

УДК 539.216:519.876.5

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕДИ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОСАЖДЕНИИ

И.Г. Марченко

ННЦ «Харьковский физико-технический институт», ул. Академическая 1, г. Харьков 61108, Украина

E-mail: march@vl.kharkov.ua

Поступила в редакцию 15 февраля 2006 г.

В работе методом компьютерного моделирования исследован процесс образования наноструктуры пленок меди при низкотемпературном осаждении. Получены временные зависимости шероховатости пленки. Показано, что образование наноструктуры, связано с морфологической неустойчивостью поверхности в процессе осаждения. Механизм зарождения микротрещин в меди связан с флуктуационным зарождением на поверхности пленки зоны с дефектом упаковки. Развитие микротрещин и вакансионных кластеров, разделяющих наноблоки, определяется эффектом искривления траектории падающих атомов в силовом поле поверхностных атомов. Сделан вывод о переходе при низкотемпературном осаждении от стохастического роста к фазе упорядоченного роста нанокристаллов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: пленки, вакуумное осаждение, наноструктура, моделирование, медь.

Формирование микроструктуры пленок, осажденных из паровой фазы является объектом пристального внимания исследователей на протяжении многих лет [1,2]. В зависимости от температуры подложки T полученные пленки имеют различную структуру. Впервые классификация структурного состояния пленок была разработана в работе Б.А. Мовчана и А.В. Демчишина [3]. Было установлено, что для осаждаемых металлов существуют 3 различных температурных интервала, разделенных температурами $T_1 \approx 0,3T_{пл}$ и $T_2 \approx 0,5T_{пл}$, где $T_{пл}$ - температура плавления наносимого материала. Считается, что процессы образования крупных микрокристаллитов в зоне III ($T > T_2$) связаны с процессами объемной диффузии. Образование столбчатой структуры в температурной зоне II соотносят с поверхностной самодиффузией. Зона I ($T < T_1$) является областью низкотемпературного осаждения. Поверхность пленок в этой зоне состоит из куполообразных микрокристаллитов, которые имеют блочную структуру и поры по границам. Такие пленки обладают микротвердостью в несколько раз превосходящую микротвердость массивного отожженного материала. С уменьшением температуры размеры кристаллитов и блочной структуры уменьшаются. До настоящего времени окончательно не установлены физические механизмы формирования микроструктуры пленок в температурной зоне I.

С развитием техники сверхвысокого вакуума и внедрением в практику исследования туннельного атомного микроскопа существенно расширился круг исследований наноструктуры и изменение морфологии поверхности [4-6]. Было установлено, что при эпитаксиальном осаждении из молекулярных пучков (Molecular beam Epitaxy) в условиях низкотемпературного осаждения наблюдается изменение формы поверхности и образование наноструктур [7-8]. Это позволило предположить взаимосвязь между процессами неустойчивого роста поверхности при атомном осаждении и формированием объемной наноструктуры осаждаемых пленок.

В последние годы для изучения сложных неравновесных систем все более широкое применение находит метод компьютерного моделирования. Для исследования осаждения пленок использовались методы Монте-Карло [9-13], баллистического осаждения [14,15], молекулярной динамики [16-21]. Наиболее полное описание физических процессов на атомарном уровне дает метод молекулярной динамики (ММД), который основан на решении уравнений движения для каждого осаждаемого атома пленки. В то же время эффективность его применения сдерживается малой производительностью существующих вычислительных машин. Вследствие этого динамика осаждения пленок рассматривалась в основном для двухмерных систем с модельными потенциалами не характерными для металлов и сплавов [16,17,20,21]. Лишь в последние лет пять начали появляться результаты исследования реальных трехмерных структур [18,19,22,23].

