

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ РОСТУ ОКСИДУ НА ПОВЕРХНІ ПРИ ДИФУЗІЇ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ В УМОВАХ ДІЇ “КИСНЕВОГО НАСОСА”

А.І. ОЛЕШКЕВИЧ,¹ А.М. ГУСАК,² С.І. СИДОРЕНКО,¹ С.М. ВОЛОШКО¹

¹Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”
(Просп. Перемоги, 37, Київ 03056)

²Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького
(Бульв. Т.Г. Шевченка, 81, Черкаси 18031)

УДК 539.219.3
©2010

Запропоновано моделі, які дозволяють прогнозувати кінетику росту оксиду на поверхні тонких плівок. Вважають, що у двошаровій системі матеріал “нижнього” шару дифундує по границях зерен матеріалу “верхнього” шару і реакція його окислення на зовнішній поверхні створює додаткову рушійну силу дифузії. Кількість дифузанта, яка витрачається на утворення оксиду, не бере далі участі у процесі масоперенесення, тому градієнт концентрації не знижується. За умов додаткового впливу “кисневого насоса” на поверхні тонких плівок рушійна сила процесу, зумовлена градієнтом концентрації, продовжує діяти достатньо довго. Процес росту оксиду міді на поверхні шару нікелю в двошаровій системі Cu/Ni розглянуто з урахуванням різних механізмів дифузії міді – об’ємної крізь оксид, поверхневої вздовж міжфазної границі “метал–оксид”, по потрійних стиках границь зерен, а також за комбінованим механізмом – поверхневої та об’ємної дифузії. Встановлено, що механізм дифузії суттєво впливає на форму та розмір оксидного шару, а також на його ефективну товщину. Проаналізовано вплив параметрів масоперенесення на ефективний показник росту оксиду.

динамічно зумовлюють процеси дифузії в об’ємі. У багатошарових системах зовнішня поверхня відіграє роль “кисневого насоса”, що прокачує матеріал “нижнього” шару крізь “верхній” за зернограничним механізмом без проникнення атомів дифузанта в об’єм зерен верхнього шару. Процеси на поверхні виступають як додаткова (до градієнта концентрації) рушійна сила масопереносу.

Рушійною силою масопереносу атомів матеріалу “нижнього” шару до поверхні є градієнт концентрації. Якщо дифузанта, що виходить на поверхню, відводиться (за механізмом поверхневої дифузії) в напрямку від стику “границя зерна – поверхня” або окислюється, то градієнт концентрації не знижується і рушійна сила процесу, зумовлена градієнтом концентрації, продовжує діяти достатньо довго. Термодинамічний аналіз показує, що енергія Гіббса реакції окислення міді, марганцю, нікелю, олова, хрому і алюмінію від’ємна, що також можна розглядати як рушійну силу процесу перерозподілу компонентів у зразку шляхом масопереносу, при якому система переходить у стан з меншою енергією.

Фактом, що підтверджує загальний характер ролі поверхні як додаткової рушійної сили масоперенесення в тонкоплівкових системах, є такий: поверхня діє як “кисневий насос” і у разі інверсії матеріалів шарів, тобто і коли Me₁ – нижній, а Me₂ – верхній шар двошарової структури, і коли Me₂ – нижній, а Me₁ – верхній шар [4].

Рушійна сила такого роду досить наочно проявляється для двошарової системи “мідь (100 нм) – нікель (100 нм)”. На початкових стадіях дифузії (при температурах порядку 0,3 T_{пл} утворення оксиду Cu₂O на зовнішній поверхні створює “кисневий насос” – атоми міді з “нижнього” шару дифундують по границях зерен “верхнього” шару без проникнення в об’єм зерен Ni.

1. Вступ

Експериментальні дані для цілої низки багатошарових систем, отриманих конденсацією у вакуумі: Cu–Me (Me – Ni, Mn, Sn, Cr, Co), Cu–Mn–Sn, Cu–Cr–Al, Cu–Ni–Au, Cr–Cu–Ni, Cr–Cu–Ni–Au, Al – Me (Me – Ti, Ni, V, Cr, Ta, Mo, Co), YBa₂Cu₃O_{7-x} – Me (Me – Ni, V, Ti, Mo, Nb, Al), Me–Si (Me – Mo, Ti, Cr, W, Ni, Pt), Pt–Ni–Si, Ni–Ti–Si, Ti–W–Si, Au–Co–Si, Al–Ti–W–Si, Au–Ni–Me–Si (Me – Mo, W, Ti), Au–Me–Mo–Si (Me – Co, Ni, Pt, Pd), Au–Pd–Me–Ti–Si (Me – Mo, Cr), свідчать, що у випадку, коли товщина шарів може бути порівняна з розміром дифузійної зони, швидкість і напрямок міграції атомів виявляються залежними від фізико-хімічного стану зовнішньої поверхні [1–3]. Процеси оксидоутворення, що протікають на зовнішній поверхні при підвищених температурах, термо-

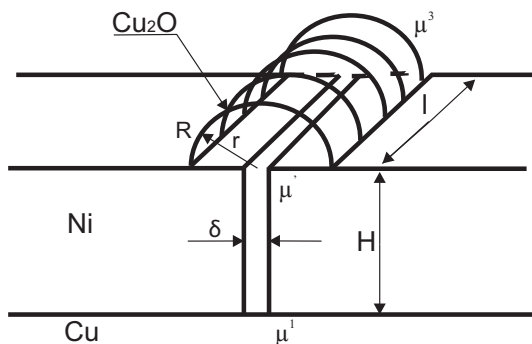


Рис. 1. Формування оксиду Cu на поверхні плівки Ni за умов об'ємного механізму дифузії (оксид має форму півциліндра)

У припущенні, що реакція оксидування в системі Cu–Ni відіграє роль “кисневого насоса”, який створює додаткову рушійну силу дифузії, раніше нами запропонований математичний опис даного процесу [5]. Його ідея полягала у тому, що в системі рівнянь Фіка, які описують масоперенесення атомів міді по границях зерен і по поверхні шару нікелю, враховується протікання реакції окислення. Вважалося, що мідь, яка йде на утворення оксиду, не бере далі участі в дифузійному процесі. Тому постійно з міді, що продифундувала на поверхню шару нікелю, виділяється певна її частина на утворення оксиду. В результаті одержано розподіл концентрації Cu в шарі нікелю завтовшки H з урахуванням оксиду, що утворився. При цьому використання константи реакції окислення дозволило варіювати швидкість утворення оксиду і врахувати процес накопичення дифузанта в приповерхневому шарі. За допомогою запропонованої досить простої моделі, яка в цілому добре узгоджується з експериментальними даними, вдалося підтвердити ідею про вплив оксиду, що виникає на зовнішній поверхні, – як стимулятора зернограничної дифузії в об'ємі. У той же час у зазначеній моделі окислення трактували як гомогенну (в межах поверхневого шару) реакцію, яку описували певним підгоночним коефіцієнтом швидкості реакції. При цьому неявно припускали, що утворений прошарок оксиду не впливає на процес поверхневої дифузії.

