

## ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ У ДВОШАРОВИХ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВКАХ

І. Проценко, А. Черноус, І. Шпетний

*Сумський державний університет*

*вул. Римського-Корсакова, 2, 40007, Суми, Україна*

*e-mail: 216263@chereda.net*

Досліджено фазовий склад та дифузійні процеси у плівкових системах на основі Ni і V, Ni і Cr та Ni і Co. У двошарових плівках простежується утворення як твердих розчинів (Ni-Co), так і евтектик Cr+Ni та V+Ni. Ефективний коефіцієнт дифузії оцінено за співвідношенням Уиппла на основі досліджень методом вторинно-іонної мас-спектрометрії.

*Ключові слова:* двошарові плівкові системи, фазовий склад, дифузійні процеси, коефіцієнт дифузії.

Відомо, що внаслідок великої площі меж зерен зерномежова дифузія є головним механізмом масоперенесення в тонкоплівкових структурах при порівняно низьких температурах [1]. Оскільки енергія активації процесу дифузії по межах зерен, як звичайно, значно менша від об'ємної, то у тонкоплівкових зразках масоперенесення відбувається інтенсивніше, ніж у масивних, де дифузія виникає головню в об'ємі кристалів. Зерномежова дифузія у тонкоплівкових системах призводить до зміни їхніх електрофізичних властивостей, впливу на процеси фазоутворення та до деградації структури мікроелектронних приладів, хоча вона може відігравати і позитивну роль. Отже, широке використання тонкоплівкових систем у мікроелектроніці потребує розуміння процесів зерномежової дифузії.

Ми наведемо результати досліджень дифузійних процесів і фазоутворення у тонкоплівкових системах на основі Cr і Ni, V і Ni та Co і Ni. Вибір об'єктів дослідження зроблено з таких міркувань. Згідно з [2], у масивному стані система Ni-Co належить до класу систем, у яких утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Для систем Ni-Cr та Ni-V характерною є наявність евтектики, а також утворення проміжних фаз Ni<sub>2</sub>Cr (зі зменшенням температури до  $T=870$  K) та Ni<sub>2</sub>V, Ni<sub>3</sub>V, V<sub>2</sub>Ni та V<sub>3</sub>Ni. Отже, всі досліджені нами зразки належать до плівкових систем з різним типом розчинності та фазоутворення.

Плівкові зразки Cr/Ni/Π, Cr/Ni<sub>2</sub>, Ni/Cr<sub>2</sub>, Ni/V/Π, Ni/Co/Π (Π-підкладка, ∞-символ масивного зразка) отримані методом електронно-променевого випаровування у вакуумі  $\sim 10^{-4}$ - $10^{-3}$  Па (лабораторна установка на базі магніторозрядного насоса НМДО 160, описана у [3]).

Для вивчення елементного складу застосовували підкладки з ситалу, фазовий склад досліджували на вільних плівках, які попередньо конденсували на вуглецеві плівки або кристали (001) NaCl. Термообробку зразків виконували у вакуумі при температурах 500, 700 і 800 К впродовж 15 хв.

Мас-спектрометричні дослідження методом ВМС проводили на приладі MS 7201М. У разі інтерпретації мас-спектрів вторинних іонів враховували результати аналізу авторів [4] про причини систематичних похибок у методі ВМС. Фазовий склад досліджували з використанням електронного мікроскопа EMMA 4.

**Фазовий склад.** Результати розшифрування електронограм від плівки Ni/V/П (табл. 1) відображають таке. У невіддаленому стані двошарова плівка має фазовий склад, який відповідає евтектиці ГЦК Ni + ОЦК V. Параметр ґратки  $a = 0,303$  нм (V) та  $a = 0,351$  нм (Ni) при  $a_0 = 0,3028$  та  $a_0 = 0,3524$  нм для масивних зразків V і Ni, відповідно [5]. Зменшення параметра ґратки у плівках нікелю на 0,4% порівняно з масивними зразками не суперечить відомим літературним даним. Зокрема, згідно з [6], коли зведено до мінімуму вміст газів із залишкової атмосфери, зменшується параметр ґратки. Відпалювання двошарових плівок до температури 700 К не призводить до зміни фазового складу. Незначне збільшення параметра ґратки у плівках Ni до  $a = 0,352$  нм зумовлене як зменшенням густини вахасій, так і можливою дифузією атомів із залишкової атмосфери в об'єм зерен.

