

УДК 539.216:519.876.5

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВАКУУМНОГО ОСАЖДЕНИЯ  
ПЛЕНОК НИОБИЯ****И.Г. Марченко<sup>1,2</sup>, И.И. Марченко<sup>2</sup>, И.М. Неклюдов<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Национальный Научный центр «Харьковский физико-технический институт», ул. Академическая 1,  
г. Харьков 61108, Украина<sup>2</sup>Научный физико-технологический центр, ул. Новгородская 1, г. Харьков 61145, УкраинаE-mail: [march@vl.kharkov.ua](mailto:march@vl.kharkov.ua)

Поступила в редакцию 19 марта 2004 г.

В работе изучен процесс осаждения пленок Nb при комнатных температурах. Исследована кинетика изменения поверхностного рельефа растущей пленки методом молекулярной динамики. Обнаружено, что в процессе роста на плоской поверхности образуются «микротрещины», которые залегают вдоль кристаллографических направлений  $\langle 100 \rangle$ . Показано, что эти поверхностные структуры могут релаксировать с образованием краевой дислокации типа  $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$  в объеме материала. Определено изменение атомной плотности пленки по отношению к объемной. Показано, что уменьшение плотности связано с возникновением микропор, которые коррелированно залегают вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$  в плоскостях  $\{110\}$ .

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** пленки, вакуумное осаждение, моделирование, ниобий.

Хорошо известно, что свойства пленок, получаемых методом физического вакуумного осаждения, определяются их микроструктурой и возникающими в них внутренними напряжениями. Характер микроструктуры пленок зависит от условий их осаждения. При вакуумном осаждении пленок из паровой фазы, при температурах ниже 0,3 температуры плавления, образуются пористые пленки. Плотность таких пленок может отличаться от объемной на величину до 15 %. Несмотря на обилие экспериментальных данных, механизм формирования микроструктуры пленок окончательно не установлен. До настоящего времени нет теоретических представлений, как взаимосвязаны такие характеристики как пористость, размер блочной структуры и микронапряжения в процессе роста пленок. Большинство авторов предполагает, что пористость вакуумных конденсатов связана с хаотически расположенными в них вакансионными комплексами, возникающими из-за сильной неравновесности процесса осаждения. При этом, однако, сложно представить себе взаимосвязь между пористостью и изменением структурных характеристик пленок.

Развитие вычислительной техники привело к интенсивному использованию методов компьютерного моделирования в исследовании свойств осаждаемых пленок. В выполненных ранее исследованиях применялись модели баллистического осаждения (МБО) [1,2], метод Монте-Карло (ММК) [3-6], метод молекулярной динамики (ММД) [7-10].

Баллистический метод предполагает, что осаждаемый атом движется по прямой до встречи с поверхностью. Такой атом может либо отразиться от поверхности, либо «прилипнуть» к ней и релаксировать в устойчивое положение рядом с местом падения. Недостатком МБО является то, что в нем не учитываются процессы межатомного взаимодействия и диффузии атомов.

Метод Монте-Карло применяют для описания процессов диффузии, десорбции, образования новых фаз и пр. Процесс роста пленки рассматривается как случайный процесс, состоящий из цепи различных событий, таких как диффузионный скачок адатома по плоской поверхности, переход между террасами, присоединение атома к террасе и др. ММК оперирует вероятностями таких элементарных процессов. Для определения этих вероятностей необходимо знать такие величины как энергия активации диффузии адатомов, частота атомных колебаний в седловой точке, энергия связи атомов со ступенькой на террасе, энергия десорбции и др. Эти величины не могут быть вычислены в ММК и определяются из экспериментальных данных или теоретических расчетов. Метод Монте-Карло использовался для описания процессов зарождения и роста островковых структур [3-5], образования структуры «колонн» при вакуумном осаждении [6].

Метод молекулярной динамики (ММД) основан на решении уравнений движения для каждого осаждаемого атома исследуемого микрокристаллита и лишен недостатков, присущих вышеописанным методам, так как в нем учитываются процессы многоатомного взаимодействия. В то же время широкое применение метода молекулярной динамики в исследовании вакуумного осаждения ограничивается существующими вычислительными возможностями. Поэтому до настоящего времени ММД применялся в основном для компьютерного моделирования осаждения пленок в двухмерном случае.

