Письма в ЖЭТФ, том 108, вып. 1, с. 19 – 23

Электромиграция малых вакансионных кластеров на поверхности меди (100)

С. В. Колесников[1], *А. М. Салецкий*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 мая 2018 г.

Электромиграция малых вакансионных островов в поверхности Cu(100) исследована с помощью самообучающегося кинетического метода Монте-Карло. Получена зависимость скорости дрейфа вакансионных кластеров от их размера, температуры подложки, величины и направления плотности электрического тока. Показано, что зависимость скорости дрейфа малых кластеров от их размера имеет ярко выраженный осцилляционный характер. Природа этих осцилляций связана с различием в механизмах диффузии "быстрых" и "медленных" кластеров. Установлено, что для корректного моделирования электромиграции вакансионных кластеров необходимо учитывать события, связанные с диффузией димера.

DOI: 10.1134/S0370274X18130040

Электромиграция дефектов в металлах начала активно изучаться с конца 1960-х гг. в связи с развитием технологии производства интегральных микросхем [1]. При достаточно высоких плотностях тока электромиграция приводит к накоплению и росту дефектов в определенных частях микросхем, что может приводить к частичному или полному разрушению проводника. К настоящему времени явление электромиграции в объемных образцах металла хорошо изучено [2, 3].

Новый виток интереса к явлению электромиграции возник в связи с развитием нанотехнологий. С помощью сканирующего туннельного микроскопа была обнаружена и экспериментально исследована электромиграция наноостровов, состоящих из атомов серебра на поверхности Ag(111) [4]. С помощью сканирующего электронного микроскопа была исследована электромиграция наноотверстий в монокристаллической фольге серебра [5]. Кроме того, оказалось, что электромиграция атомов на поверхности металла может быть использована для создания наноконтактов [6].

При теоретическом исследовании электромиграции атомных и вакансионных наноостровов, как правило, используется два подхода: либо решение уравнения Нернста–Эйнштейна [7, 8] для наноостровов диаметром порядка 100 нм, либо моделирование диффузии наноостровов кинетическим методом Монте-Карло (КММК) [5, 9–12] для более мелких наноостровов, содержащих до нескольких тысяч атомов (или вакансий). Впервые электромиграция атомных и вакансионных наноостровов размером от 10^2 до 10^4 атомов (вакансий) на поверхности Cu(100) была исследована с помощью КММК в работе [9]. Была исследована зависимость скорости дрейфа наноостровов от их размера, температуры подложки, величины и направления плотности электрического тока. В частности, было показано, что скорость дрейфа наноостровов монотонно убывает при увеличении их размера. В дальнейшем для исследования электромиграции наноостровов стали применяться более точные самообучающиеся КММК (СОКММК) модели [11–13]. Использование СОКММК моделей позволило корректно исследовать влияние примесных атомов на электромиграцию наноостровов [12].

В данной работе представлены результаты исследования электромиграции вакансионных нанокластеров размером менее 100 вакансий в поверхности Cu(100) и сравнение с процессом электромиграции более крупных наноостровов, исследованном в работе [9].

Для моделирования электромиграции вакансионных наноостровов использовалась СОКММК модель [14–16], разработанная нами для моделирования формирования погруженных наноструктур в первом слое поверхности Cu(100). Модель учитывает все возможные прыжки одиночных атомов, а также сдвиги и повороты димеров в монослое меди. При этом диффузионные барьеры ΔE для этих событий вычисляются в процессе моделирования[2] с помощью метода упругой ленты [17]. Для вычисле-

[1]e-mail: kolesnikov@physics.msu.ru

[2]В англоязычной литературе обычно используется термин "*on the fly*".

ния диффузионных барьеров ΔE используются межатомные потенциалы, полученные в приближении сильной связи [18]. Данные потенциалы хорошо зарекомендовали себя при моделировании образования вакансий на поверхности меди [19], диффузии атомов примеси в приповерхностных слоях меди [20], формирования и растяжения наноконтактов [21].

