

# 凸曲率衬底外延生长界面演化的晶体相场模拟\*

## Simulation of Epitaxial Growth Interface on Convex Substrate Using Phase Field Crystal Method

黄礼琳<sup>1</sup>, 华平<sup>1</sup>, 王玉玲<sup>1</sup>, 黄创高<sup>1,2</sup>, 高英俊<sup>1,2\*\*</sup>

HUANG Li-lin<sup>1</sup>, HUA Ping<sup>1</sup>, WANG Yu-ling<sup>1</sup>, HUANG Chuang-gao<sup>1,2</sup>, GAO Ying-jun<sup>1,2</sup>

(1. 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004; 2. 广西大学广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 广西南宁 530004)

(1. College of Physics Science and Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Ministry Key Laboratory for Non-ferrous Metal and Featured Materials, Nanning, Guangxi, 530004, China)

**摘要:**【目的】采用晶体相场模型模拟衬底分别为平面和凸面时外延层的生长过程。【方法】研究晶格错配度较大( $\epsilon = 0.10$ )且衬底倾角较小( $2 \sim 5^\circ$ )时,系统自由能和外延层总原子数的变化,分析衬底曲率和衬底倾角对系统自由能曲线和总原子数曲线的影响。【结果】研究表明:衬底曲率为平面时,系统自由能随着倾角的增加而增加,外延层总原子数也随着倾角的增加而增加;衬底曲率为凸面时,系统自由能随着倾角的增加而减少,外延层总原子数也随着倾角的增加而减少。【结论】通过微调衬底的倾角能改变系统的自由能和外延层总原子数。

**关键词:**异质外延 晶体相场 凸面衬底 原子数

**中图分类号:** TG111.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2014)03-0241-06

**Abstract:**【Objective】Phase-field crystal model is employed to simulate the process of growth of epitaxial layer on plane and convex substrates.【Methods】Under the condition of the large lattice mismatch ( $\epsilon = 0.10$ ) and the small inclination, the influence of the curvature and the angle of the substrate on the systematic free energy and the total atomic number of the epitaxial layer were analyzed.【Results】The results show that when the curvature of the substrate is plane, the free energy increase with the increase of the substrate angle, and so is the total atomic number of the epitaxial layer; when the curvature of the substrate is convex, the free energy decrease with the increase of substrate angle, and so is the total atomic number of the epitaxial layer.【Conclusion】We can trimming the substrate angle to alter the system's free energy and the total atomic number of the epitaxial layer.

**Key words:** heteroepitaxy, phase field crystal, convex substrate, atomic number

收稿日期:2013-10-10

修回日期:2013-12-11

作者简介:黄礼琳(1980-),男,博士研究生,主要从事材料微结构的研究。

\* 国家自然科学基金(51161003,50661001,50061001),广西自然科学基金重点基金(2012GXNSFDA053001)、广西大学广西有色金属及特色材料加工重点实验室开放基金(GXKFJ12-01)和2012年广西大学本科实验技能与科技创新能力训练项目资助。

\*\* 通讯作者:高英俊(1962-),男,教授,博士生导师,主要从事新材料设计与计算机模拟实验研究。E-mail: gaoyj@gxu.edu.cn。

【研究意义】异质外延是指在一种单晶表面定向长出另一种单晶的过程<sup>[1]</sup>,其中外延部分称为外延层,提供外延基础的晶体称为衬底。薄膜异质外延的研究和开发为微电子学、光电子学、磁电子学等新兴交叉学科的发展提供了材料基础。随着固态高科技产业(集成电路产业、固体发光和激光器件产业、磁记录材料和器件产业等)的迅速发展,对外延生长的质量要求越来越高<sup>[2]</sup>。由于计算机技术的飞速发展,人们已经可以用计算机来模拟外延生长演化的微观过程。【前人研究进展】目前,已有许多种方法用于模拟晶体的异质外延生长,例如,蒙特卡罗方法,分子动力

