

Si 中 30° 部分位错弯结-重构缺陷 运动特性的分子模拟

孟庆元¹, 王庆盛^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学航天科学与力学系, 150001, 哈尔滨; 2. 北京强度环境研究所, 100076, 北京)

摘要: 通过基于 EDIP (Environment-Dependent Interatomic Potential) 势函数的分子动力学模拟, 得到了左弯结-重构缺陷(LC)和右弯结-重构缺陷(RC)在 1 个周期内通过稳定状态之间的相互转化来实现运动的具体过程, 同时给出了 LC 和 RC 在不同温度和剪应力作用下的运动速度曲线. 通过 NEB(Nudged Elastic Band)方法结合紧束缚势函数, 计算出了 LC 和 RC 在 1 个周期内的迁移势垒, 验证了分子动力学结果的正确性. 计算结果表明, 含有重构缺陷(RD)的 LC 和 RC 相对于左弯结和右弯结具有较快的运动速度, 验证了之前得出的 RD 对 30° 部分位错的运动具有加速作用的结论, 并且通过对弯结运动过程中微观结构的分析, 从微观尺度上对这一结论进行了解释.

关键词: 部分位错; 分子动力学; 弯结-重构缺陷; 迁移势垒

中图分类号: O411.3; O474 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)05-0124-04

Molecular Simulation for Migration Characteristics of Kink-Reconstruction Defect Complex on 30° Partial Dislocation in Silicon

MENG Qingyuan¹, WANG Qingsheng^{1,2}

(1. Department of Astronautical Science and Mechanics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. Beijing Institute of Structure and Environment Engineering, Beijing 100076, China)

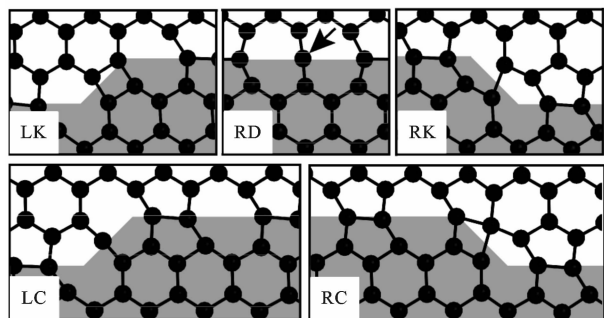
Abstract: The migration processes of left kink-reconstruction defect complex (LC) and right kink-reconstruction defect complex (RC) in one period are obtained by using the molecular dynamics method based on the environment-dependent interatomic potential (EDIP). The migrations proceed through the transformation among the steady states in the period. And the velocity characteristics of LC and RC are investigated under different temperature and shear stress conditions. The migration energies of LC and RC in one migration period are calculated by performing the nudged elastic band (NEB) calculations with the tight binding (TB) potential. These energy data coincide well with the dynamics results. It is known that LC and RC containing the reconstruction defect (RD) move faster than the left kink (LK) and right kink (RK), which validates our previous conclusion that RD can promote the motion of the 30° partial dislocation. Moreover, this conclusion is explained at the atomic level by the observation of microstructures during the motion.

Keywords: partial dislocation; molecular dynamics; kink-reconstruction defect complex; migration energy

在 Si、Ge 等半导体材料的生产和制备过程中, 不可避免地引入了位错等缺陷. 由于位错的存在, 严

重影响了半导体器件的光学和电学性能. 为了获得低位错密度、高质量的半导体器件, 人们以 Si 中的位错为研究对象, 进行了长期不懈的研究^[1-5].

