



УДК 539.216:519.876.5

© 2009

И. Г. Марченко, академик НАН Украины **И. М. Неклюдов**,
И. И. Марченко

Коллективные процессы атомного упорядочения при низкотемпературном осаждении пленок

Методом молекулярної динаміки досліджено процеси атомного упорядкування при низькотемпературному осадженні металів з ГЦК структурою на щільноупаковану площину (111). Показано, що зміна структури поверхневого шару структури має недифузійний характер і зумовлена колективним рухом атомів в кластерах. Методом комп'ютерного моделювання виявлено нове явище — явище дислокаційно індукованої коалесценції, що полягає у зростанні середнього розміру ГЦК кластерів за рахунок зменшення кількості гексагональних щільноупакованих (ГЩУ) кластерів внаслідок руху поверхневих дислокацій Шоклі. Очевидно, виявлене явище є загальним як для ГЦК, так і для ГЩУ металів при низькотемпературному осадженні та допускає експериментальну перевірку.

Широкое использование металлических пленок в различных областях науки и техники вызывает интерес к фундаментальным вопросам связи условий роста пленок с их структурой и физическими свойствами.

В то время как для высокотемпературного осаждения существуют хорошо разработанные теоретические представления о механизмах формирования пленок [1], в области низких температур процессы структурообразования изучены недостаточно.

Обычно образование структуры пленок при высоких температурах принято рассматривать как процесс диффузии отдельных адатомов по плоскости и вдоль выступов террас. Соединяясь вместе, адатомы образуют зародыши новых плоскостей. Оседающие атомы могут двигаться вдоль них или, преодолев барьер Эрлиха–Швобеля, перейти на другую террасу. Однако экспериментальные данные свидетельствуют об интенсивных процессах изменения структуры пленок, протекающих даже при очень низких температурах, когда процессы диффузии существенно подавлены [2]. В работе [3] наблюдался эффект “залечивания” структуры пленки Iг при гомоэпитаксиальном осаждении на плоскость (111) при температуре $T = 100$ К. Несмотря на выдвинутые гипотезы, физические механизмы данного явления остается малопонятным. Вместе с тем, в последнее время пристальное внимание уделяется коллективным механизмам атомного упорядочения [4]. Так, было показано [5],

что даже для такой простой системы, как Al/Al (100), диффузия адатомов по поверхности представляет собой не скачки отдельных адатомов по энергетическим лункам, а является сложным процессом, в который последовательно вовлекаются от двух до четырех атомов. Использование методов компьютерного моделирования позволяет эффективно исследовать подобного рода процессы.

Целью работы является исследование коллективных процессов атомного упорядочения при низкотемпературном осаждении металлов методом молекулярной динамики.

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]. Медь имеет гранцентрированную (ГЦК) решетку. Ее 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 $(1/6)[1\bar{2}1]$. Гексагональная плотноупакованная (ГПУ) структура получается повторным чередованием плоскостей только типа А и В [3]. Поэтому при атомном осаждении на плотноупакованную плоскость (111) адатомы могут занимать позиции как соответствующие ГЦК, так и ГПУ решеткам.

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 [11].

Атомный поток осаждался на подложку из девяти 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 $10,37 \cdot 10,62 \text{ нм}^2$ и $21,48 \cdot 21,22 \text{ нм}^2$; время осаждения одного полностью заполненного атомного слоя $t_{\text{моно}}$ — 1,78 нс. Температура подложки поддерживалась постоянной при помощи алгоритма коррекции атомных скоростей и составляла 50 К. Более подробное изложение методики моделирования можно найти в работах [12, 13].

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. На рис. 1 показан один из примеров изменения структуры осажденного слоя с течением времени. Адатомы в ГЦК позициях окрашены в темный цвет, а в ГПУ позициях — в светлый. На рисунке отображены только атомы первого осевшего слоя. Однако при росте пленки атомы оседают не только на подложку, но и сверху на террасы уже образовавшихся кластеров. Поэтому 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.

