

外延生长薄膜中失配位错形成条件的 分子动力学模拟研究*

周耐根[†] 周 浪

(南昌大学材料科学与工程学院, 南昌 330047)

(2004 年 10 月 10 日收到, 2004 年 11 月 14 日收到修改稿)

运用分子动力学方法对负失配条件下的外延铝薄膜中失配位错的形成进行了模拟研究. 所采用的原子间相互作用势为嵌入原子法 (EAM) 多体势. 模拟结果显示, 在 500K 下长时间静态弛豫, 表面和内部结构完整的外延膜在 9—80 原子层厚度范围内 (约为其热力学临界厚度的 3—40 倍) 均不形成失配位错, 而在薄膜表面预置一个单原子层厚、三个原子直径大小的凸台或凹坑时, 失配位错则能够在 15 个原子层厚的外延膜上迅速形成. 在动态沉积生长条件下, 表面自然形成凹凸, 初始厚度为 9 个原子层厚的外延膜在沉积生长中迅速形成失配位错. 在三种条件下, 所形成的位错均为伯格斯矢量与失配方向平行的全刃位错. 分析发现, 在压应力作用下, 表面微凸台诱发了其侧薄膜内部原子的挤出, 造成位错形核, 而表面微凹坑则直接因压应力作用形成了一个表面半位错环核.

关键词: 外延薄膜, 失配位错, 分子动力学, 铝

PACC: 6120J, 6855, 6170G

1. 引 言

异质外延生长广泛应用于各种薄膜单晶的制备, 在微电子和光电子产业中占有核心地位. 由于外延生长晶体与衬底材料晶体之间不可避免地存在晶格失配, 外延薄膜中往往会形成大量的失配位错来释放其失配应变能. 而薄膜的性能对位错缺陷十分敏感, 过多的位错使薄膜的性能显著降低. 例如在新型半导体 GaN 基外延薄膜材料的发展中, 失配位错的控制曾成为决定成败的关键^[1]; 当前新一代的 ZnO 基半导体外延材料的发展也面临同样的问题. 因此抑制失配位错的形成、降低位错密度成为薄膜材料领域尤其是半导体薄膜界不断努力的焦点目标之一.

晶格失配薄膜的弹性应变能随膜厚增加而成正比增加, 达到一定膜厚时, 形成失配位错所释放的应变能可将抵消失配位错本身的形成能, 而膜厚超过该水平时, 失配位错形成的结果将使体系总能量降低, 从热力学角度看, 此时体系将自发形成失配位错, 这一厚度被称为临界厚度^[2]. Merwe 和 Matthews 等基

于连续理论分别从能量平衡^[3,4]和力学平衡^[5,6]导出了临界厚度与失配度的理论关系式. 他们一致得出, 在失配度达到 5% 以上时, 临界厚度在三个原子层厚度以内. 这一预测与一些实验结果符合良好^[7,8], 但另外一些实验报道的临界厚度却要比它大得多^[9,10]. 从动力学角度看, 失配位错的形成难免要通过某种微观过程, 其中要克服一定能垒, 从而使得实际情况中失配位错的形成条件不能单独由上述理论临界厚度确定. 掌握这些条件对控制外延薄膜中失配位错的形成至为重要.

位错的形成是原子尺度上发生的过程, 因此要本质和一般地理解失配位错的形成条件, 有必要在原子尺度上进行观察分析. 但是现有实验和分析条件在空间和时间分辨能力上显然都不能胜任这项工作. 近年来随计算机技术迅速发展而得到广泛应用的分子动力学模拟方法为这类研究提供了有力工具, 它可以提供体系中每个原子的运动轨迹, 从而提供原子尺度上体系结构及其演变过程的全部信息, 包括沉积生长过程中薄膜晶体表面与内部微观结构的演变^[11,12]. Srolovitz 研究组^[13,14]及 Ichimura 和 Narayan^[15]采用二维分子动力学模拟对外延薄膜生

* 江西省自然科学基金(批准号 0350011)资助的课题.