Таблиця 1

Розшифрування електронограм від плівок Ni(35)/V(45)/П

Експериментальні дані						Табличні дані [7]			
у невіддаленому стані			у відпаленому до 700 К стані			hkl	фазовий склад	d <sub>нм</sub> , нм (V)	d <sub>нм</sub> , нм (Ni)
I, в.о.	d <sub>нм</sub> , нм	a, нм	I, в.о.	d <sub>нм</sub> , нм	a, нм				
С.	0,214	0,303	С.	0,212	0,301	110	V	0,214	
Д.с.	0,202	0,351	Д.С.	0,202	0,349	111	Ni		0,2038
Сер.	0,175	0,351	Сер.	0,176	0,353	200	Ni		0,1766
Сер.	0,151	0,302	Сер.	0,151	0,301	200	V	0,151	
С.	0,125	0,305	С.	0,125	0,306	211	V	0,1236	0,125
		0,352			0,353	220	Ni		
Сер.	0,107	0,355	Сер.	0,107	0,355	311	Ni		0,1067

Примітка. Д. с. - дуже сильна, С. - сильна, Сер. - середня.

У разі відпалювання зразків до T=800 К на електронограмах зникають лінії від ОЦК V і на їхньому місці з'являються три лінії (на рис. 1 вони позначені стрілками), які можна інтерпретувати в рамках ГЦК VC<sub>x</sub> (x≥1), хоча параметр ґратки a<sub>111</sub> менший від табличного [7] на 3%.

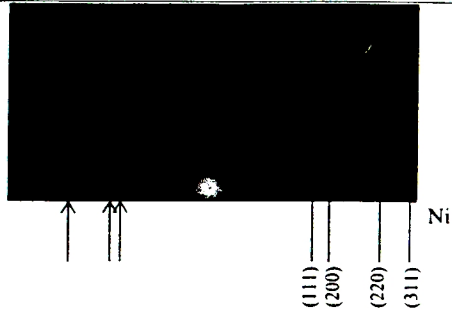


Рис. 1. Електроннограма від двошарової плівки Ni(35)/V(45)/Ti у відпаленому до 800 К стані. У дужках зазначена товщина, нм.

Результати дослідження фазового складу плівок на основі Cr і Ni наведені в [3], де з'ясовано, що їхній фазовий склад відповідає евтектиці ГЦК Ni + ОЦК Cr. У відпалених зразках може утворитися незначна кількість  $Cr_2O_3$  або  $Cr_2O$ . Крім того, під час відпалювання простежується збільшення параметра ґратки на 0,5-0,6% та на 0,7-1,0% у шарах Ni та Cr, відповідно, що можна пояснити частковим утворенням твердих розчинів (ТР) ОЦК (Cr-Ni) та ГЦК (Ni-Cr).

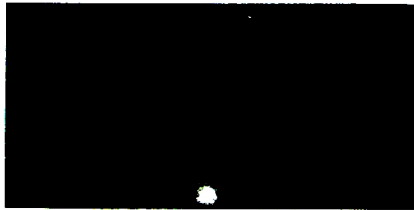


Рис. 2. Електроннограма від двошарової плівки Ni(40)/Co(20)/Ti у відпаленому до 800 К стані (фазовий склад відповідає ГЦК ТР (Ni-Co)).

