

晶体生长的层错机制及其生长动力学

闵 乃 本

(南京大学物理系, 固体微结构实验室)

砂川一郎 塚本册男

(日本东北大学岩石矿物矿床研究所)

1987 年 8 月 18 日收到

提 要

面心立方晶体中层错矢量为 $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$ 和 $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$ 的堆垛层错在生长面 $\{111\}$ 上的露头处产生了亚台阶 (sub-step)。基于亚台阶的原子图象的分析, 本文讨论了层错生长机制及其生长动力学, 证明了亚台阶处的成核势垒总是小于二维成核势垒, 解释了近年来所观察到的堆垛层错作为生长台阶源的事实。

一、引 言

近年来的实验事实表明, 堆垛层错在表面上的露头处可以成为生长台阶源, 例如 Bauser 等人^[1-3]和西泽润一等人^[4]利用电子显微镜和 X 射线形貌方法分别得到了 Si 晶体在溶液生长和气相生长中所形成的生长丘与堆垛层错间的一一对应关系。塚本册男等人^[1]利用光学显微镜原位观察观察到 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 晶体水溶液生长时生长台阶源于堆垛层错在生长面上的露头处及其生长丘的形成过程。经典的 Frank 的螺型位错生长机制和生长动力学^[5]早已得到普遍承认, 堆垛层错生长机制尚缺乏系统的分析和研究。

本文讨论了堆垛层错在表面产生的亚台阶及其原子组态, 在几何上阐明了层错生长机制, 讨论了其动力学行为, 证明了层错露头处的成核势垒总是小于二维成核势垒, 这表明层错生长机制是晶体的优先生长机制。我们选用面心立方晶体进行上述分析, 这是由于面心立方晶体中的堆垛层错最为人们所熟知。

二、层错产生的亚台阶

面心立方晶体中层错面为 $\{111\}$, 层错矢量为 $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$ 和 $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$ 。若生长面为 (111) , 层错面为 $(1\bar{1}1)$, $(\bar{1}11)$ 和 $(11\bar{1})$ 的层错与生长面 (111) 的交角为 70.53° , 它们

1) 塚本册男等, 未发表。

可能存在的层错矢量示于表 1.

在生长面上的露头处,层错所产生的台阶的高度 h 可以表示为

$$h = \mathbf{n} \cdot \mathbf{f},$$

其中 \mathbf{n} 为生长面的单位法向矢量, \mathbf{f} 为层错矢量. 据此可得面心立方晶体中层错在生长面 (111) 上所产生的台阶高度,其结果列于表 1. 可以看出,对所有可能存在的层错,在生长面 (111) 上产生了两种类型的台阶,其高度 h 分别为 $1/3$ 和 $2/3$ 晶面间距 $\delta_{(111)}$. 这两种类型台阶的高度都小于晶面间距,故称为亚台阶.

表 1 面心立方晶体中的层错在生长面 (111) 上产生的亚台阶的高度

生长面	层错面	层错矢量 \mathbf{r}	亚台阶高度 $h = \mathbf{n} \cdot \mathbf{f}$	
(111)	$(\bar{1}\bar{1}1)$	$\pm \frac{1}{6} [121]$	$0.385a$	$\frac{2}{3} \delta_{(111)}$
		$\pm \frac{1}{6} [\bar{1}\bar{1}2], \pm \frac{1}{6} [21\bar{1}]$	$0.192a$	$\frac{1}{3} \delta_{(111)}$
		$\pm \frac{1}{3} [1\bar{1}\bar{1}]$	$0.192a$	$\frac{1}{3} \delta_{(111)}$
	$(\bar{1}11)$	$\pm \frac{1}{6} [211]$	$0.385a$	$\frac{2}{3} \delta_{(111)}$
		$\pm \frac{1}{6} [1\bar{1}2], \pm \frac{1}{6} [12\bar{1}]$	$0.192a$	$\frac{1}{3} \delta_{(111)}$
		$\pm \frac{1}{3} [\bar{1}\bar{1}1]$	$0.192a$	$\frac{1}{3} \delta_{(111)}$
	$(11\bar{1})$	$\pm \frac{1}{6} [112]$	$0.385a$	$\frac{2}{3} \delta_{(111)}$
		$\pm \frac{1}{6} [\bar{1}21], \pm \frac{1}{6} [2\bar{1}1]$	$0.192a$	$\frac{1}{3} \delta_{(111)}$
		$\pm \frac{1}{3} [11\bar{1}]$	$0.192a$	$\frac{1}{3} \delta_{(111)}$

