

## Недиффузионные механизмы атомного упорядочения при низкотемпературном осаждении меди

И. Г. Марченко<sup>1)</sup>, И. И. Марченко\*

ИНЦ “Харьковский физико-технический институт”, 61108 Харьков, Украина

\* НТУ “Харьковский политехнический институт”, 61007 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 4 февраля 2009 г.

После переработки 26 февраля 2009 г.

Методом молекулярной динамики обнаружен новый механизм атомного упорядочения при низкотемпературном гомоэпитаксиальном осаждении меди на плотноупакованную плоскость (111). Данный механизм имеет недиффузионный характер и обусловлен коллективным движением кластеров вдоль дислокационных линий частичных дислокаций Шокли. Предсказано существование явления дислокационно индуцированной коалесценции, заключающегося в росте среднего размера кластеров с гранецентрированной кубической плотной упаковкой (ГЦК) за счет уменьшения количества кластеров с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ) вследствие движения поверхностных дислокаций.

PACS: 07.05.Tr, 68.55.-a, 68.55.A

**Введение.** Исследование процессов роста и формирования структуры тонких пленок 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 известно, что структура пленок в широком диапазоне температур осаждения зависит только от величины  $T_s/T_m$ , где  $T_m$  – температура плавления наносимого материала [1, 2]. Процессы формирования структуры пленок в области высоких температур ( $T_s/T_m > 0.3$ ), где высока подвижность точечных дефектов и их скоплений, относительно хорошо изучены. В противоположность этому физические процессы, определяющие структуру пленок при очень низких температурах осаждения, до настоящего времени остаются малопонятными.

ГЦК- и ГПУ-решетки являются плотноупакованными с одинаковой степенью заполнения слоев. В металлах с гранецентрированной решеткой их структура в кристаллографическом направлении  $\langle 111 \rangle$  представляет собой чередование трех одинаковых плотноупакованных плоскостей А, В и С с гексагональной симметрией. Они находятся на расстоянии  $\sqrt{3}/3a$  одна от другой и сдвинуты в плоскости на вектор  $\frac{1}{6} \begin{bmatrix} 1 & \bar{2} & 1 \end{bmatrix}$ . ГПУ-структура получается повтор-

ным чередованием только плоскостей типа А и В [3]. Это приводит к тому, что при атомном осаждении на плотноупакованную плоскость (111) адатомы могут занимать позиции, соответствующие как ГЦК-, так и ГПУ-решеткам.

В случае низких температур, когда процессы диффузии адатомов по плоскости затруднены, степень заполнения адатомами различных состояний определяется площадью поверхности, приходящейся на один ГЦК- или ГПУ-узел, или, другими словами, площадью, с которого адатом “скатывается” в ту или иную энергетическую яму. Из экспериментальных данных по гомоэпитаксиальному осаждению известно, что для ГЦК-металлов при низких степенях заполнения  $\theta$  адатомы распределены почти равномерно по ГЦК- и ГПУ-позициям [4], однако с увеличением  $\theta$  количество гексагонально ориентированных атомов уменьшается [5]. Более того, экспериментально наблюдалось явление поглощения ГПУ-кластеров ГЦК-кластерами при температурах ниже 50 К [6]. Несмотря на выдвинутые качественные модели такого поглощения, процессы атомного упорядочения в ГЦК-металлах при низкотемпературном осаждении остаются малопонятными.

Целью работы было исследование методами молекулярной динамики особенностей процессов атомного упорядочения в меди при низких температурах осаждения.

**Методика моделирования.** Компьютерное моделирование осаждения производилось методом молекулярной динамики. Атомный поток осаждался на подложку из 9 плотно упакованных плоскостей

