

力和扩散机理下外延形貌的演化分析

陈振飞 冯露 赵洋 齐红蕊

Analysis of epitaxial morphology evolution due to stress and diffusion

Chen Zhen-Fei Feng Lu Zhao Yang Qi Hong-Rui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 138103 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.138103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.138103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I13>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金刚石表面无定形碳氢薄膜生长的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulations on the growth of thin amorphous hydrogenated carbon films on diamond surface

物理学报.2015, 64(1): 018102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.018102>

GaN基发光二极管衬底材料的研究进展

Research progress of substrate materials used for GaN-Based light emitting diodes

物理学报.2014, 63(6): 068103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.068103>

异质外延生长中应变对圆形岛形貌稳定性的影响

Strain effect on the morphological instability of a circular island in heteroepitaxy

物理学报.2013, 62(23): 238102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.238102>

原子层沉积方法制备核-壳型纳米材料研究

Study on atomic layer deposition preparation of core-shell structured nanometer materials

物理学报.2013, 62(19): 198102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.198102>

C掺杂TiO₂薄膜的制备及其第一性原理研究

Deposition and first-principles calculation of carbon-doped titanium monoxide films

物理学报.2013, 62(19): 198103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.198103>

力和扩散机理下外延形貌的演化分析*

陈振飞 冯露† 赵洋 齐红蕊

(天津市现代工程力学重点实验室, 天津 300072)

(天津大学机械工程学院力学系, 天津 300072)

(2014年11月6日收到; 2015年1月29日收到修改稿)

本文提出了一个新的基于扩散界面的相场模型来描述外延生长中岛的形核、生长及熟化过程. 该模型同时考虑了弹性场、表面能、沉积、扩散、解吸和能量势垒等热力学及动力学过程对表面纳米形貌的影响. 采用经典的BCF模型来描述生长中的扩散形核过程, 而采用一个新的包含弹性应变能的自由能函数, 通过变分得到一个描述多层岛生长的相场方程, 该方法可以有效地描述外延生长中复杂的外延形貌. 采用有限差分格式对非线性耦合方程组进行求解. 数值结果显示, 该模型可以真实地再现外延生长中多层岛结构(即山丘状形貌)的演化过程, 模拟结果与已有实验结果一致. 同时模拟了生长过程中随外延形貌演化而形成的复杂生长应力, 研究表明, 在生长过程中, 岛中存在着复杂的应力分布, 且在岛边界处应力达到局部最大, 这与实验结果定性一致. 此外, 本文的重要发现是, 外延生长中的应力演化明显地影响原子的扩散过程, 当应力存在时, 外延结构变化较无弹性场时变快. 该项研究对理解外延生长中各物理机理的协同作用有重要的指导意义.

关键词: 相场模型, 外延生长, 岛, 应力

PACS: 81.15.Aa, 81.15.-z, 68.35.Gy, 66.30.Pa

DOI: 10.7498/aps.64.138103

1 引言

薄膜生长, 例如分子束生长、液相生长以及化学气相沉积, 是一种在基底上形成原子结构的晶体生长技术. 外延生长可以制备近乎无缺陷、高质量的晶体, 在电学、光学以及磁性材料上有着广泛的应用. 而且, 外延生长可以通过自组装来制备更小尺度的结构, 例如量子点和量子线, 它们具有良好的传输和光学特性, 在半导体激光器、放大器、生物传感器等装备中有重要的作用. 外延生长中最基本的问题是理解生长过程, 这样才能发展控制纳米结构的形成和促进空间有序纳米结构自组装的制备^[1-3]. 因此, 如何正确理解外延生长过程中的各种作用机理, 无论在理论和应用方面都具有重要的作用.

在外延生长过程中, 物理和化学过程发生在不

同的空间和时间尺度上. 这样的现象有: 薄膜和基底的化学反应、基底和薄膜的异质外延失配、缺陷的形成例如位错和晶粒边界、强弹性和表面各向异性、界面动力学影响、外延层沉积、边缘扩散等^[4,5]. 这些过程相互作用和竞争, 形成了复杂的薄膜形貌, 例如量子点、量子线和台阶结构等. 由于薄膜生长的宏观演化与表面原子运动和原子间的反应有关, 这使得人们在原子尺度来研究外延生长问题, 如第一原理分子动力学(First-principle MD)^[6,7]、动力学蒙特卡罗(Kinetic Monte Carlo)^[8-10]. 第一原理方法由于不含有经验参数, 具有较好的准确性, 但一般仅能计算上百个原子; 动力学蒙特卡罗模拟方法可以模拟较长的时间尺度, 但是可模拟的空间尺度有限. 因此为了研究更大尺度下的生长问题, 可以运用半离散台阶流动模型(BCF Model)^[11], 以及相场模型(Phase-field Model)^[12,13]等. 相场模型按照相变的思想构造外延体系随时间的演化

* 国家自然科学基金(批准号: 11272231, 11072169)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lufeng@tju.edu.cn

方程, 通过求解演化方程再现外延形貌, 不仅可以在更大的时间和空间尺度上提供逼真的外延形貌, 而且可以耦合一些其他方法不易引入的重要因素, 如弹性场的影响.

早在1951年, Burton, Cabrera和Frank首次提出了半离散的台阶流动模型, 即所谓的BCF模型, 该模型描述了薄膜生长过程中原子的扩散过程和台阶的运动, 经过许多研究者的修正和发展, BCF模型已经可以被用来研究台阶和岛的稳定性. 2004年, Rätz和Voigt^[14]在BCF模型的基础上提出了一个外延生长的相场模型, 通过引入一个随时间变化的相场变量, 来描述岛边界原子层的运动, 并通过渐近分析验证了界面厚度趋于0的情况下, 相场模型向BCF模型的退化. 随后, Hu等^[15]提出了一个关于台阶流动的相场模型, 考虑了 E_S 势垒、边缘扩散、沉积及解吸的联合效应, 并重点研究了摄动圆形岛的稳定性, 得到了临界岛半径. 但是上述模型均未考虑应力/应变即弹性场在外延生长中的作用.

