

Кинетика процесса плавления-диспергирования тонких пленок меди

© Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов, Е.Н. Редичев, Р.М. Аммосов*

Московский государственный институт электронной техники,
124498 Москва, Зеленоград, Россия

* Государственный исследовательский институт физических проблем им. Ф.В. Лукина,
124460 Москва, Россия

E-mail: pcfme@dpts.miee.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 15 мая 2006 г.)

Исследована кинетика процесса плавления-диспергирования тонких пленок меди различной толщины. Показано, что плавление пленки возникает в локальных местах и далее область плавления распространяется фронтом. Установлено, что плавление пленки одной и той же толщины может наступать спустя разное время при различных температурах: от почти мгновенного при более высоких температурах до плавления в течение нескольких часов при более низких. Определена зависимость энергии активации процесса плавления-диспергирования от толщины пленки меди. Вид зависимости энергии активации объяснен с позиций гидродинамики. Рассмотрен механизм процесса плавления-диспергирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05-03-32744-а, 05-08-01508-а).

PACS: 61.46.+w, 64.70.Dv, 68.35.Md, 68.60.Dv

1. Введение

Эффект понижения температуры плавления объектов малых размеров хорошо известен [1–8]. Классическая равновесная термодинамика показывает, что, если система ограничена поверхностью, энергия которой сравнима с объемной энергией системы, происходит снижение температуры фазового перехода. В частности, при неизменном объеме тонкой пленки температура плавления T_m изменяется в соответствии с выражением [8]

$$T_m = T_0 \left(\frac{\Delta H(T)}{\Delta H_0} + \frac{\sigma_L A_L}{\Delta H_0 V} - \frac{\sigma_S A_S}{\Delta H_0 V} \right), \quad (1)$$

где T_0 — температура плавления системы при отсутствии поверхности; σ_L и σ_S — поверхностные энергии жидкой и твердой фаз соответственно; A_L и A_S — площади поверхности жидкой и твердой фаз соответственно; $\Delta H_0 = H_L - H_S$ — изменение энтальпии системы при переходе из твердого в жидкое состояние; $\Delta H(T)$ — теплота плавления при температуре плавления тонкой пленки T ; V — объем системы.

Выражение (1) показывает, что одной из основных причин понижения температуры плавления тонких пленок является процесс изменения формы, который обусловлен стремлением системы снизить поверхностную энергию, что может быть достигнуто путем фазового перехода и уменьшения площади поверхности системы (второе и третье слагаемые в (1)). Другой причиной (первое слагаемое в (1)) является температурная зависимость теплоты плавления ΔH . С понижением температуры теплота плавления становится меньше, и это еще больше понижает температуру плавления тонкой пленки. В [7] было показано, что по указанным причинам температура плавления пленки меди достаточно большой толщины (50 nm) на инертной поверхности

Ta–W–N оказывается примерно на 250 K ниже, чем температура плавления объемной меди, известная из литературы (1356 K).

При исследовании плавления тонких пленок меди мы столкнулись с тем, что плавление тонкой пленки меди одной и той же толщины может наступать спустя разное время при различных температурах в интервале 100–150 K (от почти мгновенного до плавления в течение нескольких часов) при уменьшении температуры отжига. Описания подобного явления в тонких пленках и анализа причин его возникновения в литературе мы не встретили.

Можно проследить некоторое подобие между обнаруженным явлением в тонкой пленке и кристаллизацией объемного расплава, которая анализируется в [9,10]. Несмотря на разнородность этих объектов исследования, общая черта отмеченных явлений состоит в стремлении системы к релаксации избыточной поверхностной энергии. Следствием реализации этого стремления является возникновение в системе ряда эволюционных процессов (таких как флуктуационное массовое локальное образование новой фазы и коалесценция), протекающих с различной скоростью, т.е. имеющих кинетическую природу [9,10].

В настоящей работе на основании полученных экспериментальных данных о кинетике процесса плавления тонкой пленки предложен механизм, объясняющий наблюдаемое явление.

