

УДК 539.216:519.876.5

**ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ВНУТРЕННИЕ МИКРОНАПРЯЖЕНИЯ
В ПЛЕНКАХ НИОБИЯ. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ****И.Г. Марченко**

ННЦ «Харьковский физико-технический институт», ул. Академическая 1, г. Харьков 61108, Украина

E-mail: march@vl.kharkov.ua

Поступила в редакцию 12 июня 2005 г.

В работе методом молекулярной динамики исследовано влияние низкоэнергетического облучения собственными ионами на микронапряжения, возникающие в пленках ниобия. Ионный поток составлял 10% от общего потока осаждаемых атомов, энергия ионов - 200 эВ. После термического осаждения пленки при температуре 300 К до толщины, при которой достигается стационарная плотность, проводили атомно-ионное осаждение пленки. Показано, что ионное воздействие приводит к изменению характера внутренних микронапряжений. Это изменение связано с образованием кластеров междоузельных атомов, образующихся в результате развития каскадов атом-атомных столкновений. Такие кластеры могут служить зародышами междоузельных дислокационных петель, которые наблюдали в экспериментах по влиянию ионного облучения на свойства пленок. Раскрыта корреляция между плотностью образуемых пленок, их микроструктурой и возникающими микронапряжениями.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: пленки, микронапряжения, вакуумное осаждение, ионы, моделирование, ниобий.

Внутренние микронапряжения, возникающие в пленках, существенным образом влияют на их прочность и долговечность. Напряжения в интерфейсных слоях между пленкой и подложкой могут приводить к растрескиванию и отслоению пленок, возникновению дефектов на границе раздела между конденсатом и подложкой. Одним из механизмов влияния на структуру пленок и внутренние микронапряжения является облучение осаждаемых пленок различного рода ионами. Влияние собственно радиационной составляющей, не изменяющей химический состав материала, исследуют с помощью так называемого метода атомно-ионного распыления (АИР) [1]. Суть метода АИР заключается в следующем: на подложку осаждают частично ионизированные пары наносимого металла. Пары получают путем разогрева материала электронным лучом. Плотность ионного тока регулируют степенью ионизации паров в низковольтном разряде постоянного тока. Энергию ионов изменяют путем поддачи потенциала на подложку.

Развитие вычислительной техники привело к интенсивному использованию методов компьютерного моделирования в исследовании свойств осаждаемых пленок. В выполненных ранее исследованиях применялись модели баллистического осаждения [2-3], метод Монте-Карло [4-6], метод молекулярной динамики [7-10]. Метод молекулярной динамики (ММД) дает наиболее полное описание физических процессов на атомарном уровне, так как он основан на решении уравнений движения для каждого осаждаемого атома пленки. В работе [11] используя ММД моделировался процесс термоионного осаждения пленок ниобия методом АИР и влияние ионного потока на плотность осаждаемых пленок. Вместе с тем известно, что ионы также воздействуют на изменение микроструктуры и микронапряжения, возникающие в пленках.

Целью настоящей работы, продолжающей ранее начатые исследования [11,13], являлось изучение влияния ионного воздействия на изменение внутренних микронапряжений в осаждаемых пленках ниобия и связь микронапряжений с микроструктурой образующихся конденсатов.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Компьютерное моделирование атомно-ионного осаждения тонких пленок ниобия производилось методом молекулярной динамики с использованием программы DYMOD [12]. Методика моделирования описана в работе [11]. 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 - [011], ось Z - [011]. Вдоль направлений X и Y применялись периодические граничные условия. Рост кристаллита происходил в направлении оси Z. Атомно-ионный поток осаждался на пленку, предварительно полученную термическим осаждением [13]. Пленка представляла собой 24 монослоя, осажденных на плотно упакованную плоскость типа {110}. Термическое осаждение пленки проводилось при температуре 300К. При атомно-ионном осаждении температура поддерживалась постоянной при помощи алгоритма коррекции атомных скоростей [14]. Данный алгоритм применялся ко всем атомам, кроме четырех последних нанесенных монослоев. Взаимодействие атомов описывалось в приближении погруженного атома [15]. Энергию кристаллита рассчитывали как сумму 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 ϕ_{ij} потенциал парного взаимодействия, $F_i(\rho_i)$ - энергия необходимая для внедрения атома типа i в электронный газ в точке i с электронной плотностью ρ_i . Электронную плотность находили как

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j^0(R_{ji}), \quad (2)$$

где $\rho_j^0(R_{ij})$ - электронная плотность от атома типа j на расстоянии R_{ij} 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 описывали потенциалом Хартри-Фока в аппроксимации Мольера [17].

