k^2 \left\{ \left[ r + (q_0^2 - k^2)^2 \right] \phi_{\mathbf{k}, t+\Delta t} + (\phi^3)_{\mathbf{k}, t} + V_{\mathbf{k}} \right\}, \quad (3)$$

其中  $\phi_{\mathbf{k}, t}$ ,  $(\phi^3)_{\mathbf{k}, t}$ ,  $V_{\mathbf{k}}$  分别表示  $\phi$ ,  $\phi^3$ ,  $V$  的 Fourier

变换,  $\mathbf{k}$  为 Fourier 空间下的波矢. 在本文的模拟中, 时间步长设为  $\Delta t = 0.3$ , 计算区域分  $512\Delta x \times 512\Delta x (64a^* \times 64a^*)$  和  $512\Delta x \times 2048\Delta x (64a^* \times 256a^*)$  两种, 其中  $a^*$  表示单层原子的厚度, 在计算区域边界处采用周期性边界条件.

本文使用周期性外势场  $V = V_1 [\cos(q_t x) \cos(q_t y / \sqrt{3}) - \cos(2q_t y / \sqrt{3}) / 2] + \phi_0$  来模拟衬底结构, 其中  $q_t = 2\pi/a_t$ ,  $a_t$  表示衬底结构的晶体点阵常数,  $\phi_0$  是晶体相的平衡原子密度,  $V_1$  表示外势场强度, 取  $V_1 = 0.1$  即可获得完美的晶体结构. 可通过旋转坐标  $x, y$  来使衬底晶体倾转一定角度  $\theta$ . 衬底材料与外延层间的晶格失配度  $\varepsilon$  可以通过调整衬底的点阵常数  $a_t$  和外延层间的点阵常数  $a_0$  来调节. 注意为了保证基体的完整性和连续性, 空间步长必须根据  $\varepsilon$  的值做适当的调整.

## 4 模拟结果与分析

### 4.1 外延生长过程中的界面形态演化

首先采用  $512\Delta x \times 512\Delta x (64a^* \times 64a^*)$  的计算区域, 在液固两相区选取温度  $r = -0.687$ , 平均密度  $\phi_0 = -0.49$ , 设定衬底厚度为 7 个原子层. 图 2 为衬底倾转角  $\theta = 3.1^\circ$ ,  $\varepsilon = 0.08$  时的异质外延生长过程. 如图所示, 外延层的界面演化与位错形核过程可分为三个阶段. 第一阶段 (a), (b) 为位错形核以前的生长阶段, 薄膜首先在基体的各台阶面上以共格的形式生长, 然而由于外延层与衬底间的点阵失配使外延薄膜发生弹性应变, 这将导致薄膜表面形成褶皱 (corrugation) 并在原台阶处产生应力集中, 因而台阶处成为了位错形核的优先位置. 在第二阶段 (c), (d), 外延层的畸变能随着厚度的增加而渐渐增大, 这使其界面的不稳定性增大. 图 3(a) 中显示了外延层平均界面厚度随时间的演化曲线, 平均界面厚度随薄膜表面褶皱的形成而逐渐增大, 当薄膜厚度达到临界厚度时其达到峰值并产生失配位错. 在第三个阶段 (e), (f), 位错形成后, 外延层中的畸变能得到释放, 薄膜表面的褶皱渐渐消失, 平均界面厚度慢慢减小, 表面形态趋于稳定, 最后以稳定的流动台阶形式 (step-flow) 生长. 然而, 位错形核后外延层中的应力分布仍不均匀, 衬底和薄膜界面处弹性应变能最大, 失配位错会在应变的作用下向衬底与薄膜的界面处滑动, 又因为位错间的相互作用, 在位错向衬底运动的过程中还伴随着位错的横向滑动. 如图 2 中的位错 A, 由于采用周期性边界条件, 其最终滑动到衬底的

另一侧, 最终形成半共格界面从而使体系的总能量降低. 而当  $\varepsilon > 0.08$  时, 位错形核的临界厚度逐渐降低, 最终位错会直接在衬底与外延层的界面处产生从而形成非共格界面. 图 3(b) 绘出了外

延层平均界面位置随时间的演化曲线. 由图可知在生长初期薄膜以恒定速率生长, 随着液相中的溶质被逐步消耗, 生长速率下降, 最终薄膜会停止生长.