Подальший розвиток модельних уявлень потребує відповіді на питання: за яким механізмом відбувається формування оксидного шару на поверхні тонких плівок. Тому метою даної роботи є математичний опис та прогнозування кінетики росту оксиду міді на поверхні шару нікелю в системі Cu/Ni з урахуванням різних механізмів дифузії міді – об'ємної крізь оксид,

поверхневої вздовж міжфазної границі “метал–оксид” тощо.

2. Формування оксиду за рахунок об'ємної дифузії міді

Розглянемо бікристал з границею зерен шириною δ та довжиною l (рис. 1). Атоми міді з нижнього шару дифундують по границі крізь шар Ni та утворюють на поверхні оксид Cu_2O . У даній моделі враховують зростання оксиду лише за механізмом об'ємної дифузії Cu крізь Cu_2O (випадок циліндричної симетрії). Вважаємо, що атоми металу дифундують крізь оксид швидше, ніж кисень. Тобто дифузія металу назовні та ріст оксиду на поверхні відбувається більш інтенсивно, ніж іде окислення границь мікрочастінок. У цьому випадку для потоків вздовж границі зерен і через об'єм оксиду приймаємо наближення квазістаціонарності. Це, зокрема, дозволяє уникнути необхідності розв'язання рівняння другого закону Фіка для зернограничної дифузії, натомість виразивши потік вздовж границі зерен через різницю хімічних потенціалів на “кінцях” (стиках границі з міддю і з оксидом) і зернограничний коефіцієнт Онзагера [6].

Оскільки в даній моделі всі атоми міді, які пройшли вздовж границі зерна, далі мігрують до зовнішньої поверхні через напівциліндричний шар оксиду (із віссю, яка проходить вздовж стику границі зерен із поверхнею та радіусом $r \in [r_0, R]$), то можемо використати умову “зшивання” у вигляді закону збереження повного потоку дифундуючої речовини:

$$n^{gb} L^{gb} \frac{\mu_1 - \mu'}{H} \delta l = n^{\text{Cu}_2\text{O}} j_{\text{Cu}}(R) \pi R l, \quad (1)$$

де n^{gb} , $n^{\text{Cu}_2\text{O}}$ – кількість атомів на одиницю об'єму в границі зерен та в об'ємі Cu_2O відповідно; L^{gb} – коефіцієнт Онзагера для зернограничної дифузії:

$$L^{gb} = \frac{c^{gb} D_{gb}}{kT}, \quad (2)$$

c^{gb} – зерногранична концентрація міді; D_{gb} – коефіцієнт дифузії міді по границях зерен; μ_1 – хімічний потенціал чистої міді; μ' – хімічний потенціал міді в Ni на границі з Cu_2O ; H – товщина шару Ni; $j_{\text{Cu}}(R)$ – густина потоку атомів міді через зовнішню границю напівциліндричного шару оксиду Cu_2O .

Знаходимо густину потоку з умови квазістаціонарності (яка для оксиду є майже очевидною – оскільки

оксид практично стехіометричний, то концентрація в ньому повинна бути постійна в часі):

$$\frac{\partial c_{\text{Cu}}}{\partial t} = -\text{div} j_{\text{Cu}}(r) = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r j_{\text{Cu}}(r)) \approx 0. \quad (3)$$

Отже (див. також [7]),

$$r j_{\text{Cu}}(r) = -r L^{\text{Cu}_2\text{O}} \frac{\partial \mu}{\partial r} = \text{const}. \quad (4)$$

Умова (3) просто означає, що повний потік через будь-який циліндричний переріз є однаковим. Стандартне рішення диференціального рівняння (4) з граничними умовами: $\mu = \mu'$ при $r = \delta/2$ та $\mu = \mu_3$ при $r = R$ має вигляд

$$\mu(r) = \mu' + (\mu_3 - \mu') \frac{\ln(2r/\delta)}{\ln(2R/\delta)}, \quad (5)$$

звідки маємо

$$r j_{\text{Cu}}(r) = R j_{\text{Cu}}(R) = L^{\text{Cu}_2\text{O}} \frac{\mu' - \mu_3}{\ln(2R/\delta)} \quad (6)$$

(див. також [7]), де μ_3 – хімічний потенціал міді в Cu_2O на границі з атмосферою за сталого тиску, $L^{\text{Cu}_2\text{O}}$ – коефіцієнт Онзагера для дифузії міді в об'ємі Cu_2O , який дорівнює

$$L^{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{2}{3} \frac{D_{\text{bulk}}}{kT}, \quad (7)$$

D_{bulk} – коефіцієнт об'ємної дифузії міді, $2/3$ – мольна концентрація міді в оксиді.

Підставимо (6) в закон збереження (1) і отримаємо такий вираз:

$$n^{gb} L^{gb} \frac{\mu_1 - \mu'}{H} l \delta = n^{\text{Cu}_2\text{O}} L^{\text{Cu}_2\text{O}} \frac{(\mu' - \mu_3)}{R \ln(2R/\delta)} \pi R l. \quad (8)$$

З цього виразу знаходимо «проміжний» хімічний потенціал μ' (приймавши $n^{gb} \approx n^{\text{Cu}_2\text{O}}$):

$$\mu' = \frac{L^{gb} \frac{\mu_1}{H} \ln(2R/\delta) + L^{\text{Cu}_2\text{O}} \mu_3 t (\pi/\delta)}{(\pi/\delta) L^{\text{Cu}_2\text{O}} + \frac{L^{gb} \ln(2R/\delta)}{H}}. \quad (9)$$

Запишемо рівняння балансу потоків на рухомій границі:

$$\left(\frac{2}{3} n^{\text{Cu}_2\text{O}} - 0 \right) \frac{dR}{dt} = n^{\text{Cu}_2\text{O}} \frac{L^{\text{Cu}_2\text{O}} (\mu' - \mu_3)}{R \ln 2R/\delta} - 0. \quad (10)$$

Коефіцієнт $\frac{2}{3}$ – кількість атомів міді в одиниці об'єму у сполуці Cu_2O , тобто кількість атомів міді становить $\frac{2}{3}$ від загальної кількості атомів.

