

07

## Внутренние механические напряжения, термодинамические и адгезионные параметры в системе металлических конденсат—монокристаллический кремний

© Б.П. Коман<sup>1</sup>, В.Н. Юзевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Львовский национальный университет им. Ивана Франко, Львов, Украина

<sup>2</sup> Физико-механический институт им. Г.В. Карпенко НАН Украины, Львов, Украина

E-mail: bogdan 28@mail.ru

(Поступила в Редакцию 2 августа 2011 г.  
В окончательной редакции 25 октября 2011 г.)

С помощью консольного метода экспериментально исследована кинетика формирования внутренних механических напряжений  $\sigma(d)$  в тонких пленках хрома, меди, золота и алюминия на кремниевых монокристаллических подложках при различных скоростях осаждения. Обнаружен двухстадийный характер изменений внутренних напряжений растягивающего типа. Установлены закономерности формирования максимального уровня механических напряжений в исследуемых конденсатах. С применением макроскопических методов физики поверхности исследованы энергетические и адгезионные параметры в нанослоях хрома, меди, золота и алюминия на подложках кремния, германия и никеля. Получены значения межфазной энергии, межфазового натяжения, работы адгезии, межфазного заряда и новой энергетической характеристики межфазного слоя — энергии адгезии этих связей, которая превалирует над межфазной энергией.

### 1. Введение

Проблема внутренних механических напряжений в металлических наноконденсатах на твердотельных подложках приобрела актуальность в связи с интенсивными исследованиями размерных зависимостей механических свойств материалов и перспективами практического использования таких структур в наноэлектронике.

Накопление обширного экспериментального материала в области физики и технологии тонких пленок в настоящее время позволило сформулировать некоторые эмпирические закономерности (в основном технологического плана) возникновения внутренних напряжений в тонких пленках [1–4]. В частности, определяющим фактором в таких процессах является скорость конденсации. В работе [2] экспериментально исследована кинетика формирования собственных механических напряжений  $\sigma(d)$  в медных конденсатах на кремниевых монокристаллических подложках при различных скоростях их осаждения. Механизм образования границ зерен в тонких пленках и физический механизм формирования внутренних напряжений обоснованы в рамках термодинамического подхода с учетом изменений поверхностной и межфазной энергий. Однако в настоящее время такая теория отсутствует для начальной стадии формирования конденсата, а именно когда он существует в виде островково-нанодисперсной системы. Отсутствует также физическая картина природы возникновения максимальных напряжений в конденсатах в зависимости от скорости их осаждения.

Как известно, рост пленок, согласно наиболее распространенному механизму Фольмера–Вебера, осуществ-

ляется через островковую стадию. Конденсированные островковые фазы зарождаются и растут уже при степенях заполнения подложки конденсируемым веществом, значительно меньших монослоя. Сформированная структура имеет свойства нанодисперсной системы, состоящей из множества частиц (островков), которые контактируют между собой, но не образуют пространственного каркаса. Согласно существующим представлениям о концентрации пересыщенного пара, основанным на зародышевом механизме, в роли определяющего параметра выступает поверхностная энергия. На этой стадии, когда поведение описанной системы определяется именно поверхностной энергией (смачивание, адгезионное взаимодействие, образование зародышей конденсированной фазы), существенна роль размерных зависимостей. Действительно, исследования в рамках феноменологической теории указывают на существование зависимостей поверхностной энергии в нанодисперсных системах от размера и формы нанобъекта [5,6]. Размерная зависимость поверхностной энергии, согласно термодинамике гетерофазных систем Гиббса [5], является следствием искривления поверхности раздела фаз. Следует ожидать, что наноразмерные частички с развитыми межфазными поверхностями будут обладать уникальными механическими свойствами за счет избыточной (по сравнению с обыкновенными материалами), поверхностной энергии. При таком подходе к анализу внутренних напряжений на зародышевой стадии формирования конденсата изменение поверхностной энергии является одной из наиболее важных характеристик, знание которой необходимо для описания свойств нанобъектов или их ансамблей.

Поэтому цель настоящей работы состоит в исследовании закономерностей формирования внутренних напряжений в металлических конденсатах на подложках монокристаллического кремния на стадии формирования островково-нанодисперсных систем, а также расчете энергетических и адгезионных параметров межфазных взаимодействий в системе подложка кремния–металлический наноконденсат.

## 2. Методика эксперимента

Экспериментально исследована кинетика внутренних напряжений  $\sigma(d)$  в конденсатах Cr, Cu, Au и Al в процессе их осаждения на неподогреваемые подложки монокристаллического кремния.

