

位错联系的应力场对晶体生长影响的 蒙特-卡罗模拟

施友纯¹⁾ 刘光照 仲维卓

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1987 年 4 月 6 日收到

提 要

本文运用 van der Hoek 等人提出的应力能函数,进行晶体生长的蒙特-卡罗模拟,研究了位错空核的形成,发现固-液键平均形成能 ω 和过饱和度 $\Delta\mu$ 都对空核形成有很大的影响. 本文还讨论了台阶及二维扩散与空核半径之间的关系. 模拟表明位错空核将延缓直台阶的推进.

一、引 言

Frank^[1] 和 Cabrera, Levine^[2,3]等人最先提出了位错空核 (dislocation hollow core) 形成的热力学理论. 他们指出,在晶体生长或溶解过程中,若有位错在晶体表面露头,并且位错的伯格斯矢量足够大,则由于位错应力的存在,在位错中心区域形成一个热力学稳定的孔. Cabrera 和 Levine 还作了定量的研究^[2]. 他们认为在位错中心区域,应力降低了晶体生长的有效驱动力,他们找到了一个临界欠饱和度,当驱动力小于该临界值时,空核不能稳定存在,当驱动力大于此值时,空核半径的增加总是使得体系的自由能降低,此时空核的形成不需要活化能,这样就产生了一个稳定的溶蚀空核. Frank 指出^[1],在具有较大的伯格斯矢量的位错中心才能产生稳定的空核,而在伯格斯矢量较小的位错上则不会有稳定空核存在.

Bennema 和 Van Enckevort^[4] 在实验上证实了临界欠饱和度的存在. Sunagawa 和 Bennema^[5] 找到了一些事实,表明在螺位错周围,应力对生长螺旋的形成,甚至旋转方向都有影响.

Cabrera 和 Levine 的理论^[2]是建立在连续介质理论的基础上的,但实际上,连续介质理论对位错空核的研究是不适用的. Schaarwachter^[6,7] 对 Cabrera 和 Levine 的理论进行了修正,表明即使在超过临界欠饱和度时,位错空核的形成仍需要一定的活化能. van der Hoek 等人^[8]提出了在任何距离范围内都适用的位错中心应力能密度近似函数,它修正了连续介质理论与实际情况的偏差. 用该函数作数值模拟,得到形成位错空核的热力学条件^[8],还研究了位错应力对螺旋生长的影响^[9,10],刘光照等人^[11]用该函数进行蒙

1) 现在南京大学配位化学研究所工作.

特-卡罗模拟,考察了位错中心空核开放和闭合的热力学条件.采用该应力能函数,本文进一步研究了位错应力对晶体生长中产生的溶蚀空核的影响.

二、应力能函数及位错空核形成的热力学条件

如果在晶体内部存在着垂直于表面的位错线,在其周围便建立起一个圆柱形的应力场.假设晶体是各向同性的, van der Hoek 等人^[8-10]根据 Hooke 定律以及 Nabarro 提出的假设^[12],即在靠近位错中心的地方应力能密度是个固定的有限值,进一步提出了应力能密度函数

$$U_{\text{体内}}(r) = \frac{\gamma r_0}{r_H^2(1 + r^2/r_H^2)} = U(0)/(1 + r^2/r_H^2), \quad (1)$$

式中 $U_{\text{体内}}(r)$ 表示晶体内部距位错中心 r 的圆柱面上的应力能密度; $U(0)$ 是在 $r = 0$ 处,即位错线上的应力能密度; γ 是单位表面的棱边能; r_0 是 Frank 半径^[11]; r_H 称为 Hooke 半径,当 $r_H \rightarrow 0$ 时,应力能密度函数遵从 Hooke 定律.注意到应力能密度函数 $U_{\text{体内}}(r)$ 描述的是晶体内部应力状况,而我们要讨论的是晶体表面的情形.但是,在通常情况下,晶体表面的有效应力能密度 $U(r)$ 可以用内部应力能密度来近似,即

$$U(r) = U_{\text{体内}}(r). \quad (2)$$

假设晶体与一均匀生长液接触,溶液中的生长驱动力为 $\Delta\mu = \mu_l - \mu_s$ (μ_l 和 μ_s 分别表示结晶物质在流体相和晶体相中的化学势),如果围绕着位错有一个空心核存在,其半径增加 dr ,体系的自由能变化为

$$dG = 2\pi\gamma[r/r_c + 1 - U(r)r/\gamma]dr. \quad (3)$$

式中 r_c 是在无应力表面形成一个二维临界核的半径, $r_c = Q\gamma/\Delta\mu$, Q 是生长基元的体积.生长核的 r_c 为正;溶解核的 r_c 为负.

