

# 采用纳米晶柱阵列衬底抑制失配位错形成的 分子动力学模拟研究<sup>\*</sup>

周耐根 周浪<sup>†</sup>

(南昌大学材料科学与工程学院, 高等研究院, 南昌 330031)

(2007 年 8 月 7 日收到, 2007 年 9 月 13 日收到修改稿)

运用分子动力学方法对纳米晶柱阵列衬底上铝薄膜的外延生长进行了模拟研究. 所采用的原子间相互作用势为嵌入原子法 (EAM) 多体势. 模拟结果表明, 采用纳米晶柱阵列衬底可以在不形成失配位错的条件上释放其上生长的外延薄膜晶体中的失配应变, 有效地抑制其中失配位错的形成, 获得高质量的外延薄膜晶体. 这种纳米晶柱阵列的几何设计应满足两个基本条件: (1) 晶柱的横截面尺寸应大于对应温度下的晶柱热失稳临界尺寸, 以克服纳米结构的热失稳. 模拟显示 700 K 下铝的热失稳临界尺寸为 1.9 nm. (2) 晶柱的高度与间距之比应大于 0.76, 以保证晶柱间“沟底”部分生长的低质量的薄膜被完全遮蔽而停止生长, 并且相邻晶柱上的外延层能够互相桥连形成无失配位错、高质量的薄膜晶体.

关键词: 失配位错, 分子动力学, 纳米晶柱, 铝

PACC: 6120J, 6855, 6170G, 8115

## 1. 引言

异质外延生长薄膜单晶时, 由于薄膜与衬底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, 严重降低了薄膜晶体的质量和其使用性能. 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. 失配位错的形成是在原子尺度上发生的动态过程, 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在这个尺度上的分析和控制. 分子动力学模拟方法能够提供体系中每个原子的运动轨迹这样完整详细的微观结构信息, 在计算机技术高速发展的条件下, 如今已开始应用于包含大量原子的薄膜生长及其结构演变模拟<sup>[1]</sup>, 为分析研究失配位错的形成与控制提供了有力手段. 早期 Srolovitz 研究组<sup>[2,3]</sup>及 Ichimura<sup>[4]</sup>在二维条件下, 近年来 Liu<sup>[5,6]</sup>和本课题组<sup>[7,8]</sup>在三维条件下分别运用分子动力学对失配位错的形成进行了模拟分析, 并在位错的形成机理、形成条件和结构演变等方面取得了一定的进展. 在本

研究中则运用分子动力学模拟方法来研究一种通过纳米晶柱阵列衬底设计来彻底抑制失配位错形成的设想及其可行性.

## 2. 纳米晶柱阵列衬底设计思想

纳米晶柱阵列衬底设计的基本思想可见于图 1. 在外延沉积生长过程中, 每个柱上将同时发生垂直向上生长和横向生长. 相对于在平面衬底上生长的晶体而言, 各个纳米柱上垂直生长部分的晶体上部在独立期间周围不受约束, 有很好的机会松弛失配应变而尽量恢复其正常晶格尺寸. 纳米晶柱状衬底本身也有膨胀应变的能力来减小它与外延晶体界面上的失配度. 横向生长部分的晶体则基本上不会有失配应变. 到相邻柱上生长的晶体汇合之时, 一个无失配应变或应变小得多的“高架”缓冲层便形成了, 其上生长的晶体应没有失配位错, 或者其密度将大幅度降低.