Тонкие металлические пленки осаждались методом термовакuumного испарения на установке ВУП-4А при вакууме не хуже  $6 \cdot 10^{-3}$  Па. В качестве подложек использовались химически полированные пластины кремния марки КЭФ-4.5-(111) размером  $70 \times 4 \times 0.25$  мм. Кинетика изменения внутренних напряжений в конденсируемой пленке фиксировалась путем регистрации изгиба консольно закрепленной подложки [7]. Величину напряжений, действующих параллельно подложке (вдоль оси  $y$ ), рассчитывали по формуле Стони [7]

$$\sigma_y = \frac{Ed^2\delta}{3h(1-\mu)l^2},$$

где  $E$  — модуль Юнга,  $d$  — толщина подложки,  $\delta$  — смещение консоли,  $h$  — толщина пленки,  $l$  — база измерения,  $\mu$  — коэффициент Пуассона подложки.

Измерение перемещения конца подложки в результате ее изгиба под действием механических напряжений в осаждаемой пленке осуществлялось непрерывно с помощью короткозамкнутого емкостного преобразователя [8].

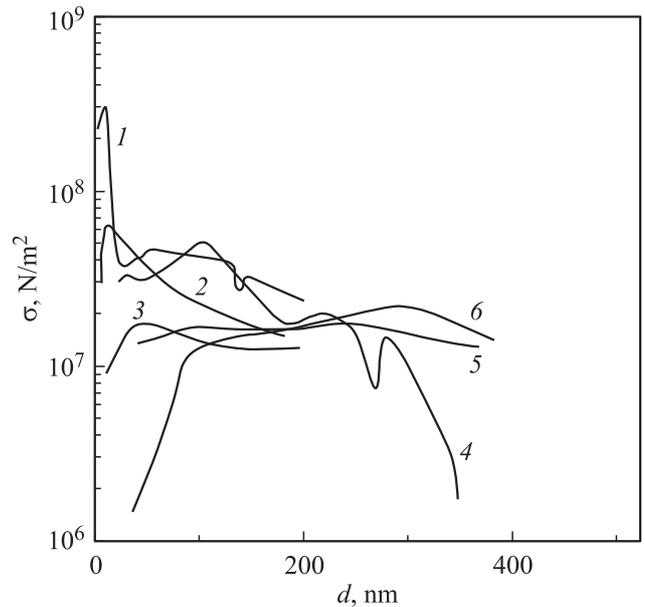
Чувствительность устройства по перемещению консоли не выходила из диапазона 0.2–20 нм. Модуль Юнга подложки определялся согласно [9] — путем регистрации ее контрольного изгиба (при заданной нагрузке). Толщина пленки в процессе напыления контролировалась непрерывно по методике [10,11].

Таким образом, используемая методика позволила фиксировать непосредственно кинетику именно структурных (внутренних) напряжений, которые формируются в процессе конденсации пленки.

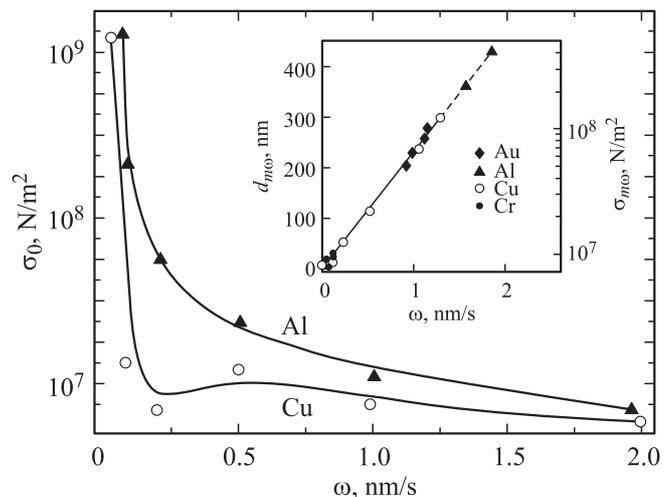
## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена экспериментальная зависимость  $\sigma(d)$ , отображающая кинетику изменения внутренних напряжений в конденсатах меди, осаждаемых с различными скоростями  $\omega$  на неподогреваемые подложки монокристаллического кремния.

Общей закономерностью зависимостей  $\sigma(d)$  для пленок Cr, Al и Au является двухстадийный характер



**Рис. 1.** Кинетика собственных механических напряжений в металлических конденсатах меди на подложках монокристаллического кремния, осаждаемых с различными скоростями.  $\omega$ , nm/s: 1 — 0.03, 2 — 0.09, 3 — 0.2, 4 — 0.5, 5 — 1.0, 6 — 2.0.



**Рис. 2.** Зависимость характерного напряжения  $\sigma_0(d = 10^{-9} \text{ м})$  от скорости осаждения металлических конденсатов. На вставке — толщина зависимость максимальных напряжений  $\sigma_{\text{max}}$  на кривых  $\sigma(d)$  от скорости осаждения конденсатов.