注 a ——晶格参数; $\delta_{(111)}$ ——(111) 晶面间距; \mathbf{n} ——生长面单位法矢量

三、台阶产生机制及其表面显微生长形态

如果在面心立方晶体的 (111) 生长面上存在一高为 $\frac{1}{3} \delta_{(111)}$ 的亚台阶 (图 1(a) 和图 2(a)), 一系列原子沿此亚台阶吸附, 则在原台阶的同侧将出现高度为 $\delta_{(111)}$ 的全台阶 (full-step), 而另一侧为高 $\frac{2}{3} \delta_{(111)}$ 的另一类亚台阶 (图 1(b)). 在一定的生长条件下, 全台阶将绕着亚台阶的端点 (即不全位错的露头点) 旋转 (图 2(b)). 当第二列原子吸附于第二类亚台阶时, 第一类亚台阶重新出现, 同时另一全台阶产生 (图 1(c)). 这一过程将交替地重复, 于是层错露头处将成为台阶源 (图 1(d)). 显然生长台阶交替地产生于层错两侧. 当分别产生于层错两侧的一对全台阶绕亚台阶端点旋转、相遇而互毁时, 一新的平台

(terrace) 将形成(图 2(c)), 这一过程不断地重复, 于是一生长丘将出现于层错露头处。值得注意的是层错的生长丘并不像螺位错机制一样具有生长蜷线的特征(图 2(d))。但是, 若与一片层错相联系的二不全位错都露头于生长面(111), 所形成的生长丘在显微形态上却和一对螺位错的生长丘^[8]完全一致(图 2(e))。