一个半径为 r 的空核要获得热力学稳定性,在 $G-r$ 图上自由能必须有极小值,亦即满足条件 $dG/dr = 0$ 和 $d^2G/dr^2 > 0$. 由(3)式就可得到上述两条件的具体形式

$$2\pi\gamma \left(\frac{r}{r_c} + 1 \right) = 2\pi\gamma \cdot \frac{r_0}{r_H^2} \cdot \frac{r}{1 + r^2/r_H^2}, \quad (4)$$

$$\frac{2\pi\gamma}{r_c} - 2\pi\gamma \cdot \frac{r_0}{r_H^2} \cdot \frac{(1 - r^2/r_H^2)}{(1 + r^2/r_H^2)^2} > 0. \quad (5)$$

图 1 是根据(4)和(5)式在 $(r_0/r_H, r_0/r_c)$ 空间绘制的相图^[8]. 图中用两个临界驱动力 $\Delta\mu_1^*$ 和 $\Delta\mu_2^*$ 表示形成稳定和亚稳定空核所要满足的热力学条件.我们注意到 $\Delta\mu \propto 1/r_c$, 如果位错应力足够大,即 $r_0/r_H > 8\sqrt{3}/9$, 当驱动力 $\Delta\mu$ 小于 $\Delta\mu_2^*$ 时,就不能形成

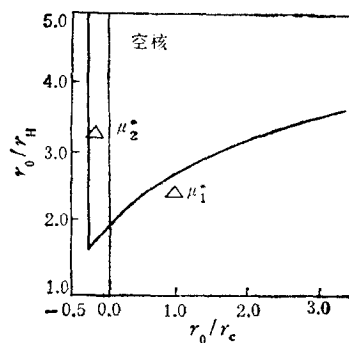


图 1 用 r_0/r_H 和 $r_0/r_c(\propto \Delta\mu)$ 来表示热力学上可能的位错空核相图

空核,因为此时溶解速度太大,只能形成宏观溶蚀斑;当 $\Delta\mu_2^* > \Delta\mu > 0$ 时,位错空核是亚稳定的;当 $\Delta\mu_1^* > \Delta\mu > 0$ 时,则形成稳定的空核;如果 $\Delta\mu > \Delta\mu_1^*$,则因为过饱和度太大,而使空核闭合了。

三、蒙特-卡罗模拟

选择 Kossel 晶体的(100)面作模拟晶面,只考虑原子间的最近邻相互作用,用二维数组 S 来代表晶面,而数组元素 S_{ij} 则表示第 i 行第 j 列表面原子的相对高度。为了消除边界效应,在数组 S 的边界上加上周期性边界条件。

Gilmer 和 Bennema^[13] 根据微观可逆原理,得到了产生 (creation) 机率 k_i^+ 和湮灭 (annihilation) 机率 k_i^- 在非平衡条件下的关系式

$$k_i^-/k_i^+ = \exp[2\omega(2-i) - \Delta\mu/kT], \quad (6)$$

i 表示最近邻原子数目。在 Kossel 晶体的(100)面上,有五种不同最近邻原子数的表面生长基元,相应于 $i=0, 1, 2, 3, 4$ 。选定产生几率与近邻数无关^[13],即 $k^+ = k_0^+ = k_1^+ = k_2^+ = k_3^+ = k_4^+$, 则

$$k^+ = k^0 \exp(-4\omega + \beta), \quad (7)$$

$$k_i^- = k^0 \exp(-2i\omega), \quad (8)$$

式中 $\beta = \Delta\mu/kT$, 表示流体相的过饱和度; k^0 是比例常数,它表示表面上孤立原子($i=0$)的湮灭机率。

当有位错存在时,相应地就有应力场存在,此时产生几率和湮灭机率分别用下式表示^[11]:

$$k_i^+ = k_{eq}^+ \exp\beta, \quad (9)$$

$$k_i^- = k_{eq}^- [(4-2i)\omega + QU(r)/kT]. \quad (10)$$

两式中的 $k_{eq}^+ = k^0 \exp(-4\omega)$, 故(9)与(7)式是完全等同的,而(10)式中的 r 表示产生或湮灭的原子与位错之间的距离。

