

Размерная зависимость энергии активации диффузии в слоистой пленочной системе Cu–Ni

© А.А. Миненков, С.И. Богатыренко, Р.В. Сухов, А.П. Крышталь

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Харьков, Украина

E-mail: alexey.a.minenkov@univer.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 30 августа 2013 г.)

Приводятся результаты исследования влияния характерного размера на скорость протекания диффузионных процессов в наноразмерных пленочных системах Cu–Ni. Пленочная система формировалась путем последовательной конденсации компонентов в вакууме, а энергия активации диффузии определялась по изменению электросопротивления пленочной системы в цикле нагрев–охлаждение. Показано, что энергия активации зернограничной диффузии понижается с уменьшением характерного размера системы. Так, для пленочной системы с характерным размером 5 nm указанная величина составила 0.25 eV, что соответствует увеличению коэффициента зернограничной диффузии на 10 порядков по сравнению со значением для массивных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины (проект № 0111U007957).

1. Введение

При переходе от массивного состояния в область наноразмеров изменяются практически все свойства вещества: тепловые, структурные, оптические, магнитные и т.д. В частности, в низкоразмерных системах ускоряются диффузионные процессы, что радикальным образом влияет на стабильность таких систем и соответственно на долговечность работы приборов и устройств на их основе. Однако, несмотря на востребованность и многолетние исследования [1–4], количественных данных о скорости протекания диффузионных процессов в наноразмерных бинарных системах в литературе чрезвычайно мало, да и те зачастую противоречивы. Кроме того, при изучении диффузионных процессов, в пленочных системах достаточно сложно разделить вклады различных процессов, протекающих в таких объектах как при их формировании, так и при дальнейшем термическом отжиге. Поэтому в качестве объектов исследования удобно использовать модельные системы с простым типом взаимодействия, например Cu–Ni, Ag–Pd. Так, в работе [2] приводятся результаты исследования скорости протекания диффузии в двухслойной пленочной системе Ni/Cu с толщинами слоев металлов по 30 nm. Коэффициент диффузии Ni по границам зерен Cu, полученный авторами при помощи метода атомно-зондовой топографии, составил $4.65 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ при температуре 623 K. Следует отметить, что при температуре отжига ниже 573 K, согласно данным [2], структура слоев пленочной системы оставалась неизменной, и лишь по достижении 593 K активировались диффузионные процессы в системе. В то же время, согласно данным работы [3], коэффициент диффузии Ni по границам зерен Cu в многослойных пленках с характерной толщиной 3 nm составил $1.94 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Процесс

диффузии наблюдался уже при 573 K. Для этого авторами [3] использовались методики кросс-секционной световой и просвечивающей электронной микроскопии. Представленные данные противоречат результатам работы [4], в которой на примере ряда наноструктурированных систем было показано, что с уменьшением толщины образца коэффициент зернограничной диффузии увеличивается.

Поэтому представляется целесообразным дальнейшее изучение диффузии в двухкомпонентных пленочных системах и выяснение влияния характерного размера на скорость протекания диффузионных процессов в них.

2. Объект и методика исследования

В качестве объекта исследования были выбраны многослойные пленочные системы Cu(50 at.%)–Ni. Выбор обусловлен тем, что медь и никель обладают неограниченной взаимной растворимостью как в жидком, так и в твердом состоянии, образуя фазовую диаграмму типа „сигара“ (рис. 1).

Пленочные системы препарировались путем последовательной конденсации металлов при электронно-лучевом испарении из независимых источников в вакууме $1 \cdot 10^{-7}$ Торг. В качестве подложки использовалась стеклянная пластина с предварительно нанесенным подслоем аморфного углерода (рис. 2). Пленка углерода предотвращала взаимодействие подложки с исследуемой системой. Далее на углеродный подслои через специальную маску наносились никелевые контакты. Затем подложка помещалась в медный блок-нагреватель, где в ходе первого цикла нагрев–охлаждение контакты отжигались до температуры 700 K. После остывания подложки до комнатной температуры без нарушения