изменения внутренних напряжений в процессе формирования вакуумных конденсатов на подложках кремния. В частности, наблюдается резкое увеличение величины  $\sigma$  на первой стадии до максимального значения  $\sigma_{\text{max}}$  при заданной скорости конденсации  $\omega$  и последующее ее уменьшение с увеличением толщины пленки на второй стадии. Полученные закономерности являются типичными для исследованных материалов. Экстраполяция первой стадии зависимости  $\sigma = \sigma(d)$  в направлении до пересечения с осью  $\sigma$ , позволила определить значение

напряжения  $\sigma_0$ , что соответствует характерной толщине наноконденсата  $\sim 10^{-9}$  м (формирование зародыша) для всего диапазона используемых скоростей конденсации. На рис. 2 приведены типичные зависимости  $\sigma(\omega)$  для конденсатов Cu и Al, полученные из экспериментальных кривых  $\sigma(d)$ . Как видно, характерной является неизменность  $\sigma_0$  в пределах приведенного диапазона скоростей осаждения.

Анализ полученных экспериментальных зависимостей  $\sigma(d)$  показывает, что положения характерных максимумов  $\sigma_{m\omega}$  при заданной скорости осаждения укладываются на прямую  $d_{m\omega} = k\omega_n$  в координатах  $d_{m\omega}(\omega_n)$  (вставка на рис. 2). Примечательно, что на эту же линию, кроме Cu и Al, укладываются также координаты максимальных напряжений для пленок Cr и Au.

Таким образом, для используемой кремниевой подложки угловой коэффициент наклона описываемой зависимости одинаков для всех исследованных металлических конденсатов: Cr, Cu, Au, Al. Предположительно, параметр  $k = d\sigma_{m\omega}/d\omega$ , задающий угловой коэффициент наклона прямой на вставке к рис. 2, определяет время перехода металлических конденсатов от высокодисперсной (островковой) структуры к сплошной пленке с пространственным каркасом по всей площади подложки при разных скоростях их осаждения. Тот факт, что характерные точки укладываются на одну линию, указывает на доминирующую роль подложки в формировании механических напряжений на начальной стадии осаждения конденсатов Cr, Cu, Au, Al.

Данный вывод подтверждается также результатами, приведенными на рис. 2, которые демонстрируют независимость напряжений  $\sigma_0$ , ответственных за формирование nanoостровков, от скорости конденсации.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о самоорганизующей роли подложки кремния в процессе формирования зародышей конденсации и эволюции нанодисперсной системы.

Проанализируем роль подложки в механизме формирования  $\sigma_{m\omega}$  напряжений в металлических конденсатах согласно рис. 2 (вставка). В этом аспекте следует отметить, что максимальные значения  $\sigma_{m\omega}$  для исследованных металлов достигаются при наименьших толщинах в конденсатах Cr ( $\sim 50$  nm). Наибольшей толщиной для достижения максимального уровня напряжений, как видно, обладают конденсаты Al. Различие величин  $\sigma_{m\omega}$  для исследованных металлов можно, вероятно, объяснить только с позиции особенностей адгезионных свойств этих металлов на подложках кремния.

В связи с этим целесообразно рассмотреть взаимодействие в системе металлический конденсат—кремний на атомарном уровне с учетом потенциальной способности атомов подложки с одной стороны и металлического конденсата с другой образовывать химические связи. В этом аспекте одним из главных факторов, который определяет не только тип, но и свойства этой связи и тем самым характер взаимодействия между атомами в химических реакциях, является электроотрицательность

взаимодействующих атомов, которые принимают участие в образовании химических связей.

Кремний, обладая относительно большой электроотрицательностью ( $\sim 1.8$  [12]), способен к большему присоединению электронов, чем конденсированные металлы (Cr — 1.56, Cu — 1.76, Au — 1.42, Al — 1.47). Поэтому в любом случае такое взаимодействие будет сопровождаться передачей электронов кремнию.

Для исследованных систем величина  $\Delta X_{Si-Me}$  всегда меньше 0.4, что, согласно [13], ведет к образованию ковалентной связи путем частичной передачи электронов от атомов с меньшей электроотрицательностью (металлы) к атомам с большей электроотрицательностью (Si). Доля ионной составляющей не превысит  $\sim 10\%$  [13].

Вероятно, адгезионные свойства системы кремний—металлический конденсат будут определяться именно результатом такого взаимодействия. Уменьшение электроотрицательности металлов в приведенном ряду (Cr, Cu, Au, Al) по отношению к электроотрицательности подложки должно сопровождаться также ростом уровня собственных напряжений в системе подложка—конденсат, поскольку роль подложки в образовании связей с адсорбированными атомами возрастает. Определенно выделяется медь, которая среди приведенных металлов обладает аномально высоким значением электроотрицательности. Однако следует отметить, что этот металл и по другим свойствам обладает аномальными параметрами, в частности высоким коэффициентом диффузии, большой пластичностью, способностью к двойникованию и рекристаллизации даже при комнатных температурах.

Таким образом, очевидным является факт, что в формировании адгезионных свойств металлических конденсатов на подложках Si существенный вклад должна вносить электрическая составляющая. Поэтому целесообразно проанализировать энергетические характеристики таких систем, учитывая именно этот аспект.

