

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота магістра
ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ В ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛАХ ЕЛЕКТРОНІКИ

Магістрант гр. ЕП.м-92



А. Г. Коваленко

Науковий керівник,
д-р фіз.-мат. наук, професор



І. Ю. Проценко

Завідувач кафедри ЕЗПФ

д-р фіз.-мат. наук, професор



І. Ю. Проценко

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження кваліфікаційної дипломної роботи є дифузійні процеси в плівкових матеріалах електроніки базуються на Fe, Cr, Cu та V.

Метою даної роботи було вивчити явище дифузії у тонких плівках і розрахувати коефіцієнти взаємної дифузії: Fe ↔ Cu, Fe ↔ Cr та Cu ↔ Ni, Ni ↔ Au.

Під час виконання роботи використовувалися методи вторинно-іонної мас-спектрометрії (ВІМС) та оже-спектроскопії (ОЕС) та прилади ВУП-5М, ПЕМ 125К.

У даній роботі було отримано серію плівкових зразків Fe(30)/Cu(50)/П, Fe(40)/Cr(40)/П, Ni(30)/Cu(20)/П, Ni(35)/V(45)/П. Дослідження дифузійних процесів в даних зразках до та після термообробки в інтервалі 300-700 К. Проведено розрахунки та результати занесено до таблиці.

Робота викладена на 28 сторінках, зокрема містить 10 рисунків, 2 таблиць, список цитованої літератури із 30 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ДИФУЗИЯ, ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ, КОЕФІЦІЄНТ ВЗАЄМНОЇ ДИФУЗІЇ.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1 ВЗАЄМНА ДИФУЗИЯ У ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛАХ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	6
1.1 Поняття про дифузію.....	6
1.2 Основний закон дифузії.....	8
1.3 Дифузійні процеси і фазоутворення	12
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРЕМЕНТУ	17
2.1 Методика експериментального вивчення інтерфейсного розсіювання електронів.....	17
РОЗДІЛ 3 ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ У ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛАХ НА ОСНОВІ Fe, Cr, Ni, Cu I V	20
3.1 Експериментальні результати.....	20
3.2 Розрахунки коефіцієнтів взаємної дифузії.....	22
ВИСНОВКИ	26
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	27

ВСТУП

Одношарові та багатошарові плівкові структури набули величезного розповсюдження в багатьох напрямках. Їх застосовують в сучасній мікроелектроніці, мікросенсорній техніці, спінтроніці, тощо. На електрофізичні властивості елементів із плівкових матеріалів, як наприклад багатошарові системи, має вплив ряд факторів. Зокрема, вони визначаються ступенем взаємної розчинності атомів сусідніх шарів [1], і, навіть якщо незначної взаємної розчинності, дія зерномежової дифузії на електрофізичні властивості при відносно низьких температурах експлуатації приладів може бути досить суттєвим. Дифузія атомів однієї речовини в іншу призводить до зміни розсіювання електронів на межах зерен [2], а нанесення тонкого покриття на поверхню дозволяє змінювати умови поверхневого розсіювання носіїв заряду.

При дослідженні електро- і магнітотранспортних властивостей плівкових систем у вигляді багатошарової плівки чи мультишару завжди велику увагу приділяють питанню про дифузійні процеси і фазоутворення на межі поділу окремих шарів (інтерфейсів) та їх стабільність, що залежить від цих процесів.

Для зменшення дії цих факторів використовують різні експериментальні прийоми (конденсація бар'єрних шарів, низькотемпературне оброблення та інші.) у тому числі і підбір окремих компонентів, які відповідно до діаграм стану мають обмежену об'ємну розчинність.

Але цей фактор втрачає свою значущість через специфічні процеси які спостерігаються в нанорозмірних чи нанокристалічних плівкових систем. Перш за все, мова йде про макроскопічний розмірний ефект, згідно з яким у високодисперсних системах розчинність обмежено розчинних компонентів завжди збільшується порівняно з масивними зразками.

Метою даної роботи було вивчити явище дифузії у тонких плівках і розрахувати коефіцієнти взаємної дифузії: $Fe \leftrightarrow Cu$, $Fe \leftrightarrow Cr$ та $Cu \leftrightarrow Ni$, $Ni \leftrightarrow V$.

РОЗДІЛ 1

ВЗАЄМНА ДИФУЗИЯ У ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛАХ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1 Поняття про дифузію

Дифузія – це процес який протікає сам, вирівнювання концентрації молекул, іонів або колоїдних часток під впливом теплового хаотичного руху та дифузія зумовлена градієнтом концентрації. Таким чином, дифузія є макроскопічним проявом теплового руху часток і він має залежність від температури і завжди протікає тим швидше, чим більше температура [3]. Явище дифузії – являє собою процес який є необоротним і протікає до повного вирівнювання концентрації, так як хаотичному розподілу часток відповідає максимальна ентропія системи (рис.1.1) [4,5].

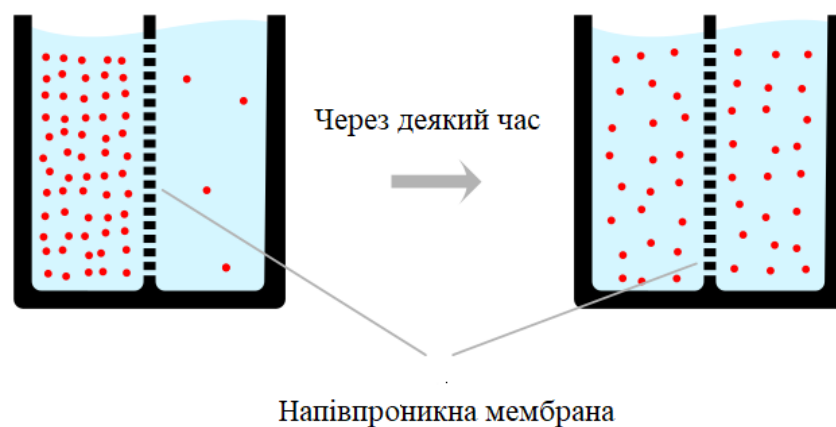


Рис.1.1. Схема осмосу через напівпроникну мембрану. Адаптовано з роботи [3]

Як одн з прикладів дифузії можна привести рух газів (наприклад, поширення запахів) або рідин (якщо у воду налити чорнила, то ми побачимо, що через деякий час рідина повністю пофарбується). Іншим прикладом яке пов'язане вже з твердим тілом можна привести: атоми дотичних металів

перемішуються на кордоні дотику. Велику роль дифузія частинок відіграє у фізиці плазми.

Дуже часто під дифузією мають на увазі процеси, що супроводжуються перенесенням речовини, але іноді дифузійними називають також інші процеси перенесення: теплопровідність, в'язке тертя та інше.