На рис. 2 приведен график изменения поверхностной плотности ГЦК и ГПУ кластеров с изменением величины $\theta(t)$. При $\theta \approx 0,18$ плотность как ГЦК, так и ГПУ кластеров достигает своего максимума. Кластерная структура, соответствующая этому значению, приведена на рис. 1, а, откуда видно, что мелкие ГЦК и ГПУ кластеры случайным образом

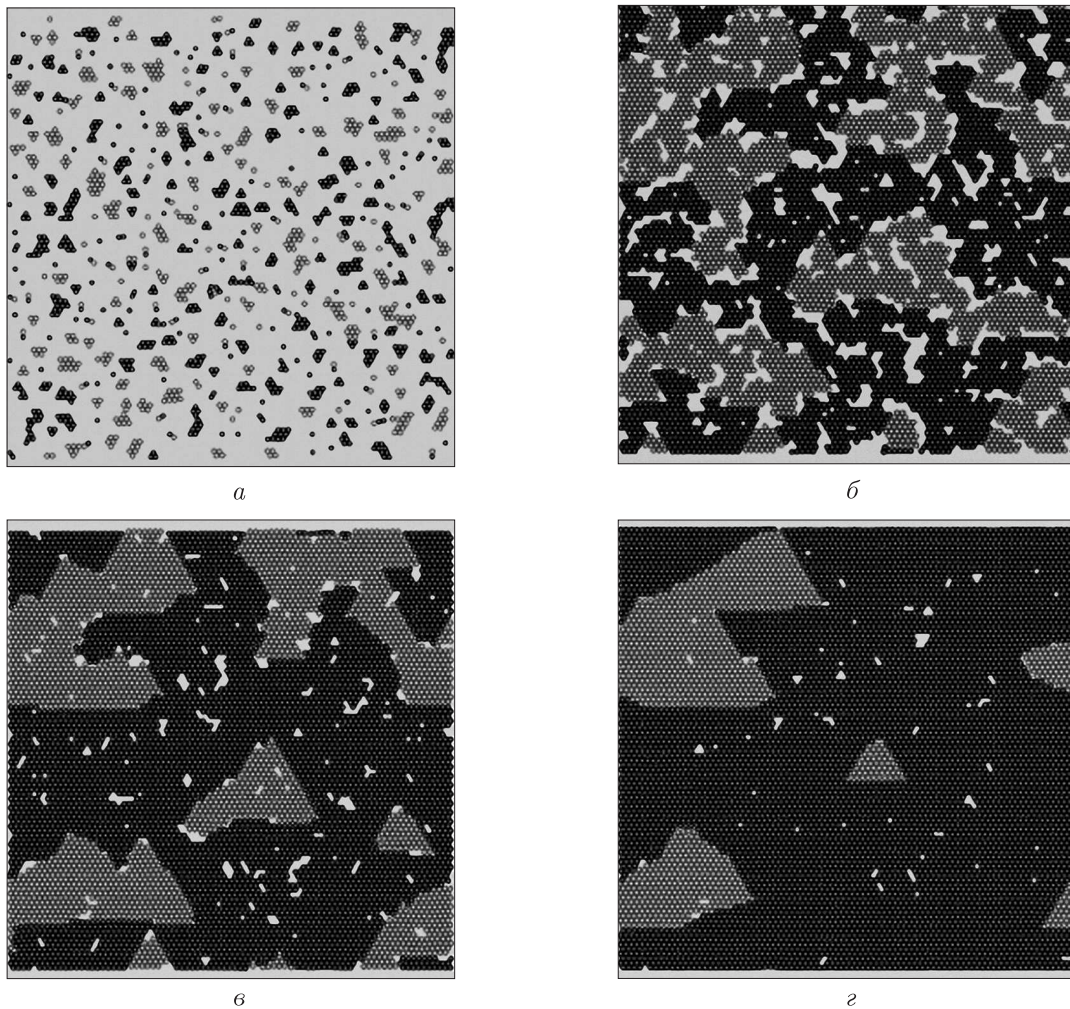


Рис. 1. Кластерная структура первого осажденного слоя меди в различные моменты времени: $a - t = 0,18t_{\text{mono}}$ ($\theta = 0,18$); $б - t = 1,2t_{\text{mono}}$ ($\theta = 0,79$); $в - t = 2,0t_{\text{mono}}$ ($\theta = 0,94$); $г - t = 2,8t_{\text{mono}}$ ($\theta = 0,98$). Размеры подложки $21,48 \cdot 21,22 \text{ нм}^2$.