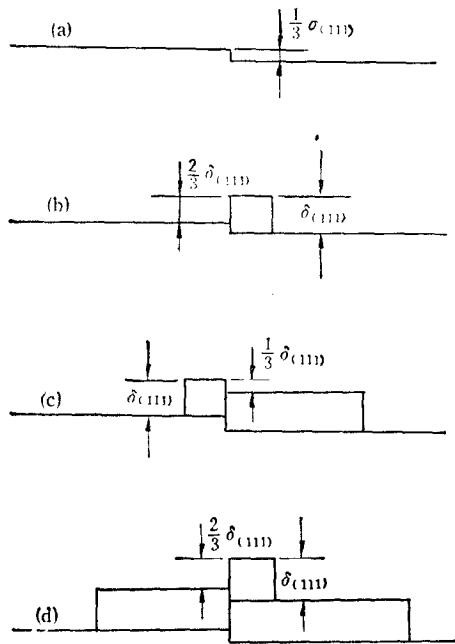


图 1 面心立方晶体的(111)生长面上层错产生的亚台阶及其生长机制

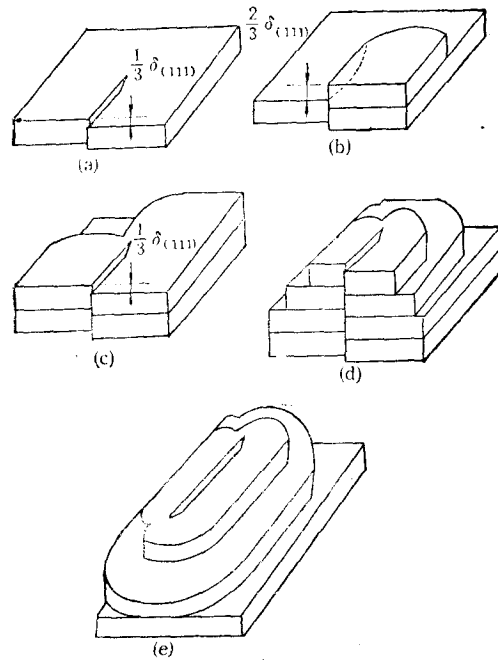


图 2 层错生长机制的表面生长形态(台阶图样)

四、亚台阶的原子组态

应用刚球模型可以清晰地显示面心立方晶体中(111)面上亚台阶的原子组态, 对应于图 1(a)中高为 $\frac{1}{3} \delta_{(111)}$ 的亚台阶的原子组态示于图 3(a)(见图版 I)。可以看出, 位于亚台阶坐位(例如图 3(a)中之 *a* 点)上的吸附原子具有四个直接近邻。图 3(b)(见图版 I)对应于图 1(b), 亦即在一排原子吸附于高为 $\frac{1}{3} \delta_{(111)}$ 的亚台阶之后, 一全台阶和另一高为 $\frac{2}{3} \delta_{(111)}$ 的亚台阶分别出现于原台阶的上、下侧。图 3(b)中 *b* 点为高 $\frac{2}{3} \delta_{(111)}$ 的亚台阶坐位, 位于该坐位的吸附原子也具有四个直接近邻。刚球模型证实了, 虽然两种类型的亚台阶具有不同的高度, 但是吸附于其上的原子具有相同的直接近邻数, 这表明两种具有不同高度的亚台阶, 其生长动力学性质是相同的。从图 3(b)中还可以看到, 吸附于 *c* 点的原子具有五个直接近邻, *c* 点正是面心立方晶体(111)面上的全台阶坐位, 这是大家所熟知的。

五、亚台阶生长动力学

面心立方晶体 (111) 面上, 吸附于表面坐位上的原子有三个直接近邻, 而在两种类型的亚台阶坐位上的原子具有四个直接近邻. 这表明在势能表面上相应于亚台阶坐位的势阱较表面坐位的势阱深, 其差值为原子键合能 ϕ . 这就有可能使亚台阶(堆垛层错在 (111) 面上的露头处)成为优先生长台阶源.

图1所示的亚台阶生长机制是一个过于简化的模型. 实际上欲开动亚台阶生长机制, 必须克服某一势垒. 这一过程在本质上是沿着亚台阶的二维非均匀成核过程.

假设在面心立方晶体的 (111) 面上沿着亚台阶形成一等边三角形的二维胚团 (embryo), 如图 4 所示. 若此三角形二维胚团的每边的原子数为 n , 则此三角形二维胚团

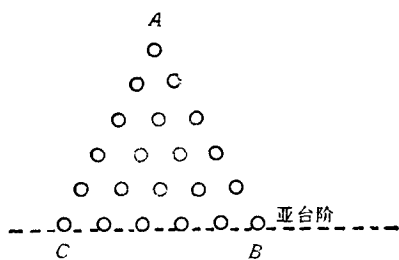


图 4 面心立方晶体的 (111) 面上沿着亚台阶形成的二维等边三角形胚团

的总原子数为

$$n' = n(n+1)/2. \quad (1)$$

值得注意的是此三角形二维胚团的棱边 $A-B$ 和 $A-C$ 为全台阶, 而 $B-C$ 为亚台阶(见图 4). 全台阶所包含的原子数为

$$n'' = 2n - 3. \quad (2)$$

棱边 $A-B$ 和 $A-C$ 中单位原子(顶角原子除外)具有的直接近邻数为 7, 悬键数为 $12 - 7 = 5$, 位于生长面 (111) 内的悬键数为 $5 - 3 = 2$. 而位于生长面内的悬键比例于台阶 $A-B$ 和 $A-C$ 的棱边能. 上节已经指出, 吸附于亚台阶的单位原子具有的近邻数为 4. 故棱边 $C-B$ 中的单位原子(顶角原子除外)的近邻数为 8 (见图 4), 因而位于 (111) 生长面内的悬键数仅为 1. 故全台阶 $A-C$ 和 $A-B$ 的棱边能较亚台阶 $C-B$ 的棱边能大两倍.