Звідси

$$\frac{dR}{dt} = \frac{3 L^{\text{Cu}_2\text{O}} (\mu' - \mu_3)}{2 R \ln(2R/\delta)}. \quad (11)$$

Підставивши μ' з (9) і розв'язавши диференціальне рівняння, отримаємо такий розв'язок у вигляді залежності радіуса від часу:

$$\frac{H}{L^{gb} (\mu_1 - \mu_3)} \left(R^2 - \left(\frac{\delta}{2} \right)^2 \right) + \frac{2}{3} \frac{1}{L^{\text{Cu}_2\text{O}} (\mu_1 - \mu_3) (\pi/\delta)} \times \\ \times \left[R^2 \left(\frac{\ln(2R/\delta)}{2} - \frac{1}{4} \right) - \left(\frac{\delta}{2} \right)^2 \frac{1}{4} \right] = t. \quad (12)$$

Різниця $(\mu_1 - \mu_3)$ пропорційна термодинамічній рушійній силі (на 1 атом) утворення Cu_2O із міді та кисню.

У програмному середовищі Visual Basic 6 побудовано модель, яка дозволяє аналізувати залежність відстані від границі зерна, на якій утворився оксид міді, від часу. Результати розрахунків представлено на рис. 2. Використовували такі дані: $H = 100$ нм, $\mu_1 - \mu_3 = 2,1 \cdot 10^{-19}$ Дж/атом, $\delta = 5$ Å, $T = 873$ К, $t_{\text{max}} = 1000$ с, $r_0 = 1$ нм.

Якщо $D_{gb} = 10^{-14} - 10^{-12}$ см²/с, а $D_{\text{bulk}} = 10^{-17} - 10^{-15}$ см²/с, то за 1000 с розмір оксиду порівняно з початковим значенням r_0 змінюється несуттєво. В подальшому при збільшенні коефіцієнтів дифузії на порядок величини максимальне значення радіуса збільшується приблизно втричі. В цілому збільшення коефіцієнтів дифузії на 4 порядки величини приводить до зростання радіуса в 10 разів. Тобто ріст оксиду на поверхні системи за об'ємним механізмом може відбуватися ефективно за умови досить високих значень коефіцієнтів як об'ємної, так і зернограничної дифузії ($10^{-10} - 10^{-13}$ см²/с).

За логарифмічною залежністю радіуса від часу (рис. 2, б) визначено ефективний показник росту оксиду $K = d \ln R / d \ln t$ вкінці часового інтервалу вимірювання, який для 1, 2, 3, 4 та 5 випадків становить 0,01; 0,09; 0,29; 0,4 та 0,43 відповідно. Необхідно зазначити, що величина K змінюється у процесі відпаду та прямує до 0,5.

Введемо ефективну товщину еквівалентного шару оксиду:

$$H_{\text{ef}} L_{\text{Ni}} l = \frac{1}{2} \pi R^2 l,$$

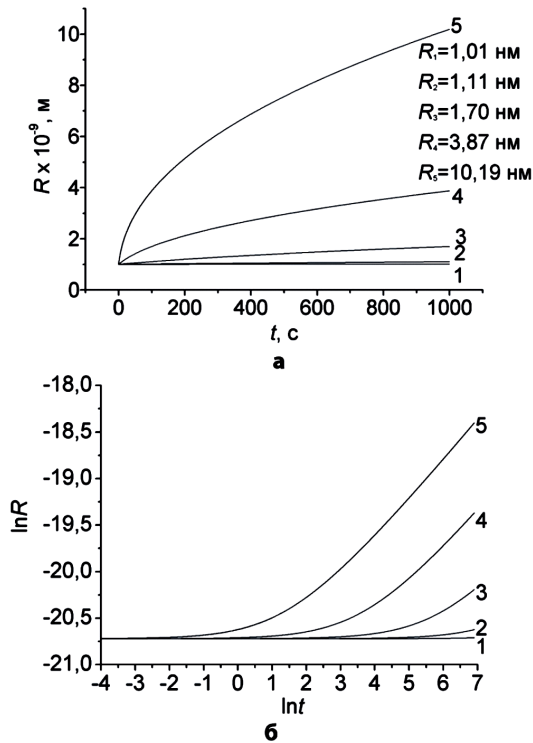


Рис. 2. Кінетика росту оксиду (а) та логарифмічна залежність зміни радіуса із часом (б) при таких параметрах: 1 – $D_{gb} = 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{bulk}} = 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$; 2 – $D_{gb} = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{bulk}} = 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$; 3 – $D_{gb} = 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{bulk}} = 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$; 4 – $D_{gb} = 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{bulk}} = 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$; 5 – $D_{gb} = 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{bulk}} = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$

тоді

$$H_{\text{еф}} = \frac{\pi R^2}{2L_{\text{Ni}}}$$

L_{Ni} – розмір зерна Ni ($L_{\text{Ni}} = 20 \text{ нм}$).

Значення $H_{\text{еф}}$, отримані для випадків 1, 2, 3, 4 та 5, становлять 0,08; 0,1; 0,22; 1,2; 8,15 нм. Показник ступеня росту K для ефективної товщини, очевидно, вдвічі більший, ніж для радіуса циліндра.

3. Формування оксиду за рахунок поверхневої дифузії міді вздовж міжфазної границі “метал – оксид”

У даному випадку розглядають вихід атомів міді на поверхню шару Ni по границях зерен довжиною l та шириною δ з формуванням двовимірної пластини оксиду Cu_2O висотою h_0 (рис. 3). При цьому вважають, що рух атомів Cu відбувається вздовж інтерфейсу “Ni – Cu_2O ” у приповерхневому шарі δ_{int} в на-

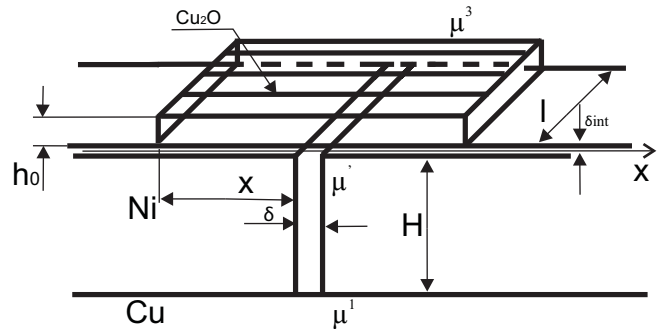


Рис. 3. Формування оксиду на поверхні півки Ni за рахунок поверхневої дифузії міді

прямку осі x . Таким чином, оксид “добудовується” з обох боків пластини за рахунок поверхневої дифузії Cu (розмір оксиду у цьому напрямку становить X).

