серія: фізична «Ядра, частинки, поля», вип. 2 /46/

И.Г. Марченко, И.И. Марченко Компьютерное моделирование...

УДК 539.216:519.876.5

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК МЕДИ ПРИ ВАКУУМНОМ ОСАЖДЕНИИ

И.Г. Марченко, И.И. Марченко*

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» ул. Академическая 1, г. Харьков 61108, Украина *HTУ «Харьковский политехнический институт» ул. Фрунзе 21, г. Харьков 61145, Украина E-mail: <u>march@kipt.kharkov.ua</u> Поститито в роздукище 2 мона 2010 г.

Поступила в редакцию 2 июня 2010 г.

В работе методом молекулярной динамики исследованы процессы эволюции структуры пленок металлов с ГЦК структурой при температурах осаждении 50-500К. Показано, что изменение поверхностного слоя носит недиффузионный характер и обусловлено коллективным движением атомов в кластерах. Исследована температурная зависимость явления дислокационно индуцированной коалесценции (ДИК), заключающегося в росте ГЦК кластеров за счет уменьшения количества ГПУ кластеров вследствие перемещения поверхностных дислокаций Шокли. Показано что данное явление наблюдается во всем исследованном диапазоне температур. С уменьшением температуры повышается роль ДИК в самоорганизации структуры осажденных пленок с ГЦК структурой. Начало стадии ДИК при этом сдвигается в сторону большей плотности поверхностного слоя.

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

COMPUTER SIMULATION OF THE EVOLUTION OF COPPER FILMS STRUCTURE UNDER PVD

I.G. Marchenko, I.I. Marchenko*

National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"

1, Akademicheskaya St., 61108 Kharkov, Ukraine

*NTU KharkovPolitechnical Institute, 21, Frunze St., 61145 Kharkov, Ukraine

The molecular dynamics method was used to investigate the processes of the structure evolution of FCC metal films at deposition temperature from 50 to 500K. It has been established that the change in the surface structure layer reveals a nondiffusion behavior and is caused by the collective atomic motion in clusters. The investigations were carried out on the temperature dependence of the dislocation-induced coalescence (DIC) phenomenon consisting in the fcc cluster growth as a result of fcc cluster number decreasing because of the motion of surface Shockley dislocations. It is demonstrated that the observed phenomenon takes place in the whole temperature range investigated. As the temperature decreases, the role of DIC in the structural self-organization of deposited FCC films increases. Consequently, the onset of DIC stage shifts towards the higher values of occupancy. **KEY WORDS:** films, physical vacuum deposition, computer simulation, copper.

КОМПЬЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЕВОЛЮЦІЇ СТРУКТУРИ ПЛІВОК МІДІ ПРИ ВАКУУМНОМУ ОСАДЖЕНІ І.Г Марченко, І.І. Марченко*

Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»

вул. Академічна 1, м. Харків 61108, Україна

*НТУ «Харківський політехнічний інститут

вул. Фрунзе 21, мг. Харків 61145, Україна

У роботі методом молекулярної динаміки вивчені процеси еволюції структури плівок металів з ГЦК структурою при температурах осадження 50-500К. Показано, що зміна структури поверхневого шару носить недифузійний характер і обумовлено колективним рухом атомів у кластерах. Вивчена температурна залежність явища дислокаційно-індукованої коалесценції (ДІК), яке обумовлене ростом ГЦК кластерів за рахунок зменшення ГЩУ кластерів у наслідок руху поверхневих дислокацій Шоклі. Показано, що дане явище спостерігається у всьому вивченому діапазоні температур. Із зменшенням температури зростає роль ДІК у самоорганізації структури осаджених плівок з ГЦК структурою. Начало стадії ДІК при цьому здвигається у сторону більшої щільності поверхневого шару.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: плівки, вакуумне осадження, комп'ютерне моделювання, мідь.