Дифузія проходить в газах, рідких і твердих тілах. Механізм проходження дифузії в цих речовинах кардинально відрізняється і є різним. Дифузія що протікає внаслідок енергії яка перетворилась в теплову і спричинила тепловий руху атомів, молекул, — молекулярна дифузія. Дифундувати мають можливість як частки домішкових речовин, (які хаотично розподілені у середовищі, так і частинки самої речовини середовища. У останньому випадку процес називається самодифузією. Термодифузія — це ще один вид дифузії яка протікає під дією градієнта температури в об'ємі тіла. Також є бародифузія — під дією градієнта тиску або гравітації. В електроніці перенесення заряджених частинок до яких приклали зовнішнє електричне поле — електродифузія. У випадку якщо середовище є рухомим може виникати конвекційна дифузія, при вихровому русі газу або рідини — турбулентна дифузія [3,5].

Дифузія широко використовується у електроніці та техніці. Наприклад, принцип роботи біполярного транзистора базується на перенесенні неосновних носіїв заряду через р-п перехід, що являється дифузією. Вибіркове перенесення деяких компонентів у речовини — інфільтраційна дифузія. Важливе значення відіграє дифузія в технічних процесах при застосуванні реагентів. Різні речовини мають різну швидкість проникнення одна в одну, що залежить від молекулярної маси речовини. Цей факт використовується для розділення ізотопів.

Швидкість дифузії залежить від багатьох факторів. У загальному випадку можна стверджувати, що швидкість дифузії пропорційна швидкості молекул (яка, в свою чергу, пропорційна температурі і обернено пропорційна масі молекул), а також пропорційний площі перерізу зразка.

Так, якщо взяти металевий стрижень дифузія тепла проходить дуже швидко. Якщо ж стрижень буде з синтетичного матеріалу тоді дифузія тепла протікає повільно. Дифузія ж молекул у загальному випадку протікає більш повільніше. Для прикладу можна привести такий приклад, якщо шматочок цукру опестити в стакана з водою, і при цьому воду не мішати, то розчин через кілька тижнів стане однорідним. Більш повільно проходить дифузія однієї твердої речовини в іншу. Як приклад можна сказати, якщо на мідь нанести золото, то золота буде дифундувати в мідь, але при стандартних умовах таких як атмосферний тиск і кімнатна температура то золотовмісний шар набуде товщини в кілька мікронів через кілька тисяч років. Ще одним прикладом: на золотий злиток поклали свинцевий злиток, і під тиском за п'ять років свинцевий злиток на сантиметр проникне в золотий злиток.

А для плівкових тонкоплівкових зразків міжзернова дифузія є основним механізмом перенесення однієї речовини в іншу при відносно низьких температурах за наявності великої площі зернових меж. Але міжзернова дифузія, у більш загальному понятті, - це процес, коли дифузія міжзернова проходить в той самий час як і дифузія в об'єм решітки. Тому дифузійні процеси, що протікають в тонкоплівкових системах, охоплюють як: дифузію вздовж меж кристалів; проникнення дифузійної речовини всередину зерен з утворенням твердих розчинів або інтерметалевих фаз з процесами рекристалізації, що протікають паралельно; утворення фази дифундуючого елемента при виході атомів одного з компонентів на поверхню [3,4,6].

1.2 Основний закон дифузії

Основні закони дифузії в газах і рідинах були встановлені Фіком (1855 р.). Лише у 1878 р. Ширінг досліджував дифузію у твердих тілах, а в 1896 р. були проведені перші систематичні дослідження на металах (Роберте – Аустен), хоча дифузійні процеси застосовувалися в техніці впродовж сторіч [6].

Виявляється, що закони Фіка є дійсним й для твердих тіл, оскільки фізична основа дифузії є однаковою у всіх випадках. Хаотичний тепловий рух частинок приводить до випадкового їх переміщення у кристалічній ґратці без будь-якої переважаючої спрямованості. Таким чином, через поверхню площею S за одиницю часу проходить тим більше частинок, чим вища їх об'ємна концентрація: $C = N/V$, де N – кількість частинок в об'ємі V [4,5,6].

Якщо уявити, що є уявна поверхня яка розділяє області з різною концентрацією частинок, тоді на цю границю з обох боків буде надходити різна кількість частинок за одиницю часу. Таким чином можна розглянути результуючий макроскопічний потік атомів у вигляді співвідношення (1.1):

$$\dot{N} = -D \frac{dC}{dx} S, \quad (1.1)$$

де x – координата; D – коефіцієнт дифузії.

Якщо ми введемо вектор густини потоку частинок j ($|j| = \frac{\dot{N}}{S}$), то в загальному тривимірному випадку є дійсним так званий перший закон Фіка який виражається таким співвідношенням (1.2):

$$j = -D \text{grad} C, \quad (1.2)$$

У загальному випадку D являє собою симетричний тензор другого рангу. Лише у кристалах з кубічною кристалічною ґраткою і безтекстурних полікристалічних матеріалах коефіцієнт дифузії є ізотропним, в інших кристалічних системах він може бути дуже сильно залежним від напрямку [6,7].

Для практичного застосування рівняння (1.1) і (1.2) можна звести до значно зручного вигляду. Розглянемо для цього потік частинок \dot{N} у точках x і $x + dx$ (рис. 1.2).

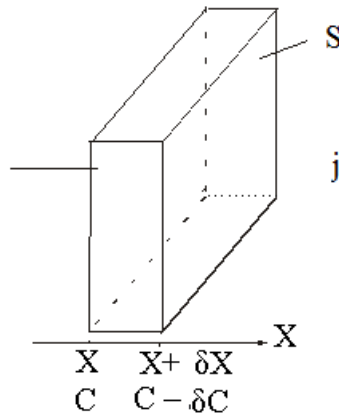


Рисунок 1.2. Густина потоку частинок через елемент об'єму. Адаптовано з роботи [6]

Якщо в точці x потік частинок буде подати у формулі (1.1), то в точці $x + dx$ він матиме вигляд рівняння (1.3):

$$\dot{N}(x + dx) = \dot{N}(x) + dx \frac{d\dot{N}(x)}{dx}, \quad (1.3)$$

або з урахуванням (1.1)

$$\dot{N}(x + dx) = -D \frac{dC}{dx} S + \delta x \frac{d}{dx} \left(-D \frac{dC}{dx} S \right), \quad (1.4)$$

Дамо для випадку $D = \text{const}$ частковий розв'язок одновимірного рівняння (1.5), що є дійсним для наступних граничних умов, що легко виконати. Приймемо за вісь x поздовжню вісь довгого циліндричного стрижня, що буде

складається з атомів одного сорту, і будемо вважати, що початкова (нульова) точка розміщена посередині довжини стрижня (рис. 1.3 а).

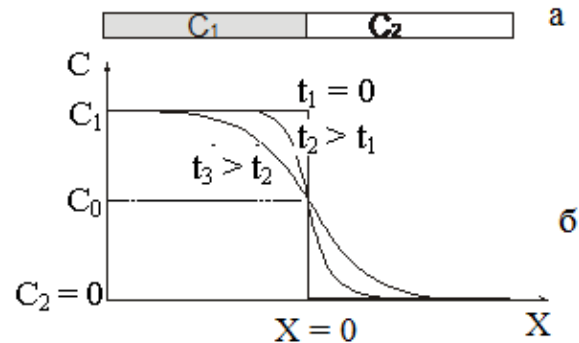


Рисунок 1.3 Схема початкового розподілу концентрацій у стрижні (а) і розв'язок відповідного одновимірного рівняння дифузії (1.4) (б). Адаптовано з роботи [6]

Нехай у початковий момент часу ($t = 0$) у всій області від'ємних значень x концентрація атомів іншого сорту складає C_1 , тоді як у додатній області значень вона дорівнює C_2 . Стрижень має бути такої довжини, щоб концентрації C_1 і C_2 на його кінцях є незмінними на протязі усього дослідження.

