

薄膜生长及界面结构的计算机模拟

田民波 王英华 梁春富

(清华大学工程物理系, 北京)

1987年9月4日收到

本文对薄膜沉积的形核、生长过程, 对同质外延、异质外延生长过程中的某些现象进行了研究。特别是对界面势、界面畸变、界面缺陷以及气相、液相外延生长膜的最后形状等进行了计算机模拟研究, 利用已有的实验结果与本工作进行了对比和验证。

主题词: 薄膜, 计算机模拟, 表面和界面, 失配位错, 外延生长, 吸附、解吸和表面迁移, 扩散

一、前言

自 1852 年 Grave 发现离子溅射现象, 1857 年 Fraday 发明真空蒸镀法^[1]以来, 已有一百多年的历史。现在, 薄膜无论从材料、工艺、检测、理论和应用等各方面都有引人注目的发展^[1,2]。

薄膜科学和技术本身属于交叉学科, 处于许多学科领域的前沿, 和许多新技术高技术项目密切相关。薄膜现已广泛应用于许多工业和技术领域, 特别是在微电子学、光电子学、信息、能源等方面, 尤其为人们所重视。从七十年代中期开始, 薄膜科学和技术在国内外都有突破性的进展。生产和研究薄膜的技术手段已十分齐全, 并形成了一个日臻完善的薄膜产业。

相对于突飞猛进的工艺技术而言, 对薄膜的理论研究, 特别是关于薄膜的生核、生长、外延、晶体结构和工艺的关系、宏观性能和微观结构的关系等还远远跟不上前者的步伐。按实验手段不同, 对薄膜生长过程及机理的研究可划分为三个阶段: ① 肉眼观察时代, 从 1915 年开始; ② 电子衍射时代, 从 1935 年开始; ③ 电子显微镜时代, 从 1950 年开始至今^[3]。由于材料表面及薄膜生长过程的复杂性, 前两个阶段很难对薄膜形成的机制进行系统而准确的研究。近年来, 随着 PVD、MOCVD、LPE、MBE 等工艺的进展以及各种器件对外延膜、单晶膜、各种取向膜的特殊要求, 促使人们更深入地研究上面提到的薄膜生长中的有关问题。

本文首先介绍了薄膜形核、生长的三种模式及控制因素, 给出并用计算机模拟了表面二维势场、膜层界面的弹性畸变、界面失配位错、以及液相外延膜的层状及螺旋状生长等。

二、薄膜生长的三种模式

薄膜生长的机制极为复杂, 对它的理解逐渐深化。在大量的实验研究和现象观察的

基础上, Venables 等^[3]通过对系统的热力学分析及求解速率方程, 归纳为三种生长模式^[1-4], 见图 1, 即 (a) Volmer-Weber 型 (核生长型, 或称岛状生长型); (b) Frank-van der Merwe 型 (单层生长型); (c) Stranski-Krastanov 型 (先层状后岛状生长型)。 (a) 型是沉积原子在基片上形核生长, 成为一个个孤立的岛, 进而长大、合并形成薄膜, 沉积膜中大部分属于这种类型。 (b) 型是在基片表面上均匀地覆盖上一层沉积原子, 以单原子层的形式逐渐依次地形成, 在 PbSe/PbS、Au/Pd、Fe/Cu 等系统中可以观察到。 (c) 型是在最初 1—2 层的单原子层沉积之后, 再以形核长大的方式进行, 一般在清洁的金属表面上沉积金属时容易呈这种形式生长。 薄膜到底以哪种方式生长, 从热力学角度讲, 是由薄膜物质的凝聚力与薄膜-基片间的吸附力的相对大小、基片的温度等因素决定的。 具体说来, 三种生长方式的条件见表 1。