目前认为降低失配位错方面效果最明显的是横向外延技术<sup>[9]</sup>和悬挂式外延技术<sup>[10,11]</sup>. 但两者仍然做不到完全释放薄膜晶体的失配应力、彻底消除或

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号:10502024)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: lzhou@ncu.edu.cn

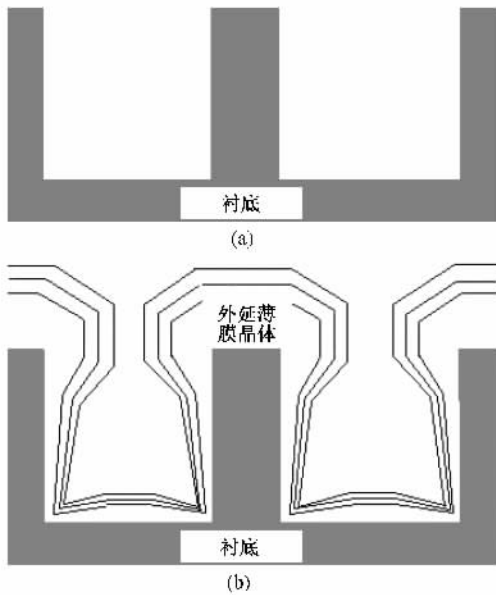


图1 纳米晶柱阵列衬底设计思想示意图 (a)表面加工成纳米晶柱阵列的衬底 (b)纳米晶柱阵列衬底上的薄膜外延生长

接近彻底消除失配位错,难以满足日益发展的工业生产对薄膜单晶的要求.而且在横向外延技术中,横向生长区域的外延层还经常发生晶面倾斜现象,在接合区域容易形成位错或小角度晶界.

通过采用纳米晶柱阵列型衬底来抑制失配位错的设计思想具有普遍意义.虽然目前条件下要制备出几何参数可调控的纳米晶柱阵列衬底尚有很大困难,但近年来纳米技术迅速发展,制备出纳米晶柱阵列衬底在不久的将来是完全可能的,因此这一设计思想是有前景的.

### 3. 模型与方法

薄膜生长模拟采用面心立方晶体最普遍的111生长.图2为纳米晶柱阵列衬底的模拟元胞示意图.底部完整层的三边方向分别为 $X[110]$ , $Y:[1\bar{1}2]$ 与 $Z[1\bar{1}\bar{1}]$ ,尺寸为 $26d_{110} \times 18d_{112} \times 10d_{111}$ ( $d_{hkl}$ 为 $hkl$ 面间距).为便于分析观察,与已有理论分析和计算模拟研究一样,在本研究中只考虑一维失配条件.在一维失配条件下,衬底上部的纳米晶柱相应设置成贯穿 $Y$ 轴方向,从而在周期边界条件下首尾相接成无穷长的凸坝,但循一般习惯,我们还是统称为纳米晶柱.其宽、高分别为 $12d_{110}$ (约3.5 nm)和 $15d_{111}$ (约3.5 nm).为模拟无限大的生长面,在 $[110]$ 与 $[1\bar{1}2]$ 两个方向的边界上均运用了周期边界条件,这样就相当于一个无穷大的衬底,其

表面上布满了一定间距的纳米晶柱(坝)阵列.整个衬底元胞在薄膜外延沉积生长前沿 $X$ 轴方向即 $[110]$ 方向预置4%的压应变,并将底部4层原子及晶柱中心18个 $(220)$ 面的原子固定位置,这样外延薄膜与衬底材料之间的失配度为 $f_x = -4\%$ .采用这种预设固定应变的同质材料作为衬底,可以排除外延晶体和衬底之间的化学交互作用引入的复杂性,而单独研究纯粹几何失配的作用.固定层之上预设1—6个原子层厚薄膜,其中表面2—3层原子则完全按牛顿力学自由运动,中间各层采用一种恒温算法<sup>[12]</sup>控制温度.模拟沉积过程中薄膜表层不断吸收沉积原子的结晶潜热和动能带来的热量,再通过恒温层不断散发,温度维持在略高于恒温层,类似于实际薄膜沉积过程中的热传导散热.