如果表面原子从 i 最近邻位置移动到 j 最近邻位置,扩散机率 k_{ij} 可由下式得到^[13]。

$$k_{ij} = x_s^2 k_i^-, \quad (11)$$

x_s 是表面原子的平均扩散距离,以晶格常数为单位。

四、模拟结果与讨论

我们选择有一个单原子台阶的 35×35 的方阵和有两个单原子台阶的 34×34 的方阵作为模拟晶面,在每个晶面位置 S_{ij} 上平均产生 600—1000 次随机事件。通过蒙特-卡罗模拟,在两种过饱和度条件下,得到了下列结果:

1. 在平衡状态 ($\Delta\mu = 0$) 下位错空核的形成

模拟结果表明,在平衡条件下,当应力达到 $QU(0)/kT = 1.6 (\omega = 1.0, r_H = 2.5)$ 时, Kossel 晶体表面有位错空核存在,这与解析理论结果^[16]以及刘光照等人的模拟^[11]相

同。

晶面上多加一个台阶,并考虑二维扩散时,空核变浅了。

如果将表层原子键强度由 $\omega = 1.0$ 增加到 1.5 时,溶蚀空核更浅了。当应力能参数 $U(0)/kT$ 小于某一临界值时,溶蚀空核就不复存在了。

2. 在过饱和条件 ($\Delta\mu > 0$) 下,位错空核的形成及其对台阶运动的影响

根据晶体生长理论,当 $\Delta\mu > 0$ 时,晶体将长大。在我们的模拟中,不存在二维扩散时 ($\beta = 0.2$, $\omega = 1.0$, $QU(0)/kT = 1.6$, $r_H = 2.5$),可以观察到在应力小的区域,晶体表面在上升(晶体呈生长态),但在应力中心附近,表面非但没有上升,相反地,由于晶相原子不断被移走,而形成了位错空核。

台阶和二维扩散增强了生长基元的附着能力,增加了表面上的生长基元进入有利位置(如扭折)的机会。我们的模拟($\beta = 0.2$, $\omega = 1.0$, $QU(0)/kT = 1.6$, $r_H = 2.5$, $r_s = 9$, 两个台阶)表明,应力的中心区域和边缘区域的表面都在上升,说明应力中心区域也在生长,但由于不同的区域受应力的影响不同,所以,它们的生长速率也不同,中心区域的生长速率非常缓慢,从而形成了溶蚀空核。

通过模拟,还看到了台阶运动的情况。当 $\Delta\mu > 0$ 而又不很大(如 $\beta = 0.2$) 时,由于生长基元附着在台阶边缘在能量上更为有利,因此,原子主要凝结在台阶边缘,这个过程不断进行,台阶便向前推进。从模拟可以观察到(见图 2): (1)在应力场中心区域台阶不再保持原来的直台阶形状,发生严重弯曲,出现后滞; (2)台阶弯曲程度与应力参数有关; (3)远离应力中心的地方,仍以直台阶存在。

影响位错溶蚀空核形成的因素是多方面的,有热力学因素,也有动力学的原因。

1. ω 的影响 ω 是固-液键的平均形成能,它反映了流体相中的生长基元进入晶体晶格或晶体表面原子脱离晶格进入流体相的难易程度。 ω 较小时,应力中心很容易溶蚀;随着 ω 的增加,则只有当应力能密度具备一定强度时,溶蚀才能发生。 ω 大,表明晶体表面结合或失去一个原子需要克服的能垒高,因此溶蚀困难。

2. 使用溶蚀法来研究位错分布的理论根据——位错处是晶体溶蚀的优先位置 所有模拟结果都表明溶蚀发生在位错中心周围。溶蚀空核可看作是一些负晶核的迭加,在无应力晶面上,形成一个二维负核的自由能变化为:

$$\Delta G(r)/2\pi\gamma = -r^2/2r_c + r. \quad (12)$$

而在位错周围形成同样一个负核的自由能变化为

$$\Delta G_{\text{应力}}(r)/2\pi\gamma = -r^2/2r_c + r - E(r)/2\pi\gamma. \quad (13)$$

比较(12)和(13)式即知,在位错存在下多了一项 $-E(r)/2\pi\gamma$,且 $E(r) > 0$,故在所有半径范围内均有 $\Delta G(r) > \Delta G_{\text{应力}}(r)$,这就是说易于发生溶蚀。

3. 溶蚀坑、溶蚀速率和驱动力 $\Delta\mu$ 溶蚀坑的形成不仅与热力学因素有关,还受动力学过程的影响。在热力学允许的条件下,是否 $\Delta\mu$ 越小越容易形成溶蚀坑呢?