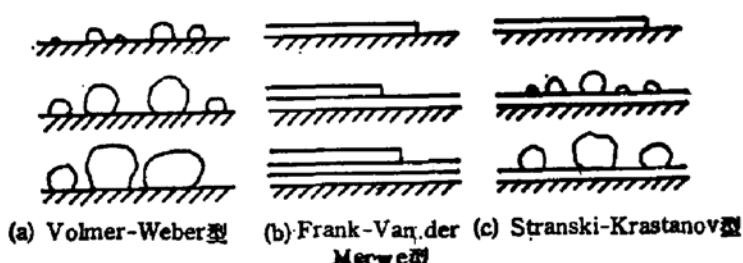


图 1 薄膜生长的三种模式

表 1 三种生长模式的生长条件

生 长 模 式	生 长 条 件
V-W 模式	$\gamma_B + \gamma_{AB} \geq \gamma_A$
F-M 模式	$\gamma_B + \gamma_{AB} \leq \gamma_A$
S-K 模式	前 1—2 层同 F-M 模式, 以后同 V-W 模式

表中: γ_A —基片的表面能; γ_B —薄膜的表面能; γ_{AB} —基片-薄膜之间的界面能。

下面以 (a) 型为例, 对薄膜的生长过程做进一步说明^[2], 见图 2。

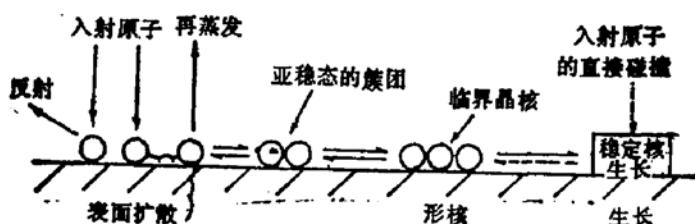


图 2 基片表面 Volmer-Weber 型的形核生长过程(到达基片表面的原子运动活跃, 称为二维气体; 大小超过临界核之后变为稳定核)

- ① 从蒸发源发出的蒸发物原子和基片碰撞, 一部分被反射, 另一部分被吸附。
- ② 吸附原子在基片表面上发生表面扩散, 沉积原子之间产生二次碰撞, 形成簇团 (cluster), 或许在表面停留一段时间, 发生再蒸发。
- ③ 原子簇团和表面扩散原子相碰撞、或吸附单原子或放出单原子, 这样的过程反复进行, 原子数超过某一临界值变为稳定核。

④ 稳定核通过捕获表面扩散原子或通过入射原子直接碰撞而长大, 变成岛。

⑤ 稳定核或岛继续长大, 和邻近的稳定核合并成大岛, 进而变成连续膜。

上面谈到的所谓稳定核是相对于再蒸发而言的^[4,5], 实际上核在生长过程中并不是静止不动的。

众所周知, 薄膜在基片上的附着过程是价电子静电作用的结果, 其基础为原子间的相互作用势。研究薄膜形核、生长模式及过程一般采用两种方法, 一种为分子动力学, 例如, 对于单层膜系统, 根据所设定的作用势, 利用分子动力学方法, 研究大量原子的表面扩散, 而扩散系数为温度和表面覆盖度的函数; 一种为能量学方法, 例如, 采用能量计算的原子模型, 研究晶格不匹配界面上的应变效应, 计算出的应变为吸附簇团尺寸、取向的函数, 并计算吸附物与吸附物、吸附物与基体之间的应力, 以及失配位错、取向关系、结构特点等^[4-10]。

而采用计算机模拟可以达到下述三个目的^[4]:

- ① 验证薄膜生长的动力学和能量学方法;
- ② 建立各向异性系统的生长模式;
- ③ 改进并优化为得到特定表面和界面的生长机制。

三、表面势场及其计算机模拟

对于异质外延, 膜层的点阵常数、晶体结构以及取向往往和基片不同, 因此膜层晶格和基片晶格之间具有一定的失配度, 进而造成界面能。在薄膜形成过程中, 薄膜的结晶取向相对于基片来说总是变化的, 其结果总是使薄膜的结合能趋于最低。研究薄膜的取向、形状问题归根到底是研究基片和膜之间的结合能问题。

假设膜以正方形小岛生长, 见图 3。小岛是刚性的, 小岛要在基片表面上旋转, 可以把岛的旋转按不变形的刚体状岛的旋转来处理^[11]。设基片的晶格常数为 a , 沉积膜层的晶格常数为 b , 本工作采用的基片表面势垒公式为:

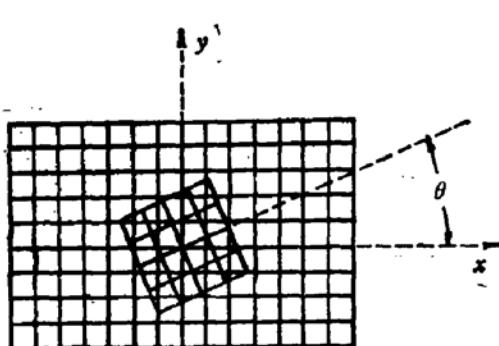


图 3 正方形小岛在基片表面的旋转模型

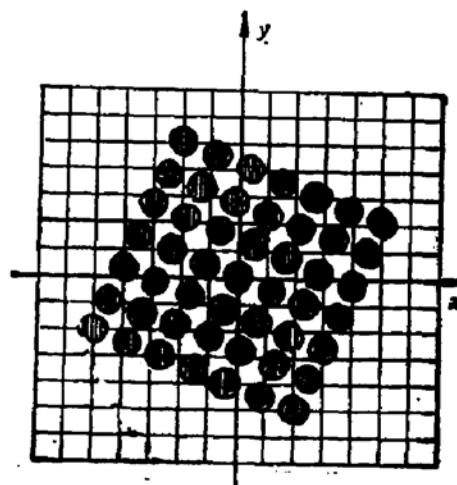


图 4 小岛取向的计算机模拟

$$V = V_0 \left[\frac{1 - \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right)}{2} \right] \left[\frac{1 - \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right)}{2} \right] + U_0 \quad (1)$$

式中， x 、 y 为沉积原子的笛卡尔坐标，若结合角为 θ ，则第 (n, m) 个原子的坐标为：

$$x = b(n \cos \theta - m \sin \theta) \quad (2)$$

$$y = b(n \sin \theta + m \cos \theta) \quad (3)$$

(1) 式中的 V_0 是基片原子和沉积原子距离为 a 时的作用势， U_0 是一常数，通常设为零。

设正方形小岛的边长为 $(2N + 1)b$ ，图 3 中 $N = 2$ ，小岛共由 25 个沉积原子组成。这样，只要使第 (n, m) 个原子的 n, m 分别由 $-N$ 变到 N ，就可以求出各原子所在位置的作用势，从而可求出整个小岛与基片之间的结合能。不断变化 θ 值（从 0° 到 90° ），就可以选择出结合能最小的结合角，即由 θ 角模拟小岛的形状。图 4 就是当 $b/a = 1.27$ ， $N = 3$ 时，由计算机模拟并由计算机绘制出的小岛的生长形状。

四、岛状模型的计算机模拟

表面势垒表达式 (1) 可形象地表示为图 5。对于原子总数为 $(2N + 1)^2$ 的小岛，当 N 及晶格常数之比 a/b 为不同参数时，界面总势能和取向角 θ 的关系如图 6(a)–(f) 所示，这些结果都是由计算机模拟并绘制出。比较分析图 6 的结果，可以得出下述结论。

① 当 $a = b$ ，即 $a/b = 1$ 时，最稳定状态为 $\theta = 0$ ，见图 6(a)，同质外延、单晶生长都属于此。

② 当 $a \neq b$ ，但 a/b 相同，而 N 不同时，曲线的形状发生变化，见图 6(b)、(e)、(f)。 N 越大，亚稳态越多，小岛越易转动。这和文献 [5] 所说的 N 越大，岛转动频率越高完全一致。

比较 (b)、(e)、(f) 还可以看出，随着 N 增加，稳定态的 θ 值也变大。当 $N = 0$ 和 $N = \infty$ 时， $V-\theta$ 曲线将变成一条直线，因此时分别对应单个原子的小球和连续的层状膜。

③ 当岛的大小相同，即 N 相同，而晶格失配度不同时，曲线具有不同的形状，见图 6(a)、(b)、(c)、(d)，其中 N 都为 2。经计算机模拟还发现，曲线形状和 b/a 有周期性的关系，例如 $b/a = 1$ 和 $b/a = 2$ 的曲线形状就完全一致。而且当 N 相同，而 b/a 互为倒数时，两条曲线具有相近的形状，见图 (c) 和 (d)。这说明基片物质和膜物质互换后，结合角相同。