2. Методика проведения эксперимента

Для исследования процесса плавления пленок меди толщиной 10–100 nm были изготовлены образцы, вид которых представлен на рис. 1, а. Образцы были сформированы на прямоугольных подложках сапфира раз-

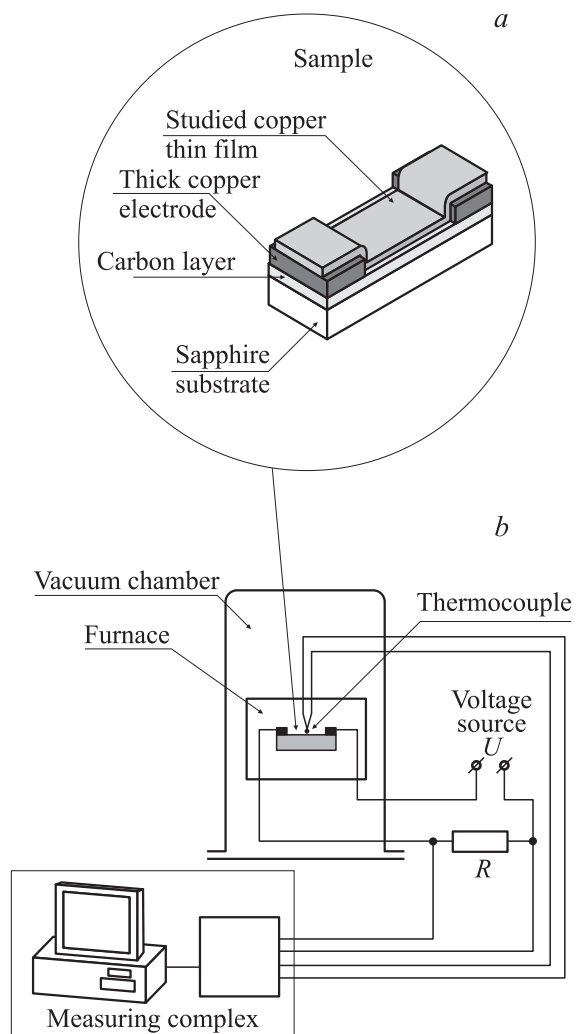


Рис. 1. Схема автоматизированного комплекса для измерения проводимости тонкой пленки в процессе нагрева в вакууме. *a* — вид исследуемого образца, *b* — схема измерительной установки.

мером 10×30 мм. Перед нанесением пленок металлов сапфировые подложки проходили стандартную отмывку в перекисно-аммиачном растворе $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ и растворе Каро $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$ для удаления загрязнений на поверхности сапфира, после чего пластины промывались в деионизованной воде и сушились в парах изопропилового спирта. Далее наносили слой углерода толщиной 60 нм. По краям образцов были сформированы толстопленочные электроды, обеспечивающие надежный электрический контакт с исследуемой пленкой (рис. 1, *a*). Слои углерода и меди на подложке формировались с помощью магнетронного распыления соответствующей мишени.

Для определения температуры начала плавления исследуемых тонких пленок был создан автоматизированный измерительный комплекс, блок-схема которого представлена на рис. 1, *b*. Устройство позволяет измерять проводимость исследуемого образца непосредственно

в процессе нагрева в вакууме при давлении остаточных газов $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. Для повышения температуры использовалась печь резистивного нагрева, контроль температуры в которой осуществлялся с помощью термопар. С изменением сопротивления образца вследствие нагрева происходит увеличение или уменьшение протекающего через образец тока, что приводит к аналогичному падению или увеличению напряжения на постоянном резисторе, которое фиксируется электронным самописцем.