在具有金刚石结构的 Si、Ge 材料中, 主要的可滑移失配位错是在 {111} 面内沿着 $\langle 110 \rangle$ 方向的 60° 位错和螺位错^[6]. 在一般的条件下, 60° 位错会分解为一个 30° 部分位错和一个 90° 部分位错, 螺位错会分解为 2 个 30° 部分位错, 并且 2 个部分位错之间都以堆垛层错相连^[1,4,6]. 对于 30° 部分位错和 90° 部分位错, 后者明显比前者更容易滑移出晶体^[7], 所以一般认为 Si 中位错的滑移主要是 30° 部分位错的运动. 理论^[4]和实验结果^[8]都表明, 在 Si、Ge 这样具有较高派纳势垒的材料中, 位错的运动是以弯结对 (kink-pair) 的形成和弯结沿着位错线方向的迁移来实现的. 30° 部分位错的位错芯经过重构以后可以形成如图 1 所示的 5 种缺陷形式, 分别为左弯结 (LK)、右弯结 (RK)、重构缺陷 (RD)^[9]、左弯结-RD 结构 (LC) 和右弯结-RD 结构 (RC)^[10], 其中 LC 由 RD 和 LK 结合产生, RC 由 RD 和 RK 结合产生.



图中的深色部分表示层错区

图1 30°部分位错的位错芯重构后形成的5种缺陷形式

本课题组曾经对 30° 部分位错的 LK 和 RK 的运动特性进行了详细的研究, 发现由于 LK 和 RK 的运动势垒比较高, 所以运动速度都很慢, 而含有 RD 的 RC 可以加速 30° 部分位错的运动^[11]. 本文将以含有 RD 的弯结-重构缺陷 (LC 和 RC) 为研究对象, 利用分子动力学方法和 NEB (Nudged Elastic Band) 方法^[12]研究 LC 和 RC 的运动特性, 并通过与前期结果^[11]的对比和分析, 对 RD 能加速纯弯结运动的结果从能量和微观原理上进行解释.

1 分子动力学模拟及结果

1.1 分子动力学模型

在分子动力学模拟中, 针对 LC 和 RC 分别建模, 其中 LC 模型的 3 条边为 4[111]、12[11-2]和

10.5[1-10], 包含 6 048 个原子, RC 模型的 3 条边为 4[111]、12[11-2]和 11.5[1-10], 包含 6 624 个原子. 模型中的位错线沿 [1-10] 方向. 计算中采用 3 边周期性边界条件模拟真实的晶体环境. 由于单根位错线的引入会因为边界处晶格的不匹配而无法使用周期性边界条件, 为此在模型中引入了具有相反柏氏矢量的位错偶极子, 以使模型整体柏氏矢量为 0.

由于 30° 部分位错是含有刃位错和螺位错的混合型位错, 所以位错偶极子可以根据 Hirth 和 Lothe^[4]的位移场公式建立. 具体方法为: 对于模型中的每个原子, 计算出偶极子在该原子处的螺型分量和刃型分量, 并且与模型四周的 16 个映像位错在该点的位移矢量进行叠加, 得出该点的真实位移, 同时将原子进行相应的移动, 叠加遍历模型中的所有原子之后, 即可得到含有位错偶极子的初始构型.

1.2 分子动力学参数设定

考虑到计算规模比较大, 时间尺度比较长, 计算中选择分子动力学模拟中常用的 EDIP (Environment-Dependent Interatomic Potential)^[13]经验势函数来描述分子之间的相互作用. EDIP 势函数是惟一可以同时较好地描述 30° 部分位错和 90° 部分位错的经验势函数^[13]. 外加剪应力采用 Parrinello-Rahman 方法沿 30° 部分位错柏氏矢量方向施加, 使 LC 和 RC 在 {111} 滑移面内移动.

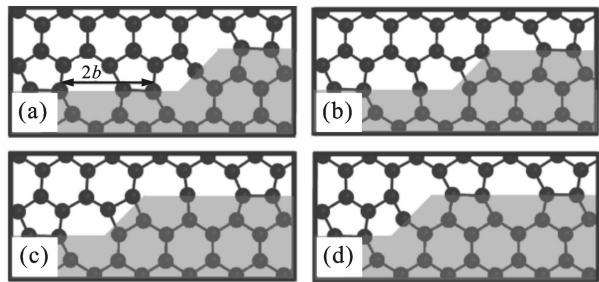
为了获得 LC 和 RC 在不同温度与应力情况下的运动特性, 本文将计算分为 2 部分: 第 1 部分剪应力 σ 恒定为 2 GPa, 温度从 1 000 K 开始, 每增加 50 K 后做一次计算, 最高温度为 1 300 K; 第 2 部分保持 1 100 K 恒定, 外加剪应力从 0.5 GPa 开始, 每增加 0.25 GPa 后做一次计算, 最高剪应力为 2.5 GPa. 每次计算步长设为 1 fs, 持续 300 ps, 每隔 0.5 ps 记录一次模型的构型.

