

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК В МЕТОДЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

*И.Г. Марченко, И.И. Марченко, И.М. Неклюдов **

Научный физико-технологический центр, г. Харьков;

** Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина*

Разработан алгоритм определения поверхностных атомов в сильноискаженных структурах. Методом молекулярной динамики (ММД) исследован рост пленок ниобия при вакуумном осаждении. Предложенный алгоритм использован для определения шероховатости осаждаемой пленки и характеристик образующихся внутренних полостей. Установлено, что изменение шероховатости пленки связано с развитием структуры микротрещин: внутренние полости залегают под ними. Образование пор приводит к уменьшению плотности пленки по сравнению с объемной.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время для исследования физических свойств пленок, осаждаемых из ионно-атомных потоков, широко применяется метод молекулярной динамики. Существо данного метода заключается в численном решении уравнений движения для каждого атома исследуемого микрокристаллита. Сравнение результатов расчетов с экспериментом требует адекватных алгоритмов перехода от микро-характеристик, таких как координаты, скорости, силы, действующие на каждый атом, к макроскопическим характеристикам пленки: шероховатости, распределению островковых структур по размерам, кристаллографической ориентации возникающих структур и пр. Для проведения таких расчетов необходимо выделить поверхностные атомы из общего числа атомов микрокристаллита.

При вакуумном осаждении в пленках вследствие сильной неравновесности процессов роста возникают значительные внутренние напряжения. В результате этого атомы существенно смещаются от своих идеальных кристаллографических позиций. Как следствие, не удается использовать классические алгоритмы, такие как определение поверхностных атомов по количеству ближайших соседей в координационных сферах, их кристаллографической ориентации и пр. Кроме того, при анализе структуры пленки необходимо разделять атомы, принадлежащие внешней поверхности и поверхности внутренних пор. Целью данной работы являлось разработка алгоритма определения поверхностных атомов в сильно искаженных структурах и его апробация в расчетах вакуумного осаждения тонких пленок ниобия.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Компьютерное моделирование вакуумного осаждения тонких пленок ниобия производилось методом молекулярной динамики с использованием программы DYMOD [1]. Расчетная ячейка представляла собой прямоугольный параллелепипед с размерами по осям X, Y, и Z соответственно 4.63, 4.67 и 13.8 нм. Ось X имела кристаллографическое направление

[1,0,0]; ось Y – [0,1,-1]; ось Z – [0,1,1]. Вдоль направлений X и Y применялись периодические граничные условия. Рост кристаллита происходил в направлении оси Z. Атомы осаждались на подложку, которая состояла из 4-х слоев неподвижных атомов и 8-ми слоев подвижных. Плоскость осаждения представляла собой плотно упакованную плоскость типа {110}. Осаждение пленки проводили при температуре 300 К. Перед осаждением атомам подложки случайным образом задавались скорости и производилась процедура релаксации таким образом, чтобы достичь термического равновесия. Время процесса установления термического равновесия составляло 2 нс. Температура подложки поддерживалась постоянной при помощи алгоритма коррекции скоростей [2]. Взаимодействие атомов описывалось в приближении погруженного атома [3]. Энергия кристаллита рассчитывалась как

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

где ϕ_{ij} – потенциал парного взаимодействия; $F_i(\rho_i)$ – энергия, необходимая чтобы внедрить атом типа i в электронный газ в точке i с электронной плотностью ρ_i .

Электронная плотность находилась 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 точке i .

Для описания взаимодействия атомов ниобия использовались функции, описывающие парное межатомное взаимодействие, атомную электронную плотность и функцию внедрения в электронный газ из работы Джонсона [4]. На малых межатомных расстояниях взаимодействие описывалось потенциалом Хартри-Фока в аппроксимации Мольера [5].

Атомы пленки осаждались стохастически, с равномерным распределением в плоскости XY. Для генерации псевдослучайных чисел использовалась подпрограмма математической библиотеки IMSL [6]. Осаждаемые атомы имели энергию 0.2 эВ, ха-

ракторную для вакуумного осаждения, и импульс, направленный перпендикулярно плоскости осаждения.