В работах [22,23] методами компьютерного моделирования было показано, что развитие наноструктуры пленок ниобия, имеющего ОЦК структуру, определяется морфологической неустойчивостью поверхности осаждения, что приводит к образованию наноблоков, разделенных микротрещинами и вакансионными порами. Стенки блоков были преимущественно ориентированы вдоль направления $\langle 100 \rangle$ и имели огранку плотноупакованных плоскостей типа (110). Металлы, обладающие другим типом кристаллической структуры, имеют отличные от (110) плотноупакованные плоскости. Это указывает на то, что симметрия кристаллической решетки осаждаемого материала может существенным образом определять структуру пленок, полученных при низкотемпературном осаждении.

Распространенной для металлов наряду с ОЦК является ГЦК структура. Возникает вопрос: определяется

ли формирование микроструктуры тонких пленок с ГЦК структурой такими же механизмами, что и для ОЦК металлов? Если да, то в чем отличие процессов образования пленок металлов с ГЦК решеткой.

Целью данной работы было исследование методом молекулярной динамики механизмов образования наноструктуры пленок металлов с ГЦК структурой при низкотемпературном осаждении. В качестве объекта исследования была выбрана медь, для которой существуют апробированные потенциалы межатомного взаимодействия.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Компьютерное моделирование осаждения пленок меди производилось методом молекулярной динамики с использованием программы SDyn, являющейся усовершенствованной версией программы DYMOD [24], предназначенной для исследования поверхностных свойств материалов.

Атомный поток осаждался на подложку из 9 плотно упакованных плоскостей типа {111}. Падающие атомы случайным образом равномерно распределялись в плоскости параллельной плоскости осаждения. Термически осаждаемые атомы имели энергию 0,15 эВ и импульс направленный перпендикулярно плоскости осаждения. Размеры площадки для осаждения составляли 5,37 нм по оси X и 5,31 нм по оси Y. Рост кристаллита происходил в направлении оси Z. Ось X имела кристаллографическое направление $[10\bar{1}]$, ось Y - $[1\bar{2}1]$, ось Z - $[111]$. Вдоль направлений X и Y использовались периодические граничные условия. Время осаждения одного монослоя $t_{\text{моно}}$ составляло 0,445 нс.

Взаимодействие металлических атомов описывалось моделью погруженного атома [25]. Энергия взаимодействия атомов меди рассчитывалась как сумма парных взаимодействий и энергии “внедрения”:

$$E = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij}), \quad (1)$$

где ϕ_{ij} - потенциал парного взаимодействия, $F_i(\rho_i)$ - энергия необходимая для внедрения атома i в электронный газ в точке с электронной плотностью ρ_i . Электронную плотность вычисляли следующим образом:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j^0(R_{ji}), \quad (2)$$

где $\rho_j^0(R_{ji})$ - электронная плотность от атома типа j на расстоянии R_{ji} . В работе использовались функции, описывающие парное межатомное взаимодействие, атомную электронную плотность и функцию внедрения в электронный газ для атомов меди из работы [26], которые были получены с использованием экспериментальных данных, квантово-механических расчетов различных кристаллографических структур и димера Cu.

Температура подложки составляла 60К и поддерживалась постоянной при помощи алгоритма коррекции атомных скоростей [27].

Анализ атомной структуры пленки и определение атомов поверхности производились при помощи алгоритма, описанного в работе [28]. Этот алгоритм основан на анализе пространственного распределения электронной плотности и позволяет выделить поверхностные атомы для топологически сложных поверхностей. В качестве величины, характеризующей шероховатость пленки, использовалось среднеквадратичное отклонение координаты Z^s поверхностных атомов от среднего значения W [7, 29]:

$$W = \left(\sum_i (Z_i^s - \langle Z_i^s \rangle)^2 \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где суммирование производится по всем поверхностным атомам. Скобки означают усреднение по всем значениям переменной.