通过对比同一次计算中不同时刻的构型, 可以得出 LC 和 RC 的位移, 从而计算出速度. 由于模型是由位错偶极子构成的, 所以计算速度时必须考虑偶极子之间的相互作用对位错速度的影响. 但是, 考虑到本文所建模型的尺寸及计算中施加的应力较大, 所以在其后给出的速度结果中忽略了偶极子间的相互作用对位错速度的影响.

1.3 分子动力学结果

通过分析 LC 运动过程中构型的变化可以发现, LC 在 1 个运动周期 $2b$ (b 为矢量 $1/2\langle 110 \rangle$ 的模) 内通过稳定状态之间的相互转化实现运动. 具体

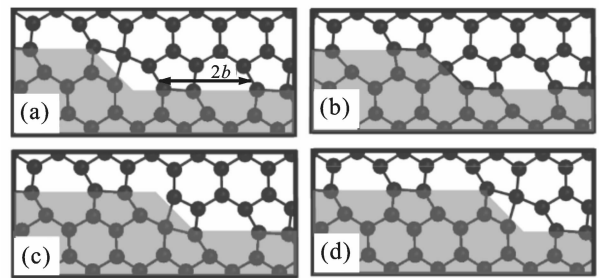
运动过程如图2所示,其中图2b、2c为2个中间稳定状态.在分子动力学模拟过程中可以观察到,LC在各稳定状态停留的时间有长有短,这是由各状态之间的能量势垒差异造成的.从图2中还可以发现,正常Si原子为含有4个共价键的饱和结构,而在1个周期内LC的所有稳定状态的微观结构中,中心原子为含有1个悬键的非饱和原子(3个共价键).



图中的深色部分表示层错区

图2 LC在1个运动周期内的运动过程

与LC的运动过程相类似,RC在1个周期内的运动也是通过中间稳定状态的转化来实现的.具体过程如图3所示,其中图3b、3c为相应的中间稳定状态.与LC不同的是,图3中所有稳定状态的中心原子均为过饱和原子(与周围5个原子形成共价键),即中心原子相对于4个共价键的稳定结构多出1个共价键.



图中的深色部分表示层错区

图3 RC在1个运动周期内的运动过程

图4所示为LC和RC在2 GPa剪应力作用下,运动速度随温度升高而变化的情况.当体系温度高于1 000 K时,随着温度的升高,运动速度迅速增大,这是因为高温下原子振动加快,动能增大,可以较容易跨越迁移势垒.从图4中可以看到,RC在温度较高时速度快于LC.

图5为LC和RC在体系温度为1 100 K时的运动速度随外加剪应力变化的情况.当剪应力达到0.5 GPa时,LC和RC开始低速运动,随着剪应力的增加,LC和RC的运动速度也随之增大.在整个

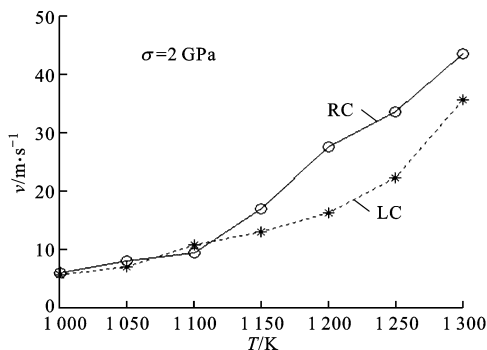


图4 LC和RC的运动速度随温度的变化

过程中,RC的运动速度始终大于LC的运动速度.