<sup>1)</sup>e-mail: march@kipt.kharkov.ua

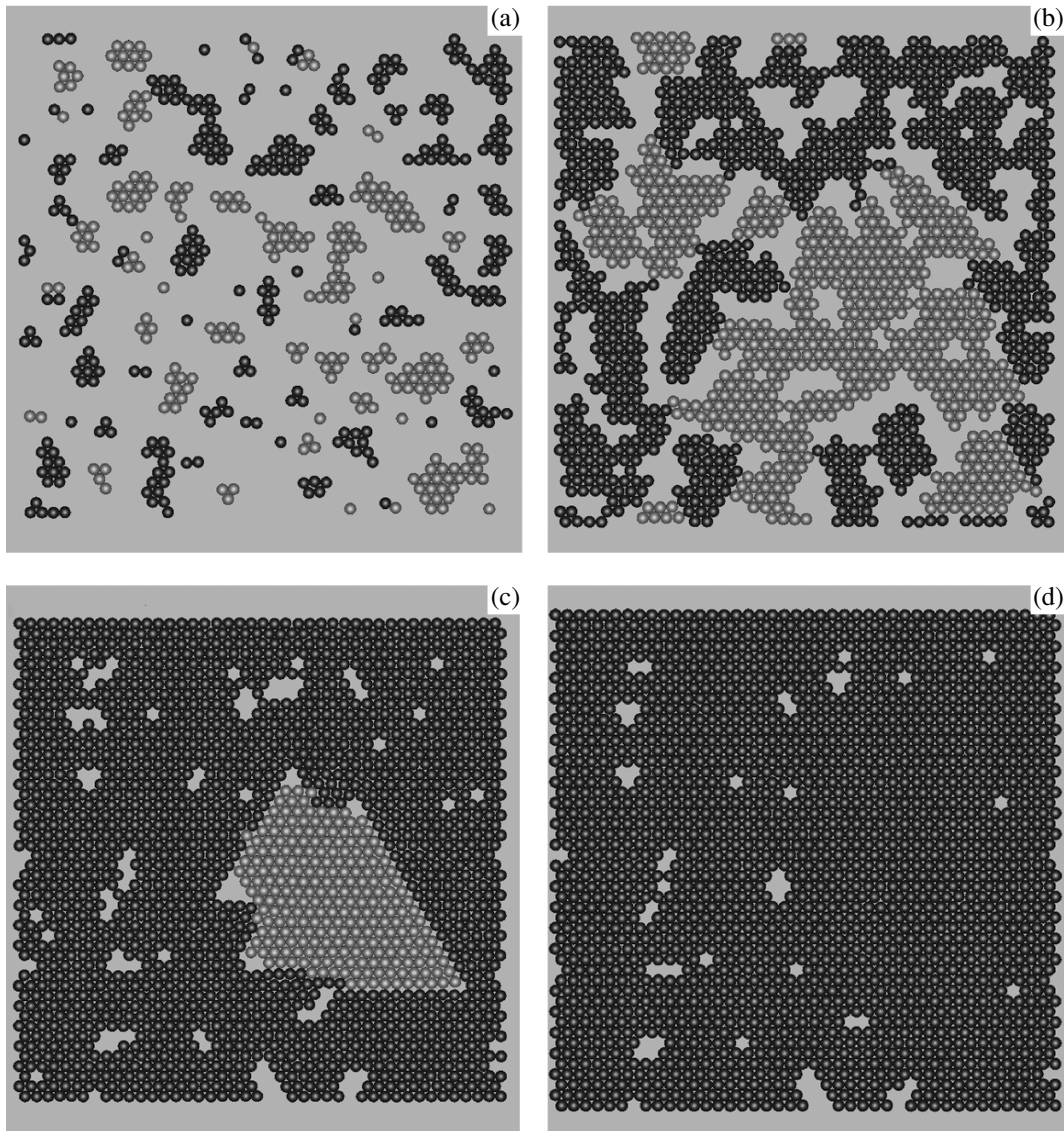


Рис.1. Кластерная структура первого осажденного слоя меди в различные моменты времени. (a)  $t = 0.28t_{\text{mono}}$  ( $\theta(t) \approx 0.26$ ), (b)  $t = 1.0t_{\text{mono}}$  ( $\theta(t) \approx 0.72$ ), (c)  $t = 2.0t_{\text{mono}}$  ( $\theta(t) \approx 0.95$ ), (d)  $t = 2.52t_{\text{mono}}$  ( $\theta(t) \approx 0.97$ ) Адатомы в ГПК-позициях окрашены в темный цвет, а в ГПУ-позициях – в светлый

типа  $\{111\}$ . Падающие атомы случайным образом равномерно распределялись на площадке, параллельной плоскости осаждения, и имели энергию 0.15 эВ и импульс, направленный перпендикулярно подложке. Размеры площадок для осаждения составляли  $10.37 \cdot 10.62 \text{ нм}^2$  или  $21.48 \cdot 21.22 \text{ нм}^2$ . Время осаждения одного полностью заполненного атомного слоя  $t_{\text{mono}}$  составляло 1.78 нс. Температура подложки поддерживалась постоянной при помощи алгоритма коррекции атомных скоростей [7] и составляла 50 К. Более подробное изложение методики моделирования можно найти в работах [8, 9].