Этот метод дает возможность достаточно точно определить температуру начала плавления тонкой пленки меди, так как нижележащий слой углерода имеет значительно большее сопротивление. Поэтому измеряемая величина проводимости определяется главным образом слоем меди. На рис. 2, *a* и *b* представлены характерные кривые изменения во времени проводимости при различных температурах для пленок меди толщиной 20 и 100 нм соответственно. Как видно из рис. 2, *a*, после

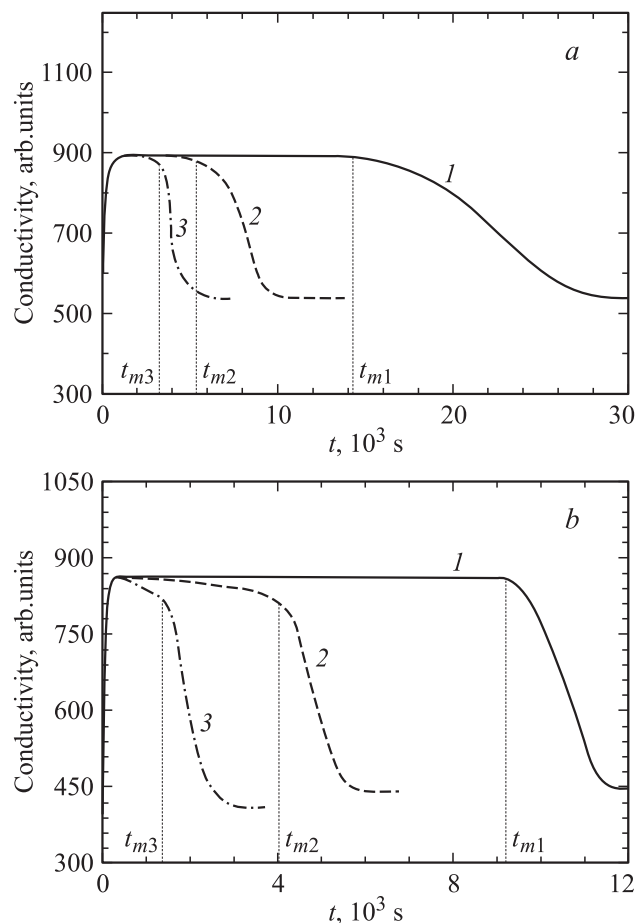


Рис. 2. Экспериментальные кривые изменения во времени проводимости тонких пленок меди толщиной 20 (*a*) и 100 нм (*b*) при различных температурах нагрева в вакууме. T , К: *a*) 1 — 743, 2 — 773, 3 — 803; *b*) 1 — 913, 2 — 943, 3 — 973. Вертикальные пунктирные прямые отмечают на горизонтальной оси времена t_m , при которых происходит плавление тонких пленок при соответствующих температурах.

достижения нужной температуры для всех образцов с небольшой толщиной пленки меди (20 nm) проводимость некоторое время оставалась неизменной. Поскольку процесс плавления тонкой пленки на инертной подложке сопровождается диспергированием на капли, в момент начала процесса проводимость быстро снижается до фонового сигнала, соответствующего проводимости пленки углерода. Таким образом, время начала процесса плавления фиксировалось по началу резкого падения проводимости. Можно также видеть, что с понижением температуры отжига участки кривых, где проводимость снижается быстро, становятся более пологими, что свидетельствует о замедлении динамики процесса плавления. Более толстая пленка меди (100 nm) ведет себя аналогичным образом только до температуры 913 К. При более высоких температурах термообработки проводимость начинает уменьшаться сразу же после выхода на заданную температуру, но, как показала растровая электронная микроскопия (РЭМ), плавления на данном этапе не происходит. Причиной наблюдаемого понижения проводимости на начальной стадии для пленки толщиной 100 nm являются процессы понижения дефектности структуры (например, укрупнение зерен, снижение концентрации точечных дефектов). С одной стороны, эти процессы вызывают снижение величины удельного сопротивления, что должно, казалось бы, приводить к увеличению проводимости на графике. Однако, с другой стороны, эти процессы приводят к увеличению температурного коэффициента сопротивления (ТКС). Экспериментально установлено, что в результате термообработки удельное сопротивление тонкой пленки меди снижается на 30–50%. Однако если принять ТКС тонкой пленки меди равным $4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, то нагрев такой пленки на 700 К должен приводить к увеличению сопротивления примерно в 3 раза. Это обстоятельство указывает на то, что при снижении дефектности структуры пленки сигнал проводимости действительно должен уменьшаться.