Фазовий склад плівкових систем на основі Ni і Co має такі особливості. По-перше, одношарові плівки Ni мають ГЦК фазу, а Co - ГЦП фазу зі слідами високотемпературної поліморфної ГЦК фази (на електроннограмах фіксують дві лінії (111) і (200)). Наявність незначної кількості кубічної фази як у плівкових, так і в масивних зразках [7] пояснюють тим фактом, що дефект пакування ГЦП фази Co є фрагментом (зародком) ГЦК фази. У двошарових плівках фазовий склад відповідає твердому ГЦК розчину (Ni-Co) із такою особливістю, що у невідпалених зразках частково наявна фаза ГЦП Co (на електроннограмах фіксують дві-три слабкі лінії (100), (101) та (102)). Ця низькотемпературна фаза є у малій кількості,

якщо судити за інтенсивністю цих ліній, також і у відпалених до  $T=700$  К, але зникає при  $T \geq 800$  К (рис. 2). Складається враження, що кристаліти ГЦП Со стабілізуються до  $T=800$  К атомами Ni, впровадження яких у гексагональну ґратку підвищує температуру поліморфного перетворення. Параметр ГЦК ґратки TP (Ni-Co)  $a = 0,352$  нм (невідпалені зразки) та  $a = 0,353$  нм (після відпалювання), що дуже близько до  $a_0 = 0,3524$  нм (Ni).

**Дифузійні процеси.** Про особливості дифузійних процесів у досліджених плівкових системах можна судити з рис. 3.

У невідпаленому стані простежується взаємне проникнення атомів матеріалів окремих шарів. Серед причин, які призводять до такого результату, можна назвати наявність великого градієнта концентрацій у свіжосконденсованих плівках, конденсаційно-стимульовану дифузію, вплив градієнта хімічних потенціалів біля межі поділу [8]. На взаємну дифузію впливає те, що нетермостабілізовані плівки мають вищу концентрацію дефектів та більшу дисперсність кристалітів, ніж відпалені зразки, а це прискорює масоперенесення.

Цікавий той факт, що у невідпалених зразках атоми першого шару (зі сторони підкладки) не досягають поверхні другого шару, хоча під час відпалювання зразків такий ефект виникає.

Характерною особливістю невідпалених плівок є низький вихід вторинних іонів з поверхні плівки як з боку вакууму, так і з боку підкладки. Це пов'язують з більшою пористістю конденсатів та впливом адсорбованих атомів газів на поверхні плівки та підкладки. У процесі відпалювання заліковується значна кількість вакансій, а адсорбовані гази зі сторони підкладки взаємодіють з атомами металів. Важливу роль відіграє той факт, що дифузійні профілі будувались лише з урахуванням одноатомних вторинних іонів. Можна припустити, що частина атомів металів біля поверхні плівки бере участь в утворенні багатоатомних кластерів, ймовірність утворення яких у невідпалених зразках, як зазначено у [9], є більшою.

Відпалювання плівкових зразків призводить до виходу атомів на поверхню плівки та накопичення їх біля підкладки (цей факт наочно ілюструє дифузійний профіль плівки Ni/V/Pi, відпаленої при 500 К). Подальше збільшення температури в разі відпалювання системи на основі Ni і V та Cr і Ni посилює процес накопичення на зовнішніх поверхнях атомів іншого шару. Особливістю системи на основі Ni і Co є повне дифузійне перемішування атомів компонент (згідно з даними [3] це буває навіть у конденсатах мікронної товщини).

Точне визначення коефіцієнта дифузії з використанням даних, отриманих методом ВМС, є складним. Це пов'язано з тим, що розділити внесок зерномежової та об'ємної дифузії, який, відповідно, описують коефіцієнти  $D_0$  та  $D_v$ , практично неможливо.