学等<sup>[3,4]</sup>。最近,Elder等<sup>[5,6]</sup>基于密度泛函理论提出了晶体相场模型(phase field crystal model,PFC),该模型能够反映原子空间尺度和扩散时间尺度上的现象,还可以自洽地耦合弹性能、各向异性以及对称性等原子尺度信息,为研究材料的微结构演化提供了一种行之有效的方法。**【本研究切入点】**本课题组应用PFC方法已经取得一些成果<sup>[7~9]</sup>。对于PFC方法用于晶体外延生长的研究,文献<sup>[10]</sup>已报道了平直衬底的外延层的不同生长方式。但是,对衬底为凸面时,外延层界面形态的演化的研究还未见报导。**【拟解决的关键问题】**本文应用PFC模型,计算模拟平面和凸面衬底的外延生长过程及其形貌特征,揭示生长过程的界面结构演化规律。

## 1 模型与方法

### 1.1 晶体相场模型

本文采用由Elder等构建的晶体相场模型,其无量纲的自由能形式如下:

$$F[\phi(r)] = \int \left\{ \frac{\phi(r)}{2} [\gamma + (q^2 + \nabla^2)^2] \phi(r) + \frac{1}{4} \phi^4(r) + V\phi(r) \right\} dr, \quad (1)$$

式中,  $\phi$  是一个保守序参量,反映局域原子密度;  $\gamma$  是与系统温度有关的参量,其值越大,表示温度越高;  $q$  是波矢,  $q=2\pi/a$ ,  $a$  是晶格常数。  $V$  是一个用于确定衬底的外势场能量。

由Chan-Hilliard方程得出其动力学方程为<sup>[6,10]</sup>

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 (\delta F / \delta \phi) = \nabla^2 ((\gamma + (q^2 + \nabla^2)^2) \phi + \phi^3 + V), \quad (2)$$

在计算前,需定义原子密度场  $\phi$  和外势场强度  $V$ <sup>[11]</sup>。初始时刻:外延层

$$\phi = \phi_0, \quad (3)$$

在衬底层

$$\phi = A_t (\cos(q_x x) \cos(q_y y / \sqrt{3}) - \cos(2q_y y / \sqrt{3}) / 2) + \phi_0, \quad (4)$$

其中  $A_t = -\frac{4}{5} [\phi_0 + \frac{1}{3} \sqrt{-15r - 36\phi_0^2}]$ 。

外势场的施加,在外延层,外势场强度为

$$V = \phi_0, \quad (5)$$

在衬底层,有

$$V = V_0 (\varphi - \varphi_0) + \varphi_0 = V_0 [A_t (\cos(q_x x) \cos(q_y y / \sqrt{3}) - \cos(2q_y y / \sqrt{3}) / 2)] + \varphi_0, \quad (6)$$

在晶体相场模型中,系统的基态对应应有3种平衡相——液相(liquid),三角相(triangular),条状相

(strip)。在二维系统中,可以使用单模近似法获得平衡时各相的自由能密度,然后确定相图,如图1所示。在本文中,固相用三角晶相表示。

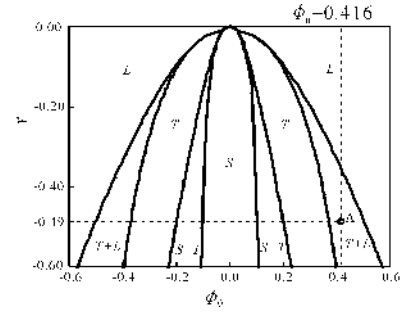


图1 晶体相场的二维相(L,T,S分别表示液相,三角相,条状相)

Fig. 1 Two dimensional phase diagram of phase field crystal (L,T,S indicate liquid,triangular and strip, respectively)

### 1.2 计算方法

本文采用半隐式傅里叶谱方法对动力学方程进行求解,其离散格式为<sup>[12]</sup>

$$\frac{\tilde{\phi}_{k,t+\Delta t} - \tilde{\phi}_{k,t}}{\Delta t} = -k^2 \{ [\gamma + (q^2 - k^2)^2] \tilde{\phi}_{k,t+\Delta t} + \tilde{\phi}_{k,t}^3 + V_k \}, \quad (7)$$

