

УДК 536.46+544.427

*А.Н. Макрушина, С.В. Макаров, В.А. Плотников***Релаксационные процессы в тонких пленках олова и меди***A.N. Makrushina, S.V. Makarov, V.A. Plotnikov***Relaxation Processes in Thin Films of Copper and Tin**

Проведен анализ процессов релаксации в двухслойных и многослойных пленках системы Cu–Sn. Установлена зависимость сопротивления от температуры для многослойной пленки. Рентгеноструктурный анализ отожженной и исходной пленок выявил образование интерметаллического соединения Cu_6Sn_5 , а зондовая микроскопия установила образование упорядоченной субструктуры.

Ключевые слова: тонкопленочные структуры, структурная релаксация, свободный объем, аррениусовское соотношение, электросопротивление, интерметаллид, субструктура.

Введение. Тонкопленочные структуры, получаемые конденсацией из паров на подложке, характеризуются крайней неравновесностью структурного состояния. Неравновесное структурное состояние обусловлено избыточной энергией, избыточным свободным объемом, нанокристаллическостью фрагментов. В таких системах неизбежно начинает протекать процесс структурной релаксации, приводящий ее в более равновесное состояние. Структурная релаксация – термически активируемый процесс, т.е. скорость такого процесса возрастает с повышением температуры [1]. Все эти процессы в некотором приближении можно описывать аррениусовским соотношением:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right).$$

Здесь D – коэффициент диффузии, характеризующий скорость процесса; E_a – энергия активации (высота потенциального барьера) процесса структурной релаксации; kT – среднее значение тепловой энергии; k – постоянная Больцмана.

В связи с наличием избыточного свободного объема, который концентрируется в основном по границам раздела и в меньшей степени по нанокристаллическим фрагментам, в такой системе активируются аномальные диффузионные процессы. Диффузионный транспорт, осуществляемый в основном по развитым границам раздела, приводит к эволюции свободного объема, химическим реакциям на границе раздела, перераспределению электронной плотности и т.д.

Методика эксперимента. Тонкие пленки были получены с помощью экспериментальной вакуум-

The study analyzes relaxation in Cu–Sn double-layer and multilayer films. It is determined that the resistance depends on temperature in the multilayer film. An X-ray analysis of annealed and not annealed films revealed the formation of Cu_6Sn_5 compound. Sound microscope method detected formation of normalized substructure.

Key words: thin-film structures, structural relaxation, void volume, Arrhenius plot, electrical resistivity, intermetallic, substructure.

ной установки ВУП-5 путем резистивного испарения и последующей конденсации паров на холодной подложке из силикатного стекла. Объекты представляли собой двухслойные или многослойные пленки системы Cu–Sn, причем слои меди и олова последовательно перемежались. Структурная релаксация изучалась путем измерения проводимости тонкопленочного конденсата в зависимости от температуры, а структуру конденсата исследовали с помощью атомно-силового микроскопа. Рентгеновские измерения выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

Экспериментальные результаты. На рисунке 1 показано что при нагреве многослойной пленки Cu/Sn наблюдается экспоненциальный рост электросопротивления, который можно описать экспоненциальной функцией

$$Y = y_0 \exp(T/T_0),$$

где y_0 – сопротивление при нулевой температуре; T и T_0 – текущая и характеристическая температуры.

Подобная зависимость характеризует кинетику процесса структурной релаксации, исследуя такие зависимости, можно определить активационные параметры процесса структурной релаксации и критические температуры.

Процесс структурной релаксации в бинарной Cu/Sn пленке в ряде случаев представлял собой волну синтеза, которая с большой скоростью пробегала по поверхности. В результате пробегания такой волны синтеза многослойный пленочный агрегат превращался в монослойный, но уже другого вещества системы Cu–Sn. Согласно диаграмме состояний (рис. 2) в системе Cu–Sn при комнатной темпе-

ратуре возможны два интерметаллических соединения, в одном из которых преобладает медь (примерно 75 ат.%), а в другом – олово (около 45 ат.%). Кроме того, в системе со стороны олова возможна

эвтектическая реакция с образованием двухфазного продукта, представляющего собой (рис. 2) смесь чистого олова и интерметаллического соединения Cu – 45 ат.% Sn [2].

