

УДК 539.216:519.876.5

ОСОБЕННОСТИ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНКАХ МЕДИ В ПЕРВОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗОНЕ

И.Г. Марченко, И.М. Неклюдов

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

E-mail: march@vl.kharkov.ua

Поступила в редакцию 20 мая 2006 г.

В работе методом компьютерного моделирования изучена начальная стадия роста тонких пленок меди при низкотемпературном вакуумном осаждении. Исследовано изменение во времени среднего размера и количества ГЦК и ГПУ координированных кластеров на поверхности подложки. Установлено, что важную роль в изменении распределения кластеров по размерам играет эффект атермической коалесценции.

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

Исследование процессов роста и формирование структуры тонких пленок металлов является объектом пристального изучения на протяжении многих лет. Широкое использование металлических пленок в различных технологиях вызывает интерес к фундаментальным вопросам связи условий роста пленок с их структурой и физическими свойствами.

Одним из основополагающих факторов, определяющих морфологию пленок, является температура осаждения T_s . Хорошо установлено, что структура пленок в широком диапазоне температур осаждения зависит только от величины $T_s / T_{пл}$, где $T_{пл}$ - температура плавления наносимого материала [1-2]. Для металлов выделяют три температурных интервала, разделенных температурами $T_1 \approx 0,3T_{пл}$ и $T_2 \approx 0,5T_{пл}$. При высоких температурах $T_s \geq T_2$ (зона III структурной диаграммы Мовчана-Демчишина [3]) высока подвижность вакансий, границ зерен и других дефектов. В этой зоне образуются зерна с размерами зерен сопоставимыми с толщиной пленки. Процессы в III зоне относительно хорошо изучены и понятны. В противоположность этому физические процессы, определяющие структуру пленок в случае очень низких температур осаждения, остаются мало понятными. Удивительным фактом является то, что даже при температурах $T_s \leq 0,1T_m$, где термически активируемые процессы диффузии дефектов и границ зерен являются пренебрежимо малы, рентгеноструктурные и электронномикроскопические исследования показывают наличие микрокристаллитов с типичной для металлов гранцентрированной структурой. В работах [4-5] было показано, что при росте пленок возникновение наноструктуры в конденсатах ОЦК металлов тесно связано с развитием поверхностной неустойчивости. В работе [6] было установлено, что в ГЦК металлах, в частности в меди, важную роль в развитии наноструктуры пленок играют дефекты упаковки в плоскости осаждения. Для понимания механизмов образования наноструктуры таких пленок важным является исследование возникновения и роста таких дефектов на начальных стадиях осаждения.

Развитие вычислительной техники привело к интенсивному использованию методов компьютерного моделирования в исследовании свойств осаждаемых пленок. В выполненных ранее исследованиях применялись модели баллистического осаждения [7-8], метод Монте-Карло [9-13], метод молекулярной динамики [14-18]. Метод молекулярной динамики (ММД) дает наиболее полное описание физических процессов на атомарном уровне, так как он основан на решении уравнений движения для каждого осаждаемого атома пленки и является в настоящее время единственной методикой компьютерного моделирования, позволяющим исследовать быстро протекающие процессы на атомарном уровне.

Целью работы являлось исследование особенностей начальной фазы формирования микроструктуры тонких пленок меди методом молекулярной динамики.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Компьютерное моделирование осаждения пленок меди производилось методом молекулярной динамики с использованием программы SDyn, являющейся усовершенствованной версией программы DYMOD [19], предназначенной для исследования поверхностных свойств материалов.

Атомный поток осаждался на подложку из 9 плотноупакованных 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 10,74 нм по оси X и 10,62 нм по оси Y. Рост кристаллита проис-

ходил в направлении оси Z. Ось X имела кристаллографическое направление $\begin{bmatrix} 101 \\ \bar{1} \end{bmatrix}$, ось Y - $\begin{bmatrix} 121 \\ \bar{1} \end{bmatrix}$, ось Z -

[111]. Вдоль направлений X и Y использовались периодические граничные условия. Время осаждения одного монослоя $t_{\text{моно}}$ составляло 1,78 нс.