Взаимодействие атомов меди описывалось моделью погруженного атома [10]. В работе использо-

вались функции, описывающие парное межатомное взаимодействие, атомную электронную плотность и функцию внедрения в электронный газ для атомов меди из работы [11]. Используемый потенциал, основанный на экспериментальных данных и квантово-механических расчетах, хорошо описывает объемные и поверхностные свойства материала, а величина энергии дефекта упаковки близка к экспериментальному значению.

**Результаты и обсуждение.** Поскольку формирование структуры осаждаемого слоя имеет случайный характер, в процессе моделирования проводилась серия расчетов с использованием различных начальных данных для генерации последовательностей

псевдослучайных чисел, определяющих координаты осаждаемых атомов на плоскости. Несмотря на количественные различия, во всех расчетах наблюдалась сходная качественная картина: с течением времени происходила самоорганизация структуры кластеров. Один из примеров изменения структуры поверхности меди приведен на рис.1. Адаомы в ГЦК позициях окрашены в темный цвет, а в ГПУ-позициях – в светлый. В подписи 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 при полностью заполненном слое. При росте пленки атомы оседают не только на подложку, но и сверху на террасы уже образовавшихся кластеров. В момент времени  $1.0t_{\text{mono}}$  в первом слое находилось 72.5% атомов, во втором – 24,5%, а остальные 3% – в третьем атомном слое. Поэтому значения  $t$  и  $\theta$  различаются.

Из рис.1 видно, что в начальный период 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. В ходе компьютерного эксперимента наблюдалось как поглощение ГЦК-кластеров ГПУ-кластерами, так и обратный процесс. На рис.1а цифрой 1 отмечен ГЦК-кластер, состоящий из шести адатомов, а цифрой 2 – ГПУ-кластер того же размера. Как видно из рис.1б, эти мелкие кластеры были поглощены более крупными кластерами противоположного типа. При  $\theta > 0.95$  (рис.1с) на поверхности остается только один ГПУ кластер в центре рисунка. Как следует из приведенных рисунков, в ходе осаждения наблюдается самоорганизация структуры кластеров с повышением симметрии их формы. В то же время, как показал анализ движения атомов, наблюдаемое явление не связано с процессами диффузии адатомов по поверхности террас или вдоль их граней.

Процесс самоорганизации кластеров сопровождается изменением как их среднего размера, так и их поверхностной плотности. На рис.2 приведена зависимость поверхностной плотности ГЦК- и ГПУ-кластеров от величины  $\theta(t)$ . На начальном периоде осаждения (до  $\theta(t) \approx 0.1$ ) наблюдается резкий рост поверхностной плотности кластеров обоих типов, а затем (после  $\theta(t) \approx 0.2$ ) ее линейное уменьшение с увеличением степени заполнения до 0.6. Динамика изменения среднего размера кластеров приведена на рис.3. До значений  $t = 0.6t_{\text{mono}}$  ( $\theta(t) \approx 0.51$ ) ГЦК-

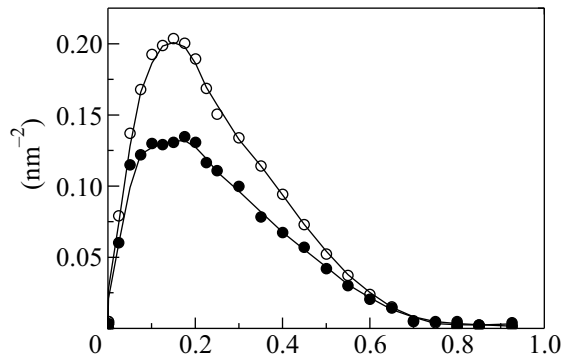


Рис.2. Изменение во времени поверхностной плотности ГЦК-кластеров (черные точки) и ГПУ-кластеров (светлые точки)

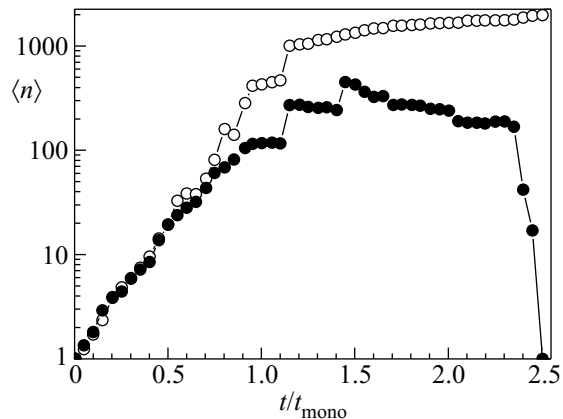


Рис.3. Изменение среднего размера ГЦК-кластеров (черные точки) и ГПУ-кластеров (светлые точки) с изменением времени осаждения