Також треба врахувати, що тривалість дослідження має бути такою, щоб біля нульової точки мали можливість відбутися помітні зміни концентрації.

На (рис 1.3 б) наведений графічний розв'язок рівняння (1.4) при різних значеннях t . З аналітичного розв'язку рівняння (1.4) випливає, що концентрація C залишається незмінною, якщо виконується умова рівняння (1.5) [5,6].

$$x = \text{const } t^{1/2}, \quad (1.5)$$

Цю параболічну часову залежність досить часто застосовують для перевірки того, чи справді в даному процесі спостерігається істинна неспотворена дифузія. Для оцінювання коефіцієнта дифузії часто застосовують співвідношення (1.6).

$$D = \frac{\bar{x}^2}{2t}, \quad (1.6)$$

де x – середня глибина проникнення дифундуючої домішки за час t .

Якщо ми візьмемо певний період часу (наприклад, 12 діб), то з співвідношення (1.6) можна скласти наочне уявлення про величину коефіцієнта дифузії. Так, для цинку при кімнатній температурі було одержано у напрямі гексагональної осі $\bar{x} = 9 \cdot 10^{-6}$ см, а перпендикулярно їй – $1,5 \cdot 10^{-6}$ см, для срібла при 1000 К – $1,3 \cdot 10^{-2}$ см, а для нікелю – $8 \cdot 10^{-5}$ см [5].

1.3 Дифузійні процеси і фазоутворення

Дослідження плівкових полікристалічних систем, теоретичне дослідження якого дало провідність двошарових полікристалічних систем при умові взаємної дифузії атомів при довільному відношенні товщин окремих шарів полікристалічних систем. Було отримано, що у невеликому інтервалі часу дифузного відпалювання τ_d , коли характерна глибина l_d , на якій зменшується концентрація інорідних атомів співвідношення (1.7):

$$l_d = \left[2(D_g \cdot \delta)^{-1} \cdot \left(\frac{D_v}{\pi \tau_d} \right)^{1/2} \right]^{1/2}, \quad (1.7)$$

менша від характерного масштабу зміни функції розподілу електронів, розмірного ефекту визначається розміром чистої зони. В такому випадку, можна застосовувати залежність електричного опору від τ_d і співвідношення для ефективної відстані проникнення домішкоових атомів (x_{oi}) співвідношення (1.8):

$$\tilde{x}_{oi} \cong \frac{1}{l_a(\tau_a)} \ln \left| \frac{\gamma_{gi} c_{oi}}{l_a(\tau_a) L_i} \right|, \quad (1.8)$$

можна знайти D_g (використовуючи такі позначення: δ - дифузійна ширина межі зерна; D_v і D_g – коефіцієнти об'ємної і зерномежової дифузії; c_0 – концентрація атомів до початку взаємної дифузії; L – середній розмір зерен).

Якщо ж $\tilde{x}_{0i} \sim d_i$, але $\exists \lambda_{gi}$ стає сумірною або залишається більшою з величиною d_i , розмірний ефект залишається. Також можна розрахувати величину D_g .

В роботах [9, 10] прикладом мультишарів Co/Cu можна вивчити теоретично вплив дифузійних процесів на магніторезистивні властивості та електрофізичні (Рис 1.3) показує це для тришарової спін-класанної системи Co(12 моношарів)/Cu(12)/Co(12). В обох випадках взаємна дифузія Co \leftrightarrow Cu веде до збільшення ρ і ГМО. Зосередимо увагу на тому, що на цей час зібраний значний об'єм експериментальних матеріалів які стосуються дифузійних процесів і фазоутворення у плівкових системах. Тому ми не тому ми не розглядаємо доволі давні роботи на цю тему, а зосередимо увагу на споріднених плівкових системах на основі Co та Au, Ag, Cu. Деякі результати також узагальнені [7].

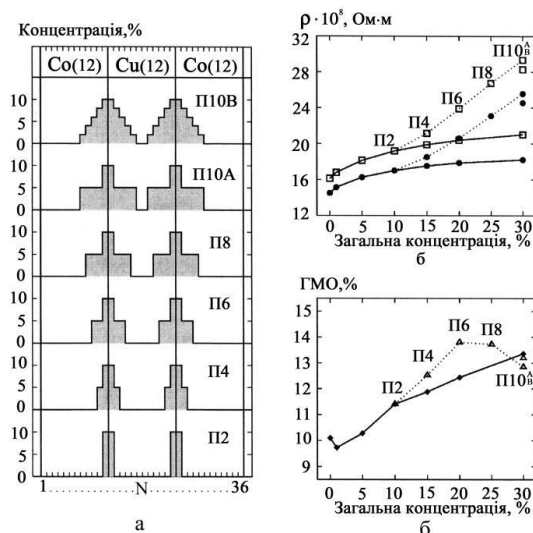


Рисунок 1.3. Моделювання інтердифузії (а) і залежність питомого опору (б) та ГМО (в) від концентрації атомів. Суцільні лінії відповідають дифузному профілю П2. N – число моноатомних шарів. Адаптовано з роботи [11]

Аналіз дифузійних процесів у двох чи багат шарових плівкових системах виконуються одними з найпоширенішими методами мікроаналізу вторинно-іонної мас-спектроскопії (ВІМС) або оже-електронної спектроскопії (ОЕС). Авторами робіт [10,11,14] використано метод ВІМС для вивчення процесу взаємної дифузії в різноманітних плівкових системах на основі Ni і (V, Cr, Co і Fe) та Ti і Al. На основі отриманих даних з цих досліджень було виявлено такі закономірності такі закономірності:

- величина ефективного коефіцієнта конденсаційно-стимульованої дифузії набуває значень які мають порядок більший порівняно з термодифузиею ($T_b = 500$ та 700 K), що впливає зі значень насичення меж зерен атомами іншого сорту вже на етапі конденсації поверхневого шару;
- значення величина ефективного коефіцієнта дифузії в структурі плівка/плівка має велике значення, ніж у випадку плівка/масивний матеріал, що пов'язано з більш великою густиною меж зерен та дефектів плівкових структурах в зразках.

На прикладі плівкових системах Ni/V/ П і Ni/V(∞) Cr/Ni/П і Ni/Cr(∞) можна дійти до висновків про значення ефективних коефіцієнтів взаємної дифузії, їхня залежність від температури та підтвердити попередні узагальнюючі висновків (таблиця 1.1). Наведені дані дуже близькі до наведених у цій таблиці значень коефіцієнтів дифузії D атомів Ti в плівку Al отримані в роботі [11]. Так, $D(773 \text{ K}) = 4,6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$, а $D(923 \text{ K}) = 3,24 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ [7].