Взаимодействие металлических атомов описывалось моделью погруженного атома [20]. 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 находили как :

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

где $\rho_j^0(R_{ji})$ - электронная плотность от атома типа j на расстоянии R_{ji} . В работе использовали разработанные ранее функции, описывающие парное межатомное взаимодействие, атомную электронную плотность и функцию внедрения в электронный газ для атомов меди [21], которые были получены с использованием экспериментальных данных, квантово-механических расчетов различных кристаллографических структур и димера Cu.

Температура подложки составляла 50 К и поддерживалась постоянной при помощи алгоритма коррекции атомных скоростей [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Медь является металлом с гранецентрированной решеткой. В кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$ ее структура представляет собой чередование трех одинаковых плотноупакованных плоскостей А, В и С с гексагональной симметрией, отстоящих одна от другой на расстоянии $\sqrt{3}/3a$ и сдвинутых в плоскости на вектор $\frac{1}{6} \begin{bmatrix} - \\ 121 \end{bmatrix}$. Структуру этих плоскостей можно увидеть на рис. 1. Большими шарами обозначены атомы плоскости

А, средними атомы плоскости В и маленькими – атомы плоскости С.

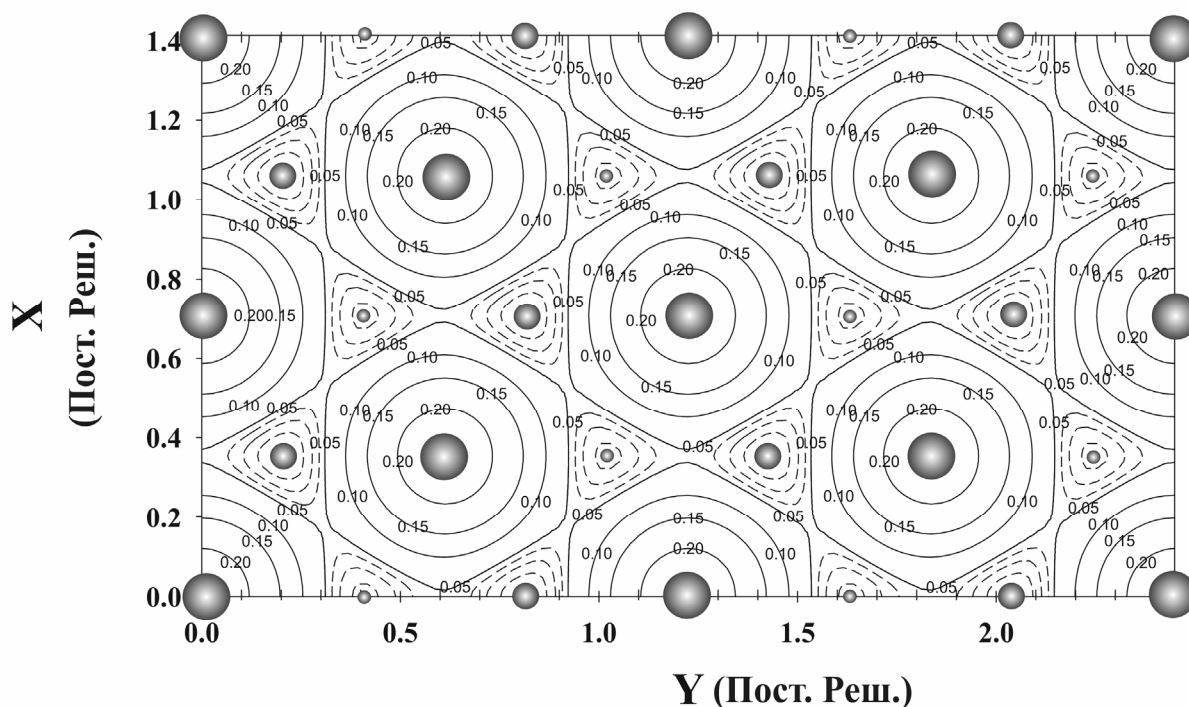


Рис. 1. Рельеф потенциальной энергии адатома ΔE_s на плотноупакованной поверхности меди (111).