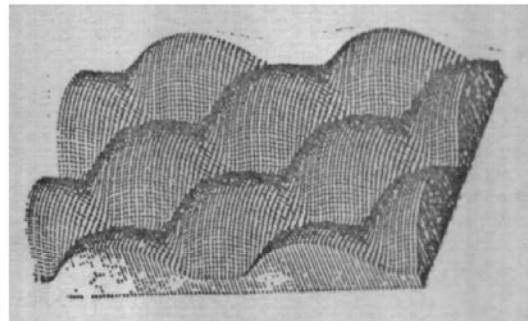
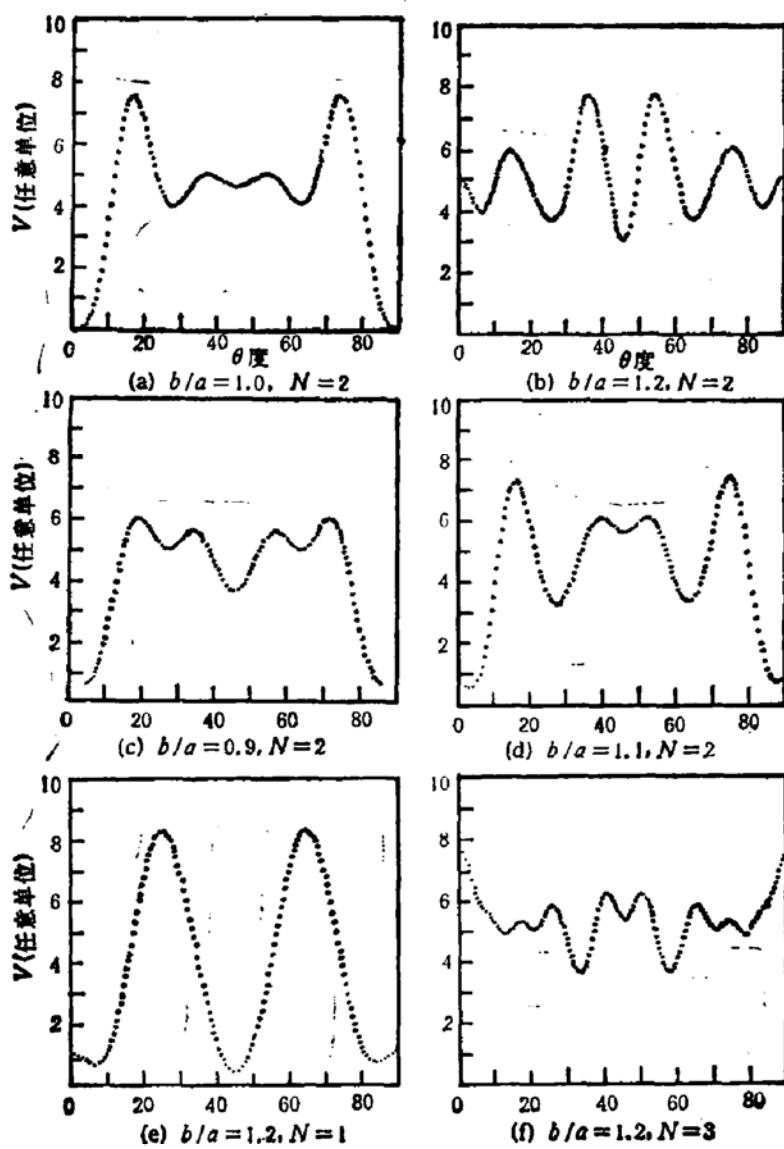


图 5 小岛模型的表面势垒

五、膜层界面的弹性畸变

理想的外延生长要求晶格常数之间的差别为零。对于膜层的实际生长，由于晶格之

图 6 各种不同的 b/a 、 N 参数下， $V-\theta$ 曲线

间有一定的失配度，要保持外延共格生长，必然会在界面处发生弹性畸变。例如，Ni 在 Si(111) 面上生长时，第一层 Si 向外弛豫 0.53 \AA ^[12]。由于弹性畸变能的大小和畸变量的平方成正比，因此界面的结合不可能也没有必要完全共格，实际情况是弹性畸变能 E_{ss} 与界面能 V 之间要达到某种妥协，见图 7。晶格之间仍有一定失配度，只是比原始的失配度 $\delta = \frac{a - b}{a}$ 要小，达到最稳定生长时，晶体还要发生旋转。

