

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ДИФФУЗИИ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ АЛЮМИНИЯ (Al) В МЕДИ (Cu)

Бочкарев А.С.

научный руководитель канд. физ.-мат. наук Кузубов А. А.

Сибирский федеральный университет

В настоящее время индустрия микроэлектроники развивается быстрыми темпами. Современные тенденции в данной сфере требуют от электронных устройств становиться все более производительными и многофункциональными, и в то же время быть компактными. Для создания таких устройств необходимы материалы высокого качества, а поскольку даже небольшое содержание примесных атомов в полупроводниковых материалах, на основе которых создаются электронные приборы, может коренным образом изменить их свойства, изучение процессов диффузии в этих материалах является важной задачей.

Целью данной работы являлось установить вероятный механизм диффузии примесных атомов алюминия в меди на основе квантово-химического моделирования.

Все расчеты осуществлялись с помощью квантово-химического моделирования в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) в рамках метода функционала плотности (Density Functional Theory) с использованием базиса плоских волн с максимальной кинетической энергией 400 эВ и PAW формализма. Вычисления проводились в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) – обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Для нахождения переходных состояний и потенциальных барьеров перехода использовался метод упругой ленты (Nudged Elastic Band).

Механизм диффузии предлагается определить моделированием процессов перехода атомов алюминия в различные положения внутри структуры меди. На основании величин энергетических барьеров при таких переходах, а так же стабильности промежуточных структур, будет сделан вывод о возможном механизме диффузии алюминия в меди.

Чтобы в условиях периодического во всех направлениях расчета снизить взаимное влияние примесных атомов в соседних образах элементарной ячейки, эта ячейка должна быть как можно больше. Поэтому на начальном этапе была проведена оптимизация геометрии элементарной и суперячейки 3x3x3 меди, которая содержала 108 атомов.

Далее рассчитывалась энергия образования растворов алюминия в меди. Анализ кристаллической структуры меди показывает, что возможно три варианта структуры таких растворов (рисунок 1): два раствора внедрения, когда атом алюминия располагается в октаэдрической полости (а), тетраэдрической полости (б), и раствор замещения, когда атом алюминия замещает атом меди в структуре решетки (с).

Энергий образования $E(\text{CuAl}_{\text{bulk}})$ различных растворов алюминия в меди определялась по следующим формулам (формула (1) соответствует энергии образования раствора замещения, формула (2) - раствора внедрения):

$$E(\text{CuAl}_{\text{bulk}}) = E_{\text{total}}(\text{CuAl}_{\text{bulk}}) + E_{\text{Cu}} - E_{\text{Al}} - E_{\text{total}}(\text{Cu}_{\text{bulk}}), \quad (1)$$

$$E(\text{CuAl}_{\text{bulk}}) = E_{\text{total}}(\text{CuAl}_{\text{bulk}}) - E_{\text{Al}} - E_{\text{total}}(\text{Cu}_{\text{bulk}}), \quad (2)$$

где $E_{\text{total}}(\text{CuAl}_{\text{bulk}})$ – полная энергия суперячейки раствора алюминия в меди, $E_{\text{total}}(\text{Cu}_{\text{bulk}})$ – полная энергия суперячейки кристалла меди, E_{Cu} и E_{Al} – энергия атома меди и алюминия соответственно в кристаллической решетке.

Расчет показал, что энергетически выгодной является структура раствора замещения (энергия образования $-0,58$ эВ по сравнению с $3,37$ и $3,6$ эВ для растворов внедрения в октаэдрическое и тетраэдрическое положение соответственно), поэтому при моделировании переходов полагалось, что атом алюминия перемещается между положениями замещения. Кроме того, для осуществления перехода в конечном положении должна находиться вакансия меди. Поэтому дополнительно были оптимизированы структуры с вакансией меди в первой и второй координационной сфере атома алюминия, а так же суперячейка чистой меди с вакансией.

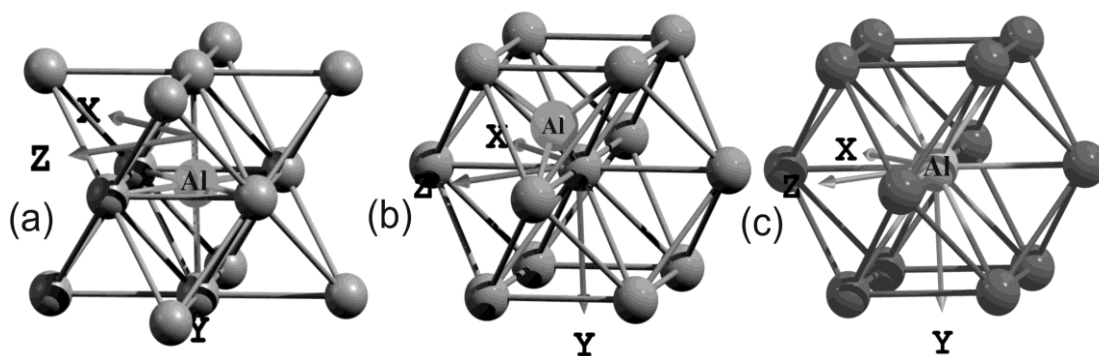


Рисунок 1 – Схематичное изображение возможных структур растворов алюминия в меди

Далее был проведен расчет энергетических барьеров перехода атомов алюминия в вакансию меди, а так же атомов самой меди из второй координационной сферы в первую и в чистой меди. На рисунке 2 представлены схемы этих переходов. Значения величин энергетических барьеров представлены в таблице 1