Таблиця 1.1

Ефективні коефіцієнти взаємної дифузії

$T_b, \text{ K}$		$D \cdot 10^{19}, \text{ м}^2/\text{с}$		$T_b, \text{ K}$		$D \cdot 10^{19}, \text{ м}^2/\text{с}$	
Ni(35)/V(45)/П				Ni(25)/V(∞)			
Ni \rightarrow V		V \rightarrow Ni		Ni \rightarrow V		V \rightarrow Ni	
300	12,0	5,2		300	5,3	0,5	
500	2,1	1,3		500	3,2	0,1	
700	8,4	3,8		-	-	-	
Cr(50)/Ni(55)/П				Ni(55)/Cr(∞)			
Cr \rightarrow Ni		Ni \rightarrow Cr		Cr \rightarrow Ni		Ni \rightarrow Cr	
300	15,8	9,5		300	3,3	6,9	
500	3,8	0,4		-	-	-	
700	5,4	2,2		700	1,4	4,1	

На основі даних досліджень було записано рівняння (1.9, 1.10) взаємної дифузії в системі на основі Ni і Fe:

$$D_{Ni \rightarrow Fe}(T) = (1,12 \pm 0,20) \cdot 10^{-19} \exp\left(-\frac{9531}{RT}\right), \quad (1.9)$$

$$D_{Fe \rightarrow Ni}(T) = (0,62 \pm 0,20) \cdot 10^{-19} \exp\left(-\frac{10432}{RT}\right), \quad (1.10)$$

де енергія активації визначається в Дж/моль.

Автори робіт [13,15,16] провели дослідження методом ОЕС взаємної дифузії атомів у різних двох та багат шарових плівкових систем. У [13,14,16] були вивчені плівкові системи Cr(70)/Cu(50)/Ni(70)/Au(120)/[Fe(30)/(Au(30)/Cu(30))/Tb(30)/Cu(30)]₄/Cu(20) [7,13].

На основі даних з досліджень можна дійти до таких висновків про збереження індивідуальності деяких шарів до відпалювання стані та повне змішування атомів при відпалюванні (на рис.1.4 це ілюструється на прикладі системи Cr/Cu/Ni/Au/П). Аналогічні результати отримані також авторами [16].

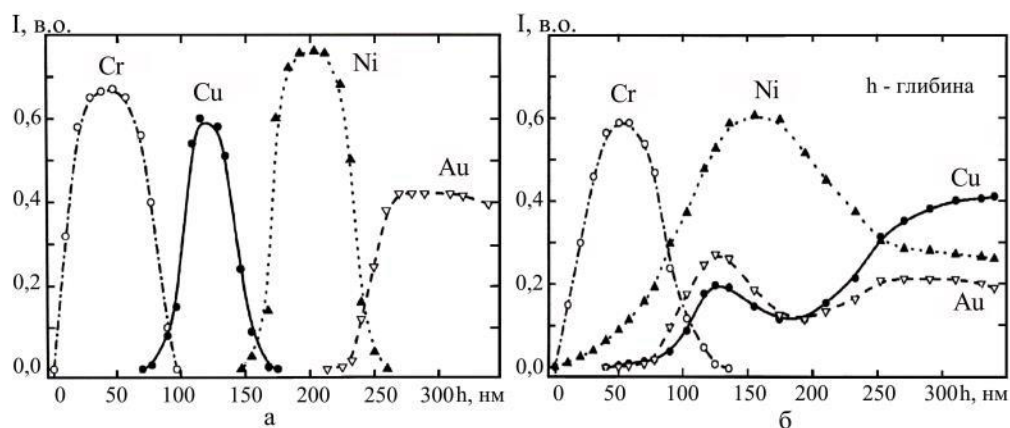


Рисунок 1.4. Дифузійні профілі для невідпаленої (а) та відпаленої впродовж 900 с при $T=575$ К (б) плівкової системи Cr/Cu/Ni/Au/П. Адаптовано з роботи [9]

У роботі [13] було проведено дослідження взаємна дифузія атомів Ag в Co при температурах, близьких до температури плавлення Ag (1000-1235 К). Як і в роботі [15], було отримано рівняння (1.11) дифузії:

$$D_{Ag \rightarrow Co}(T) = 2,5 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{36541}{RT}\right), \quad (1.11)$$

і була розрахована довжина дифузійного пробігу $l_b=1,8-3$ нм. При підвищенні температури до 1380 К енергія активації збільшується майже в чотири рази.

Дослідження методом ОЕС концентраційно-стимульованої і термодифузії на прикладі плівкових систем Cr/Cu, Cr/Fe, Sc/Cu, Sc/Cr та Co/Cu були проведені авторами [10]. Тепер ми можемо лише відмітити, що величина ефективного коефіцієнта D_k при конденсаційно-стимульованій дифузії із шарів в напрямку знижнього шару у верхній шар і має порядок 10^{-19} м²/с, що наближено до аналогічних даних, здобутих методом ВІМС, і на 2-3 порядки більше якщо порівнювати із термодифузією, що можна пояснити дифузійною насиченістю меж зерен на стадії наплення поверхневого шару. Якщо зіставити ці величини та величини з роботи [20], в якій відбувались дослідження дифузії за межами зерен наноструктурних матеріалів (за даними методу ВІМС $D_{ns} \sim 10^{-14} - 10^{-18}$ м²/с) або звичайних полікристалів ($D_b \sim 10^{-18}-10^{-22}$ м²/с) та в об'єм зерен ($D_v \sim 10^{-25} - 10^{-36}$ м²/с), то можна зробити висновок, що матеріали які досліджувались, можна розглядати дані зразки як звичайні полікристали.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРЕМЕНТУ

2.1 Методика експериментального вивчення інтерфейсного розсіювання електронів

Для дослідження будови кристалічних багат шарових зразків та для здійснення електроннографічного аналізу застосовують електронний мікроскоп який має значну розрізнявальну здатність ПЕМ 125К. В якості підкладки відносно тонких зразків служать вільні плівки С або SiO_2 ($d \sim 10$ нм), отримані тонкоплівкові зразки нанесенням на (001) NaCl. Більш товсті зразки досліджували у вільному вигляді. Проміжок збільшень у режимі ПЕМ становив величину $(40-500) \cdot 10^3$ разів. Плівкові системи, отримані при $T_n = 300$ К, відпалювали до 5 хвилин при $T_v = 500, 600, 700$ та 900 К та після того як його охолодження до кімнатної температури було зроблено дослідження їх структурних характеристик методом електронної мікроскопії і електроннографії. На основі мікрознімків за характерною методикою будувались гістограми, що дозволило вирахувати середній розмір кристалітів. Обробка даних електроннограм передбачає вимірювання діаметра кілець у двох взаємно перпендикулярних напрямках. Отримані так дані дозволили нам визначити міжплощинні відстані та провести фазовий аналіз отриманих зразків [7].