В работах [7-8] было показано, что в пленках возникают хаотически расположенные поры. Размер пор и их количество зависит от условий осаждения пленок. К сожалению, эти результаты не смогли ответить на вопросы связанные с возникновением дислокационной и блочной структуры в пленках и их взаимосвязи с уменьшением плотности пленок.

В настоящее время известны лишь единичные работы, посвященные моделированию трехмерной структуры осаждаемых пленок методом молекулярной динамики. Так в частности в работах [9,10] были представлены результаты моделирования осаждения пленок молибдена и меди на молибденовую подложку. Авторами этих работ было отмечено формирование волнистой структуры на растущей поверхности пленки и образование пор.

В настоящей работе исследовано осаждение пленок ниобия. Выбор материала определялся тем, что имеются экспериментальные данные по осаждению пленок ниобия, их пористости и структурным характеристикам при различных условиях вакуумного осаждения [11,12].

Целью данной работы было изучение методом ММД формирования микроструктуры термически осаждаемых пленок ниобия на атомарном уровне при комнатных температурах.

### МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Компьютерное моделирование вакуумного осаждения тонких пленок ниобия производилось методом молекулярной динамики с использованием программы DYMOD [13]. 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 [100], ось Y -  $[01\bar{1}]$ , ось Z - [011]. Вдоль направлений X и Y накладывались периодические граничные условия. Рост кристаллита происходил в направлении оси Z. Атомы осаждались на подложку, которая состояла из 4 слоев неподвижных и 8 слоев подвижных атомов. Плоскость осаждения представляла собой плотноупакованную плоскость типа {110}. Осаждение пленки проводилось при температуре 300 К. Для задания начальной температуры атомам подложки присваивались значения энергии, соответствующие средней тепловой энергии и случайным образом - направления векторов скоростей. В течение 2 нс в системе устанавливалось состояние термического равновесия. В дальнейшем температура подложки поддерживалась постоянной при помощи алгоритма коррекции скоростей [14]. Взаимодействие атомов описывалось в приближении “погруженного атома” [15]. Энергия кристаллита рассчитывалась как сумма парных взаимодействий и энергии “внедрения”:

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

где  $\phi_{ij}$  потенциал парного взаимодействия,  $F_i(\rho_i)$  - энергия необходимая чтобы внедрить атом типа  $i$  в электронный газ в точке  $i$  с электронной плотностью  $\rho_i$ . 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  $i$ . Функции, описывающие парное межатомное взаимодействие, атомную электронную плотность и функцию внедрения в электронный газ взяты из работы Джонсона [16]. На малых межатомных расстояниях взаимодействие описывалось потенциалом Хартри-Фока в аппроксимации Мольера [17].

Осаждаемые атомы случайным образом равномерно распределялись в плоскости параллельной плоскости осаждения. Для генерации псевдослучайных чисел использовалась подпрограмма математической библиотеки IMSL [18]. Время осаждения одного монослоя составляло 0,142 нс. Осаждаемые атомы имели энергию 0,2 эВ, характерную для вакуумного осаждения и импульс направленный перпендикулярно плоскости осаждения.

Периодически, после осаждения одного монослоя пленки, производился анализ атомной структуры пленки и определение поверхностных атомов при помощи разработанного ранее алгоритма [19].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе были выполнены расчеты осаждения пленки ниобия на плотноупакованную плоскость {110} подложки ниобия и исследовано изменение плотности пленки со временем. На начальном этапе осаждения не наблюдалось образования вакансий. В то же время шероховатость пленки нарастала со временем. В качестве величины характеризующей шероховатость пленки, использовались среднеквадратичные отклонения поверхностных атомов от среднего значения координаты z поверхностных атомов:

$$\langle (Z^s - \langle Z^s \rangle)^2 \rangle = \sum_i (Z_i^s - \frac{1}{N_s} \sum_j Z_j^s)^2, \quad (3)$$

где  $N_s$  - количество поверхностных атомов. Суммирование проводилось по поверхностным атомам  $s$ .