3. Результаты и обсуждение

Как видно из рис. 2, плавление тонкой пленки меди толщиной 20 nm начинается при 803 К через 53 min, в то же время ее плавление может происходить и при 743 К, но через 3 h 40 min. Плавление пленки толщиной 100 nm начинается при 973 К через 20 min, а при 913 К — через 2 h 25 min.

С помощью РЭМ установлено, что плавление возникает локально в каком-либо месте образца и далее распространяется фронтом (рис. 3). Характерной особенностью является наличие на образце трех областей: область I, где пленка сплошная (рис. 3, *a*), область III, где пленка полностью распалась на капли (рис. 3, *f*), и узкая область II, где происходит процесс плавления (рис. 3, *b–e*).

На рис. 4 представлены зависимости времени до начала плавления от температуры отжига для пленок меди различной толщины. Эти экспериментальные точки хорошо аппроксимируются (с коэффициентом корреляции 0.98–0.99) функцией вида

$$t = \frac{A}{\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)},$$

которая следует из известного уравнения Аррениуса. Проведенная аппроксимация экспериментальных данных позволила рассчитать энергию активации процесса плавления-диспергирования E_a для различных толщин пленки. Согласно расчетам, величина E_a меняется от 120 до 260 kJ/mol в зависимости от толщины пленки меди. Так, для пленки меди толщиной 100 nm зависимость $t(T)$ аппроксимируется выражением

$$t = 1 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(-\frac{260 \cdot 10^3}{8.31T}\right). \quad (2)$$

Поскольку данный вид зависимости свойствен в том числе и диффузии, можно предположить, что наблюдаемое нами явление диспергирования имеет диффузионный механизм. При этом коэффициент диффузии D_0 , вычисленный с помощью (2), имеет величину $\sim 10\,000 \text{ cm}^2/\text{s}$, что на два порядка больше коэффициента самодиффузии меди, приведенного в [11], который равен $70 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Полученные нами величины E_a и D_0 близки к величинам, экспериментально установленным авторами [12], которые изучали диффузию меди из ее тонких полосок толщиной $\sim 12 \text{ nm}$ вдоль чистой поверхности кремния. Столь большую величину D_0 авторы объясняют явлением поверхностной диффузии, происходящей по механизму твердофазного растекания, или „разворачивающегося ковра“ [13].

Можно привести множество известных экспериментальных работ, в которых получены значения D_0 , существенно превосходящие соответствующие значения при объемной диффузии в твердой и даже в жидкой фазах. Обычно это связывают с явлением поверхностной или зернограничной диффузии и поэтому описывают уравнениями диффузии. В то же время нет объяснений экстремально высокой подвижности атомов вдоль поверхности по сравнению с объемом; кроме того, что она вызвана избыточной энергией поверхности или границ зерен.

В [14] установлено, что коэффициент самодиффузии золота по границам зерен тонкой поликристаллической пленки равен коэффициенту диффузии в жидкой фазе, и делается вывод о сильно неупорядоченной жидкостноподобной структуре границы зерна и, следовательно, о высокой концентрации подвижных дефектов, ответственных за ускоренную диффузию. Возможно, именно жидкостноподобная структура границы зерна является более важным предположением в этом выводе, чем концентрация дефектов.