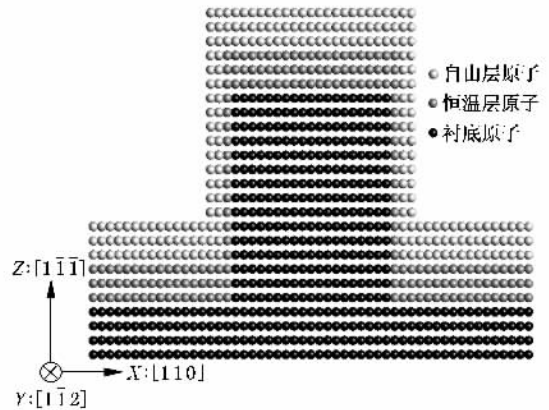


图2 纳米晶柱阵列衬底的模拟元胞示意图

在模拟薄膜的外延生长过程中,铝原子逐个从衬底表面上方随机位置射入,入射速率为1000 m/s(动能0.14 eV),入射方向在 $\pm 45^\circ$ 张角范围内按余弦分布随机选定,采用这样的入射角分布意在模拟离子溅射工艺的沉积生长条件<sup>[13]</sup>.沉积生长速率由原子入射频率决定,为0.032原子层/ps.采用这样高的沉积速率主要是为了让现有计算机处理能力下在可行的运行时间内长成足够厚度(约几十个原子层)的膜.这是现行薄膜生长的分子动力学模拟中普遍存在的一个问题,为了抵消偏高沉积速率的影响而模拟接近一般沉积条件下生长的薄膜结构,现行办法是提高沉积温度,从而大幅度地提高沉积原子的表面迁移率<sup>[3,5-8]</sup>.因决定薄膜微结构的关键因素是沉积原子的表面迁移能力,而原子的表面迁移只在它们被后续沉积原子覆盖之前才能进行,故沉积速率越高,有效表面迁移能力越低,而提高温度可以是一种有效的补偿办法.故本模拟中沉积生长温度设

为较高的 700 K. 值得一提的是,较高的沉积生长速率有利于失配位错等缺陷的形成,因此在较高沉积速率条件下得到的抑制位错形成的结果只会更加可靠.

在模拟考察纳米晶柱的热稳定性时,将纳米晶柱构建成横截面为近正方形的一个长方体,并不再将纳米晶柱心部原子设置为固定.整个体系在没有沉积原子入射的情况下恒温弛豫.

铝原子间的相互作用采用 Ercolessi 和 Adams<sup>[14]</sup>建立的嵌入原子法(EAM)多体势进行计算.该势函数曾被应用于铝的表面扩散<sup>[15]</sup>、层错能与生长孪晶<sup>[16]</sup>与纳米多晶结构<sup>[17]</sup>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.多原子体系运动方程运用四阶 Predict-Correct 算法<sup>[18]</sup>求解,时间步长为  $10^{-15}$  s.