Цифры на изолиниях показывают разность потенциальной энергии в эВ по отношению к минимальному значению ΔE_s на поверхности. Штриховые изолинии проведены через 0,0125 эВ. Большие шары показывают положения атомов поверхности. Шары меньшего размера указывают положения атомов следующих плотноупакованных слоев.

Перед моделированием процесса осаждения были исследованы свойства адатомов на гладкой поверхности (111) меди. На рис. 1 приведено изменение потенциальной энергии адатома ΔE_s относительно ее минимального значения на плоскости в зависимости от положения атома на поверхности. Из рисунка видно, что существуют два локальных минимума энергии, соответствующие положениям адатома в позициях В и С. Атом в позиции В (на рисунке шар среднего размера) соответствует дальнейшему росту ГЦК структуры, а атом в позиции С соответствует зарождению ГПУ структуры. Как и следовало ожидать, минимальную энергию адатом имеет в положении В, соответствующему нормальному порядку чередования плоскостей в ГЦК материале. Однако энергия адатома ΔE_s в положении С отличается от минимальной всего на 0,0044 эВ. Переход из одного положения в другое происходит путем преодоления энергетического барьера, соответствующего энергии активации диффузионного скачка.

Для расчета энергии активации ММД рассчитывалась общая энергия системы при последовательном движении адатома вдоль траектории соединяющей узлы В и С. Положение адатома фиксировалось вдоль соединительной линии между узлами, однако адатом мог перемещаться в плоскости перпендикулярной направлению движения. Величина активационного барьера определялась как разница между максимальной и минимальной энергией адатома вдоль траектории движения. Расчеты дали следующие значения энергий активации: для перехода из узла В в С $E_{akt}^{BC} = 0,0421$ эВ, а из С в В $E_{akt}^{CB} = 0,0377$ эВ. Таким образом, энергия активации диффузионных скачков адатома существенно больше ΔE_s между узлами В и С. Равномерно падающие атомы занимают позиции с минимальной потенциальной энергией В или С, в зависимости от их положения на плоскости. Так как площади, с которых происходит "скатывание" адатомов в потенциальную яму практически равны, то при низких температурах в отсутствие диффузии следует ожидать почти равномерного распределения атомов по позициям В и С на начальных этапах осаждения.

На рис. 2а показан слой осажденных атомов в момент времени $0,233t_{моно}$. Черными шарами отмечены атомы В, светлыми – атомы С. Видно, что атомы распределены почти равномерно по позициям В и С. Как следует из рисунка, осажденные атомы образуют группы атомов различных размеров - кластеры. В дальнейшем для краткости кластеры из ГЦК координированных атомов в позициях В будем называть В-кластерами, а из ГПУ координированных атомов в позициях С – С-кластерами.