Адатомы в ГЦК позициях окрашены в темный цвет, а в ГПУ позициях — в светлый

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.

Как следует из рис. 3, до времени $t \approx 1,2t_{\text{mono}}$ средние размеры кластеров обоих типов линейно растут со временем. Структура поверхностного слоя, соответствующая окончанию стадии линейного роста, приведена на рис. 1, б. Как видно из рисунка, процесс роста кластеров сопровождается их самоорганизацией с пространственным разделением ГЦК и ГПУ кластеров, а структура поверхностного слоя состоит из больших соприкасающихся кластеров противоположных типов.

В дальнейшем (см. рис. 4) средний размер ГЦК кластеров увеличивается, а ГПУ — уменьшается. То есть наблюдается явление коалесценции, когда увеличение размера одних

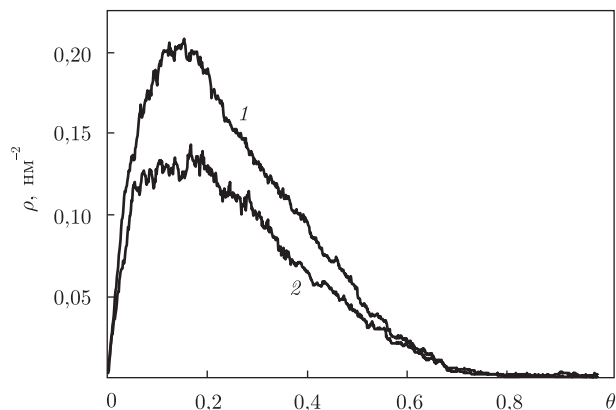


Рис. 2. Изменение во времени поверхностной плотности кластеров: 1 — ГЦК; 2 — ГПУ кластеры. Размеры подложки $21,48 \cdot 21,22 \text{ nm}^2$

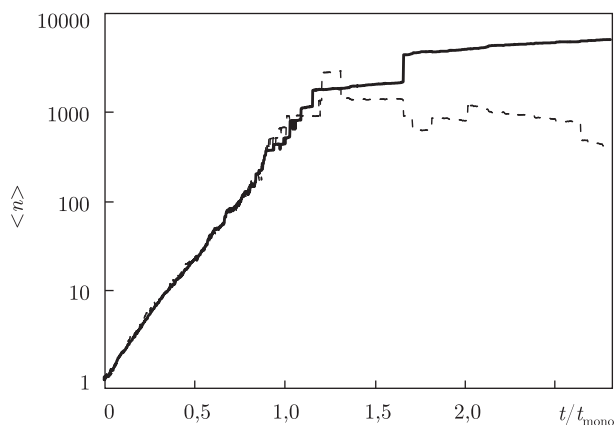


Рис. 3. Изменение среднего размера кластеров: сплошная линия — ГЦК, штриховая — ГПУ кластеры. Размеры подложки $21,48 \cdot 21,22 \text{ nm}^2$

кластеров происходит за счет уменьшения других. Хорошо известно явление диффузионной коалесценции, когда более крупные зерна или островки растут за счет "испарения" более мелких и притока к ним диффундирующих атомов [14]. 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, связанный с движением частичных дислокаций Шокли. Возможность такого процесса связана с особенностями образования дефектов упаковки в ГЦК материалах. Кластер ГПУ типа можно образовать на сплошной ГЦК плоскости сдвигом выбранных атомов вдоль плоскости скольжения на вектор $\mathbf{a} = (1/6)[1\bar{2}1]$. При этом в плоскости (111) возникнет дефект упаковки, отделенный от остальной части слоя дислокационной петлей, а атомы на линии сопряжения будут выдавлены вверх. Наблюдаемое при компьютерном моделировании явление коалесценции в отсутствие процессов диффузии адатомов, связанное с динамикой перестройки дислокационной структуры, мы назвали дислокационно индуцированной коалесценцией (ДИК). Оно заключается в том, что кластер большего размера поглощает меньший кластер противоположного типа путем прохождения частичных дислокаций Шокли. На рис. 1, в и 1, г можно увидеть последствия ДИК: увеличение об-