[†]E-mail: jgzhou@ncu.edu.cn

长中失配位错的形成进行了研究,显示临界厚度比早期的连续模型计算值更大^[14,15],并发现一种失配位错成核的桥连机理,即失配位错可在两个相邻表面凸岛相互连接时形成^[15].这些工作取得了一定的认识进展,但其二维性质使模拟体系离真实情况相差甚远.近年来开始出现对失配位错形成的三维分子动力学模拟^[16].它研究了一种体心立方金属在压应力条件下失配位错形成的原子机理,发现位错的出现与表面台阶之间似有一定关联,但未能确定表面台阶是否导致位错形成.对于面心立方结构外延晶体中的失配位错形成问题,目前还未见有三维原子模拟研究;另外已有研究都是试图在动态沉积条件下跟踪失配位错形成的原子过程,此时体系结构状态复杂而随机,难于考察失配位错的形成条件,也难于确定何种条件能抑制失配位错形成.

本文报告我们对面心立方金属铝外延膜中失配位错形成的分子动力学模拟研究,其中我们特别注意了在静态条件下考察失配位错的形成条件.

2. 模拟与分析方法

采用 Ercolessi 和 Adams^[17]建立的铝的嵌入原子法(EAM)多体势计算铝原子间相互作用力.EAM 势的优点是十分适合于金属.所选用的铝势曾被应用于铝的表面扩散^[18]、层错能与生长孪晶^[19]与纳米多晶结构^[20]的分子动力学模拟研究,得到了与铝的性质和实验数据一致的结果.运用四阶 Predict-Correct 算法^[21]求解体系运动方程,时间步长为 10^{-15} s.

采用在预置了一定压应变的衬底上同质外延的方法来模拟晶格负失配条件下的异质外延生长.这样的体系中外延晶体和衬底之间只有几何结构上的失配而无化学交互作用,有利于研究失配位错形成的基本规律.所模拟的薄膜为对面心立方材料而言最普遍的 $\langle 111 \rangle$ 生长薄膜,如图 1 所示.模拟胞的尺寸为 $:22d_{(110)} \times 18d_{(112)} \times h$ (d 为面间距, h 为膜厚)在 X 和 Y 轴方向上运用周期边界条件;顶面为自由表面,最底部 4 层原子在 X 轴方向即 $[110]$ 方向预置压应变 ϵ_x 并固定位置,作为衬底.这一模拟胞理论上相当于无穷厚(刚性)的衬底上面积无穷大的外延生长薄膜中的一部分,薄膜本身在横向没有伸缩余地,与衬底之间为负失配,失配度为 ϵ_x .图中所示恒温区(Thermostated)范围内采用一种热库算法^[22]保持恒温;表面 3—6 层原子则完全按牛顿力

学自由运动,以避免由恒温算法可能引入的失真.观察分析某一时刻体系结构和势能时,将此刻体系淬冷到 0.001K 以下,以消除原子热运动给体系结构和势能引入的噪声.