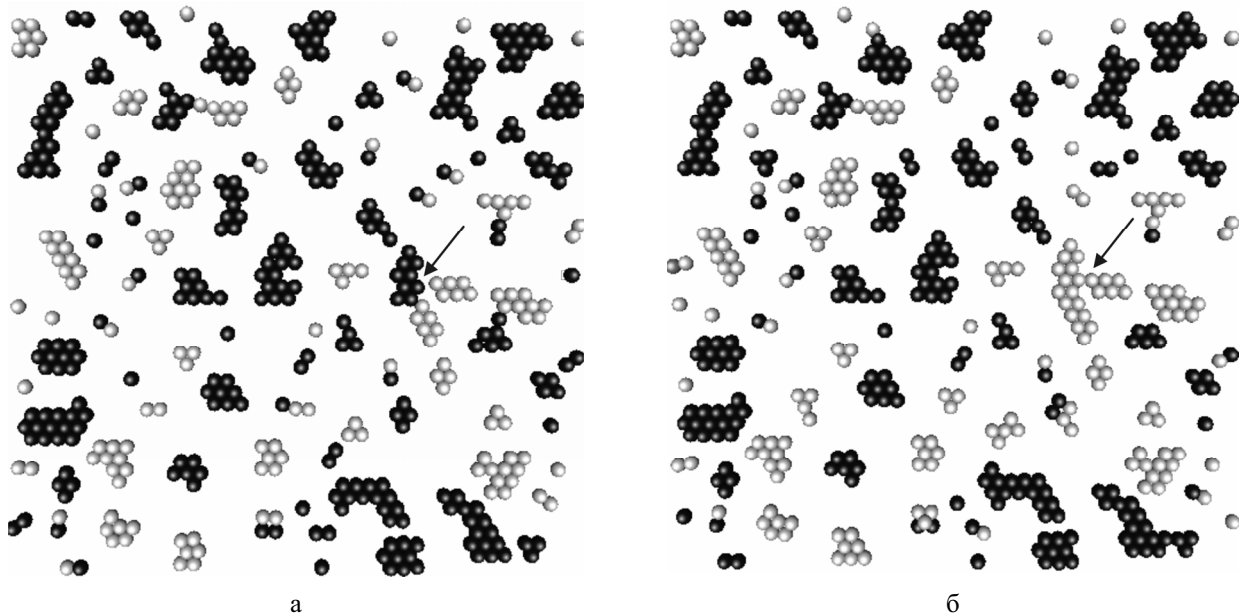


Рис. 2. Распределение кластеров по поверхности меди (111)
а – в момент времени $t=0,233t_{моно}$ и б – в момент времени $t=0,240t_{моно}$.

Черными сферами обозначены атомы кластеров В, светлыми – кластеров С. Стрелкой указано место поглощения кластерами С, образующих более крупный кластер, кластера С путем перетаскивания всех атомов кластера В в позиции С.

Объединение адатомов в кластеры происходит как за счет случайного падения атомов в соседние положения, так и за счет поверхностной диффузии. Атомы, осаждаясь, получают так называемую энергию конденсации, что дает им возможность мигрировать до установления термического равновесия с подложкой. Увеличиваясь в размерах за счет упавших атомов, соседние кластеры могут срастаться в более крупные образования. Однако этому процессу препятствует то, что В- и С-кластеры случайным образом равномерно распределены по плоскости и между кластерами возникает граница с дополнительной энергией на единицу длины. Эта энергия

возникает из-за несоответствия в положениях соседних атомов в кластерах. Для того, чтобы перевести кластер одного типа в другой, необходимо сдвинуть все атомы кластера на вектор $\frac{1}{6} \begin{bmatrix} \bar{1} \\ 12\bar{1} \end{bmatrix}$, соответствующий вектору

Бюргерса частичной дислокации Шокли в ГЦК материалах. При этом каждый атом должен преодолеть энергетический барьер, соответствующий этому переходу. Однако в ряде случаев мы наблюдали объединение кластеров различного типа в более крупный кластер одного типа. На рис. 2 стрелкой отмечено место такого процесса. Рисунок слева соответствует моменту до, а справа – после соединения. При падении атома из двух кластеров С образуется один более крупный, который затем поглощает кластер В. Поглощение происходит путем перетаскивания всех атомов кластера В в позиции С. Время протекания таких процессов составляет менее 5 пс. Направление процесса коалесценции ($B \rightarrow C$ или $C \rightarrow B$) определяется размерами кластеров. Более крупные кластеры поглощают более мелкие.

На рис. 3 маркерами приведено изменение количества кластеров N_{clstr} со временем осаждения, а на рис. 4 – изменение среднего размера кластеров. Квадратные маркеры соответствуют В-кластерам, а круглые – С-кластерам. Для кластеров обоих типов в интервале времени до $0,2t_{\text{mono}}$ наблюдается резкий рост их количества, а затем – последовательное уменьшение. Как видно из рисунков С-кластеров образуется меньше и они меньшего размера. Как видно из рис. 4 после времени $0,5t_{\text{mono}}$ средний размер В-кластеров увеличивается, а средний размер С-кластеров уменьшается, что связано с поглощением более крупными В-кластерами более мелких С-кластеров. Это явление мы назвали атермической коалесценцией. Оно заключается в том, что кластер большего размера поглощает меньший кластер другого типа, увеличиваясь при этом в размерах. Хорошо известно явление диффузионной коалесценции, когда более крупные зерна или островки растут за счет "испарения" более мелких и притока от них диффундирующих атомов. В случае атермической коалесценции более крупные островки поглощают мелкие бездиффузионно за счет выигрыша в упругой энергии и ликвидации границ, разделяющих кластеры.