当 (111) 生长面上沿亚台阶形成一每边的原子数为 n 的等边三角形二维胚团时 (见图 4), 生长系统中化学势的变化为

$$G_{\#}(n) = -(n(n+1)/2) \cdot \Delta\mu + (2n-3) \cdot \gamma + n \cdot \gamma/2,$$

其中第一项为沿亚台阶形成二维胚团所引起系统的化学势的降低, 第二项和第三项分别为全台阶与亚台阶的棱边能引起系统化学势的增加. 上式整理后得到

$$G_{\#}(n) = -(n(n+1)/2) \cdot \Delta\mu + (2.5n-3) \cdot \gamma, \quad (3)$$

其中 $\Delta\mu$ 为单位气相原子与固相原子间的化学势之差, γ 为全台阶的棱边能.

若在完整的 (111) 面上形成一等边三角形二维胚团(均匀成核过程), 该生长系统中化学势的改变为

$$G_{\#}(n) = -(n(n+1)/2) \cdot \Delta\mu + 3(n-1) \cdot \gamma. \quad (4)$$

分别对 (3) 式和 (4) 式所示函数求极值, 可得二维非均匀成核(沿亚台阶)与二维均匀成核的临界胚团内的原子数, 再代入 (3) 和 (4) 式, 于是得到二维非均匀成核与二维均匀成核的激活能, 其结果分别表示如下:

$$G_{\#}^*(\Delta\mu/kT) = [0.125kT(\Delta\mu/kT)^2 - 4.25\gamma(\Delta\mu/kT)]$$

$$+ 3.125\gamma^2/kT]/(\Delta\mu/kT), \quad (5)$$

$$G_{\text{非}}^*(\Delta\mu/kT) = [0.125kT(\Delta\mu/kT)^2 - 4.5\gamma(\Delta\mu/kT) + 4.5\gamma^2/kT]/(\Delta\mu/kT). \quad (6)$$

对典型的生长系统有 $\gamma = 2\phi$, $\phi/kT = 4^{[6-8]}$. 对于生长驱动力 $\Delta\mu/kT = 2$ 的在(111)面上产生了等边三角形二维胚团的面心立方晶体生长系统, 该系统的化学势 $G(n)$ 关于三角形胚团的每边原子数 n 的变化已经根据 (3) 和 (4) 式求得, 相应于二维非均匀成核(沿亚台阶) 和均匀成核的结果, 分别示于图 5. 根据图 5 或 (5), (6) 式, 可以得到沿亚台阶的非均匀二维成核和在完整的 (111) 面上的均匀成核所需的激活能分别为 $66.25kT$ 和 $108.25kT$, 这表明开动层错生长机制所需的临界生长驱动力远小于二维成核机制, 亦即层错生长机制是优先生长机制.

值得注意的是, 以上只证明了在生长驱动力 $\Delta\mu/kT = 2$ 的特定情况下, 层错生长机制是优先生长机制. 还必须证明在任何驱动力 $\Delta\mu/kT$ 下, 上述结论仍然成立. 现在来研究二维均匀成核的激活能 $G_{\text{非}}^*$ 与沿亚台阶二维非均匀成核的激活能 $G_{\text{非}}^*$ 的比值关于生长驱动力 $\Delta\mu/kT$ 的函数. 根据 (5) 和 (6) 式, 可以得到 $G_{\text{非}}^*/G_{\text{非}}^*$ 关于 $\Delta\mu/kT$ 的函数; 对一典型的生长系统 ($\gamma = 2\phi$, $\phi/kT = 4$)^[6-8], 其结果示于图 6. 由图 6 可以看出,

