

УДК 621.382.049.77: 548.5 + 539.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОСЛОЙНОЙ АГРЕГАЦИИ И ВЕРТИКАЛЬНОГО РОСТА КЛАСТЕРОВ ПРИ ФИЗИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ

канд. техн. наук, доц. С.С. ДЕРЕЧЕННИК, А.В. РАТКЕВИЧ, В.С. РАЗУМЕЙЧИК
(Брестский государственный технический университет)
д-р техн. наук, проф. В.В. БАРАНОВ
(Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники)

Клеточными автоматами имитировались поверхностная агрегация атомов металла и дальнейший вертикальный рост образовавшихся кластерных систем. Исследована взаимосвязь топологических свойств поверхностной и вертикальной кластерных структур тонких пленок. Определены условия зарождения и развития встроенных вертикальных кластеров (объемных пограничных областей), расширены представления о стадиях роста тонких пленок по механизму Странского - Крастанова.

Введение. Развитие тонкопленочных технологий во многом определяет технический и качественный уровень изделий микро- и нанoeлектроники. Наряду с совершенствованием конструкций одно- и многослойных пленочных элементов, а также разработкой новых перспективных материалов, непреходящую важность имеет обеспечение заданных структурно-морфологических свойств формируемых слоев, что напрямую влияет на воспроизводимость и стабильность их электрофизических свойств. В микроэлектронном производстве широко применяются физические методы формирования (осаждения) тонких металлических пленок, отличающиеся высокой производительностью, разнообразием наносимых материалов, хорошей управляемостью технологических режимов.

Образование тонких пленок при физическом осаждении включает в себя ряд неравновесных процессов (стадий), происходящих в приповерхностном слое и на поверхности подложки; перенос к подложке, адсорбцию, десорбцию и поверхностную миграцию частиц (атомов, молекул), образование, рост и коалесценцию зародышевой пленочной фазы [1]. Компьютерное моделирование, базирующееся на атомно-статистической имитации участвующих физико-химических процессов, позволяет с адекватной адекватностью предсказывать некоторые топологические и структурно-морфологические свойства образующихся поликристаллических структур [2]. Так, например, методом моделирования случайного блуждания частиц по поверхности исследовались топологические и фрактальные свойства кластеров, образующихся по механизму ограниченной диффузией агрегации [3], в терминах фрактальной геометрии удается описать также и кинетику эволюции при формировании недетерминированных структур [4].

Важнейшим условием адекватности моделирования, очевидно, является согласие феноменологических модельных представлений с известными механизмами, а также термодинамическими закономерностями происходящих физических процессов. Вычислительные же эксперименты, основанные на адекватных физико-математических моделях, могут, в свою очередь, дать важную информацию, необходимую для уточнения некоторых особенностей протекания упомянутых механизмов.

Постановка задачи. Известные механизмы закономерного нарастания кристаллической фазы на чужеродной поверхности подложки - Франка - ван-дер-Мерве, Странского - Крастанова и Фольмера - Вебера - отличаются условиями смачивания и энергетическими соотношениями в системе среда-конденсат (кристалл) - подложка. Физическое осаждение металлов на оксиде кремния происходит, как правило, по механизму Странского-Крастанова [5]. Этот случай характеризуется хорошей адгезией первого монослоя и более слабой адгезией трехмерных агрегатов металла, что позволяет рассматривать начальный этап формирования пленки как образование зародышевых структур (кластеров) в двумерной поверхностной фазе конденсата. В дальнейшем происходит не равномерное утолщение пленки, а образование и рост трехмерных кристаллитов. Однако не полностью ясно, как происходит дальнейший рост пленки - имеется непосредственный контакт трехмерного кристаллита с подложкой или же первый слой сохраняется в качестве промежуточного между ними (рис. 1).

Формирование же пленки по различным вариантам данного механизма может в итоге проявляться в различных структурно-морфологических особенностях ее строения. Так, например, экспериментальные исследования морфологии тонкопленочной системы Al - 1,0 % Si / SiO₂ показали, что зерна пленки имеют столбчатую структуру по нормали к подложке. При этом обнаружено, что на участках сопряжения 3 - 4 зерен образовывались объемные пограничные области (ОПО), сравнимые по высоте с толщиной пленки (рис. 2). Кроме того, размеры и плотность ОПО заметно зависели от величины зерен пленки [6].