Для дослідження дифузійних процесів та складу зразків у плівкових системах були використані методи оже-спектроскопії (ОЕС) та вторинно-іонної мас-спектрометрії (ВІМС). За мас-спектрами, вз'ятими на різних стадіях травлення плівкових зразків спрямованим пучком первинних іонів (Ar^+) у приладі MS 7201M, на основі чого створили дифузійні профілі.

Метод ОЕС дає можливість зафіксувати оже-спектр при кожному збільшенні товщини кожного шару металу на 0,5-1 нм, а також у процесі відпалювання зразків у інтервалі від 300 до 670 К.

Зразки плівкових систем отримали методами резистивного випаровування (Cu) та електронно-променевого випаровування (Cr, V і Fe) у вакуумній системі при температурі підкладки $T_n = 300$ К. Для отримання необхідних умов вакууму було використано установки на основі парострумного (тиск $10^{-3} - 10^{-4}$ Па) та магніторозрядного ($10^{-5} - 10^{-6}$ Па) насосів. Після конденсації плівки залишаються у вакуумі при температурі $T=300$ К на термін 20 хвилин для стабілізації їх електрофізичних властивостей. Остаточну товщину як одношарових, так і двошарових плівкових зразків визначали інтерферометричним методом (прилад МІІ-4) і фіксуємо отримані картини інтерференції цифровою камерою Panasonic KXL-600 і комп'ютером, що забезпечувало точність $\pm 0,5$ нм при товщині плівок 1-100 нм.

Вимірювання товщини у процесі конденсації здійснювали методом кварцового резонатора. Контроль товщини кожного шару (з точністю до 10%) проводився за допомогою кварцевого резонатора. Використовувалися кварцові пластини РГ-08 з резонансною частотою 10 МГц, стабілізоване джерело живлення Б5-50, прилади для вимірювання частоти Ф5035 або ЧЗ-34А. Товщина плівок визначалася за співвідношенням (2.1):

$$d = \frac{N_q \rho_q}{\rho_f f_q} (f_q - f), \quad (2.1)$$

де ρ_q , ρ_f – питома густина (кг/м^3) кварцу та плівки відповідно; f_q , f – резонансні частоти кварцової пластини (Гц) перед та після наплення відповідно; $N_q=1,668 \cdot 10^3$ Гц·м – частотна константа, яка залежить від кристалографічної орієнтації площини зрізу кварцової пластини.

Також великим джерелом похибки вимірювання методу кварцового резонатора є температурна залежність його резонансної частоти, що веде до нестабільності показів. Зазначена похибка прямує до мінімуму зарахунок термостабілізації датчика товщини.

Одним з варіантів підкладки для дослідження електрофізичних властивостей (температурна залежність опору) використали скляні поліровані пластини з вплавленими металевими стрижнями та ситалові пластини. В загальному випадку на них наносили контакти якими служили двошарові плівки Cu/Cr/П (П – підкладка). Шар хрому нанесений знизу забезпечував гарну адгезію контактів, а верхній шар міді - високу електропровідність [7]. Електричний опір плівок замірювався з точністю $\pm 0,06\%$ цифровим вольтметром АРРА-109 (здійснювали два вимірювання за 1 секунду). Хромель-алюмельова термопара як виконували роль індикатора температури за допомогою чого регулювали температуру і вольтметра УТ-70В, що забезпечувало точність $\pm 1\text{К}$. Дані про температуру і опір підчас експерименту вимірювались і заносили у комп'ютер (рис. 2.1), що давало нам можливість отримати графіки залежності опору від температури [7].

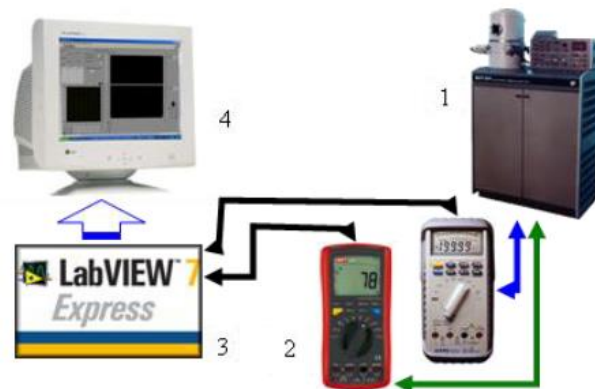


Рисунок 2.1. Блок-схема комп'ютерної системи реєстрування та оброблення результатів вимірювання електричного опору: 1 – вакуумна камера; 2 – прилади для вимірювання опору; 3 – програмне забезпечення; 4 – дисплей комп'ютера. Адаптовано з роботи [7]

РОЗДІЛ 3

ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ У ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛАХ НА ОСНОВІ Fe, Cr, Ni, Cu I V

3.1 Експериментальні результати

Широке застосування нанокристалічних плівкових систем у мікроелектроніці спричиняє постійну потребу в дослідженні таких явищ, як твердофазні реакції та конденсаційно-стимульована, зерномежова і об'ємна дифузія.

Враховуючи вищезгадане, ми провели дослідження дифузійних процесів у двошарових систем Fe/Cu/П методом ОЕС при невеликих товщинах. На (рис 3.1 а,б) подані характерні залежності відносної концентрації c/c_0 до часу травлення нашого зразка первинними іонами (c/c_0 обрахували як відношення інтенсивності виходу вторинних іонів на глибині x до максимальної інтенсивності c_0 , яка має, як правило, місце при $x \cong 0$). Такі дифузійні профілі дозволяють оцінити величину ефективного коефіцієнта дифузії.

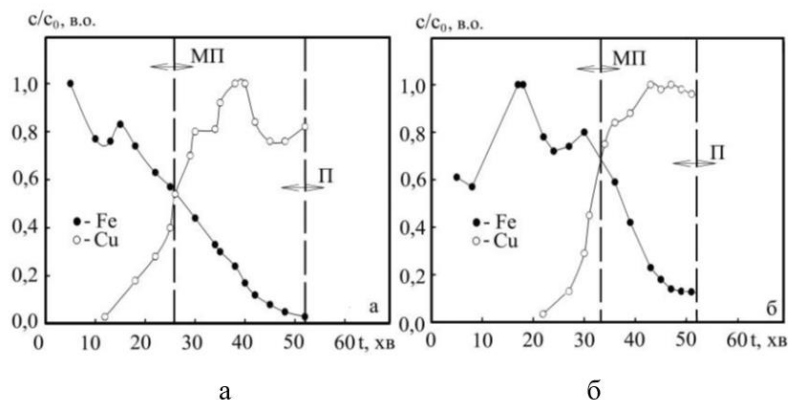


Рисунок 3.1 Криві відпалювання, на якій точками вказані температури отримання ВІМС. Дифузійні профілі у плівковій системі Fe(30)/Cu(50)/П у невідпаленому (а) та відпаленому до $T_v=700$ К (б). Адаптовано з роботи [17]