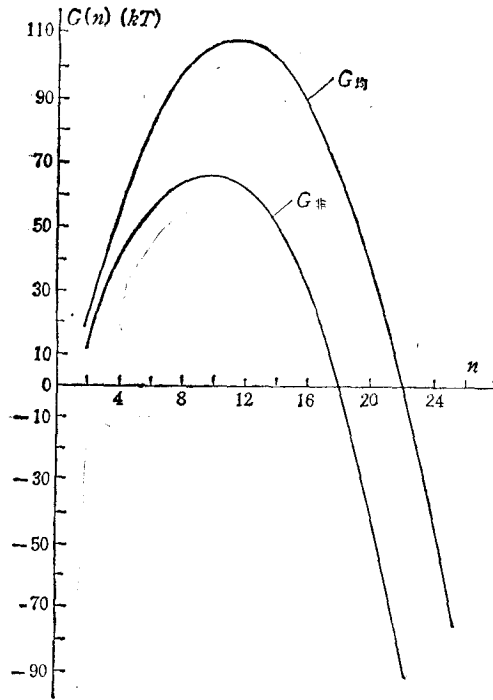


图 5 面心立方晶体(111)面出现等边三角形二维胚团的系统, 在 $\Delta\mu/kT = 2$ 的条件下, 其化学势 $G(n)$ 关于胚团每边原子数 n 的变化 $G_{\text{均}}$ ——均匀二维成核; $G_{\text{非}}$ ——沿亚台阶非均匀二维成核; $\gamma = 2\phi$; $\phi/kT = 4$; $\Delta\mu/kT = 2$

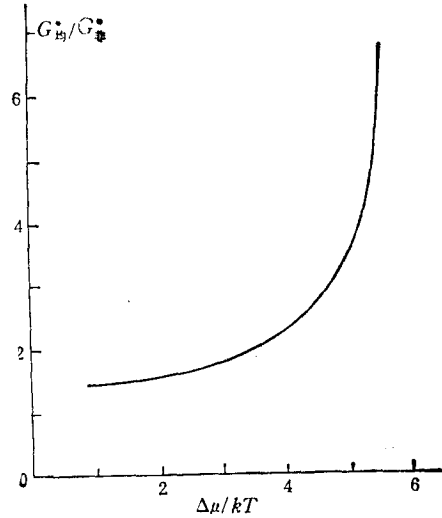


图 6 $G_{\text{均}}^*/G_{\text{非}}^*$ 关于 $\Delta\mu/kT$ 的函数

$G_{\#}^*/G_{\#}^*$ 比值总是大于 1, 同时随着 $\Delta\mu/kT$ 的增加而单调地迅速增加。前者说明在任何生长驱动力下二维成核机制所需激活能始终大于层错生长机制的激活能。后者说明, 生长驱动力愈大, 层错露头处(亚台阶)愈活化。因而层错机制是优先生长机制的结论在任何生长驱动力下都是成立的。

基于沿亚台阶的成核激活能((5)式), 成核率可表示为

$$I = B \cdot \exp(-G_{\#}^*/kT).$$

因而层错机制的生长速率为

$$R = \delta_{(111)} \cdot B \cdot S \cdot \exp(-G_{\#}^*/kT), \quad (7)$$

其中 B 为生长系统常数, 它与生长面上亚台阶密度有关^[9]; S 为生长面面积; $\delta_{(111)}$ 为生长面面间距。这就是层错机制的生长动力学规律, 可以看出是具有指数形式的动力学规律, 而正如我们所熟知的, 螺位错机制的生长动力学规律具有抛物线形式^[8]。