Осаждаемые атомы случайным образом равномерно распределялись в плоскости параллельной плоскости осаждения. Время осаждения одного монослоя составляло 0,142 нс. Термически осаждаемые атомы имели энергию 0.2 эВ, характерную для вакуумного осаждения и импульс направленный перпендикулярно плоскости осаждения. Ионный поток в компьютерном моделировании имел следующие характеристики: энергия ионов – 200 эВ, количество ионов – 10% от общего количества упавших атомов.

Анализ атомной структуры пленки и определение поверхностных атомов производили при помощи алгоритма, описанного в работе [18].

Для исследования напряжений, возникающих в осаждаемых пленках, рассчитывали тензор микронапряжения на каждом атоме [19,20]:

$$\sigma_i^{\alpha\beta} = -\frac{1}{\Omega_i} \left(\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} G_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} + M_i V_i^{\alpha} V_i^{\beta} \right), \quad (3)$$

где

$$G_{ij}^{\alpha} = -\left[\frac{\partial F_i(\rho_i)}{\partial \rho_i} \frac{\partial \rho_j^0(r_{ij})}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial F_j(\rho_j)}{\partial \rho_j} \frac{\partial \rho_i^0(r_{ij})}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial \phi_i(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right] \frac{r_i^{\alpha} - r_j^{\alpha}}{r_{ij}}, \quad (4)$$

$\sigma_i^{\alpha\beta}$ - компонент тензора напряжения в точке r_i , где находится атом i , G_{ij}^{α} - α компонент силы, действующей между атомами i и j , Ω_i - атомарный объем атома i , r_{ij}^{β} - β компонент расстояния между атомами i и j , r_{ij} - расстояние между атомами i и j , M_i - масса атома i , V_i^{α} - α компонент скорости атома i . Среднее гидростатическое микронапряжение по толщине пленки находили путем усреднения по атомному слою:

$$\sigma_{gdr}(z) = \frac{1}{3N_z} \sum_k (\sigma_k^{xx} + \sigma_k^{yy} + \sigma_k^{zz}), \quad (5)$$

где суммирование проводили по атомам k , принадлежащим слою с центром с координатой Z , N_z - количество атомов в слое.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Аналогично методике, предложенной в работе [11], на предварительно осажденную термическим способом пленку ниобия моделировали осаждение атомно-ионного потока. На рис. 1 приведен график распределения гидростатических микронапряжений по толщине осаждаемой пленки. Треугольными маркерами отмечены микронапряжения в термически осажденной пленке. Видно, что в пленке присутствуют сжимающие микронапряжения. Эти микронапряжения обусловлены образующимися вакансионными кластерами, механизм образования которых исследовали в работе [13]. Квадратными маркерами на том же графике обозначены внутренние микронапряжения в пленке ниобия после дополнительного атомно-ионного осаждения 6 монослоев.

Видно, что характер микронапряжений в объеме пленки существенно изменился. Микронапряжения из сжимающих стали растягивающими. В то же время, на границе растущей пленки они остались сжимающими. Наличие сжимающих микронапряжений на фронте растущей пленки обусловлено неплотным заполнением нескольких первых атомных

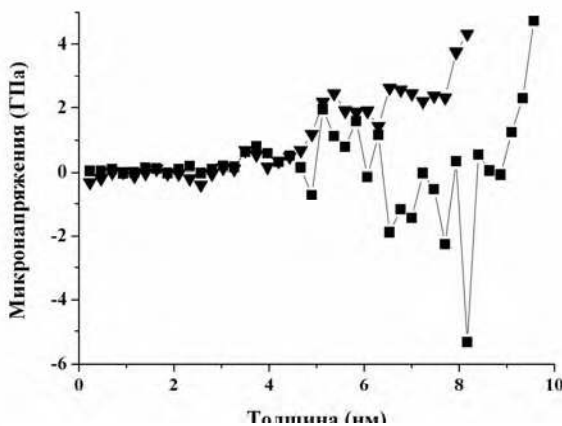


Рис. 1. Распределение гидростатических напряжений по толщине осажденной пленки ниобия.