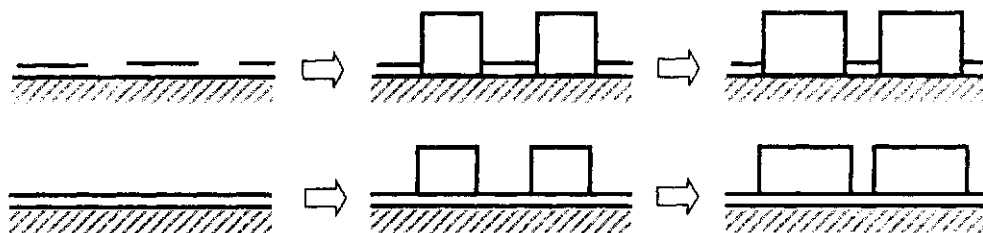


Рис. 1. Последовательные стадии роста тонкой пленки по различным вариантам механизма Странского – Крастанова: верхний ряд – с непосредственным контактом кристаллита и подложки; нижний ряд – с сохранением промежуточного монослоя [5]



Рис. 2. Участок плёнки сплава Al-Si ($\times 10\,000$) на окисленной Si-подложке после термообработки с характерными объёмными дефектами структуры: распределение Al вдоль сплошной линии (ось концентраций в относительных единицах направлена горизонтально)

Представляется, что механизм вертикального роста металлической пленки, (и в итоге) особенности ее строения существенным образом зависят от топологических свойств однослойной кластерной структуры, образовавшейся в двумерной поверхностной фазе на начальном этапе процесса. Эти свойства, в свою очередь, в значительной мере будут определяться термодинамическими условиями неравновесных процессов, происходящих на поверхности подложки.

С целью подтверждения данной гипотезы необходимо создать физико-математическую модель, имитирующую на атомном уровне, с учетом задаваемых термодинамических условий, все стадии образования однослойной кластерной структуры, а также ее последующего вертикального развития. В рамках такой модели следует также исследовать взаимосвязь топологических свойств поверхностных и вертикальных кластерных структур металлической пленки, что позволит выявить условия (критерии) реализации каждого из вариантов механизма Странского - Крастанова.

Используемые модели и методы исследования. Для создания имитационной модели необходимо сначала выполнить термодинамическое описание основных процессов, происходящих при формировании пленки, а также выбрать пригодный для компьютерной реализации метод моделирования.

Рассмотрим осаждение металлической пленки методом катодного распыления на пассивную (пассивированную оксидом SiO_2) подложку [5]. Если подложка с температурой T окружена паром с давлением P , то падающий на поверхность поток частиц массой m определяется как $I = P/\sqrt{2\pi mkT}$. Адсорбированные атомы имеют энергию ε_s связи с подложкой (пропорциональную теплоте сублимации) и совершают тепловые колебания по нормали к поверхности с частотой ν , при этом среднее время их жизни до десорбции составляет $\tau_s = \nu^{-1} \exp(\varepsilon_s/kT)$. Плотность n_s адсорбированных частиц вычисляется из условия равенства уходящего потока падающему: $n_s/\tau_s = I$; $n_s = I\nu^{-1} \exp(\varepsilon_s/kT)$. Адсорбированные атомы совершают тепловые колебания также и параллельно поверхности (примерно с той же частотой $10^{12} \dots 10^{13}$ Гц, что и колебания по нормали), это приводит к перескокам в соседние положения, т.е. к поверхностной диффузии. Если высота потенциального барьера для таких перескоков равна U_D , то время между ними составит $\tau_D = \nu^{-1} \exp(U_D/kT)$.

Легко показать, что формирование кластеров происходит, в основном, за счет поверхностной диффузии адсорбированных атомов, коэффициент которой связан с расстоянием a между атомами

в образующейся двумерной кристаллической структуре: $D_s \cong a^2/\tau_D$. Учитывая, что при адсорбции на пассивной подложке $U_D \ll \varepsilon_s$, средняя длина диффузионного пробега составит величину порядка $\lambda_s \cong 2\sqrt{D_s \tau_s} \approx 2a \exp(\varepsilon_s/2kT)$.