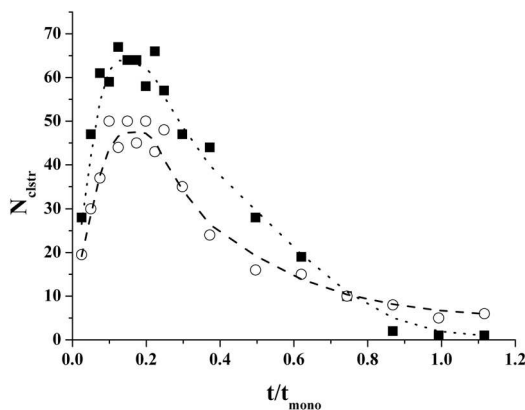


Рис. 3. Изменение во времени количества кластеров.
В-кластеры - квадратные маркеры,
С-кластеры - круглые маркеры.

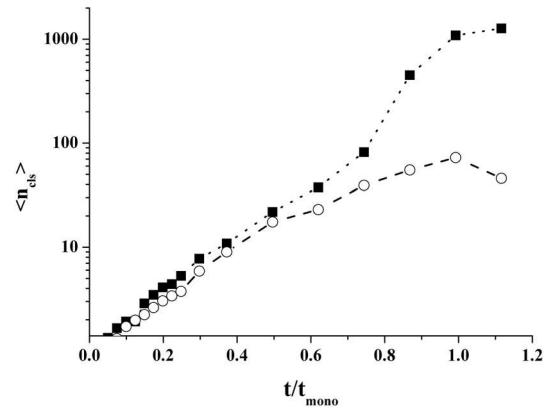


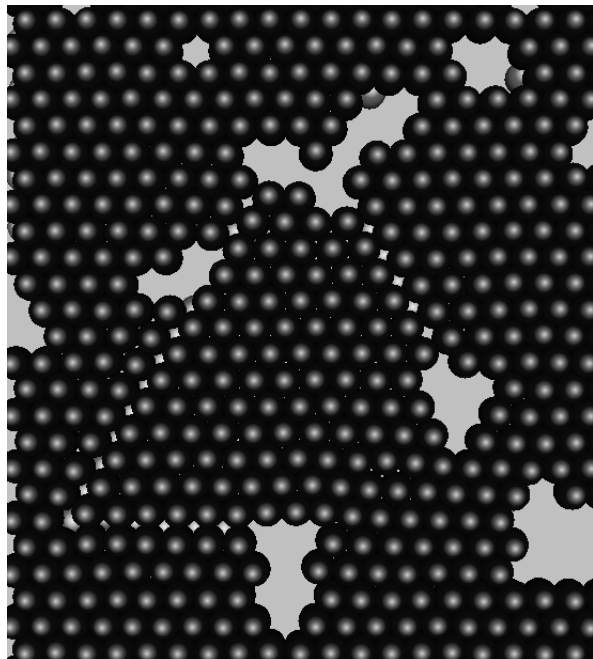
Рис. 4. Изменение среднего размера кластеров $\langle n_{\text{clstr}} \rangle$ со временем осаждения.
В-кластеры - квадратные маркеры.
С-кластеры - круглые маркеры.

Из рис. 4 видно, что после времени $0,5t_{\text{mono}}$ размер В-кластеров в отличие от С-кластеров существенно увеличивается и после времени t_{mono} на подложке остается один В-кластер. Он содержит включения вакантных узлов и окружает С-кластеры. В процессе роста пленки атомы оседают не только на подложку, но и сверху на существующие кластеры. В момент времени t_{mono} всего на подложке находилось 2016 атомов. Из них 1460 атомов находилось в первом слое, 494 атома – во втором, а остальные 62 – в третьем атомном слое. Именно наличие адатомов в следующем атомном слое позволяет осуществлять процесс атермической коалесценции.