Широкое использование тонких пленок в различных областях науки и техники вызывает интерес к процессам формирования их структуры и атомного упорядочения [1]. Экспериментальные данные свидетельствуют об интенсивных процессах протекающих в осаждаемых пленках при температурах, когда диффузионные процессы существенно подавлены [2]. В работе [3] наблюдался эффект "залечивания" структуры пленок даже при T=100K. Физические механизмы данного явления остается малопонятным. Вместе с тем, в последнее время пристальное внимание уделяется коллективным механизмам атомного упорядочения [4]. Так в работе [5] было показано, что важную роль в процессах самоорганизации структуры материалов с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой может играть эффект дислокационно-индуцированой коалесценции (ДИК), заключающийся в росте среднего размера ГЦК кластеров за счет уменьшения количества кластеров с гексагональной плотно упакованной (ГПУ) структурой вследствие движения поверхностных дислокаций Шокли. Вместе с тем до настоящего времени не исследована его температурная зависимость. Использование методов компьютерного моделирования позволяет эффективно изучать подобного рода процессы.

Целью работы является исследование методом молекулярной динамики процессов эволюции структуры ГЦК пленок при вакуумном осаждении в диапазоне температур 50-500К.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

В качестве объекта исследования была выбрана медь, поскольку этот материал хорошо изучен и существует большой объем экспериментальных и теоретических результатов по данному материалу [2,6-9].

Компьютерное моделирование осаждения производилось методом молекулярной динамики. Взаимодействие атомов меди описывалось моделью погруженного атома [10]. При моделировании использовались функции, описывающие парное межатомное взаимодействие, атомную электронную плотность и функцию внедрения в электронный газ для атомов меди разработанные в работе [11]. Эти функции были получены путем подгонки 26 параметров к экспериментальным значениям, характеризующим свойства меди и данным ab initio вычислений. Мишин и др. так же показали, что данный потенциал хорошо описывает не только объемные, но и поверхностные свойства меди, а величина дефекта упаковки близка к экспериментальному значению. Авторы работы [12] так же с успехом использовали этот потенциал для исследования поверхностных свойств меди. Ими были получены такие величины, как энергия образования ступеней и перегибов на поверхности меди. В работе [13] с помощью данного потенциала была определена подвижность адатомов по основным механизмам диффузии на поверхности Cu(111).

Атомный поток осаждался на подложку из 9 плотно упакованных плоскостей (111). Падающие атомы случайным образом равномерно распределялись по площадке параллельной плоскости осаждения и имели энергию 0,15 эВ и импульс направленный перпендикулярно подложке. Размеры площадки для осаждения составляли 10,37×10,62 нм². Время осаждения одного полностью заполненного атомного слоя t_{mono} составляло 1,78 нс. Температура подложки поддерживалась постоянной при помощи алгоритма коррекции атомных скоростей и варьировалась в различных компьютерных экспериментах от 50 до 500К. Более подробное изложение методики моделирования можно найти в работах [14-15].

При анализе полученных результатов принадлежность атома ГЦК или ГПУ кластеру определялась двумя методами, которые дали близкие результаты. Первый метод – метод центросимметрии [16], в котором тип решетки определялся по симметрии локального окружения. Второй метод заключался в поиски ближайшего к атому узла ГЦК или ГПУ типа. Если атом находился в пределах радиуса г к узлу данного типа, то он зачислялся к атомам этого типа. Оба использованных метода дали эквивалентные результаты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При атомном осаждении на плотноупакованную плоскость (111) адатомы меди могут занимать позиции как соответствующие ГЦК, так и ГПУ решеткам [5,14]. Вследствие этого на поверхности образуются как ГЦК так и ГПУ ориентированные кластеры. Как показали расчеты, при осаждении пленок меди происходит самоорганизация поверхностной структуры. На рис. 1 показан пример изменения кластерной структуры поверхностного слоя с течением времени при температуре осаждения 300К.

Адатомы в ГЦК позициях окрашены в темный цвет, а в ГПУ позициях – в светлый. На рисунке отображены только атомы первого осевшего слоя. Поскольку, при росте пленки атомы оседают не только на подложку, но и сверху на террасы уже образовавшихся кластеров в подписях к рисунку указано как время осаждения t, так и величина степени заполненности слоя $\theta(t) = N_{1s}(t)/N$, где $N_{1s}(t)$ - количество атомов находящихся в первом осажденном слое, а N количество атомов в полностью заполненном слое.

Из рисунка 1а видно, что мелкие ГЦК и ГПУ кластеры случайным образом распределены по поверхности. С течением времени образуются более крупные кластеры и такое увеличение их размеров связано не только со слиянием однотипных кластеров, но и с поглощением кластеров одного типа кластерами другого типа. Как видно из рисунков 16-1г, процесс роста кластеров сопровождается их самоорганизацией с пространственным разделением ГЦК и ГПУ кластеров. В результате структура поверхностного слоя состоит из больших соприкасающихся кластеров противоположных типов. В дальнейшем (см. рис. 1д-1е) размер ГЦК кластеров увеличивается, а ГПУ – уменьшается. То есть наблюдается явление коалесценции, когда увеличение размера одних кластеров происходит за счет уменьшения других.