#### 4. Численные расчеты и обсуждение

В данном разделе при расчете электрических и механических параметров поверхностного слоя металла использованы макроскопические соотношения равновесия для элемента сплошной среды и уравнения состояния в линейном представлении. Соотношения термодинамической модели поверхностного слоя в области металла ( $x > 0$ ) представим в координатах  $x$ ,  $y$ ,  $z$  в виде [2,13]

$$\text{Div } \vec{\sigma} + \rho q \mathbf{E} = 0, \quad \Delta \varphi = \rho C_\varphi \varphi / \varepsilon_0, \quad (1)$$

$$\sigma_{ij} = \left( \left( K - \frac{2}{3} G \right) e - \alpha_t K \Delta T - K \beta \varphi \right) \delta_{ij} + 2G e_{ij},$$

$$q_v = \rho q = \rho C_\varphi (\varphi - \gamma_t \Delta T) + \beta K e, \quad (2)$$

$$\sigma_y + p = 0 \quad (\text{при } x = h), \quad \varphi = -\Phi_0,$$

$$\varphi + \psi = \text{const}, \quad \sigma_x = -\frac{\varepsilon_0}{2} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)^2 \quad (\text{при } x = 0), \quad (3)$$

$$\sigma_h = \int_0^h \sigma_y dx, \quad \sigma_y = \sigma_z, \quad \gamma = \gamma_1 + \xi \gamma_2,$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial k} = \frac{\partial(\gamma_1 + \xi \gamma_2)}{\partial k} = 0. \quad (4)$$

Здесь  $\sigma_h$  — поверхностное натяжение;  $\gamma$  — поверхностная энергия (ПЭ);  $\sigma_{ij}, e_{ij}$  — компоненты тензоров напряжений  $\hat{\sigma}$  и деформаций  $\hat{e}(i, j = 1, 2, 3)$ ;  $\sigma_{11} = \sigma_x$ ;  $\sigma_{22} = \sigma_y$ ;  $\delta$  — символы Кронекера;  $e$  — первый инвариант тензора деформаций;  $\rho$  — удельная плотность материала;  $p = 100$  кПа — атмосферное давление;  $q_v, q$  — пространственная и массовая плотности электрического заряда соответственно;  $\varphi = \Phi - \Phi_0$  — отклонение модифицированного потенциала  $\Phi$  электрического заряда от его равновесного значения  $\Phi_0$  в объеме тела далеко от поверхности;  $\Psi$  — скалярный потенциал напряженности электрического поля;  $\psi = \Psi - \Psi_0$  — отклонение потенциала  $\Psi$  от его равновесного значения  $\Psi_0$ ;  $\mathbf{E} = \nabla \Psi = \text{grad } \Psi$  — напряженность электрического поля;  $\gamma_1 = \int_0^h w_1 dx, \gamma_2 = \int_0^h w_2 dx$  — электрическая и механическая составляющие ПЭ соответственно;  $s_1 = \frac{\varepsilon_0}{2} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)^2, s_2 = \frac{\sigma_x(\sigma_x - 4\nu\sigma_y)}{2E} - \frac{(1-\nu)\sigma_y^2}{E}$  — плотность электрической и механических составляющих ПЭ;  $h$  — эффективная толщина поверхностного слоя;  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м — электрическая постоянная;  $\Delta T = T - T_0$  — изменение температуры;  $K, G$  — коэффициенты всестороннего сжатия и сдвига;  $C_\varphi$  — удельная электроемкость единицы массы сплошной среды;  $k = \sqrt{\frac{\rho C_\varphi}{\varepsilon_0}}$ ;  $\xi, k, \alpha_t, \beta, \gamma_t$  — физические характеристики материала, которые входят в уравнения состояния (2) [2,13];  $\Psi + \Phi, \psi + \varphi$  — электрохимический потенциал электронов проводимости и его изменение (приращение).

Соотношения (1)–(3) составляют систему уравнений имитационного моделирования для определения физических  $\xi, k, \alpha_t, \beta, C_\varphi, \gamma_t$  и геометрической  $h$  характеристик поверхностного слоя в области металла.

Распределения электрических зарядов  $q$  и механических напряжений  $\sigma_{ij}$  в окрестности поверхностного слоя находим с помощью соотношений (1)–(3) [13], используя метод разложения  $\sigma_{ij}$  и  $e_{ij}$  в ряды по малому параметру  $b_M = \beta \Phi_0$ .

Поверхностные натяжение  $\sigma_h$  и энергию  $\gamma$  определяем из (4), используя найденные с помощью (1)–(3) распределения электрических зарядов и механических напряжений, принимая во внимание условие равновесия (квазиравновесия) поверхностного слоя (третье соотношение в (4)).

4.1. Определение поверхностной энергии в кремнии. Соотношения для параметров механического и электрического полей в кремнии аналогичные (1)–(4). Поскольку в кремнии вблизи поверхности металла поляризация атомов достаточно большая, используем подход, согласно которому в ПЭ  $\gamma_d = \gamma_{d1} + \xi_d \gamma_{d2}$

наряду с механической  $\gamma_{d2}$  учитывается составляющая  $\gamma_{d1}$ , которая характеризует распределенные в тонком слое связанные электрические заряды (подход Тамма) [13] (по аналогии с металлом; см. (4) для  $\gamma$ ).