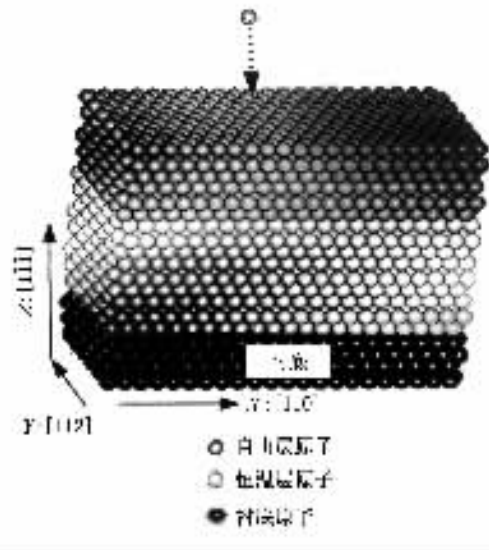


图 1 外延铝薄膜模拟胞结构示意图

分别研究了静态和动态生长条件下薄膜的结构变化.静态条件指预置一定厚度的薄膜在衬底上,在一定温度下弛豫.动态生长条件即令薄膜处在原子入射沉积生长条件下,模拟过程中令铝原子以一定时间间隔逐个从薄膜上方随机位置垂直射入,入射动能定为 0.14 eV,与真空蒸发沉积中的粒子入射动能相当,沉积速率为 19 个原子层/ns.应该指出,这样的沉积速率远高于真实工艺条件.在现行计算能力条件下,为了在可接受的时间范围内完成模拟,不得不选择这样高的沉积速率,这是当前薄膜生长的分子动力学模拟中共同面临的一个问题.由于沉积生长薄膜结构很大程度上由沉积过程中表面沉积原子的迁移重组能力决定,目前普遍接受的弥补方法是提高衬底和薄膜温度,从而大幅度提高表面沉积原子的迁移率,使表面原子迁移自由程与常温常速沉积条件下的水平相当^[14,16,19,23-25].本文研究也采纳了这样的弥补方法,沉积温度设为 500K,大大高于一般薄膜沉积温度.

3. 结果与讨论

图 2 示出几种不同厚度完整外延膜及带有表面凹坑或凸台的外延膜在负失配度 $\epsilon_x = 0.06$ 条件下于 500K 下静态弛豫过程中体系能量的变化曲线,其

中表面凸台与凹坑分别由外延膜表面中心处增加或去掉一块由 7 个原子组成的正六边形的原子团形成. 首先可以看到, 3 种厚度的完整外延膜在弛豫过程中都保持能量不变, 没有形成失配位错的迹象. 检查其弛豫后的体系结构也确认了这一点. 如引言中所述, 根据 Merwe 和 Matthews 等提出的理论^[3-6], 该失配度水平下薄膜的临界厚度在三个原子层厚以内, 这里所选三种厚度为 9 个、15 个和 80 个原子层厚, 均明显高于临界厚度, 甚至超过它数十倍. 所以以上结果明确显示: 尽管热力学条件十分充分, 静态条件下完整外延膜中不会形成失配位错.

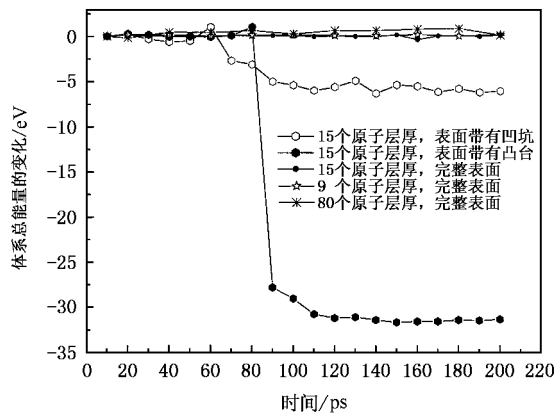


图 2 不同厚度与不同表面条件的外延铝薄膜在 500K 下弛豫过程中体系能量变化(各体系失配度均为 -0.06, 均以弛豫至 10ps 时刻的能量为参考点)

从图 2 可以进一步看到, 表面有凹坑或凸台的外延膜体系情况就大不相同, 其能量在弛豫过程中都出现了一个明显的下降. 图 3 显示能量下降后体系结构的 $[1\bar{1}2]$ 投影. 可以看到, 此时两种薄膜内部都出现了一个原子排列相对紊乱的局部区域, 同时原有表面上多出了一个新的不完整表面原子层. 图 4 示出两种薄膜中各自穿过其局部紊乱区域的一个 (001) 原子面, 其原子排列清楚地呈现出一个刃型失配位错, 两种薄膜中失配位错结构一致, 皆为伯格矢量等于 $1/2[110]$ 的刃型位错, 该伯格矢量的方向正好和体系的 X 轴向失配一致. 失配位错的形成使其以上薄膜晶体比原先少一个 (110) 半原子面, 从而释放了该部分晶体中原先由 X 轴向失配带来的应力, 降低了体系的应变能. 带有表面凸台的外延膜

中的失配位错出现位置比带有表面凹坑的更加靠近薄膜与衬底界面, 因而更多的薄膜原子处于失配位错之上而得到了较大的应力释放, 这与图 2 中有表面凸台的外延膜能量的下降幅度比有表面凹坑的下降幅度要大得多的结果是一致的. 从图 3 来看, 位错之上缺失半原子面的原子都被挤到了表面, 形成了我们所看到的表面多出的不完整原子层.