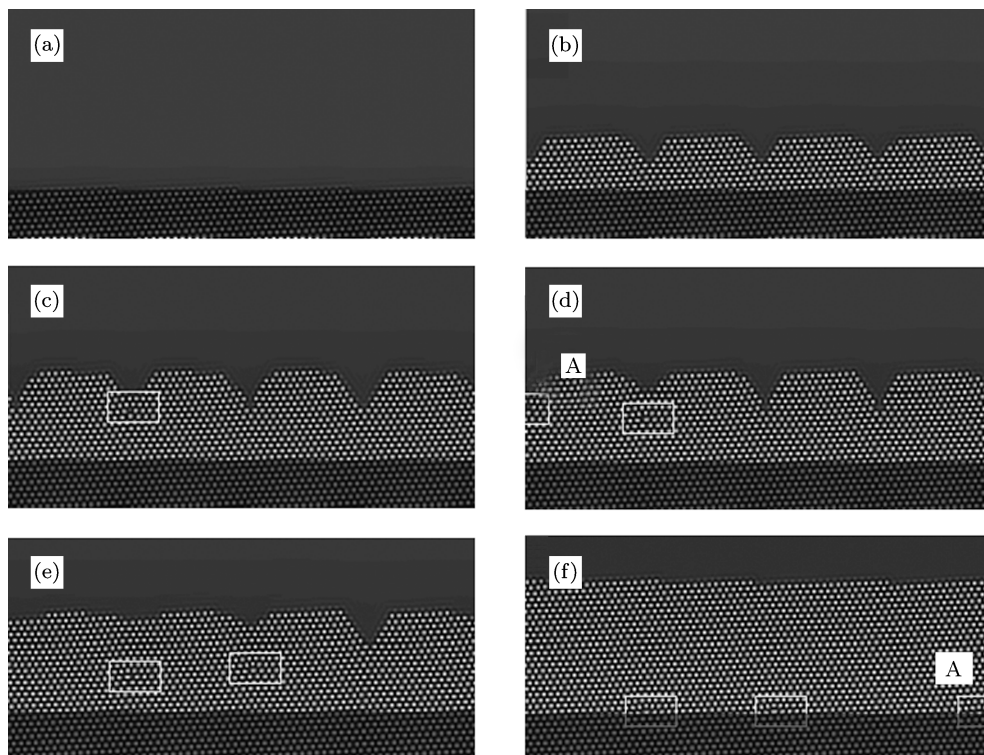


图 2 衬底倾转角  $\theta = 3.1^\circ$ ,  $\varepsilon = 0.08$  时的异质外延生长过程, 其中衬底用黑色背景标出, 位错用白色方框画出 (a)  $t = 0$ ; (b)  $t = 12000$ ; (c)  $t = 13000$ ; (d)  $t = 14000$ ; (e)  $t = 16000$ ; (f)  $t = 32000$