На рис. 1 приведена зависимость  $\langle (Z^s - \langle Z^s \rangle)^2 \rangle$  от времени осаждения пленки. Время приведено в единицах времени  $t_{\text{mono}}$ , где  $t_{\text{mono}}$  - время, которое требуется для полного заполнения одного атомного слоя расчетного кристаллита, осаждаемого на плоскость {110}. Рассмотрим зависимость шероховатости до времени  $20 t_{\text{mono}}$ . Из рисунка видно, что до этого момента времени шероховатость пленки постоянно нарастает. На начальном этапе процесса осаждения (до  $10 t_{\text{mono}}$ ) шероховатость связана со стохастическим образованием атомных возвышений на поверхности пленки. В дальнейшем происходят процессы упорядочения.

На рис. 2 приведена поверхность растущей пленки в момент времени  $t=26,3 t_{\text{mono}}$ . Из рисунка видно, что поверхность пленки представляет собой систему “микротрещин”, вытянутых вдоль направления [001]. Эти “микротрещины” находятся на расстоянии около 2,3 нм друг от друга. Развитие структуры “микротрещин” на поверхности сопровождалось возникновением пористости в объеме пленки.

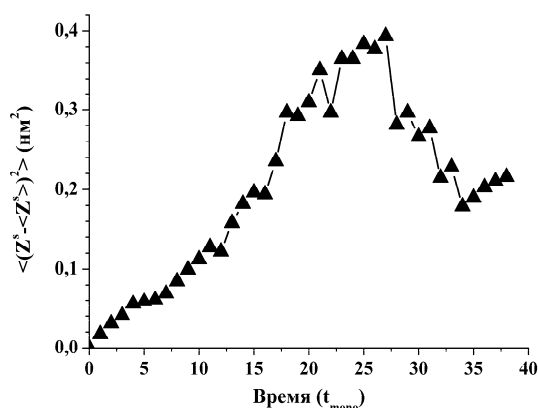


Рис. 1. Среднеквадратичные отклонения координаты Z поверхностных атомов  $\langle (Z^s - \langle Z^s \rangle)^2 \rangle$  от времени. Единица времени соответствует полному заполнению одного монослоя кристаллита.

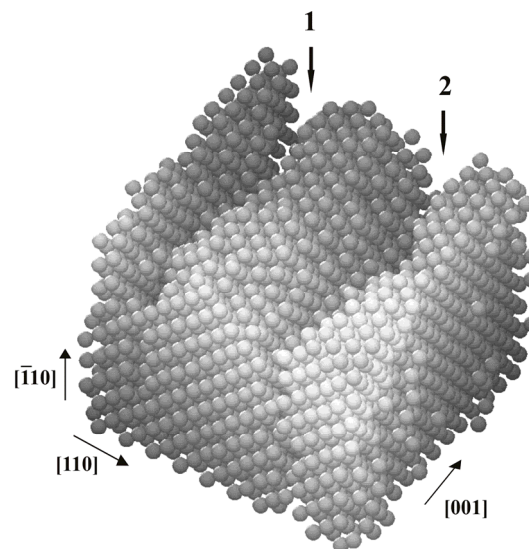


Рис. 2. Вид поверхности осажденной пленки ниобия при  $t = 26 t_{\text{mono}}$ . Стрелками показаны возникшие “микротрещины”

На рис. 3 приведены кривые изменения плотности пленки по глубине для различных толщин осажденной пленки. Плотность, равная единице, соответствует плотности объемного ниобия. Каждая точка на графике, отмеченная маркером, соответствует плотности заполнения одного монослоя. Из рисунка видно, что до толщины приблизительно 3 нм плотность пленки не изменялась и была равна плотности объемного материала. После переходного слоя толщиной в 2 нм плотность пленки выходила на стационарное значение 0,93 от объемной плотности. На фронте растущей пленки наблюдается постепенное уменьшение заполненности слоев, связанное с развитием шероховатости пленки. Если на начальном этапе осаждения граница поверхности была достаточно резкая и занимала 3-4 монослоя (при толщине пленки 2 нм), то, как видно из рисунка, с ростом пленки переходной слой становится шире и занимает 12-15 монослоев.