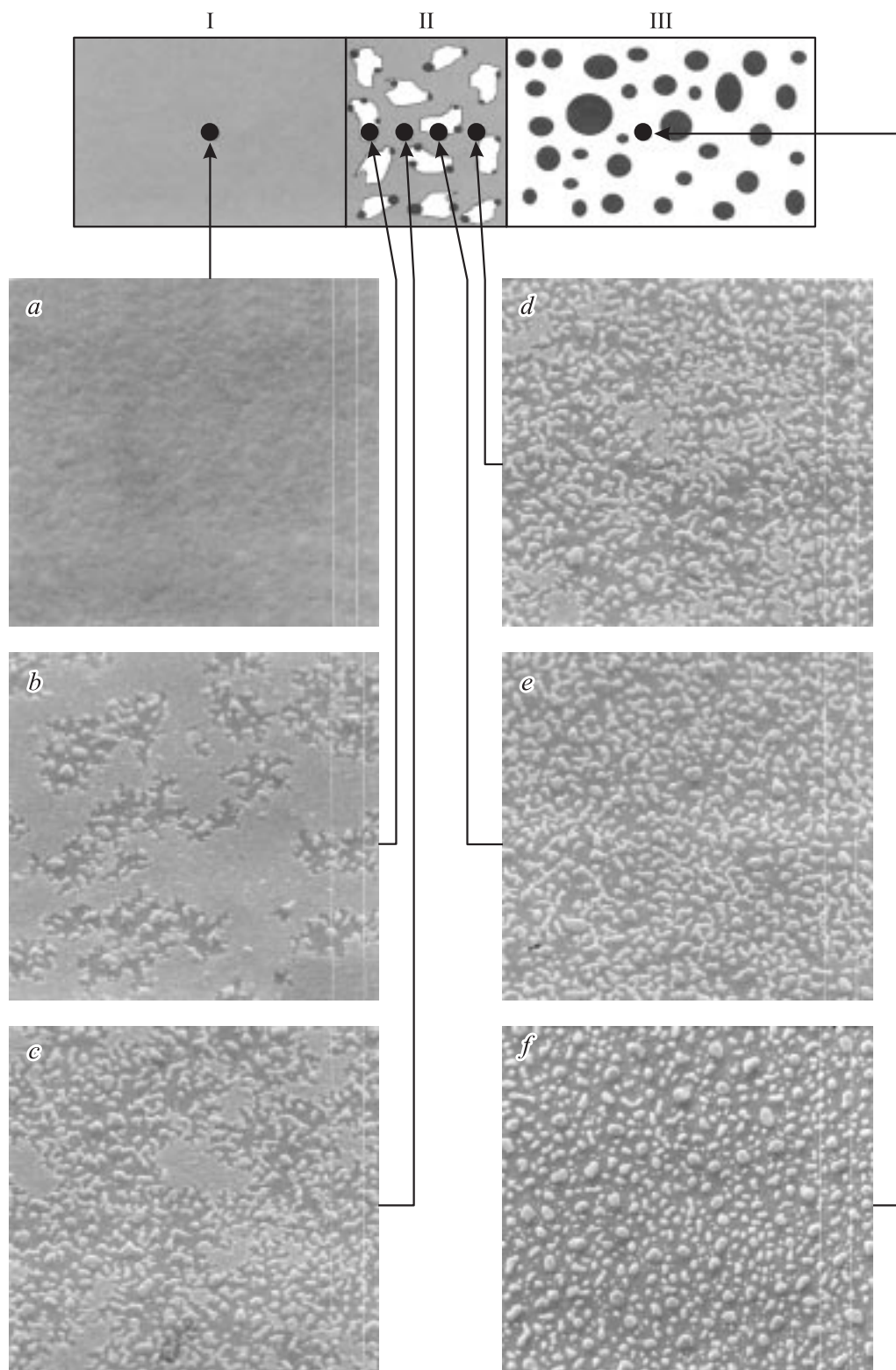


Рис. 3. РЭМ-микрофотографии стадий процесса плавления тонкой пленки меди. *a* — область I, где пленка остается сплошной; *b–e* — область II, где происходит плавление пленки; *f* — область III, где пленка диспергировала на капли.

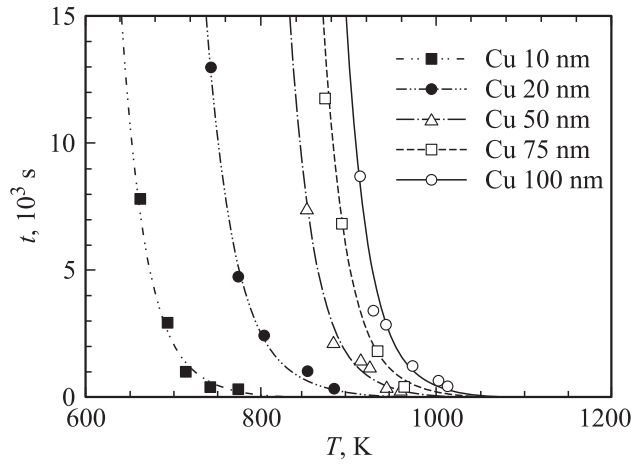


Рис. 4. Зависимости времени начала процесса плавления тонких пленок меди различной толщины от температуры нагрева в вакууме.