Периодически после осаждения пленки некоторой толщины производились анализ атомной структуры пленки и определение поверхностных атомов при помощи разработанного алгоритма.

Основная идея разработанного метода нахождения поверхностных атомов заключается в расчете плотности вероятности нахождения атомов в пространстве микрокристаллита и последующей обработки найденных значений. Предполагается, что плотность вероятности нахождения атомов в данной точке пространства описывается как суперпозиция Гауссовских функций распределения вокруг координат атомов, полученных в некоторый момент времени t методом молекулярной динамики:

$$F(\vec{r}) = \sum_i k e^{-\frac{(\vec{r}-\vec{r}_0)^2}{\alpha}}, \quad (3)$$

где суммирование проводится по всем атомам, а α и k являются параметрами модели. Значения α выбирались таким образом, чтобы на расстоянии ближайших соседей значение экспоненты существенно уменьшалось.

Работа алгоритма состоит из двух основных этапов. На первом этапе создается массив «карты плотности» распределения атомов по x, y, z $Dens(i, j, k)$. Для этого расчетное пространство разбивается на ячейки с размерами по x, y и z в несколько раз меньше межатомного расстояния. Для каждого центра ячейки вычисляется плотность вероятности нахождения атома. Далее проводится анализ этого массива и создается массив признаков $Color(i, j, k)$, размерами идентичный «карте плотности». Смысл признаков виден из рис. 1.

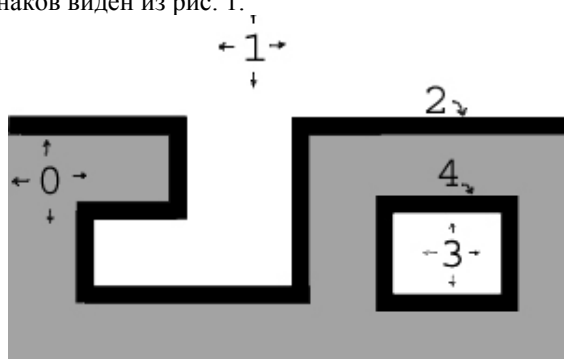


Рис. 1. Присвоение различным областям расчетной ячейки значения признака $Color$.

Серый цвет – внутренняя область кристаллита; черный – граница. Область, свободная от атомов, – белый цвет. Признаки массива $Color$: 0 – внутреннее пространство кристаллита (после завершения работы алгоритма); 1 – внешнее пространство свободное от атомов; 2 – внешняя поверхность; 3 – внутренние пустоты; 4 – внутренняя поверхность

Первоначально весь массив $Color$ заполнялся нулями (“0”) кроме одной точки с максимальными зна-

чениями X, Y и Z в расчетной ячейке. По условиям проведения компьютерного эксперимента – это точка заведомо пустого пространства. Программа начала работу с этой точки и, последовательно анализируя ячейки по слоям XY , продвигалась по ячейкам кристаллита вниз, в сторону уменьшения Z . Ячейкам пустого пространства присваивают признак “1”. После окончания работы алгоритма признак “0” остается только у ячеек пространства, находящихся в объеме кристаллита. Производилось последовательное сравнение значений ячеек массива $Dens$ с некоторой наперед заданной величиной ϵ , являющейся параметром модели. При значении $Dens(i, j, k)$ меньше ϵ пространство считалось пустым. В случае, если значение $Dens$ для рассматриваемой ячейки было меньше ϵ и хотя бы одна соседняя ячейка имела признак “1” (пустое пространство), данной ячейке также присваивалось значение “1”, а всем ближайшим ячейкам со значением $Dens \geq \epsilon$ присваивалось значение “2” (внешняя поверхность). Если же ни одна ближайшая соседняя ячейка не имела признак “1” (внешнее пустое пространство), то данной ячейке присваивался признак “3” (внутреннее пустое пространство), а всем ближайшим ячейкам со значением $Dens \geq \epsilon$ присваивалось значение “4” – внутренняя поверхность. Заключительный этап алгоритма состоял в нахождении поверхностных атомов с помощью анализа массива признаков $Color(i, j, k)$. Отбор поверхностных атомов осуществлялся по следующему критерию. Если на некотором расстоянии R_{nb} вокруг данного атома есть ячейки, имеющие признак “2” (внешняя поверхность) и вклад плотности вероятности этого атома больше некоторого значения ϵ_2 , то данный атом считался поверхностным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было проведено компьютерное моделирование вакуумного осаждения пленок ниобия и исследована атомная структура поверхности с помощью созданного алгоритма. На рис. 2 приведено поперечное сечение распределения плотности вероятности нахождения атомов пленки в пространстве, в плоскости XZ , после осаждения 24 монослоев ниобия. Из рисунка видно, что образованная поверхность имеет сильную шероховатость. Кроме того, в объеме пленки наблюдаются поры.