界面间的结合，由原来的晶格常数 a 和 b 变为协调后的 a 和 c 之间的结合。设界面畸变只发生在沉积膜层中，且只有两层沉积原子发生界面畸变，同时每层间界面的结合都位于最稳定状态，即要求 $V = E_{\text{ss}}$ 。由平面应变状态的应力应变关系得^[13]

$$E_{\text{ss}} = 2G_b \left(\frac{b - c}{b} \right)^2, \quad c \subset [a, b] \quad (4)$$

式中， G_b 是沉积原子的剪切模量， b 、 c 的意义见图 7。下面针对不同情况对膜层界面的

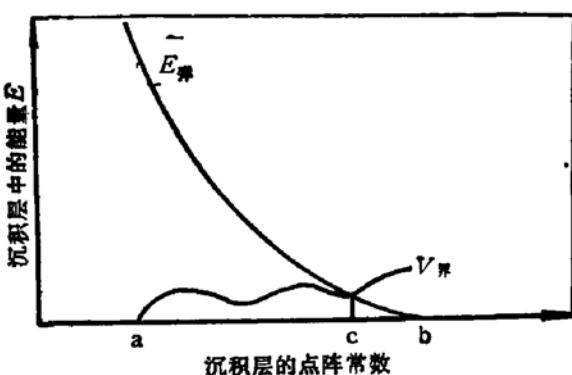


图7 弹性畸变能 $E_{\text{塑}}$ 和界面能 $V_{\text{塑}}$ 与畸变后晶格常数 C 的关系

—基片晶格常数 b—沉积层的晶格常数 c—沉积层发生弹性畸变后的晶格常数

弹性畸变进行讨论。

① 当 $c = b$ 时, 无畸变, 沉积属于纯刚体岛模型, 呈 VW 模式生长。

② 当 $c = a$ 时, 畸变量最大, 界面为共格结合, 以 FM 模式或 SK 模式生长。

本文假设 $a = 1$, $b = 1.3$, 变化后 $c = 1.25$, 由计算机模拟并绘制出如图 8 所示的剖面侧视图和俯视图。图中只是对 a, c 结合而言。

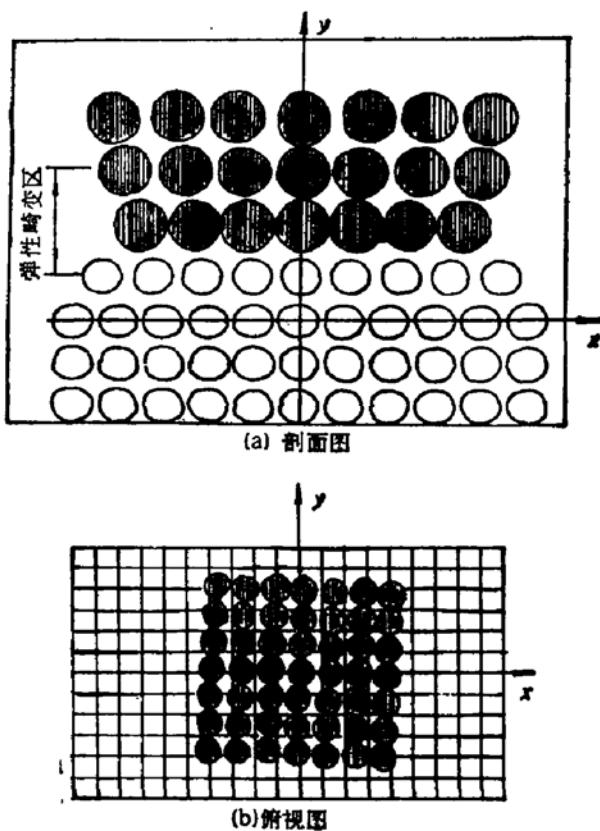


图8 膜层界面的弹性畸变

六、界面失配位错的计算机模拟

对于异质外延, 膜层界面会出现位错^[4,14-18]。位错的出现, 是由于晶格失配引起的。

当基体和膜的晶格失配到一定程度 ($2 \sim 10 \text{ \AA}$)^[1,2] 时, 弹性内应力的剪切分量足以使界面局部发生剪切断裂。当断掉一个键时, 界面上就出现第一个位错, 位错的出现对弹性应力有所松弛, 所以每隔一定的间隔就会出现一个位错。当然, 位错本身也有应力场, 具有弹位能。