Запишемо рівняння балансу двох потоків:

$$n^{gb} L^{gb} \frac{\mu^1 - \mu'}{H} \delta l = 2n^{\text{int}} L^{\text{int}} \frac{\mu' - \mu_3}{X} \delta_{\text{int}} l, \quad (13)$$

де L^{int} – коефіцієнт Онзагера для дифузії вздовж інтерфейсу:

$$L^{\text{int}} = \frac{c^{\text{int}} D_{\text{int}}}{kT},$$

c^{int} – концентрація міді на інтерфейсі; D_{int} – коефіцієнт дифузії міді вздовж інтерфейсу, n^{int} – кількість атомів на міжфазній границі, $n^{\text{int}} \sim n^{gb}$.

Швидкість росту оксиду знаходимо із рівняння балансу (потік, що надходить до зовнішнього краю, йде на добудову оксидного шару на dX):

$$n^{\text{int}} L^{\text{int}} \frac{\mu' - \mu_3}{X} \delta_{\text{int}} l dt = \frac{2}{3} n^{\text{Cu}_2\text{O}} dX h_0 l, \quad (14)$$

де μ_3 – хімічний потенціал міді в Cu_2O на границі з атмосферою за сталого тиску.

Величина h_0 – це асимптотична товщина острівців при латеральному розростанні, в загальному випадку вона визначається не термодинамічними, а кінетичними параметрами. Утворення острівців шляхом латерального розростання було пояснено П. Гассом у Франції, К. Лавуайє у США (острівці зростали до товщини порядку 10 нм і далі росли латерально). Моделі утворення таких острівців було розроблено в роботах [8–10]. Товщина визначається як певне співвідношення коефіцієнта дифузії і швидкості реакції на границі.

Отже,

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3}{2} L_{\text{int}} \frac{(\mu' - \mu_3) n^{\text{int}} \delta_{\text{int}}}{X n^{\text{Cu}_2\text{O}} h_0} \quad (15)$$

З рівняння (13) виразимо μ' :

$$\mu' = \frac{L^{gb} \mu_1 X \delta + 2 L_{\text{int}}^{\text{int}} \delta_{\text{int}} \mu_3 H}{2 L_{\text{int}}^{\text{int}} \delta_{\text{int}} H + L^{gb} X \delta} \quad (16)$$

Підставляючи вираз (16) у вираз (15) і розв'язуючи диференціальне рівняння відносно координати x за часом, отримуємо такий розв'язок:

$$t = \frac{3 \delta_{\text{int}}^2 \delta L_{\text{int}}^{\text{int}^2} L^{gb} H}{h_0 (\mu_1 - \mu_3)} \left(X - \left(\frac{\delta}{2} \right) \right) + \frac{3 n \delta_{\text{int}} \delta^2 L_{\text{int}}^{\text{int}^2} L^{gb^2} H}{4 h_0 (\mu_1 - \mu_3)} \left(X^2 - \left(\frac{\delta}{2} \right)^2 \right) \quad (17)$$

Результати моделювання представлено на рис. 4. Значення коефіцієнтів дифузії вибрані в тих самих межах, що і в моделі 1. Але замість коефіцієнта об'ємної дифузії в даному випадку використовувався коефіцієнт дифузії атомів міді вздовж інтерфейсу – D_{int} .

Вхідні дані: $H = 100$ нм, $\mu_1 - \mu_3 = 2,1 \cdot 10^{-19}$ Дж/атом, $\delta = \delta_{\text{int}} = 5$ Å, $T = 873$ К, $t_{\text{max}} = 1000$ с, $h_0 = 2$ нм.

Можна зробити висновок, що характер залежності $X = f(t)$ суттєво змінюється порівняно з моделлю 1. У даному випадку оксид на поверхні росте набагато швидше при значеннях коефіцієнтів дифузії $D_{gb} = 10^{-11} - 10^{-10}$ см²/с та $D_{\text{int}} = 10^{-12} - 10^{-11}$ см²/с.

В інтервалі $D_{\text{int}} = 10^{-15} - 10^{-13}$ см²/с розмір оксиду змінюється несуттєво; при $D_{\text{int}} = 10^{-12} - 10^{-11}$ см²/с швидкість росту оксиду стрибкоподібно зростає і значення X становить 96 нм, що майже на порядок вище від максимального значення радіуса, отриманого в моделі 1. Це пов'язано із більшою швидкістю дифузії вздовж інтерфейсу порівняно з об'ємним механізмом, який вважався домінуючим у першій моделі.

Ефективні показники росту оксиду для випадків 1, 2, 3, 4 та 5 становлять: 0,03; 0,25; 0,69; 0,72; 0,58 відповідно, і перевищують значення, одержані для моделі 1. Слід відзначити, що показник росту спочатку збільшується, а потім зменшується.

Ефективна товщина шару оксиду в даній моделі визначається за формулою

$$H_{\text{еф}} = 2X \frac{h_0}{L_{\text{Ni}}}$$

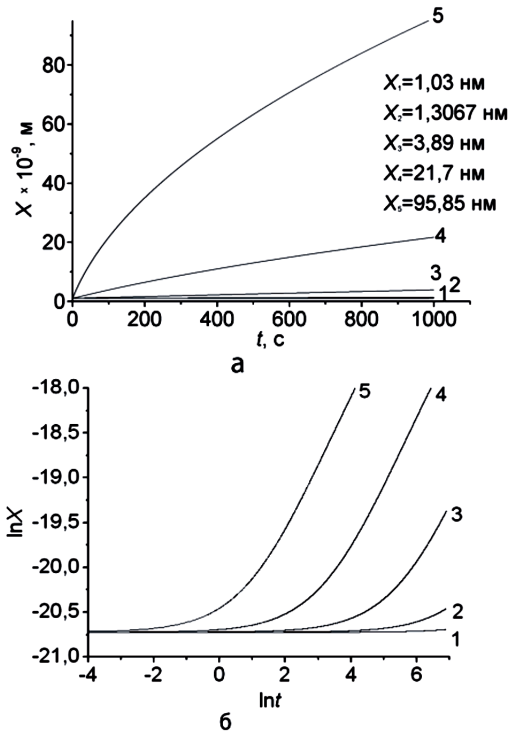


Рис. 4. Залежність відстані, на яку поширився оксид, від часу (а) та відповідна логарифмічна залежність (б): 1 – $D_{gb} = 10^{-14}$ см²/с, $D_{\text{int}} = 10^{-15}$ см²/с; 2 – $D_{gb} = 10^{-13}$ см²/с, $D_{\text{int}} = 10^{-14}$ см²/с; 3 – $D_{gb} = 10^{-12}$ см²/с, $D_{\text{int}} = 10^{-13}$ см²/с; 4 – $D_{gb} = 10^{-11}$ см²/с, $D_{\text{int}} = 10^{-12}$ см²/с; 5 – $D_{gb} = 10^{-10}$ см²/с, $D_{\text{int}} = 10^{-11}$ см²/с