Треугольные маркеры - термически осажденная пленка, квадратные маркеры - после дополнительного атомно-ионного осаждения 6 монослоев.

слоев как при термическом, так и при атомно-ионном осаждении.

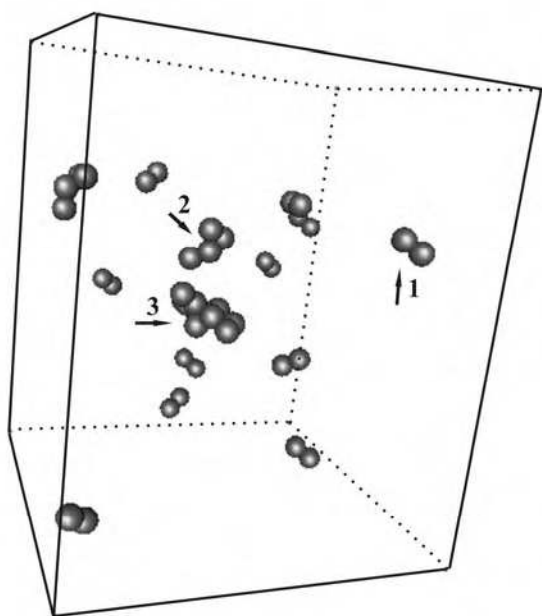


Рис. 2. Междоузельные атомы и их комплексы в пленке ниобия после атомно-ионного осаждения.

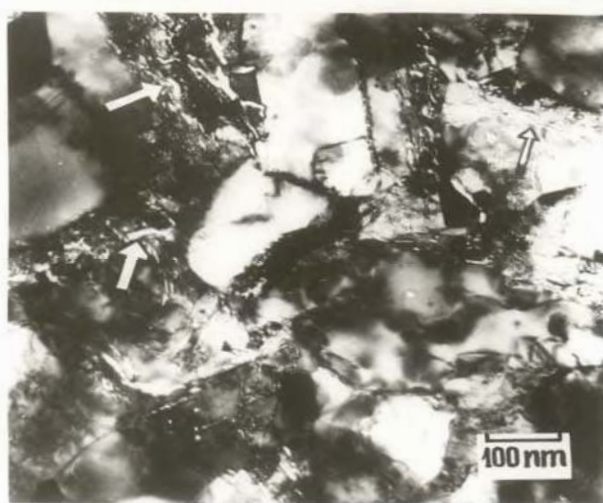
- 1- одиночная междоузельная гантель
 2- комплекс из двух междоузельных атомов,
 3 – комплекс из четырех междоузельных атомов.

В то же время, как было показано в работе [11], плотность в более глубоких слоях пленки повышается за счет образования междоузельных атомов, в ходе развития миникаскадов атом-атомных столкновений. Вакантные узлы заполняются как при развитии динамических процессов передачи упругой энергии, так и при термической диффузии образовавшихся междоузельных атомов. Междоузельные атомы ниобия имели конфигурацию междоузельной гантели вытянутой вдоль кристаллографического направления $\langle 110 \rangle$, характерную для ОЦК материалов [21], когда атом решетки вытесняется из узла в положение симметричное с междоузельным атомом. Такая междоузельная конфигурация обладает большой подвижностью [22] и легко мигрирует даже при низких температурах.

