

СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ И ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК

© 2014 И. М. Давыдова, Т. Н. Мельник, В. М. Юрченко

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 72, 83114 Донецк, Украина
e-mail: i. m.davydova@mail.ru*

Поступила в редакцию 27.11.2013 г.

Аннотация. В рамках феноменологического подхода проведено теоретическое рассмотрение кинетики перераспределения примеси в тонком слое, находящемся между отличающимися друг от друга слоями иных материалов. Предполагалось, что на одной границе слоя происходит сегрегация примеси, а на второй возможны иные процессы: десегрегация, испарение примеси или ее диффузия в материал по другую сторону границы. Выполнено моделирование сегрегации меди в пленке состава Au-Ni-Cu-Cr. Показано, что на границу Au-Ni выходит не только остаточная примесь меди в никеле, но и значительное количество меди, образовывавшей ранее слой между никелем и хромом.

Ключевые слова: диффузия, сегрегация, кинетика, тонкая пленка, адгезия.

ВВЕДЕНИЕ

Перераспределение примесей в многослойных металлических пленках имеет особенности, отличающие его кинетику от кинетики сегрегации примесей в объемных образцах (т. е. тех, которые можно описывать как полубесконечный примесесодержащий материал с единственной границей раздела) [1—5]. Во-первых, достигнутые в результате сегрегации концентрации примеси на границах между слоями различных материалов, как правило, меньше равновесных концентраций аналогичной примеси в объемном образце в силу ограниченности запаса примеси в материале. Во-вторых, иногда коэффициент диффузии примеси в объемном образце ниже, чем коэффициент диффузии примеси в тонком слое материала. В силу обоих вышеуказанных факторов, время достижения равновесной концентрации примеси в сегрегационном слое на границах раздела между различными материалами в многослойной пленке сокращается до нескольких суток или даже часов. Однако более быстрое протекание сегрегации примеси на границах раздела не является препятствием для реализации, при определенных условиях, немонотонного хода процесса. Более того, сегрегация примеси может привести к изменению первоначального порядка следования слоев различных металлов в многослойной пленке. Эти обстоятель-

ства могут существенным образом сказаться на эксплуатационных характеристиках пленки (например, резистивных свойствах или адгезии пленки на границе пленка-подложка).

В рамках феноменологического подхода нами было продолжено теоретическое рассмотрение кинетики перераспределения примеси в тонком слое примесесодержащего материала, находящегося между отличающимися друг от друга слоями иных твердотельных материалов. Ранее в [5, 6] была проанализирована ситуация, когда на обеих границах имеет место сегрегация примеси. Поскольку к примесесодержащему слою с обеих сторон прилегают разные материалы, то энергетические параметры, определяющие как кинетику выхода примеси в сегрегационные слои на границах, так и равновесные концентрации примеси в сегрегационных слоях, на обеих границах разные. В данной работе предполагается, что на одной границе слоя (на левой, см. рис. 1) происходит сегрегация примеси, а на второй границе (правой) происходят иные процессы. Таковыми могут быть, к примеру, десегрегация (переход примеси из сегрегационного слоя на границе в объем), испарение примеси или ее диффузия в материал, находящийся справа от рассматриваемого слоя. Вопрос заключается в том, как именно процессы, протекающие на одной из границ, влияют на кинетику сегрегации на второй границе.