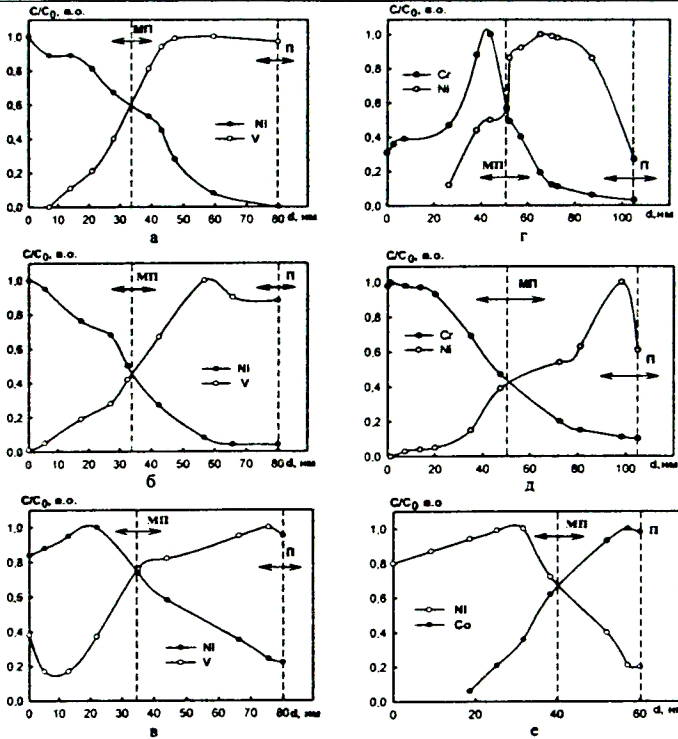


Рис. 3 Дифузійні профілі для плівкових систем у невіддаленому (Ni(35)/V(45)/П (а), Cr(50)/Ni(55)/П (з), Ni(40)/Co(20)/П (е)), віддаленому до 500 К (Ni(35)/V(45)/П (б)) та до 700 К (Ni(35)/V(45)/П (в), Cr(50)/Ni(55)/П (д)) стані. МП-межа поділу.

У випадку, коли  $D_V < D_B$ , і відведенням дифузанта з межі зерна в об'єм можна знехтувати, для розрахунків коефіцієнта зерномежової дифузії використовують співвідношення Уїппла (див. [1]) у вигляді

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D_V t}} \right], \quad (1)$$

де  $C(x,t)$  - середня концентрація на глибині  $x$ ;  $C_0$  - поверхнева концентрація;  $t$  - час дифузії.

Застосування формули (1) в тонких плівках дає лише оцінне значення коефіцієнта дифузії, який у цьому випадку можна вважати ефективним, оскільки із-за кінцевості товщини у масоперенесення буде робити внесок не тільки об'ємна, зерномежова і дифузія по дислокаціях, а й поверхнева.

Ефективний коефіцієнт дифузії  $D$  можна також оцінити на підставі співвідношення

$$(\Delta x)^2 = D \cdot t, \quad (2)$$

де  $\Delta x$  - розміття дифузійного профілю.

У табл. 2 наведено отримані на підставі (1) і (2) значення ефективних коефіцієнтів дифузії. Під час розрахунків у невіддлених зразках як час дифузії застосовували час конденсації верхнього шару.

Таблиця 2

T, K	D · 10 <sup>15</sup> см <sup>2</sup> /с			
	співвідношення (1)		співвідношення (2)	
Cr(50)/Ni(55)/Ti				
	Cr→Ni	Ni→Cr	Cr→Ni	Ni→Cr
300	15,8	9,5	168	30,9
500	3,8	0,4	33,6	5,8
700	5,4	2,2	33,6	27,8
Cr(50)/Ni(∞)				
	Cr→Ni	Ni→Cr	Cr→Ni	Ni→Cr
300	5,5	3,4	50	16,6
500	5,2	5,5	46,7	17,8
Ni(55)/Cr(∞)				
	Ni→Cr	Cr→Ni	Ni→Cr	Cr→Ni
300	3,3	6,9	27,4	134
700	1,4	4,1	46,7	28,6
Ni(35)/V(45)/Ti				
	Ni→V	V→Ni	Ni→V	V→Ni
300	12,0	5,2	100	34,7
500	2,1	1,3	23,5	12,8
700	8,4	3,8	23,5	12,8
Ni(40)/Co(20)/Ti				
	Ni→Co	Co→Ni	Ni→Co	Co→Ni
300	5,8	4,1	19	21,8