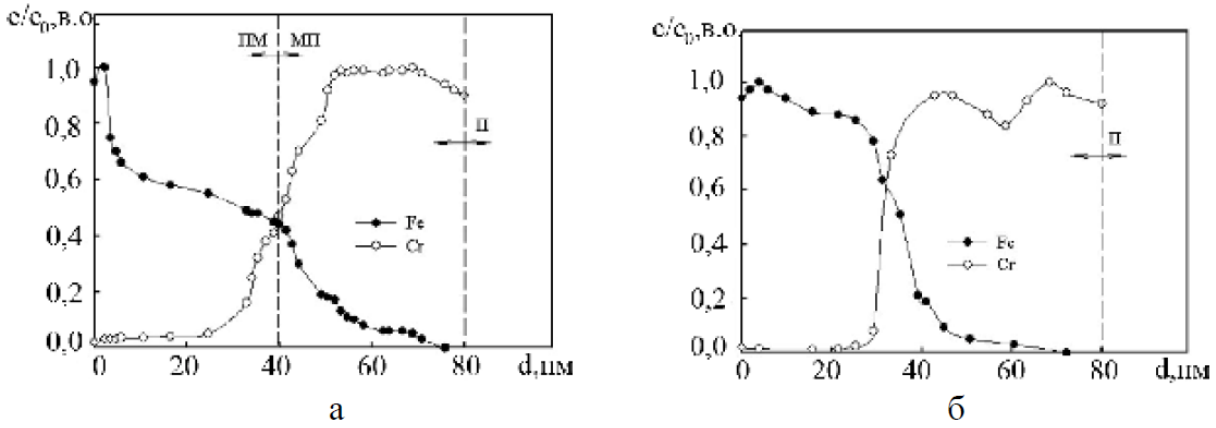


Рисунок 3.2. Дифузійні профілі для плівкової системи Fe(40)/Cr(40)/П у невідпаленому (а) та відпаленому до $T_b=700$ К (б) стані. Адаптовано з роботи [17]

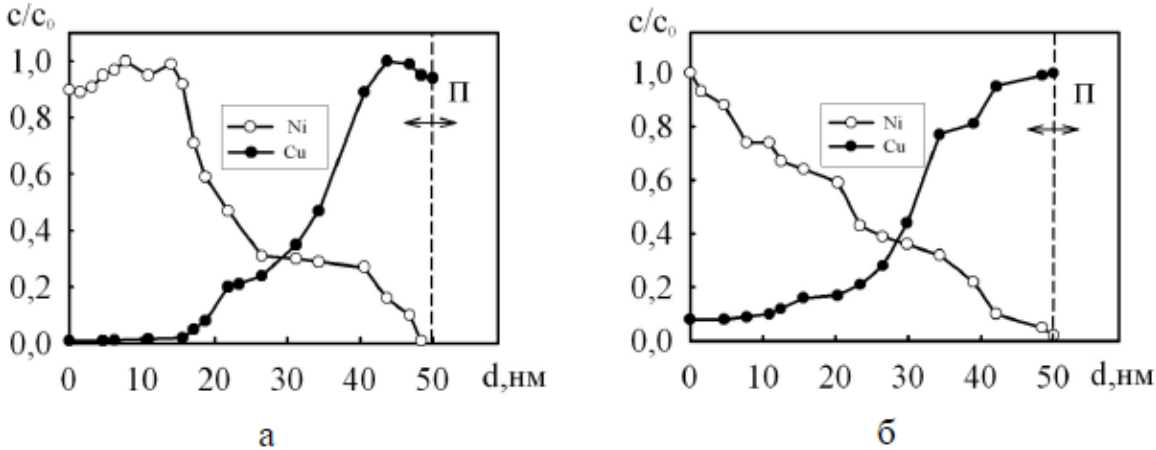


Рисунок 3.3. Дифузійні профілі для плівкової системи Ni(30)/Cu(20)/П у невідпаленому (а) та відпаленому до $T_b=550$ К (б) стані. Адаптовано з роботи [23]

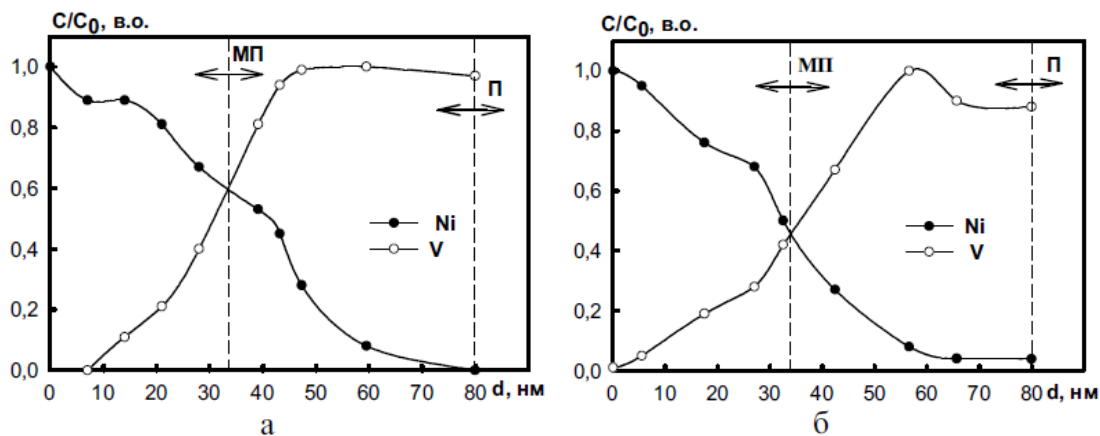


Рисунок 3.4. Дифузійні профілі для плівкової системи Ni(35)/V(45)/П у невідпаленому (а) та відпаленому до $T_b=500$ К (б) стані. Адаптовано з роботи [23]

3.2 Розрахунки коефіцієнтів взаємної дифузії

На основі даних які були отримані за допомогою співвідношення (1.14) отримуємо результати.

$$D = \frac{(\Delta d)^2}{\tau}, \quad (3.1)$$

де τ – час напilenня в хвиликах; Δd – товщина напilenого шару.

Розрахунки коефіцієнтів взаємної дифузії (рис.3.1) при різних температурах наведені нижче. При температурі відпалу 300 К:

$$D_{Fe \rightarrow Cu} = \frac{(24 \cdot 10^{-9})^2}{24 \cdot 60} = 0,4 \cdot 10^{-18} = 4 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$D_{Cu \rightarrow Fe} = \frac{(16 \cdot 10^{-9})^2}{16 \cdot 60} = 0,27 \cdot 10^{-18} = 2,7 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$$

При температурі відпалу 700 К:

$$D_{Fe \rightarrow Cu} = \frac{(17 \cdot 10^{-9})^2}{17 \cdot 60} = 0,28 \cdot 10^{-18} = 2,8 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$D_{Cu \rightarrow Fe} = \frac{(13 \cdot 10^{-9})^2}{13 \cdot 60} = 0,22 \cdot 10^{-18} = 2,2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$$