Возникновение критических зародышей, связанное с преодолением барьера зародышеобразования ΔG , также относится к классу термоактивационных процессов, поэтому концентрация зародышей может быть определена как $n^* = a^{-2} \exp(-\Delta G/kT)$. Зависимость высоты барьера ΔG от числа частиц в критическом зародыше в данной работе не рассматривалась, поскольку при высоких пресыщениях такой зародыш может включать не более 7 – 10 частиц. Кристаллиты зарождаются, располагаясь на поверхности случайно, практически мгновенно после начала конденсации – за время порядка $\tau_s/(1 + 4D_s \tau_s n^*)$. Вокруг растущих зародышей образуются зоны (радиус которых сопоставим с длиной пробега λ_s), обедненные адсорбированными атомами, где пересыщение уменьшается и становится недостаточным для образования новых зародышей. Общее же время заполнения одного слоя может быть оценено как $t = (Ia^2)^{-1}$.

Рассматриваемая динамическая система (частицы \rightarrow зародыши–кластеры \rightarrow пленка) относится, очевидно, к системам потенциального типа, стремящимся с течением времени перейти в некоторое состояние, соответствующее минимуму поверхностной энергии. Флуктуации в такой системе описываются бальмановским распределением вероятности с некоторой эффективной температурой процесса, в первую очередь температурой подложки, задающей пересыщение в системе, подвижность и время жизни адсорбированных атомов при их миграции по поверхности, а также вероятность присоединения новых атомов к кластеру и отрыва от него. Для подобных физико-химических систем эффективным оказывается применение активно развивающейся теории и различных моделей клеточных автоматов, простейшие из которых эквивалентны, например, известной модели решеточного газа [7]. Используя клеточные автоматы, можно рассматривать всю совокупность элементарных процессов, таких как адсорбцию и десорбцию, поверхностную миграцию, фазовые переходы и т.д., с единой методологической точки зрения, что позволяет исследовать кооперативное поведение всех частиц (атомов, ионов, молекул и т.п.), входящих в сложную физическую систему. Реализация элементарных физико-химических процессов, приводящих к переходам частиц из одних состояний в другие, происходит в соответствии с локальными вероятностно-статистическими правилами. Привлекательность клеточных автоматов обусловлена, помимо прочих факторов, «естественностью» представления моделируемой плоскости или пространства в виде регулярной решетки такой топологии и размера, которые соответствуют типу и постоянной решетке кристалла моделируемой фазы (материала).

Таким образом, для реализации модели был выбран вероятностный дискретный клеточный автомат, расстояние между узлами (клетками) которого соответствовало межатомному расстоянию в определенной кристаллографической плоскости металла, а клетка могла принимать два состояния («свободна» – «занята атомом»). Вероятностные параметры задавались на основе изложенных выше термодинамических соотношений. Кроме того, были обоснованы и приняты следующие упрощения модели:

- использовалась двумерная квадратная сетка узлов (512x512), что справедливо не для всех типов решеток металлов и их ориентаций, в других случаях необходимо использование гексагональных сеток;
- генерация атомов и имитация их дальнейшего поведения выполнялись для каждого из них последовательно, а не для большой группы атомов одновременно (данное допущение основывалось на эргодической гипотезе), область генерации новых атомов ограничивалась зоной размера, сопоставимого со средней длиной диффузионного пробега, а их броуновское движение приближалось случайными ломаными траекториями;
- миграция атома моделировалось вплоть до его присоединения к кластеру, т.е. десорбция не рассматривалась (так как сразу же после нее пришлось бы генерировать новый адсорбированный атом), поэтому подсчитываемый общий пробег атома мог многократно превышать его средний диффузионный пробег;
- в качестве основных контролируемых параметров автомата были выбраны вероятности присоединения атома к растущему кластеру при различных конфигурациях границы кластера, а также вероятность движения атома вдоль границы (эти вероятности имеют, очевидно, обратную экспоненциальную зависимость от величины движущей силы активации процессов – температуры подложки, зависят они также и от количества атомов-соседей).

Моделирование выполнялось в два этапа. Образование поверхностной (монослойной) кластерной структуры имитировалось на первом этапе, который начинался с генерации расположения задаваемого количества центров зародышеобразования, а заканчивался по критерию снижения усредненного общего пробега атомов ниже устанавливаемого порогового значения, зависящего от средней длины диффузионного пробега. Сформированная монослойная кластерная структура рассматривалась как начальная основа для имитации роста пленки в вертикальном направлении (в двумерном вертикальном срезе), которая

выполнялась на втором этапе моделирования. Критерием окончания второго этапа являлось достижение заданной высоты профиля. В процессе моделирования подсчитывалось, кроме уже упомянутого общего пробега каждого атома (по поверхности подложки либо вдоль границы вертикально растущего кластера), также количество атомов, составляющих поверхностный либо вертикальный кластер.

