

УДК 539.216:519.876.5

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОСТИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НИОБИЯ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОСАЖДЕНИИ

И.Г. Марченко

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

E-mail: march@vl.kharkov.ua

Поступила в редакцию 1 ноября 2005 г.

В работе методом молекулярной динамики исследовано формирование пористости в пленках ниобия при низкотемпературном осаждении. Показано, что вакансии располагаются упорядочено, в виде кластеров, залегающих под сформировавшимися микротрещинами на поверхности пленки. Установлено, что с увеличением времени осаждения формируются кластеры больших размеров. Изучено изменение концентрации вакансий по толщине пленки.

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

Существенной особенностью пленок, полученных путем конденсации из паровой фазы при низких температурах $T < 0,2 T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавления материала конденсата, является сильная неравновесность процессов осаждения. Вследствие этого свойства таких пленок существенно отличаются от свойств массивного материала [1-2]. В настоящее время общепризнано, что процессы структурообразования в пленках, осаждаемых при температурах $T_n > 0,5 T_{пл}$, определяются диффузионно-вакансионным механизмом [2]. Считается, что избыточные вакансии, концентрация которых в конденсате существенно превосходит равновесную концентрацию термических вакансий, могут диффундировать, образуя объемные и плоские вакансионные скопления. Образующиеся диффузионные поры и дислокационные петли определяют структуру таких пленок. В отличие от осаждения при высоких температурах, процессы упорядочения при низких температурах нельзя объяснить объемной диффузией точечных дефектов и коалесценцией вакансионных пор и кластеров.

В опубликованных ранее работах [3-4], методами математического моделирования, было исследовано развитие поверхностного рельефа пленок Nb, физические механизмы возникновения микротрещин и вакансионных кластеров. Было показано, что весь комплекс явлений: возникновение пористости, образование блочной структуры, формирование внутренних микронапряжений при низкотемпературном атомном осаждении является следствием развития неустойчивости структуры на поверхности растущей пленки. В то же время малый размер модельного микрокристаллита не позволил получить статистически достоверные данные о кинетике развития пористости в пленках.

Целью данной работы являлось исследование методами математического моделирования развития пористости при низкотемпературном осаждении тонких пленок.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Компьютерное моделирование осаждения пленок ниобия производилось методом молекулярной динамики с использованием модифицированной программы DYMOD [5]. Атомный поток осаждался на подложку из 9 плотно упакованных плоскостей типа {110}. Падающие атомы случайным образом равномерно распределялись в плоскости параллельной плоскости осаждения. Термически осаждаемые атомы имели энергию 0,2 эВ и импульс, направленный перпендикулярно плоскости осаждения. По сравнению с работами [3-4], был увеличен размер модельного микрокристаллита. Площадка для осаждения имела размеры: 9,24 нм по оси X и 9,34 нм по оси Y. Рост кристаллита происходил в направлении оси Z. Ось X имела кристаллографическое направление [100], ось Y - [011], ось Z - [011]. Вдоль направлений X и Y использовались периодические граничные условия. Время осаждения одного монослоя t_{mono} составляло 0,904 нс.

Взаимодействие атомов описывалось в приближении погруженного атома [6]. Функции межатомного взаимодействия взяты из работы Джонсона [7]. Температура подложки составляла 300K и поддерживалась постоянной при помощи алгоритма коррекции атомных скоростей [8].

Анализ атомной структуры пленки и определение атомов поверхности производились при помощи алгоритма, описанного в работе [9]. В отличие от алгоритмов, используемых ранее [10], предложенный нами алгоритм, позволяет отдельно выделить поверхностные атомы как внешней, так и внутренней поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [3-4] было показано, что образование пор внутри осаждающейся пленки определяется процессами атомного упорядочения на поверхности растущей пленки. Для понимания кинетики развития пористости в конденсатах, важно знать каким образом изменяются во времени характеристики внутренних полостей пленки и ее внешней поверхности. На рис. 1 полыми маркерами приведен график изменения во времени t количест-

ва атомов внешней поверхности пленки. Пунктирной линией на том же рисунке приведена аппроксимация данных компьютерного моделирования, полученная подгонкой по методу наименьших квадратов. Видно, что изменение величины $\Delta N_s = N_s - N_s^0$, где N_s - текущее количество поверхностных атомов пленки, а N_s^0 - количество поверхностных атомов при идеальном заполнении поверхности, со временем хорошо описывается линейной зависимостью.