2 外延生长中的应力/应变问题

在外延生长过程中, 由于各种物理和化学机理共同作用, 薄膜内存在着内应力, 根据起源可以分为热应力和本征应力. 热应力由薄膜与基底之间热膨胀系数差异引起. 本征应力又称为生长应力, 是由薄膜生长过程中的各种非平衡性因素所导致, 亦可以是人为施加的.

早在上世纪, 无应力机理下的外延生长就已经得到广泛研究. 进入21世纪, 研究者发现, 由晶格失配引起的应力在异质外延生长中扮演了重要的角色. 由应力诱发的自组装过程提供了一条制备无缺陷量子点阵的新途径, 通过合理操控生长中的动力学因素, 能够获得所需的外延形貌. 此外, 还可以通过不同方式施加应力场, 控制量子点、薄膜等纳米结构在不同维度上的应变, 改变结构的微观形貌, 以此达到调控材料物理化学性能的目的, 这就是所谓的应变工程 (Strain Engineering).

研究人员已经利用连续介质弹性理论来研究应力/应变对纳米结构形状的影响. Adam等^[16]发现, 应力作用下, 岛的平衡尺寸受台阶自由能和应变能的双重影响. Shchukin和Bimberly^[17]的研究表明, 短程弹性作用可以克服由表面能引起

的不稳定性, 使量子点阵达到亚稳态. 紧接着, Ni等^[18]研究了岛与岛之间的长程弹性作用, 这种弹性作用能够明显改变岛的形状. 2006年, Grridhar和Jacques^[19]利用蒙特卡罗法研究了应变对岛形貌和尺寸分布的影响. 最近, Li等^[20]从热力学和动力学方面研究了应变对岛失稳的影响, 获得了由应变引起失稳的标度律.

本文将采用一个新的相场模型, 在考虑原子微观运动的前提下将表面外延纳米结构的模拟扩大到更大的尺度. 利用局部相场变量代表衬底和不同外延层, 构造与时间相关的Ginsburg-Landau型相场方程, 同时考虑应力-应变场和活原子浓度场的演化来研究外延形貌的变化. 本模型的特点是利用弹性本构关系进行应力分析, 考虑了应力对外延形貌的影响. 通过相场方程、原子扩散方程及应力-应变方程的耦合, 描述外延生长中岛的形核和生长, 再现外延形貌, 并得到薄膜生长应力的全场分布, 重点讨论外延生长中应力的分布特点及其对外延结构的影响规律.

3 控制方程

这里我们关注的是多层外延生长中岛的形核和生长过程.

在经典的BCF模型中, 考虑一个平面区域 Ω , 包括一系列的台阶和平台. 台阶用封闭曲线 Γ_i 描述, 将区域 Ω 分为不同的平台 Ω_i , 其中 $i = 0, 1, 2, \dots$ 表示各层的分离高度, 如图1所示. 令 $\rho_i = \rho_i(x, y, t)$ 为平台 Ω_i 上的吸附原子浓度. BCF模型为

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla \rho_i) + F - \eta^{-1} \rho_i, \text{ 在 } \Omega_i, \quad (1)$$

其中, D 为扩散常数, F 为沉积速率, η^{-1} 为解吸率. 在台阶边缘 Γ_i 处吸附原子浓度满足动力学边界条件

$$-D \nabla \rho_i \cdot \mathbf{n}_i = k_+(\rho_i - \rho^*(1 + \sigma \kappa_i)), \text{ 在 } \Gamma_i, \quad (2)$$

$$D \nabla \rho_{i-1} \cdot \mathbf{n}_i = k_-(\rho_{i-1} - \rho^*(1 + \sigma \kappa_i)), \text{ 在 } \Gamma_i, \quad (3)$$

\mathbf{n}_i 是从上层平台到下层的单位法向量, k_+ 和 k_- 分别为上层和下层的动力学附着率, ρ^* 为直台阶吸附原子浓度的平均值, σ 为线张力, κ_i 为 Γ_i 的曲率. 台阶边缘法向速率由下式给出:

$$v_i = -D \nabla \rho_i \cdot \mathbf{n}_i + D \nabla \rho_{i-1} \cdot \mathbf{n}_i$$

$$+ \nabla_{\text{Si}} \cdot (v \nabla_{\text{Si}} \kappa_i), \quad \text{在 } \Gamma_i, \quad (4)$$

v 为边缘扩散常数, $\nabla_{\text{Si}} = (I - \mathbf{n}_i \mathbf{n}_i) \nabla$ 为表面梯度.

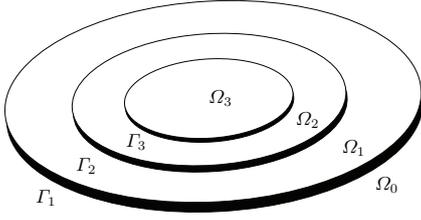


图1 岛区域示意图

Fig. 1. Schematic of island domains.

以上便是经典的BCF模型. 为了克服不断追踪动态界面(方程(2), (3), (4))给研究问题带来的困难, 我们引入一个相场变量 $\phi(x_i, t)$ 代表不同的外延层, ϕ 的取值为整数 $0, 1, 2, \dots$, 依次代表衬底、第一外延层、第二外延层, 依次类推. BCF模型中尖锐的原子岛边界在相场模型中被相场序参量 ϕ 由一个整数到另一个整数的光滑过渡层所代替, 称之为相场转变区(PFTZ), 用 W 表示PFTZ的宽度, 如图2所示. 这样就可以将不同层上的原子浓度统一用原子浓度场 $\omega(x_i, t)$ 来表示, 方程(1)修改为如下形式:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = \nabla D \nabla \omega - \frac{\partial \phi}{\partial t} + F. \quad (5)$$

扩散速率定义为 $D = a^2 \nu \exp(-E_d/k_B T)$, 其中 T 为温度, ν 为尝试频率, k_B 为玻尔兹曼常量, a 为基底的晶格常数, 为了方便起见将 a 的值取为1, E_d 为扩散的能量势垒. 方程右边第一项表述活原子在平台上的扩散, 第二项表述由于岛的形核和生长而造成活原子的消耗, 第三项表述活原子的沉积过程, F 为沉积速率.