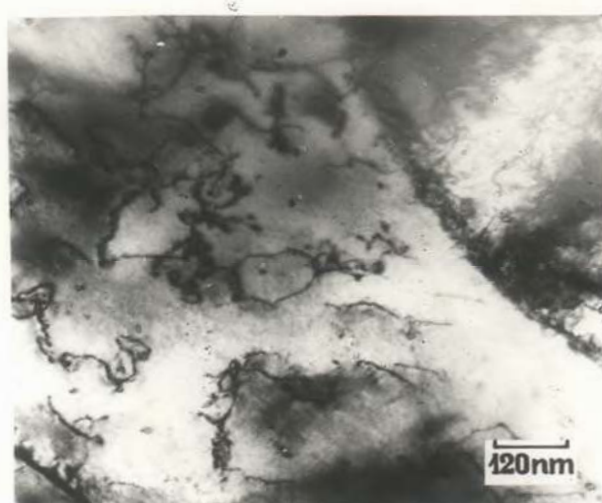
На рис. 2 показаны атомы пленки, существенно смещенные относительно узлов идеальной решетки. На рисунке видны как одиночные междоузельные гантели (цифрой 1 отмечена одна из них), так и комплексы из двух (отмечено цифрой 2) и четырех междоузельных атомов (отмечено цифрой 3). Как показали исследования, одиночные междоузельные гантели, мигрируя в объеме пленки, могут выходить на поверхность, заполнять вакансии либо объединяться и образовывать междоузельные комплексы. Такие комплексы, увеличиваясь в размерах, создают зародыши междоузельных петель. Таким образом, при ионном воздействии могут

образовываться структурные дефекты не характерные для термического осаждения пленок.

На рис. 3 приведены снимки электронной микроскопии пленок ниобия, осажденных термически и при атомно-ионном осаждении (10% ионов с энергией 200 эВ). В то время, как при термическом осаждении образуются поры (на рис. 3а отмечено стрелками), при атомно-ионном осаждении развивается дислокационная структура (см. рис. 3б). При этом плотность пленки при атомно-ионном осаждении пленки в данных условиях достигает плотности массивного материала. Таким образом, микронапряжения тесно связаны с образующейся микроструктурой пленок. Можно сделать вывод, что изменение внутренних микронапряжений в облучаемых пленках связано с образованием междоузлий и их комплексов, которые развиваясь превращаются в дислокации, изменяя тем самым микроструктуру пленок.



а



б

Рис. 3. Снимки электронной микроскопии пленок ниобия, осажденных термически и при атомно-ионном осаждении.

а – термическое осаждение, б – осажденные методом АИР (10% ионов с энергией 200 эВ).