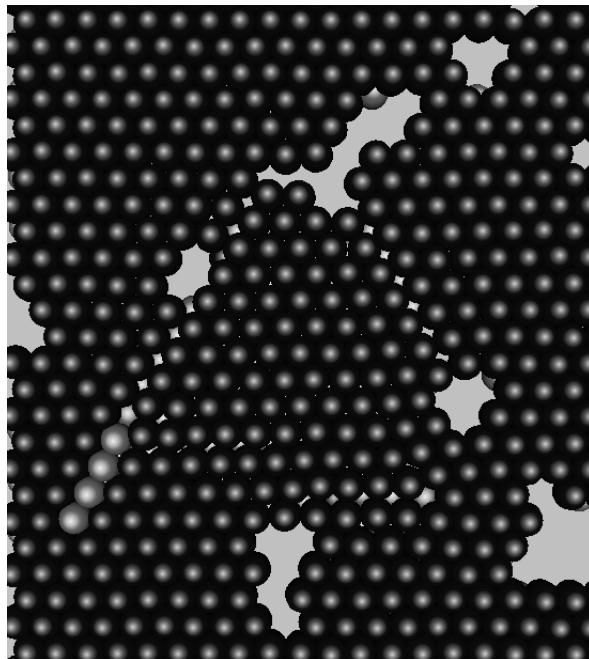
На рис. 5 показан вид снизу на осевшую пленку. Слева-направо и сверху-вниз последовательно показаны изменения структуры атомного слоя. Темными шарами показаны атомы нижнего слоя, светлыми – атомы, которые находились на верхнем слое. В центре на рис. 5а видна треугольная область С-кластера, окруженная атомами В. На рис. 5б, в показано внедрение атомов с верхнего слоя на нижний и уменьшение дефектной области. На рис. 5г видно, что все поле занято кластером В. При этом с верхнего слоя на нижний внедрилось 10 атомов.

Возможность такой реакции связана с особенностями образования дефектов упаковки в ГЦК материалах. Кластер типа С можно образовать на сплошной плоскости В сдвигом выбранных атомов вдоль плоскости скольжения на вектор $\mathbf{a} = \frac{1}{6} \begin{bmatrix} \bar{1} \\ 12\bar{1} \end{bmatrix}$. При этом в плоскости (111) возникнет дефект упаковки, отделенный от ос-

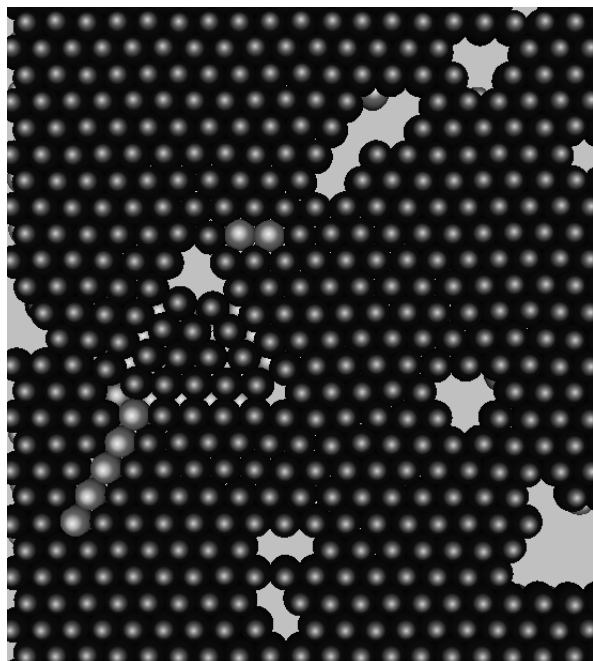
тальной части слоя двумя частичными дислокациями противоположного знака. В ходе этого процесса атомы на линии сопряжения будут выдавлены вверх. При атермической коалесценции происходит обратный процесс. Дефект упаковки устраняется путем внедрения атомов верхнего слоя и аннигиляции двух частичных дислокаций противоположного знака. Таким образом, формирование наноструктуры пленок меди при низкотемпературном осаждении связано с процессами атермической коалесценции.