Значення $H_{\text{еф}}$ при $L_{\text{Ni}} = 20$ нм, отримані для випадків 1, 2, 3, 4 та 5, становлять 0,2; 0,26; 0,78; 4,34; 19,2 нм. При порівнянні бачимо, що ці значення вищі за значення, отримані в першій моделі.

Підкреслимо, що вказана модель перестає бути адекватною, коли X досягає половини розміру зерна нікелю, оскільки це означає змикання оксидних смуг у суцільний оксидний шар, після чого окислення повинно відбуватись за іншим механізмом і, мабуть, значно повільніше. Тому при розрахунках $H_{\text{еф}}$ вибране значення L_{Ni} для випадків 4 та 5 є не досить коректним.

4. Формування оксиду внаслідок дифузії міді по потрійних стиках границь зерен

У даному випадку розглядають дифузії атомів міді переважно по потрійних стиках границь зерен. Допускаємо, що стик має форму трубки шириною δ (рис. 5). Оксид Cu_2O росте у формі напівсфери з раді-

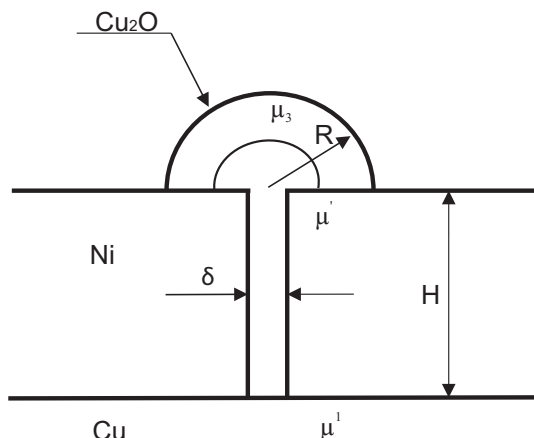


Рис. 5. Формування оксиду на поверхні в області стику границь зерен

усом r ($r \in [r_0, R]$). Отже, використовуємо сферичну симетрію.

Закон збереження потоку виглядає таким чином:

$$n^{\text{joint}} L^{\text{joint}} \frac{\mu_1 - \mu'}{H} \pi \left(\frac{\delta}{2} \right)^2 = n^{\text{Cu}_2\text{O}} j_{\text{Cu}}(R) 2\pi R^2, \quad (18)$$

де n^{joint} – кількість атомів у потрійному стику границь зерен; L^{joint} – коефіцієнт Онзагера для дифузії по потрійних стиках границь зерен:

$$L^{\text{joint}} = \frac{c^{\text{joint}} D_{\text{joint}}}{kT},$$

c^{joint} – концентрація міді в потрійному стику границь зерен; D_{joint} – коефіцієнт дифузії міді по потрійних стиках границь зерен.

Умова квазістаціонарності у сферичному зразку [7]:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 j_{\text{Cu}}(r)) \approx 0. \quad (19)$$

Стандартне рішення диференціального рівняння (19) з граничними умовами $\mu = \mu'$ при $r^2 = \delta/2$ та $\mu = \mu_3$ при $r^2 = R^2$ має вигляд

$$\mu(r) = \mu' + (\mu_3 - \mu') \left(\frac{1}{\delta/2} - \frac{1}{R} \right), \quad (20)$$

звідки

$$r^2 j_{\text{Cu}}(r) = R^2 j_{\text{Cu}}(R) = n^{\text{Cu}_2\text{O}} L^{\text{Cu}_2\text{O}} \frac{\mu' - \mu_3}{\frac{1}{\delta/2} - \frac{1}{R}}. \quad (21)$$

Підставляючи вираз для потоку в формулу (18), отримуємо

$$n^{\text{joint}} L^{\text{joint}} \frac{\mu_1 - \mu'}{H} \left(\frac{\delta}{2} \right)^2 = 2n^{\text{Cu}_2\text{O}} L^{\text{Cu}_2\text{O}} \frac{(\mu' - \mu_3)}{\frac{1}{\delta/2} - \frac{1}{R}}. \quad (22)$$

З цього виразу знаходимо μ' ($n^{\text{joint}} \approx n^{\text{Cu}_2\text{O}}$):

$$\mu' = \frac{(\delta^2 L^{\text{joint}} \mu_1) \left(\frac{2}{\delta} - \frac{1}{R} \right) + 8L^{\text{Cu}_2\text{O}} \mu_3 H}{8n^{\text{Cu}_2\text{O}} L^{\text{Cu}_2\text{O}} H + L^{\text{joint}} \delta^2 \left(\frac{2}{\delta} - \frac{1}{R} \right)}. \quad (23)$$

Запишемо рівняння балансу потоків для швидкості росту оксиду, виразивши потік атомів міді з формули (18):

$$\left(n^{\text{Cu}_2\text{O}} \frac{2}{3} - 0 \right) \frac{dR}{dt} = j_{\text{Cu}}(R) - 0, \quad (24)$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{3}{2} L^{\text{Cu}_2\text{O}} \frac{(\mu' - \mu_3)}{\frac{1}{\delta/2} - \frac{1}{R}} \frac{1}{R^2}. \quad (25)$$

Підставивши μ' в рівняння (25), отримаємо шуканий розв'язок

$$t = \frac{16L^{\text{Cu}_2\text{O}} H}{9\delta^2 L^{\text{joint}} (\mu_1 - \mu_3)} \left(R^3 - \frac{\delta^3}{8} \right) + 2\delta L^{\text{joint}} \left(R^3 - \frac{\delta^3}{8} \right) - \delta^2 L^{\text{joint}} \left(R^2 - \frac{\delta^2}{4} \right). \quad (26)$$

Ефективні показники росту оксиду становлять: 0,02; 0,1; 0,24; 0,3 та 0,32 відповідно до проаналізованих випадків 1 – 5, представлених на рис. 6, б.