На обоих этапах моделирования измерялись следующие топологические характеристики образующихся двумерных структур: пористость кластеров (в процентах от их общей площади), число и средний размер пор (точнее, их площадь в количестве клеток), фрактальная размерность собственно кластеров и фрактальная размерность их границ, наибольшее расстояние между границами соседних кластеров. В исследованиях применялись известные методы цифровой обработки изображений (для выделения контура кластера и определения его числа Эйлера), а также алгоритмический аппарат фрактальной геометрии (для определения клеточной и информационной размерностей плоских объектов).

Обсуждение результатов. Образование одиночных монослойных кластеров, включающих в себя от 15 000 до 30 000 атомов, моделировалось при варьировании вероятности присоединения атомов к растущему кластеру в диапазоне 0,01...0,5. Показано, что значение этой вероятности существенным образом влияет как на форму кластеров в целом (рис. 3), так и на другие его топологические характеристики.

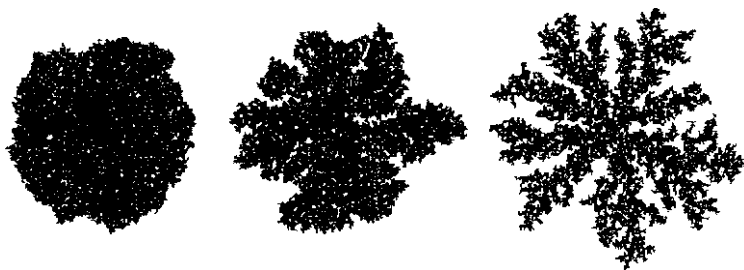


Рис. 3. Влияние вероятности присоединения атомов на форму кластера, состоящего из 15 000 частиц (значения вероятности, слева направо, соответственно 0,01, 0,05 и 0,2)

Так, пористость кластеров и средний размер пор имеют экстремальную зависимость от варьируемого параметра. На начальном участке (при изменении вероятности с 0,01 до 0,1) пористость кластеров возрастала с 10 % до максимального значения 15 %, а размер пор - с 8 до 11. Дальнейшее увеличение вероятности до 0,5 вызывало почти равномерное снижение пористости до 5 %, а размера пор - до 6 - 7. Очевидно, что при наименьших вероятностях присоединения (соответствует высокой температуре подложки) мигрирующий по поверхности атом многократно сталкивается с растущим кластером и, чаще всего, присоединяется к нему на «вогнутом» участке границы, что уменьшает образование пор (возможная пора при этом «зарастает»). Если атомы присоединяются к кластеру с несколько большей вероятностью, то это может происходить и на «выпуклых» участках его границы, различные части которой, развиваясь, могут сомкнуться с образованием «большой» поры. Присоединение же атомов к кластеру «почти всегда» при столкновении с ним (случай соответствует холодной подложке) приведет к разрастанию «рыхлого» кластера, периметр которого чрезвычайно велик, но внутренние поры возникают значительно реже.

Данные рассуждения подтверждаются измерениями фрактальных размерностей кластеров, зависимость которых, во всем диапазоне вероятностей присоединения имеет монотонный характер. Для наименьшей вероятности (0,01) размерность собственно кластера составляла $1,95 \pm 0,02$, а размерность его границы - $1,13 \pm 0,03$. При увеличении вероятности до 0,5 первая из размерностей экспоненциально убывала, а вторая - логарифмически возрастала, причем обе они асимптотически приближались (сверху и снизу) к значению 1,71.

Для моделирования совместной поверхностной агрегации большого количества кластеров (типичный пример приведен на рис. 4) общее число атомов было увеличено до 250 000, что соответствовало степени заполнения поверхности около 0,95. Число начальных центров кластеров определялось концентрацией критических зародышей, рассчитываемой из термодинамических соображений, а их расположение задавалось случайным образом.