### 4. 结果与讨论

#### 4.1. 纳米晶柱的热稳定性

纳米晶柱阵列衬底设计中,从利于释放外延体

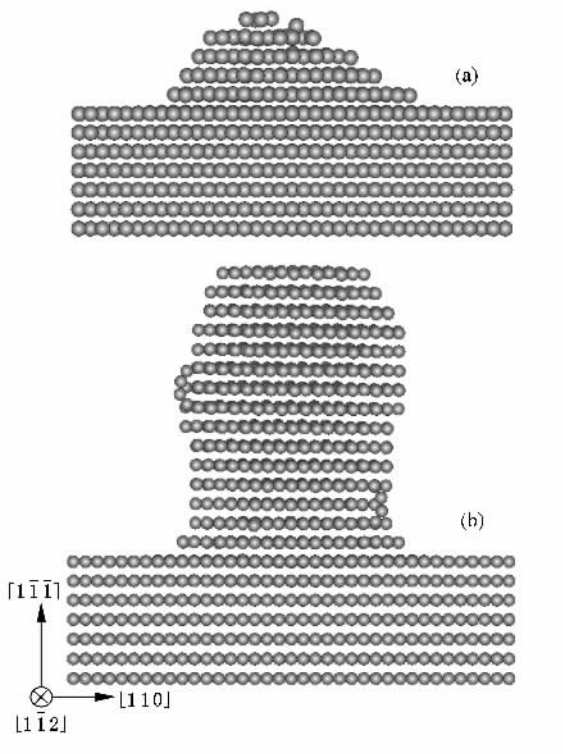


图3 纳米晶柱在 700 K 温度下经一定时间弛豫后体系的 $[1\bar{1}2]$ 投影 (a) 纳米晶柱尺寸为  $1.0\text{ nm} \times 1.0\text{ nm} \times 3.5\text{ nm}$ ,弛豫时间为 100 ps (b) 纳米晶柱尺寸为  $2.0\text{ nm} \times 2.0\text{ nm} \times 3.5\text{ nm}$ ,弛豫时间为 200 ps

系失配应变的角度而言,晶柱的横截面积应该越小越好.然而为了保证其本身的结构热稳定性,纳米晶柱的尺寸应有一定的要求.本文选择长方体晶柱的三个方向中尺寸较小的横截面边长作为特征尺寸来考察其热稳定性.模拟过程中在铝衬底表面分别预置特征尺寸为 1.0 nm 和 2.0 nm 的晶柱并在 700 K 高温下弛豫,结果示于图 3.从图中可看到,特征尺寸为 1.0 nm 的纳米晶柱在 700 K 高温下经短时间弛豫后,原来长方体的结构不能稳定存在,而是坍塌在衬底上演变成近三角锥的结构.但晶柱的特征尺寸增大到 2.0 nm 后,经长时间的弛豫,纳米晶柱仍然可稳定地竖立于光滑表面之上,不会出现坍塌的现象.仅仅是晶柱侧表面特别是一些边角和端角处的原子发生了扩散迁移,如图 3(b)所示.跟踪模拟过程发现,纳米晶柱的坍塌或表面局部的原子迁移都在 50 ps 时就已发生,至 100 ps 时纳米晶柱结构已稳定,后续的长时间弛豫过程中都能保持这种结构没有发生变化.

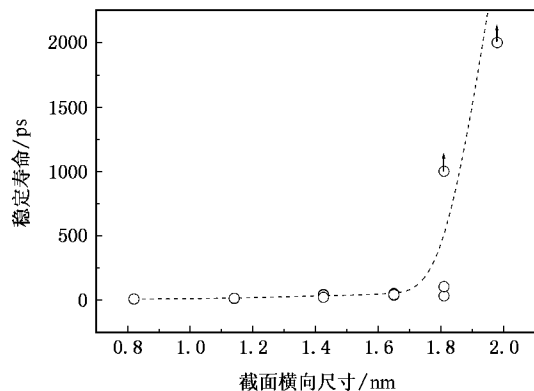


图4 700 K 温度下纳米晶柱稳定寿命与晶柱截面横向尺寸关系的示意图(圆点表示各次模拟试验结果,带箭头的点表示模拟试验达到此时刻时晶柱仍保持稳定)

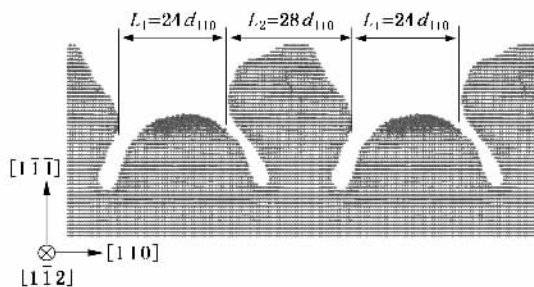


图5 纳米晶柱阵列衬底上模拟薄膜外延生长到 1500 ps 时体系的 $[1\bar{1}2]$ 投影(图中运用周期边界条件沿 $[110]$ 方向补到两个周期的宽度)