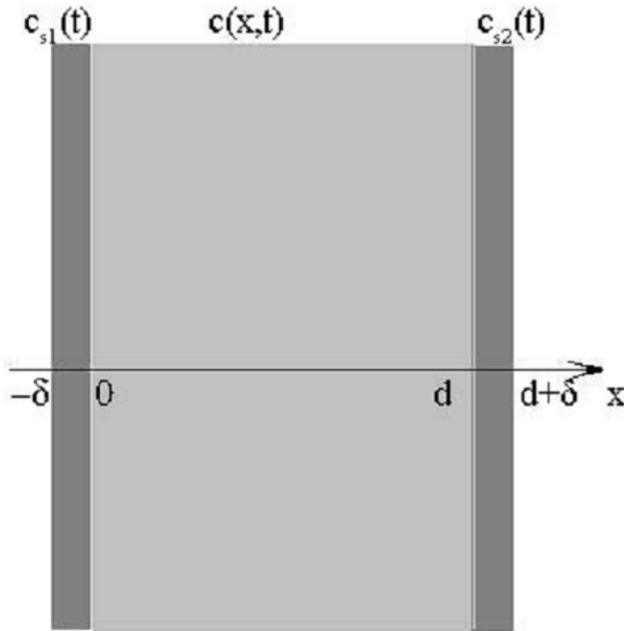


Рис. 1. Схематическое изображение примесесодержащего слоя, находящегося между двумя различными материалами

Целью данной работы являлось теоретическое описание кинетики сегрегации примеси в многослойных пленках, учитывающее возможность реализации разнородных условий на границах примесесодержащего слоя. Получение выражений, описывающих изменение концентрационного профиля в слое и концентрацию примеси на его границах, дает возможность прогнозировать эволюцию

люцию состава многослойной пленки после ее изготовления.

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Движение примеси в слое материала описывалось уравнением диффузии:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

с соответствующими начальными и граничными условиями:

$$\left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = K \left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \right|_{x=0}, \quad (2)$$

$$c(x,t)|_{x=d} = f(t), \quad c(x,0) = 1$$

Краевое условие на одной границе ($x=0$) задавалось с использованием изотермы Генри

$c_s(t) = K c(x,t)|_{x=0}$, где K — коэффициент обогащения границы, $K = \exp(|u_1|/T)$, u_1 — разность

энергий атома примеси в глубине материала и в сегрегационном слое на границе. Краевое условие на второй границе ($x=d$) в общем случае является некоторой функцией времени, конкретный вид которой меняется в зависимости от процесса, моделируемого на границе.

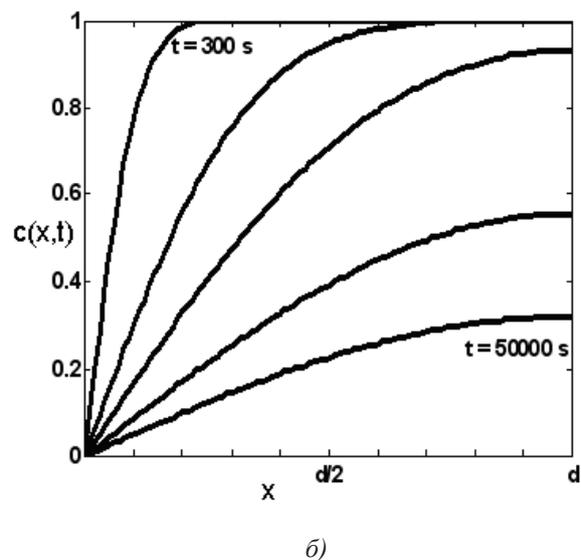
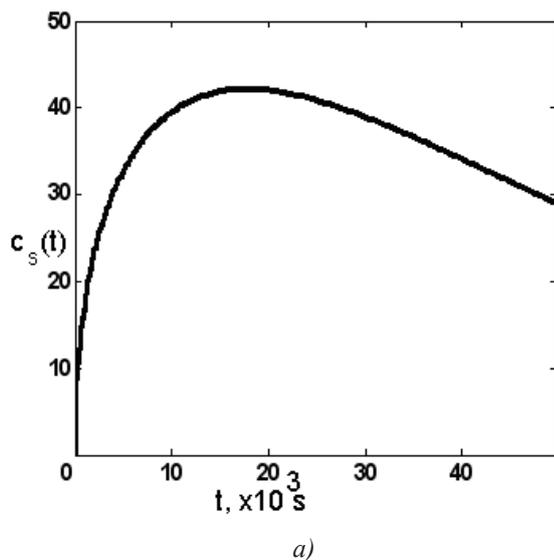


