

АКТИВАЦИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ И ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПРИ ИМПУЛЬСНЫХ МЕТОДАХ ВОЗДЕЙСТВИЯ

М.И. Маркевич, А.С. Подольцев, А.М. Чапланов
Институт электроники НАН Б, Логойский тракт, 22, г. Минск, 220090, Беларусь,
тел. +375-17-2813332, e-mail: chap@inel.bas-net.by

В работе представлены результаты исследований процесса активации твердофазных реакций в тонких пленках при импульсных методах воздействия.

Введение

В последнее время активно проводятся научные исследования структурно-фазовых превращений в тонких пленках металлов и других материалов под действием импульсных методов термообработки (лазерной, импульсной фотонной обработки) в связи с широким использованием этих методов в технологических процессах микро и нанозлектроники. Познав законы структурно-фазовых превращений можно направлять их по определенному пути и оптимизировать.

Основная часть

Высокие скорости нагрева и охлаждения оказывают влияние на кинетику перераспределения вакансий, кинетику синтеза (разложения) веществ.

Использована модель перераспределения вакансий при импульсном лазерном отжиге тонких пленок [1-3], включающая в себя:

- коэффициент поглощения и отражения излучения материалом образца, а также теплопроводность и теплоемкость не зависят от температуры;
- вероятность перехода вакансий в каждое последующее состояние не зависит от предыдущего состояния;
- перескок вакансии более чем на одно межатоное расстояние считается маловероятным;
- зерна пленок аппроксимируются шестигранными призмами;
- стоками для вакансий служат как естественные поверхности раздела (границы зерен, поверхность пленки). Данная физическая может быть представлена следующими дифференциальными уравнениями:

$$\rho(z) \cdot c_p(z) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda(z) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + N(t) \cdot q(z)$$

$$q(z) = A \cdot E \cdot k_1 \exp(-k_1 \cdot z), \quad z < z_1$$

$$q(z) = 0 \quad z > z_1$$

$$N(t) = \begin{cases} 1, & t \leq \tau; \\ 0, & t > \tau; \end{cases}$$

$$\frac{dV}{dt} = -v_1 \frac{(V - \exp(-E_f / k_B T))}{n} \exp(-E_M / k_B T)$$

Граничное условие при $z=0$

$$\left[\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z=0} = \alpha_0 (T - T_0);$$

Граничное условие при $z = l$

$$\left[-\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right]_{z=l} = \alpha_1 (T - T_0);$$

Начальные условия при $t=0$:

$$V = V_0 \\ T = T_0$$

где z - продольная координата, T - температура, t - время, $A = 1-R$, k_1 - поглощательная способность и коэффициент поглощения соответственно, C_p - теплоемкость, λ - теплопроводность, ρ - плотность, l - толщина пленки и подложки, α_0 - коэффициент теплообмена на облучаемой поверхности, учитывающий вклад конвективной и лучистой составляющей теплообмена, α_1 - коэффициент теплообмена с обратной стороны пластины, n - среднее число скачков вакансий, E - плотность мощности излучения, τ - продолжительность лазерного импульса, V - относительная концентрация вакансий.

Для упрощения анализа зависимости концентрации вакансий от температуры с учетом

$$\frac{dT}{dt} = \beta = \frac{q \cdot A}{\rho \cdot c_p \cdot h},$$

где β - скорость нагрева, q - плотность мощности излучения, t - время, A - поглощательная способность, c_p - теплоемкость, h - толщина пленки, ρ - плотность вещества.

Уравнение перераспределения вакансий с учетом скорости нагрева имеет вид:

$$\frac{dV}{dT} = -v_1 \frac{(V - \exp(-E_f / KT))}{n \cdot \beta} \cdot \exp(-E_M / k_B T)$$

$$V = V_0 \quad \text{при } T = T_0$$

Отметим, что при нагреве короткими импульсами скорость нагрева $\frac{dT}{dt}$ изменяется мало. Так, например, в работе [4] эта величина полагалась постоянной. В работах [1-3] приведены зависимости изменения концентрации вакансий от температуры. Анализ этих зависимостей показывает, что при нагревании образца с высокой скоростью, (при условии, что начальная концентрация вакансий близка к равновесной) текущая концентрация вакансий не достигает своего равновесного значения.

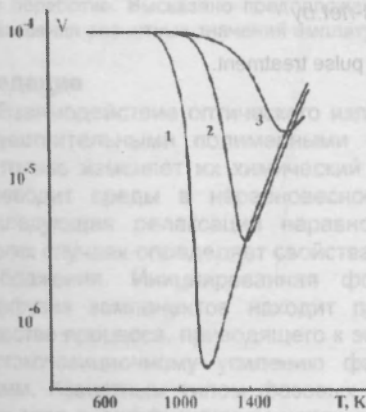


Рис.1 Изменение концентрации вакансий в тонких пленках никеля: $V_0=10^{-4}$, 1. $Z_0=10^9$ град/с, 2. $Z_0=10^{10}$ град/с, 3. $Z_0=10^{11}$ град/с ($Z_0 = p \cdot \beta$), $T_H=293$ К, $E_M=1.2$ эВ, $E_F=1.5$ эВ.