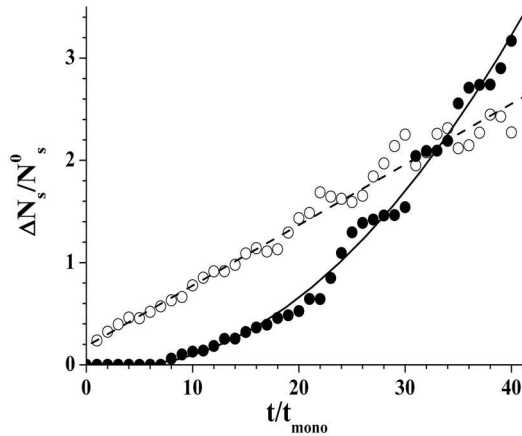


Рис. 1. Изменение количества атомов относящихся к внутренней и внешней поверхности со временем осаждения. Полыми маркерами обозначены данные, относящиеся к внешней поверхности, заполненными - к внутренним полостям. Линиями нанесены линейная и квадратичная аппроксимации полученных данных.

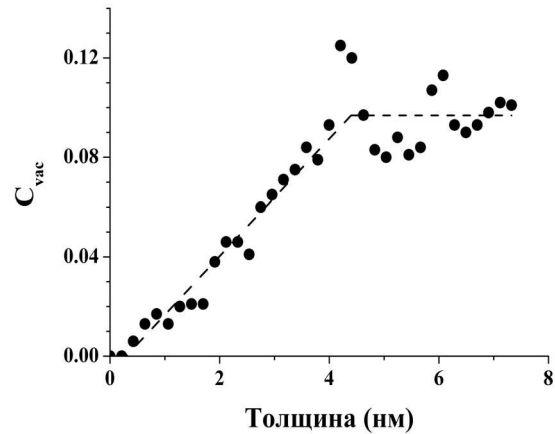


Рис. 2. Изменение концентрации вакансий по толщине пленки после осаждения до $t=40t_{\text{mono}}$.

Не приведены значения концентрации вакансий вблизи фронта формирующейся пленки.

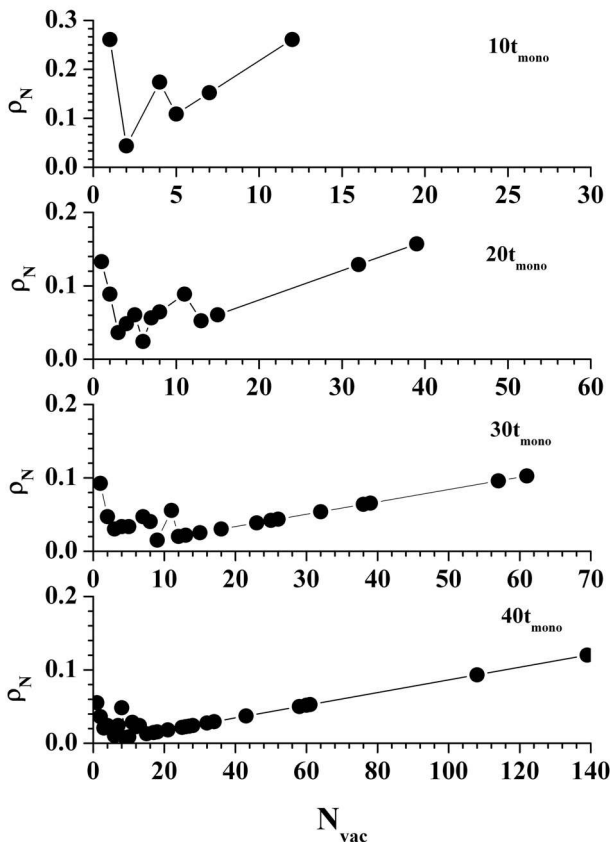


Рис. 3. Распределение количества вакансий по кластерам различного размера N_{vac} в различные моменты осаждения пленки.