图 4 示出 700 K 温度下纳米晶柱的稳定寿命随特征尺寸的变化,这里稳定寿命指晶柱在发生坍塌之前保持结构稳定的时间.从图可看出,晶柱尺寸较小时,其稳定寿命随晶柱尺寸的增加缓慢增长.研究发现在尺寸小于 1.9 nm 时,不同尺寸的纳米晶柱在 700 K 温度下退火时很快便发生坍塌的现象,在尺寸大于 1.9 nm 时,则观察不到晶柱的坍塌,而只是表面原子的扩散迁移;而在 1.9 nm 时,多次计算表现出不同的现象,其稳定寿命值也比较分散,如图 4 中所示.由此我们认为一定温度下纳米晶柱的失稳存在一个临界尺寸,小于临界尺寸的纳米晶柱会出现

坍塌失稳,大于临界尺寸的纳米晶柱仅是表面原子发生扩散迁移.从图 4 中可看出,700 K 温度下铝纳米晶柱失稳的临界尺寸即为 1.9 nm.考虑到外延生长过程沉积原子的影响,纳米晶柱阵列衬底设计中的晶柱尺寸应该大于热失稳的临界尺寸.因而在后续的外延生长过程中,将纳米晶柱(坝)的宽度和高度皆设为 3.5 nm.