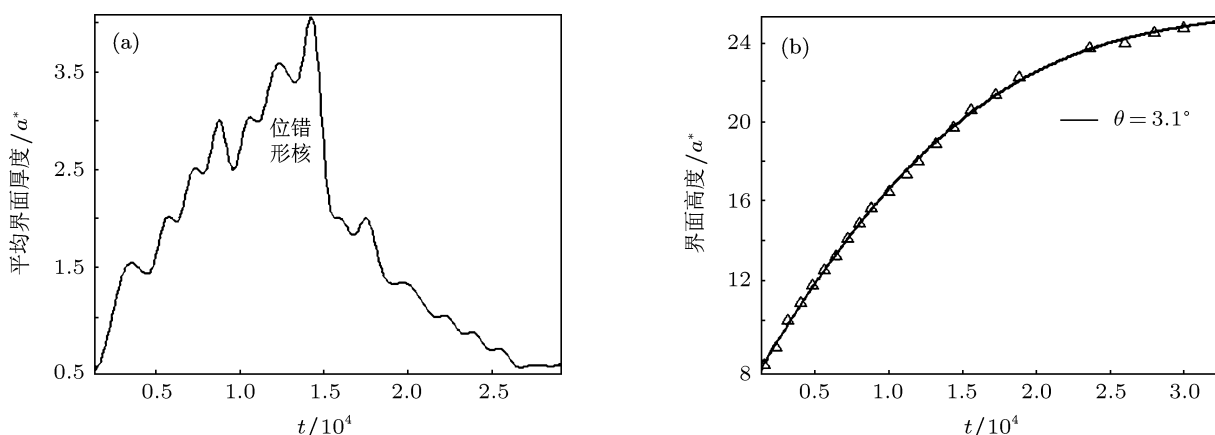


图 3 (a) 衬底倾转角  $\theta = 3.1^\circ$  时外延层界面厚度随时间的演化曲线; (b) 外延层平均界面位置随时间的演化曲线

图 4 显示了失配度为  $\varepsilon = 0.04$  时的外延薄膜生长情况. 观察图 4 可以发现由于失配度减小所导致的两处明显变化: 一是失配度的减小导致系统的弹性应变能降低, 不足以形成失配位错, 外延层与

衬底之间始终保持共格; 二是外延薄膜从流动台阶形式生长转变为岛状生长模式. 在无失配位错形成的条件下, 薄膜的表面形态变化是系统的弹性应变能和各向异性表面能相互作用的结果. 生长初期,

外延层中弹性畸变能随着其厚度的增加而渐渐增大, 然而其不足以生成失配位错, 这使得弹性应变能只能以表面能的形式释放, 即通过形成外延岛增加薄膜的面积, 使弹性能转化为表面能. 当由外

延层厚度增加所积累的弹性能与外延岛表面积增大所增加的表面能相等时, 薄膜会以稳定的岛状形态生长. 当  $\varepsilon < 0.04$  时, 由于失配应变减小薄膜表面的岛状结构会逐渐消失.

