

ФОРМИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ СЖАТИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

А.И. Калиниченко, С.С. Перепелкин, В.Е. Стрельницкий

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина; E-mail: strelnitskij@kipt.kharkov.ua*

На основе модели нелокального термоупругого пика низкоэнергетического иона в веществе предложена модернизированная теория формирования напряжений сжатия в тонких пленках, осаждаемых при одновременном облучении потоком низкоэнергетических ионов. Выражение для величины напряжений сжатия в зависимости от потока и энергии ионов сравнивается с экспериментальными данными, полученными при осаждении пленок тетраэдрического аморфного углерода и AlN. Предлагаемая модель дает правильное описание напряжений сжатия в осаждаемых пленках при ионном облучении и с физически обоснованным выбором величины энергии активации кинетического процесса, ответственного за релаксацию напряжений.

ВВЕДЕНИЕ

Облучение низкоэнергетическими ионами твердого покрытия приводит к возникновению в последнем напряжений сжатия, играющих существенную роль в кинетике образования и разрушения покрытий [1]. В частности, мощные сжимающие усилия, присутствующие в осаждаемой пленке, способствуют созданию плотного однородного материала без микротрещин и каверн. В некоторых случаях такие напряжения являются фактором, стабилизирующим процесс преимущественного образования плотной фазы осаждаемого материала, как это наблюдается при осаждении пленок тетраэдрического аморфного углерода (ta-C) [2, 3]. С другой стороны, чрезмерные напряжения могут приводить к утрате сцепления пленки с подложкой и, как следствие, к растрескиванию и отлущиванию пленки. Таким образом, возможность расчета возникающих в пленках напряжений, равно как и возможность управления ими в результате обоснованного выбора сорта, энергии и режима осаждения ионов, температуры подложки и других параметров, является важной технологической проблемой.

Причиной возникновения напряжений сжатия является внедрение иона в межатомное пространство, объем которого меньше привнесенного объема иона. Пленка стремится расширяться, однако связь ее с твердой подложкой мешает процессу расширения, в результате чего в пленке устанавливаются макроскопические напряжения сжатия, действующие в плоскости пленки и уравновешивающие упругую реакцию подложки. Простая модель образования напряжений сжатия при ионном осаждении покрытия была предложена в [1]. Установившиеся напряжения рассматривались как результат двух конкурирующих процессов: (1) подповерхностного внедрения ионов, приводящего к возникновению и росту напряжений сжатия, и (2) релаксации напряжений в термических пиках, создаваемых падающими ионами. В предположении стационарности процесса установления напряжений была получена простая математическая формула, связывающая энергию падающих ионов с величиной напряжений, да-

ющая при подборе параметров модели удовлетворительное согласие с экспериментальными результатами. Однако использование модели точечного теплового пика (ТПП) [4] для описания релаксации механических напряжений противоречит факту нелокальности передачи энергии от иона веществу мишени и поэтому не вполне корректно. Вследствие этого качественное согласие с отдельными экспериментальными данными достигается при величинах энергии активации $U = 3 \dots 11$ эВ, многократно превосходящих известные значения для процессов миграции дефектов. Таким образом, величина U служит в модели Дэвиса [1] подгоночным параметром, и возможность ее физической интерпретации затруднительна.

В настоящей работе теоретически исследуется возникновение напряжений сжатия в тонкой пленке, осаждаемой в присутствии ионного потока, на основе разработанной авторами модели нелокального термоупругого пика (ТУП) низкоэнергетического иона [5, 6]. Модель ТУП учитывает конечность размеров области, где первоначально локализованы энергетические потери иона, релаксировавшие в температуру решетки. По аналогии с моделью Дэвиса [1] предполагается, что именно в таких ТУП происходит релаксация напряжений, создаваемых падающими ионами. Исследуется влияние характеристик иона и осаждаемого материала на величину напряжений сжатия в тонких пленках, получаемых при ионном осаждении.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Согласно компьютерному моделированию с помощью программного пакета TRIM2000 [5, 6, 7] ТУП иона с энергией $25 \text{ эВ} \leq E \leq 1 \text{ кэВ}$ можно аппроксимировать сферической областью конечного радиуса $R(t, E) = 2\sqrt{\kappa(\tau + t)} + L(E)/2$, содержащей энергию $\eta(E)E$, где κ – коэффициент температуропроводности материала мишени; τ – время ион-ионной релаксации; $L(E)$ – проективная длина пробега иона; $\eta(E)$ – доля фононных потерь иона