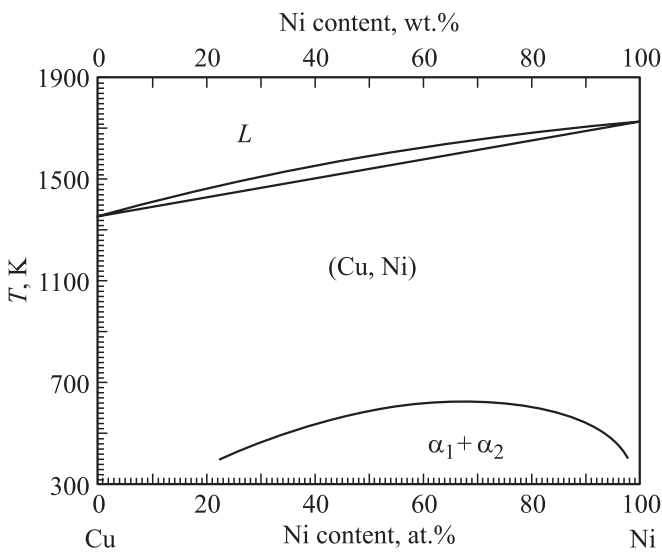


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Cu–Ni [5]. L — жидкая фаза, α_1 , α_2 — твердые растворы на основе меди и никеля.

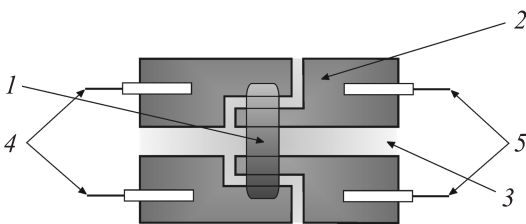


Рис. 2. Подложка для приготовления пленочных систем. 1 — исследуемый образец, 2 — никелевые контакты, 3 — подслои углерода, 4 — токовые контакты, 5 — измерительные контакты.

вакуума на нее последовательно конденсировались компоненты исследуемого образца. Толщина слоя металла в многослойных пленочных системах контролировалась при помощи кварцевого резонатора и варьировалась в диапазоне от 5 до 100 nm. Общая толщина пленочных систем была неизменной и составляла 200 nm. Скорость конденсации составляла 0.5 nm/s для тонких и 2 nm/s для толстых слоев.

В качестве экспериментального метода исследования диффузионных процессов использовался метод измерения электрического сопротивления пленочной системы в циклах нагрев–охлаждение. Данный метод позволяет регистрировать температуры начала и конца процесса гомогенизации исследуемой системы и определять энергии активации протекающих при этом процессов без нарушения вакуума, т. е. *in situ*.

В качестве датчика температуры использовались термопары К-типа, погрешность измерений составляла ± 1 K. Электросопротивление образца определялось при помощи четырехточечной измерительной схемы путем измерения напряжения, падающего на исследуемой пленочной системе при пропускании через нее посто-

янного тока. Погрешность измерения сопротивления составляла $\pm 0.1 \Omega$. Измерения проводились в автоматическом режиме с использованием АЦП Advantech USB-4718 и управляющей программы для ПК. При этом максимальный ток через образец не превышал $10 \mu A$, что позволило не учитывать эффекты, связанные с электростимулированной диффузией [6].

3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 3 приведена характерная температурная зависимость электросопротивления для двухслойной пленочной системы Cu–Ni с толщинами слоев по 100 nm.

Видно, что на начальном этапе нагрева, примерно до 375 K, происходит незначительное уменьшение сопротивления, связанное, вероятно, с релаксацией изначально неравновесной системы; далее фиксируется небольшой рост за счет температурного коэффициента сопротивления чистой меди. По достижении температуры 475 K наблюдается резкое изменение электросопротивления, обусловленное активацией диффузионных процессов в исследуемой системе. При дальнейшем повышении температуры сопротивление образца линейно возрастает, по достижении температуры 597 K также наблюдается резкое падение электросопротивления. При остывании до комнатной температуры сопротивление пленочной системы плавно уменьшается. Следует отметить, что температурные зависимости электросопротивления образца, полученные в ходе повторных циклов нагрев–охлаждение, полностью совпадали с кривой остывания пленочной системы в первом цикле (рис. 3). Этот факт позволяет утверждать, что уже в рамках первого цикла нагрев–охлаждение в системе закончились все процессы, характерные для исследуемого интервала температур.

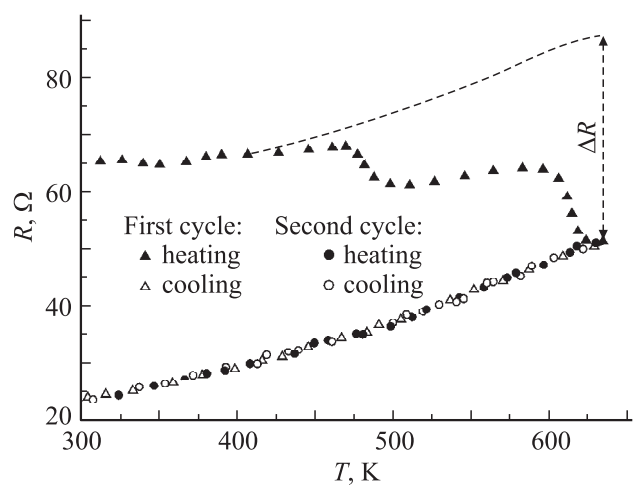


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления пленочной системы Cu–Ni с толщинами слоев меди и никеля по 100 nm.