При анализе функциональных зависимостей количества поверхностных атомов и шероховатости поверхности в качестве оценки достоверности принятой модели использовался индекс корреляции I [30], изменяющийся в пределах от 0 до 1:

$$I = \left(1 - \frac{\sum e_i^2}{\sum (y_i - \langle y \rangle)^2} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где e_i означают отклонение фактических значений переменной y_i от расчетных, полученных методом регрессии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С использованием метода молекулярной динамики была исследована кинетика изменения шероховатости поверхности во времени. Результаты компьютерного моделирования представлены на рис. 1 полыми маркерами. На этом же рисунке сплошной линией нанесена линейная аппроксимация данных, полученная подгонкой по методу наименьших квадратов. Индекс корреляции подгонки составил 0,993, что свидетельствует о том, что развитие шероховатости хорошо описывается линейной зависимостью.

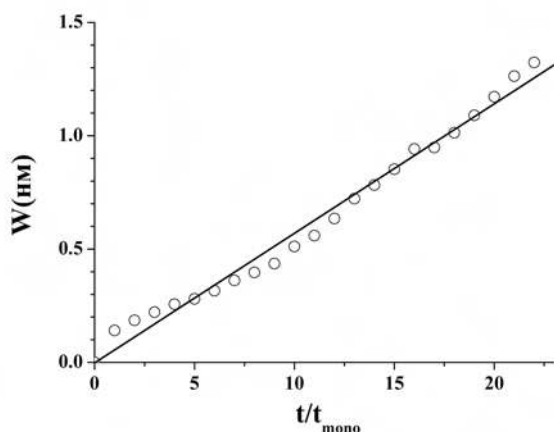


Рис. 1. Изменение шероховатости пленки W меди со временем осаждения.

Полыми маркерами обозначены результаты компьютерного моделирования. Сплошной линией нанесена линейная аппроксимация полученных данных.

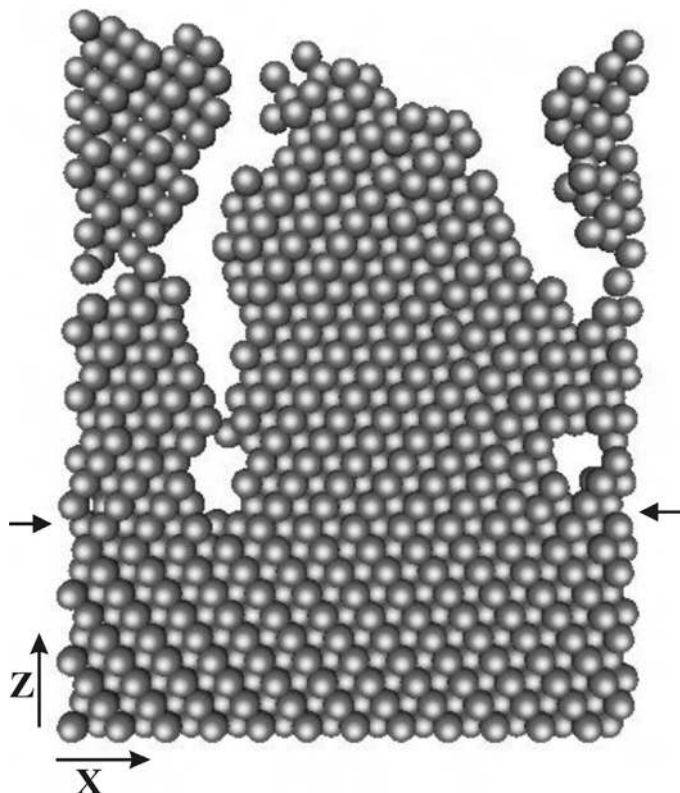


Рис. 2. Поперечное сечение осажденной пленки меди (плоскость XZ), $t=23t_{\text{моно}}$. Стрелками отмечена плоскость дефекта упаковки.