Рис. 2. Сегрегация никеля на границе Ag-Cu в многослойной металлической пленке Ag-Cu-Au. *a)* Изменение концентрации Ni в сегрегационном слое. *b)* Концентрационные профили распределения примеси в толщине пленки Ag-Cu-Au

В данной работе мы ограничились использованием изотермы Генри для описания взаимосвязи между концентрацией примеси в сегрегационном слое и в непосредственно примыкающем к нему слое материала. Изотерма Генри подразумевает линейную зависимость между этими величинами, оставляя за пределами рассмотрения борьбу за места между атомами примеси в границе и латеральное взаимодействие примесных атомов в сегрегационном слое, описываемые изотермой Фаулера. Учет данных факторов может приводить к немонотонной зависимости $c(0, t)$ и $c_s(t)$ как в полубесконечных образцах, так и в пленках. Однако следует отметить, что ограниченность размеров образца (т. е. зерна или пленки) накладывает свой отпечаток, добавляя в изотерму Фаулера линейное слагаемое и при определенном соотношении параметров приводя к исчезновению максимумов и минимумов на кривой изотермы [7]. Использование более простой линейной изотермы позволяет упростить вычисления, включив в них экспериментально определенные энергетические параметры сегрегации для различных материалов, и в то же время сохранить хорошее соответствие между результатами расчета, данными работ других авторов и результатами экспериментов [8, 9].

Решение данного диффузионного уравнения с использованием значений энергий, представленных в [8], позволило получить профиль распределения примеси в пленке.

$$c(x, t) = \frac{x^2}{d^2} + \cos(\lambda_n x) - \int_0^t \int_0^d \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-K\lambda_n \sin(\lambda_n x)}{A} \exp(-\lambda_n^2(t-\tau)) \times (\cos(\lambda_n \xi) - K\lambda_n \sin(\lambda_n \xi)) \times \frac{2f(\tau) - \xi^2 f'(\tau)}{d^2} d\xi d\tau + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\lambda_n^2 t)}{A} (\cos(\lambda_n x) - K\lambda_n \sin(\lambda_n x)) \times \left[\frac{2 \sin(\lambda_n d)}{\lambda_n d} \left(\frac{1}{\lambda_n^2 d} + K \right) + \frac{2 \cos(\lambda_n d)}{\lambda_n^2 d} \left(\frac{K}{d} - 1 \right) - K - \frac{2K}{\lambda_n^2 d^2} \right], \quad (3)$$

где

$$A = \frac{1 - K^2 \lambda_n^2 / 2}{4\lambda_n} \sin(2\lambda_n d) + \frac{K \cos(2\lambda_n d)}{2} + \frac{d}{2} + \frac{K\lambda_n d}{2} + \frac{K}{2}, \quad (4)$$

λ_n — корни характеристического уравнения

$$\tan \lambda \frac{d}{\delta} = \frac{1}{K\lambda}.$$

Концентрация примеси в сегрегационных слоях рассчитывалась с использованием известного импедансного соотношения [9, 10]. Например, для границы $x=0$ оно имело вид:

$$c_s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{c_m(\tau) - c(0, \tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau,$$

где $c_m(t) = \frac{1}{d} \int_0^d c(x, t) dx.$ (5)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Численные расчеты в соответствии с соотношениями (3) — (5) были выполнены с использованием энергетических параметров сегрегации, характерных для комбинаций материалов, часто используемых на практике, в частности, в микроэлектронике.

На рис. 2 представлен результат расчета сегрегации никеля на границе Ag-Cu в многослойной металлической пленке Ag-Cu-Au. В данной системе никель содержится в меди в виде остаточной примеси. В результате сегрегации никель сосредотачивается на обеих границах. Оттока примеси из сегрегационного слоя на правой границе нет, но слева, тем не менее, наблюдается немонотонная зависимость концентрации никеля в сегрегационном слое от времени. Причиной является существенная разница энергий сегрегации на обеих границах [8], и, соответственно, коэффициентов обогащения границ ($K_2 \approx 12 K_1$).