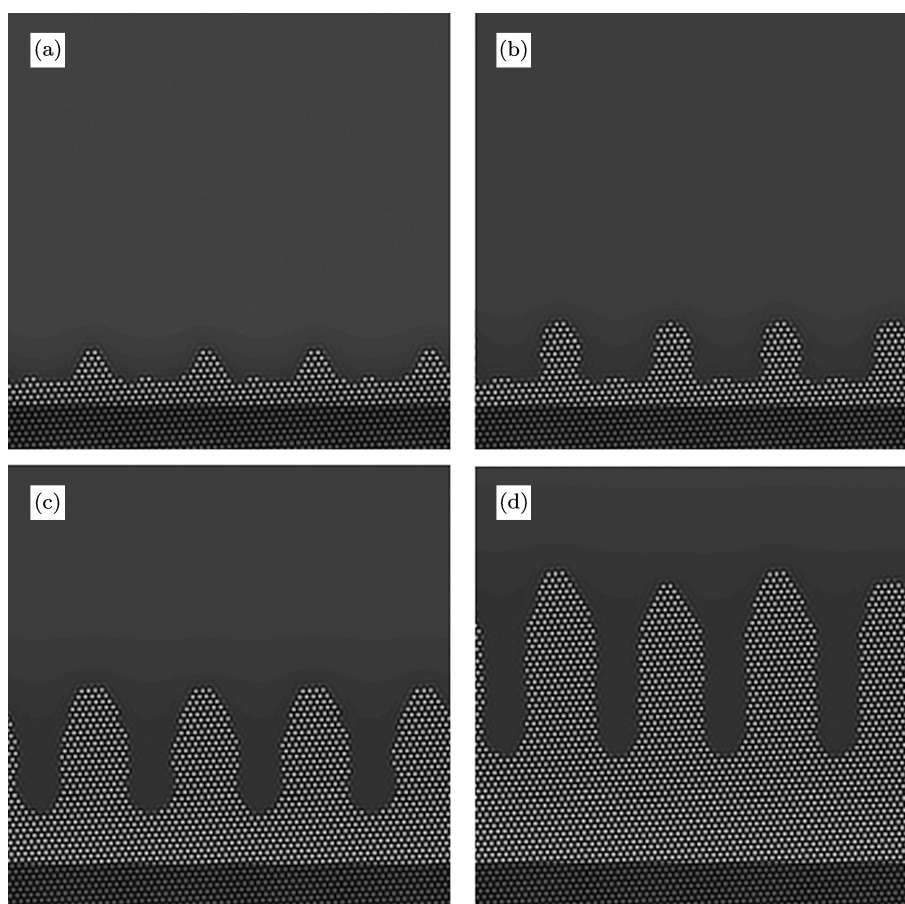


图4 衬底倾转角  $\theta = 3.1^\circ$ ,  $\varepsilon = 0.04$  时的异质外延生长过程 (a)  $t = 1000$ ; (b)  $t = 2500$ ; (c)  $t = 10000$ ; (d)  $t = 25000$

## 4.2 异质外延过程中薄膜生长取向的变化

当使用具有一定倾角的衬底晶体进行外延生长时, 通常可以观测到外延层向衬底晶体发生倾侧<sup>[14]</sup>. 外延层的这种生长取向的改变源于晶格失配所产生的弹性应变能的释放, 即外延层通过这种位向变化与衬底之间形成更好的界面匹配, 从而避免失配位错的形成或降低失配位错的密度, 最终降低整个体系的总能量. 图5显示了失配度  $\varepsilon = 0.08$  时, 不同衬底倾角下外延层向衬底的晶向倾角变化, 模拟结果显示两者之间成线性关系. Ferenc 使用 Dodson-Tsao 方法研究异质外延过程中的晶向倾侧也得出了类似结论<sup>[15]</sup>.

为了研究在更大过冷度下外延薄膜的界面形态变化和位错行为, 选取参数  $r = -0.702$ ,  $\phi_0 = -0.47$ , 并选择  $512\Delta x \times 2048\Delta x (64a^* \times 256a^*)$  的

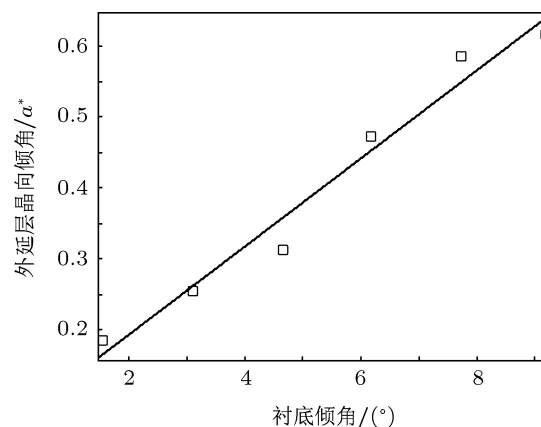


图5 失配度  $\varepsilon = 0.08$  时, 不同衬底倾角下外延层向衬底的晶相倾角变化

计算区域. 图6显示了衬底倾角  $\theta = 10.7^\circ$ , 失配度  $\varepsilon = 0.08$  时异质外延生长的部分模拟结果. 为了