Отже, по-перше, використання співвідношення (2) дає завищене значення коефіцієнта дифузії приблизно на порядок щодо (1). Подібний результат фіксували автори [10] під час розрахунку значення  $D$  на основі формули (2) у системі Ti-Al порівняно з розрахунками за методом Холла-Морабіто. По-друге, внаслідок конденсаційно стимульованої дифузії коефіцієнт  $D$  у напрямі зверху вниз має більше значення у невіддлених зразках. З цієї ж причини значення  $D$  при  $T=300$  K максимальне. Це означає, що в умовах конденсаційно-стимульованої дифузії температура 300 K є топологічно еквівалентною температурі  $>700$  K в умовах термодифузії (лише у випадку дифузії Cr→Ni(∞) еквівалентна температура становить 500 K). І нарешті, ефективний коефіцієнт дифузії атомів Cr у Ni і Ni у V є більшим порівняно із коефіцієнтом дифузії в оберненому напрямі. Такий

результат може бути пов'язаний з утворенням на межі поділу шарів домішкових фаз (типу  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}$  та ін.), які бар'єрними шарами для атомів  $\text{Ni}$  і  $\text{V}$ .

Автори щиро вдячні магістрантам О. В. Алещенку та Д. І. Липовому за участь у виконанні експериментів.

1. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. М., 1991.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 2 / Под ред. Н. П. Лякишева. М., 1997.
3. Проценко І. Ю., Черноус А. М., Шпетний І. О. Електрофізичні властивості двошарових плівки на основі  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$  в умовах взаємної дифузії атомів // Наук. вісн. Ужгор. ун-ту. Сер. фізика. 2001. Вип. 10. С. 199-206.
4. Черепин В. Т. Ионный микроскопический анализ. К., 1992.
5. Физико-химические свойства элементов. Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова К., 1965.
6. Гладких Н. Т., Крысталь А. П. Изменение параметра решетки в островковых вакуумных конденсатах  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  // ВАНТ. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 1998. Вып. 2(3), 3(4). С. 57-66.
7. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М., 1970.
8. Исаков М. Г., Карпельев В. А. Аномальный массоперенос в окрестностях границы раздела двух металлических сред // Физика твердого тела. 2001. Т. 43, Вып. 3. С. 563-568.
9. Проценко І. Е., Шпетний І. А., Шумакова Н. І. Наблюдение многоатомных кластеров при исследовании методом ВИМС элементного состава металлических пленок // Сб. докл. 14-го Международ. симпоз. "Тонкие пленки в оптике и электронике". Х., 2002. Ч. 2. С. 223-227.
10. Васильев М. А., Прокопенко Г. И., Ткачук А. А. Определение параметров диффузии  $\text{Ti}$  в  $\text{Al}$ : тонкопленочная система  $\text{Ti}/\text{Al}$  // Металлофиз. новейшие технол. 2002. Т. 24. №1. С. 53-60.

## DIFFUSION PROCESSES IN DOUBLE-LAYER METAL FILMS

I. Protsenko, A. Chornous, I. Shpetnyi

Sumy State University,  
R.-Corsakova Str. 2, 40007, Sumy, Ukraine  
e-mail: [216263@chereda.net](mailto:216263@chereda.net)

Phase composition and diffusion processed in films of system of the alternate  $\text{Ni}$  and  $\text{V}$ ,  $\text{Ni}$  and  $\text{Cr}$  and  $\text{Ni}$  and  $\text{Co}$  were investigated. In double-layer films system the solid solution ( $\text{Ni-Co}$ ) and eutectic  $\text{Cr+Ni}$  and  $\text{V+Ni}$  were formatted. The effective diffusion coefficients are determined using SIMS and the Whipple method.

*Key words:* double-layer film system, phase composition, diffusion processes, diffusion coefficients.

Стаття надійшла до редколегії 22.05.2002  
Прийнята до друку 06.02.2003