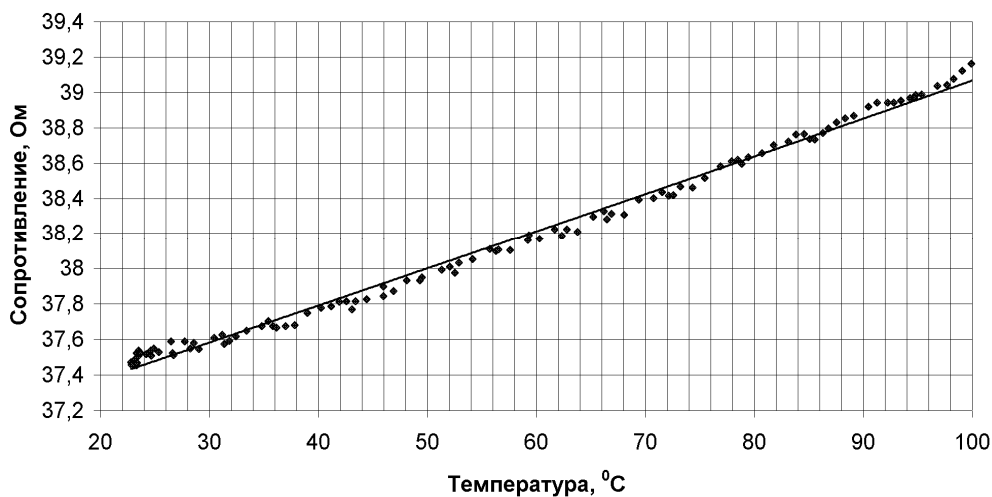


Рис. 1. Зависимость электросопротивления многослойной тонкой пленки Cu/Sn от температуры

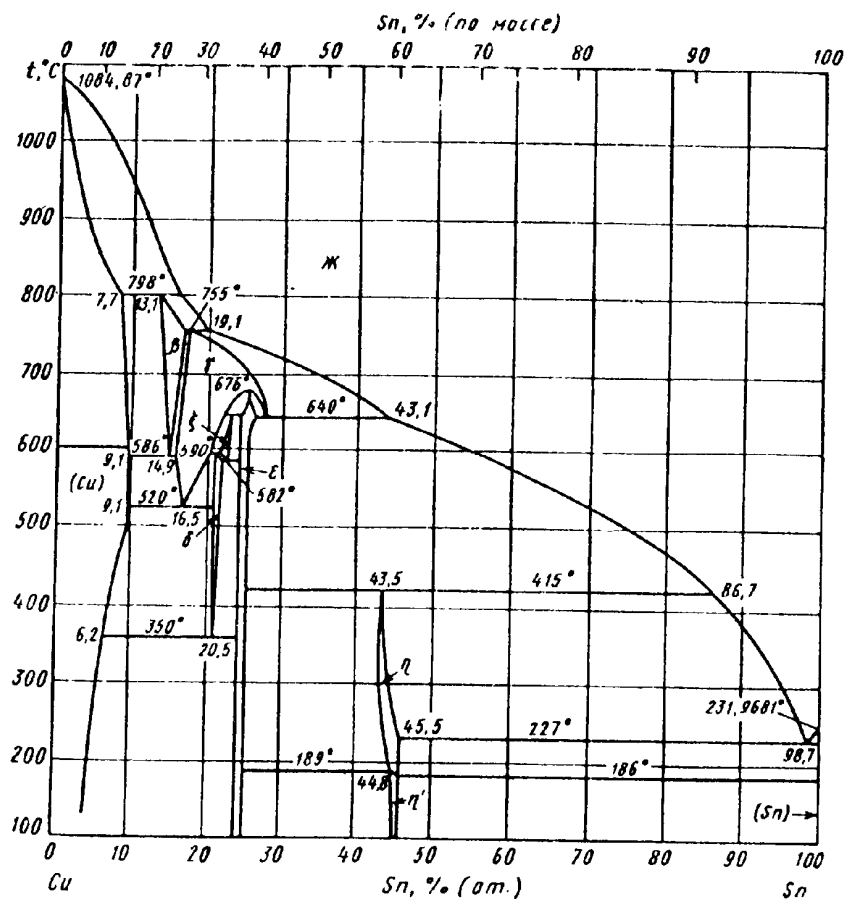


Рис. 2. Диаграмма состояний системы Cu–Sn

Для идентификации продуктов структурной релаксации была исследована структура поверхности пленки и проведен рентгенофазовый анализ. На ри-

сунке 3 представлена рентгенограмма тонкой пленки до термического воздействия и после термического воздействия.