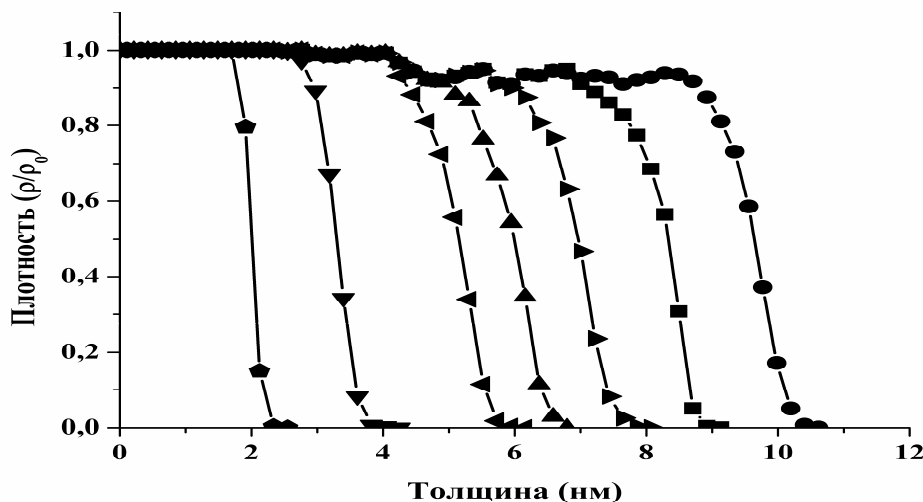


Рис. 3. Изменение плотности  $\rho/\rho_0$  в растущей пленке ниобия.

Различные кривые соответствуют различным моментам времени осаждения пленки:

$t = 2, 8, 16, 20, 24, 30$  и  $36 t_{\text{mono}}$ .

$\rho_0$  – плотность массивного материала.

На рис. 4 приведено поперечное сечение растущей пленки ниобия в момент времени  $t = 27 t_{\text{mono}}$ . Видно, что в объеме материала (отмечено стрелками 3-6) образуются поры. Таким образом, уменьшение плотности осажденной пленки связано с образованием пор. Как следует из рисунка, поры в объеме расположены не хаотически, а под “микротрещинами”, отмеченными стрелками 1 и 2. Наблюдаемая зависимость дает основания предполагать тесную взаимосвязь между образованием пор и развитием рельефа поверхности.

Рассмотрим теперь поведение шероховатости пленки после  $t = 20 t_{\text{mono}}$ . Из рис. 1 видно, что в интервале  $t = 22-27 t_{\text{mono}}$  шероховатость пленки достигает своего максимума, а при  $t = 28 t_{\text{mono}}$  наблюдается резкое уменьшение  $\langle (Z^s - \langle Z^s \rangle)^2 \rangle$ . Как показали исследования, такое уменьшение шероховатости пленки связано со спонтанной релаксацией одной из “микротрещин”. На рис. 5 приведены поперечные сечения пленки ниобия до и после релаксации. Видно, что края “микротрещины” (обозначенной стрелкой 1) сошлись, таким образом уменьшая ше-

роховатость пленки. Как было показано в работе [19], такая релаксация связана с существенным уменьшением количества поверхностных атомов, и соответственно с уменьшением поверхностной энергии.

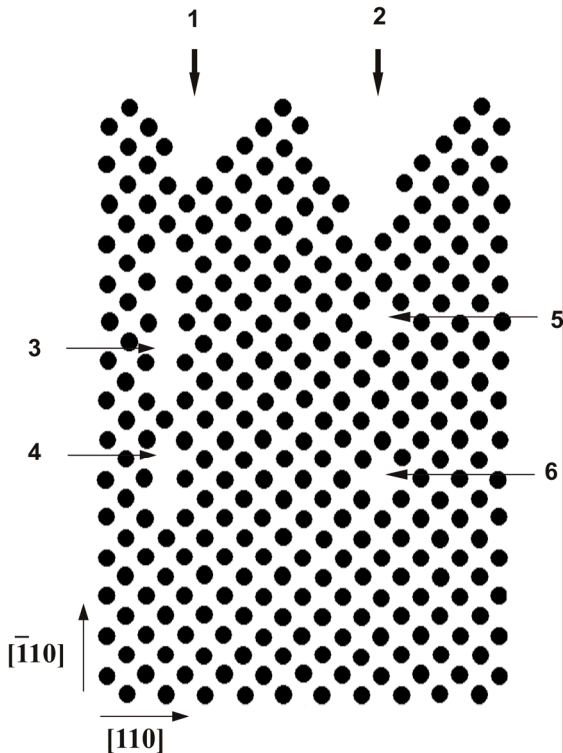


Рис. 4. Поперечное сечение растущей пленки Nb в кристаллографической плоскости (001).