设基体晶格常数为 a , 沉积原子晶格常数为 b 。如果 $b > a$, 则失配度 $\delta = \frac{b-a}{a}$, 存在一个整数 N , 使得 $(N+1)a \approx Nb$ 。这样 N 个原子就有可能出现一个位错。 $N = \frac{1}{\delta}$, 即位错密度和失配度成正比, 当 $\delta = 0.001$ 时, 每一千个原子会出现一个位错。表 2 是 IIIV 族元素三元超晶格化合物的失配度 δ 的测量结果^[1]

表 2 IIIV 族三元超晶格化合物点阵常数的差别^[1]

三 元 素	点阵常数的相对差值 ($\Delta a/a$)
GaAlAs	1.6×10^{-3}
GaAlP	3.2×10^{-3}
GaPAs	3.6×10^{-3}
InPAs	3.1×10^{-3}
AlPAs	3.5×10^{-3}
InGaP	7×10^{-3}
InGaAs	6.7×10^{-3}
InAlAs (InPnP)	6.7×10^{-3}

从表中可以看出, GaAlAs 的失配度最小, 每一千个阵点间距上发生一个失配位错, 换算成位错密度为 $2 \times 10^4/\text{cm}^2$ 。

本文中设参量 a 、 b 发生变化, 通过计算机模拟发现, 随 a 、 b 取值不同, 形成的位错从形式上可分为四类, 各类的生成条件见表 3, 模拟结果见图 9。

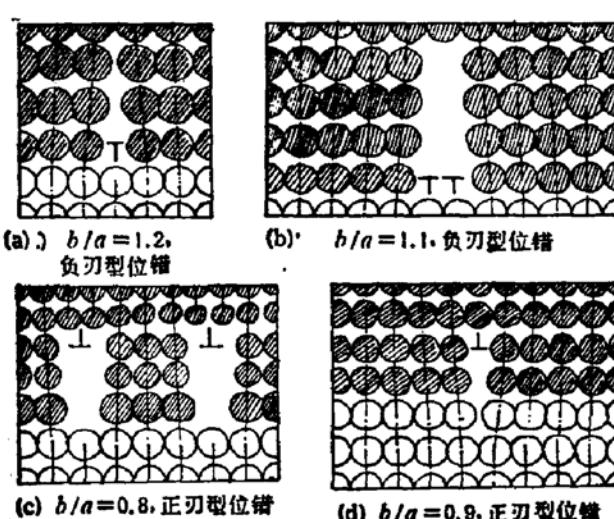


图 9 计算机模拟的四种失配位错

表 3 四种界面失配位错的产生条件

失配度 δ ($\Delta a/a$)	位错类型	N (利用 $(N+1)a = Nb$)	b/a 值	与图 9 相对应的 图号
> 0	负 刃	奇	1.2	(a)
		偶	1.1	(b)
< 0	正 刃	偶	0.8	(c)
		奇	0.9	(d)

一个位错的能量表达式为 $E = \frac{1}{2} G a^2$ ^[19], 在膜层的实际生长中, 位错能虽然比弹性能小, 但若产生位错要克服一个能垒, 因此不可能因位错的出现完全松弛了弹性畸变。同时还有界面结合角等问题。

七、液相外延层状生长

在第二节中曾提到, 当 $\gamma_B + \gamma_{AB} \leq \gamma_A$ 时, 膜的生长将是层状的 FM 模式。Wulff 定律可确定生长的最后形状^[20], 并可进行计算机模拟。

在过饱和液体介质中结晶时, 新相核的形状和取向应与给定体积下表面能取最小相适应^[20-21]。低指数组面, 网状密度较大, 表面能大, 很难生长; 而高指数组面, 网状密度小, 表面能小, 易生长。这样, 生长较快的晶面由于生长会逐渐消失, 晶体的形状就由生长较慢的低指数组面决定。