На правой границе может иметь место как накопление примеси в результате сегрегации, так и ее одновременное испарение (если правая граница соответствует свободной поверхности) или диффузия в материал, находящийся по другую сторону границы. При существенной разнице коэффициентов перераспределения примеси на границах (к примеру, коэффициент обогащения свободной поверхности обычно в несколько раз превышает

коэффициент обогащения межзеренной границы), немонотонность сегрегации на левой границе становится ярко выраженной. Примесь, перешедшая в сегрегационный слой на начальном этапе сегрегации (при $t < K_1^2$, $K_1 \ll K_2$), в дальнейшем возвращается в твердый раствор и переходит из него в сегрегационный слой на второй границе.

Следует отметить, что в общем случае накопление примеси в сегрегационных слоях может происходить в условиях борьбы за места между примесями, а также при притягивающем или отталкивающем взаимодействии атомов примеси между собой. Поэтому, строго говоря, в качестве основного фактора, определяющего ход сегрегации, следует рассматривать не разницу коэффициентов обогащения границ, а разницу химических потенциалов примеси в рассматриваемых подсистемах (левая граница — твердый раствор примеси в пленке — правая граница).

На рис. 3 представлены результаты моделирования сегрегации примеси (Ag в Cu) на границе $x=0$ при одновременном перемещении серебра с границы $x=d$ в материал, находящийся справа от нее.

Рис. 4 демонстрирует результаты моделирования сегрегации меди на границе золото-никель в пленке состава Au-Ni-Cu-Cr. В процессе сегрегации на границу Au-Ni выходит не только остаточная примесь меди, присутствовавшая в никеле с концентрацией c_0 , но и значительное количество меди, образывавшей ранее слой между никелем и хромом. Фактически, порядок следования слоев из-

меняется на Au-Cu-Ni-Cr в течение нескольких суток с момента производства пленки.

Данный эффект был обнаружен экспериментально методом оже-электронной спектроскопии [9]. Сегрегация меди на одной границе слоя никеля (толщиной порядка 70 нм) и десегрегация ее с другой границы не позволили никелю стать эффективным буфером между слоями меди и золота в пленке.

Как отмечалось ранее [6], предварительные выводы о ходе и результате сегрегации можно сделать, зная основные характеристики многослойной структуры, т. е. толщину примесесодержащего слоя и коэффициенты обогащения его границ. В одних случаях запаса примеси в слое оказывается достаточно для того, чтобы в результате сегрегации на обеих границах была достигнута концентрация примеси, равная или близкая к той, что достигается при сегрегации на границе полубесконечной области твердого раствора. Тогда пленку можно классифицировать как «толстую». В других случаях равновесная концентрация примеси на границах оказывается много меньше, чем концентрация, которой можно было бы достичь на границе полубесконечного объема («тонкая» пленка).

Классификация плёнок на толстые и тонкие зависит не только от геометрических размеров плёнки. К этим параметрам относятся, в частности, температура протекания процесса, значение начальной концентрации примеси в объёме, энергии