На рис. 3 приведены результаты обработки – значения массива $Color$. Можно видеть, что в действительности в пленке образовалась только одна пора, а две остальные пустоты имеют связь с поверхностью.

Рельеф поверхности пленки изменялся с увеличением ее толщины. Выделение поверхностных атомов позволило провести оценку шероховатости поверхности со временем. В качестве характеристики шероховатости было использовано значение среднеквадратичного отклонения поверхностных атомов $\langle U_n - \langle U_n \rangle \rangle^2$ от среднего значения Z поверхности. Усреднение проводилось по отобранным поверхностным атомам.

На рис. 4 показано изменение $\langle U_n - \langle U_n \rangle \rangle^2$ со временем. Видно, что шероховатость пленки до осаждения 28 монослоев нарастает. После чего наблюдается резкое уменьшение шероховатости. Линейный рост $\langle U_n - \langle U_n \rangle \rangle^2$ пленки с толщиной соответ-

ствует классическому рассмотрению вероятностного процесса осаждения при низкой подвижности атомов [7]. В то же время резкое падение шероховатости необъяснимо в рамках данной модели.

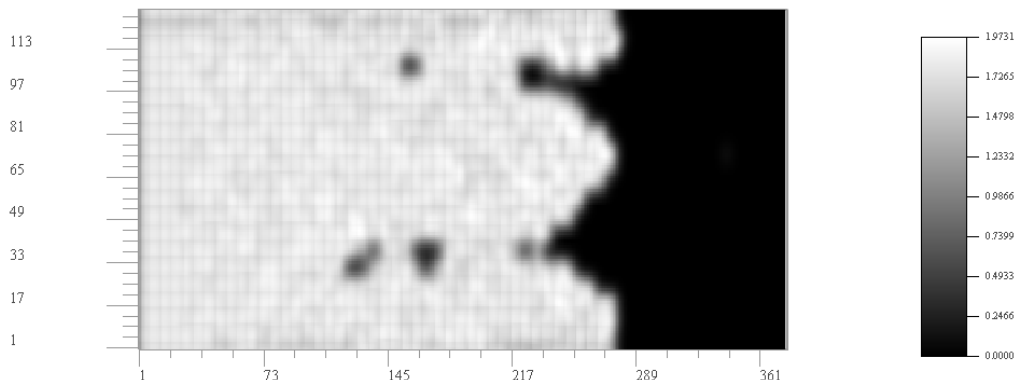


Рис. 2. Распределение плотности вероятности нахождения атомов пленки Nb в пространстве послеосаждения пленки толщиной 25 монослоев.