Поскольку поверхность является основным дефектом трехмерной кристаллической решетки, ее колебательный спектр отличается от объемного. Амплитуда колебаний атомов, расположенных на поверхности, всегда много больше, чем в объеме. Как установлено, вследствие этого для широкого класса монокристаллов металлов и полупроводников температура Дебая поверхностной фазы составляет примерно половину величины, характерной для объемной фазы [15]. Это означает, что плавление поверхности кристалла может происходить при температуре, составляющей примерно половину температуры плавления объемного материала. По этой причине плавление всегда начинается с поверхности и фронт расплава движется внутрь кристалла. Зависимость толщины расплавленного слоя d от температуры описывается для металлов соотношением [15]

$$d \sim \ln(T_0 - T_m)^{-1}.$$

Учитывая, что происходит поверхностное плавление тонкой пленки, ее поведение на инертной поверхности при нагреве может быть объяснено с позиций гидродинамики. Если жидкость стационарно течет между двумя неподвижными параллельными твердыми плоскостями (т.е. жидкость представляется в виде слоев, которые скользят один относительно другого), расположенными на расстоянии h друг от друга, при наличии градиента давления вдоль плоскости, решение уравнения Навье–Стокса дает параболическую зависимость скорости движения жидкости v от координаты y в направлении, нормальном к поверхности [16],

$$v \sim y^2. \quad (3)$$

Такой характер зависимости обусловлен наличием трения между слоями жидкости при их движении и выполнением условия непрерывности (скорость слоя жидкости у неподвижных плоскостей равна нулю).

В рассматриваемом нами случае верхняя поверхность тонкой пленки является свободной (рис. 5). Нижняя граничит с инертной поверхностью, что позволяет предположить нарушение принципа непрерывности. Вдоль поверхностей действуют силы поверхностного натяжения σ_1 и σ_2 , благодаря которым возникает движение слоев жидкости. Как и в предыдущем случае, скорость движения слоев уменьшается по параболическому закону из-за трения между слоями жидкости с тем отличием, что уменьшение скорости происходит по мере удаления от поверхности в глубину пленки. При некоторой критической толщине δ скорость движения становится равной нулю. Из рис. 5 видно, что, когда толщина пленки $h \gg \delta_1 + \delta_2$, плавление приповерхностного слоя хотя и происходит, но не может привести к диспергированию пленки на капли. В то же время это возможно при толщине $h \leq \delta_1 + \delta_2$, когда все слои обладают ненулевой скоростью.

Если фиксируемые нами в экспериментах значения времени процесса определяются скоростью процесса диспергирования расплавленной пленки, можно получить выражение для аппроксимации экспериментальных значений энергии активации в зависимости от толщины пленки, приравняв уравнение Аррениуса и выражение (3),

$$E_a = a \ln(h^2/b), \quad (4)$$

где a и b — константы. На рис. 6 показаны экспериментальные значения энергии активации процесса плавления-диспергирования в зависимости от толщины пленки меди. Кривая на рис. 6 демонстрирует результат аппроксимации значений функцией (4). Можно видеть, что аппроксимационная кривая хорошо совпадает с экспериментальными значениями (коэффициент корреляции 0.99).

Принимая во внимание представленные выше результаты, мы предложили следующий механизм процесса

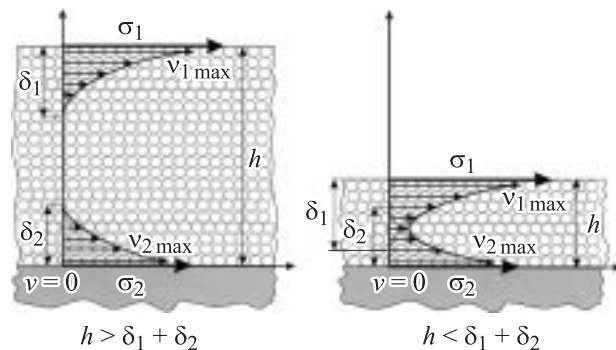


Рис. 5. Схема, иллюстрирующая причину диспергирования тонкой пленки при плавлении на инертной поверхности. Жидкие слои в приповерхностной области пленки движутся под воздействием сил поверхностного натяжения σ_1 и σ_2 . Скорость движения слоев жидкости v снижается по направлению от поверхности в глубь пленки из-за трения между слоями жидкости. На некоторой критической глубине δ скорость движения слоя жидкости становится равной нулю.