и ГПУ-кластеры растут практически одинаково. Однако после этого средний размер ГЦК-кластеров увеличивается существенно быстрее, чем размер ГПУ-кластеров. Более того, как следует из рисунка, после  $t \approx 1.25t_{\text{mono}}$  ( $\theta(t) \approx 0.8$ ) происходит увеличение среднего размера ГЦК-кластеров за счет уменьшения размеров ГПУ-кластеров, а при  $t \approx 2.5t_{\text{mono}}$  ГПУ-кластеры в первом осажденном слое полностью исчезают, что видно из рис.1d. То есть наблюдается явление коалесценции. Хорошо известно явление диффузионной коалесценции, когда более крупные зерна или островки растут за счет “испарения” более мелких и притока к ним диффундирующих атомов [12]. В то же время в процессе моделирования не наблюдалось ни отрыва адатомов от кластеров, ни их последующей диффузии. Поглощение более мелких кластеров происходит как сложный коллективный процесс движения групп атомов. Наблюдаемое при компьютерном моделировании явление коалесценции в от-

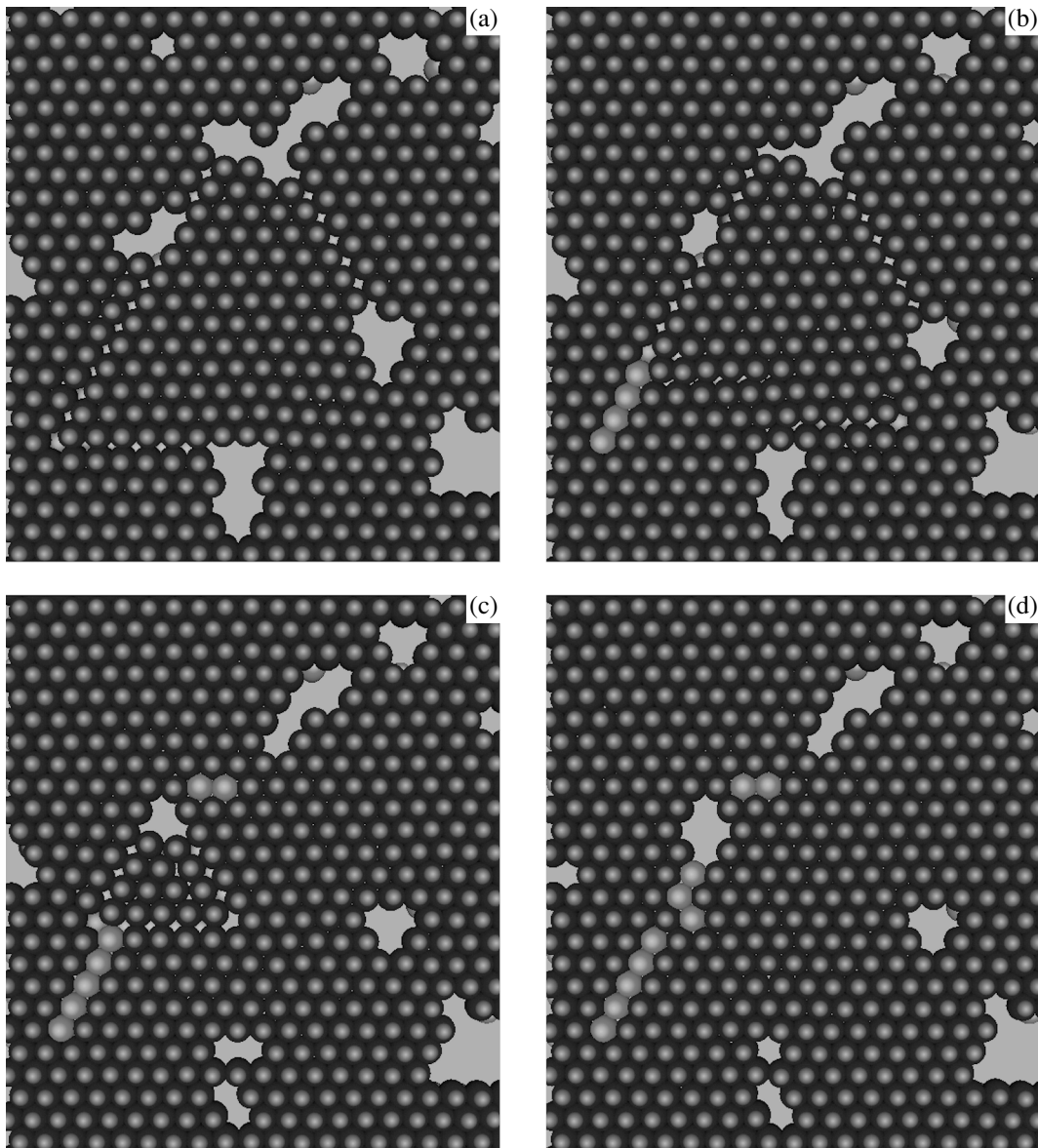


Рис.4. Различные фазы процесса поглощения ГПУ-кластера. Вид на плоскость со стороны подложки. (а) в центре рисунка видна треугольная область ГПУ-кластера, окруженная ГЦК-кластером; (b) после времени  $0.1t_{\text{мон}}$  с верхней плоскости внедряется 4 атома (обозначены светлым цветом) уменьшая дефектную область; (c) внедрение дополнительных двух атомов приводит к дальнейшему уменьшению размера ГПУ-кластера; (d) ГЦК-кластер полностью поглотил ГПУ-кластер

существование процессов диффузии, связанное с динамической перестройкой дислокационной структуры, мы назвали дислокационно индуцированной коалесценцией (ДИК). Она заключается в том, что кластер большего размера поглощает меньший кластер другого типа путем прохождения частичных дислокаций Шокли. Предсказанное явление в принципе может быть подтверждено экспериментально. В том случае, если материал в ГЦК- и ГПУ-фазах обладает существенно различными электрическими или магнитными свойствами, исследуя их изменение с течением времени

при низкотемпературном осаждении можно подтвердить или опровергнуть существование ДИК.