Для кремния в качестве параметра состояния используем модифицированный химический потенциал связанных электрических зарядов  $Z_d$  и плотность связанных электрических зарядов  $q_d$  [13]. При этом  $w_{1d} = \frac{\varepsilon_0}{2} \left( \frac{\partial Z_d}{\partial x} \right)^2$  — удельная энергия поля связанных электрических зарядов;  $z_d = Z_d - Z_{d0}$  — изменение потенциала  $Z_d$  (отклонение потенциала  $Z_d$  от его равновесного значения  $Z_{d0}$  в объеме тела далеко от поверхности [13]);  $b_{Md} = \beta_d Z_d$  — малый параметр, который используем аналогично случаю металла, поскольку ponderomotorная сила, как и в металле, нелинейная.

4.2. Определение межфазных энергии и натяжения. Межфазные энергию  $\gamma_m$  и натяжение  $\sigma_m$  на границе раздела металл–кремний определим, как и в соотношениях (4) [2,13], принимая во внимание, что межфазный слой состоит из двух частей и его эффективная толщина  $h_1 + h_2$  ( $-h_2 < x < h_1$ ):

$$\gamma_m = \gamma_4 + \xi_m \gamma_5, \quad \gamma_4 = \int_{-h_2}^{h_1} w_1 dx,$$

$$\gamma_5 = \int_{-h_2}^{h_1} w_2 dx, \quad \sigma_m = \int_{-h_2}^{h_1} \sigma_y dx, \quad \sigma_y = \sigma_z. \quad (5)$$

Здесь  $\xi_m$  — эмпирический параметр, который находим в результате решения задачи.

Для оценки  $\sigma_m$  и плотности заряда  $Q_m$  двойного электрического слоя в области металла используем соотношения [13]

$$\sigma_m = \sigma_h - \sigma_{dh}, \quad Q_m = \int_0^{h_1} \rho \omega dx, \quad (6)$$

где  $\sigma_{dh}$  — поверхностное натяжение кремния, контактирующего с воздухом. Формула для  $\sigma_m$  — известное в научной литературе соотношение (правило Антонова (1907 г.) [13]), которое, как показали расчеты, в нашем случае выполняется с точностью до 5%.

Условие равновесия межфазного слоя (для  $\gamma_m$ ) и приближенные соотношения на условных границах, отделяющих область межфазного слоя (при  $x = h$  и  $x = -h$ ), запишем в виде [13] (аналогично (4) для  $\gamma$ )

$$\frac{\partial \gamma_m}{\partial k} = \frac{\partial(\gamma_4 + \xi_m \gamma_5)}{\partial k}, \quad \sigma_y^+ + p = 0 \quad (x = +h_1),$$

$$\sigma_y^- + p = 0 \quad (x = -h_2). \quad (7)$$

Здесь плюс соответствует параметрам металла, а минус — параметрам кремния;  $p = 100$  МПа — гидростатическое давление.

4.3. Граничные соотношения. Запишем граничные условия для границы раздела сред (при  $x = 0$ ), которые частично фигурируют в [13] и соответствуют двойному электрическому слою:

$$\varphi_+ = -\Phi_0, \quad Z_- = -Z_e, \quad j_x^+ = j_x^-, \quad \sigma_y^+ = \sigma_y^-,$$

$$\sigma_x^+ = \sigma_x^-, \quad \mathbf{u}^+ = \mathbf{u}^-, \quad E_\tau^+ = E_\tau^-, \quad D_x^+ - D_x^- = \Omega, \quad (8)$$

где  $\sigma_x^\pm, \sigma_y^\pm = \sigma_z^\pm$  — механические напряжения по соответствующим нормальям,  $\mathbf{u}^\pm$  — перемещения;  $E_\tau^\pm$  — касательная составляющая напряженности электрического поля;  $D_x^\pm, P_x^\pm$  — составляющие векторов индукции электрического поля и поляризации, которые направлены по нормали (по оси  $x$ ) к границе раздела сред ( $x = 0$ );  $\Omega$  — плотность поверхностных (избыточных, нескомпенсированных) зарядов (созданных свободными электронами). Если поверхность металла не заряжена извне, то  $\Omega = 0$ .

4.4. Работа адгезии и энергия адгезионных связей. Работу адгезии  $A_{ad}$  и избыточную энергию  $\gamma_{ad}$  системы металл–кремний, сконцентрированную в окрестности границы раздела сред, определим на основе соотношений [2,13]

$$A_{ad} = \sigma_h + \sigma_{dh} - \sigma_m, \quad \gamma_{ad} = \gamma + \gamma_d - \gamma_m, \quad (9)$$

где  $\gamma_d$  — поверхностная энергия кремния, контактирующего с воздухом. Выражение для  $A_{ad}$  в (13) — известное соотношение физической химии, величина для  $\gamma_{ad}$  введена аналогично тому, как это сделано для  $A_{ad}$  в монографии [13], и носит имеет название энергии адгезионных связей. Методика расчета  $\gamma_{ad}$  разработана авторами настоящей работы на основе соотношений (1)–(9) с использованием метода малого параметра.