Розрахунки коефіцієнтів взаємної дифузії (рис.3.2) при різних температурах. При температурі відпалу 300 К:

$$D_{Fe \rightarrow Cr} = \frac{(37 \cdot 10^{-9})^2}{37 \cdot 60} = 0,62 \cdot 10^{-18} = 6,2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$D_{Cr \rightarrow Fe} = \frac{(40 \cdot 10^{-9})^2}{40 \cdot 60} = 0,7 \cdot 10^{-18} = 7 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$$

При температурі відпалу 700 К:

$$D_{Fe \rightarrow Cr} = \frac{(48 \cdot 10^{-9})^2}{48 \cdot 60} = 0,8 \cdot 10^{-18} = 8 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$D_{Cr \rightarrow Fe} = \frac{(32 \cdot 10^{-9})^2}{32 \cdot 60} = 0,5 \cdot 10^{-18} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$$

Результати досліджень дифузійних процесів плівкової системи Fe/Cr/П методом ВІМС дали що свідчать, що на етапі до відпалу спостерігається досить значне взаємне проникнення атомів компонентів (рис.3.2 а). Одним з факторів, що приводять до такого результату, можна зазначити конденсаційно-стимульовану дифузію (КСД) атомів Fe та збільшену дифузійну рухливість Cr по межах зерен. Біля межі поділу проходить майже повне насичення атомами компонентів меж зерен. Також можна сказати, що не стабілізовані термічно плівки мають більшу концентрацію дефектів та вищу дисперсність кристалітів, навідрізу від відпалених зразків, що прискорює перенесення атомів однієї речовини в іншу.

Відпалювання даної системи при температурі $T_b=700\text{K}$ протягом 15 хв. не призводить до подальшого проникнення атомів компонентів (рис.3.2 б). При термообробці відбувається насичення та перенасичення твердого розчину, що утворився в процесі КСД. При цьому атоми домішки, що були сегреговані в межах зерен, частково дифундують в об'єм кристалітів і насичують розчин і частково відбувається зворотня дифузія атомів Cr. Очевидно при конденсації верхнього шару (Fe) за рахунок конденсаційно-стимульованої дифузії атоми Fe проникають по межах зерен в матеріал нижнього шару (Cr).

Розрахунки коефіцієнтів взаємної дифузії (рис.3.3) при різних температурах наведені нижче. При температурі відпалу 300 К:

$$D_{Ni \rightarrow Cu} = \frac{(18 \cdot 10^{-9})^2}{18 \cdot 60} = 0,3 \cdot 10^{-18} = 3 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$D_{Cu \rightarrow Ni} = \frac{(28 \cdot 10^{-9})^2}{28 \cdot 60} = 0,47 \cdot 10^{-18} = 4,7 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$$

При температурі відпалу 550 К:

$$D_{Ni \rightarrow Cu} = \frac{(26 \cdot 10^{-9})^2}{26 \cdot 60} = 0,43 \cdot 10^{-18} = 4,3 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$D_{Cu \rightarrow Ni} = \frac{(20 \cdot 10^{-9})^2}{20 \cdot 60} = 0,33 \cdot 10^{-18} = 3,3 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$$

Розрахунки коефіцієнтів взаємної дифузії (рис.3.4) при різних температурах наведені нижче. При температурі відпалу 300 К:

$$D_{Ni \rightarrow V} = \frac{(32 \cdot 10^{-9})^2}{32 \cdot 60} = 0,53 \cdot 10^{-18} = 5,3 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$D_{V \rightarrow Ni} = \frac{(40 \cdot 10^{-9})^2}{40 \cdot 60} = 0,7 \cdot 10^{-18} = 7 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$$

При температурі відпалу 500 К:

$$D_{Ni \rightarrow V} = \frac{(36 \cdot 10^{-9})^2}{36 \cdot 60} = 0,6 \cdot 10^{-18} = 6 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$D_{V \rightarrow Ni} = \frac{(45 \cdot 10^{-9})^2}{45 \cdot 60} = 0,75 \cdot 10^{-18} = 7,5 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$$

Дослідження плівкових систем Ni(30)/Cu(20)/П та Ni(35)/V(45)/П методами ВІМС. Що дало змогу проаналізувати пошаровий розподіл нікелю практично відповідає розподілу нікелю в плівці до відпалу. У нашому випадку можна також бачити таку картину, що можливо, показує про більш швидшу дифузію атомів Ni на етапі конденсації, а режим термообробки 550-630 К недостатня для більш активного перебігу процесів термодифузії. Під час процесу відпалювання відбувається перенос атомів нікелю одночасно по межах зерен і по об'єму, а мідь на відміну проникає в плівку нікелю в основному по межах зерен. Останні, як відомо, є шляхами прискорення дифузії атомів, і швидкість цього руху пов'язана з розміром зерен.

Таблиця 3.1

Розрахункові значення коефіцієнту дифузії

Т, К	D · 10 ¹⁹ , м ² /с	
	Fe(30)/Cu(50)/П	
300	4 (Fe → Cu)	2,7 (Cu → Fe)
700	2,8 (Fe → Cu)	2,2 (Cu → Fe)
	Fe(40)/Cr(40)/П	
300	6,2 (Fe → Cr)	7 (Cr → Fe)
700	8 (Fe → Cr)	5 (Cr → Fe)
	Ni(30)/Cu(20)/П	
300	3 (Ni → Cu)	4,7 (Cu → Ni)
550	4,3 (Ni → Cu)	3,3 (Cu → Ni)
	Ni(35)/V(45)/П	
300	5,3 (Ni → V)	7 (V → Ni)
500	6 (Ni → V)	7,5 (V → Ni)

ВИСНОВКИ

Аналіз літературних даних дозволяє зробити наступні висновки:

1. Процеси взаємної дифузії атомів у плівкових або масивних матеріалах описується однаковими законами дифузії.

2. Суттєвою кількісною відмінність є те, що масивних зразках дифузія атомів протікає значно повільніше, оскільки коефіцієнт взаємної дифузії відрізняється на багато порядків.

3. При вивченні процесів взаємної дифузії методом ВІМС необхідно робити поправку на іонно-стимульовану дифузію атомів. З цієї точки зору метод оже-спектроскопії більш коректний, оскільки він не спричиняє стимульованої дифузії.

4. Розрахунки коефіцієнта взаємної дифузії плівкової системи Fe(30)/Cu(50)/П та Fe(40)/Cr(40)/П при температурі 300 К коефіцієнти набули таких значень дифузія (Fe → Cu) $4 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ і (Fe ← Cu) $2,7 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ та відповідно (Fe → Cr) $6,2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ і (Fe ← Cr) $7 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$. При температурі в 700 К дифузія (Fe → Cu) $2,8 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ і (Fe ← Cu) $2,2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ та відповідно (Fe → Cr) $8 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ і (Fe ← Cr) $5 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$.