其中,  $\tilde{\phi}_{k,t}$ ,  $\tilde{\phi}_{k,t}^3$ ,  $V_k$  分别表示  $\phi$ ,  $\phi^3$ ,  $V$  的傅里叶变换,  $k$  为波矢。本文计算区域为  $512\Delta x \times 512\Delta x$  ( $64a^* \times 64a^*$ )。其中,  $a^*$  为原子的直径。  $q_s = (\sqrt{3}/2)q_0$ , 错配度  $\epsilon = (q_0 - q)/q_0$ ,  $q_0 = 1.0$ 。  $\epsilon = 1 - q$ , 在此,取错配度  $\epsilon = 0.10$ ,  $q = 0.90$ 。

$V_0$  表示外势场强度,在此可取  $V_0 = 1.0$ 。可以通过旋转坐标  $x, y$  来使衬底晶体倾转一定角度  $\theta$ 。在固液两相区选取  $\gamma = -0.49$ ,原子平均密度为  $\phi_0 = 0.416$ ,其它参数为  $\Delta t = 0.3$ ,  $\Delta x = \pi/4$ 。设衬底厚度为7个原子层。凸曲率半径为  $R = 512$  格点。

## 2 结果与分析

### 2.1 平面外延生长模拟结果与分析

图2为平面衬底,错配度  $\epsilon = 0.10$ ,衬底倾角  $\theta$  取  $2^\circ$ 时,得出的外延层生长模拟( $t$ 表示步长)。图3为相应的自由能曲线。

结合图2、图3和图4可知,在平界面,衬底倾角  $\theta = 2^\circ$ 时,外延层生长过程如下:在模拟的初始时刻,即  $0 \sim 5000$  步时,系统自由能曲线下降,但外延层还没有生长,此时为孕育区。此时观察平直衬底外延层总原子数图,可以看到,  $0 \sim 4000$  步,外延层总原子数没有变化。模拟步长从5000开始,外延层在衬底表面逐渐向上生长。随着外延层逐渐生长,外延层面积逐渐变大,体自由能变大,表现为自由能曲线向上升

高。在 5000~40000 步之间,外延层生长较迅速,表现为自由能曲线斜率较大。在 30000~60000 步之间,外延层产生失配位错,释放部分弹性畸变能,自由能曲线在此阶段斜率变小,到达 60000 步,外延层失配位错全部产生,所释放的弹性畸变能导致自由能曲线有一个小的平台(在 60000 步左右)。随后,外延层继续生长,但生长速率较慢,自由能曲线斜率比先前小。外延层总原子数的变化情况(即原子数曲线的走向)与自由能曲线相似:在 5000~40000 步之间,原子数增加较快;在 60000 步处,有个小的平台;随后生长速率变小,直至模拟结束。

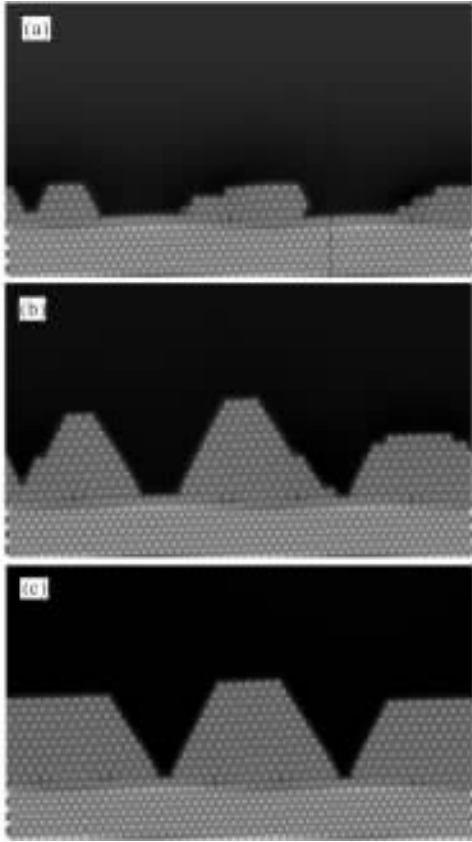


图 2 异质外延生长模拟( $\theta = 2^\circ$ )