Развитие поверхностного рельефа часто характеризуют коэффициентом β , определяющим рост шероховатости пленки со временем осаждения $W \sim t^\beta$ [6-7, 29]. Определяя коэффициент β из экспериментальных данных или теоретических расчетов, можно говорить о механизмах развития шероховатости. При значительной диффузионной подвижности поверхностных атомов в условиях напряженного состояния может развиваться диффузионная неустойчивость [31]. При затрудненной поверхностной диффузии возможен рост шероховатости из-за стохастичности процесса осаждения [32]. В этом случае показатель степени β не может превышать $\frac{1}{2}$, что соответствует бесконечно большому барьеру Эрлиха-Швобеля и отсутствию переходов атомов по высоте h между соседними плоскостями. Уменьшение барьера приводит к диффузии между плоскостями и уменьшению β .

Полученное в результате компьютерного моделирования значение β больше максимально возможного для стохастического осаждения значения $\frac{1}{2}$, что свидетельствует о переходе к системе упорядоченного роста. Результаты прежних исследований осаждения пленок ниобия [22, 23] показывают, что значение $\beta = 1$, наблюдаемое в компьютерном эксперименте, сопутствуют образованию и росту наноблоков, разделенных микротрещинами и вакансионными кластерами, имеющими связь с поверхностью. Кластеры в Nb залегали преимущественно в плотноупакованных плоскостях типа $\{110\}$, перпендикулярных к поверхности роста.

Развитие микротрещин, отделяющих наноблоки, по глубине определяет линейный рост шероховатости поверхности. В ГЦК материалах плотноупакованные плоскости не ортогональны, а находятся под углом друг к другу и составляют так называемый тетраэдр Томсона [33 с.222-224]. В этих условиях можно было бы предполагать отсутствия развития микротрещин вглубь осаждаемой пленки. Однако результаты компьютерного моделирования показали наличие таких микротрещин. Вместе с тем, механизм их образования и развития отличается от случая ОЦК материалов.

На рис. 2 приведено поперечное сечение осажденной пленки меди. Хорошо видны

микротрещины, разделяющие наноблоки. Стрелками отмечена плоскость двойника, возникшая в ходе осаждения пленки. Малая энергия дефекта упаковки в меди приводит к тому, что осажденные атомы могут находиться в метастабильном состоянии на поверхности в положениях, соответствующим нарушению последовательности упаковки плотноупакованных плоскостей. Образующиеся островки могут, сливаясь, перейти в энергетически более выгодное состояние. С увеличением размера островка и фиксации его сверху вновь осевшими атомами вероятность процесса перестройки резко понижается. В результате при низкотемпературном осаждении в ГЦК материалах могут возникать островки с различным чередованием упаковки плоскостей.

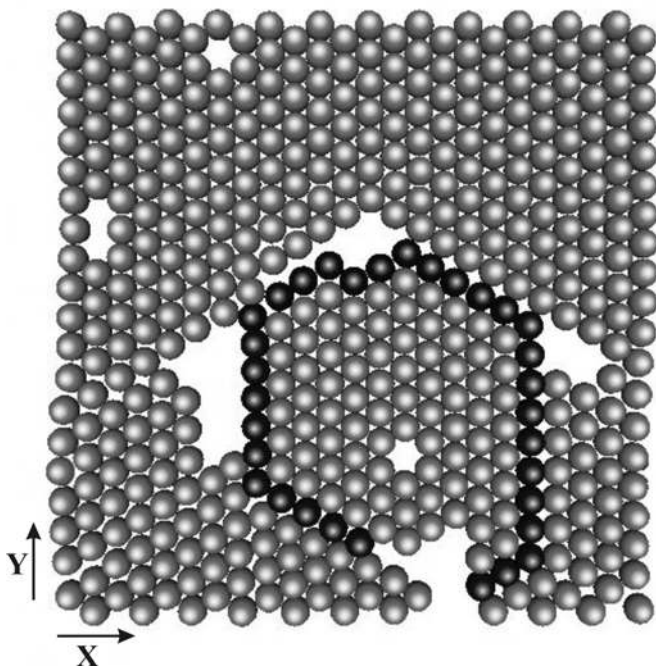


Рис. 3. Сечение осажденной пленки меди в плоскости XY, $t=23t_{\text{mono}}$.