Для численных расчетов энергетических и адгезионных характеристик межфазного слоя контактирующих систем по выше приведенной методике, в основе которой лежат соотношения (1)–(9), использовались следующие значения физических констант для кремния (индекс „плюс“) и металлов Cr, Cu, Au, Al (индекс „минус“) [13–17]:

$$E_+ = 138 \text{ GPa}, \quad \nu_+ = 0.27, \quad q_+ = 5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3},$$

$$\sigma_{h+} = 1.328 \text{ N/m}, \quad \gamma_+ = 1.182 \text{ J/m}^2 \text{ (Si)},$$

$$E_- = 279 \text{ GPa}, \quad \nu_- = 0.21, \quad q_- = 8.33 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3},$$

$$\sigma_{h-} = 2.51 \text{ N/m}, \quad \gamma_- = 1.854 \text{ J/m}^2 \text{ (Cr)},$$

$$E_- = 132 \text{ GPa}, \quad \nu_- = 0.34, \quad q_- = 8.45 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3},$$

$$\sigma_{h-} = 2.16 \text{ N/m}, \quad \gamma_- = 1.992 \text{ J/m}^2 \text{ (Cu)},$$

$$E_- = 220 \text{ GPa}, \quad \nu_- = 0.44, \quad q_- = 3.4 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3},$$

$$\sigma_{h-} = 1.89 \text{ N/m}, \quad \gamma_- = 1.18 \text{ J/m}^2 \text{ (Au)},$$

$$E_- = 70 \text{ GPa}, \quad \nu_- = 0.35, \quad q_- = 18.6 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3},$$

$$\sigma_{h-} = 1.22 \text{ N/m}, \quad \gamma_- = 1.043 \text{ J/m}^2 \text{ (Al)}. \quad (10)$$

Величины поверхностных энергий  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$  получены для системы металл–кремний с использованием метода атомных взаимодействий с учетом центрально–симметричного потенциала  $u_{\alpha\beta}$  Борна–Майера [13]:

$$u_{\alpha\beta} = \frac{q_*^2}{R_{\alpha\beta}} - \frac{c_{\alpha\beta}}{R_{\alpha\beta}^6} - \frac{d_{\alpha\beta}}{R_{\alpha\beta}^8} + b_{\alpha\beta} \exp\left(\frac{R_{\alpha\beta}}{\rho_q}\right). \quad (11)$$

Здесь  $q_*$  — электрический заряд частиц;  $R_{\alpha\beta}$  — расстояние между частицами  $\alpha$  и  $\beta$ ;  $c_{\alpha\beta}, d_{\alpha\beta}, b_{\alpha\beta}$  — постоянные (для материалов);  $\rho_q$  — параметр „жесткости“.

На основании расчетов с использованием метода разложения по малому параметру [13,18] (малый параметр для металла —  $b_M = b\Phi_0$ , малый параметр для полупроводника —  $b_{MC} = b_C \cdot Z_C$ ) в рамках системы уравнений (1)–(9) в результате решения контактных и контактно–граничных задач для комнатной температуры установлены значения энергетических и адгезионных характеристик материала межфазного слоя в системе Si–металл (Cr, Cu, Au, Al). Результаты расчетов приведены в таблице (контактирующие системы размещены в порядке увеличения максимальных значений напряжений  $\sigma_y = \sigma_{m\omega}$ ) в соответствии с рис. 2 (вставка).

Характерным для приведенных систем на основе кремния является значение разности электроотрицательностей взаимодействующих материалов, не превышающее 0.4.

Полученные результаты содержат количественную информацию об особенностях межфазных и адгезионных взаимодействий в системе полупроводник–металл (Cr, Cu, Au, Al). В частности, в анализируемом ряду систем Si–Me возрастание  $\sigma_{m\omega}$  сопровождается уменьшением межфазной энергии, межфазного натяжения и работы адгезии. Аналогичная закономерность выполняется для нового параметра  $\gamma_{ad}$  (энергии адгезионных связей), который определен с помощью макроскопических параметров и характеризует уровень энергетического взаимодействия частиц в приповерхностном слое. Исключение для этого параметра обнаружено только в случае меди, которая является „аномальной“, как было отмечено, и по другим характеристикам. Вероятно, указанная тенденция изменения этих характеристик может служить индикатором и для других систем при необходимости предвидения изменения уровня максимальных внутренних напряжений и прогнозирования адгезионных свойств. Еще одной особенностью поведения параметров межфазного взаимодействия является практическая неизменность межфазного заряда  $Q_m$  (заряда условной обкладки двойного электрического слоя в области металла) в системах Si–Me (Cr, Cu, Au, Al) ( $Q_m \neq \Omega$ ).