Кластеры в данном случае развиваются в пределах выпуклых многоугольников - ячеек Дирихле, построенных для заданных начальных центров и определяющих «зоны влияния» конкурирующих кластеров на мигрирующие атомы. Установлено, что топологические свойства (пористость, фрактальная размерность) совместно растущих кластеров практически не отличаются от аналогичных свойств одиночных кластеров. Следовательно, развитие кластеров в этом случае можно моделировать и независимо друг от друга, ограничивая в каждом случае область генерации атомов в соответствии с конкретной конфигурацией «своей» ячейки.

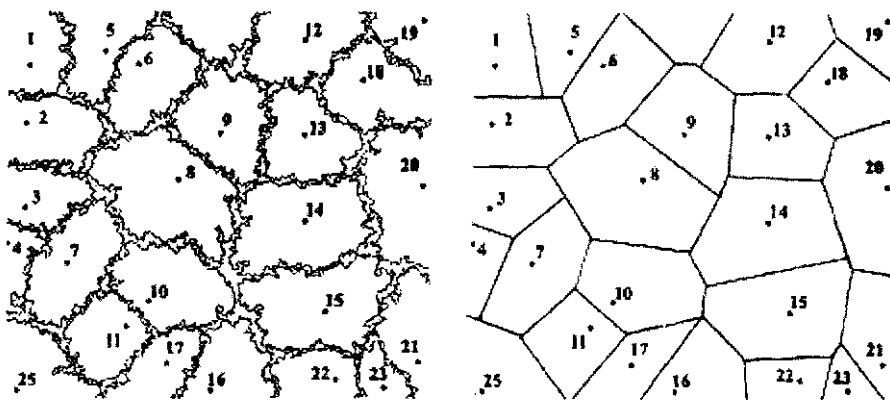


Рис. 4. Одновременная поверхностная агрегация 25 кластеров: слева изображены границы кластеров; справа - конфигурация ячеек Дирихле; точками обозначены заданные начальных центры кластеров

Расстояние между соседними кластерами ввиду фрактальности их границ чрезвычайно неравномерно и изменялось от нуля (при касании кластеров) до нескольких десятков параметров кристаллической решетки. В некоторых местах с определенной конфигурацией соседних ячеек Дирихле, например, на участках сопряжения 4-х кластеров (ячейки № 10, 15, 16 и 17 на рис. 4), между кластерами остаются области свободной поверхности сравнительно большой площади. По-видимому, именно в таких областях создаются условия для последующего образования объемных пограничных областей [6].

Для изучения особенностей *вертикального роста кластеров* полученная на предыдущем этапе поверхностная кластерная структура подвергалась линейному сечению (рис. 5), чем задавалась начальная конфигурация зародышей пленки на подложке (линейных размеров кластеров и расстояний между ними).

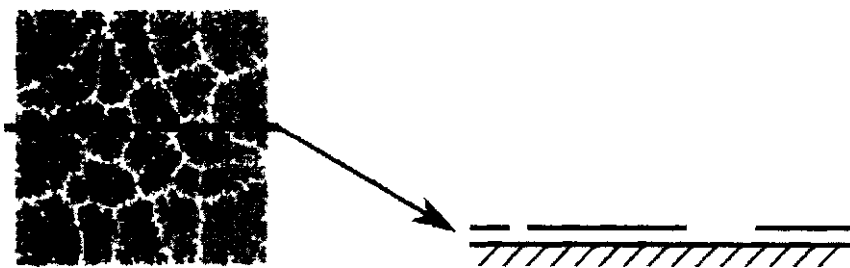


Рис. 5. Схема перехода от поверхностной кластерной структуры к начальной конфигурации зародышей для моделирования вертикального роста пленки

Имитационное моделирование на данном этапе включало в себя генерацию атомов в произвольном месте развивающихся границ кластеров, миграцию атомов вдоль границ, а также их присоединение в некотором месте. Условия миграции и присоединения определялись матрицами вероятностей, задаваемыми с учетом термодинамических параметров, а также локальной конфигурации границы кластера. При этом в отношении мигрирующего атома, находящегося в текущей позиции и двух возможных соседних позициях, определялось число его атомов-соседей, уже принадлежащих кластеру. Невысокие, по сравнению с вероятностями переходов в соседнюю позицию, значения вероятности присоединения позволяли атому занимать в итоге более выгодные, с точки зрения минимума энергетического потенциала, позиции. Как и в случае поверхностной агрегации, это в существенной степени определяло пористость, размер пор и фрактальные размерности кластеров и их границ.