В процессе моделирования проводилась серия расчетов с использованием различных начальных данных для генерации последовательностей псевдослучайных чисел, определяющих координаты осаждаемых атомов на плоскости. На рис. 2 представлены примеры графиков изменения среднего размера ГПУ кластеров для различных последовательностей псевдослучайных чисел при T=50K. Как принято в нанофизике, размер кластера характеризовался количеством составляющих его атомов. Из рисунка 2 видно что, несмотря на количественные различия, во всех расчетах наблюдалась сходная качественная картина. До значения $\theta \approx 0,6$ наблюдается рост ГПУ кластеров, затем наступала фаза насыщения и резкое падение, связанное с поглощением ГПУ кластеров в результате ДИК.



Рис. 1. Кластерная структура первого слоя меди, осажденного при T=300К, в различные моменты времени. a: t=0,10t_{mono} (θ = 0,10), 6: t=0,3t_{mono} (θ = 0,307), в: t=0,702t_{mono} (θ = 0,6), г: t=1,46t_{mono} (θ = 0,8), д: t= 2,0t_{mono} (θ = 0,95), е: t=2,37 t_{mono} (θ = 0,975). Размеры подложки 21,48×21,22 нм². Адатомы в ГЦК позициях окрашены в темный цвет, а в ГПУ позициях – в светлый.

Явление коалесценции зависит от температуры осаждения. На рис. 3 приведены зависимости изменения величины N_{HCP} / N в первом осажденном слое с течением времени для различных температур. N_{HCP} - количество ГПУ ориентированных атомов, а N - общее количество атомов на плоскости. Кривая 1 на рисунке соответствует температуре 50К, 2 – 300К и 3 - 500К. Повышение температуры вызывает уменьшение относительно-



Рис. 2. Изменение среднего размера кластеров в зависимости от *θ* при осаждении на подложку с температурой 50К.

Различные кривые соответствуют различным начальным условиям для генератора псевдослучайных чисел.





Рис. 3. Изменение относительного количества ГПУ атомов $N_{\rm HCP}$ / N в первом осажденном слое в зависимости

от θ для различных температур осаждения 1- 50К, 2-300К, 3 – 500К.

го количества ГПУ атомов уже на начальных стадиях осаждения. Поскольку процесс является неравновесным, увеличение температуры приводит к ускорению процессов релаксации и достижению минимума потенциальной энергии.

Однако даже при T=500K вплоть θ = 0,6 около 20 % осевших атомов остаются в ГПУ кластерах. Общим для всех исследованного диапазона температур является наличие фазы резкого падения количества ГПУ кластеров при достижении критических значений θ . Такое падение вызвано ДИК [17].

Как видно из рисунка 3, с ростом температуры резкое падение количества ГПУ координированных атомов смещается в область более низких значений θ . Более того, при температуре 500К наблюдается две фазы изменения кластерной структуры. При степени заполнения $\theta < 0,3$ происходит первое падение количества ГПУ кластеров. При $0,3 < \theta < 0,6$ наступает стабилизация величины N_{HCP} / N , а при дальнейшем росте θ происходит резкое падение количества ГПУ ориентированных атомов.



Рис. 4. Изменение среднего размера ГПУ кластеров в зависимости от *в* для различных температур осаждения: 1- 50К, 2-300К, 3 – 500К.

На рис. 4 приведены графики изменения среднего размера ГПУ кластеров для различных температур. Видно, что средний размер ГПУ кластеров в стадии насыщения уменьшается с ростом температуры. При этом падение размеров ГПУ кластеров, связанное со стадией ДИК, смещается в область меньших степеней заполнения поверхности. Для температуры 300К стадия ДИК начитается с $\theta \approx 0.9$, а для T = 500К – с $\theta \approx 0.7$. Тем не менее стадия коллективного упорядочения обусловленная с движением поверхностных дислокаций Шокли [14] сохраняется во всем исследованном температурном диапазоне. Таким образом, явление ДИК может оказывать существенное влияние на процессы структурообразования пленок ГЦК материалов при больших скоростях не только при низких, но и при умеренных температурах осаждения.