#### 4.2. 纳米晶柱高度与间距比的要求

图 5 为高度为 3.5 nm,间距为 11.5 nm(高度/间距 = 0.30)的纳米晶柱衬底上模拟薄膜外延生长

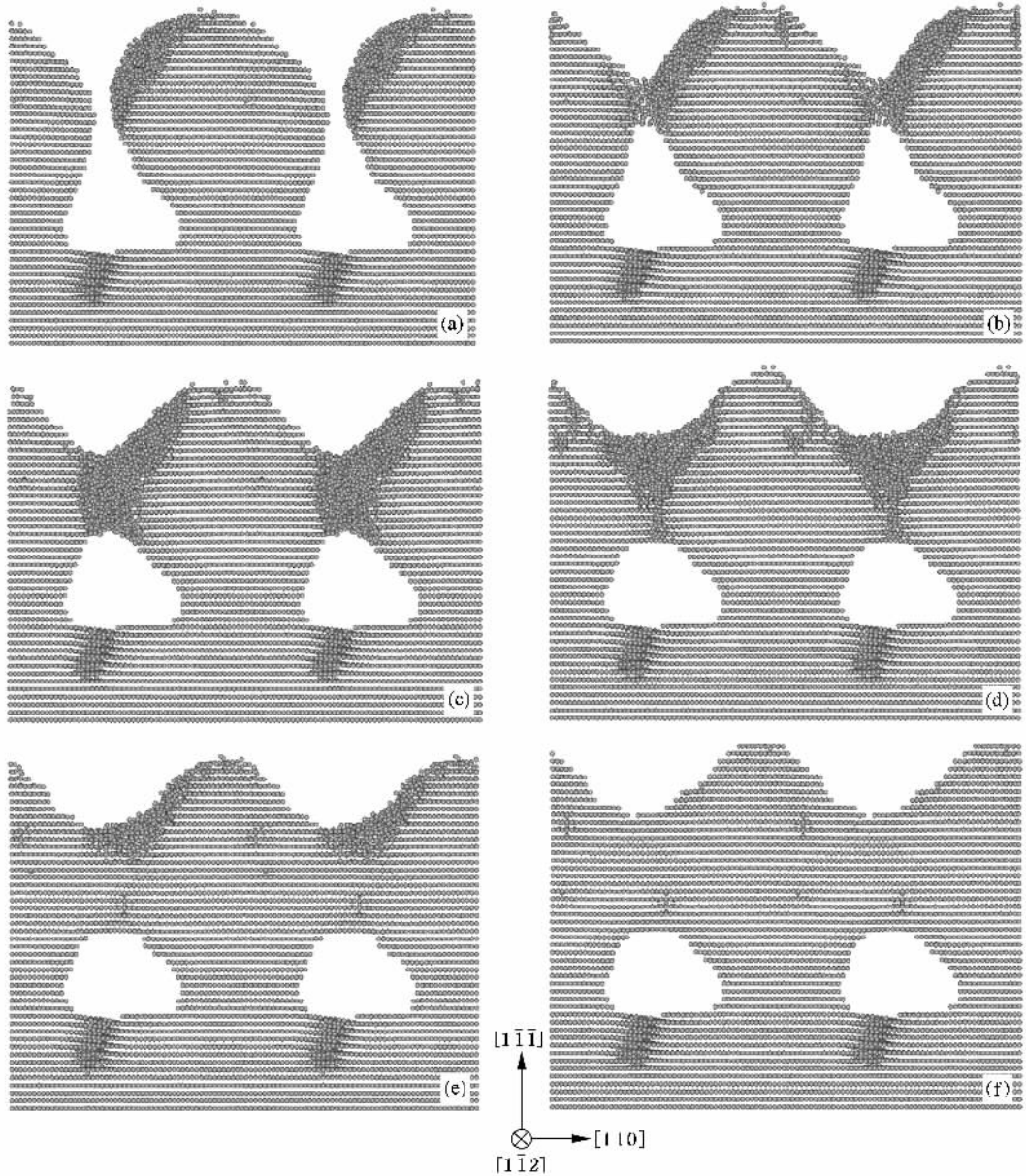


图 6 模拟薄膜在纳米晶柱阵列衬底上外延沉积生长过程中不同时刻体系的  $[1\bar{1}2]$  投影(图中运用周期边界条件沿  $[110]$  方向补到两个周期的宽度)(a) 600 ps (b) 610 ps (c) 630 ps (d) 670 ps (e) 690 ps (f) 750 ps

到 1500 ps 时体系的  $[1\bar{1}2]$  投影. 从图中生长情况来看, 在该衬底上薄膜的沉积生长未能达到我们预想的目的, 相邻晶柱上生长的外延晶体并未能够相互桥接而遮蔽“沟底”区域生长的外延层. 若继续这样外延生长, “沟底”区域生长的外延薄膜晶体将会与晶柱上的薄膜晶体桥接, 因此失配应变也就随着“沟底”长出的外延薄膜引入到整个薄膜体系中, 而成为失配位错的形成根源. 晶柱的高度与间距之比是决定晶柱上和晶柱间底面上外延生长竞争情况的关键因素, 当晶柱间距相对较小时, 由于晶柱的阴影效应, 在晶柱之间的衬底上薄膜难以生长, 而晶柱之上的薄膜得以优先生长. 从图 5 结果来看, 将晶柱的间距在现有间距 11.5 nm 上减去图中所示  $L_1$  的长度后, 相邻晶柱上生长的外延晶体当能够相互桥接而遮蔽“沟底”区域生长的外延层. 此间距求得为 4.6 nm. 相应的晶柱高度与间距比为  $3.5/4.6 = 0.76$ .

### 4.3. 纳米晶柱阵列衬底上的薄膜外延生长

我们调整了晶柱间距, 在纳米晶柱高度/间距比为 0.86 的条件下进行了模拟沉积生长. 图 6 示出所得不同时刻的体系结构. 从图中可以看到, 此时纳米晶柱阵列衬底上可以沉积生长出一个底部架空的上部无失配位错的外延薄膜层, 所提出的设计效果得以实现. 在晶柱之间的“沟底”部分固然出现了失配位错, 从其表面特征看属于由表面台阶诱发的位错滑移成核<sup>[7,8]</sup>, 但这没有影响我们的设计目标, 在晶柱以上长出的连续薄膜晶体中不再会有由于薄膜与衬底间晶格失配而导致的失配位错出现; 从图 6(f) 可以看到, 在所形成的连续薄膜晶体部分还有类似自间隙原子的缺陷. 我们对它们进行了伯格回路分析, 确认它们并非位错. 这种点缺陷在其他薄膜中也有出现<sup>[19]</sup>, 其性质和成因有待进一步深入研究.