Fig. 2 Simulated diagrams of heteroepitaxial growth ( $\theta = 2^\circ$ )

(a)  $t = 20000$ , (b)  $t = 60000$ , (c)  $t = 150000$

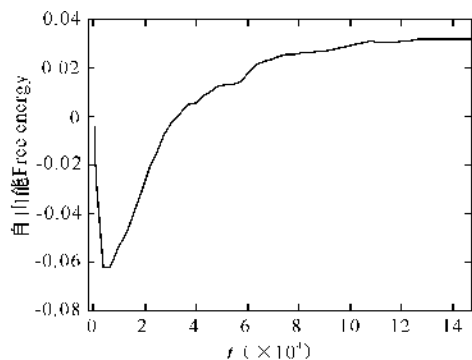


图 3 衬底为平面,外延生长自由能曲线( $\theta = 2^\circ$ )

Fig. 3 Free energy of plane substrate( $\theta = 2^\circ$ )

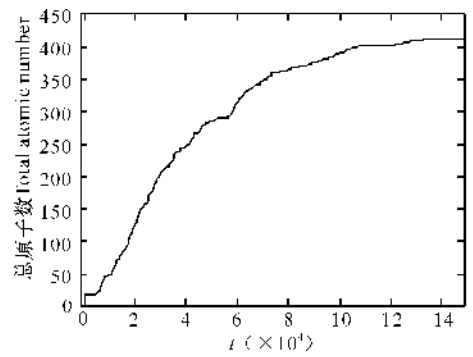


图 4 平直衬底下,外延层总原子数( $\theta = 2^\circ$ )

Fig. 4 Total atomic number of the epitaxial layer of plane substrate( $\theta = 2^\circ$ )

由图 5 和图 6 可以看出,在平直衬底下,衬底倾角为  $3^\circ \sim 5^\circ$  时,外延层的生长情况与  $2^\circ$  时相似,在  $0 \sim 5000$  步自由能曲线下降,但外延层还没有开始生长。5000 步之后,外延层生长,外延层表面积变大,体系自由能变大,导致系统自由能曲线上升迅速。随后产生位错,失配位错的产生,释放了部分弹性畸变能,导致外延层自由能曲线上升变缓。60000 步之后,外延层持续生长,但斜率较先前的要小,直至模拟结束。其中,倾角角度数越大,系统自由能曲线上升的幅度越大。

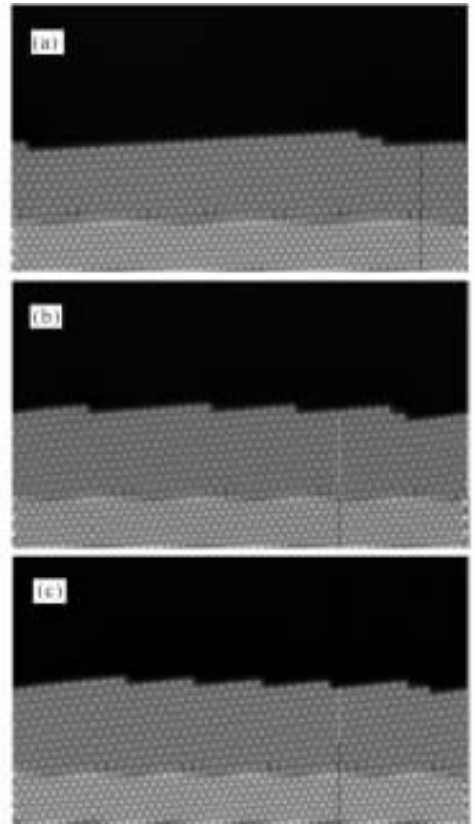


图 5 平直衬底下,异质外延生长模拟(150000 步)

Fig. 5 Simulated diagrams of heteroepitaxial growth of plane substrate ( $t = 150000$ )