对于立方晶系, 生长速度 v_{hkl} 由下式决定^[20]:

$$v_{hkl} = a_0 / (v_0 g) \quad (6)$$

$$g^2 = h^2 + k^2 + l^2 \quad (7)$$

其中, g 为 (hkl) 晶面同名的倒易矢长度, 对于同一晶体, a_0, v_0 为常数, 所以生长速度 v_{hkl} 取决于倒易矢长度 g , 而网状密度与相应的 g 成反比。

对于简单立方点阵, 随晶面指数 h, k, l 的增加, 网状密度下降, v_{hkl} 就越小。但对于体心立方和面心立方, 应考虑到原子晶面间的实际距离在一定取向下减少一半(对体心立方, 当 $h+k+l \neq 2n$ 时, 对面心立方, 当 h, k, l 为不同的偶数时), 为计算 g 需要取加倍的晶面指数。例如, 对体心立方, 应取 (200) 代替 (100) 。

根据上述理论, 对立方晶系液相外延膜的生长形状做了计算机模拟。程序运行后, 只要输入生长的晶面和晶系(FCC、BCC、HCP), 机器能自动判别这一晶面上生长的所有低指数组面的参数 g 值。通过人机对话, 可以最后确定生长膜的形状。图 10(a)、(b) 是 Si{110} 和 {112} 面上的 Si 单晶生长形状。与实

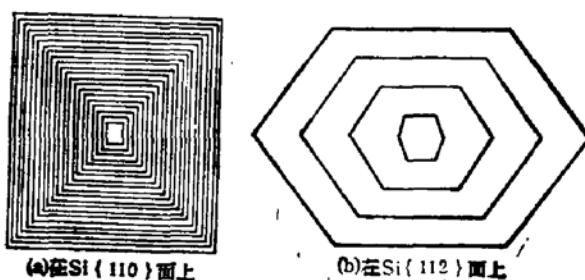


图 10 液相外延硅膜的生长

际情况^[14]符合得很好。

八、外延膜的螺旋生长

实际晶体的生长，往往并非如前所述呈层状生长，而是呈螺旋生长。由于表面存在缺陷，所以膜的生长速度比理论预计的要快，而且过饱和度要求也低。

因为热运动，基体表面原子的排布状况会出现如图 11(a) 所示的 TLK 模型^[15]，其中 T(Terrace): 平面；L(Ledge): 单原子突壁；K(Kink): 单分子或单原子尺度的扭折。此外还有表面吸附单原子 (A) 以及表面空位 (V)。这些表面缺陷会影响表面的物理化学过程，尤其是生长过程。

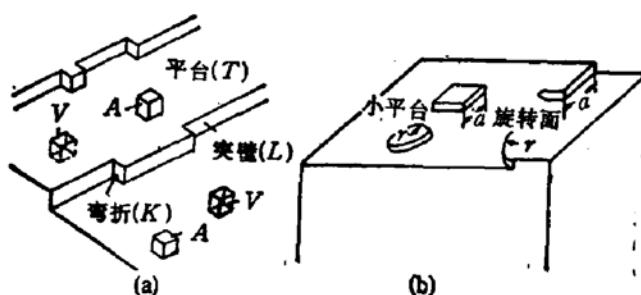


图 11 表面原子可能的排布状况
(a) TLK 模型 (b) 各种生长方式

当表面出现如图 11(b) 所示半径为 r 的螺旋面时，膜生长所需要的过饱和度^[15]为：

$$\frac{P}{P_c} = \exp\left(\frac{2 \cdot Q\nu}{rRT}\right) \quad (8)$$

而当生长为平面突出时，所需的过饱和度为^[15]：

$$\frac{P}{P_c} = \exp\left(\frac{2a\nu + 4s}{a^2RT}Q\right) > \exp\left(\frac{4Q\nu}{aRT}\right) \quad (9)$$