如果 $\Delta\mu < 0$,台阶溶解;当 $\Delta\mu < \Delta\mu_2^*$ 时(见图 1),由于台阶的溶解速率很小,形成浅的溶蚀坑,这就是文献[11]中讨论的位错空核开放形成宏观浅溶蚀斑的情形。是形成深的空核还是浅的溶蚀斑,由晶体表面的法向生长速率与位错中心区域的溶蚀速率的

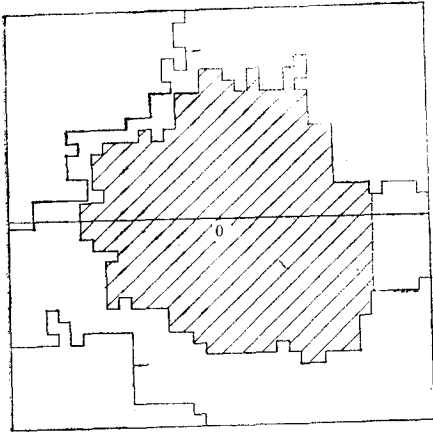


图2 在应力中心区域台阶受到阻碍,出现一个后滞阴影区是位错空核;台阶由左至右进行运动; $x=0$ 处是位错中心

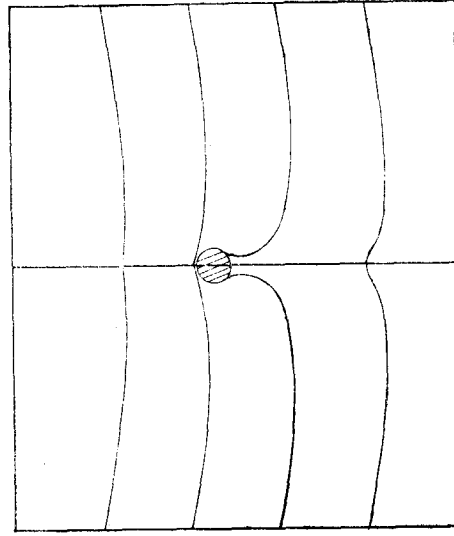


图3 这是根据解析理论的微分方程得到的数值模拟结果,与图2很相似(取自文献[10])

相对大小来决定。模拟表明,尽管在 $\beta = 0.0$ ($\omega = 1.0$, $QU(0)/kT = 1.6$, $r_H = 2.5$, $x_s = 9$, 两个台阶)时,中心生长速率为负值,而 $\beta = 0.2$ 时,中心生长速率为正,但后者形成的溶蚀坑却更深。当 β 加大到 0.4 时,由于大大提高了位错中心的生长速率,溶蚀坑反而不及 $\beta = 0.2$ 时深了。当 $\Delta\mu$ 超过临界值(相应于图 1 中的 $\Delta\mu^*$) 后,溶蚀坑就不再显露出来。

4. 二维扩散的影响 van der Hoek 等人^[8]讨论了两种极限情况下,空核半径 r_{hc} 与 Frank 半径 r_0 , Hooke 半径 r_H 之间的关系。与模拟得到的空核半径比较,在没有二维扩散的情况下,二者是一致的。当模拟中加入了二维扩散条件,模拟得出的空核半径比计算结果大,这与实验相符合。这可由回力效应 (back-force effect)^[14,15] 得到解释。Cabrera 和 Coleman 指出,多个中心在某一位错上的二维核台阶之间的扩散场的交迭使得位错中心的驱动力减小,这一现象称为回力效应。驱动力减小,空核就必须增大半径来取得稳定。理论计算中没有考虑到扩散的这种影响,而蒙特-卡罗模拟自然包括了这种影响。