相邻晶柱上沉积生长的晶体在对接时发生在对接处并迅速扩展的局部无序或局部熔融(图 6(b), (c))是我们始料未及的. 我们提出以下解释: 原子在相互靠近时会有强烈的相互吸引作用, 这种作用将使相邻晶体在靠近时局部强烈畸变, 在连接处将使晶体发生局部熔融. 随熔融区的扩大, 因熔融而产生的体积膨胀量增大, 晶体中的应力得以不断释放, 一定程度后熔融停止. 随后薄膜材料的热传导和恒温算法赋予体系的散热作用使薄膜熔融区由下而上逐渐重新结晶凝固(图 6(d)(e)). 值得指出, 相邻薄膜晶体连接时在连接处的结构完整性原本是一个令

人担心的问题, 而发生在相邻薄膜晶体连接处的这样一种“自焊接”过程使所设计体系能够获得结构致密完整的结合区, 是一种十分有利的过程.

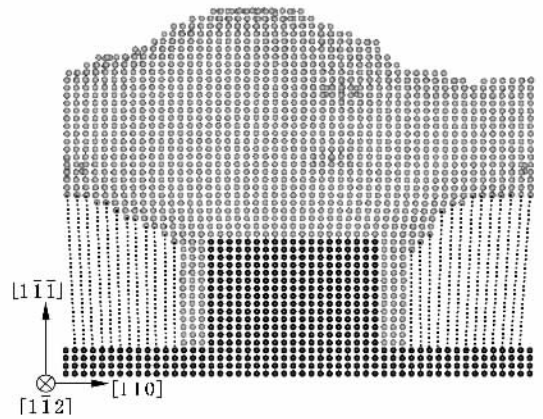


图 7 相邻晶柱上的外延膜对接完成后体系的  $[1\bar{1}2]$  投影(图中将体系  $[110]$  方向尺寸放大了 1 倍, 并将底部固定衬底上的薄膜层隐藏, 以对比固定衬底层和晶柱上外延薄膜层之间的  $(220)$  晶面对应关系)

图 7 将图 6(f) 沿  $X$  轴向放大一倍, 并将“沟底”部分的薄膜层隐去, 以便于通过连线逐个查对固定衬底和晶柱上生长的外延薄膜层之间  $(220)$  晶面的对应关系. 可以看到, 如所预期, 纳米晶柱上的外延薄膜沿  $[110]$  方向得到了舒张伸展, 以至在模拟胞宽度范围内比衬底上少了两个  $(220)$  原子面, 一般生长条件下本会由衬底晶格失配带来的压应变得到了释放. 计算证实在纳米晶柱上生长的外延薄膜的点阵常数为 0.4083 nm, 与 700 K 下铝在无应变状态下的点阵常数一致, 表明其中应变完全得到了释放. 如此, 我们通过这种纳米晶柱阵列衬底的设计, 能够在不形成失配位错的情况下完全释放失配应变, 抑制了其生长的外延膜中失配位错的形成.

## 5. 结 论

本研究对铝薄膜在纳米晶柱阵列衬底上的外延生长进行了分子动力学模拟, 得到以下结论:

1. 在适当几何条件下, 采用纳米晶柱阵列衬底可以在不形成失配位错的情况下释放外延薄膜中的失配应变, 有效地抑制失配位错的形成, 获得高质量的外延薄膜晶体.
2. 700 K 下铝纳米晶柱热失稳的临界尺寸为 1.9 nm, 当横截面尺寸小于该临界尺寸时, 纳米晶柱会坍塌; 反之, 则仅出现少量表面原子的扩散迁移.

3. 采用纳米晶柱阵列衬底进行外延生长时,晶柱的高度与间距之比应足够大,以保证晶柱间“沟底”部分生长的低质量的薄膜被完全遮蔽而停止生长.

4. 在相邻纳米晶柱上的薄膜晶体连接过程中会出现一个局部熔融-重结晶的“自焊接”过程,有利于保持连接处晶体的完整性.