(a)  $\theta = 3^\circ$ , (b)  $\theta = 4^\circ$ , (c)  $\theta = 5^\circ$

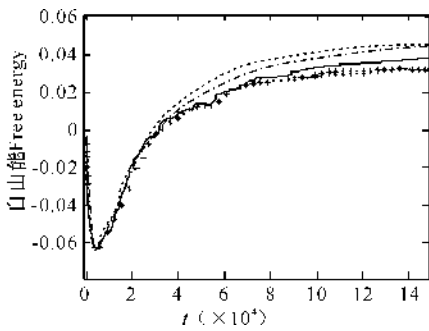


图6 平直衬底下,不同倾角自由能曲线

Fig. 6 Free energy of plane substrate on different angle  
\* :2°, — :3°, - · - · - :4°, - - - - :5°

图7是平直衬底下,不同倾角外延层总原子数图。由图可知,在平直衬底下,随着倾角度数的增加,外延层的原子数曲线斜率也增加,生长末期的原子数也增加。在2°时,模拟末期外延层的总原子数大约为410个,而5°时,模拟末期外延层的总原子数大约为520个,增加了约25%,由此我们可以知道,在平直衬底下,欲使外延层生长出较多的原子,可以使衬底倾角稍微增大。

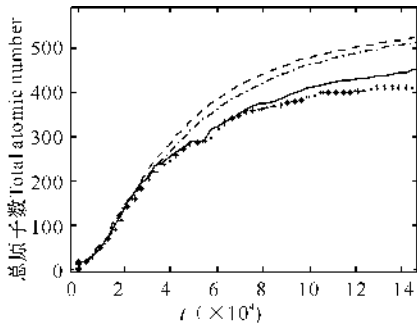


图7 平直衬底下,不同倾角外延层总原子数

Fig. 7 Total atomic number of the epitaxial layer of plane substrate on different angle

\* :2°, — :3°, - · - · - :4°, - - - - :5°

平直衬底下外延层生长的机理分析:在衬底倾角为2°时,外延层为岛状生长,这是由于晶格失配,导致弹性畸变能得到积累,为了使积累的能量能够得到释放,需使外延层表面积增大,通过增大表面积释放多余的能量。在衬底倾角为3~5°时,外延层为层状生长,这是由于在外延层生长过程中,外延层和衬底之间产生了较2°时更多的位错,这些位错释放了部分弹性畸变能,使表面得以以层状方式生长。

## 2.2 凸面时生长模拟结果与分析

图8为衬底曲率为凸,曲率半径为512时,错配度 $\epsilon = 0.10$ ,衬底倾角 $\theta$ 取2°时,得出的外延层生长模拟,图9为相应的自由能曲线。

结合图8和图9可知,在凸界面,曲率半径 $R = 512$ ,衬底倾角 $\theta = 2^\circ$ 时,外延层生长过程如下:在模拟的初始时刻,从0~5000步,自由能曲线下降,但外

延层表面还未开始生长,此时为孕育期。接着,在5000~60000步,外延层迅速生长,外延层面积迅速变大,导致体自由能变大,自由能曲线迅速上升。到40000步左右,产生失配位错,外延层弹性畸变能得到释放,自由能曲线有个小的平台。随后,至80000步左右,生长停止,系统自由能曲线保持水平不变。