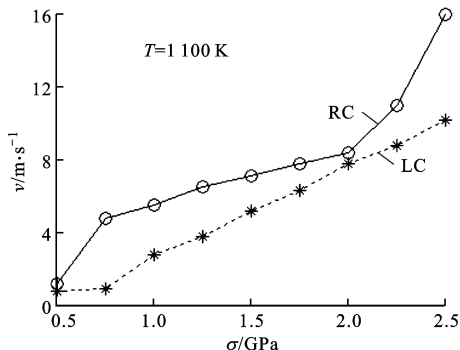


图5 LC和RC的运动速度随外加剪应力的变化

2 迁移势垒的计算

从分子动力学模拟过程可以发现,LC和RC的运动经历了一系列的稳定状态,这些状态周期性地出现使得弯结发生迁移.从一个状态转换到另一个状态时需要跨越势垒,这些势垒的高低决定着迁移过程^[3,7],进而决定着LC和RC的运动性质.如果单纯在分子动力学过程中通过记录每一步总能量的方法得到势垒高度,会因为温度产生的热涨落以及结构受剪应力变形产生的形变能使得最终的能量结果误差超出可接受范围.所以,本文采用基于紧束缚势函数(TB)^[14]的NEB方法^[12],对LC和RC在1个周期内的迁移势垒进行精确计算.

NEB方法是在初始和最终结构之间进行插值得到一系列“镜像”,这些镜像之间存在弹性相互作用以保持它们在路径上的平均分布,在保持镜像之间弹性作用存在的情况下,在势能面上寻找这些“镜像”可能的能量最低点,而将这些具有能量最低点的镜像连接起来的路径就是结构变化的能量最低路径,路径上的能量最高点称为“鞍点”,路径上相邻的最高与最低点的能量差定义为势垒.

NEB方法需要输入初始与最终时刻的构型,在我们的研究中,就需要输入LC和RC在运动过程中各稳定状态(即能量最低)时的构型.本文采用分子动力学模拟结果(见图2、图3)中的稳定状态作为NEB方法的输入,其中用于NEB计算的LC模型包含468个原子,RC模型包含540个原子.通过NEB计算,可以得出LC和RC在1个运动周期内的最低能量路径,再分别以LC和RC的初始构型的能量作为参考值,求出LC和RC在1个周期内的最低相对能量路径,如图6所示.从图6中可以得出:LC的迁移势垒为1.82 eV,RC的迁移势垒为1.12 eV.

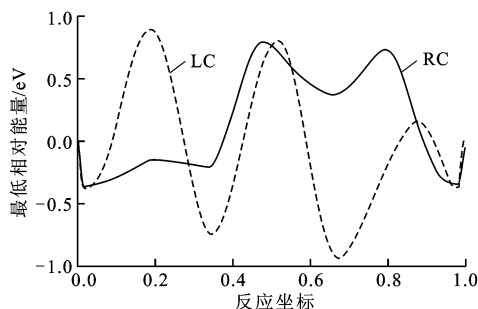


图6 LC和RC在1个迁移周期中的最低相对能量路径

3 结果讨论及总结

从LC(1.82 eV)和RC(1.12 eV)的迁移势垒可以看出,LC运动过程中所克服的势垒要大于RC所克服的势垒,所以RC比LC更容易运动.这和分子动力学模拟中所得出的RC的速度快于LC的结论是一致的.同时,将LC和RC的势垒值与LK(2.82 eV)和RK(2.26 eV)的势垒值^[11]进行对比后发现,含有RD结构的LC的势垒值比LK的降低了1 eV,RC的势垒值相对于RK的降低了1.14 eV.所以,RD在 30° 部分位错的运动过程中可以增加其运动速度.

将LK和RK在1个周期内的运动过程^[11]与LC、RC的运动过程相比较发现,在LK和RK运动过程中的所有稳定状态,其中心原子都是含有4个键的饱和结构. RD的引入使LC的所有稳定状态的中心原子都是非饱和原子(含有1个悬键),使RC的所有稳定状态的中心原子都是过饱和原子(中心原子与最邻近的5个原子成键).在运动过程中,LC的非饱和结构和RC的过饱和结构相对于LK和RK的饱和结构来说,原子更容易成/断键,所以LC和RC在运动过程中需要克服的势垒值要比LK和RK的小,这和前面有关迁移势垒的论述是一致的.