выводы

В работе методом молекулярной динамики исследованы процессы эволюции структуры пленок меди при вакуумном осаждении. Изучены зависимости средних размеров и поверхностной плотности кластеров в диапазоне температур 50-500К.

Показано что важную роль в распределении ЦГК и ГПУ кластеров играет явление дислокационноиндуцированной коалесценции. Изучена температурная зависимость эффективности ДИК в процессах атомного упорядочения. Установлено что данное явление наблюдается во всем исследованном диапазоне температур. С уменьшением температуры повышается роль ДИК в процессах самоорганизации структуры осажденных пленок. Начало стадии ДИК при этом сдвигается в сторону большей плотности поверхностного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Krug J. Four Lectures on the Physics of Crystal Growth // Physica. 2002.- Vol. A313. P. 47-82.
- 2. Evans J.W., Thiel P.A., Bartelt M.C. Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds // Surface Science Reports.- 2006. Vol. 61. P. 1–128.
- Busse C., Michely T. Self-healing of stacking faults in homoepitaxial growth on Ir(111) // Surface Science. 2004. Vol. 552. -P. 281–293.
- 4. Henkelman G., Jonsson H. Multiple Time Scale Simulations of Metal Crystal Growth Reveal the Importance of Multiatom Surface Processes // Phys. Rev. Lett. 2003.- Vol. 90.- P. 116101 (4 p.).
- 5. Marchenko I.G., Marchenko I.I. Nondiffusion Atomic Ordering in the Low-Temperature Deposition of Copper // JETP Letters. 2009. Vol. 89, № 7. P. 337–341.
- Marinica M.C., Barreteau C., Desjonquères M. C. Influence of short-range adatom-adatom interactions on the surface diffusion of Cu on Cu(111)// Phys. Rev.- 2004.- Vol. B70. P. 075415 (14 p.).
- Repp J., Moresco F., Meyer G., Rieder K. H. Substrate Mediated Long-Range Oscillatory Interaction between Adatoms: Cu on Cu(111) // Phys. Rev. Let. -2000.- Vol. 85. P. 2981-2984.
- Furman I., Biham O., Zuo J. K. et.al. Epitaxial growth of Cu on Cu(001): Experiments and simulations // Phys. Rev.- 2000.- B 62.- P. R10649 - R10652.
- Marinica M.C., Barreteau C., Spanjaard D., Desjonquères M. C. Diffusion rates of Cu adatoms on Cu(111) in the presence of an adisland nucleated at fcc or hcp sites // Phys. Rev. - 2005.- Vol. B72. - P. 115402 (16 p.).
- Daw M.S., Baskes M.J. Embedd-atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // Phys. Rev.- 1984.- Vol. B29.-P. 6443-6453.
- 11. Mishin Yu., Mehl M.J., Papaconstantinopolous D.A. et. al.- Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tightbinding, and embedded-atom calculations // Phys. Rev.- 2001.- Vol. B63.- P. 224106 (16 p.).
- Marinica M.C., Barreteau C., Desjonquères M. C. Influence of short-range adatom-adatom interactions on the surface diffusion of Cu on Cu(111) // Phys. Rev.- 2004.- Vol. B70. P. 075415 (14 p.).
- Marinica M.C., Barreteau C., Spanjaard D., Desjonquères M. C. Diffusion rates of Cu adatoms on Cu(111) in the presence of an adisland nucleated at fcc or hcp sites // Phys. Rev.- 2005.- Vol. B72.- P. 115402 (16 p.).
- Марченко И.Г. Образование наноструктуры тонких пленок меди при низкотемпературном осаждении // Вестник Харьковского национального университета №710, сер. "ядра,частицы, поля".- 2006. – Вып. 1(29). - С. 73-78.
- 15. Marchenko I.G. Computer simulation of the formation of niobium film nanostructure by low-temperature deposition // Vacuum.- 2007. - Vol. 81.- P. 700-707.
- Kelchner C.L., Plimpton S.J., Hamilton J.C. Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation// Phys. Rev.-1998.- Vol. B58.- P. 11085-11088.
- 17. Марченко И.Г., Марченко И.И. Недиффузионные механизмы атомного упорядочения при низкотемпературном осаждении меди // Письма в ЖЭТФ.- 2009.- Т. 89, №7.- С. 396-401.