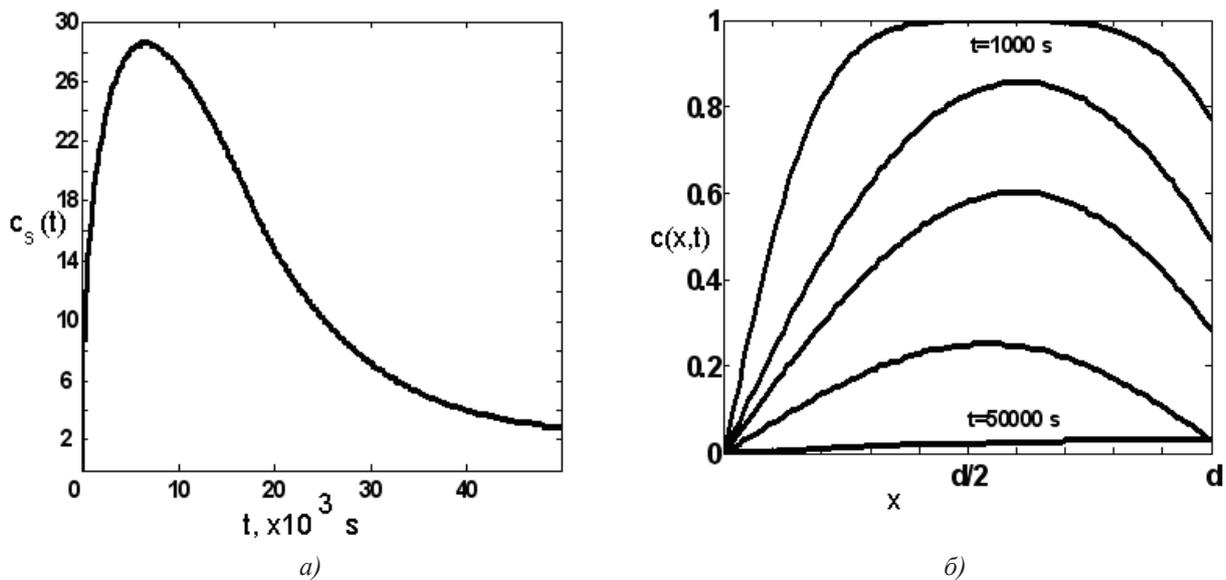


Рис. 3. Кинетика сегрегации примеси на границе пленки при десегрегации или испарении примеси на второй границе. *a)* Концентрация примеси в сегрегационном слое; *b)* Профили распределения примеси в толщине пленки

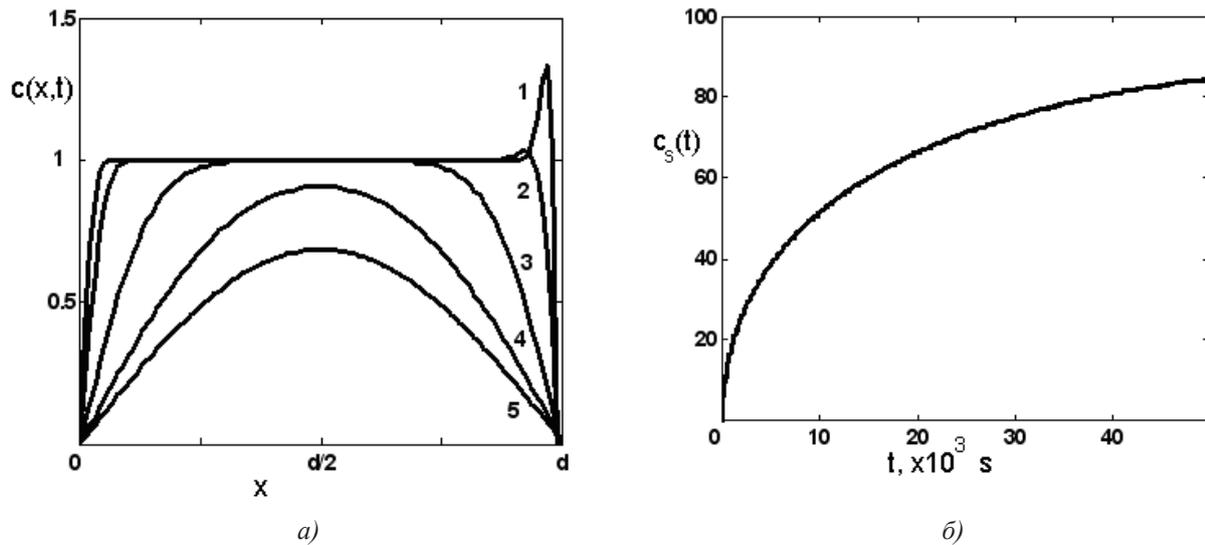


Рис. 4. Кинетика сегрегации меди на границе золото-никель в пленке состава Au-Ni-Cu-Cr. *a)* Распределение меди в слое никеля в единицах c_0 ; кривые 1—5 соответствуют временам 300, 1000, 10000, 5×10^4 , 10^5 секунд; *b)* Концентрация меди в сегрегационном слое между никелем и золотом (в единицах c_0)

взаимодействия примесей с границей (соответственно, коэффициенты обогащения границ) и энергии латерального взаимодействия.