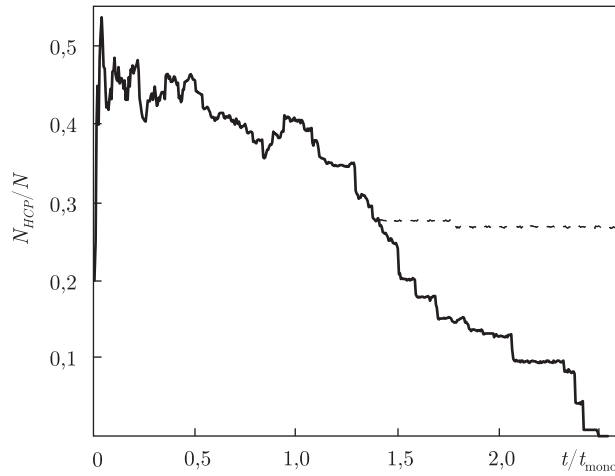


Рис. 4. Изменение относительного количества ГЦК атомов N_{GPC}/N в первом осажденном слое в зависимости от времени осаждения. Штриховая линия — термический отжиг без осаждения. Размеры подложки $0,37 \cdot 10,62 \text{ нм}^2$

щей площади, занятой ГЦК кластерами, за счет уменьшения области, занимаемой ГПУ кластерами.

В работе [13] показано, что важную роль в инициации движения дислокаций могут играть атомы, осажденные на террасы нижних кластеров. Такие адатомы могут существенно увеличить вероятность процесса коалесценции. Внедряясь в нижний слой, атомы вызывают сдвиг атомных рядов, в результате чего происходит уменьшение размеров дислокационной петли. Это приводит к увеличению общего числа ГЦК ориентированных атомов.

На рис. 4 приведена зависимость (сплошная линия) изменения относительного количества ГЦК атомов N_{GPC}/N в первом осажденном слое с течением времени. Штриховой линией на этом же рисунке показана динамика N_{GPC}/N в том случае, когда дальнейшее осаждение атомов было прекращено. Как видно, явление коалесценции существенно замедляется при отсутствии потока осажденных атомов.

Для выяснения роли адатомов в процессе ДИК были проведены расчеты энергии активации миграции адатома E_{ad}^m вдоль треугольной области, ограниченной дислокационной петлей. Получены следующие значения E_{ad}^m : 0,49 эВ при миграции адатома вдоль линии дислокации и 0,42 эВ — в перпендикулярном направлении. Эти значения существенно выше, чем энергия миграции адатома по идеальной плоскости (0,041 эВ) [6], поэтому должно происходить закрепление адатомов вдоль линий частичных дислокаций. Экспериментальные результаты, полученные С. Бусе и Т. Мишели [3], подтверждают этот вывод. При низкотемпературном осаждении они наблюдали возникновение скопления адатомов вдоль линии сопряжения ГЦК и ГПУ кластеров [3].

Расчеты показали, что величина энергетического барьера при диффузионном 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. При попадании адатома непосредственно в окрестность вершины треугольника дислокационной петли указанный процесс происходил безактивационно, т. е. дислокационная петля спонтанно перестраивалась с уменьшением размеров.