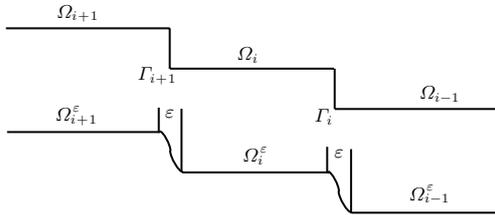


图2 BCF模型(上)和相场模型(下)示意图

Fig. 2. Diagram of BCF model (top) and the phase-field model (bottom).

通常情况下, 活原子不能爬上上层平台, 而且到达下层平台也需要克服Schwoebel-barrier (E_S) 势垒^[21]. 为了模拟活原子的上下台阶运动, 我们修正了岛边界处PFTZ的扩散系数 D . 在这些区域,

$|\nabla \phi|$ 不等于0. 进一步, 根据 $\nabla^2 \phi$ 的符号, 将PFTZ分成两个部分: 在 $\nabla^2 \phi$ 取正号的部分, 令 $D = 0$; 在 $\nabla^2 \phi$ 取负号的部分, 令 $D = D \exp(-E_S/k_B T)$ 以考虑 E_S 势垒对原子下台阶运动的影响.

体系的自由能由下式给出:

$$H = \int dV \left[\frac{1}{2} W^2 (\nabla \phi)^2 + f(\phi, \omega) \right], \quad (6)$$

其中 $f(\phi, \omega)$ 为自由能密度函数:

$$\begin{aligned} f(\phi, \omega) = & -\frac{1}{\pi} \cos(2\pi\phi) \\ & + \lambda_m \omega \left[\frac{1}{\pi} \sin(2\pi\phi) - 2\phi \right] \\ & + e(\varepsilon_{ij}, \phi) \end{aligned} \quad (7)$$

λ_m 为 ϕ 和 ω 之间的无量纲耦合参数, $e(\varepsilon_{ij}, \phi)$ 为应变能密度, 依赖于相场变量 ϕ 和总应变 ε_{ij} . 由

方程(6)给出的自由能得到相场变量的演化方程 $\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{1}{\tau} \frac{\delta H}{\delta \phi}$, 即

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} = & \frac{1}{\tau} \left[W^2 \nabla^2 \phi - 2 \sin(2\pi\phi) \right. \\ & \left. - \lambda_m \omega (2 \cos(2\pi\phi) - 2) + \frac{\partial e(\varepsilon_{ij}, \phi)}{\partial \phi} \right] \\ & + \lambda_n \omega^2, \end{aligned} \quad (8)$$

τ 为活原子在岛边界上的吸附特征时间, 活原子的沉积引起活原子局部密度的峰, 由相场方程中的 $\lambda_n \omega^2$ 描述. 活原子的沉积激发了岛的自发形核, 最初的形核是不稳定的, 它或是长大, 或者是消失, 这取决于周围的环境. $\lambda_n \omega^2$ 中的指数2是基于临界尺寸为1的假设. 这里, 引入 λ_n 来表述岛的形核速率.

应变能密度 $e(\varepsilon_{ij}, \phi)$ 与平衡应力场相关, 假设生长过程缓慢, 处于准静态, 应力应变满足平衡关系. 总应变 ε_{ij} 包括弹性应变 ε_{ij}^e , 它与应力线性相关, 相应变 ε_{ij}^ϕ , 它与生长中的相变有关:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^e + \varepsilon_{ij}^\phi = M_{ijkl} \sigma_{kl} + \varepsilon_{ij}^\phi, \quad (9)$$

这里 M_{ijkl} 和它的逆 C_{ijkl} 为有效弹性柔度和刚度度量张量, 弹性应变能密度由下式定义:

$$e(\varepsilon_{ij}, \phi) = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_{ij}^- \varepsilon_{ij}^\phi \right) C_{ijkl} \left(\varepsilon_{kl}^- \varepsilon_{kl}^\phi \right). \quad (10)$$

在小变形的情况下, 总应变由位移场给出

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i}), \quad (11)$$

对于准平衡状态, 位移场可由力平衡方程得到

$$\sigma_{ij,j} = 0.$$

将方程 (9) 和 (11) 代入上式, 可以得到如下形式的 Navier 方程:

$$\left\{ C_{ijkl} \left[\frac{1}{2} (u_{k,l} + u_{l,k}) - \varepsilon_{kl}^\phi \right] \right\}_{,j} = 0. \quad (12)$$

相变应变 ε_{ij}^ϕ 与相变转化相关, 采用如下的演化方程:

$$\varepsilon_{ij}^\phi(\phi) = 30\beta\phi^3(1-\phi)^2\delta_{ij}. \quad (13)$$

这里我们采用了类似 Uehara 等^[22] 的处理方法.