Визначимо ефективну товщину шару оксиду за формулою

$$H_{\text{еф}} = \frac{4\pi R^3}{6L_{\text{Ni}}^2}.$$

Значення $H_{\text{еф}}$ при $L_{\text{Ni}} = 20$ нм для випадків 1, 2, 3, 4 та 5 становлять 0,005; 0,008; 0,03; 0,18; 1,5 нм і є приблизно на порядок меншими за значення, отримані за попередніми моделями.

Результати моделювання, проведеного за вхідними даними, аналогічними моделі 1 (за тим винятком, що коефіцієнт для дифузії по стиках границь зерен приймали на порядок більшим від коефіцієнта дифузії по границях зерен та ширину стику вважали рівною 10 Å), наведено на рис. 6, а. Величина R для $t_{\text{max}} = 1000$

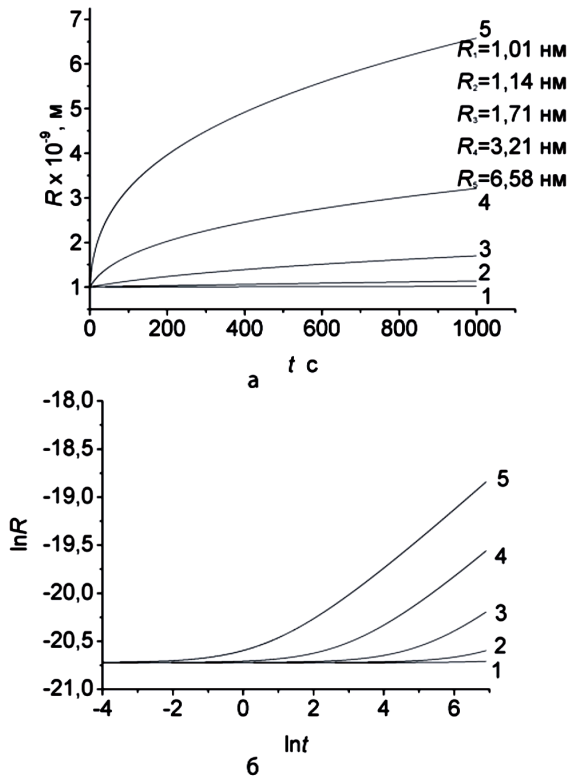


Рис. 6. Залежність радіуса оксиду від часу (а) та відповідна логарифмічна залежність (б): 1 - $D_{\text{joint}} = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{bulk}} = 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$; 2 - $D_{\text{joint}} = 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{bulk}} = 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$; 3 - $D_{\text{joint}} = 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{bulk}} = 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$; 4 - $D_{\text{joint}} = 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{bulk}} = 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$; 5 - $D_{\text{joint}} = 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{bulk}} = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$

с набагато менша, ніж за моделлю 2 та приблизно дорівнює значенням, одержаним за моделлю 1, крім випадку, коли $D_{\text{joint}} = 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{bulk}} = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$. У цьому випадку розмір оксиду, розрахований за першою моделлю, приблизно в 1,5 раза більший. Таким чином, за умов прийнятої нами геометрії потрібного стику границь зерен, внесок у загальну кількість речовини, яка бере участь в оксидуванні за цим механізмом, є незначним.

5. Формування оксиду за комбінованим механізмом – поверхневої та об’ємної дифузії міді

Розглянемо ріст оксиду на поверхні для випадку, коли він росте у двох напрямках, добудовуючись по краях за рахунок дифузії вздовж інтерфейсу “метал – оксид”, та перпендикулярно до інтерфейсу за рахунок об’ємної дифузії Cu крізь оксид (рис. 7). В цьому

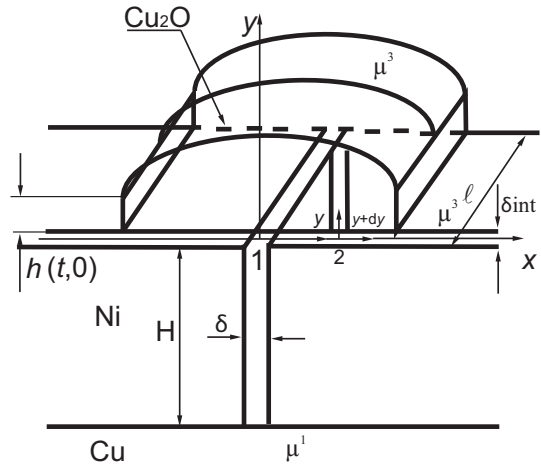


Рис. 7. Формування оксиду на поверхні за рахунок поверхневої та об’ємної дифузії міді

сенсі модель близька до моделі зернограничної дифузії Фішера [11] з “відсмоктуванням” дифузанта в об’єм зерен, але враховує також рух зовнішніх міжфазних границь.

Нехай оксид, що росте на поверхні, має форму, показану на рис. 7. Приймаємо, що дифузія атомів міді йде як вздовж міжфазного інтерфейсу, тобто по осі x (розмір оксиду в цьому напрямку – X), так і в об’єм утвореного оксиду Cu_2O , тобто по осі y .

1. Закон збереження речовини для точки 1:

$$L^{gb} \frac{\mu_1 - \mu'}{H} l \delta = -L^{\text{int}} \left. \frac{\partial \mu}{\partial x} \right|_{x=0} 2\delta_{\text{int}} l. \quad (27)$$

У формулі (27) не беруть до уваги потік, що пов’язаний з дифузією атомів міді крізь шар оксиду, оскільки за умови $X \ll h \frac{L^{\text{int}}}{L^{\text{Cu}_2\text{O}}}$ цим потоком можна знехтувати.