Как следует из теоретического рассмотрения [2,11], при стохастическом падении атомов изменение количества поверхностных атомов N_s со временем осаждения t описывается выражением $N \propto t^{1/2}$. Вместе с тем, из экспериментальных данных по десорбции газов с поверхностей пленок металлов [2] следует, что N_s линейно увеличивается с толщиной осаждаемой пленки. Считается, что это различие объясняется существованием полостей и пор, которые имеют связь с поверхностью. Проведенное нами исследование методом компьютерного моделирования показывает, что указанная линейная зависимость для тонких пленок действительно определяется развитием на наноуровне структуры микротрещин и связанных с ними микропор.

На том же рис. 1 заполненными маркерами приведено изменение количества поверхностных атомов внутренних пор N_{in} со временем. Сплошной линией нанесена аппроксимационная кривая в виде квадратичной функции. Как видно из рисунка, до времени $t=7t_{\text{mono}}$ вакансий в пленке не наблюдалось. В дальнейшем увеличение N_{in} хорошо описывается квадратичной зависимостью. Это свидетельствует об интенсивном образовании в осаждаемой пленке внутренних пор.

В работе [3] было исследовано изменение плотности пленки при осаждении на площадку размером $21,6 \text{ nm}^2$. Там же были исследованы физические механизмы возникновения пористости при низкотемпературном осаждении. В настоящей работе подробно исследована кинетика порообразования. Использование большого расчетного микрокристаллита ($86,3 \text{ nm}^2$) позволило получить статистически достоверные количественные данные по кинетике образования вакансионных кластеров.

На рис. 2 показано изменение концентрации вакансий C_{vac} по толщине пленки. Пунктирной линией нанесена линейная аппроксимация полученных данных. Из рисунка видно, что с ростом толщины пленки концентрация вакансий нарастает линейно до толщины 4,5 нм. После этого наступает насыщение и наблюдаются только флуктуационные колебания концентрации c_v вокруг значения, соответствующего установившейся плотности осажденной пленки. Таким образом, плотность пленки линейно падает с толщиной до значения установившейся стационарной плотности пленки.

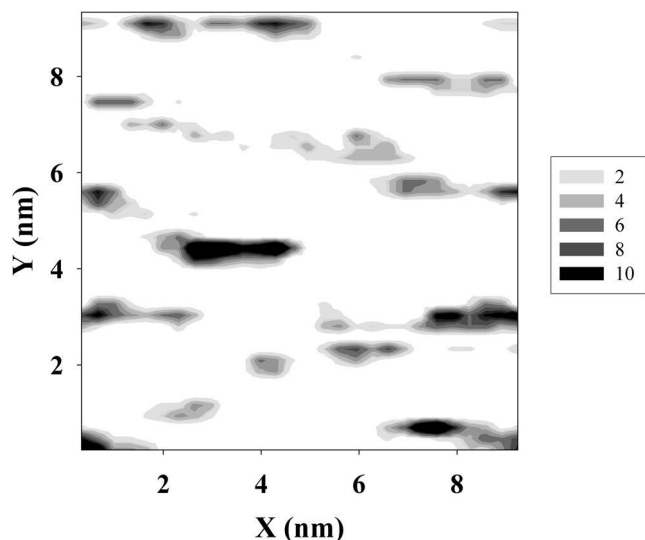


Рис. 4. Относительная плотность вакансий в поперечном сечении пленки осажденной до $t=40t_{\text{моно}}$. Белый цвет – отсутствие вакансий, черный – плотность больше или равна 10.

вакансий. Белый цвет обозначает отсутствие вакансий, черный цвет соответствует плотности выше 10 вакансий на один поверхностный узел ячейки. Видно, что вакансии распределяются не хаотически, а расположены компактно вдоль кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$. Как показали исследования, вакансионные кластеры залегают под местами образования микротрещин на поверхности пленки. С ростом толщины пленки, они увеличиваются в размере по оси Z .