плавления-диспергирования тонкой пленки меди. В соответствии с выражением (1) равновесное плавление тонкой пленки некоторой толщины начинается при температуре, которая может быть значительно ниже температуры плавления объемного материала, приведенной в литературе. Это определяется прежде всего величиной вклада поверхностной энергии в суммарную энергию тонкопленочной системы и возможностью ее изменения в результате фазового перехода. Однако из-за всегда существующих флуктуаций энергии (в частности, поверхностной энергии) процесс плавления может начинаться в локальных местах пленки (рис. 7, *a*) при температуре на несколько десятков градусов ниже, чем равновесная температура, определяемая равенством (1). Переход в жидкое состояние приводит к появлению свойств, характерных для жидкого состояния, таких как текучесть и вязкость. Наличие этих свойств устраняет диффузионное ограничение, присущее твердым телам при невысоких температурах, и позволяет силе поверхностного натяжения совершить работу по перемещению слоев жидкости, что иллюстрируется рис. 5. Силы поверхностного натяжения могут разорвать пленку, толщина которой не превышает некоторого критического значения. Эта критическая толщина зависит от величин сил поверхностного натяжения вдоль каждой из двух поверхностей пленки и от динамической вязкости жидкости (рис. 5). С появлением локальных разрывов пленки на плохо смачиваемой поверхности начинается процесс собирания в капли (рис. 3, *b-f*), который является энергетически выгодным процессом уменьшения суммарной энергии объекта за счет снижения абсолютной поверхностной энергии, что в свою очередь происходит благодаря уменьшению площади поверхности системы. Снижение энергии системы, которое достигается оптимизацией формы, делает невозможным существование жидкости при столь сильном переохлаждении. Поэтому при той

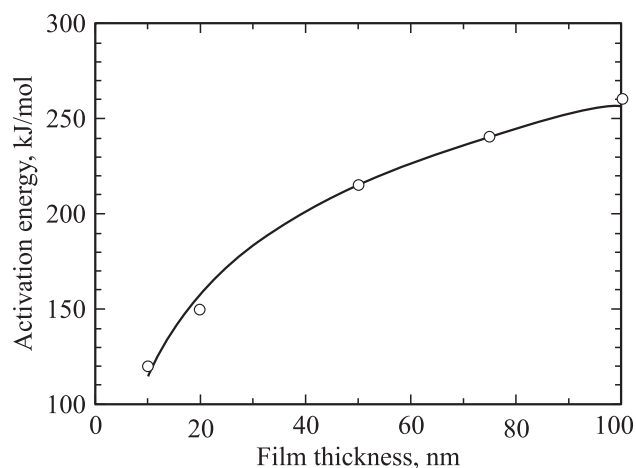


Рис. 6. Экспериментальная зависимость энергии активации процесса плавления-диспергирования тонкой пленки меди от толщины пленки h и результат аппроксимации с помощью функции (4).