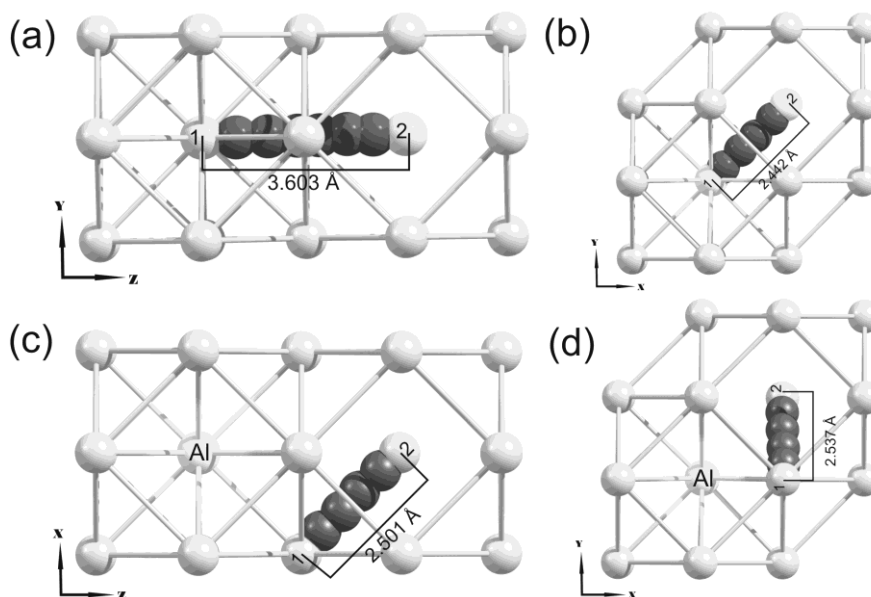


Рисунок 2 – Схемы переходов атомов алюминия и меди. На схемах а и б показан переход атома алюминия во вторую и первую координационную сферу соответственно; на схемах с и д показан переход атомов меди во вторую и первую координационную сферу атома алюминия соответственно

Энергия образования вакансии меди $E(V_{Cu})$ рассчитывалась по формуле:

$$E(V_{Cu}) = E_{total}(CuAl_{bulk}+V_{Cu}) - E_{total}(CuAl_{bulk}) + E_{Cu}, \quad (3)$$

где $E_{total}(CuAl_{bulk}+V_{Cu})$ – полная энергия суперячейки раствора алюминия в меди с вакансией меди, $E_{total}(CuAl_{bulk})$ – полная энергия суперячейки раствора алюминия в меди без вакансии, E_{Cu} – энергия атома меди в кристаллической решетке. Значения энергии образования представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Значения величин энергетических барьеров для различных типов переходов

Величина	Значение, эВ
Энергетический барьер перехода a	3,00
Энергетический барьер перехода b	0,64
Энергетический барьер перехода c	0,73
Энергетический барьер перехода d	0,83
Энергетический барьер самодиффузии в чистой меди	0,77

Таблица 2 – Значения величин энергии образования вакансии меди в различных системах

Величина	Значение, эВ
Энергия образования вакансии в чистой меди	1,09
Энергия образования вакансии $d_{Al-Vac}=8,515 \text{ \AA}$	1,06
Энергия образования вакансии $d_{Al-Vac}=3,603 \text{ \AA}$	1,03
Энергия образования вакансии $d_{Al-Vac}=2,462 \text{ \AA}$	0,99

На основании величин энергетических барьеров можно сделать вывод, что основной механизм диффузии алюминия представляет собой переход из положения замещения в положение вакансии меди, находящейся в первой координационной сфере. Переход непосредственно во вторую координационную сферу маловероятен ввиду высокого энергетического барьера. Последующее перемещение примесного атома осуществляется путем диффузии атомов меди и образования в связи с этим новых вакансий.

Кроме того, величины барьеров самодиффузии в чистой меди и при наличии атома алюминия, а также энергия образования вакансии вдали от атома алюминия и в его ближайшем окружении (таблица 2), свидетельствуют о наличии тенденции образования вакансий именно вблизи примесного атома, что говорит в пользу предложенного механизма.

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН. Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН, а также компьютерному центру Сибирского федерального университета за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых и были произведены расчеты.