Для того, чтобы включить в СОКММК модель явление электромиграции, к величине диффузионного барьера ΔE необходимо добавить величину

$$\Delta E_{EM} = -\frac{1}{2}\left(\mathbf{F}_{EM}\mathbf{R}\right) = -\frac{1}{2}Z^* e\rho\left(\mathbf{jR}\right), \qquad (1)$$

где $\mathbf{R}$ – радиус-вектор, соединяющий начальное и конечное положение вакансии, $\mathbf{F}_{EM} = Z^* e\rho\mathbf{j}$ – внешняя сила, действующая на вакансию [22], $Z^* e$ – эффективный заряд вакансии, ρ – удельное сопротивление металла, $\mathbf{j}$ – плотность электрического тока. Коэффициент пропорциональности $\rho^* = Z^* e\rho$ между силой $\mathbf{F}_{EM}$ и плотностью тока $\mathbf{j}$ для вакансии в меди равен $-6.6 \cdot 10^{-7}$ эВ · м/А [23]. Если на поверхности Cu(100) ввести декартову систему координат так, чтобы единичные векторы $\mathbf{e}_x$ и $\mathbf{e}_y$ совпадали с направлениями на ближайших соседей, то формулу (1) можно переписать в виде

$$\Delta E_{EM} = \alpha(\Delta n_x \cos\phi + \Delta n_y \sin\phi), \qquad (2)$$

где $\alpha = -\rho^* j r_0/2$ – параметр электромиграции, $r_0 = 2.56$ Å – расстояние между ближайшими соседями, ϕ – угол между векторами $\mathbf{e}_x$ и $\mathbf{j}$, Δn_x и Δn_y – смещения вакансии вдоль направлений $\mathbf{e}_x$ и $\mathbf{e}_y$, измеренные в единицах r_0.

Рассмотрим электромиграцию вакансионных кластеров на идеальной поверхности Cu(100). СОКММК моделирование проводилось в двумерной ячейке размером 100×100 атомов Cu (25.6×25.6 нм^2) с граничными периодическими условиями. На предварительном этапе моделирования происходит формирование вакансионного кластера в отсутствии электрического поля из случайно распределенных по поверхности вакансий. После достижения вакансионным кластером равновесной формы начинается основной этап моделирования с ненулевым внешнем полем.

В экспериментах по электромиграции плотность тока обычно достигает значений $j \sim 10^9 \div 10^{13}$ А/м^2 [4, 24], что соответствует величине параметра электромиграции $\alpha \sim 10^{-7} \div 10^{-3}$ эВ. Поскольку характерная высота диффузионных барьеров для прыжков атомов меди по поверхности Cu(100) имеет порядок 0.1 эВ, то моделирование диффузии вакансионных кластеров при $\alpha < 10^{-4}$ эВ становится затруднительным. Но, как показано в работе [9], скорость дрейфа V кластеров прямо пропорциональна параметру α в широком интервале значений α. Для определения верхней границы этого интервала была рассмотрена диффузия малых вакансионных кластеров при температуре 300 К при различных параметрах электромиграции α и угле $\phi = 0$. На рисунке 1 представлены зависимости скорости дрейфа кластеров, состоящих из 10, 30 и 80 вакансий, от величины параметра α. Точками на графике отмечены значения скорости дрейфа, полученные в результате СОКММК моделирования, а прямые линии построены методом наименьших квадратов по значениям $V(\alpha)$, лежащим в интервале $\alpha = [0.1, 1.0]$ мэВ. Из графиков видно, что для кластера, состоящего из 10 вакансий, линейная зависимость $V(\alpha)$ сохраняется вплоть до значения $\alpha = 4$ мэВ. Для более крупных кластеров зависимость $V(\alpha)$ линейна вплоть до значения $\alpha = 1$ мэВ. Поэтому в дальнейшем мы будем моделировать диффузию вакансионных кластеров с параметром $\alpha = 1$ мэВ.