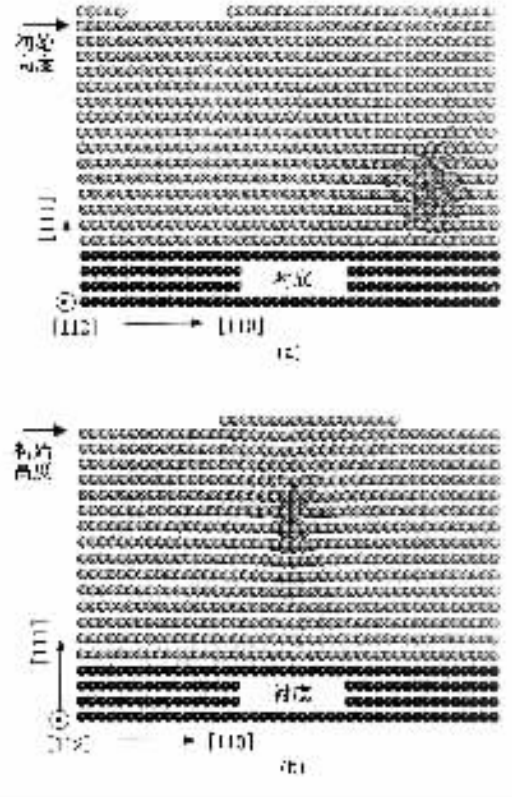


图 3 图 2 中表面有凸台(a)或凹坑(b)的外延铝膜在 110ps 时刻体系的 $[1\bar{1}2]$ 投影

图 5 给出了两种体系在能量刚开始下降时刻表面的结构状态. 预置了表面凸台的外延膜此时在表面紧挨着凸台位置出现了一个正三角形的平台, 见图 5(a). 这个平台无疑是由内部被挤出的原子形成的. 在同等应力条件下, 光滑表面不能发生原子挤出, 而预置凸台的表面却能, 原因可能是紧贴预置凸台的挤出大大降低了所需的能量. 这种挤出将有利于晶体次表层中空缺半原子面的形成, 为失配位错的形核创造条件. Srolovitz 研究组曾在二维分子动力学模拟中观察到负失配外延膜中失配位错通过原子挤出而形核^[14].