Темными шариками на рисунке отмечена граница блока, имеющего другую упаковку, чем атомы окружения

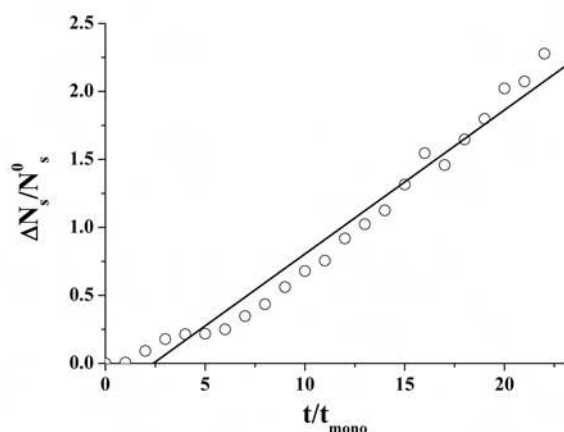


Рис. 4. Изменение во времени t количества атомов внешней поверхности пленки.

Полыми маркерами обозначены результаты компьютерного моделирования. Сплошной линией нанесена линейная аппроксимация полученных данных.

происходит рост более высоких участков поверхности, а низкие участки поверхности экранируются.

На рис. 3 приведен пример сечения осажденной пленки в плоскости XY. Темными шариками на рисунке отмечена граница блока, имеющего другую упаковку, чем атомы окружения. Как видно поры располагаются вдоль границ, отделяющих такие кристаллиты. Образование системы микротрещин или пор, связанных с внешней поверхностью, приводит к росту общего количества поверхностных атомов.

На рис. 4 полыми маркерами приведен график изменения во времени t количества атомов внешней поверхности пленки. Сплошной линией на том же рисунке приведена аппроксимация данных компьютерного моделирования, полученная подгонкой по методу наименьших квадратов. Видно, что изменение величины $\Delta N_s = N_s - N_s^0$, где N_s - текущее количество поверхностных атомов пленки, а N_s^0 - количество поверхностных атомов при идеальном заполнении поверхности, со временем хорошо описывается линейной зависимостью. Индекс корреляции подгонки $I=0,987$. То есть рост количества поверхностных атомов ΔN_s имеет ту же функциональную зависимость, что и W .

Если точное определение шероховатости поверхности для наносистем со сложной топологией в настоящее время невозможно из-за размеров и геометрии щупа туннельного микроскопа [34, 35], то изменение количества поверхностных атомов можно легко определить в экспериментах по десорбции газов. Многие экспериментальные данные свидетельствуют о линейном изменении количества десорбированных газов с толщиной осажденной пленки $L \sim t$ [2, 32]. Таким образом, из результатов компьютерного моделирования можно сделать вывод о том, что при низкотемпературном осаждении происходит упорядоченный рост нанокристаллов с границами в виде микротрещин и вытянутых вакансионных кластеров.

Как показал анализ компьютерной анимации процессов роста пленки меди определяющую роль в развитии микротрещин играет эффект "атомного затенения" [23]. Траектория падающих атомов искривляется в силовом поле поверхностных атомов, в результате чего