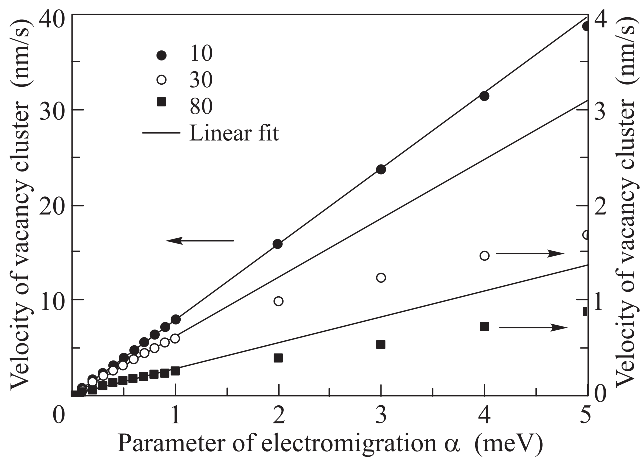

Рис. 1. Зависимости скорости дрейфа вакансионных кластеров от параметра электромиграции α. Значения скорости дрейфа для кластера из 10 вакансий показаны на левой шкале, для кластеров из 30 и 80 вакансий – на правой

На рисунке 2 показаны зависимости скорости дрейфа V вакансионных кластеров от их размера N, где N – число вакансий, из которых состоит кластер. Видно, что зависимость $V(N)$ является осцилляционной. Природа этих осцилляций связана с тем, что малые кластеры можно условно разделить на "быстрые" и "медленные" кластеры, механизмы диффузии которых существенно различаются. "Быстрые" кластеры – это кластеры, состоящие из квадратного $(n \times n)$ или прямоугольного $(n \times (n+1))$ кластера

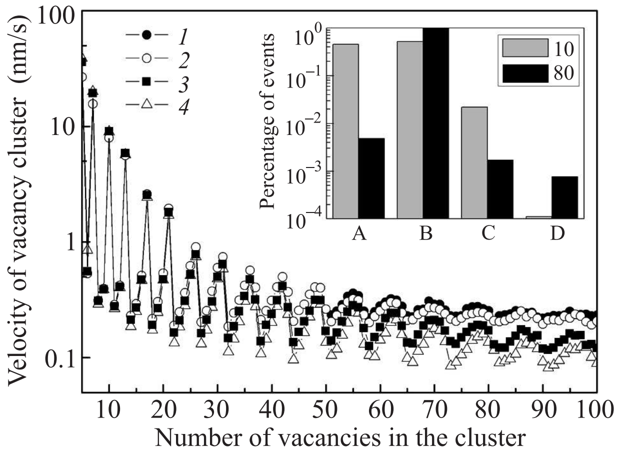

Рис. 2. Зависимости скорости дрейфа вакансионных кластеров от их размера. Кривая *1* получена при учете всех возможных в СОКММК модели событий, кривые *2*, *3* и *4* получены в случаях, когда часть событий "запрещена". На вставке изображено относительное число событий различного типа, происходящих при электромиграции кластеров из 10 и 80 вакансий: диффузия вакансий не связанных с кластером (A); прыжки одиночных атомов (B); сдвиги (C) и повороты димеров вблизи вакансионного кластера (D)

и одной вакансии, которая может относительно свободно перемещаться по периметру. Таким образом, максимумы зависимости $V(N)$ должны наблюдаться при условии

$$N = n \times m + 1, \qquad (3)$$

где $m = n, n+1$, $n \in \mathbb{N}$. Действительно, условием (3) определяются первые восемь максимумов зависимости $V(N)$, вплоть до кластера из 31 вакансии ($n = 5$, $m = 6$).

Рассмотрим механизм диффузии "быстрых" кластеров на примере кластера, состоящего из 10 вакансий ($n = m = 3$). На рисунке 3 показана одна из наиболее вероятных цепочек событий, приводящих к сдвигу кластера на одно межатомное расстояние влево. Видно, что наибольшим диффузионным барьером (0.56 эВ) обладает событие, отвечающее за обход вакансией угла компактного кластера. Механизм диффузии "медленных" кластеров схож с механизмом диффузии более крупных кластеров ($N > 100$), рассмотренных в работе [9]. Этот механизм связан с диффузией атома меди по внутренней поверхности вакансионного кластера и имеет более высокие диффузионные барьеры (до ~ 0.7 эВ).