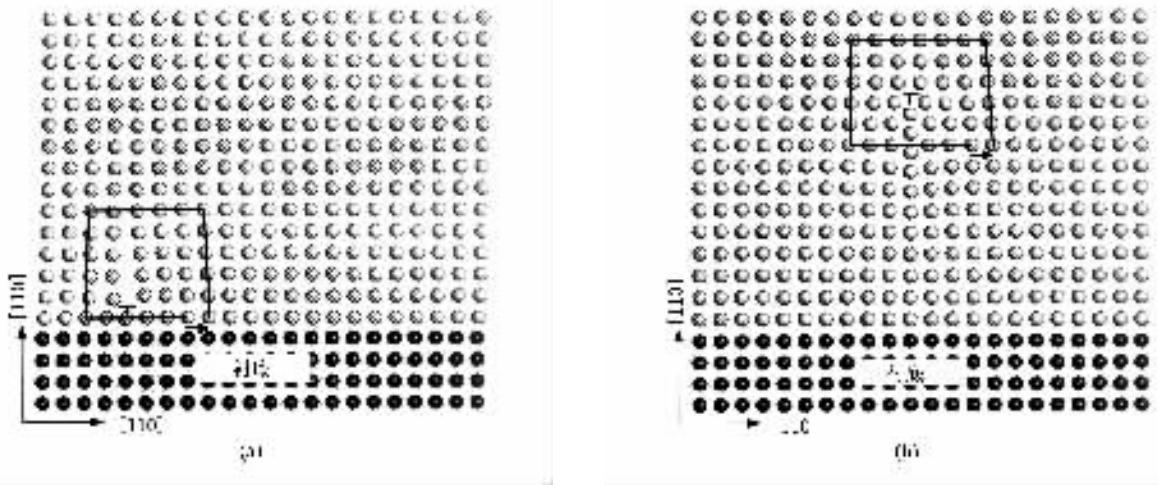


图4 图3 示出的表面带有凸台(a)或凹坑(b)的薄膜中的一个(001)原子面(图中画出了伯格斯回路和伯格斯矢量)

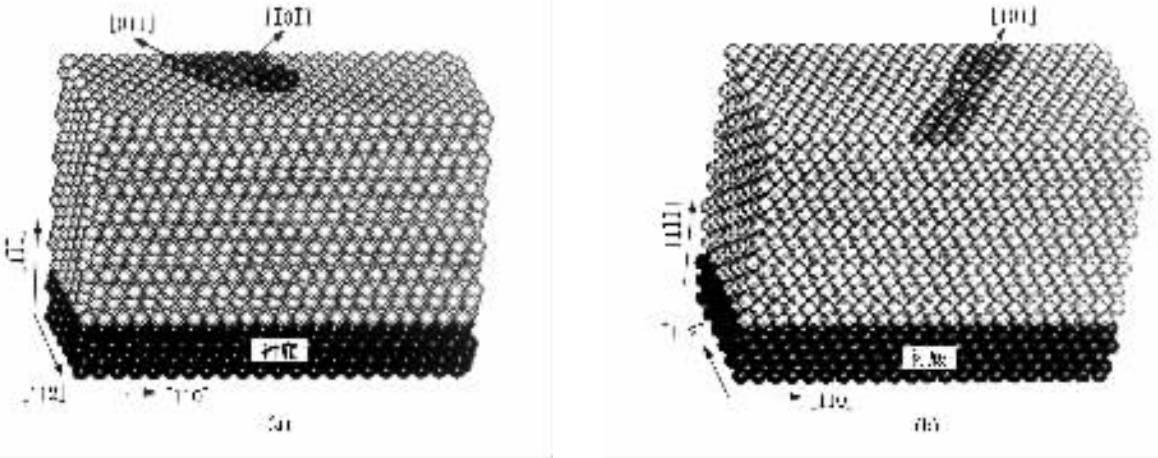


图5 图2 中带有表面凸台(a)或凹坑(b)的外延铝膜在能量刚开始下降时的表面结构

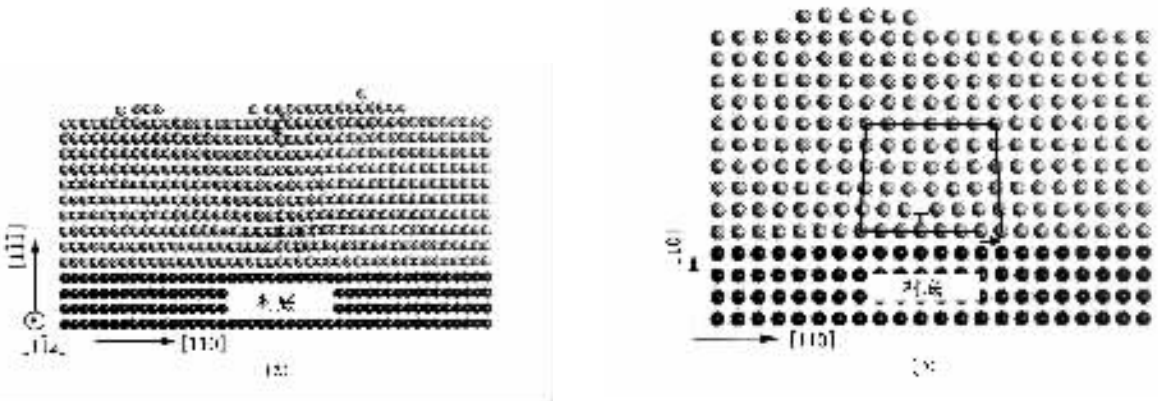


图6 500K 下初始厚度为9个原子层厚、失配度为-0.06的外延铝膜沉积生长30ps后体系的[1-1-2]投影(a)及其中一个(001)面的结构(b) (图中黑线为伯格斯回路,短箭头为伯格斯矢量)