Таким образом, самоорганизующая роль подложки при конденсации указанных металлов будет определяться значением разности электроотрицательностей материалов подложки и конденсата.

Для сравнения рассмотрим энергетические и адгезионные параметры систем на основе Ge, который близок по физическим свойствам к Si, но обладает большей

Термодинамические параметры взаимодействия в системе металлический конденсат–монокристаллическая полупроводниковая подложка (Si, Ge) и металлический конденсат–металлическая подложка ( $\Delta X$  — разность электроотрицательностей,  $\gamma_m$  — межфазная энергия,  $\sigma_m$  — межфазное натяжение,  $A_{ad}$  — работа адгезии,  $\gamma_{ad}$  — энергия адгезионных связей,  $Q_m$  — межфазный заряд).

№ п/п	Система	$\Delta X$	$\gamma_m, \text{J/m}^2$	$\sigma_m, \text{N/m}$	$A_{ad}, \text{N/m}$	$\gamma_{ad}, \text{J/m}^2$	$Z_{ad} = A_{ad}/\gamma_{ad}$	$Q_m, \text{C/m}^2$
1	Si–Cr	0.34	0.31	0.75	3.09	2.72	1.13	0.126
	Si–Cu	0.14	0.27	0.61	2.88	2.90	0.99	0.123
	Si–Au	0.38	0.12	0.37	2.84	2.24	1.27	0.093
	Si–Al	0.33	0.08	0.10	2.24	2.15	1.08	0.099
2	Ge–Cr	0.45	0.71	1.29	2.25	2.06	0.26	0.150
	Ge–Cu	0.25	0.20	0.46	2.73	2.71	0.27	0.110
	Ge–Au	0.58	0.07	0.24	2.68	2.01	0.45	0.078
	Ge–Al	0.54	0.22	0.46	1.79	1.74	0.34	0.125
3	Ni–Cr	0.45	0.01	0.08	6.12	4.14	1.48	0.059
	Ni–Cu	0.15	0.03	0.15	5.70	4.26	1.34	0.075
	Ni–Au	0.49	0.09	0.42	5.17	3.38	1.53	0.096
	Ni–Al	0.44	0.67	1.55	3.37	2.67	1.26	0.186

электроотрицательностью ( $X_{Ge} = 2.01$ ). Последний фактор обеспечивает для рассматриваемых металлов значение разности электроотрицательностей  $\Delta X_{Ge-Me} > 0.4$  (кроме Cu), что обеспечивает доминирование в межфазном слое контактирующих систем ионно-ковалентного типа связи. В таблице приведены термодинамические и адгезионные параметры исследованных систем на основе Ge. Как следует из приведенных результатов, поведение параметров данных систем существенно не отличается от наблюдаемого для систем Si–Me, хотя величины параметров различаются. Причиной этого является, скорее всего, относительно небольшой вклад ионной составляющей в межфазное взаимодействие контактирующих систем. Межфазная энергия для данного ряда металлов уменьшается, как и для систем на основе Si, но более чем вдвое превышает значения для Si–Cr, Si–Al. Аналогичную тенденцию обнаруживают межфазное натяжение и работа адгезии. Однако энергия адгезионных связей  $\gamma_{ad}$  в системах на основе Si больше, чем в системах на основе Ge. Поэтому, вероятно, в контактирующих системах с доминированием ковалентной связи следует ожидать лучшей адгезии. Межфазный заряд  $Q_m$  (заряд обкладки двойного электрического слоя) в системах Ge–Me также не претерпевает существенных изменений.

Для выяснения закономерностей формирования определенного типа межфазного взаимодействия рассмотрим термодинамические и адгезионные параметры межфазного взаимодействия в системе подложка–металл с другим типом химической связи, чем Si и Ge. Для примера рассмотрим Ni, который характеризуется металлическим типом связи и обладает электроотрицательностью, близкой к Si, а именно равной 1.91. Последний фактор должен обеспечивать, согласно [12], ковалентную связь в межфазном слое подложка–конденсат. Однако

существенным отличием Ni от Si является его меньшая валентность (в основном 2).

Согласно данным таблицы для этой подложки межфазная энергия в приведенном ряду металлов существенно возрастает (почти в 70 раз) в отличие от системы Si–Me, где она уменьшается почти в 4 раза. Иначе ведет себя и межфазное натяжение  $\sigma_m$  (возрастает почти в 2 раза). Работа адгезии  $A_{ad}$  в обоих случаях обладает тенденцией к уменьшению. Энергия адгезионных связей  $\gamma_{ad}$  для обоих типов контактирующих систем уменьшается, однако для системы Ni–Me данная тенденция выражена значительно сильнее. Наиболее существенной особенностью межфазного взаимодействия в системах Ni–Me является увеличение заряда для приведенного ряда металлов почти в 3 раза. В системе Si–Me обсуждаемые изменения практически отсутствуют. Такое различие поведения термодинамических и адгезионных параметров обусловлено, вероятно, наличием в Ni большой концентрации свободных электронов, которые вносят вклад в связь, формируемую в межфазном слое. Несмотря на то что  $\Delta X < 0.4$ , роль ионной компоненты будет расти, о чем свидетельствует рост межфазного заряда.