假设材料为线性各向同性材料, 这时 C_{ijkl} 可表示为体模量和剪切模量 K 和 G

$$C_{ijkl} = \frac{3K-2G}{3}\delta_{ij}\delta_{kl} + G(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl}), \quad (14)$$

体模量 K 和剪切模量 G 又可由杨氏模量 E 和泊松比 γ 来表示,

$$G = \frac{E}{2(1+\gamma)}, \quad K = \frac{E}{3(1-2\gamma)}. \quad (15)$$

在二维平面应变问题中, 位移场 $u_j(x_i, t)$ 可表示为

$$u = u(x, y, t), \quad v = v(x, y, t), \quad w = 0. \quad (16)$$

因此非零应变为

$$\varepsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \varepsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \gamma_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}. \quad (17)$$

弹性应力-应变关系由胡克定理表达如下:

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_x - \gamma(\sigma_y + \sigma_z)] + 30\beta\phi^3(1-\phi)^2, \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_y - \gamma(\sigma_x + \sigma_z)] + 30\beta\phi^3(1-\phi)^2, \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \gamma(\sigma_x + \sigma_y)] + 30\beta\phi^3(1-\phi)^2, \\ \gamma_{xy} &= \frac{1}{G}\tau_{xy}, \quad \gamma_{xz} = 0, \quad \gamma_{yz} = 0. \end{aligned} \quad (18)$$

对于平面应变问题 ($\varepsilon_z = 0$), 有

$$\sigma_z = \gamma(\sigma_x + \sigma_y) - 30E\beta\phi^3(1-\phi)^2. \quad (19)$$

因此应力可以写成

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \lambda\theta + 2G\varepsilon_x - \frac{E}{1-2\gamma}30\beta\phi^3(1-\phi)^2, \\ \sigma_y &= \lambda\theta + 2G\varepsilon_y - \frac{E}{1-2\gamma}30\beta\phi^3(1-\phi)^2, \\ \sigma_z &= \lambda\theta + 2G\varepsilon_z - \frac{E}{1-2\gamma}30\beta\phi^3(1-\phi)^2, \\ \tau_{xy} &= G\gamma_{xy}, \quad \tau_{xz} = \tau_{yz} = 0, \end{aligned} \quad (20)$$

这里 $\theta = \varepsilon_x + \varepsilon_y = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}$ 为体积膨胀, λ 为 Lamé 常数, 可表达如下:

$$\lambda = \frac{\gamma E}{(1+\gamma)(1-2\gamma)}. \quad (21)$$

在不考虑体力和内力的情况下, 整体平衡方程为

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} &= 0, \\ \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} &= 0. \end{aligned} \quad (22)$$

依据方程 (18), (20), 得到如下形式的 Navier 方程:

$$\begin{aligned} (1+\xi) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \xi \frac{\partial^2 u}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} \\ = \frac{E}{1-2\gamma} \frac{30\beta}{\lambda+G} (3\phi^2 - 8\phi^3 + 5\phi^4) \frac{\partial \phi}{\partial x}, \\ (1+\xi) \frac{\partial^2 v}{\partial^2 y} + \xi \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \\ = \frac{E}{1-2\gamma} \frac{30\beta}{\lambda+G} (3\phi^2 - 8\phi^3 + 5\phi^4) \frac{\partial \phi}{\partial y}, \end{aligned} \quad (23)$$

这里 $\xi = \frac{G}{\lambda+G}$.

至此我们得到了所有的控制方程 (5), (8) 和 (23), 这里耦合了相场、活原子浓度场以及应力/应变场.

4 数值计算方案

求解方程 (5), (8) 和 (23) 连同适当的边界条件和初始条件, 就可以得到外延生长过程中序参量和应力场的演化规律.

在一个尺寸为 $l\Delta x$ 的二维矩形域上, 利用二阶有限差分法求解与时间相关的方程 (5) 和 (8), 在二维平面采用均匀网格, Δx 为网格间距. 这里我们采用显示时间差分格式, 限制时间步长 $\Delta t < (\Delta x)^2/5D$. 当给定相场 $\phi(x, y, t)$, 由方程 (23) 所描述的弹性问题就可求解得到 t 时刻力场各变量. 然后, 利用 t 时刻各参量计算应变能, 即可由方程 (5) 和 (8) 计算下个时间步的相场参数. 在模拟过程中, 每个时间步对位移场的求解非常耗时, 因此采用 Gauss-Seidel 迭代以提高计算效率, 因为利用前一个时间步的计算结果可以作为下一步计算的很好的初始估值.

在二维矩形区域内求解控制方程, 对于相场 ϕ 和活原子浓度场 ω , 在计算区域的边界施以 Neumann 边界条件. 对于应力场, 计算区域的四个

边界假设沿 x 和 y 方向的位移都固定. 计算中的模型参数为: $D = 800a^2/s$, $E_S = 0.06$ eV, $W = 2$, $\tau = 1$, $\beta = 0.0004$. 力学性质参数为: $E = 200$ GPa, $\gamma = 0.3$. 空间步长和时间步长分别为: $\Delta x = 1$, $\Delta t = 0.00001$.

5 结果及讨论

在理想的层状生长中, 当第一外延层完全生长完成后, 第二层岛才开始形核. 然而, 新的稳定的岛(子岛)可能形核在现有的未完成的岛(母岛)上. 这个现象是由于 E_S 势垒阻碍了活原子向下的层间扩散, 导致了土丘状形貌, 也称为 mounds 形貌. 这种 mounds 形貌通常出现在具有较大的 E_S 势垒的金属匀质外延生长体系和低温金属外延体系之中. 随着沉积进行, mounds 形貌趋于熟化, 这表现为薄膜表面粗糙度 w 随覆盖率 θ 的增加而增加.

我们模拟了这种金属体系在多层区下岛的外延生长. 方法是修正岛边界 PFTZ 的活原子扩散系数 D 以实现岛边界上下台阶运动不对称性的模拟, E_S 势垒阻碍活原子的下台阶运动而导致了多层生长形貌. 利用这种方式, 获得了不同覆盖率 θ 下外延形貌的相场模拟图像, 如图 3 和图 4 所示, 这是具有自相似结构特征的形貌, 图 3 和图 4 分别为模拟得到外延生长形貌的三维和二维图像, 与已有

的模拟和实验图像(图 5)十分相似^[23]. 生长初期, 随机分布的各原子岛采用单层生长模式不断长大, 随着沉积的进行, 单层岛向多层演化, mounds 结构变得越来越大并不断相互聚合, 岛和岛相互贯通, 即 mounds 的熟化过程. 可以看出, 在整个生长过程中, 外延生长结构受原子沉积、扩散、吞并、 E_S 势垒及弹性场等各种机理的共同作用, 形成了复杂的外延生长形貌.