В экспериментах по молекулярно-лучевой эпитаксии Ir (ГЦК структура) на плоскость (111) наблюдался процесс, который был назван авторами [3] “самозалечиванием” (self healing). Он заключался в поглощение ГПУ кластеров ГЦК кластерами. Была выдвинута качественная модель для объяснения данного процесса. Основная роль в перестройке структуры отводилась диффузионным скачкам адатомов вдоль А и В ступенек на плоскости (111). Проведенная С. Буссе и Т. Мишели оценка энергии активации этого процесса составила величину около 0,4 эВ [3]. Результаты моделирования, приведенные в данной работе, свидетельствуют о том, что процесс самозалечивания может объясняться коллективными процессами самоорганизации, связанными с прохождением частичных дислокаций с существенно меньшими энергиями или вовсе безактивационно.

Таким образом, в работе показано, что при низкотемпературном осаждении меди с течением времени происходит 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 Шокли. Методом компьютерного моделирования обнаружено новое явление — явление дислокационно индуцированной коалесценции. По всей видимости, обнаруженное явление является общим как для ГЦК, так и для ГПУ металлов при низкотемпературном осаждении. Предсказанное явление в принципе может быть подтверждено экспериментально в том случае, если материал в ГЦК и ГПУ фазах обладает существенно различными электрическими, магнитными или другими физическими свойствами.

1. *Krug J.* Four Lectures on the Physics of Crystal Growth // *Physica.* – 2002. – **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 Sci. Reports.* – 2006. – **61.** – P. 1–128.
3. *Busse C., Michely T.* Self-healing of stacking faults in homoepitaxial growth on Ir(111) // *Surface Sci.* – 2004. – **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. – **90.** – P. 116101.
5. *Henkelman G., Jonsson H.* A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives // *J. Chem. Phys.* – 1999. – **111.** – P. 7010–7022.
6. *Marinica M. C., Barreateau C., Desjonquères M. C.* Influence of short-range adatom-adatom interactions on the surface diffusion of Cu on Cu(111) // *Phys. Rev.* – 2004. – **B70.** – P. 075415.
7. *Repp J., Moresco F., Meyer G., Rieder K. H.* Substrate Mediated Long-Range Oscillatory Interaction between Adatoms: Cu Cu(111) // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – **85.** – P. 2981.
8. *Furman I., Biham O., Zuo J. K. et al.* Epitaxial growth of Cu on Cu(001): Experiments and simulations // *Phys. Rev.* – 2000. – **B62.** – P. R10649–R10652.
9. *Marinica M. C., Barreateau 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 // *Ibid.* – 2005. – **B72.** – P. 115402.
10. *Daw M. S., Baskes M. J.* Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals // *Ibid.* – 1984. – **B29.** – P. 6443.
11. *Mishin Yu., Mehl M. J., Papaconstantinopolous D. A. et al.* Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding and embedded-atom calculations // *Ibid.* – 2001. – **B63.** – P. 224106.
12. *Marchenko I. G.* Computer simulation of the formation of niobium film nanostructure by low-temperature deposition // *Vacuum.* – 2007. – **81.** – P. 700–707.
13. *Марченко И. Г.* Образование наноструктуры тонких пленок меди при низкотемпературном осаждении // *Вестн. Харьк. нац. ун-та.* – 2006. – Вып. 1 (29), № 710. – Сер. Ядра, частицы, поля. – С. 73–78.
14. *Лифшиц И. М., Слезов В. В.* К теории коалесценции твердых растворов // *Физика твердого тела.* – 1959. – **9.** – С. 1401.

I. G. Marchenko, Academician of the NAS of Ukraine **I. M. Neklyudov**,
I. I. Marchenko

Collective atomic ordering processes during the low-temperature film deposition

The method of molecular dynamics is used to investigate the atomic ordering processes taking place during the low-temperature fcc metal deposition onto the close-packed plane (111). It is evidenced that the change in the surface layer structure is nondiffusive in character and is due to the collective atomic motion in the clusters. By the simulation method, a new phenomenon has been found, namely, the phenomenon of dislocation-induced coalescence, consisting in the growth of mean-size fcc clusters due to a decrease of the number of hcp clusters caused by the motion of Shockley surface dislocations. Most likely, the phenomenon observed is the general process for both fcc metals and hcp metals during the low-temperature deposition and supposes an experimental checking.