С увеличением размера кластера прямоугольная форма кластера перестает быть энергетически выгодной. Это приводит к тому, что различие между "быстрыми" и "медленными" кластерами начинает размываться. Предложенный нами механизм диффузии (рис. 3) конкурирует с механизмом, описанным в работе [9]. Вследствие этого, во-первых, условие максимумов (3) перестает выполняться точно. Во-вторых, амплитуда осцилляций быстро уменьшается с ростом N. При $N > 100$ зависимость $V(N)$ становится монотонно убывающей, что согласуется с результатами работы [9]. Эту зависимость для $N > 50$ можно аппроксимировать степенной функцией $V(N) = aN^{-b}$, где $a = 11.25$ нм/с и $b = -0.345$.

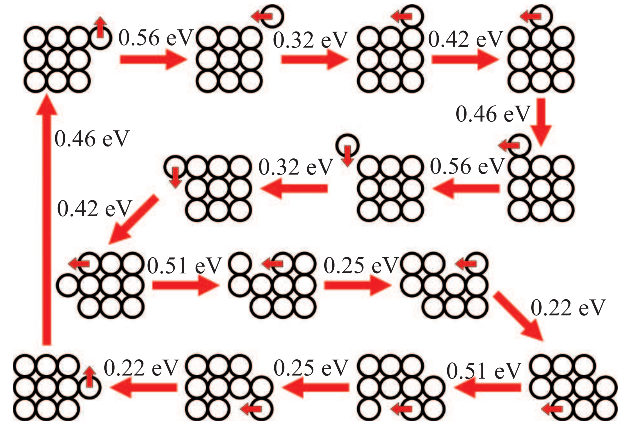

Рис. 3. (Цветной онлайн) Схематическое изображение одного из наиболее вероятных механизмов диффузии "быстрых" кластеров

Изображенный на рис. 3 механизм диффузии кластера за счет прыжков одиночных атомов является, конечно же, не единственно возможным. Свой вклад в процесс диффузии кластера должны вносить события, связанные со сдвигами и поворотами димеров. Как показано в работе [14], такие события необходимо учитывать при моделировании формирования наноструктур, погруженных в первый слой поверхности Cu(100). Кроме того, возможен механизм диффузии кластера, когда вакансии двигаются не вдоль его периметра, а отрываются от него и затем присоединяются с другой стороны. Для установления вклада каждого из этих механизмов в процесс диффузии вакансионных кластеров, при моделировании мы "выключали" те или иные события. На рис. 2 кривая *1* соответствует случаю, когда разрешены все события в рамках нашей модели. Если "запретить" диффузию одиночных вакансий, то зависимость $V(N)$ описывается кривой *2*. Если, кроме того, "запретить" повороты димеров, то получается кривая *3*, если "запретить" и повороты, и сдвиги димеров – кривая *4*. Из графиков видно, что диффузия свободных вакансий не приводит к существенному увеличению скорости дрейфа кластеров, в то время как “выключение” диффузии димеров приводит к уменьшению дрейфовой скорости кластера в несколько раз. Например, для кластера из 100 вакансий $V(1) : V(2) : V(3) : V(4) = 1 : 0.89 : 0.52 : 0.39$. Кроме того, учет диффузии димеров приводит к уменьшению амплитуды осцилляций зависимости $V(N)$. Это связано с тем, что диффузия димеров ускоряет процессы, связанные с выходом вакансий из углов кластеров, что приводит к увеличению радиуса закругления прямоугольных кластеров.