综上所述,本文采用分子动力学方法和NEB方法对 30° 部分位错中的弯结-重构缺陷LC和RC的运动特性进行了研究:通过基于EDIP势函数的分子动力学模拟,得出了LC和RC在1个运动周期内的具体运动过程,给出了LC和RC的运动速度随温度和剪应力变化的情况,之后又利用NEB方法计算出了LC和RC的迁移势垒,验证了分子动力学模拟结果的正确性;通过与王超营等人^[11]所得结果的对比,从能量上验证了RD对 30° 部分位错的加速作用,并且从微观原理上进行了解释.经过以上综合分析可以得出结论:在位错运动过程中形成的弯结的微观结构决定了 30° 部分位错的运动特性.

参考文献:

- [1] BLUMENAU A T, JONES R, FRAUENHEIM T, et al. Dislocations in diamond: dissociation into partials and their glide motion [J]. Phys Rev; B, 2003, 68 (1): 014115. 1-014115. 9.
- [2] 杨立军,孟庆元,李根,等. Si晶体中 60° 位错与空位缺陷相互作用的分子动力学研究[J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(11): 1353-1356.
YANG Lijun, MENG Qingyuan, LI Gen, et al. Molecular dynamics simulation of interaction between a 60° dislocation and vacancy defects in Si crystal [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2006, 40(11): 1353-1356.
- [3] OYAMA N, OHNO T. Migration processes of the 30° partial dislocation in silicon [J]. Phys Rev Lett, 2004, 93(19): 195502. 1-195502. 4.
- [4] HIRTH J P, LOTHE J. Theory of dislocation [M]. 2nd ed. New York: Wiley, 1982: 59-61, 73-78, 532-544.
- [5] FARBER B Y, IUNIN Y L, NIKITENKO V I, et al. Barriers for the kink motion on dislocation in Si [J]. Phys Status Solidi; A, 1993, 138(2): 557-571.
- [6] DUESBERY M S, RICHARDSON G Y. Dislocation core in crystalline materials [J]. Critical Reviews in Solid State & Materials Sciences, 1991, 17(1): 1-46.
- [7] KOLAR H R, SPENCE J C H, ALEXANDER H. Observation of moving of dislocation kinks and unpinning [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(19): 4031-4034.
- [8] GOTTSCHALK H, HILLER N, SAUERLAND S, et al. Constricted dislocation and their use for TEM measurements of the velocities of edge and 60° dislocation in silicon [J]. Phys Status Solidi; A, 1993, 138 (2): 547-555.
- [9] BULATOV V V, JUSTOZ J F, CAI Wei, et al. Pa-

- parameter-free modeling of dislocation motion; the case of silicon [J]. *Philos Mag: A*, 2001, 81(5): 1257-1281.
- [10] BULATOV V V, YIP S, ARGON A S. Atomic modes of dislocation mobility in silicon [J]. *Philos Mag: A*, 1995, 72(2): 453-469.
- [11] 王超营, 孟庆元, 李成祥, 等. Si 中 30 度部分位错弯结运动特性的分子模拟[J]. *计算物理*, 2008, 25(4): 488-492.
- WANG Chaoying, MENG Qingyuan, LI Chengxiang, et al. Molecular simulation for the migration characteristic of kink on the 30° partial dislocation in silicon [J]. *Chinese Journal of Computational Physics*, 2008, 25(4): 488-492.
- [12] MILLS G, JONSSON H. Quantum and thermal effects in H₂ dissociative adsorption; evaluation of free energy barriers in multidimensional quantum systems [J]. *Phys Rev Lett*, 1994, 72(7): 1124-1127.
- [13] JUSTO J F, BAZANT M Z, KAXIRAS E, et al. Interatomic potential for silicon defects and disordered phases [J]. *Phys Rev: B*, 1998, 58(5): 2539-2550.
- [14] LENOSKY T J, KRESS J D, KWON I, et al. Highly optimized tight-binding model of silicon [J]. *Phys Rev: B*, 1997, 55(3): 1528-1543.

(编辑 葛赵青)