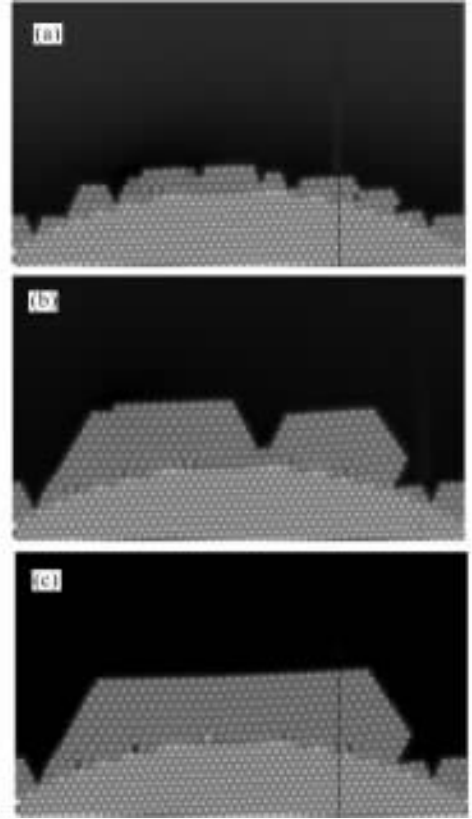


图8 衬底倾角 $\theta = 2^\circ$ 外延生长模拟

Fig. 8 Simulated diagrams of heteroepitaxial growth ( $\theta = 2^\circ$ )

(a)20000,(b)60000,(c)150000

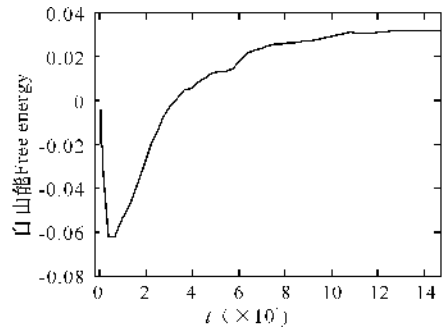


图9 凸界面衬底,倾角( $\theta = 2^\circ$ )自由能曲线

Fig. 9 Free energy of convex substrate ( $\theta = 2^\circ$ )

结合图10可知,在凸界面,曲率半径 $R = 512$ ,衬底倾角 $\theta = 2^\circ$ 时,外延层原子数由开始迅速增加,到30000~60000步有些小的震荡,再到90000步停止生长,原子数曲线保持水平。模拟末期,原子数达到340个左右。

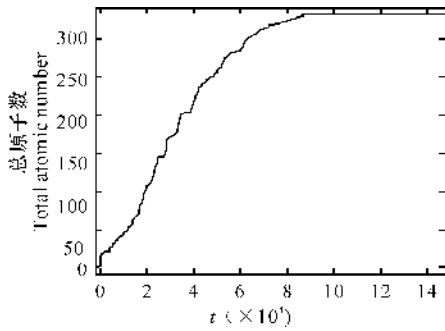


图 10 凸界面衬底, 倾角 ( $\theta = 2^\circ$ ) 外延层总原子数

Fig. 10 Total atomic number of the epitaxial layer of convex substrate ( $\theta = 2^\circ$ )

由图 11 和图 12 可以看出, 在凸衬底下, 衬底倾角为  $3^\circ \sim 5^\circ$  时, 外延层的生长情况与  $2^\circ$  也相似。在  $0 \sim 5000$  步自由能曲线下降, 为外延层生长的孕育期。接着外延层开始生长, 外延层体自由能变大, 导致系统自由能曲线上升。把在  $2^\circ \sim 5^\circ$  的外延层生长自由能曲线画在同一幅图中可以看到, 在外延层生长阶段, 自由能曲线斜率几乎相同, 只是生长的持续时间有别。倾角为  $5^\circ$  时, 外延层在 50000 步左右即停止生长, 而随着倾角的变小, 外延层生长持续时间变久, 其中  $2^\circ$  的自由能曲线保持生长直到 80000 步。因此, 倾角度数越大, 系统自由能曲线上升幅度越大。

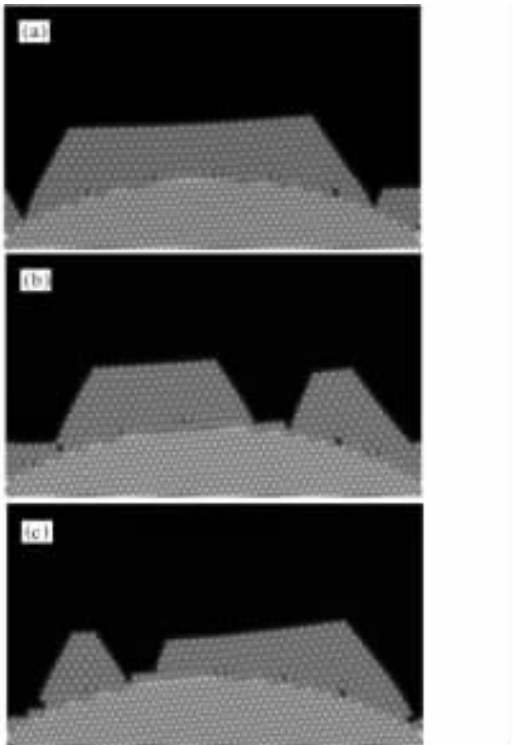


图 11 凸形衬底下, 不同倾角外延生长模拟 (150000 步)