2. Закон збереження речовини для інтервалу 2 шириною dx в наближенні квазістаціонарності:

$$\delta_{\text{int}} l \left[-L^{\text{int}} \left. \frac{\partial \mu}{\partial x} \right|_x - \left(-L^{\text{int}} \left. \frac{\partial \mu}{\partial x} \right|_{x+dx} \right) \right] n^{\text{int}} = n^{\text{Cu}_2\text{O}} L^{\text{Cu}_2\text{O}} \frac{\mu(x) - \mu_3}{h(t,x)} dx l; \quad (28)$$

$$n^{\text{int}} L^{\text{int}} \frac{\partial^2 (\mu(x) - \mu_3)}{\partial x^2} dx = n^{\text{Cu}_2\text{O}} \frac{L^{\text{Cu}_2\text{O}}}{\delta_{\text{int}}} \frac{\mu(x) - \mu_3}{h(t,x)} dx; \quad (29)$$

Висота оксидного шару h в нм для кожного з 5-ти дифузійних каналів та значення X при $t_{\max} = 1000$ с і коефіцієнтах дифузії для трьох випадків (K_y – ефективний показник росту оксиду вздовж осі y , K_x – ефективний показник росту оксиду вздовж осі x)

Номер каналу	1 випадок $X = 6,7$ нм $K_x = 0,58$		2 випадок $X = 24,5$ нм $K_x = 0,51$		3 випадок $X = 69,8$ нм $K_x = 0,41$	
$n = 1$	$h = 1,37$	$K_y = 0,31$	$h = 4,35$	$K_y = 0,59$	$h = 16,8$	$K_y = 0,57$
$n = 2$	$h = 1,28$	$K_y = 0,26$	$h = 3,52$	$K_y = 0,54$	$h = 12,2$	$K_y = 0,52$
$n = 3$	$h = 1,19$	$K_y = 0,19$	$h = 2,76$	$K_y = 0,47$	$h = 8,3$	$K_y = 0,46$
$n = 4$	$h = 1,09$	$K_y = 0,11$	$h = 1,99$	$K_y = 0,38$	$h = 5,04$	$K_y = 0,39$
$H_{\text{еф}}$	0,99 нм		8,35 нм		71,5 нм	

$$\frac{\partial^2 (\mu(x) - \mu_3)}{\partial x^2} = \frac{L^{\text{Cu}_2\text{O}} n^{\text{Cu}_2\text{O}}}{L^{\text{int}} \delta_{\text{int}} n^{\text{int}}} \frac{\mu(x) - \mu_3}{h(t, x)},$$

$$0 < x < X(t), \tag{30}$$

де $\mu(x)$ – хімічний потенціал міді в Ni на границі з Cu_2O в точці на осі x ; $h(t, x)$ – висота оксидного шару в точці x у момент часу t .

Тепер запишемо рівняння швидкості росту оксиду для дифузії Cu вздовж міжфазної поверхні:

$$-n^{\text{int}} L^{\text{int}} \frac{\partial \mu}{\partial x} \Big|_{x(t)} l \delta_{\text{int}} dt = \frac{2}{3} n^{\text{Cu}_2\text{O}} dx h(t, 0) l, \tag{31}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3 \delta_{\text{int}} n^{\text{int}}}{2 h(t, 0) n^{\text{Cu}_2\text{O}}} \left(-L^{\text{int}} \frac{\partial \mu}{\partial x} \Big|_{x(t)} \right). \tag{32}$$

Тут коефіцієнт $\frac{2}{3}$ – кількість атомів міді в одиниці об'єму сполуки Cu_2O .

Рівняння швидкості росту оксиду для об'ємної дифузії Cu вздовж осі y :

$$n^{\text{Cu}_2\text{O}} L^{\text{Cu}_2\text{O}} \frac{\mu(x) - \mu_3}{h(t, x)} dx l dt = \frac{2}{3} n^{\text{Cu}_2\text{O}} dh(t, x) dx l. \tag{33}$$

Отримаємо

$$\frac{dh(t, x)}{dt} = \frac{3 L^{\text{Cu}_2\text{O}} (\mu(x) - \mu_3)}{2 h(t, x)}. \tag{34}$$

Систему рівнянь (27), (30), (32), (34) розв'язували методом стрільби. Розв'язок дає залежності $h(t, x)$ та $x(t)$. Моделювання проведене за такими даними: $H = 100$ нм, $\mu_1 - \mu_3 = 2,1 \cdot 10^{-19}$ Дж/атом, $\delta = \delta_{\text{int}} = 5$ Å, $n = 5$ (n – кількість дифузійних каналів, по яких атоми міді рухаються в об'єм вздовж осі y , враховуючи, що $n = 1$ – центральний канал в початку координат, $n = 5$ – останній канал в точці X), $T = 873$ К, $t_{\max} = 1000$ с, $h_0 = 1$ нм (h_0 – висота оксидного шару в початковий момент часу).

Проаналізовано три випадки, значення коефіцієнтів дифузії для яких приймали такими:

1. $D_{gb} = 10^{-12}$ см²/с, $D_{\text{int}} = 10^{-13}$ см²/с, $D_{\text{bulk}} = 10^{-15}$ см²/с;
2. $D_{gb} = 10^{-11}$ см²/с, $D_{\text{int}} = 10^{-12}$ см²/с, $D_{\text{bulk}} = 10^{-14}$ см²/с;
3. $D_{gb} = 10^{-10}$ см²/с, $D_{\text{int}} = 10^{-11}$ см²/с, $D_{\text{bulk}} = 10^{-13}$ см²/с.

Результати моделювання (див. таблицю) дозволяють зробити такий висновок. Оксид росте таким чином, що його розмір вздовж осі x більший, ніж вздовж осі y . Крім того, максимум вздовж осі y спостерігається для того каналу, який є центральним, тобто збігається з виходом на поверхню границі зерна.

Порівнюючи з моделями 1-3, можна відзначити, що в моделі 4 оксид зростає до більших розмірів, що зумовлено одночасною дією двох механізмів дифузії.

Визначимо ефективну товщину шару оксиду за формулою

$$H_{\text{еф}} = \frac{2}{L_{\text{Ni}}} \left(\frac{X}{n} + \sum_{i=1}^n h_i \right).$$

Порівняємо ефективний коефіцієнт росту оксиду K_x вздовж осі x зі значеннями, одержаними за попередніми моделями. Для випадку, коли $D_{gb} = 10^{-10}$ см²/с, $D_{\text{int}} = 10^{-11}$ см²/с, $D_{\text{bulk}} = 10^{-13}$ см²/с він становить 0,57, що приблизно дорівнює значенню для моделі 2 при $D_{gb} = 10^{-10}$ см²/с та $D_{\text{int}} = 10^{-11}$ см²/с, тобто вплив об'ємного механізму дифузії є несуттєвим. Для випадку $D_{gb} = 10^{-11}$ см²/с, $D_{\text{int}} = 10^{-12}$ см²/с, $D_{\text{bulk}} = 10^{-14}$ см²/с – $K_x = 0,5$, це значення є меншим, ніж для другої моделі, але більшим, ніж для першої при $D_{gb} = 10^{-11}$ см²/с, $D_{\text{bulk}} = 10^{-14}$ см²/с. Це свідчить про те, що дифузія розвивається як за об'ємним механізмом, так і вздовж інтерфейсу “метал – оксид”. І нарешті, для випадку $D_{gb} = 10^{-12}$ см²/с, $D_{\text{int}} = 10^{-13}$ см²/с, $D_{\text{bulk}} = 10^{-15}$ см²/с – $K_x = 0,41$, що приблизно дорівнює значенню, розрахованому за моделлю 1 для випадку, коли $D_{gb} = 10^{-10}$ –

10^{-11} см²/с, $D_{\text{bulk}} = 10^{-13} - 10^{-14}$ см²/с, і є більшим за значення, отримані в моделі 3, – таким чином, дифузія розвивається як за об'ємним механізмом, так і за зернограничним.