Поперечное сечение плоскости XZ расчетной ячейки. Размеры по осям в относительных единицах, соответствующих количеству разбиений расчетной ячейки на расчетные слои. Более яркий цвет соответствует большим значениям плотности вероятности. Черный цвет – отсутствие атомов

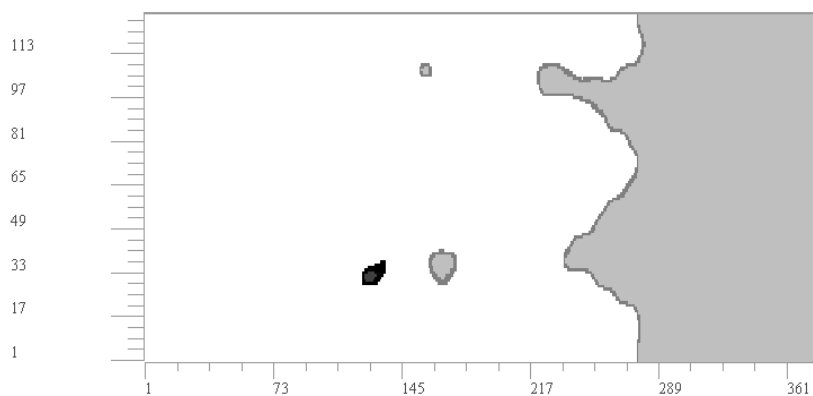


Рис. 3. Сечение массива Color в плоскости XZ при тех же условиях что и рис. 2.

Градация цвета соответствует численным значениям признаков массива Color. Видно, что на рисунке только одна полость имеет внутреннюю поверхность

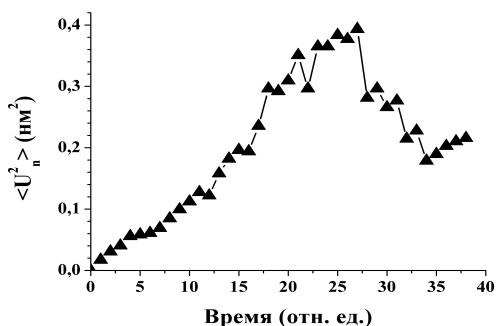


Рис. 4. Изменение средневладратичного отклонения поверхностных атомов $\langle U_n - \langle U_n \rangle \rangle^2$ от среднего значения Z поверхности со временем. Единица времени соответствует полному заполнению одного монослоя кристаллита

На рис. 5 изображены поверхностные рельефы пленки ниобия, построенные по выделенным поверхностным атомам, до и после момента падения шероховатости.

Видно, что после осаждения 25 монослоев на поверхности пленки образовалось две микротрещины, параллельных оси X расчетной ячейки. Линия этих микротрещин параллельна кристаллографическому направлению [100] (см. рис.5,а).

На рис. 5,б изображена поверхность пленки ниобия после осаждения уже 29 монослоев. Одна из микротрещин исчезла. Таким образом, шероховатость поверхности уменьшилась вследствие “схлопывания” стенок одной из микротрещин. Можно сделать вывод, что развитие шероховатости в пленке происходит в основном в результате развития структур микротрещин, параллельных направлению [100]. Релаксация поверхностной структуры,

по-видимому, направлена на снятие внутренних

напряжений, возникающих на краях микротрещин и уменьшение поверхностной энергии.



Рис. 5. Рельеф атомной поверхности осаждаемой пленки ниобия: а – после осаждения 25 монослоев ниобия; б – после осаждения 29 монослоев ниобия. В результате структурной перестройки одна из “микротрещин” исчезает. В результате этого процесса образуется краевая дислокация в объеме пленки

В таблице приведено изменение количества поверхностных атомов в процессе осаждения пленки, с увеличением толщины которой растет и количество поверхностных атомов. В то же время после осажде-

ния 29 монослоев количество поверхностных атомов резко уменьшилось. Таким образом, релаксация “микротрещин” приводит к уменьшению поверхностной энергии растущей пленки.

Изменение количества поверхностных атомов в зависимости от времени осаждения

Время (отн. ед.)	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
Количество поверхностных атомов	646	760	730	843	887	934	972	1017	691	706	716	722	744	761

Примечание: Единица времени (t) соответствует полному заполнению одного монослоя кристаллита

Проведенный анализ внутренних пустот позволяет утверждать, что поры в осаждаемых пленках ниобия образуются не хаотически, а залегают вдоль рассмотренных “микротрещин”. Можно предполагать, что наблюдаемое экспериментально уменьшение плотности пленок в ниобии [8] связано с возникновением таких внутренних пустот.