Важную роль в инициации движения дислокаций могут играть адатомы верхнего слоя, осаждающиеся на образующиеся террасы нижних кластеров. При росте пленки атомы оседают не только на подложку, но и сверху на существующие кластеры. Наличие адатомов в следующем атомном слое может существенно увеличить вероятность процесса коалесценции. На рис.4 приведен пример поглощения ГПУ-кластера с внедрением адатомов верхнего слоя. На рисунке из-

ображен вид снизу на осажденную пленку. Слева на право и сверху вниз последовательно показано изменение структуры атомного слоя с течением времени. Атомы нижнего осевшего слоя окрашены в темный цвет, а атомы, находящиеся на террасах осевшего первого слоя, – в светлый. В центре на рис.4а видна треугольная область ГПУ-кластера, отделенная от окружающих атомов ГЦК-кластера дислокационной петлей. На рис.4d показано внедрение атомов с верхнего слоя на нижний и уменьшение дефектной области. На рис.4d видно полное исчезновение ГПУ-кластера. В ходе этого процесса с верхнего осевшего слоя на нижний внедрилось 10 атомов. Возможность такой реакции связана с особенностями образования дефектов упаковки в ГЦК-материалах. Кластер типа ГПУ можно образовать на сплошной ГЦК-плоскости сдвигом выбранных атомов вдоль плоскости скольжения на вектор  $\mathbf{a} = \frac{1}{6} \begin{bmatrix} 1 & \bar{2} & 1 \end{bmatrix}$ . При этом в плоскости (111) возникнет дефект упаковки, отделенный от остальной части слоя дислокационной петлей, а атомы на линии сопряжения будут выдавлены наверх. При ДИК происходит обратный процесс. Дефект упаковки устраняется путем внедрения атомов верхнего слоя и устранения дислокационной петли.

Для выяснения роли адатомов в процессе ДИК были проведены расчеты энергии активации миграции адатома  $E_m^{ad}$  вдоль треугольной области, ограниченной дислокационной петлей, приведенной на рис.4. Были получены следующие значения  $E_m^{ad}$ : около 0.49 эВ при миграции адатома вдоль линии дислокации и 0.42 эВ – в перпендикулярном направлении. Полученные значения существенно выше, чем энергия миграции адатома по идеальной плоскости (0.041 эВ) [13], поэтому должно происходить закрепление адатомов вдоль линий частичных дислокаций. В экспериментах действительно наблюдалось возникновение скоплений адатомов вдоль линии сопряжения ГЦК- и ГПУ-кластеров [5, 6].