с учётом вклада ионов отдачи. Если ион проникает в мишень извне, падая нормально на плоскую границу с вакуумом, то ТУП аппроксимируется сферическим сегментом радиусом $R(t, E)$ с центром, лежащим в середине проективного пробега иона $L(E)$ [5, 6]. Время t отсчитывается с момента возникновения поля ионной температуры в материале мишени вблизи траектории первичного иона. В силу конечности радиуса $R(t, E)$ температура $T(t, E)$ в ТУП, определяющая скорость протекания кинетических процессов, зависит от сорта и энергии первичного иона, а также от теплофизических свойств мишени.

Будем полагать, что релаксация напряжений происходит благодаря кинетическому процессу, состоящему в термоактивированном преодолении барьеров дефектами, определяющими возникновение напряжений. Как правило, эти дефекты являются междоузельными атомами, появившимися в результате взаимодействия первичного иона с атомами вещества мишени. Скорость кинетического процесса релаксации напряжений пропорциональна числу «горячих» междоузельных атомов, имеющих энергию, превосходящую энергию активации U данного процесса. При выполнении условия $U/T(0, E) \gg 1$ доля «горячих» атомов, определяемая экспонентой $e^{-U/T(0, E)}$, весьма мала, и число исходных атомов можно считать неизменным $n(t) \cong n(0) \cong n_0$. Известно однако, что энергия миграции междоузельных дефектов U относительно невелика ($U = 0,1 \dots 0,3$ эВ) и вполне сопоставима с начальной температурой в пиках ионов в диэлектриках. Вследствие этого вероятность $e^{-U/T(0)}$ междоузельному атому преодолеть барьер на начальной (горячей) стадии развития пика в мишени та-С близка к единице. Это указывает на необходимость учета убыли исходных атомов в результате термоактивированных переходов. Кроме того, при расчете температуры и числа переходов в случае малых энергий активации важным становится учет энергии, выделяемой или поглощаемой при переходах. С учетом сказанного скорость продукции \dot{n} «горячих» атомов и температура в ТУП могут быть найдены в результате решения системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\eta E}{V(t)} + (n_0 - n)U_1 = \rho \int_{T_0}^T C(T') dT' \\ \dot{n} = -nv e^{-U/k_B T} \end{cases}, \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана; ρ – плотность; ν – частота колебаний атома; $C(T)$ – удельная теплоемкость, зависящая, в общем случае, от температуры T ; $n = n(t)$ – число междоузельных атомов в произвольный момент времени t . Член $\eta E/V(t)$ в верхнем уравнении в (1) соответствует вкладу фононных потерь иона в плотность тепловой энергии в ТУП, равномерно распределенных по объему пика, увеличивающемуся в процессе «теплового расплывания» пика. Член $(n_0 - n)U_1$ соответствует вкладу кинети-

ческих переходов с теплотой реакции U_1 вследствие выделения ($U_1 > 0$) или поглощения ($U_1 < 0$) энергии (в расчете на один переход). Объем ТУП, порождаемого ионом, падающим нормально на плоскую поверхность мишени, задается выражением

$$V(t) = \frac{4\pi R^3(t)}{3} - 4\pi k(t + \tau) \left[R(t) - \frac{2\sqrt{k(t + \tau)}}{3} \right], \quad (2)$$

в котором для простоты опущена зависимость величин R , L и η от энергии иона E .

В настоящей работе при нахождении числа «горячих» атомов $n(t)$ будем предполагать, что кинетические переходы происходят без выделения или поглощения энергии ($U_1 = 0$). Это означает, что температура в ТУП изменяется только в результате изменения радиуса пика. Предполагая применимость интерполяционной зависимости Дебая для тепловой энергии вещества мишени [6, 8], перепишем (1) в виде

$$\begin{cases} \frac{\eta E}{\rho C_\infty V(t)} = TD\left(\frac{\theta}{T}\right) - T_0 D\left(\frac{\theta}{T_0}\right) \\ \dot{n} = -nv e^{-U/k_B T(t)} \end{cases}, \quad (3)$$

где θ – температура Дебая; C_∞ – высокотемпературный предел удельной теплоемкости; $D(x)$ – функция Дебая [8], определяемая выражением:

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}. \quad (4)$$

Число термоактивированных переходов определяется приближенным соотношением:

$$w(E) = n_0 \nu \int_0^{\tau_c} V(t, E) e^{-\frac{U}{k_B T(t, E)}} e^{-\frac{U}{k_B T(\tau, E)}} dt, \quad (5)$$

учитывающим убыль дефектов вследствие миграции. Эффективное время интегрирования τ_c определяется выражением $\tau_c = a[R(0, E)]^2/4k$, где константа $a = 1 \dots 100$ выбирается на основе анализа поведения подинтегральной функции в (5) в зависимости от величин E и U .