Проаналізуємо значення ефективних коефіцієнтів росту оксиду K_y для координати y для трьох випадків при $L_{\text{Ni}} = 20$ нм, представлених у таблиці. В першому випадку, оксид найбільш інтенсивно зростає в області першого каналу, який збігається з виходом границі зерна на поверхню; у другому та третьому випадках швидкість росту збільшується за всіма 5-ма каналами, але найвища швидкість досягається в 1 та 2 каналах. Крім того, спостерігається зменшення K_x одночасно зі збільшенням K_y . Тобто дифузія стає швидшою вздовж осі y , що свідчить про зростання ролі об'ємної дифузії.

6. Висновки

Запропоновані моделі дозволяють одержати теоретичні уявлення про механізм та кінетику росту оксиду на поверхні тонких плівок. Оскільки в даній роботі розглянуто чотири різні моделі “кисневого насоса”, то виникає питання, яка з цих моделей або яка їх комбінація реалізується при різних температурах відпаду. Це, вочевидь, буде залежати від морфології плівки (латерального розміру зерна) та від співвідношення коефіцієнтів зернограничної, об'ємної та дифузії вздовж інтерфейсу “метал – оксид”. Судячи з отриманих вище закономірностей росту оксиду, при низьких температурах можна очікувати режим насоса, який визначається дифузією вздовж потрійних стиків границь зерен, а при високих – дифузією в об'ємі оксиду.

1. M.A. Vasylyev and S.I. Sidorenko, *Diffusion and Surface Segregation* (Міністерство освіти України, Київ, 1999).
2. С.И. Сидоренко, Ю.Н. Макогон, С.М. Волошко, *Материаловедение тонкопленочных наноструктур. Диффузия и реакции* (Наукова думка, Киев, 2000).
3. S.I. Sidorenko, D.L. Beke, and A.A. Kikineshi, *Material science of nanostructures* (Naukova Dumka, Kyiv, 2002).
4. С.И. Сидоренко, Ю.Н. Макогон, С.М. Волошко, *Актуальные проблемы тонкопленочного материаловедения* (Наукова думка, Київ, 2009).
5. С.М. Волошко, С.И. Сидоренко, Ю.В. Черкащенко, Г.В. Луценко, *Металлофизика и новейшие технологии* **20**, 7 (1999).
6. Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий, *Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах* (Металлургия, Москва, 1974).

7. A. M. Gusak and M.V. Yarmolenko, *Journal of Applied Physics* **73**, 10 (1993).
8. L. Klinger, Y. Brechet, and G. Purdy, *Acta Mater.* **46**, 8 (1998).
9. G. Lucenko and A. Gusak, *Microelectronic Engineering* **70** (2003).
10. М.О. Пасічний, А.М. Гусак, *Металлофизика и новейшие технологии* **20**, 7 (1999).
11. J.C. Fisher, *Journal of Applied Physics* **27**, 8 (2005).

Одержано 10.02.10

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА ОКСИДА НА ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ДИФФУЗИИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДНОГО НАСОСА

А.И. Олешкевич, А.М. Гусак, С.И. Сидоренко, С.М. Волошко

Резюме

Предложены модели, которые позволяют прогнозировать кинетику роста оксида на поверхности тонких пленок. Считается, что в двухслойной системе материал “нижнего” слоя диффундирует по границам зерен к внешней поверхности и реакция его окисления создает дополнительную движущую силу диффузии. Диффузант, который идет на образование оксида, не принимает в дальнейшем участия в процессе массопереноса, поэтому градиент концентрации не уменьшается и движущая сила процесса, обусловленная градиентом концентрации, продолжает действовать достаточно долго. Процесс роста оксида меди на поверхности слоя никеля в двухслойной системе Cu/Ni рассмотрен с учетом различных механизмов диффузии меди – объемной через оксид, поверхностной вдоль межфазной границы “металл–оксид”, по тройным стыкам границ зерен, а также по комбинированному механизму – поверхностной и объемной диффузии. Установлено, что механизм диффузии оказывает существенное влияние на форму и размер оксидного слоя, а также на его эффективную толщину. Проанализировано влияние параметров массопереноса на эффективный показатель роста оксида.

THE MODELING OF OXIDE GROWTH PROCESS ON THE SURFACE DURING THE DIFFUSION IN THIN FILMS UNDER CONDITIONS OF “OXYGEN PUMP” ACTION

A.I. Oleshkevych¹, A.M. Gusak², S.I. Sidorenko¹, S.M. Voloshko¹

¹National Technical University of Ukraine “Kyiv. Politekh. Inst.” (37, Prosp. Peremogy, Kyiv 03056, Ukraine),

²B. Khmel'nyts'kyi Cherkasy National University (81, T.G. Shevchenko Blvd., Cherkasy 18031, Ukraine)

Summary

We propose models which allow one to predict the growth kinetics for an oxide on the surface of thin films. It is assumed that, in a

two-layer system, a material of the “lower” layer diffuses on the boundaries of grains of a material of the “upper” layer, and the reaction of its oxidation on the external surface creates an additional motive force of the diffusion. The amount of a diffusate spent on the formation of an oxide takes no participation further in the process of mass transfer. Therefore, the concentration gradient does not decrease. Under conditions of an additional influence of the “oxygen pump” on the surface of thin films, the motive force of the process caused by the concentration gradient continues to act for a sufficiently long time. We consider the process of growth of cop-

per oxide on the nickel surface layer in the two-layer system Cu/Ni with regard for different mechanisms of diffusion of copper such as the volume diffusion through the oxide, the surface diffusion along the metal-oxide interface and the triple joints of the boundaries of grains, and the combined mechanism including the surface and volume diffusions. It is established that the mechanism of diffusion affects significantly the shape and size of the oxide layer and its effective thickness. We analyze the influence of parameters of the mass transfer on the effective index of growth of the oxide.