图 5b 是预置了表面凹坑的外延膜在总能量刚开始下降时刻的情况,可以看到此时原正六边形的凹坑已被压缩成一个沿 $[101]$ 方向延伸的狭缝,在狭缝的两端各形成一个刃位错露头。由位错的拓扑性质可以知道,它们必然是一个表面半位错环的两个露头。这个位错环很小,应可看作是位错的表面形核核心。因此在负失配造成的压应力作用下,表面凹坑在压应力方向的收缩直接导致了表面半位错环的形核。这样的表面半位错环将可在应力作用下向晶体内部的扩展延伸,形成失配位错²¹。

我们随后在同等失配条件下进行了外延膜的沉积生长动态模拟,薄膜初始厚度为 9 原子层。图 6 显示了沉积 30ps 后整个外延膜及其中一个(001)面的原子结构。可以看到,虽然沉积的时间很短,外延膜内部已出现了失配位错。位错的结构类型与前面静态模拟中表面预置了凸台或凹坑时所形成的位错结构一致,均为一个伯格矢量等于 $1/2[110]$ 的刃型位错。改变随机数种子进行多次重复模拟沉积实验,这一现象均能重现。这样短的沉积时间内沉积原子的数量尚不足 0.6 个单原子层,但沉积过程中表面自然形成凸台和凹坑,并且其高度或深度都比我们在静态模拟中已考察的单原子层高度或深度要大得多,它们应是促使位错迅速形成的原因。

必须指出,由于所采用的模拟胞在 X 和 Y 方向尺度有限,分别为 22 和 ~ 10 个全位错伯格矢量

长度,尚未完全超出位错长程交互作用距离^[26],在周期边界条件下,所形成的位错与其周期镜像会有一些的交互作用,影响到位错形成后体系的能量值,但在位错形成以前和形核初期这种交互作用应会小得多^[16],因此由于有限尺度带来的局限并不至影响本研究关于位错形成条件的结论。

4. 结 论

本研究通过分子动力学模拟发现,负失配条件下生长的外延铝膜中失配位错的形成十分敏感地依赖于薄膜表面凹凸的存在,保持薄膜表面的原子级平整将可抑制失配位错的形成。在压应力作用下,表面微凸台能诱发旁边薄膜内部原子的挤出,导致位错形核,而表面微凹坑则直接因压应力作用形成了一个表面半位错环核。模拟试验表明:静态条件下,表面和内部结构完整的外延铝膜在厚度达到临界厚度数十倍时都不形成失配位错,而在表面预置一个单原子层厚、三个原子直径的微凸台或凹坑就能使失配位错在薄得多的外延膜中迅速形核并扩展,在动态沉积生长条件下,失配位错由于表面自然出现凹凸而迅速形成。各种情况下形成的位错均为全刃位错,其伯氏矢量方向与体系的轴向失配方向一致,使薄膜中能量因弹性应变能释放而降低。