На поверхности пленки образуются “микротрещины”, отмеченные стрелками 1,2. Под “микротрещинами” залегают образующиеся поры, отмеченные стрелками 3-6.

При релаксации “микротрещины” в объеме кристаллита происходит перестройка атомной структуры с образованием дислокации с вектором Бюргера  $1/2\langle 110 \rangle$ . На рис. 6 показана атомная структура кристаллита (вид со стороны плоскости (001)) после осаждения 40 монослоев пленки. В объеме видна область ядра дислокации, связанная с нарушением чередования атомных рядов. Между атомными рядами, обозначенными на рис. 6 стрелками 1-2 и 3-4, количество атомных рядов в нижней части рисунка на единицу больше, чем в верхней части рисунка. Линия дислокации совпадает с линией релаксировавшей “микротрещины” и имеет кристаллографическое направление [001]. Ядро дислокации – рыхлое, в нем находится большое количество пор.

Можно предположить, что образование блочной наноструктуры осаждаемых пленок связано с образованием системы пор и дислокаций, возникающих на местах развивающихся складок поверхности.

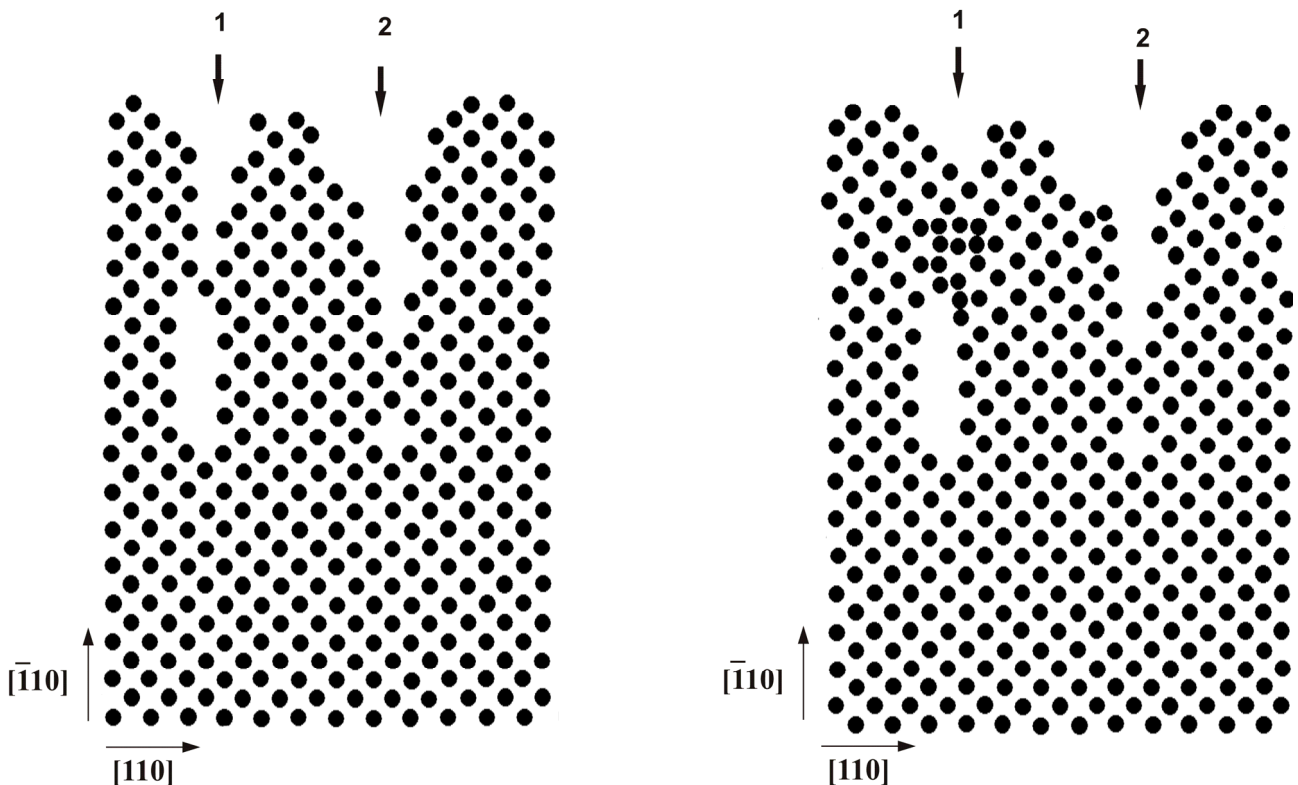


Рис. 5. Поперечное сечение растущей пленки Nb в кристаллографической плоскости (001) в различные моменты времени. Слева – до ( $t=27,3 t_{\text{моно}}$ ), справа - после релаксации ( $t=28,2 t_{\text{моно}}$ ). Возникшие напряжения привели к образованию краевой дислокации на месте развивающейся “микротрещины”, отмеченной стрелкой 1.

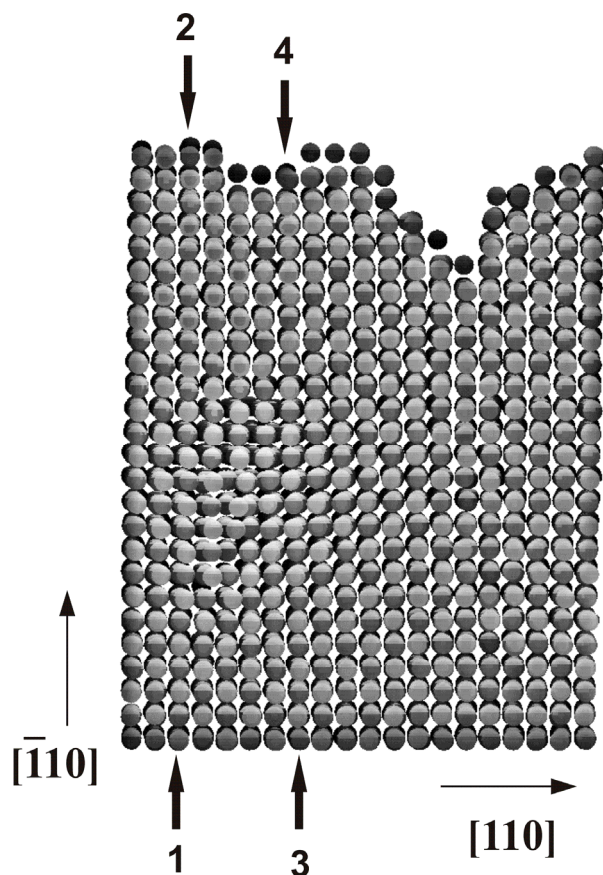


Рис. 6. Вид микрокристаллита со стороны плоскости (001) в момент времени  $t=40,0 t_{\text{моно}}$ .

### ВЫВОДЫ

Проведено моделирование методом молекулярной динамики роста пленок ниобия при вакуумном осаждении. Установлено, что на поверхности развивается структура “микротрещин”, упорядоченных вдоль кристаллографического направления  $\langle 100 \rangle$ . Поры залегают коррелированно под этими структурами. Наличие пор приводит к уменьшению плотности пленки по сравнению с объемной. Физический механизм возникновения “микротрещин” в настоящее время не понятен. Установление его природы требует дальнейшего изучения.