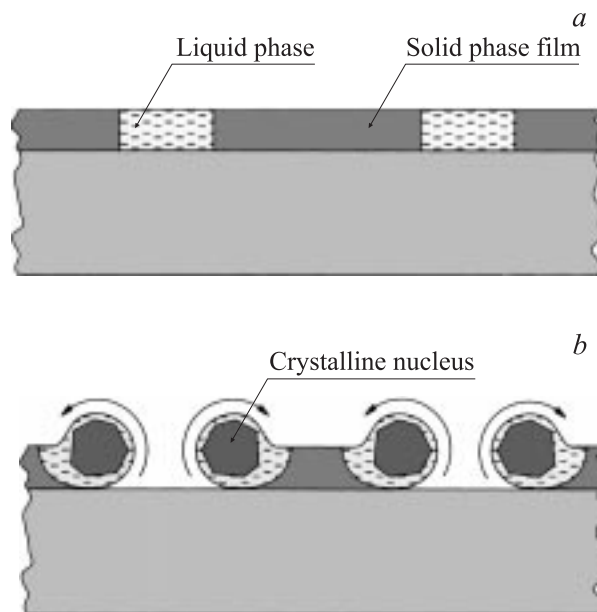


Рис. 7. Схема процесса плавления-диспергирования тонкой пленки меди на инертной поверхности. *a* — локальное плавление тонкой пленки; *b* — образование капель, приводящее к возникновению процесса кристаллизации и локального выделения тепла, стимулирующего дальнейшее плавление пленки.

же температуре начинается процесс кристаллизации жидкости, сопровождаемый локальным выделением тепла, которое вызывает подплавление оставшейся тонкой пленки (рис. 7, *b*) и как следствие возникновение движущегося фронта, где происходит процесс плавления-диспергирования (область II на рис. 3).

Таким образом, процесс плавления-диспергирования тонкой пленки на инертной подложке состоит из нескольких одновременно протекающих физико-химических процессов: локального плавления, оптимизации формы за счет сокращения площади поверхности, кристаллизации, подплавления оставшейся пленки.

4. Заключение

Установлено, что процесс плавления-диспергирования тонкой пленки может происходить в зависимости от температуры с различной скоростью, что обусловлено кинетическими причинами. Плавление тонкой пленки меди одной и той же толщины может возникать спустя разное время при различных температурах: от почти мгновенного при более высоких температурах до плавления в течение нескольких часов при более низких. Это означает, что данный процесс имеет активационный характер. Плавление-диспергирование возникает в локальных местах пленки и далее распространяется фронтом. Основной причиной, вызывающей данный процесс, является стремление системы снизить свою энергию за счет уменьшения абсолютной поверхностной энергии. Это достигается снижением удельной поверхностной

энергии в результате перехода из твердого состояния в жидкое и уменьшением площади поверхности системы, которое возможно в жидком состоянии, когда система обладает свойством текучести и сила поверхностного натяжения способна совершать работу.

Список литературы

- [1] Я.Е. Гегузин. Физика спекания. Наука, М. (1984). 311 с.
- [2] L.J. Lewis, P. Jensen, J.-L. Barrat. Phys. Rev. B **56**, 2248 (1997).
- [3] Ю.Ф. Комник. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. Атомиздат, М. (1979). 264 с.
- [4] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. Физматлит, М. (2001). 224 с.
- [5] R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereah, A. Stella. Eur. Phys. J. D **9**, 441 (1999).
- [6] F. Celestini, R.J.-M. Pellenq, P. Bordarier, B. Rousseau. Z. Phys. D **37**, 49 (1996).
- [7] B.M. Patterson, K.M. Unruh, S.I. Shah. Nanostruct. Mater. **1**, 65 (1992).
- [8] Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов, Е.Н. Редичев. ЖФХ **79**, 1578 (2005).
- [9] С.А. Кукушкин, Д.А. Григорьев. ЖТФ **65**, 154 (1995).
- [10] С.А. Кукушкин, Д.А. Григорьев, Д.А. Индейцев, О.В. Потапов, В.М. Фокин. ФХС **27**, 377 (2001).
- [11] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [12] А.Е. Долбак, Р.А. Жачук, Б.З. Ольшанецкий. ФТП **35**, 1063 (2001).
- [13] Я.Е. Гегузин. В сб.: Поверхностная диффузия и растекание / Под ред. Я.Е. Гегузина. Наука, М. (1969). 386 с.
- [14] Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. Мир, М. (1982). 576 с.
- [15] В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев. Основы физики поверхности твердого тела. Изд-во МГУ, М. (1999). 287 с.
- [16] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Учеб. пособие для вузов. Т. VI. Гидродинамика. 5-е изд., испр. Физматлит, М. (2003). 731 с.