对一典型的生长系统 ($\gamma = 2\phi$, $\phi = 4kT$), 若 $S = 1\text{mm}^2$, 可测量的生长速度下限为 $R = 10^{-13}\text{cm/s}$, 若为二维成核机制, 所需生长驱动力 $\Delta\mu/kT = 2.67$; 若一片层错露头于生长面上, 据上式可以估计所需生长驱动力为 $\Delta\mu/kT = 1.87$ 。这再次说明了层错机制是优先生长机制。

迄今尚未有实验数据可以定量地检验上述估计是否正确。可是关于 Si 晶体的电子显微镜的直接观测^[1-4]和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的光学显微的原位观测至少定性地证实了层错机制是晶体生长的优先机制。

在上面讨论中, 在考虑了台阶棱边能的各向异性后, 我们假设二维胚团的形状是等边三角形。在面心立方晶体的完整的 (111) 面上, 假定均匀成核的胚团为等边三角形, 这是合理的; 但是等边三角形可能不是沿亚台阶非均匀成核的最有利(在能量上)的形状。然而, 这对上述有关层错生长机制的讨论并不产生实质性的影响。

六、结 论

面心立方晶体中堆积层错在生长面 (111) 上的露头处产生两种类型的亚台阶, 其台阶高度分别为 $\frac{1}{3}\delta_{(111)}$ 和 $\frac{2}{3}\delta_{(111)}$ 。基于亚台阶原子组态的分析, 证明了两种类型的亚台阶具有相同的棱边能, 且为全台阶棱边能的一半。

在层错露头处的两侧, 交替地沿亚台阶产生非均匀二维成核, 能够连续地产生生长台阶, 从而使层错露头处成为生长台阶源。

层错生长机制产生的台阶或是闭合的台阶圈或是终止于生长面边缘, 而不产生生长蜷线。

基于非均匀二维成核的分析, 得到了层错机制的生长动力学规律; 并且证明了, 开动层错生长机制所需的激活能(所需克服的势垒)总是小于二维成核的激活能(势垒), 因而层错机制是晶体生长的优先机制。

作者之一(闵乃本)感谢日本学术振兴会的邀请和资助, 使该项合作研究得以实现。作者感谢荷兰 Nijmegen 大学的 M.Elwenspock 博士对本文的有价值的建议和讨论。

参 考 文 献

- [1] D. Kass and H. Strunk, *Thin Solid Films*, 93(1982), L101.
- [2] E. Bauser and H. Strunk, *Thin Solid Films*, 93(1982), 185.
- [3] E. Bauser and H. Strunk, *J. Cryst. Growth*, 69(1984), 561.
- [4] 西泽润一, 新保雅文, 日本结晶成长学会志, 4(1977), 23.
- [5] F. C. Frank, *Disc. Faraday Soc.*, 5(1949), 48; *Adv. Phys.*, 1(1952), 91.
- [6] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, *Phil. Tran. Roy. Soc. London*, A243(1951), 299.
- [7] 大川章哉, 固体物理(日本), 10(1975), 113.
- [8] 闵乃本, 晶体生长的物理基础, 上海科学技术出版社.
- [9] A. A. Chernov, *Modern Crystallography*, 3, Crystal Growth, Springer-Verlag, Berlin, (1984).

THE STACKING FAULT GROWTH MECHANISM AND ITS KINETICS

MIN NAI-BEN

(Department of Physics, Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University)

I. SUNAGAWA K. TSUKAMOTO

(Institute of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Tohoku University, Japan)

ABSTRACT

The atomic configurations of sub-steps created on (111) growth surface of fcc crystal by stacking faults with fault vectors $1/6\langle 112 \rangle$ and $1/3\langle 111 \rangle$ show that they can act as growth step sources. Growth kinetics of stacking fault growth mechanism has been analysed. It has been shown that the nucleation barrier at the sub-steps is always smaller than that of the 2-dimensional nucleation.