- [1] Nakamura S, Pearson S and Fasol G 2000 *The Blue Laser Diode* (Berlin: Springer Press) p 13
- [2] Wu Z Q and Wan B 2001 *Thin Films Growth* (Beijing: Science Press) p118 [in Chinese] 吴自勤、王兵 2001 薄膜生长(北京:科学出版社)]
- [3] Frank F C and Van der Merwe J H 1949 *Proc. R. Soc. A* **198** 216
- [4] Van der Merwe 1963 *Appl. Phys.* **34** 123
- [5] Matthews J W and Blakeslee A E 1974 *J. Cryst. Growth* **27** 118
- [6] People R and Bean J C 1985 *Appl. Phys. Lett.* **47** 322
- [7] Akio Sasaki 1995 *Thin Solid Films* **267** 24
- [8] Lee G H, Shin B C and Kim I S 2001 *Materials Letters* **50** 134
- [9] Yao T 1991 *Optoelectronics* **6** 37
- [10] Bean J C 1986 *Physics Today* **39** 2
- [11] Zhang C, Lü H F and Zhang Q Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2329 (in Chinese) [张超、吕海峰、张庆瑜 2002 物理学报 **51** 2329]
- [12] Zhang Q Y, Pan Z Y and Tang J Y 1999 *Chin. Phys.* **8** 296
- [13] Smith R W and Srolovitz D J 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 1448
- [14] Dong L, Schmitker J, Smith R W and Srolovitz D J 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 217
- [15] Ichimura M, Narayan J 1995 *Philos. Mag.* **A 72** 281
- [16] Liu W C and Huang H C 2002 *Computational Materials Science* **23** 155
- [17] Ercolessi F and Adams J 1994 *Europhysics Letters* **26** 583
- [18] Bockstedte M, Liu S J and Huang H C 2002 *Computational Materials Science* **23** 85
- [19] Zhou L, Zhou N G and Li D G 2003 *Progress in Materials Science and Engineering* (Beijing: Metallurgy Industry Press) p1830 (in Chinese) [周浪、周耐根、李殿国 2003 材料科学与工程新进展(北京:冶金工业出版社)第 1830 页]
- [20] Zhou L, Wei X Q and Zhou N G 2004 *Computational Materials Science* **30** 314
- [21] Gear C W 1971 *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equation*. (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall Press) p1
- [22] Toxvared S 1993 *Phys. Rev.* **47E** 343
- [23] Zhou X W and Wadley H N G 2001 *Surface Science* **487** 159
- [24] Zhou L and Zhu S L, 2002 *Scripta Materialia* **47** 677
- [25] Zhou N G and Zhou L 2002 *Acta Metallurgica Sinica* **40** 897 (in Chinese) [周耐根、周浪 2004 金属学报 **40** 897]

[26] Yang S H 1998 *Theory Basis of Dislocations in Crystals*(Vol. 1)
(Beijing : Science Press) p136 (in Chinese) [杨顺华 1998 晶体位

错理论基础(第一卷)(北京 : 科学出版社) 第 136 页]

Conditions for formation of misfit dislocation in epitaxial films—a molecular dynamics study^{*}

Zhou Nai-Gen[†] Zhou Lang

(*School of Materials Science and Engineering , Nanchang University , Nanchang 330047 , China*)

(Received 10 October 2004 ; revised manuscript received 14 November 2004)

Abstract

Molecular dynamics simulations for the formation of misfit dislocation in compressive epitaxial aluminum films have been carried out. The potential in an embedded atom method (EAM) is employed. The results show that , in long relaxation at 500K , the films with a perfect surface remain dislocation-free in thickness range of 9—80 atomic layers , which corresponds to 3—40 times of its thermodynamic critical thickness. However , with the presence of small boss or pit of one-atom high and three-atom wide on surface , misfit dislocations form readily in films of 15 atomic layer thick. In dynamic growth of a preset 9 atomic layer thick film , under deposition , the surface develops significant roughness naturally , leading to rapid formation of misfit dislocation. The dislocations formed under the three conditions are all complete edge dislocations , with their Burgers vectors parallel to the axis of misfit. Analysis revealed that , under compression , the micro-boss induces squeezing-out of atoms beside , leading to nucleation of a dislocation , and the micro-pit is directly reshaped to a nucleus of dislocation semi-loop.

Keywords : epitaxial film , misfit dislocation , molecular dynamics , aluminum

PACC : 6120J , 6855 , 6170G

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangxi Province , China (Grant No. 0350011).

[†] E-mail : ngzhou@ncu.edu.cn