ВЫВОДЫ

В работе методом компьютерного моделирования изучен процесс образования тонких пленок меди при низкотемпературном осаждении. Исследованы временные зависимости шероховатости пленки и изменения количества поверхностных атомов. Показано, что образование наноструктуры в меди, так же как и в исследованном ранее ниобии, связано с морфологической неустойчивостью поверхности в процессе осаждения. Определяющую роль в развитии микротрещин и вакансионных кластеров, разделяющих наноблоки, играет эффект искривления траектории падающих атомов в силовом поле поверхностных атомов. Механизм зарождения микротрещин в меди отличается от такового в ниобии и связан с флуктуационным зарождением на поверхности зоны дефекта упаковки. Сделан вывод о переходе при низкотемпературном осаждении от стохастического роста к фазе упорядоченного роста нанокристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. - М.: Наука, 1972. - 320 с.
2. Палатник Л.С., Черемский П.Г., Фукс М.Я. Поры в пленках. - М.: Энергоатомиздат, 1982. - 216 с.
3. Мовчан Б.А., Демчишин А.В. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония // Физ. мет. и металловед. - 1969. - Т. 28.-№4. - С. 654-660.
4. Chiang S., Wilson R.J. Construction of a UHV scanning tunneling microscope // IBM J. Res. Develop. - 1986. - V. 30. - №5. - P.515-519.
5. Richter R., Smith R. Scanning probe microscopy and computer simulations: Complementary techniques for nanostructured materials and thin films // Cryst. Res. Technol. - 2003. -V. 38. - P. 250-266.
6. Raible M., Mayr S.G., Linz S.J., Moske M. Amorphous thin-film growth: Theory compared with experiment // Europhys. Lett. - 2000. - V.50. - № 1. - P. 61-67.
7. Heyvaert I., Krim J., van. Haesendonck C., Bruynseraede Y. Surface morphology and kinetick roughening of Ag on Ag(111) studied with scanning tunneling microscopy // Phys. Rev. E. - 1996. - V 54. - P. 349-353.
8. Ekinci K.L., Valles J.M. Formation of polycrystalline structure in metallic films in the early stages of zone I growth // Acta mater. - 1998. - V. 46. - P. 4549-4557.
9. Smilauer P., Wilby M.R., Vvedensky D.D., Reentrant layer-by-layer growth: A numerical study // Phys. Rev. B. - 1993.- V. 47. - P. 4119-4122.
10. Smilauer P., Wilby M.R., Vedensky D.D. Shape of the surface-step-density oscillations during sputtering of singular and vicinal surfaces // Phys. Rev. B. - 1993. - V. 48. - P. 4968-4971.
11. Salik J. Computer simulation of thin film nucleation and growth // J. Appl. Phys. - 1985. - V. 57. - P. 5017-5023.
12. Muller K.H. Dependence of thin-film microstructure on deposition rate by means of a computer simulation // J. Appl. Phys. - 1985. - V.58. - P. 2573-2576.
13. Amar J., Family F. Effects of crystalline microstructure on epitaxial growth // Phys. Rev. B.- 1996.- V. 54.- P. 14742-14753.
14. Liu D., Dew S.K., Brett M.J., Janacek T., Smy T., Tsai W. Experimental study and computer simulation of collimated sputtering of titanium thin films over topographical features // J. Appl. Phys. - 1993. - V. 74. - P. 1339-1344.
15. Dirks A.G., Leamy H.J. Columnar microstructure in vapor-deposited thin films // Thin Solid Films. - 1977. - V. 47. - P. 219-233.
16. Muller K.H. Ion-beam-induced epitaxial vapor-phase growth: A molecular-dynamics study // Phys. Rev. B. - 1987. - V. 35. - P. 7906-7913.
17. Smith R.W., Srolovitz D.J. Void formation during film growth: A molecular dynamics simulation study // J. Appl. Phys. - 1996. - V. 79. - №3. - P. 1448-1457.
18. Bunnik B.S., de Hoog C., Haddeman E.F.C., Thijsse B.J. Molecular dynamics study of Cu deposition on Mo and the effects of low-energy ion irradiation // Nucl. Instr. and Meth. B. - 2002. - V. 187. - P. 57-65.
19. Haddeman E.F.C., Bunnik B.S., Thijsse B.J. Thin film growth and ion-beam modification: MD simulations going beyond simple systems //Mat. Res. Soc. Symp. Proc. -2000. - P. 103-106.
20. Dong L., Smith R. W., Srolovitz D. J. A two-dimensional molecular dynamics simulation of thin film growth by oblique deposition // J. Appl. Phys. - 1996. - V. 80. - P. 5682-5690.
21. Dong L. , Smith R.W., Srolovitz D. J. Stress relaxation and misfit dislocation nucleation in the growth of misfitting films: A molecular dynamics simulation study // J. Appl. Phys. - 1998. - V. 83. - P. 217-227.
22. Марченко И.Г., Марченко И.И., Неклюдов И.М. Компьютерное моделирование вакуумного осаждения пленок ниобия // Вестн. Харьк. ун-та. Сер.физич. «Ядра, частицы, поля». - 2004. – Вып. 2 (24). - №628. - С. 93-98.
23. Марченко И.Г., Неклюдов И.М. Компьютерное моделирование формирования наноструктуры пленок ниобия при низкотемпературном вакуумном осаждении // Доповіді НАНУ. - 2005. - №8. - С. 100-105.
24. Ганн В.В., Марченко И.Г. Комплекс программ "ДИМОД" для динамического моделирования дефектов в металлах и сплавах. - М.: ЦНИИ атоминформ, 1987. - 10с. - (Препринт / ХФТИ: 87-24).
25. Daw M.S., Baskes M.J. Embedded-atom method:derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // Phys. Rev. B. - 1984. - V. 29. - P. 6443-6453.
26. Mishin Y., Mehl M.J, Papaconstantinopolous D.A., Voter A.F., Kress J.D. Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations // Phys. Rev. B. - 2001. - V. 63. - P. 224106-224122.
27. Luedtke W.D., Landman Uzi Molecular-dynamics studies of the growth modes and structure of amorphous silicon films via atom deposition //Phys. Rev. B. - 1989. - V.40. - №17. - P 11733-11745.
28. Марченко И.Г., Марченко И.И., Неклюдов И.М. Определение атомной структуры поверхности тонких пленок в методе молекулярной динамики // Вопр. атом. науки и техники. Сер. ФРП и РМ. - 2004. - №3 (85). - С. 26-30.