ВЫВОДЫ

Исследовано влияние низкоэнергетического облучения собственными ионами на микронапряжения, возникающие в пленках ниобия. Показано, что ионное воздействие приводит к изменению характера микронапряжений. Изменение знака напряжений в объеме пленки со сжимающих на растягивающие связано с образованием кластеров междоузельных атомов. Такие кластеры могут служить зародышами междоузельных дислокационных петель, наблюдаемых в экспериментах по влиянию ионного облучения на свойства пленок. Существует корреляция между плотностью образуемых пленок, их микроструктурой и возникающими микронапряжениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоус В.А., Картмазов Г.Н., Павлов В.С. и др. Ионно-плазменные методы осаждения покрытий. Метод атомно-ионного распыления. - М.: ЦНИИ атоминформ, 1988. -16с. -(Препринт/ХФТИ: 88-98).
2. Liu D., Dew S.K., Brett M.J., Janacek T., Smy T., Tsai W. Experimental study and computer simulation of collimated sputtering of titanium thin films over topographical features // J. Appl. Phys. -1993. -V. 74. -P.1339-1344.
3. Dirks A.G., Leamy H.J. Columnar microstructure in vapor-deposited thin films // Thin Solid Films. -1977. -V. 47. -P.219-233.
4. Smilauer P., Wilby M.R., Vvedensky D.D. Reentrant layer-by-layer growth: A numerical study // Phys. Rev. B. -1993. -V. 47. -P. 4119-4122.
5. Smilauer P., Wilby M.R., Vvedensky D.D. Shape of the surface-step-density oscillations during sputtering of singular and vicinal surfaces // Phys. Rev. B. -1993. -V.48. -P.4968-4971.
6. Salik J. Computer simulation of thin film nucleation and growth // J. Appl. Phys. -1985. -V. 57. -P.5017-5023.
7. Muller K.H. Ion-beam-induced epitaxial vapor-phase growth: A molecular-dynamics study // Phys. Rev. B. -1987. -V. 35. -P.7906-7913.
8. Smith R.W., Srolovitz D.J. Void formation during film growth: A molecular dynamics simulation study // J. Appl. Phys. -1996. -V.79(3). -P.1448-1457.
9. Muller K.H. Dependence of thin-film microstructure on deposition rate by means of a computer simulation // J. Appl. Phys. -1985. -V.58. -P.2573-2576.
10. Bunnik B.S., de Hoog C., Haddeman E.F.C., Thijsse B.J. 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.
11. Марченко И.Г., Чижкало А.В., Неклюдов И.М. Математическое моделирование ионного уплотнения пленок ниобия // Вестн. Харьк. ун-та. Сер. физич. «Ядра, частицы, поля». -2004. -Вып. 3(25). -№642. -С. 53-58.
12. Ганн В.В., Марченко И.Г. Комплекс программ "ДИМОД" для динамического моделирования дефектов в металлах и сплавах. -М.: ЦНИИ атоминформ, 1987. -10с. - (Препринт/ХФТИ: 87-24).
13. Марченко И.Г., Марченко И.И., Неклюдов И.М. Компьютерное моделирование вакуумного осаждения пленок ниобия // Вестн. Харьк. ун-та. Сер. физич. «Ядра, частицы, поля». -2004. -Вып. 2(24). -№628. -С. 93-98.
14. Luedtke W.D., Landman Uzi 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.
15. Baskes M.I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities // Phys. Rev. B. -1992. -V. 46. -N5. -P.2727-2742.
16. Johnson R.A., Oh D.J. Analytic embedded atom method model for bcc metals // J. Mater. Res. -1989. -V.4. -N5. -P.1195-1201.
17. Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. -М.: Атомиздат, 1979. -296 с.
18. Марченко И.Г., Марченко И.И., Неклюдов И.М. Определение атомной структуры поверхности тонких пленок в методе молекулярной динамики // Вопр. атом. науки и техники. Сер. ФРП и РМ. -2004. -№3(85). -С.26-30.
19. Smith R. W., Srolovitz D. J. Void formation during film growth: A molecular dynamics simulation study // J. Appl. Phys. -1996. -V. 79(3). -P.1448-1457.
20. Brown J.A., Mishin Y. Effect of surface stress on Ni segregation in (110) NiAl thin films // Phys. Rev. -2004. -V. B69. -P.195407-195413.
21. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. -М.: Мир, 1996. -291 с.
22. Faber K., Schultz H. The resistivity recovery of niobium following low temperature electron irradiation // Radiat. Eff. -1977. -V. 31. -N.3. -P.157-168.

ION IRRADIATION EFFECT ON THE INTERNAL MICROSTRESSES IN NIOBIUM FILMS. COMPUTER SIMULATION

I.G. Marchenko

National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"

1, Akademicheskaya St., 61108 Kharkov, Ukraine

E-mail: March@vl.kharkov.ua

The effect of low-energy irradiation with internal ions on the microstresses created in niobium films was studied by the method of molecular dynamics. The ion flow made up 10% of the total flow of deposited atoms, the ion energy was 200 eV. Atom-ion deposition of the film was performed after thermal deposition of the film at a temperature of 300 K to the thickness at which a steady density can be reached. It is shown that the ion influence leads to the change in the character of internal microstresses. This change occurs due to formation of interstitial atom clusters which appear as a result of developing the cascades of atom-atom collisions. These clusters can be as nuclei of interstitial dislocation loops that were observed in experiments on the ion irradiation effect on the film properties. The correlation between the density of films being formed, their microstructure and microstresses created was revealed.

KEY WORDS: films, microstresses, physical vacuum deposition, ions, computer simulation, niobium.