Для определения критериев подобной классификации удобно использовать закон сохранения числа атомов примеси в системе. Ограничиваясь случаем сегрегации на обеих границах и используя в качестве граничного условия изотермы Генри, когда концентрация примеси в сегрегационном слое прямо пропорциональна концентрации в прилегающем слое материала, получим:

$$\begin{cases} c_0(d + 2\delta) = c_{s1}^e \delta + c_{s2}^e \delta + c_e d, \\ c_{s1}^e = K_1 c_e, \quad c_{s2}^e = K_2 c_e, \end{cases} \quad (6)$$

где c_e – равновесная концентрация примеси в толще пленки, c_{s1}^e, c_{s2}^e – равновесные концентрации на левой и правой границах соответственно. Отсюда:

$$c_e \approx \frac{c_0}{(K_1 + K_2) / \beta + 1}, \quad (7)$$

где $\beta = d / \delta$.

Критерий тонкости плёнки задаётся выражением:

$$\beta < K_1 + K_2 = \exp\left(\frac{u_1}{T}\right) + \exp\left(\frac{u_2}{T}\right). \quad (8)$$

Если выполнено соотношение $(K_1 + K_2) / \beta \gg 1$, то пленка может считаться тонкой, и равновесные значения концентраций, соответственно, равны

$c_e \approx c_0 \beta / (K_1 + K_2)$; $c_{s1,2}^e \approx K_{1,2} c_0 \beta / (K_1 + K_2)$. В противном случае, когда $(K_1 + K_2) / \beta \ll 1$, и пленка полагается толстой, равновесные концентрации $c_e \approx c_0$; $c_{s1,2}^e \approx K_{1,2} c_0$. Толщина плёнки, при которой она в любом случае (независимо от температуры) будет отнесена к классу толстых, определяется условием $c_{s_{\max}} = 1$, т. е. сегрегационный слой заполнен полностью. Тогда $c_0 d = c_s \delta$, следовательно, толщина толстой пленки $\beta = 1 / c_0$.

На рис. 5 представлена $\beta - T$ фазовая диаграмма, демонстрирующая классификацию пленок на примере сегрегации меди в никеле.

Диаграмма показывает, как изменяется область «тонких» и «толстых» пленок в зависимости от

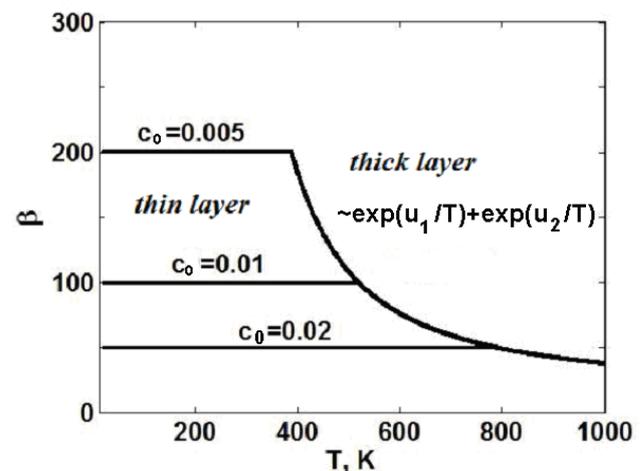


Рис. 5. Фазовая диаграмма для классификации пленок в случае сегрегации меди на границах слоя никеля

температуры и от величины начальной концентрации примеси.