Таким образом, наиболее чувствительным параметром при анализе межфазных взаимодействий в системах Si–Me, Ni–Me является межфазная энергия. Факт постоянства межфазного заряда  $Q_m$  в исследованных системах Si–Me вполне объясним с точки зрения электронной структуры ковалентной связи, формируемой в межфазном слое.

## 5. Выводы

1. Установлены экспериментальные закономерности кинетики внутренних напряжений  $\sigma_i(d)$  в тонких пленках хрома, меди, золота, алюминия, конденсированных

на подложки монокристаллического кремния (111) с различными скоростями. Обнаружен двухстадийный характер изменения внутренних напряжений растягивающего характера.

2. Выявлены закономерности формирования механических напряжений максимального уровня. Предполагается самоорганизующая роль подложки в формировании механических напряжений в наноконденсатах.

3. На основе термодинамического подхода к изучению механоэлектрических процессов в нанослоях конденсатов на границе раздела металл–полупроводник сформулированы соотношения контактной и контактно-границной задач для нахождения распределений свободных электрических зарядов в металле и полупроводнике и соответствующих механических напряжений.

4. Для систем Si–Me, Ge–Me и Ni–Me ( $Me = Cr, Cu, Au, Al$ ) получены значения межфазного натяжения, межфазной энергии, работы адгезии и новой энергетической характеристики межфазного слоя — энергии адгезионных связей  $\gamma_{ad}$ .

5. Найдено, что энергия адгезионных связей  $\gamma_{ad}$  в системах Si–Me превышает аналогичный параметр для систем Ge–Me. Однако эта величина значительно ниже, чем для взаимодействующих металлов в системе Ni–Me.

6. Установлено, что межфазный заряд  $Q_m$  (заряд обкладки двойного слоя) в системах Si–Me, Ge–Me не претерпевает изменений, однако существенно изменяется в системе взаимодействующих металлов с Ni.

7. Предполагается, что степень самоорганизующей роли подложки при формировании наноконденсатов определяется значением разности электроотрицательностей материалов подложки и конденсата.

- [12] Л. Паулинг. Природа химической связи. Госхимиздат, М.-Л. (1947). 234 с.
- [13] В.М. Юзевич, П.М. Сопрунок. Діагностика матеріалів і середовищ. Енергетичні характеристики поверхневих шарів. ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України, Львів (2005). 292 с.
- [14] Таблицы физических величин. Справочник. Атомиздат, М. (1976). 1006 с.
- [15] К.А. Бынков, В.С. Ким, В.М. Кузнецов. Поверхностная энергия ГЦК-металлов. Препринт ТНЦ СО АН СССР № 48. Томск (1989). 34 с.
- [16] N. Eustathopoulos, J.-C. Joud. Current Topics in Mater. Sci. **4**, 281 (1980).
- [17] R.G. Linford. Solid State Surface Sci., **2**, 1 (1973).
- [18] Н.Н. Боголюбов, Ю.А. Митропольский. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. Наука, М. (1974). 504 с.

## Список литературы

- [1] M. Pletea, W. Bruckner, H. Wendrock, R. Kaltofen. J. Appl. Phys. **97**, 4908 (2005).
- [2] В.М. Юзевич, Б.П. Коман. Металлофизика и новейшие технологии **25**, 747 (2003).
- [3] B.W. Sheldon, K.H.A. Lau, A. Rajamani. J. Appl. Phys. **90**, 5097 (2001).
- [4] M. Langier. Thin Solid Films **112**, 213 (1984).
- [5] В.В. Скороход, І.В. Уварова, А.В. Рагуля. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. Академперіодика, Київ (2001). 180 с.
- [6] М.Н. Магомедов. ФТТ, **46**, 924 (2004).
- [7] Технология тонких пленок. Справочник / Под ред. А. Майсела, П. Глэнга. Сов. радио, М. (1977). Т. 1. 631 с.
- [8] В.С. Ефремов. Способ измерения перемещений. А.с. № 329386 (СССР). Опубл. в Б.И. № 7:154 (1982).
- [9] M. Jande, O. Stefan. Thin Solid Films **112**, 127 (1984).
- [10] Б.П. Коман, Ж.Г. Юхимюк. Устройство для измерения толщины напыляемой пленки. А.с. ©1461127 (СССР). Опубл. в Б.И. № 7:74 (1989).
- [11] Ж.Г. Юхимюк, В.Г. Костышин, Б.П. Коман. Емкостный датчик для измерения толщины напыляемой пленки. А.с. № 1366872 (СССР). Опубл. в Б.И. № 3:135 (1988).