更清晰地表征薄膜表面处局域弹性应变能的变化, 图 6(a)—(c) 给出了系统的局域自由能密度, 其灰度正比于局域自由能密度, 白色的点自由能密度较高, 代表位错, 图 6(d) 用原子密度图给出了薄膜的最终生长状况. 图 6 清晰地反映了界面曲率的变化与位错的形核过程. 可以看出, 随着过冷度的增加, 薄膜界面生长速度显著加快且表面的小平面的晶体生长机制受到抑制, 这使外延层中弹性应变能迅速增加; 另外由于衬底倾角增大, 薄膜表面的台阶密度也变大, 导致外延层表面能增加, 这都增大了外延层表面的不稳定性. 当外延层的厚度达到临界厚度

时, 衬底和外延层之间形成了由大量失配位错规则排列而成的小角度晶界, 最终改变了外延层的生长位向. 在纳米晶体薄膜中这种晶界位错是在高度非平衡条件下产生的<sup>[16]</sup>. 在横向外延技术中, 横向生长的外延层经常会发生晶面倾斜并且在结合区域容易形成位错或小角度晶界, 这与本文的模拟结果相符. 最后得外延层的位向差为  $\Delta\theta = 9.2^\circ$ , 可以根据公式  $\Delta\theta \approx b/d$  来计算外延层的这种位向变化, 其中  $b$  为柏氏矢量的大小,  $d$  为相邻位错间的距离. 故  $b = \sqrt{2}/2a^*$ ,  $d = 4.5a^*$ .  $\Delta\theta \approx b/d \approx 8.9^\circ$  与图中位向差  $9.2^\circ$  基本一致.

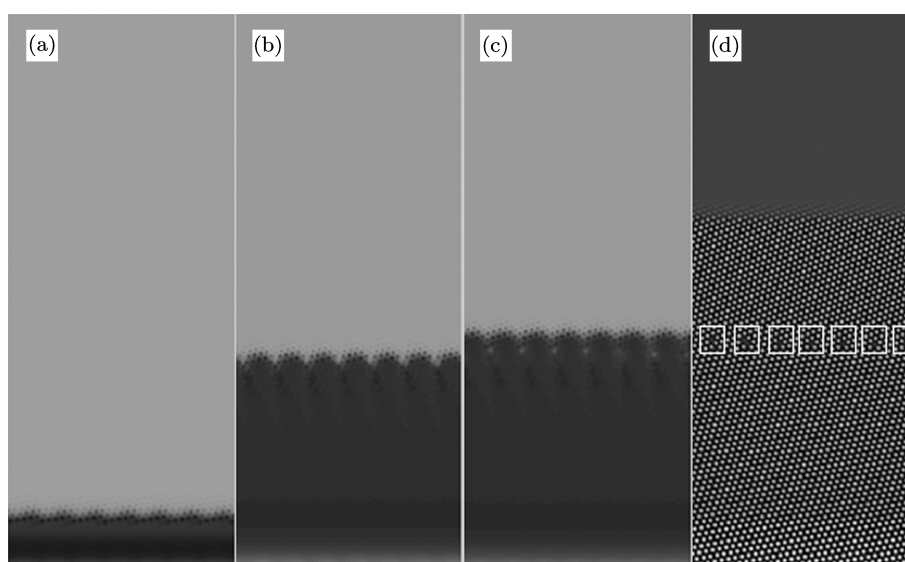


图 6 在高过冷度条件下, 衬底倾转角  $\theta = 10.7^\circ$ ,  $\varepsilon = 0.08$  时的异质外延生长过程 (a)  $t = 150$ ; (b)  $t = 500$ ; (c)  $t = 600$ ; (d)  $t = 1000$

## 5 结论

本文采用包含周期性外势场的晶体相场模型研究了异质外延过程中失配应变与应力弛豫对外延层生长方式的影响, 并对由衬底倾角引起的外延层晶向倾侧进行分析. 得到以下结论:

1) 在具有一定倾角的衬底晶体上进行外延生长时, 点阵失配度的大小会对外延层的生长方式造成显著影响. 当衬底和外延层之间失配度较大时, 外延层中弹性畸变能会以失配位错的形式释放, 最

终薄膜会以稳定的流动台阶形式生长且外延层的晶向倾角与衬底倾角呈近似线性关系. 而当衬底和外延层之间失配度较小不足以形成失配位错时, 外延层中弹性畸变能会以表面能的形式释放, 最终使薄膜以岛状形态生长.