29. Raible M., Linz S.J., Hanggi P. Growth instabilities of vapour deposited films: atomic size versus deflection effect // Eur. Phys. J. - 2002. - V. B27. - P. 435-442.
30. Четыркин Е.М., Калихман И.Л. Вероятность и статистика. - М.: Финансы и статистика, 1982. - 319 с.
31. Gao H., Nix W.D. Surface roughening of heteroepitaxial thin films // Annu. Rev. Mater. Sci. - 1999. - V. 29. - P. 173-209.
32. Нейгебауэр А.К. Явления структурного разупорядочения в тонких металлических пленках // Физика тонких пленок. - 1967. - Т. 2. - С. 13-77.
33. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. - М.: Атомиздат, 1972. - 600 с.
34. Gimzewski J. K., Hubert A. Scanning tunneling microscopy of surface microstructure on rough surfaces // IBM J. Res. Develop. - 1986. - V.30. - №5. - P. 472-477.
35. Von Bergmann K. Iron nanostructures studied by spin-polarized scanning tunneling microscopy. - Hamburg: Hamburg University, 2004. - 97 p.

NANOSTRUCTURE FORMATION IN THE THIN COPPER FILMS UNDER LOW TEMPERATURE DEPOSITION

I.G. Marchenko

National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"

1, Akademicheskaya St., 61108 Kharkov, Ukraine

E-mail: March@vl.kharkov.ua

In the paper the method of qualitative simulation was applied to study the process of nanostructure formation in thin copper films under conditions of low-temperature deposition. The time dependences of the film roughness were obtained. It is shown that the nanostructure formation is related with the morphological instability in the process of deposition. Development of microcracks and vacancy clusters separating the nanoblocks is determined by the effect of incident atom trajectory deviation in the force field of surface atoms. The mechanism of microcracking is connected with the fluctuation nucleation in the film surface of a zone with the stacking fault. A conclusion about the transition, in the course of low-temperature deposition, from the stochastic grow to the phase of ordered growth of nanocrystals is drawn.

KEY WORDS: films, vacuum deposition, nanostructure, simulation, copper.