图 6 给出了生长过程中等效应力的变化, 等效应力 $\bar{\sigma}$ 的定义为

$$\bar{\sigma}^2 = \frac{3}{2} \left(\sigma_{ij} - \frac{1}{3} \sigma_{kk} \delta_{ij} \right) \left(\sigma_{ij} - \frac{1}{3} \sigma_{kk} \delta_{ij} \right).$$

计算结果表明, 外延形貌的改变伴随着产生复杂的应力场, 在较大岛的边界存在着高应力区, 最大应力分别为 168 MPa, 236 MPa, 266 MPa 及 245 MPa, 这与 Kim 等^[24]获得的实验数据(120—300 MPa)具有很好的一致性. 从图 6 (a), (b) 中可以看出, 生长初期, 应力随覆盖率的增大非常明显; 随着生长的继续, 应力变化趋于平缓, 如图 6 (c), (d) 所示, 这是由于生长初期薄膜跟基底间的晶格失配起着重要的作用, 由晶格失配引起的应力起主导作用, 随着生长的发展, 薄膜高度不断增加, 晶格失配的作用逐渐减弱, 而只剩相变等其他因素导致的应力, 所以应力变化不断趋缓.

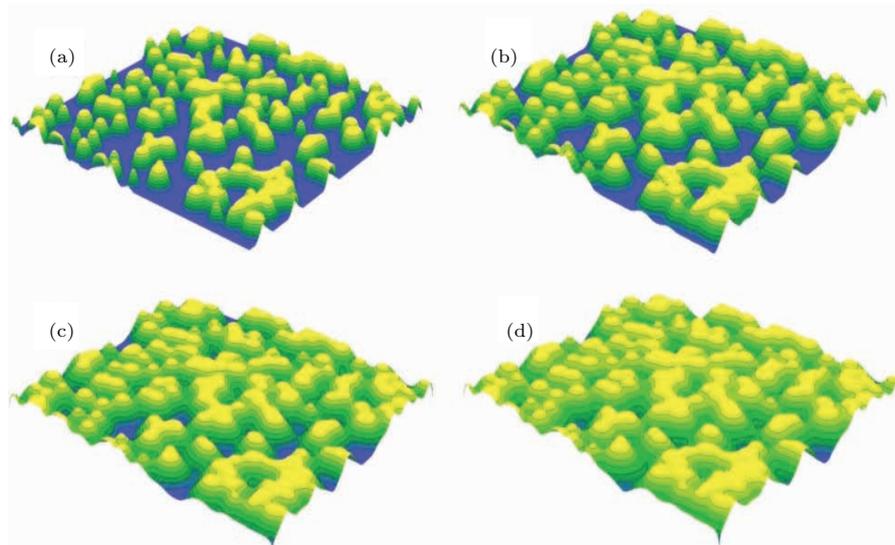


图 3 (网刊彩色) 不同覆盖率 θ 下的三维模拟形貌, 沉积速率 $F = 0.02$ ML/s (a) $\theta = 10$ ML; (b) $\theta = 20$ ML; (c) $\theta = 30$ ML; (d) $\theta = 40$ ML((a), (b), (c), (d) 中最高岛的绝对高度分别为 11, 21, 32, 43 原子层(AL))

Fig. 3. (color online) The simulated 3D morphology for different coverages θ , deposition flux $F = 0.02$ ML/s, (a) $\theta = 10$ ML; (b) $\theta = 20$ ML; (c) $\theta = 30$ ML; (d) $\theta = 40$ ML. The absolute heights of the highest islands in (a), (b), (c) and (d) are 11, 21, 32, 43 atomic layers (AL), respectively.

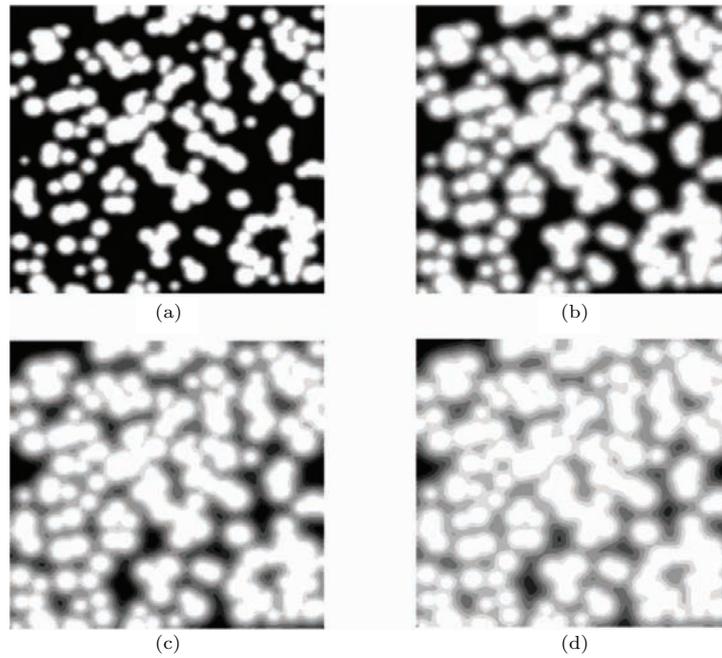


图4 不同覆盖率 θ 下的二维模拟形貌 (沉积速率 $F = 0.02$ ML/s) (a) $\theta = 10$ ML; (b) $\theta = 20$ ML; (c) $\theta = 30$ ML; (d) $\theta = 40$ ML((a), (b), (c), (d) 中最高岛的绝对高度分别为 11, 21, 32, 43 原子层(AL))
 Fig. 4. The simulated 2 D morphology for different coverages θ , deposition flux $F = 0.02$ ML/s, (a) $\theta = 10$ ML; (b) $\theta = 20$ ML; (c) $\theta = 30$ ML; (d) $\theta = 40$ ML. The absolute heights of the highest islands in (a), (b), (c) and (d) are 11, 21, 32, 43 atomic layers(AL), respectively.