2) 在高过冷度条件下, 薄膜生长速率增大, 其表面的小平面的晶体生长机制受到抑制. 较大的衬底倾角和失配度会导致衬底和外延层之间产生由大量位错规则排列而成的小角度晶界从而显著改变外延层的生长位向.

- [1] Capper P, Mauk M 2007 *Liquid Phase Epitaxy of Electronic Optical and Optoelectronic Materials* (West Sussex: Wiley) p16  
 [2] Riesz F 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 425  
 [3] Much F, Ahr M, Biehl M 2002 *Comput. Phys. Commun.* **147** 226

- [4] Much F 2003 *Europhys. Lett.* **63** 14  
 [5] Walther M, Biehl M, Kinzel W 2007 *Phys. Stat. Sol.* **9** 3210  
 [6] Zhang C, Meng Y, Yan C, Tang X, Wang Y L, Zhang Q Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 452 (in Chinese) [张超, 孟旸, 颜超, 唐鑫, 王

- 永亮, 张庆瑜 2007 物理学报 **56** 452]
- [7] Zhou N G, Zhou L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3278 (in Chinese) [周耐根, 周浪 2005 物理学报 **57** 4667]
- [8] Zhou N G, Zhou L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3064 (in Chinese) [周耐根, 周浪 2008 物理学报 **57** 3064]
- [9] Elder K R, Katakowski M, Haataja M, Grant M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 245701
- [10] Elder K R, Grant M 2004 *Phys. Rev. E* **70** 051605
- [11] Provatas N, Dantzig J A, Athreya B, Chan P, Stefanovic P, Goldenfeld N, Elder K R 2007 *JOM* **59** 83
- [12] Yu Y M, Backofen R, Voigt A 2011 *J. Cryst. Growth* **318** 18
- [13] Jaatinen A, Ala-Nissila T 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 205402
- [14] Riesz F 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 15
- [15] Pesek A, Hingerl K, Fiesz F, Lischka K 1991 *Semicond. Sci. Technol.* **6** 705
- [16] Ovidko L 2000 *Rev. Adv. Mater. Sci.* **1** 61

# Simulation of morphological evolution and crystallographic tilt in heteroepitaxial growth using phase-field crystal method\*

Chen Cheng<sup>†</sup> Chen Zheng Zhang Jing Yang Tao

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 13 September 2011; revised manuscript received 15 October 2011)

## Abstract

The phase-field crystal (PFC) model is employed to study the morphological evolution and the crystallographic tilt of heteroepitaxial growth on vicinal substrates. The results are as follows: for heterostructures with large misfit ( $\epsilon > 0.08$ ) the crystallographic tilt of epitaxial layer is approximately proportional to the substrate miscut angle, while the elastic strain energy of the film will lead to the nucleation of dislocation, which contributes to step-flow growth mode. As for the heterostructures with small misfit ( $\epsilon < 0.04$ ) the elastic strain energy will be released in the form of surface energy, and the surface profile of epitaxial film is dislocation-free island. When exposed to high undercooling, the substrate with large misfit and miscut angle will result in small-angle grain boundary between the substrate and the epitaxial layer. The small-angle grain boundary is composed of arranged dislocations, and it significantly changes the growth orientation of epitaxial layer.

**Keywords:** heteroepitaxial, morphological evolution, phase field crystal model, crystallographic tilt

**PACS:** 81.15.Lm, 81.15.Aa, 68.55.J-

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51075335, 10902086, 50875217) and the NPU Foundation for Fundamental Research (Grant No. NPU-FFR-JC201005).

<sup>†</sup> E-mail: cc19870220@163.com