ВЫВОДЫ

Разработан метод определения поверхностных атомов, который позволяет выделять внутренние и внешние поверхности в металлах с сильно деформированной кристаллической решеткой при компьютерном моделировании атомного осаждения. Предложенный алгоритм использован при анализе структуры тонких пленок.

Проведено моделирование методом молекулярной динамики роста пленок ниобия при вакуумном осаждении. Исследована динамика образования внутренних полостей и изменения рельефа поверхности в растущих пленках. Были построены зависимости шероховатости пленки от времени осаждения. Установлено, что увеличение шероховатости в растущих пленках ниобия связано с возникновением и развитием структуры “микротрещин”. Образующиеся внутренние поры, которые приводят к уменьшению

плотности пленки, залегают коррелированно под этими структурами. Обнаружено явление спонтанной релаксации “микротрещин” с образованием структурных дефектов.

Необходимы дальнейшие исследования для выяснения физических механизмов возникновения “микротрещин”.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.В. Ганн, И.Г. Марченко. *Комплекс программ "ДИМОД" для динамического моделирования дефектов в металлах и сплавах* /Препринт. Харьков: ХФТИ АН УССР 87-24, 1987, с. 10.
2. W.D. Luedtke, Uzi Landman. Molecular-dynamics studies of the growth modes and structure of amorphous silicon films via atom deposition // *Phys. Rev. B*. 1989, v.40, N17, p 11733 – 11745.
3. M.I. Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities // *Phys. Rev. B*. 1992, v. 46, N5, p. 2727 – 2742.
4. R.A. Johnson, D.J. Oh. Analytic embedded atom method model for bcc metals // *J. Mater. Res*. 1989, v. 4, N5, p. 1195 – 1201.
5. К. Лейман. *Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов*. М.: «Атомиздат», 1979, 296 с.

6.О.В. Бартењев. *Фортран для професіоналов. Математическая библиотека IMSL. Ч. 1.*, М.: «Диалог-МИФИ», 2000, 448 с.

7.К.А. Нейгебауэр. *Явления структурного разупорядочения в тонких металлических пленках* //В сб. “Физика тонких пленок” /Под ред. Г. Хасса, М.: «Мир», 1967, т. 2, с. 13 – 82

8.С.Н. Слепцов, И.Г. Марченко, Л.В. Булатова, А.Н. Слепцов, Ю. И. Поляков. Структурное состояние толстых конденсатов ниобия, осажденных из собственных атомно-ионных потоков // *Вопросы атомной и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 1993, в. 1(60), с. 62 – 69 .

ВИЗНАЧЕННЯ АТОМНОЇ СТРУКТУРИ ТОНКИХ ПЛІВОК У МЕТОДІ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

I.G. Marchenko, I.I. Marchenko, I.M. Neklyudov

Розроблено алгоритм визначення поверхневих атомів у сильно деформованих структурах. Методом молекулярної динаміки досліджено ріст плівок ніобія при вакуумному осадженні. Запропонований алгоритм застосовано для визначення шорсткості осаджених плівок і характеристик утворених внутрішніх порожнин. Установлено, що зміна шорсткості плівки пов'язана з розвитком структури “мініярків”. Внутрішні порожнини залягають під цими “мініярками”. Поява пор призводить до зменшення щільності плівок.

DETERMINE THE ATOMISTIC STRUCTURE OF THE SURFACE OF THIN FILMS IN MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

I.G. Marchenko, I.I. Marchenko, I.M. Neklyudov

The algorithm of surface atomic structure determine in high deformed materials is devised in this work. The Nb films growth was investigated by molecular dynamic simulation. The proposed algorithm was used for determination of films surface roughness and characteristics of inner voids. It was established that surface roughness changes connected with “mini ravine” structure development. Voids are situated under this “mini ravine”. The voids formation leads to decrease of films density.