ВЫВОДЫ

В работе методами компьютерного моделирования исследована кинетика формирования пористости в пленках ниобия при низкотемпературном осаждении. Установлено что вакансии располагаются не хаотически, а в виде кластеров, залегающих под сформировавшимися микротрещинами. Изучено изменение кластеров по размерам с течением времени. Показано, что с увеличением времени осаждения формируются кластеры больших размеров. Исследовано изменение концентрации вакансий с увеличением толщины пленки. Обнаружено, что концентрация вакансий растет линейно до некоторой толщины, после чего наблюдается насыщение концентрации. Установлены функциональные зависимости зависимости роста количества поверхностных атомов для внутренних пор и внешней поверхности в зависимости от времени осаждения пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок.- М.: Наука, 1972.- 320 с.
2. Палатник Л.С., Черемский П.Г., Фукс М.Я. Поры в пленках.- М.: Энергоатомиздат, 1982.- 216 с.
3. Марченко И.Г., Марченко И.И., Неклюдов И.М. Компьютерное моделирование вакуумного осаждения пленок ниобия // Вестн. Харьк. ун-та.- Сер. "Ядра, частицы, поля".- 2004.- №628.- Вып 2 (24).- С. 93-98.
4. Марченко И.Г. Моделирование осаждения пленок в условиях существенной поверхностной диффузии// Вестн. Харьк. ун-та.- Сер. "Ядра, частицы, поля".- 2005.- №657.- Вып 1 (26).- С. 73-76.
5. Ганн В.В., Марченко И.Г. Комплекс программ "ДИМОД" для динамического моделирования дефектов в металлах и сплавах.- Харьков, 1987.- 10 с. (Препринт ХФТИ №87-24).
6. Baskes M.I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities //Phys. Rev. B.- 1992.- V. 46, №5.- P. 2727-2742.
7. Johnson R.A., Oh D.J. Analytic embedded atom method model for bcc metals // J. Mater. Res.- 1989.- V.4, №5.- P. 1195-1201.
8. 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, №17.- P. 11733-11745.

Существенной характеристикой структуры пленки является распределения вакансий по кластерам различного размера. На рис. 3 приведено изменение со временем осаждения величины ρ_N общего количество вакансий содержащихся в кластерах размера N_{vac} нормированной на суммарное количество вакансий: $\rho_N^i = \frac{N_{vac}^i}{\sum_i N_{vac}^i}$. Как

видно из рисунка, размер вакансионных кластеров со временем увеличивается, а количество вакансий содержащихся в кластерах больших размеров растет. Увеличение размера кластеров связано с развитием шероховатости внешней поверхности и увеличением ее площади, так как кластеры образуются вследствие зарастания образовавшихся внешних пустот. Следствием этого является и коррелированное залегание вакансионных кластеров под развивающимися микротрещинами [3-4].

На рис. 4 приведена плотность залегания вакансий в плоскости перпендикулярной направлению роста поверхности. Различные градации серого цвета соответствуют различным концентрациям

9. 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. ФПП и РМ.- 2004.- №3 (85).- С. 26-30.
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.- 2002.-V. B 187.- P. 57-65.
11. Нейгебауэр А.К. Явления структурного разупорядочения в тонких металлических пленках // Физика тонких пленок.- М.: Мир, 1967.- Т. 2.- С. 13-77.

**KINETICS OF VOID FORMATION IN THE THIN NIOBIUM FILMS
UNDER LOW TEMPERATURE DEPOSITION**

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 processes of void formation at a low temperature deposition in the niobium films are studied by the method of molecular dynamics. It is shown, that the vacancies situated in films not chaotic. They are forming the vacancies clusters, which are situated under micro cracks on the films surface. The change of cluster size distribution under the time is studied. It is shown, that the increase of the deposition time leads to the increasing of cluster size. The change of the vacancy concentration in the films thick is investigated.

KEY WORDS: films, vacuum deposition, simulation, niobium, vacancy.