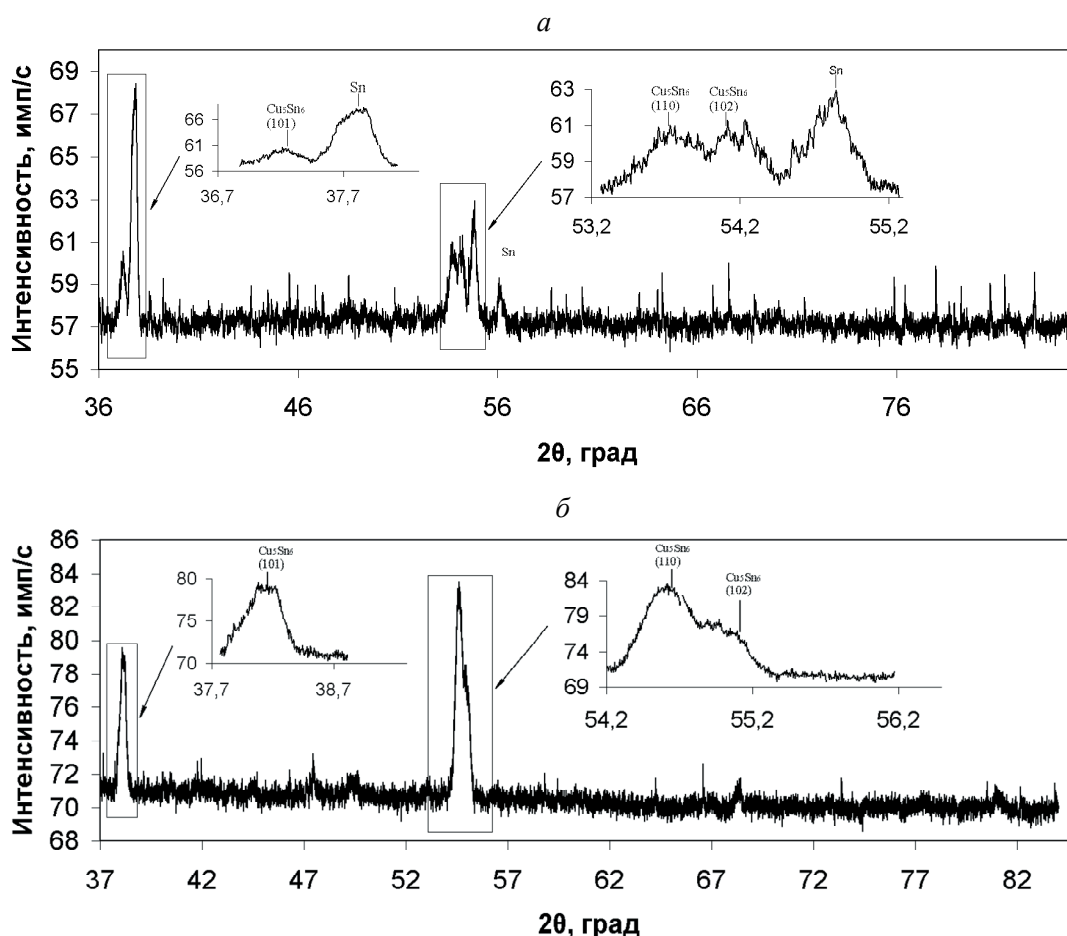


Рис. 3. Рентгенограмма многослойной пленки Cu/Sn: а – исходная пленка; б – отожженная пленка

Как следует из приведенной на рисунке 3а рентгенограммы, исходная бинарная пленка уже содержит некоторое количество интерметаллического соединения и чистое олово. После термического воздействия на рентгенограмме наблюдаются (рис. 3б) в основном рефлексы интерметаллического соединения. Расшифровка рентгенограмм (табл.) свидетельствует, что, кроме интерметаллического соединения, присутствуют также остаточная медь и олово.

Эвтектидный распад в системе Cu–Sn. Очевидно, олово, зафиксированное рентгеновским методом, имеет и другую природу, связанную с эвтектидным распадом. Согласно диаграмме состояния в системе возможен эвтектический распад, представляющий собой расслоение исходной системы в ходе кристаллизации на периодически чередующиеся фазы чистого олова и интерметаллического соединения Cu – 45 ат. % Sn.

Однако исходные медь и олово находились в твердофазном состоянии, в связи с чем растворение меди в олове можно ожидать лишь в малых об-

ластях на границе раздела пленок, даже если пленка олова будет находиться в жидком состоянии. Реакционный фронт пробежал поверхность за несколько секунд. Поэтому следует ожидать расслоение лишь в малых масштабах.