- 
- [ 1 ] Zhang C ,Lü H F ,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 ]
- [ 2 ] Smith R W ,Srolovitz D J 1996 *J . Appl . Phys .* **79** 1448
- [ 3 ] Dong L ,Schnitker J ,Smith R W ,Srolovitz D J 1998 *J . Appl . Phys .* **83** 217
- [ 4 ] Ichimura M ,Narayan J 1995 *Philos . Mag . A* **72** 281
- [ 5 ] Liu W C ,Huang H C 2002 *Computational Materials Science* **23** 155
- [ 6 ] Liu W C ,Shi S Q ,Woo C H ,Huang H C 2002 *Computer Modeling in Engineering and Sciences* **3** 213
- [ 7 ] 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 ]
- [ 8 ] Zhou N G ,Zhou L 2006 *Acta Phys . Sin .* **55** 372 ( in Chinese )[ 周耐根、周 浪 2006 物理学报 **55** 372 ]
- [ 9 ] Kapolnek D ,Keller S 1997 *Appl . Phys . Lett .* **71** 1204
- [ 10 ] Linthicum K ,Gehrke T ,Thomson D ,Carlson E ,Rajagopal P ,Smith D B ,Davis R 1999 *Appl . phys . Lett .* **75** 196
- [ 11 ] Peng D S ,Feng Y C ,Wang W X ,Liu X F ,Shi W ,Niu H B 2006 *Acta Phys . Sin .* **55** 3606 ( in Chinese )[ 彭冬生、冯玉春、王文欣、刘晓峰、施 炜、牛憨笨 2006 物理学报 **55** 3606 ]
- [ 12 ] Toxvared S 1993 *Phys . Rev . E* **47** 343
- [ 13 ] Tian M B ,Liu D L 1991 *Handbook of thin film science and technology* ( Volume 1 )( Beijing : Mechanical Industry Press ) p414 ( in Chinese )[ 田民波、刘德令 1991 薄膜科学与技术手册(上册)(北京 机械工业出版社)第414页]
- [ 14 ] Ercolessi F ,Adams J 1994 *Europhysics Letters* **26** 583
- [ 15 ] Bockstedte M ,Liu S J ,Huang H C 2002 *Computational Materials Science* **23** 85
- [ 16 ] Zhou N G ,Zhou L 2002 *Acta Metallurgica Sinica* **40** 897 ( in Chinese )[ 周耐根、周 浪 2004 金属学报 **40** 897 ]
- [ 17 ] Zhou L ,Wei X Q ,Zhou N G 2004 *Computational Materials Science* **30** 314
- [ 18 ] Gear C W 1971 *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equation* ( Englewood Cliffs ,NJ : Prentice-Hall Press ) p1
- [ 19 ] Zhou N G ,Zhou L 2006 *Materials Chemistry and Physics* **100** 168

# Prevention of misfit dislocations by using nano pillar crystal array substrates<sup>\*</sup>

Zhou Nai-Gen Zhou Lang<sup>†</sup>

(*School of Materials Science and Engineering ,Institute for Advanced Studies ,  
Nanchang University ,Nanchang 330031 ,China*)

( Received 7 August 2007 ; revised manuscript received 13 September 2007 )

## Abstract

Three-dimensional molecular dynamics simulations of epitaxial growth of aluminum film on substrates of nano pillar crystal array have been carried out. The embedded atom method ( EAM ) potential was employed for computing atomic interaction in aluminum. The results show that the nano pillar crystal array substrate can release the misfit strain in the epitaxial film without forming any misfit dislocations ,achieving a high quality epitaxial crystal film. However ,two conditions must be met : 1 ) the cross sectional size of pillar crystal should be larger than the critical size of thermal stability ,which is 1.9 nm for aluminum at 700 K ; 2 ) the height-space interval ratio of pillar crystals should be higher than 0.76 . The latter ensures that the epitaxial layers on the neighboring pillar crystals can bridge with each other and form a continuous film free of misfit dislocations .

**Keywords** : misfit dislocations , molecular dynamics , nano pillars , aluminum

**PACC** : 6120J , 6855 , 6170G , 8115

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10502024 ).

<sup>†</sup> E-mail : lzhou@ncu.edu.cn