5. Розрахунки коефіцієнта взаємної дифузії плівкової системи Ni(30)/Cu(20)/П та Ni(35)/V(45)/П при температурі 300 К коефіцієнти набули таких значень дифузія (Ni → Cu) $3 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ і (Ni ← Cu) $4,7 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ та відповідно (Ni → V) $5,3 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ і (Ni ← V) $7 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$. При температурі в 550 К дифузія (Ni → Cu) $4,3 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ і (Ni ← Cu) $3,3 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$. При температурі в 500 К дифузія (Ni → V) $6 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ і (Ni ← V) $7,5 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мікроелектронні сенсори фізичних величин / За ред. З.Ю. Готри. – Львів: Ліга-Прес, 2003.– Т.2.–595 с.
2. Проценко І.Ю. Тонкі металеві плівки (технологія і властивості) / І.Ю. Проценко, В.А. Саєнко.- Суми: СумДУ, 2002.- 187 с.
3. Великонська Н.М., Надточій А.А. Поверхневі явища та дисперсні системи: Навчальний посібник. – Дніпро: НМетАУ, 2018. – 78 с.
4. Дифузія - <https://uk.wikipedia.org/wiki/Дифузія> Дата доступу 13.11.2020 р.
5. Дифузія - http://esu.com.ua/search_articles.php?id=24421 Дата доступу 16.11.2020 р
6. Основи фізичного матеріалознавства : навч. посіб. : у 2 ч. / В. С. Кшнякін, А. С. Опанасюк, К. О. Дядюра. – Суми : Сумський державний університет, 2015. – Ч. 1. – 329 с.
7. Отодворець Л. В. Електрофізичні та магніторезистивні властивості плівкових матеріалів в умовах фазоутворення: монографія /Л.В. Отодворець, С.І. Проценко, А.М. Черноус; за заг. ред. І.Ю. Проценка. – 2-ге вид., перероб. та доп. – Суми : СумДУ, 2011. – 204 с.
8. Формування фазового складу та електрофізичних властивостей плівкових систем Ni/Fe та Cr/Fe: дисертація... канд. фіз.-мат. наук / В. В. Бібік ; Наук. керівн. І.Ю. Проценко. — Спец. 01.04.07 - фізика твердого тіла. — Суми : СумДУ, 2008. — 123 с. — СумДУ.
9. Ab initio calculations of magnetotransport for magnetic multilayers /C. Blaas, P. Weinberger, L. Szunyogh et al. // Phys.Rev.B. - 2016. - V.60, №1. - P.492-501.
10. Theoretical evaluation of magnetotransport properties in Co/Cu/Co-based spin valves / C. Blaas, L. Szunyogh, P. Weinberger et al. // Phys.Rev.B. - 2017. - V.65. - P.134427-1 – 134427-8.
11. Васильев М.А., Прокопенко Г.И., Ткачук А.А. Визначення параметрів дифузії Ti в Al: тонкоплівкових система Ti/Al // Металлофіз. новітні технол. - 2002. - Т.24, №1. - С.53-60.

12. Шпетний І.О. Формування структури і електрофізичних властивостей плівок на основі V, Cr, Co і Ni при фазоутворенні та взаємній дифузії: автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07/ Сумський державний університет.– Суми, 2004.– 18 с.
13. Analytical electron microscopy and Auger electron spectroscopy study of low-temperature diffusion in multilayer chromium-copper-nickel-gold thin films /M.I. Danylenko, M.Watanable, C.Li et al.// Thin Solid Films. - 2003. - V.444. – P.75 - 84.
14. Дифузійні процеси в нанокристалічних двошарових плівкових системах на основі металів /В.В. Бібик, Т.М. Гричановська, М. Маршалек та ін. // Металлофіз. новейшие технол. - 2006. - Т.28, №6. - С.707 - 715.
15. Luby S., Majkova E. Tailoring of multilayer interfaces by pulsed laser irradiation // Appl. Sur.Sci. - 2016. - V.248. - P.316 - 322.
16. Авдеев В.М., Васильев М.А., Погорелов Е.А. Особенности оже-исследований ультратонких периодических металлических пленочных структур //Металлофіз. новітні технол. – 2006.-Т.28, №2.- С.193-200.
17. Зерномежева дифузія в плівках Cu і Ni з тонким металевим покриттям [Текст] / Т. П. Говорун, С. І. Проценко, В. О. Пчелінцева, А. М. Чорноус // Журнал нано- та електронної фізики. — 2009. — Т.1, №4. — С. 42-53.
18. Бібик В.В., Гричановська Т.М., Проценко І.Ю. Електрофізичні властивості плівкових систем на основі Ni і Fe // Металлофіз. новейшие технол. – 2005. - Т.27, №6. - С.1001-1010.
19. Study on piezoresistive effect of diamond films under magnetic field / W.L.Wang, K.J.Liao, C.G.Hu et al. // Sensors Actuat. A. – 2016. – V. 108.- P.55 – 58.
20. Чешко І., Проценко С. Фазоутворення і дифузійні процеси в плівкових наносистемах Co/Cu: матеріали Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА-2004. – Львів: Еврика. – 2004. – С. 75.
21. Фізичні основи спінтроники: навчальний посібник / О.І. Товстолиткін, М.О. Боровий, В.В. Курилюк, Ю.А. Куницький. В.: ТОВ «Нілан-ЛТД», 2014. 500 с.

22. Структура, дифузійні процеси і магніторезистивні та електрофізичні властивості плівкових матеріалів [Текст] : монографія / С. І. Проценко, І. В. Чешко, Л. В. Однодворець, І. М. Пазуха ; за заг. ред. І.Ю. Проценко. — Суми : СумДУ, 2008. — 197 с.
23. Дифузійні процеси у двошарових металевих плівках / І. Ю. Проценко, А. М. Черноус, І. О. Шпетний // Вісник Львівського університету. Серія фізична. — 2003. — Вип. 36. — С. 116-122.
24. Структурно-фазовий стан, стабільність інтерфейсів та електрофізичні властивості двошарових плівкових систем / С.І.,Проценко., І.В.Чешко, Д.В.Великодний, Л.В.Однодворець, І.Ю.Проценко, О.В.Синашенко // Успехи физ. мет. — 2007. — Т.8, №4 - С.247-278.
25. Дехтярук Л.В., Проценко І.Ю., Черноус А.М. Транспортні розмірні ефекти в двошарових полікристалічних плівках //Успехи физ. мет.—2007.—Т.8, №1.- С.21-64.
26. Чешко І.В., Проценко І.Ю. Формування метастабільних твердих розчинів у плівкових системах на основі Со і Сu, Ag та Au // Металлофиз. новейшие технол. — 2009. — Т.31, №7. — С.963 – 967.
27. Swift heavy-ion modification of the interface structure in Fe/Cr multilayers / Kas M., Toulemonde M., Jaworski J., Juraszek J., Kruk R., Protsenko S. et al.// Vacuum. — 2005 . — V.78.-P.661 – 665.
28. Enhancement of the electronic contribution to the low-temperature specific heat of an Fe/Cr magnetic multilayer / Revaz B., Cyrille M.-C., Zink B.L. et al. // Phys. Rev. — 2002. — V.65B. — P.094417-1-094417-8.
29. Atomic force microscope / Scanning tunneling microscope/ Edit by S.H. Cohen, M.L. Lightbody.- Kluwer Academic Publishers, 2002.- 219 с.