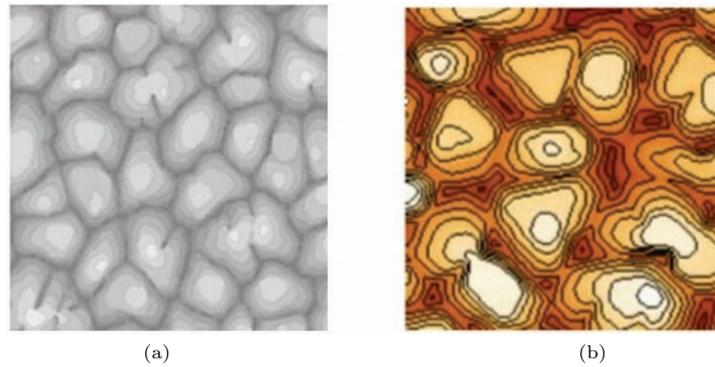


图5 (网刊彩色) (a) Ag/Ag(111) 外延生长的蒙特卡罗法 (KMC) 模拟形貌; (b) Ag/Ag(111) 外延生长的实验拍摄 (扫描隧道显微镜, STM) 图像
 Fig. 5. (color online) (a) KMC simulation of epitaxial growth of Ag/Ag(111) (b) STM image of epitaxial growth of Ag/Ag(111).

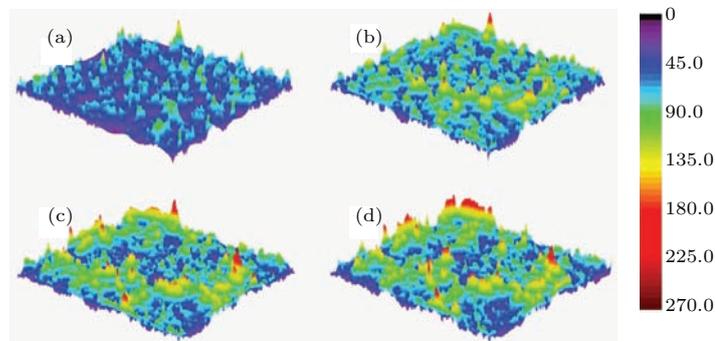


图6 (网刊彩色) 不同覆盖率 θ 下的等效应力图 (沉积速率 $F = 0.02$ ML/s) (a) $\theta = 10$ ML; (b) $\theta = 20$ ML; (c) $\theta = 30$ ML; (d) $\theta = 40$ ML
 Fig. 6. (color online) Equivalent stress for different coverages θ , deposition flux $F = 0.02$ ML/s, (a) $\theta = 10$ ML; (b) $\theta = 20$ ML; (c) $\theta = 30$ ML; (d) $\theta = 40$ ML.

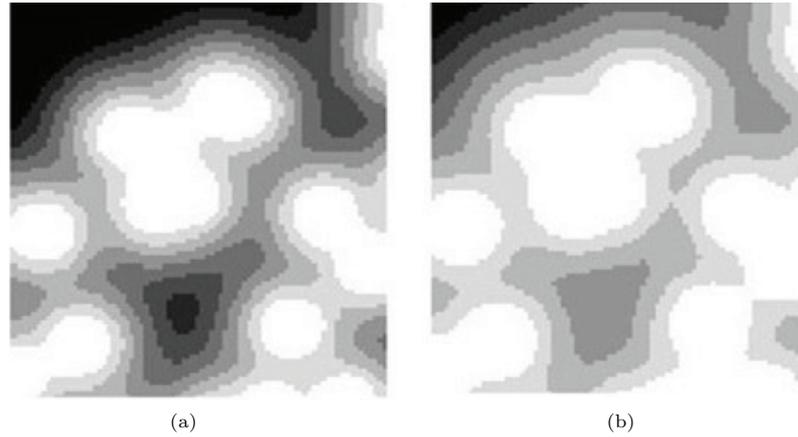


图7 沉积速率 $F = 0.02$ ML/s, 覆盖率 $\theta = 40$ ML 时的形貌图 (a) 不包含生长应力的形貌; (b) 包含生长应力的形貌

Fig. 7. The simulated 2D morphology for coverages $\theta = 40$ ML, deposition flux $F = 0.02$ ML/s: (a) not include stress; (b) include stress.

为了更加清晰的展示生长应力对形貌的影响, 我们分别模拟了不包含生长应力及包含生长应力下的外延形貌, 其他生长条件均相同. 从中截取某几个岛的图像, 如图7所示. 可以看出, 生长应力对岛的形状影响很小, 但是由于应力加快了原子的扩散, 使岛尺寸变化的速度更快, 导致岛的尺寸更大.

为了定量刻画多层区的 mounds 行为, 需要计算外延结构的表面粗糙度 w , 计算表面粗糙度的方法有多种, 这里引入了表征薄膜表面高度分布特征的高度-高度相关函数^[25], 定义如下:

$$H(r) = \frac{1}{l(l-m)} \sum_{j=1}^l \sum_{i=1}^{l-m} [\phi(i+m, j) - \phi(i, j)]^2, \quad (24)$$

式中, $r = m\Delta x$, Δx 为网格间距; $\phi(i+m, j)$ 和 $\phi(i, j)$ 分别为坐标为 $(i+m, j)$ 和 (i, j) 网格节点处的表面高度, 取 $m \leq 150$.