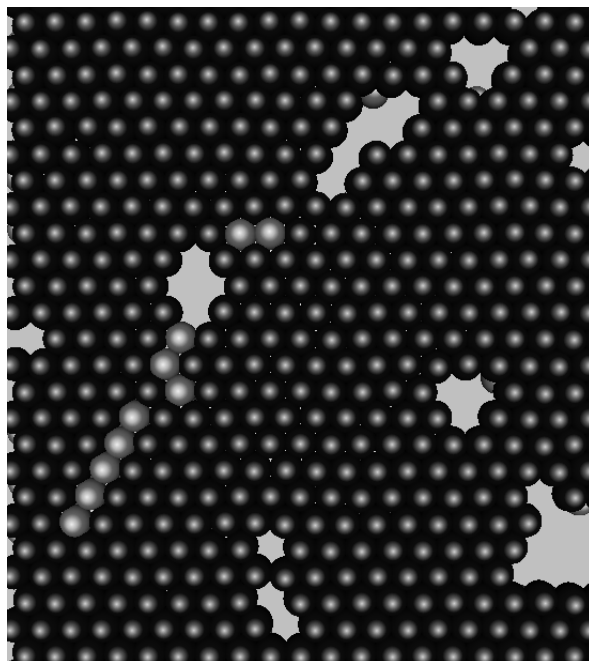
а



б



в



г

Рис. 5. Различные фазы процесса атермической коалесценции. Вид на плоскость со стороны подложки.

а – в центре рисунка видна треугольная область С-кластера, окруженная В-кластером;

б – после времени $0,1t_{\text{моно}}$ с верхней плоскости внедряется 3 атома (обозначены светлым цветом), уменьшая дефектную область;

в – внедрение дополнительных двух атомов приводит к дальнейшему уменьшению размера С-кластера;

г – В-кластер полностью поглотил С-кластер.

ВЫВОДЫ

Методом компьютерного моделирования исследован начальный этап формирования тонких пленок меди при низкотемпературном осаждении. Показано, что образование наноструктуры определяется возникновением областей с дефектом упаковки. Кластеры могут расти благодаря эффекту атермической коалесценции: увеличению в размере за счет поглощения мелких кластеров другого типа путем перетаскивания их в другую позицию с поглощением адатомов верхнего слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палатник Л.С., Черемский П.Г., Фукс М.Я. Поры в пленках. - М.: Энергоатомиздат, 1982. -216с.
2. Petrov I., Varma P.B., Hultman L., Greene J.E. Microstructural evolution during film growth // J. Vac. Sci. Technol. - 2003. -A21. -P.S117-S128.
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. 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.
5. Марченко И.Г., Неклюдов И.М. Компьютерное моделирование формирования наноструктуры пленок ниобия при низкотемпературном вакуумном осаждении // Доповіді НАНУ. -2005. -№8. -С.100-105.
6. Марченко И.Г. Образование наноструктуры тонких пленок меди при низкотемпературном осаждении// Вестн. Харьк. ун-та. Сер.физич. "Ядра, частицы, поля". -2006. -Вып 1(29). -№721. -С.73-78.
7. 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.
8. Dirks A.G., Leamy H.J. Columnar microstructure in vapor-deposited thin films // Thin Solid Films. -1977. -V.47. -P.219-233.
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. Muller K.H. Ion-beam-induced epitaxial vapor-phase growth: A molecular-dynamics study // Phys. Rev. B. -1987. -V.35. -P.7906-7913.
15. 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.
16. Bunnik B.S., de Hoog C., Haddeman E.F.C., Thijsse 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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).
20. 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.
21. 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.
22. 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.

PECULIARITIES OF INITIAL STAGE OF FORMATION OF STRUCTURE OF THIN COPPER FILMS IN TEMPERATURE DEPOSITION ZONE I

I.G. Marchenko, I.M. Neklyudov

National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"

1, Akademicheskaya St., 61108 Kharkov, Ukraine

E-mail: March@vl.kharkov.ua

In this work applying method of molecular dynamics the initial stage of growth of thin copper films is studied at low-temperature vacuum deposition. Change with time of the average size and quantity of FCC and HCP clusters at a surface of a substrate is investigated. It is established, that the effect of athermal coalescence plays an important role in the change of cluster distribution in sizes.

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