Расчеты показали, что величина энергетического барьера при скачке вдоль линии дислокации в предпоследний узел от вершины треугольника понижалась и имела значение 0.06 эВ. После преодоления этого барьера адатом внедрялся в нижний слой, и происходило коллективное перемещение атомов с уменьшением размера дислокационной петли, схожее с картиной, приведенной на рис.4. В случае попадания адатома непосредственно в окрестность вершины треугольника дислокационной петли, указанный процесс происходил безактивационно, то есть при попадании атома дислокационная петля спонтанно перестраивалась с уменьшением ее размеров.

В экспериментах по молекулярно-лучевой эпитаксии Ir (ГЦК структура) на плоскость (111) наблюдался процесс, который был назван авторами “самозалечиванием” (self healing). Он заключался в поглощении ГПУ-кластеров ГЦК-кластерами [6]. Авторы выдвинули качественную модель объяснения данного процесса путем последовательной диффузии адатомов вдоль А и В ступенек на террасах. Проведенная Буссе и Мишели оценка энергии активации этого процесса составила величину около 0.4 эВ [6]. Результаты моделирования, приведенные в данной статье, показывают, что процесс самозалечивания может объясняться коллективными процессами самоорганизации, связанными с прохождением частичных дислокаций с существенно меньшими энергиями или вовсе безактивационно.

В заключение отметим, что расчеты методом молекулярной динамики являются классическими по своей природе и не учитывают изменение степени заполнения фононных состояний в соответствии с квантовой статистикой. В то же время эффект “вымораживания” высоких частот при температурах ниже температуры Дебая должен приводить к дополнительному преимуществу длинноволновых процессов атомного упорядочения по сравнению с диффузионными скачками отдельных адатомов. Для корректного учета квантовой статистики необходимы дальнейшие исследования, например, учет статистики Бозе-Энштейна через введение в расчеты случайной силы с коррелированным низкочастотным шумом [14].

**Выводы.** Методом молекулярной динамики исследованы начальные стадии низкотемпературного гомоэпитаксиального роста пленки меди на плотноупакованной плоскости (111). Установлено, что с ростом степени заполнения растущего монослоя происходит изменение распределения по размерам ГЦК- и ГПУ-ориентированных кластеров. Показано, что с течением времени наблюдается рост ГЦК-кластеров за счет уменьшения количества ГПУ-кластеров. Этот процесс имеет недиффузионный характер и обусловлен коллективным движением кластеров вдоль дислокационных линий частичных поверхностных дислокаций Шоули. Методом компьютерного моделирования обнаружено новое явление – явление дислокационно индуцированной коалесценции. По всей видимости, при низкотемпературном атомном осаждении обнаруженное явление является общим как для ГЦК, так и для ГПУ-металлов и может быть экспериментально подтверждено.

1. Л. С. Палатник, П. Г. Черемский, М. Я. Фукс, *Поры в*

- пленках, М.: Энергоатомиздат, 1982, с. 216.
2. I. Petrov, P. B. Varna, L. Hultman, and J. E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol A* **21**, S117 (2003).
  3. Дж. Хирт, И. Логе, *Теория дислокаций*, М.: Атомиздат, 1972, 600.
  4. S. C. Wang and G. Ehrlich, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1160 (1992).
  5. C. Busse, C. Polop, M. Müller et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 056103 (2003).
  6. C. Busse and T. Michely, *Surface Science* **552**, 281 (2004).
  7. W. D. Luedtke and U. Landman, *Phys. Rev. B* **40**, 11733 (1989).
  8. I. G. Marchenko, *Vacuum* **81**, 700 (2007).
  9. I. G. Marchenko and I. M. Neklyudov, *Journal of Physics: Conference Series* **113**, 012014 (2008).
  10. M. S. Daw and M. J. Baskes, *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984).
  11. Yu. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantinopolous et al., *Phys. Rev. B* **63**, 224106 (2001).
  12. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов, *ФТТ* **9**, 1401 (1959).
  13. M. C. Marinica, C. Barreteau, M. C. Desjonqueres, and D. Spanjaard, *Phys. Rev. B* **70**, 075415 (2004).
  14. S. Buyukdagli, A. V. Savin, and B. Hu, *Phys. Rev. E* **78**, 075415 (2008).