Выражение (5) является обобщением выражения

$$w_0(E) = 0,016K \left(\frac{E}{U} \right)^{\frac{5}{3}}, \quad (6)$$

полученного Зейцем и Кехлером, для числа термоактивированных процессов в ТТП [4]. Здесь Q – тепловая энергия, заключенная в ТТП, полагаемая равной энергии иона E ; K – константа порядка единицы. Можно показать, что выражение (5) преобразуется к зависимости

$$w(E) = \frac{\Gamma(5/3)}{36\sqrt[3]{2\pi^2}} \frac{\nu}{k} \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} \left(\frac{\eta E}{U} \right)^{5/3}, \quad (7)$$

аналогичной (6), только в предельном случае

$$\frac{3U\rho V(0,E)}{\eta EM} \ll 1. \quad (8)$$

Анализ термодинамических характеристик ТУП низкоэнергетических ионов в различных материалах показывает, что условие (8) выполняется только для кинетических процессов с энергией активации $U \ll 1$ эВ и «горячих» пиков $T_0 \gg 1000$ К. Таким критериям удовлетворяет кинетический процесс диффузии междоузельных дефектов в та-С, характеризующийся энергией активации $U \sim 0,1 \dots 0,3$ эВ.

На рис. 1 приведено число термоактивированных переходов в пике иона C^+ в та-С как функция энергии иона и при различных энергиях активации кинетического процесса. Расчеты по формулам (3), (4), (5) проводились при следующих значениях параметров: $C_\infty = 2,08 \cdot 10^3$ Дж/кг/К, $\theta = 2250$ К, $\rho = 2,4 \cdot 10^3$ кг/м³, $\nu = 5 \cdot 10^{13}$ с⁻¹, $T_0 = 300$ К, соответствующих мишени из та-С при комнатной температуре. В энергетическом диапазоне 25 эВ $\leq E \leq 1$ кэВ функция $w(E)$ является монотонно нарастающей и может быть аппроксимирована степенной зависимостью лишь в случае малых энергий активации $U \sim 0,1 \dots 0,3$ эВ (см. рис. 1). В отличие от этого при энергиях активации $U > 0,4$ эВ функция $w(E)$ имеет в рассматриваемом диапазоне энергий, по крайней мере, один максимум, т. е. не является монотонно нарастающей и не аппроксимируется степенной зависимостью.

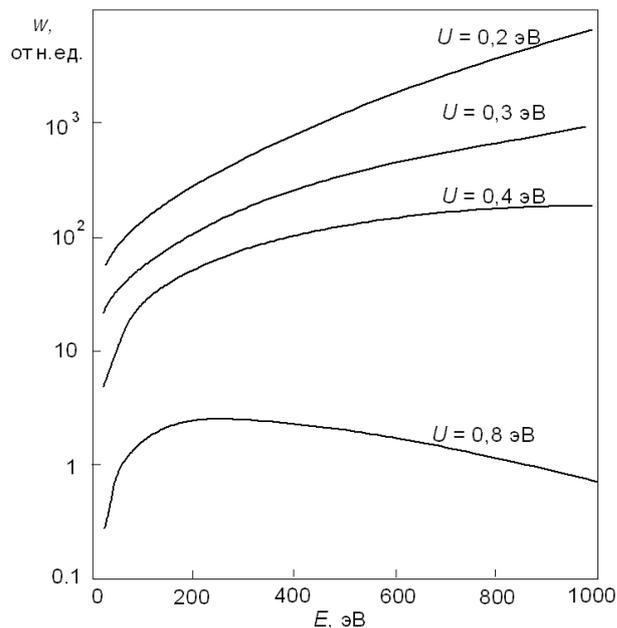


Рис. 1. Число термоактивированных переходов в пике иона C^+ в та-С при различных энергиях активации кинетического процесса

Таким образом, использование выражения (6) для величины термоактивированных процессов в ТУП возможно лишь в частном случае, когда выполняется условие (8). Напротив, использование обобщенного выражения (5) возможно всегда.