Fig. 11 Simulated diagrams of heteroepitaxial growth on convex substrate ( $t = 150000$ )

(a)  $\theta = 3^\circ$ , (b)  $\theta = 4^\circ$ , (c)  $\theta = 5^\circ$

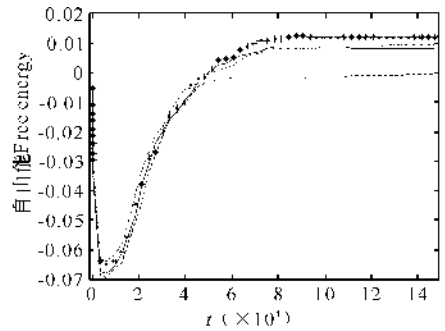


图 12 凸形衬底下, 不同倾角外延生长自由能曲线

Fig. 12 Free energy of convex substrate on different angle

\* :  $2^\circ$ , — :  $3^\circ$ , - · - · - :  $4^\circ$ , - - - - :  $5^\circ$

图 13 为凸形衬底下, 倾角为  $2^\circ \sim 5^\circ$  外延层总原子数。由图可知, 在凸形衬底下, 随着倾角度数的增加, 外延层的原子数曲线斜率几乎保持不变, 但随着模拟倾角由小 ( $2^\circ$ ) 到大 ( $5^\circ$ ), 外延层生长的持续时间由长 (约 80000 步) 变短 (约 50000 步), 导致模拟末期, 外延层的原子数由多 (约 330 个) 到少 (约 250 个), 由此我们可以知道, 在凸形衬底下, 欲使外延层生长出较多的原子, 可以使衬底倾角稍微减小。

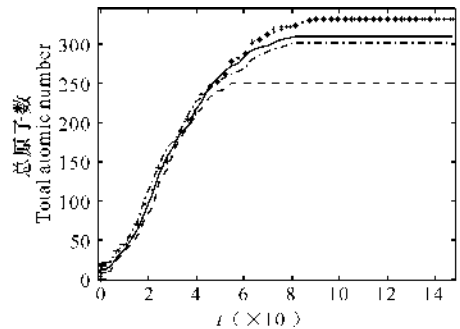


图 13 凸形衬底下, 不同倾角外延层总原子数

Fig. 13 Total atomic number of the epitaxial layer of convex substrate on different angle

\* :  $2^\circ$ , — :  $3^\circ$ , - · - · - :  $4^\circ$ , - - - - :  $5^\circ$

凸曲率衬底下外延层生长的机理分析: 在衬底倾角为  $2^\circ$  和  $3^\circ$  时, 外延层几乎依附于衬底生长, 外延层表面缺陷较少, 呈一块状结构, 而在衬底倾角为  $4^\circ$  和  $5^\circ$  时, 外延层都从中部裂开, 呈两块状结构。这是由于在倾角为  $2^\circ$  和  $3^\circ$  时, 外延层与衬底界面处产生较多位错, 使得弹性畸变能得到释放, 使外延层呈层状生长。而  $4^\circ$  和  $5^\circ$  时, 外延生长过程中产生的弹性畸变不能通过位错释放, 导致外延层开裂, 通过增加表面积, 释放多余的弹性畸变能。

### 3 结论

(1) 在衬底为平面时, 随着倾角的增加 ( $2^\circ \sim 5^\circ$ ), 至模拟结束, 系统自由能也增加, 而外延层原子数则

增加(410~520个)。当我们想要外延层有较多的原子时,可以适当增加衬底的倾角。

(2)在衬底曲率半径为凸界面时,随着倾角的增加( $2^{\circ}\sim 5^{\circ}$ ),至模拟末期,系统自由能由大变小,而外延层原子数则减少(由330个减小到250个)。当我们想要外延层有较多的原子时,可以适当减小衬底的倾角。

#### 参考文献:

[1] 倪勇.应变驱动异质外延结构的形态演变[D].合肥:中国科学技术大学,2004.  
Ni Y. Strain-driven morphological evolution of heteroepitaxial structures[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2004.