В том случае, когда “разрешены” все возможные в модели события, было подсчитано относительное число прыжков одиночных вакансий (A) и число прыжков одиночных атомов (B), сдвигов (C) и поворотов (D) димеров вдоль границ вакансионного кластера. На вставке на рис. 2 показано относительное число этих событий, происходящих при дрейфе кластеров из 10 и 80 вакансий. Видно, что при диффузии кластеров больше всего происходит событий, связанных с диффузией одиночных атомов вдоль периметра кластера (B). Число событий (A), связанных с диффузией вакансий вдали от кластера, может быть довольно велико для малых кластеров и быстро уменьшается при увеличении размера кластера. Несмотря на то, что эти события не оказывают существенного влияния на скорость дрейфа вакансионных кластеров, они играют важную роль с точки зрения стабильности вакансионных кластеров как таковых. На больших временных масштабах события типа (A) приводят к тому, что вакансии переходят от маленьких кластеров к более крупным [25]. Стоит отметить, что событий типа (C) и (D) в процентном отношении происходит не так много, как событий типа (A) и (B). Однако, как видно из рис. 2, учет диффузии димеров приводит к существенному увеличению скорости дрейфа кластеров. Таким образом, для корректного моделирования электромиграции вакансионных кластеров необходимо использовать СОКММК модели, включающие в себя диффузию димеров.

На рисунке 4 показаны зависимости скорости V дрейфа вакансионных кластеров от обратной температуры $1/k_\mathrm{B}T$, где k_B – постоянная Больцмана. Точками показаны результаты СОКММК моделирования при температурах от 300 до 400 K, а сплошными линиями аппроксимация экспоненциальной зависимостью (закон Аррениуса)

$$V(T) = V_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_\mathrm{B}T}\right), \tag{4}$$

где Q – энергия активации процесса диффузии кластера, V_0 – предэкспоненциальный фактор. Энергии

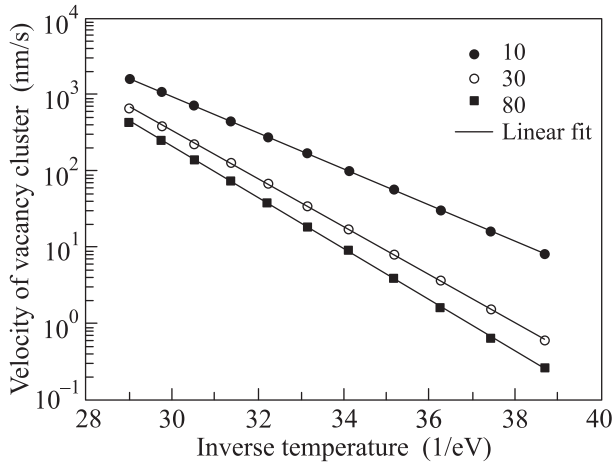

Рис. 4. Зависимости скорости дрейфа кластеров из 10, 30 и 80 вакансий от обратной температуры $1/k_\mathrm{B}T$

активации Q и предэкспоненциальные факторы V_0 для кластеров из 10, 30 и 80 вакансий приведены в табл. 1. Величина энергии активации $Q_{10} = 0.546$ эВ для кластера из 10 вакансий близка по величине к высоте диффузионного барьера $E_D = 0.56$ эВ для события, отвечающего за обход вакансией угла кластера, что подтверждает правильность предложенного нами механизма диффузии “быстрых” кластеров (рис. 3). В то же время, величины энергий активации $Q_{30} = 0.724$ эВ и $Q_{80} = 0.776$ эВ близки к величине $Q = 0.73$ эВ, определенной в работе [9] для кластера, состоящего из 100 вакансий. Это подтверждает сделанные нами выше выводы о том, что механизм диффузии “медленных” кластеров схож с механизмом диффузии кластеров, состоящих из 100 и более вакансий, описанном в работе [9].

Таблица 1. Энергии активации Q и предэкспоненциальные факторы V_0 для кластеров с различным числом N вакансий

N	Q, эВ	V_0, нм/с
10	0.546	$1.2 \cdot 10^{10}$
20	0.724	$8.8 \cdot 10^{11}$
80	0.776	$2.4 \cdot 10^{12}$

Наконец, была исследована зависимость скорости дрейфа вакансионных кластеров от угла ϕ. Установлено, что в пределах погрешности вычислений не наблюдается отклонений от зависимостей $V_x = V\cos^2\phi$ и $V_y = V\sin^2\phi$, т.е. скорость дрейфа малых вакансионных кластеров не зависит от направления вектора плотности тока $\mathbf{j}$.