На рис. 1 представлены зависимости концентрации вакансий от температуры в тонких пленках никеля с неравновесной концентрацией вакансий при различных значениях структурно-кинетического коэффициента Z_0 ($Z_0 = p \cdot \beta$, где β – скорость нагрева, p – среднее число скачков вакансий до стоков). В начальный момент отжига концентрация вакансий уменьшается, причем ее минимальное значение определяется скоростью нагрева пленки и начальной степенью пересыщения ее вакансиями. Следовательно, собирательная рекристаллизация в тонких пленках ГЦК металлов и миграция межзеренных границ происходит при высокой степени пересыщения пленок вакансиями, что существенно влияет на энергию активации рекристаллизации в пленках, которая близка к энергии миграции вакансий.

Наряду с перераспределением вакансий и других дефектов в тонких пленках и на поверхности твердых тел под действием подводимой энергии в нагреваемом теле могут происходить реакции разложения (синтеза) вещества с исходной концентрацией $f = 1$ по уравнению

$$\frac{df}{dt} = -K(T) \cdot f \text{ при зависящей от температуры константе скорости}$$

$$K(T) = \frac{k \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{R \cdot T}\right)$$

Интегрирование этого уравнения в пределах $\Delta t = t^j - t^{j-1}$ от t^{j-1} до t^j , в допущении, что в течение времени Δt рост температуры $\Delta T = T^j - T^{j-1} \ll T^{j-1}$ приводит к рекуррентной формуле, выражающей следующее значение концентрации через предыдущее [5]:

$$f^j = f^{j-1} \exp\left[-K(T^{j-1}) \cdot \Delta t^j \cdot \psi(\xi)\right]$$

где

$$\psi(\xi) = \frac{\exp \xi - 1}{\xi}, \quad \xi > 0$$

$$\psi(\xi) = 1, \quad \xi = 0$$

$$\xi = \left(1 + \frac{\Delta H}{R \cdot T^{j-1}}\right) \cdot \frac{\beta^j \Delta t^j}{T^{j-1}}$$

Здесь произведение $\Delta t^j \cdot \psi(\xi)$, где $\psi(\xi) > 1$, может рассматриваться как некоторая эффективная продолжительность, в течение которого действует постоянная температура T^{j-1} . Эта продолжительность больше, чем Δt^j . В допущении, что рост температуры на каждом интервале времени Δt^j происходит со скоростью $\beta^j > 0$, $\Delta T^j = \beta^j \cdot \Delta t^j$. Таким образом, мы получили выражение для концентрации реагента на этапе нагрева, из которого следует, что изменение концентрации реагента зависит не только от температуры, но и от скорости ввода энергии.

На этапе остывания, интеграл, посредством которого вычисляется концентрация исходного вещества в условиях воздействия нестационарной температуры, будучи выражен через скорость реакции разложения (синтеза) после импульсного термического воздействия:

$$\ln f = \int K(T) \cdot dt$$

$$K(T) = \frac{k \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{R \cdot T}\right)$$

Методом, изложенным в [6], приводится к виду:

$$\ln f = K(T_0) \cdot \frac{R \cdot T_0^2}{\Delta H \cdot \beta}$$

где $\beta < 0$ – скорость остывания в момент окончания импульсного нагрева.

Заключение

Таким образом, и во время импульсного нагрева, и после его окончания, концентрация образовавшегося вещества зависит не только от величины нагрева, но и от скорости нагрева или остывания.

Список литературы

1. Markevich M.I., Tochitsky E.I., Chaplanov A.M. // Thin Solid Films. – 1989. – Vol. 168. – P. 363–368.

2. Маркевич М.И., Чапланов А.М. // Физика металлов и металловедение. – 1986. – Т. 62, №1. – С.21–25.
3. Маркевич М.И., Чапланов А.М. // Физика металлов и металловедение. – 1985. – Т. 60, №2. – С.405–407.
4. Маркевич М.И., Чапланов А.М. //Металлофизика. - 1985. - Т. 7, №3. - С.100 - 103.
5. Маркевич М.И., Чапланов А.М. // Физика и химия обработки материалов. – 2002. - №4. - С. 90-93.
6. Чапланов А.М., Маркевич М.И. // Неорганические материалы. - 2003. - Т.39, №3. С. 1 – 3.
7. Вейко В.П., Метев С. М. Лазерные технологии в микроэлектронике. София: Изд-во Болгарской АН, 1991.- 363 с.
8. Подольцев А.С., Желтов Г.И. // Квантовая электроника. - 1989. - Т. 16. - №10. - С. 2136 - 2140.
9. де Брейн Н.Г. Асимптотические методы в анализе Пер. с англ. М.А. Евграфова. - М.- ИЛ.- 1961. - 247 с.

ACTIVATION PROCESS IN THIN FILMS AND BARRIER LAYER BY PULSE TREATMENT

M.I. Markevich, A.M. Chaplanov, A.S. Podolsev

*Institute of Electronics NAN of Republic of Belarus, Logoyski trakt 22, Minsk 220090,
tel. +375-17-2813332, e-mail: chap@inel.bas-net.by*

Results of investigation of the activation process in thin films and barrier layer by pulse treatment.