[2] 吴自勤,王兵.薄膜生长[M].北京:科学出版社,2001.  
Wu Z Q, Wang B. Film growth[M]. Beijing: Science Press, 2004.

[3] Chen L Q. Phase-field models for microstructure evolution[J]. Annual Review of Materials Research, 2002, 32(1): 113-140.

[4] 高英俊,罗志荣,黄礼琳,等.变形合金的亚晶组织演化的相场模型[J].金属学报,2012,48(10):1215-1222.  
Gao Y J, Luo Z R, Huang L L, et al. Phase field model for microstructure evolution of subgrain in deformation alloy[J]. Acta Metall Sin, 2012, 48(10): 1215-1222.

[5] Elder K R, Katakowski M, Haataja M, et al. Modeling elasticity in crystal growth[J]. Physical Review Letters, 2002, 88(24): 245701.

[6] Elder K R, Grant M. Modeling elastic and plastic deformations in nonequilibrium processing using phase field crystals[J]. Physical Review E, 2004, 70(5): 51605.

[7] 高英俊,罗志荣,黄创高,等.晶体相场方法研究二维六角相向正方相结构转变[J].物理学报,2013,62(5):050507-050516.  
Gao Y J, Luo Z R, Huang C G, et al. Phase-field-crystal modeling for two-dimensional transformation from hexagonal to square structure[J]. Acta Phys Sin, 2013, 62(5): 050507-050516.

[8] 高英俊,王江帆,罗志荣,等.晶体相场方法模拟纳米李

晶结构[J].计算物理,2013,30(4):0577-0581.

Gao Y J, Wang J F, Luo Z R, et al. Nano-twin structure simulation with phase field crystal method[J]. Chinese Journal of Computational Physics, 2013, 30(4): 0577-0581.

[9] 高英俊,罗志荣,黄礼琳,等.韧性材料的微裂纹扩展和连通的晶体相场模拟[J].中国有色金属学报,2013,23(07):1892-1899.

Gao Y J, Luo Z R, Huang L L, et al. Phase-field-crystal modeling for microcrack propagation and connecting of ductile materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(07): 1892-1899.

[10] 陈成,陈铮,张静,等.晶体相场法模拟异质外延过程中界面形态演化与晶向倾侧[J].物理学报,2012,61(10):108103-108108.

Chen C, Chen Z, Zhang J, et al. Simulation of morphological evolution and crystallographic tilt in heteroepitaxial growth using phase-field crystal method[J]. Acta Phys Sin, 2012, 61(10): 108103-108108.

[11] Yu Y M, Backofen R, Voigt A. Morphological instability of heteroepitaxial growth on vicinal substrates: a phase-field crystal study[J]. J Crystal Growth, 2010, doi:10.1016.

[12] 罗志荣,黄世叶,茹谢辛,等.晶体相场法模拟大角度晶界的变形过程[J].广西科学,2013,20(4):311-315.  
Luo Z R, Huang S Y, Ru X X, et al. Phase field crystal modeling for deformation process of high-angle grain boundaries[J]. Guangxi Sciences, 2013, 20(4): 311-315.

[13] 卢成建,蒋丽婷,王玉玲,等.晶体相场法模拟小角度晶界的位错结构及其演化[J].广西科学,2013,20(4):316-320.

Lu C J, Jiang L T, Wang Y L, et al. Simulating structure of dislocation and its evolution in low angle grain boundary by phase field crystal method[J]. Guangxi Sciences, 2013, 20(4): 316-320.

(责任编辑:陈小玲)