Таким образом, представленные результаты исследования указывают на осцилляционную зависимость скорости дрейфа малых вакансионных кластеров от их размера. Природа этих осцилляций связана с различием в механизмах диффузии “быстрых” и "медленных" кластеров. Энергия активации для диффузии "быстрых" кластеров примерно на 0.2 эВ меньше, чем для "медленных". Аналогичные результаты следует ожидать и для диффузии малых островов из атомов меди. В той или иной степени данный эффект должен наблюдаться при электромиграции атомных и вакансионных кластеров не только на поверхности меди, но и на поверхностях других кристаллов. При этом экспериментальное наблюдение данного эффекта может быть затруднено тем, что малые кластеры достаточно быстро двигаются и могут объединяться в более крупные кластеры.

Важным результатом данной работы является то, что мы показали необходимость учета диффузии димеров при моделировании электромиграции кластеров с помощью СОКММК модели. Даже в тех случаях, когда процент событий, связанный с диффузией димеров невысок, учет этих событий может привести к существенному увеличению скорости дрейфа кластеров.

1. J. R. Black, Proc. IEEE **57**, 1587 (1969).
2. H. B. Huntington, *Diffusion in Solids*, Academic, N.Y. (1975).
3. P. S. Ho and T. Kwok, Rep. Prog. Phys. **52**, 301 (1989)ю
4. C. Tao, W. G. Cullen, and E. D. Williams, Science **328**, 736 (2010).
5. A. Latz, S. Sindermann, L. Brendel, G. Dumpich, F.-J. Meyer zu Heringdorf, and D. E. Wolf, Phys. Rev. B **85**, 035449 (2012).
6. R. Hoffmann-Vogel, Appl. Phys. Rev. **4**, 031302 (2017).
7. A. Kumar, D. Dasgupta, and D. Maroudas, Phys. Rev. Appl. **8**, 014035 (2017).
8. D. Dasgupta, A. Kumar, and D. Maroudas, Surf. Sci. **669**, 25 (2018).
9. H. Mehl, O. Biham, and O. Millo, Phys. Rev. B **61**, 4975 (1999).
10. M. Rusanen, P. Kuhn, and J. Krug, Phys. Rev. B **74**, 245423 (2006).
11. A. Latz, S. P. Sindermann, L. Brendel, G. Dumpich, F.-J. Meyer zu Heringdorf, and D. E. Wolf, J. Phys.: Condens. Matter **26**, 055005 (2014).
12. M. Jongmanns, A. Latz, and D. E. Wolf, Eur. Phys. Lett. **110**, 16001 (2015).
13. С. В. Колесников, А. М. Салецкий, С. А. Докукин, А. Л. Клавсюк, Математическое моделирование **30**, 48 (2018).
14. S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, and A. M. Saletsky, Eur. Phys. J. B **86**, 399 (2013).
15. С. В. Колесников, Письма в ЖЭТФ **99**, 329 (2014).
16. S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, and A. M. Saletsky, ЖЭТФ **148**, 706 (2015).
17. H. Jónsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, *Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions*, World Scientific (1998), ch. 16.
18. F. Cleri and V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
19. С. В. Колесников, А. Л. Клавсюк, А. М. Салецкий, Письма в ЖЭТФ **89**, 560 (2009).
20. T. Siahaan, O. Kurnosikov, H. J. M. Swagten, B. Koopmans, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, Phys. Rev. B **94**, 195435 (2016).
21. А. Л. Клавсюк, А. М. Салецкий, УФН **185**, 1009 (2015).
22. R. S. Sorbello, Solid State Phys. **51**, 159 (1997).
23. J. Hoekstra, A. P. Sutton, T. N. Todorov, and A. P. Horsfield, Phys. Rev. B **62**, 8568 (2000).
24. T. Kizuka and H. Aoki, Appl. Phys. Express **2**, 075003 (2009).
25. J. B. Hannon, C. Klünker, M. Giesen, H. Ibach, N. C. Bartelt, and J. C. Hamilton, Phys. Rev. Lett. **79**, 2506 (1997).