В [1] было получено выражение для величины

сжимающих напряжений σ в тонком покрытии в зависимости от энергии бомбардирующих ионов E :

$$\sigma(E) \sim \frac{Y}{1 - \nu_P} \frac{E^{1/2}}{R/j + 0,016K(E/U)^{5/3}}, \quad (9)$$

где R – плотность потока осаждаемых атомов; j – плотность потока бомбардирующих ионов; Y – модуль Юнга; ν_P – коэффициент Пуассона. При выводе (9) использовалось выражение (6) для числа термоактивированных процессов в приближении ТТП, что, как было отмечено во введении, не соответствует реальному процессу релаксации энергии иона в температуру вещества мишени. В соответствии с вышесказанным в (9) необходимо произвести замену $w_0(E) \rightarrow w(E)$. В результате получаем

$$\sigma(E) = B \frac{M}{\rho} \frac{Y}{1 - \nu} \frac{E^{1/2}}{(R/j) + w(E)}, \quad (10)$$

где B – постоянная, не зависящая от параметров иона и мишени [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ И ВЫВОДЫ

На рис. 2 приведены энергетические зависимости напряжений сжатия в пленках та-С и AlN, возникающие при имплантации ионов С и Al соответственно.

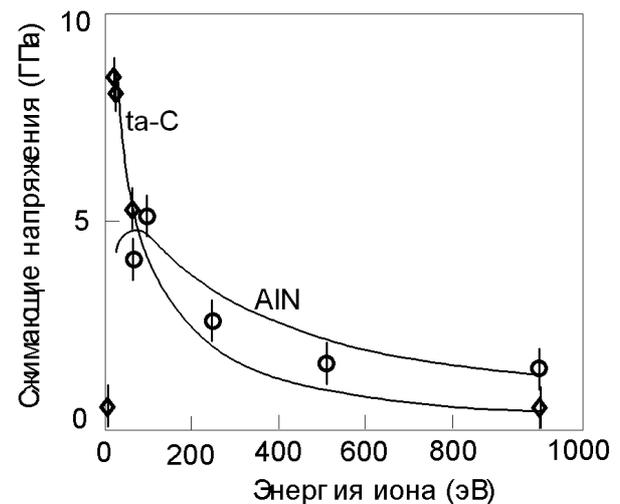


Рис. 2. Зависимость напряжений сжатия в осаждаемых пленках та-С и AlN от энергии ионов

Расчеты проводились по формуле (10) при $R/j = 1$, энергия активации принималась равной 0,3 эВ (та-С) и 0,17 эВ (AlN). Также на рисунке приведены экспериментальные данные других исследователей, нормированные на единичный поток падающих ионов. Измерения сжимающих напряжений проводились в покрытии та-С, полученном при осаждении фильтрованной углеродной плазмы катодной дуги [10] (точки \blacktriangle), и в покрытии AlN, полученном ионно-плазменным осаждением [11] (точки \square). Константа B выбиралась из условия привязки к максимуму экспериментальных напряжений в та-С. Тео-

ретиические кривые качественно правильно отображают энергетическое поведение напряжений сжатия в различных материалах при реалистических значениях энергий активации U , характерных для диффузии междоузельных атомов (см. рис. 2). В частности, напряжения в тонкой пленке ta-C, возникающие при осаждении ионов C, монотонно спадают в рассматриваемом диапазоне энергий $25 \text{ эВ} < E < 1000 \text{ эВ}$. Такая зависимость напряжений сжатия от энергии иона объяснима в рамках предлагаемой модели ТУП только в том случае, если кинетические процессы, ответственные за миграцию дефектов и релаксацию напряжений, характеризуются сравнительно невысокими энергиями активации $U = 0,2 \dots 0,3 \text{ эВ}$. Напряжения в пленке AlN, осаждаемой в азотной атмосфере при обработке ионами Al, проходят через максимум при энергии $E \sim 100 \dots 150 \text{ эВ}$ и падают при дальнейшем увеличении энергии иона. Качественно различные энергетические зависимости напряжений σ в покрытиях ta-C и AlN объясняются существенно различными параметрами термоупругих пиков, порождаемых падающими ионами в указанных материалах. Так, если пики ионов C^+ в ta-C имеют начальные температуры $T \sim 1000 \dots 4000 \text{ К}$, то пики ионов Al^+ тех же энергий в AlN являются сравнительно холодными ($T \sim 200 \dots 400 \text{ К}$) вследствие больших начальных размеров.