5. 应力对生长台阶形貌的影响 当 ω 太小时,表面易粗糙,不是明显的台阶生长机制;如果 ω 太大,而 $U(0)/kT$ 不够大时,晶体表面没有溶蚀坑生成,看不出应力的影响。当 ω 和 $U(0)/kT$ 的数值大小适当时,由图 2 看到在远离位错中心的地方,表面是光滑的,有完整的台阶存在,而在应力中心区域产生了一个位错空核。图 3 是数值模拟的结果^[10],两个结果是一致的。在 SiC 表面拍到的相衬度显微照片^[10]也同样显示了位错空核的存在,直台阶在应力区域出现后滞。

我们选择的二维数组较小,因而左、右边界之间较大的影响,故图 2 左端有一个台阶狭长区域,它是右端狭长区域的延伸,对应于图 3 中空核右端的狭长区域。

6. 作为本文的一个结论,我们强调一下位错对晶体生长影响的二重性 一方面螺位

错为晶体的生长提供了现成的台阶源,消除了二维成核的障碍,使得晶体得以在较低的过饱和度下就能生长。近期的研究表明,刃位错也可作为生长台阶源^[16,17]。这是位错在晶体生长中起积极作用的一面。

另一方面,位错必然联系应力场。应力足够大时,在一定的驱动力范围内可以引起溶蚀,形成稳定的空核,延缓台阶的推进。螺位错生长机制在相当小的过饱和度下便可以发生,然而,在这样的过饱和度下往往会形成空核。这是位错起的消极作用。

因此,为了生长出品质优良的晶体,就必须选择一定的过饱和度,控制生长速率,从而控制空核的形成。对晶体生长工作者来说,认识到位错在晶体生长中的这种积极作用和消极作用的两重性是有益的。

参 考 文 献

- [1] F. C. Frank, *Acta Cryst.*, **4**(1951), 497.
- [2] N. Cabrera and M. M. Levine, *Phil. Mag.*, **1**(1956), 450.
- [3] N. Cabrera, M. M. Levine and J. S. Plaskett, *Phys. Rev.*, **96** (1954), 1153.
- [4] P. Bennema and W. J. P. van Enckevort, *Ann. Chim. France*, **4**(1979), 451.
- [5] I. Sunagawa and P. Bennema, *J. Cryst. Growth*, **53** (1981), 490.
- [6] W. Schaarwachter, *Phys. Status Solidi*, **12**(1965), 375.
- [7] W. Schaarwachter, *Phys. Status Solidi*, **12**(1965), 865.
- [8] B. van der Hoek, J. P. van der Eerden and P. Bennema, *J. Cryst. Growth*, **56** (1982), 621.
- [9] B. van der Hoek, J. P. van der Eerden, P. Bennema and I. Sunagawa, *J. Cryst. Growth*, **58**(1982), 365.
- [10] B. van der Hoek, J. P. van der Eerden and P. Bennema, *J. Cryst. Growth*, **56**(1982), 108.
- [11] Liu Guang-zhao, J. P. van der Eerden and P. Bennema, *J. Cryst. Growth*, **58**(1982), 152.
- [12] F. R. N. Nabarro, in *Theory of Crystal Dislocations*, Clarendon, (1967).
- [13] G. H. Gilmer and P. Bennema, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972), 1347.
- [14] N. Cabrera and R. V. Coleman, in *The Art and Science of Growing Crystals*, ed. J. J. Gilman, Wiley, (1963), p. 1.
- [15] T. Surek, J. P. Hirth and G. M. Pound, *J. Cryst. Growth*, **18**(1973), 20.
- [16] E. Bauser and H. Strunk, *J. Cryst. Growth*, **51**(1981), 362.
- [17] F. C. Frank, *J. Cryst. Growth*, **51**(1981), 367.

A MONTE-CARLO SIMULATION STUDY ON THE INFLUENCE OF THE STRESS FIELD ASSOCIATED WITH A DISLOCATION ON CRYSTAL GROWTH

SHI YOU-CHUN* LIU GUANG-ZHAO ZHONG WEI-ZHUO

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

We use the stress energy function suggested by van der Hoek et al. to simulate the formation of dislocation hollow cores. Both average formation energy of the solid-fluid bond ω and driving force $\Delta\mu$ affect the formation of hollow cores greatly. The relation between radius of hollow core and diffusion is expressed by the back-force effect. The results of our Monte-Carlo simulation show that a straight step passing a dislocation will be retarded by the stress field.

* Coordination Chemistry Institute, Nanjing University