Экспериментальные и справочные данные характеристик интерметаллида Cu_6Sn_5 , Cu, Sn, в тонких пленках системы Cu–Sn

Экспериментальные данные	Справочные данные		
	Cu_6Sn_5 d, Å	Cu d, Å	Sn d, Å
2,958	2,95	2,08	2,91
2,403	2,54	1,81	2,79
2,312	2,09	1,277	2,05
2,096	2,08	1,043	2,01
1,692	1,71	0,905	1,65
1,465	1,62		1,48
1,318	1,54		1,45
1,203	1,48		1,298

Действительно, как следует из рисунка 4, поверхность пленки представляет собой чередующиеся наномасштабные плоские фрагменты. Как показал анализ литературы, образование интерметаллического соединения Cu_6Sn_5 является типичным процессом, совпадающим с нашими результатами [3]. Таким образом, чередующаяся система нанополос (рис. 4) представляет собой полосы интерметаллического соединения Cu_6Sn_5 и полосы чистого олова.

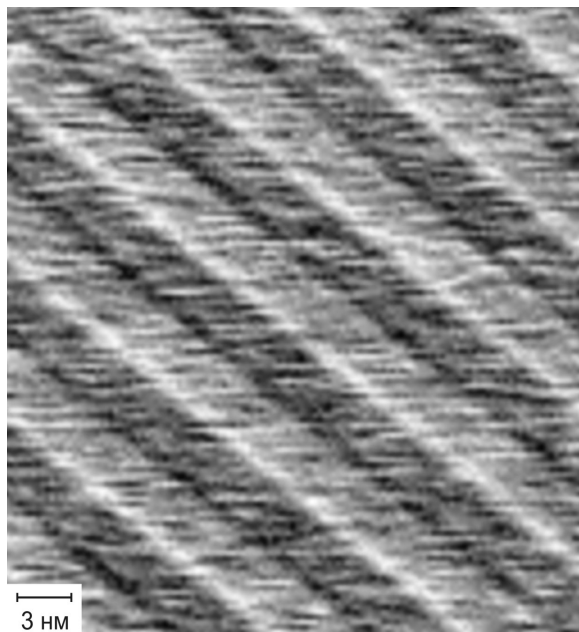


Рис. 4. Эвтектоидная структура бинарного тонкопленочного конденсата Cu/Sn после нагрева до 400 °C

Твердофазные реакции и процессы упорядочения в тонких пленках. Согласно рентгеновским данным появление интерметаллического соединения Cu_6Sn_5 в бинарном тонкопленочном конденсате

Cu–Sn свидетельствует о твердофазной реакции на границе раздела Cu/Sn уже при комнатной температуре [4]. При температуре около 350 °C формируется ξ -фаза (интерметаллид Cu_3Sn), а при 520 °C – $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$. Температурный интервал, в котором осуществляются твердофазные реакции, на диаграмме состояния расположен между температурой эвтектической реакции и минимальной температурой структурных превращений в данной системе [5]. Для системы Cu–Sn температурный интервал синтеза лежит между 98,7 и 186 °C.

Фаза η – Cu_6Sn_5 согласно диаграмме состояния претерпевает структурное превращение при температуре 186 °C, вероятнее всего, связанное с упорядочением η – η' . Процесс упорядочения является вторичным процессом по отношению к синтезу интерметаллического соединения при этой температуре. Так как в тонкопленочном конденсате на границе раздела наблюдается значительный массоперенос, то предполагается дальнodelствующий механизм синтеза. Этот дальнodelствующий механизм может определять структуру антифазных границ в длиннопериодической сверхструктуре, а также образование модулированных фаз при спинодальных и эвтектоидных распадах, в нашем случае модулированную периодическую структуру эвтектоидной реакции.

Заключение. Проведенные исследования структурной релаксации позволяет сделать вывод о том, что формирование упорядоченной субструктуры есть результат эвтектического распада бинарного тонкопленочного конденсата на двухфазные области, состоящие из фазы чистого олова и интерметаллического соединения Cu_6Sn_5 . Интерметаллическое соединение Cu_6Sn_5 синтезируется в результате протекания твердофазной реакции, что предполагает существенный массоперенос на границе раздела Cu/Sn на расстояние в несколько нанометров.

Библиографический список

1. Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических процессах. М., 1987.
2. Ганина Н.И. и др. Диаграммы состояния металлических систем. – М., 1989. – Вып. 34.
3. Гирин О.Б., Захаров И.Д. Формирование интерметаллидов в металлических сплавах при электрохимической кристаллизации // Восточноевропейский журнал передовых технологий. – 2010. – №4/5(46).
4. Clevenger U.A., Arcort D., Ziegler W. and an. Interdiffusion and phase formation in Cu(Sn) alloy films // J. Appl. Phys. – 1998. – V. 83, №3.
5. Мягков В.Г., Ли Л.А., Быкова Л.Е. и др. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в эпитаксиальных Pt/Co/MgO(001) тонких пленках // ФТТ. – 2000. – Т. 45, №5.