根据高度-高度相关函数的特性, 对于具有自相似特征的薄膜表面, 可以写成如下形式:

$$H(r) = \begin{cases} \rho^2 r^{2\alpha}, & r \ll \chi, \\ 2w^2, & r \gg \chi, \end{cases} \quad (25)$$

式中, ρ^2 为比例系数; α 为表面的局部区域粗糙度指数, 描述薄膜表面局部区域的粗糙化程度; χ 为表面的水平相关长度, 表示薄膜表面高度相关两点之间的最大距离. 当 $r \ll \chi$ 时, $H(r)$ 正比于 $r^{2\alpha}$, 在对数-对数坐标中, 该区域的 $H(r) - r$ 应该为一条直线, 直线斜率为 2α ; 当 $r \gg \chi$ 时, $H(r)$ 趋于常量 $2w^2$. 因此, 由薄膜表面的高度-高度相关函数, 可以获得局部区域粗糙度指数 α , 表面粗糙度 w .

图8给出了对数-对数坐标下对应不同覆盖率的 $H(r)-r$ 曲线. 可以看出, 当 r 较小时, 这组曲线呈线性变化, 对该区域进行线性拟合, 可得薄膜表面的粗糙度指数. 相关实验数据有: 对于氧化锌^[26], $\alpha = 0.88-0.92$; 对于铟锡氧化物 (ITO)^[27], $\alpha = 0.80-0.84$. 我们获得的 α 值为 $0.82-0.87$, 这与实验数据是一致的. 从图8还可以看出, 当 r 较大时, $H(r)$ 基本不随 r 的变化而变化, 趋于常量 $2w^2$, 但是当 r 超出一定范围之后, 高度-高度相关函数值并不是严格的常量, 而是有一些小的波动, 这是由于我们模拟获得的表面并不是理想的分形表面, 存在一些尺度较大的结构 (大的凸起或凹坑).

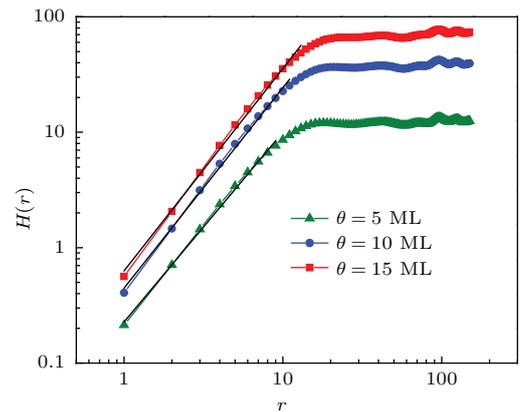


图8 (网刊彩色) 不同覆盖率 θ 下的 $H(r)-r$ 曲线 (沉积速率 $F = 0.02$ ML/s, 从下到上依次为 $\theta = 5$ ML, $\theta = 10$ ML, $\theta = 15$ ML)

Fig. 8. (color online) Height-height correlation functions $H(r)$ vs. position r for different coverages θ of 5, 10, 15 ML (bottom to top), deposition flux $F = 0.02$ ML/s.

通过计算不同覆盖率下的高度-高度相关函数, 我们获得了不同沉积速率下粗糙度 w 随覆盖率 θ

的变化曲线, 并将其绘制在图 9 中. 从图中可以看出, 在对数-对数坐标下, 曲线呈线性变化, 符合已知的粗糙度随覆盖率的变化规律, 即 $w \propto \theta^m$ [28]. 进一步分析, 当沉积速率增大时, $w-\theta$ 曲线的斜率增大, 这是由于当沉积速率 F 较大的时候, 原子来不及扩散就与新的沉积原子结合形成原子团, 开始岛状生长, 沉积速率越大这种趋势越强, 导致粗糙度随覆盖率的增大更加迅速.

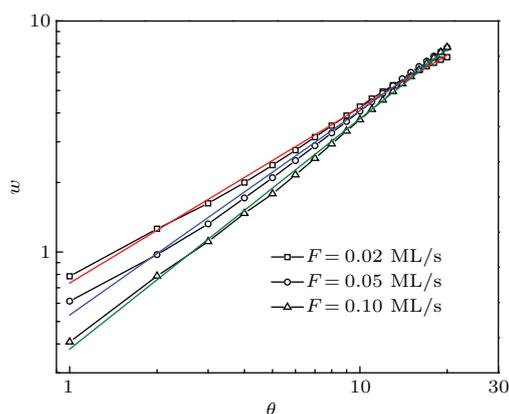


图 9 (网刊彩色) 不同沉积速率 F 下, 粗糙度 w 随覆盖率 θ 的变化曲线 (从上到下依次为 $F = 0.02$ ML/s, $F = 0.05$ ML/s, $F = 0.10$ ML/s)

Fig. 9. (color online) Roughness w vs. coverage θ for different deposition fluxes of 0.02, 0.05, 0.10 ML/s (bottom to top).

6 结 论

本文发展了一个新的相场模型来模拟外延生长中相场、原子扩散及应力/应变的耦合作用. 给出了一种有效的数值方案同时进行位移场及相场的耦合迭代求解, 在此基础上数值模拟了外延生长过程, 同时对形貌演化过程中应力及粗糙度的变化进行了数值分析.

通过修正岛边界 PFTZ 的活原子扩散系数 D 实现岛边界上下台阶运动的不对称性, 模拟 E_S 势垒阻碍活原子的下台阶运动, 获得了多层区岛的形貌演化, 再现了与实验图片一致的外延形貌. 引入表征高度分布特征的高度-高度相关函数, 计算了结构表面的局部粗糙度指数和粗糙度随覆盖率的变化, 与已有实验和理论分析结果一致. 应力/应变作用在外延生长中扮演着重要的角色, 本模型中采用弹性本构关系进行了应力分析. 结果表明, 在形貌演化中, 伴随着产生复杂的应力场, 岛边界处存在着高应力区. 生长初期, 应力随覆盖率的增大非

常显著; 随着覆盖率的继续增大, 应力变化放缓并逐步趋于平稳. 外延生长中的应力演化明显的影响原子扩散过程, 当应力存在时, 外延结构变化较无弹性场时变快.