Для интерпретации наблюдаемых скачков электросопротивления удобно воспользоваться фазовой диаграммой системы Cu–Ni (рис. 1). Если поставить на ней точку, соответствующую концентрации компонентов в образце (50 at.% Cu) и температуре начала первого процесса (475 К), то она окажется в двухфазной области фазовой диаграммы. Вторая область резкого понижения сопротивления пленочной системы соответствует переходу из двухфазной области в однофазную. Таким образом, процесс гомогенизации пленочной системы Cu–Ni проходит в два этапа. На первом этапе в области температур 475–508 К происходит формирование твердых растворов на основе Cu и Ni, а на втором этапе (597–620 К) — формирование однородного твердого раствора по всей толщине пленочной системы.

При помощи известной формулы [7] были найдены энергии активации процессов, происходящих в областях резкого падения сопротивления образца:

$$E_a = \frac{\ln(\Delta R/R)}{1/T}, \quad (1)$$

где ΔR — изменение электросопротивления образца в ходе цикла нагрев–охлаждение, R — сопротивление образца, T — температура образца в градусах Кельвина.

Энергия активации процесса, происходящего в интервале 475–508 К, составила 1.25 eV. Полученное значение, вероятно, следует рассматривать как энергию активации зернограничной диффузии, поскольку основной вклад в электросопротивление поликристаллической пленочной системы вносит рассеяние электронов именно на границах зерен [8]. Эта величина хорошо согласуется с известными данными об энергии активации диффузии по границам зерен в системе Cu–Ni в массивных образцах (1.26 eV) [1]. Энергия активации процесса во второй области составила 0.93 eV и, вероятно, соответствует активации процессов диффузионно–индуцированной миграции границ зерен и рекристаллизационно–индуцированной диффузии [9].

Аналогичные исследования были проведены для образцов с массовыми толщинами слоев от 5 до 100 nm. В частности, на рис. 4 представлена температурная зависимость электросопротивления многослойного образца с толщиной слоев меди и никеля по 15 nm. Видно, что характер изменения электросопротивления для данной системы подобен зависимости, полученной для образца с толщинами меди и никеля по 100 nm (рис. 3). На ней также присутствует ярко выраженное падение сопротивления в интервале температур 470–500 К. Энергия активации зернограничной диффузии в данном случае составила 0.65–0.7 eV.

На рис. 5 обобщаются результаты определения энергии активации диффузии для пленочной системы Cu–Ni с различными толщинами слоев h . Видно, что энергия активации диффузии обладает размерной зависимостью и понижается с уменьшением характерного размера системы. Так, энергия активации зернограничной диффузии в системе с толщиной слоя 5 nm составляет 0.25 eV, что существенно ниже значения для макроскопических образцов (1.26 eV).

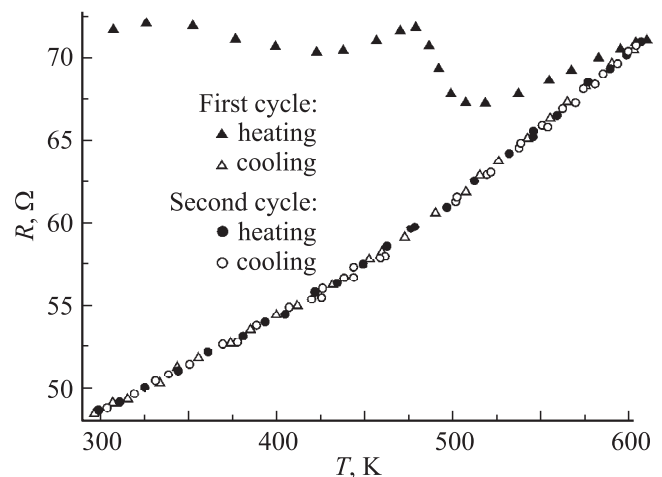


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления пленочного образца с массовыми толщинами слоев меди и никеля по 15 nm.