При одной и той же температуре протекания процесса одна и та же плёнка (по энергетическим параметрам и геометрическим размерам, т. е. одной и той же ширины) может вести себя и как тонкая, и как толстая в зависимости от начальной концентрации атомов примеси в системе.

Чем больше запас примеси в плёнке, тем больше вероятность того, что сегрегационный процесс в такой плёнке будет соответствовать таковому в полубесконечном объёме. Видно, что максимальное значение начальной концентрации примеси меди в слое никеля толщиной 100 нм при температуре 300 К, когда данную плёнку можно отнести к классу тонких, составляет $c_0 \sim 0.01$.

ВЫВОДЫ

В ходе феноменологического описания процесса сегрегации примесей на границе слоя примесесодержащего материала показано, что учет возможных разнородных условий на границах слоя позволяет более точно отобразить эволюцию состава многослойной пленки после ее изготовления, поскольку перераспределение примеси по толщине пленки может существенно изменить ее механические и резистивные свойства. Полученные

выражения, описывающие изменение концентрационного профиля в слое и концентрацию примеси в сегрегационном слое на его границе, дают возможность прогнозировать скорость и уровень накопления примесей на границах слоев многослойной пленки после ее изготовления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бокштейн Б. С., Конецкий Ч. В., Швиндлерман Л. С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М: Металлургия, 1986. 223 с.
2. Rowlands G., Woodruff D. P. // Phil. Mag. 1979. V. 40. № 4. P. 459.
3. Фельдман Э. П., Юрченко В. М. // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1990. № 12. С. 138—147.
4. Слезов В. В., Давыдов Л. Н., Рогожкин В. В. // ФТТ. 1995. Т. 23. № 12. С. 3565—3579.
5. Фельдман Э. П., Фурсова Т. Н., Юрченко В. М. // Металлофизика. 1992. Т. 14. № 4. С. 28—34.
6. Давыдова И. М., Мельник Т. Н., Юрченко В. М. // ФТВД. 2011. Т. 21. № 4. С. 66—77.
7. Krajnikov A. V., Yurchenko V. M., Feldman E. P., Williams D. B. // Surf. Sci. 2002. V. 515. P. 36.
8. Zhang Jian-Min, Wang Bo and Xu Ke-Wei // Pramana — J. Phys. 2007. V. 69. № 4. P. 603—616.
9. Krajnikov A. V., Yurchenko V. M., Feldman E. P., Williams D. B. // Surf. Sci. 2002. V. 515. P. 36—44.
10. Мельник Т. Н., Фельдман Э. П., Юрченко В. М. // МФ и НТ. 1999. Т. 21. № 4. С. 28—34.

Давыдова Ирина Михайловна — вед. инж., отдел электронных свойств металлов, Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины; тел.: (062) 3113859, e-mail: i. m.davydova@mail.ru

Юрченко Владимир Михайлович — д. ф.-м. н., профессор, зав. отделом электронных свойств металлов, Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины; тел.: (0622) 552233, e-mail: yurch@yurch.fti.ac.donetsk.ua

Мельник Татьяна Николаевна — к. ф.-м. н., с. н. с., отдел электронных свойств металлов, Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины; тел.: (062) 3113859, e-mail: melnik@dept.fti.ac.donetsk.ua

Davydova Irina M. — Leading Engineer, Department of Electronic Properties of Metals, Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A. A. Galkin NAS of Ukraine; tel.: (062) 3113859, e-mail: i. m.davydova@mail.ru

Yurchenko Vladimir M. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of Department of Electronic Properties of Metals, Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A. A. Galkin NAS of Ukraine; tel.: (0622) 552233, e-mail: yurch@yurch.fti.ac.donetsk.ua

Melnik Tatyana N. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Department of Electronic Properties of Metals, Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A. A. Galkin NAS of Ukraine; tel.: (062) 3113859, e-mail: melnik@dept.fti.ac.donetsk.ua