Обнаружен процесс релаксации структуры “микротрещин” в краевую дислокацию с уменьшением поверхностной энергии системы. Высказано предположение о механизме образования блочной микроструктуры как упорядоченной структуры дислокаций и пор.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. Liu, S.K. Dew, M.J. Brett, T. Janacek, T. Smy, W. Tsai. Experimental study and computer simulation of collimated sputtering of titanium thin films over topographical features // J. Appl. Phys. - 1993.- V.74.- P. 1339-1344.
2. A.G. Dirks, H.J. Leamy. Columnar microstructure in vapor-deposited thin films // Thin Solid Films.- 1977.- V.47.- P.219-233.
3. P. Smilauer, M.R. Wilby, D.D. Vvedensky. [Reentrant layer-by-layer growth: A numerical study](#) // Phys. Rev.B.-1993.- V.47.- P.4119-4122.
4. P. Smilauer, M.R. Wilby, D.D. Vvedensky. [Shape of the surface-step-density oscillations during sputtering of singular and vicinal surfaces](#) // Phys. Rev. B.- 1993.- V.48.- P. 4968-4971.
5. J.Salik. Computer simulation of thin film nucleation and growth // J.Appl. Phys.-1985.- V.57.- P. 5017-5023.
6. K.H. Muller. Dependence of thin-film microstructure on deposition rate by means of a computer simulation // J. Appl. Phys.-1985.- V.58.- P. 2573-2576.
7. K.H. Muller. [Ion-beam-induced epitaxial vapor-phase growth: A molecular-dynamics study](#) // Phys. Rev. B.- 1987.- V.35.- P. 7906-7913 .
8. R. W. Smith, D. J. Srolovitz. Void formation during film growth: A molecular dynamics simulation study // J. Appl. Phys. 1966.- V.79 (3).- P. 1448-1457.
9. B.S. Bunnik, C. de Hoog, E.F.C. Haddeman, and B.J. Thijsse. [Molecular dynamics study of Cu deposition on Mo and the effects of low-energy ion irradiation](#) // Nucl. Instr. and Meth. B.- 2002.-V.187.- P.57-65.
10. E.F.C. Haddeman, B.S. Bunnik, and B.J. Thijsse. [Thin film growth and ion-beam modification: MD simulations going beyond simple systems](#) // Mat. Res. Soc. Symp. Proc.-2000.- P.103-106.
11. 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 // Вопр. атомн. науки и техники. Сер. ФРП и РМ.- 1993.- Вып. 1(60).- С. 62-69.
12. С.Н. Слепцов, И.Г. Марченко, А.Н. Слепцов. Тонкая структура конденсатов ниобия, сформированных из ионно-атомных потоков в атмосфере гелия // Физика и химия обработки материалов. – 1994, №4-5.- С. 94-100.
13. В.В. Ганн, И.Г. Марченко. Комплекс программ "ДИМОД" для динамического моделирования дефектов в металлах и сплавах: Препринт №87-24.- Харьков: Из-во ХФТИ АН УССР, 1987.- 10с.
14. 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, №17.- P. 11733-11745.
15. M.I. Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities // Phys. Rev. B.- 1992.- V. 46, №5.- P. 2727-2742.

16. R.A. Johnson, D.J. Oh. Analytic embedded atom method model for bcc metals // J. Mater. Res.- 1989.- V.4, №5.- P. 1195-1201.
17. К. Лейман. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов.- М.: Атомиздат, 1979.- 296 с.
18. О.В. Баргеньев. Фортран для профессионалов. Математическая библиотека IMSL.- Ч. 1.- М.: Диалог-МИФИ, 2000.- 448 с.
19. Марченко И.Г., Марченко И.И., Неклюдов И.М. Определение атомной структуры поверхности тонких пленок в методе молекулярной динамики // Вопр. атомн. науки и техники. Сер. ФРП и РМ.- 2004.- №3(85).- С. 26-30.

### COMPUTER SIMULATION OF VACUUM DEPOSITION OF NIOBIUM FILMS

I.G. Marchenko<sup>1,2</sup>, I.I. Marchenko<sup>2</sup>, I.M. Neklyudov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"

1, Akademicheskaya St., 61108 Kharkov, Ukraine

<sup>2</sup>Scientific Center of Physics and Technology,

1, Novgorodskaya St., 61145 Kharkov, Ukraine

E-mail: [March@vl.kharkov.ua](mailto:March@vl.kharkov.ua)

The paper presents the study of the process of Nb film deposition at room temperatures. The dynamics of changing in the surface relief of growing films was investigated by the method of molecular dynamics. It has been found, that in the process of film growth on the flat surface there forming are "microgullies" which lie along the crystallographic directions  $\langle 100 \rangle$ . It is shown that these surface structures can relax with formation of an edge dislocation of a  $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$  type in the bulk of a material. The change of the atomic film density with relation to the bulk density is determined. It is established that the decrease of the density is caused by the formation of micropores lying in correlation along the directions  $\langle 100 \rangle$  in the planes  $\{110\}$ .

**KEY WORDS:** films, vacuum deposition, computer simulation, niobium.