以上研究结果对理解和模拟外延生长中的形貌演化过程, 尤其是应力在生长中的变化有着重要的指导意义.

参考文献

- [1] Capper P, Mauk M 2007 *Liquid Phase Epitaxy of Electronic Optical and Optoelectronic Materials* (West Sussex: Wiley) p16
- [2] Peng J, Xu Z M, Wu X F, Sun T Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 036104 (in Chinese) [彭静, 徐智谋, 吴小峰, 孙堂友 2013 物理学报 **62** 036104]
- [3] Wang E G 2003 *Progress in Physics* **23** 1 (in Chinese) [王思哥 2003 物理学进展 **23** 1]
- [4] Maggic X, Michael C, Judy L H 2007 *Semicond. Sci. Technol.* **22** 55
- [5] Zhang B C, Zhou X, Luo Z J, Ding Z 2012 *Chin. Phys. B* **21** 048101
- [6] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [7] Silvio P, Enrico B, Giorgia B, Michal V, Marcel M, Stefano C 2012 *Theor. Chem. Acc.* **131** 1274
- [8] Andrea C L, Miroslav K 1997 *J. Phys. Condens. Matter* **9** 299
- [9] Wang X P, Xie F, Shi Q W, Zhao T X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2699 (in Chinese) [王晓平, 谢峰, 石勤伟, 赵特秀 2004 物理学报 **53** 2699]
- [10] Chen C, Chen Z, Zhang J, Yang T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 108103 (in Chinese) [陈成, 陈铮, 张静, 杨涛 2012 物理学报 **61** 108103]
- [11] Yu Y M, Liu B G 2004 *Phys. Rev. E* **69** 021601
- [12] Fan M, Andrew Z 2010 *Phys. Rev. B* **81** 235431
- [13] Burton W, Cabrera N, Frank F 1951 *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A* **243** 299
- [14] A Rätz, A Voigt 2004 *App. Anal.* **83** 1015
- [15] Hu Z Z, Li S W, Lowengrub J S 2007 *Phys. D* **233** 151
- [16] Adam Li, Feng Liu, Lagally M G 2000 *Phy. Rev. Lett.* **85** 091922
- [17] Shchukin V A, Bimbery D 2003 *Phy. Rev. Lett.* **90** 076102
- [18] Ni Y, He L H, Song J 2004 *Surface Science* **553** 189
- [19] Grridhar N, Jacques G A 2006 *Phy. Rev. B* **73** 045409
- [20] Li M Z, Yao Y G, Wu B, Zhang Z Y, Wang E G 2009 *Euro Physics Letters* **86** 16001
- [21] Xu Y C, Liu B G 2009 *Phys. B* **404** 4303
- [22] Uehara T, Fukuib M, Ohno N 2008 *Journal of Crystal Growth* **310** 1331
- [23] Evans J W, Thiel P A, Bartelt M C 2006 *Surface Science Reports* **61** 1-128
- [24] Kim S H, Kim J Y, Yu J, Lee T Y 2004 *Journal of Electronic Materials* **33** 948

- [25] Ioannou-Sougleridis V, Constantoudisa V, Alexeb M, Scholz R, Vellianitisc G, Dimoulas A 2004 *Thin Solid Films* **468** 303
- [26] Dai J L 2009 *Electronic Components and Materials* **28(7)** 0033 (in Chinese) [戴结林 2009 电子元件与材料 **28(7)** 0033]
- [27] Davood R, Ahmad K, Hamid R F, Amir S H R 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 9085
- [28] Ernst H J, Fabre F, Folkerts R 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 112

Analysis of epitaxial morphology evolution due to stress and diffusion*

Chen Zhen-Fei Feng Lu[†] Zhao Yang Qi Hong-Rui

(Tianjin Key Laboratory of Modern Engineering Mechanics, Tianjin 300072, China)

(Department of Mechanics, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(Received 6 November 2014; revised manuscript received 29 January 2015)

Abstract

In this paper, a new phase-field model based on diffusion interface is put forward to describe the epitaxial growth including island nucleation, growth, and ripening. Thermodynamics and kinetics play an important role in epitaxial morphology evolution. This model includes combined effects of the following processes, such as elastic field, surface energy, deposition, diffusion, desorption, and energy barrier etc. We use the classical BCF model to describe the atomic diffusion and nucleation processes, and use a new free energy function, including elastic strain energy, to obtain a phase-field equation that can describe the growth of dynamic multi-island by variation method. This model can effectively simulate the complex morphology in epitaxial growth. The nonlinear coupled equations can be solved by finite difference scheme. Numerical result shows that this model can reproduce the real multilayer epitaxial growth structure, and the simulation results are consistent with the experimental results. At the same time we also simulate the complex growth stress with morphology evolution. Results show that, accompanied with the epitaxial growth, a complex stress distribution is produced, and the stress reaches a local maximum on the boundaries of the island, which is consistent with the experimental results. Most importantly, the stress significantly affects the atomic diffusion process. While the stress exists, the epitaxial structure will change faster. These results can make a significance effect on the research of physical mechanism in epitaxial growth.

Keywords: phase-field model, epitaxial growth, island, stress

PACS: 81.15.Aa, 81.15.-z, 68.35.Gy, 66.30.Pa

DOI: 10.7498/aps.64.138103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11272231, 11072169).

[†] Corresponding author. E-mail: lufeng@tju.edu.cn