На этом этапе моделирования основанием вертикальных кластеров мог являться не только монослой, но и свободная поверхность подложки. На нее попадали сгенерированные и мигрировавшие с соседнего кластера атомы, и они могли либо присоединиться к монослойному основанию кластера, вызывая его разрастание вширь, либо образовать при достаточной концентрации зародыш нового, «встроенного» кластера. Если такой кластер оказывался достаточно узким, то впоследствии его развитие прекращалось, будучи заблокированным соседними (исходными) кластерами. При большей же начальной ширине встроенный кластер устойчиво развивался до той же высоты, что и кластеры-соседи (рис. 6).

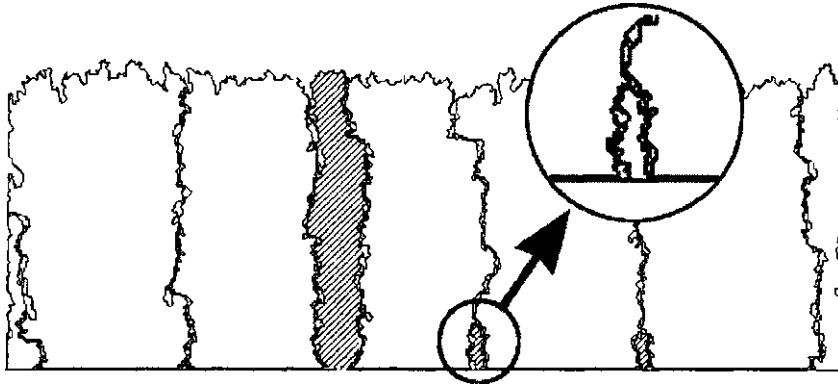


Рис. 6. Развитие встроенных кластеров, зарождающихся на подложке (заштрихованы) среди кластеров-соседей, развивающихся из монослоя

Такие кластеры являются хорошей моделью для ОПО, тем более что и их итоговая плотность из-за «стесненных» условий развития будет несколько большей (точнее, пористость - меньшей). Начальная ширина встроенных кластеров, а следовательно, условия их зарождения и развития определяются, главным образом, расстоянием между исходными кластерами в монослое. Установлено также, что эти условия сравнительно малочувствительны к термодинамическим (вероятностным) параметрам модели. Так, в диапазоне 0,01 ...0,10 вероятностей присоединения атома минимальное достаточное для зарождения встроенного кластера расстояние составляло 8...9, а для его устойчивого роста - 19...20 параметров решетки. При промежуточных значениях (10...18) встроенные кластеры развивались неустойчиво, достигая, соответственно, предельной высоты лишь в 10...80 параметров решетки (меньшей, чем толщина пленки).

Выявленные закономерности развития кластерных структур, зависящие от топологических свойств монослойной (поверхностной) фазы, позволили уточнить механизм Странского - Крастанова и расширить представления о росте тонких металлических пленок на пассивных подложках (рис. 7. см. также рис. 1), а именно:

- определить граничные значения k и K для расстояния δ между кластерами (в поверхностной фазе) в качестве основных критериев для выбора одного из вариантов роста кристаллитов - с непосредственным их контактом с подложкой ($\delta > K$) либо с сохранением промежуточного монослоя ($\delta < k$);
- дополнить механизм еще одним вариантом (стадией) - зарождением на подложке и развитием кристаллитов до высоты, меньшей толщины пленки, - который реализуется при условии $k < \delta < K$.

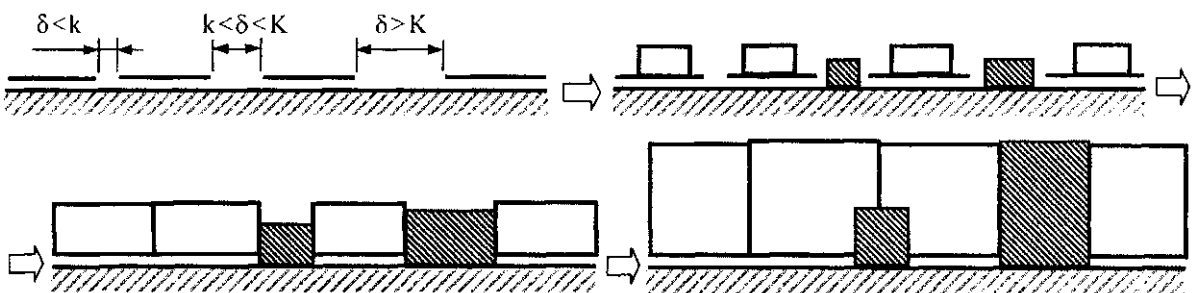


Рис. 7. Последовательные стадии уточненного механизма Странского - Крастанова - рост кристаллитов (вертикальных кластеров) тонкой пленки и на монослое, и непосредственно на подложке:

δ - расстояние между монослойными кластерами;

k, K - граничные значения для определения условий роста встроенных кластеров

Выводы. Показано, что пригодным средством атомно-статистического моделирования зарождения и роста поликристаллической пленки металла является вероятностный клеточный автомат, построенный на двумерной квадратной сетке ячеек. Термодинамические особенности процесса физического осаждения металла (температура подложки, давление паров металла) учитываются при этом контролируемые параметрами автомата, в первую очередь вероятностями миграции атомов вдоль развивающейся границы кластера, а также их присоединения к нему.

Вероятностные параметры автомата имеют определяющее влияние на топологические свойства кластеров, образующихся в результате поверхностной агрегации атомов - общую пористость кластеров,

средний размер пор, форму, фрактальную размерность кластеров и их границ. При одновременной агрегации нескольких кластеров они развиваются в пределах ячеек Дирихле, построенных для заданного расположения начальных центров кластеризации.

Топологические особенности монослойной кластерной структуры - области свободной поверхности подложки на участках сопряжения 4-х и более ячеек Дирихле предопределяют появление при последующем вертикальном развитии структуры новых «встроенных» кластеров, непосредственно контактирующих с подложкой без промежуточного монослоя. Конкретный вариант вертикального развития кластерной структуры зависит от расстояния между соседними поверхностными кластерами (в сравнении его с установленными минимальным и максимальным граничными значениями). Обнаружено, что при средних значениях упомянутого расстояния встроенные кластеры зарождаются, но развиваются неустойчиво, лишь до некоторой предельной высоты, меньшей толщины пленки.

Встроенные кластеры, зарождающиеся непосредственно на подложке между поверхностными зародышами, являются хорошим модельным описанием так называемых объемных пограничных областей, экспериментально наблюдаемых в некоторых тонкопленочных системах, например Al - 1,0 % Si/SiO₂. Установленные же критерии зарождения и устойчивого роста таких кластеров, а также обнаруженный вариант их неустойчивого роста до неполной толщины пленки позволили в итоге расширить представления о росте тонких металлических пленок и уточнить известный механизм Странского - Крастанова.

Дальнейшие исследования целесообразны в следующих направлениях: использование клеточных автоматов с гексагональными решетками, переход к трехмерному моделированию, дополнительный анализ взаимосвязи вероятностных параметров автомата с термодинамическими условиями моделируемых процессов, в том числе с обширными экспериментами на реальных пленочных структурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Достанко А.П., Баранов В.В., Шаталов В.В. Пленочные токопроводящие системы СБИС. - Мн.: Высшая школа, 1989.-238 с.
2. Раткевич А.В., Дереченник С.С. Применение фрактальных методов в экспериментальных и теоретических исследованиях тонкопленочных структур // Вестник БГТУ. - Сер. Машиностроение, автоматизация, ЭВМ. - 2003. - № 4 (22). - С. 39 - 43.
3. Vicsek T. Fractal Growth Phenomena, - N. Y.: World Scientific Pub. Co, 1992. - 488 p.
4. Пелегов Д.В. Использование фрактального формализма для описания кинетики фазовых превращений в конечных системах: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук; 01.04.07. - Екатеринбург: Уральский политехн. ин-т, 2000.
5. Современная кристаллография: В 4-х т. / А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров и др.; Под общ. ред. Б.К. Ванштейна. - М.: Наука, 1980, -Т. 3: Образование кристаллов. - 408 с.
6. Баранов В.В., Колос В.В., Холенков В.Ф. Тонкие плёнки сплава Al-Si с блочной структурой //Современные информационные и электронные технологии: Тр. IV международной науч.-практ. конф., Одесса, 19 - 23 мая 2003 г. - Одесса, 2003. - С. 286.
7. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С. Иванова, А.С. Баланкин, И.Ж. Бунин, А.А. Оксогов. - М.: Наука, 1994. -- 384 с.