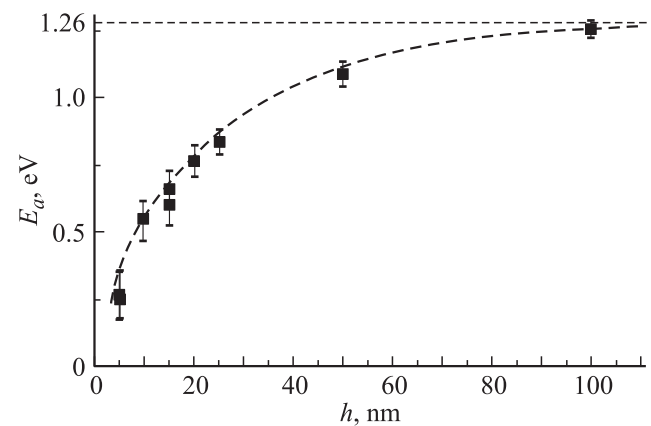


Рис. 5. Размерная зависимость энергии активации диффузии в системе Cu–Ni.

На основании полученных данных при помощи уравнения Аррениуса можно оценить коэффициент взаимной диффузии в исследуемой системе

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (2)$$

где E_a — энергия активации диффузии, k — постоянная Больцмана, T — температура в градусах Кельвина.

Поскольку в литературе отсутствуют данные о величине предэкспоненциального множителя D_0 для системы Cu–Ni, при оценке принималось, что его значение составляет $10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [7] и не зависит от характерного размера системы.

Интегральный коэффициент зернограничной диффузии в образцах с толщиной слоев металлов по 100 nm составил $10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ при температуре 500 К, что коррелирует с данными работы [3]. При уменьшении размера диффузионная подвижность увеличивается и для пленочной системы с характерным размером 5 nm принимает значение $10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, что на 10 порядков

превышает значения для массивных образцов. Значительное, на 10–12 порядков, увеличение коэффициента диффузии наблюдалось также и для других наноразмерных систем, например Au–Cu, Bi–Cu [10,11]. Естественно предположить, что наблюдаемое увеличение коэффициента диффузии в исследуемой системе связано именно с малостью размера ее структурных элементов. Действительно, если воспользоваться представлениями, развиваемыми в работе [12], при уменьшении размера равновесная концентрация вакансий в нанобъектах может существенно превышать значения для массивных образцов. Следовательно, в случае протекания диффузии по вакансионному механизму значительно увеличиваются и соответствующие коэффициенты диффузии. Кроме того, как было показано во множестве численных экспериментов, энергия связи на атом по модулю также снижается при уменьшении числа атомов в частице [13,14].

4. Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований построена зависимость энергии активации зернограницной диффузии в слоистой пленочной системе Cu–Ni от толщины слоя металла. Показано, что интегральный коэффициент зернограницной диффузии в системе с характерным размером 5 nm превышает значения для макроскопических образцов на 10 порядков.

Авторы благодарят А.Ф. Сиренко за участие в обсуждении результатов работы и ряд полезных предложений.

Список литературы

- [1] H. Lefakis, J.F. Cain, P.S. Ho. *Thin Solid Films* **101**, 207 (1983).
- [2] M.R. Chellali, Z. Balogh, L. Zheng, G. Schmitz. *Scripta Mater.* **65**, 343 (2011).
- [3] B.P. Shu, L. Liu, Y.D. Deng, C. Zhong, Y.T. Wu, B. Shen, W.B. Hu. *Mater. Lett.* **89**, 223 (2012).
- [4] H. Gleiter. *Phys. Status. Solidi B* **172**, 41 (1992).
- [5] H. Okamoto. *Phase diagrams for binary alloys*. ASM International, USA (2000).
- [6] Тонкие пленки. Вакуумная диффузия и реакции/ Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. Мир, М. (1982). 576 с.
- [7] Б.С. Бокштейн, Ч.В. Копецкий, Л.С. Швиндерман. *Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах*. Металлургия, М. (1986). 224 с.
- [8] К.Л. Чопра. *Электрические явления в тонких пленках*. Мир, М. (1972). 424 с.
- [9] V.M. Kosevich, A.N. Gladkikh, M.V. Karpovsky, V.N. Klimenko. *Interface Sci.* **2**, 247 (1994).
- [10] С.И. Богатыренко, Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь, А.Л. Самсоник, В.Н. Сухов. *ФММ* **109**, 3, 276 (2010).
- [11] H.J. Hofer, R.S. Averbach, H. Hahn. *J. Appl. Phys.* **74**, 6, 3832 (1993).
- [12] Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь. *ФММ* **85**, 1, 156 (1998).
- [13] Ю.И. Петров. *Физика малых частиц*. Наука, М. (1982). 359 с.
- [14] A. Shirinyan, M. Wautelet, Y. Belogorodsky. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 2537 (2006).