(8)、(9) 式中， a ——晶格常数；

Q ——原子体积；

ν ——表面张力；

r ——突壁半径。

由于 $r > a$ ，(9) 式所示的过饱和度大于 (8) 式所示的过饱和度。所示实际的晶体生长多为螺旋式生长。

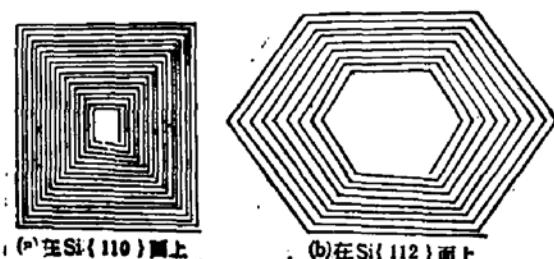


图 12 螺旋生长的计算机模拟

在第七节分析的基础上，通过用计算机模拟比较各种表面缺陷，得到了图 12 所示的 Si{110}、Si{112} 面上的螺旋状生长。

综上所述，计算机模拟是研究薄膜沉积过程中各种现象的有力手段。这种

方法简单、方便、直观，而且能研究动态过程，很有发展前途。当然，要得出有实际应用意义的结果，还要针对具体的基片-薄膜系统，从原子间的相互作用势入手，通过进行分子动力学和能量学的计算进行薄膜生长过程的模拟。

参 考 文 献

- [1] 日本学術振興会第131委員会編, 薄膜ハンドブック, 1編2章, 薄膜の製作法, オーム社, S58, 64—88.
- [2] 横田俊一監修, 薄膜の作製、評価とその応用技術ハンドブック, 19—51(1985).
- [3] J. A. Venables, G. D. T. Spiller and M. Hanbücken, *Rept. Progr. Phys.*, 47, 399(1984).
- [4] J. A. Nieminen and K. Kaski, *Surface Science*, 185, L489—L496(1987).
- [5] H. Reiss, *J. Appl. Phys.*, 39, 11, 5045—5064(1968).
- [6] A. Kobayashi, S.-M. Paik, K. H. Khor and S. Das Sarma, *Surface Science*, 174, 48—54(1986).
- [7] A. Kobayashi, S.-M. Paik, and S. Das Sarma, *J. Vac. Sci. Technol.*, B4(4), 884—887(1986).
- [8] J. Salik, *J. Appl. Phys.*, 57(11), 5017—5023 (1986); 59(10), 3454—3457(1986).
- [9] Karl-Heinz Müller, *J. Appl. Phys.*, 58(7), 2573—2576(1985).
- [10] M. H. Grabow and G. H. Gilmer, *Mat. Res. Symp. Proc.*, 56, 13—18(1986).
- [11] D. Nicholson and N. G. Parsonage, Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption, Academic Press INC. (London) LTD., pl—10.
- [12] 田曾举等, 半导体学报, 261—269, 3(1987).
- [13] 肖纪美, 合金能量学, 421—430, 上海科学技术出版社, (1985).
- [14] 斯崇奎, 半导体技术, No. 6, 35(1982).
- [15] N. J. Tayler, *Surface Science*, 4, 161(1966).
- [16] M. Prutton, Surface Physics, Oxford University Press, (1975).
- [17] A. Mlynczak and R. Niedermayer, *Thin Solid Films*, 28, 37(1975).
- [18] P. W. Steinlage and H. Mayer, *Thin Solid Films*, 28, 151(1975).
- [19] 胡廣祥, 钱苗根主编, 金属学, 80—81, 上海科学技术出版社, (1984).
- [20] Я. С. 乌曼斯基, 金属物理, 赵坚等译, 160—167, 北京, 冶金工业出版社, (1985).
- [21] R. 戈默, 金属表面上的相互作用, 张维试等译, 2—4, 北京科学出版社, (1985).

Computer Simulation of Thin Film Growth and Interface Structure

Tian Minbo, Wang Yinhua and Liang Chunfu

(Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing)

Abstract

Some of the processes involved in thin film nucleation and growth are discussed. Some phenomena presented in homogeneous and heteroepitaxy growth are also investigated. By means of computer simulation, the interface potential, the interface distort and the interface defect are specially emphasized. The surface morphology of vapor-deposited and LPE films is demonstrated by computer simulation. The comparison and identify of this work with the experimental results are also given.

KEY WORDS : Thin film, Computer simulation, Surface and interface, Misfit dislocation, Epitaxial growth, Adsorption, Desorption and surface migration, Diffusion