Таким образом, предлагаемая модель дает правильное описание напряжений сжатия в осаждаемых пленках при ионном облучении и с физически обоснованным выбором величины энергии активации кинетического процесса, ответственного за релаксацию напряжений. Полученное выражение (10) для напряжений сжатия в осаждаемой пленке является обобщением формулы Дэвиса (9) [1]. Оно учитывает (1) неточность энерговыделения в пике иона, (2) зависимость теплоемкости материала мишени от температуры, (3) зависимость результата вычислений от исходной температуры вещества мишени и (4) энергетическую зависимость $\eta(E) \neq 1$ фоновных потерь первичного иона, релаксирующих в ионную температуру. Соответствие результатов расчета напряжений сжатия при значениях энергии активации $U = 0,1 \dots 0,3 \text{ эВ}$ экспериментальным данным в

пленках ta-C и AlN подтверждает предположение о решающей роли диффузии междоузельных дефектов в процессах установления напряжений при ионном осаждении тонких пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. C.A. Davis. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment // *Thin Solid Films*. 1993, v. 226, p. 30–34.
2. H. Hofsäss, H. Feldermann, R. Merk, M. Sebastian, C. Ronning, Cylindrical spike model for the formation of diamondlike thin films by ion deposition // *Appl. Phys. A*. 1998, v. 66, p. 153–181.
3. J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon // *Mater. Sci. Eng.* 2002, v. R37, p. 129–281.
4. F. Seitz, J.S. Koehler, Displacement of atoms during irradiation // *Solid State Physics*. 1956, v. 2, p. 305–448.
5. А.И. Калинин, С.С. Перепелкин, В.Е. Стрельницкий. Структурная перестройка углеродной мишени в термоупругих пиках ионов $^{12}C^+$ и $^{40}Ar^+$ низких энергий // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (86). 2005, №3, с. 182–184.
6. А.И. Калинин, С.С. Перепелкин, В.Е. Стрельницкий. Thermodynamic conditions of ta-C formation at implantation of noble-gas ions in carbon // *Diam. Relat. Mater.* 2006, v. 15, p. 365–370.
7. J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press, 1996, 297 p.
8. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. М.: «Наука», 1976, 567 с.
9. H. Windishman. An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering // *J. Appl. Phys.* 1987, v. 62, p. 1800–1806.
10. D.R. McKenzie, D.A. Muller, B.A. Pailthorpe. Compressive-stress-induced formation of thin-film tetrahedral amorphous carbon // *Phys. Rev. Lett.* 1991, v. 67, p. 773–776.
11. P.J. Martin, R.P. Netterfield, T.J. Kinder, and A. Bendavid. Optical properties and stress of ion-assisted aluminium nitride thin films // *Appl. Opt.* 1992, v. 31, p. 6734–6740.

ФОРМУВАННЯ НАПРУГ СТИСКУ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ ПРИ ІОННОМУ ОПРОМІНЕННІ

О.І. Калініченко, С.С. Перепелкін, В.Є. Стрельницький

На основі моделі нелокального термопружного піка низькоенергетичного іона в речовині запропонована модернізована теорія формування напруг стиску в тонких плівках, що осаджуються при одночасному опроміненні потоком низькоенергетичних іонів. Отриманий вираз для величини напруги стиску у залежності від потоку й енергії іонів порівнюється з експериментальними даними, отриманими при осадженні плівок тетраедричного аморфного вуглецю і AlN. Запропонована модель дає правильний опис напруг стиску в плівках, що осаджуються при іонному опроміненні і з фізично обґрунтованим вибором величини енергії активації кінетичного процесу, відповідального за релаксацію напруги.

COMPRESSED STRESS FORMATION IN THIN FILMS BY ION BOMBARDMENT

A.I. Kalinichenko, S.S. Perepelkin, V.E. Strel'nitskij

On basis of the non-local thermoelastic peak model of low-energy ion in material, an updated theory of compressed stress formation in thin films by the ion-assisted deposition is proposed. The stress value expression depending on flux and energy of the ion is compared with experimental data for films of tetrahedral amorphous carbon and AlN. The proposed model describes correctly the compressed stress in deposited films with justified choice of value of the activation energy of a kinetic process to be responsible for the stress relaxation.