

УДК: 538.93

PACS: 01 30.-y

Кинетика реакционной диффузии в nano-пленочной паре системы Ag-Sn

В. В. Богданов

*Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
bogdanov@karazin.ua*

Кинетика латерального распространения фазы Ag_3Sn в nano-пленочных диффузионных парах Ag-Sn исследована в интервале температур 140–200°C методами оптической и электронной микроскопии. С использованием теоретического анализа кинетики распространения фазы, ускоренной зернограничной диффузией, рассчитана скорость распространения фазы. Из сравнения экспериментально измеренной и теоретически рассчитанной скоростей распространения фазы вычислен коэффициент зернограничной диффузии атомов Sn в растущей фазе Ag_3Sn .

Ключевые слова: реакционная диффузия, диффузионная пара Ag-Sn, динамический коэффициент диффузии, диффузионная кинетика, тонкие пленки, nano-структура.

Кінетика латерального поширення фази Ag_3Sn у nano-плівкових дифузійних парах Ag-Sn досліджено в інтервалі температур 140–200°C методами оптичної та електронної мікроскопії. Використовуючи теоретичний аналіз кінетики поширення фази з урахуванням прискорюючого впливу на неї дифузії межами зерен, розраховано швидкість поширення фази. Із порівняння експериментально вимірної і теоретично розрахованої швидкостей поширення фази обчислено коефіцієнт зерномежової дифузії атомів Sn у фазі Ag_3Sn , що росте.

Ключові слова: реакційна дифузія, дифузійна пара Ag-Sn, динамічний коефіцієнт дифузії, дифузійна кінетика, тонкі плівки, nano-структура.

The kinetics of lateral Ag_3Sn phase propagation induced by grain boundary interdiffusion in nano-grained thin-film diffusion couple Ag-Sn were studied in a temperature range 140–200°C by optical microscopy and SEM. By the use of theoretical analysis of the phase propagation kinetics, accelerated by grain boundary diffusion, the velocity of phase propagation was calculated. By comparison experimentally measured phase propagation rates with the theoretically calculated ones the grain-boundary diffusion coefficient of Sn atoms in the growing phase was calculated.

Keywords: reactive diffusion, diffusion couple Ag-Sn, dynamic diffusion coefficient, diffusion kinetics, thin films, nano-structure.

Диффузия в интерметаллических фазах, формирующихся и растущих в процессе взаимной диффузии двух веществ, происходит не так, как диффузия в стабильных интерметаллидах. Так называемые динамические коэффициенты диффузии, характеризующие кинетику роста соединений, существенно отличаются от изотопных коэффициентов, измеренных в гомогенных соединениях. Между тем, именно динамические коэффициенты являются наиболее употребляемыми, поэтому понимание источника их различий и факторов, влияющих на динамические коэффициенты, очень важны.

В работе изучается роль разных структурных дефектов в кинетике роста интерметаллических соединений и оценивается вклад путей легкой диффузии (межзеренных границ и свободной поверхности) в динамические коэффициенты диффузии.

Наиболее пригодным объектом для таких исследований являются nano-дисперсные тонкие пленки, где вклад путей легкой диффузии в общий диффузионный поток является определяющим. Кроме того, характеристики реакционной диффузии в тонкопленочных объектах представляют интерес для микроэлектроники, в частности, тонкопленочная система Ag-Sn важна в связи с развитием новых технологий создания электронных схем с контактами, не содержащими свинца, на основе Sn с подслоем Cu, Ag и других металлов.

Постановка и методика эксперимента

Практически все исследования реакционной диффузии в тонких пленках были проведены с использованием диффузионных пар, в которых один из компонентов был нанесен на другой так, что глубина

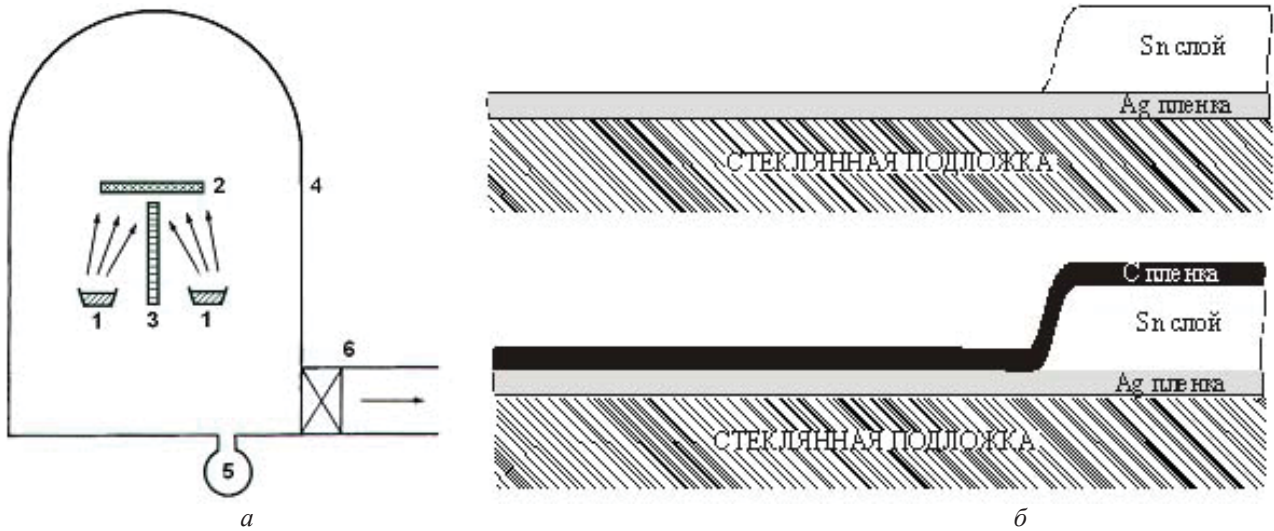


Рис. 1. Схематическое изображение вакуумной системы для напыления тонких пленок (а) 1 – испаритель; 2 – подложка; 3 – разделительный экран; 4 – вакуумная камера; 5 – измеритель давления; 6 – система откачки воздуха. и используемых в экспериментах образцов (б).

диффузионной зоны была ограничена толщиной пленки [1-5]. В нашем исследовании применялась принципиально иная постановка диффузионного эксперимента. Изучалась латеральная реакционная диффузия на примере системы Ag-Sn с использованием нано-размерных тонкопленочных диффузионных пар торцевого типа с небольшим перекрытием между составляющими компонентами (рис. 1б).

В этой геометрии реакционная диффузия осуществляется в направлении, параллельном поверхности пленки, и диффузионные зоны распространения растущей фазы практически неограниченны. Таким образом, кинетика роста интерметаллического соединения в течение реакционной взаимной диффузии могла быть легко измерена.

Образцы получали последовательным вакуумным напылением Ag и Sn пленок на подложки из стекла и (001) NaCl. Применяя подложки двух типов, мы ожидали, что различие в условиях смачивания и химической активности разных подложек повлияет на структуру, а значит и на диффузионную проницаемость межзеренных границ Ag-пленки.

Экран, типа лезвия, отделял два независимых термических испарителя (рис. 1а). Перекрытие шириной ~5 мкм между пленками серебра и олова определялось расстоянием между лезвием и подложкой. Для получения нано-размерных поликристаллических пленок серебра напыление проводилось на холодные (комнатная температура) подложки с большой скоростью (~10 нм/с). Толщина Ag-пленки не варьировалась и составляла 80 нм.

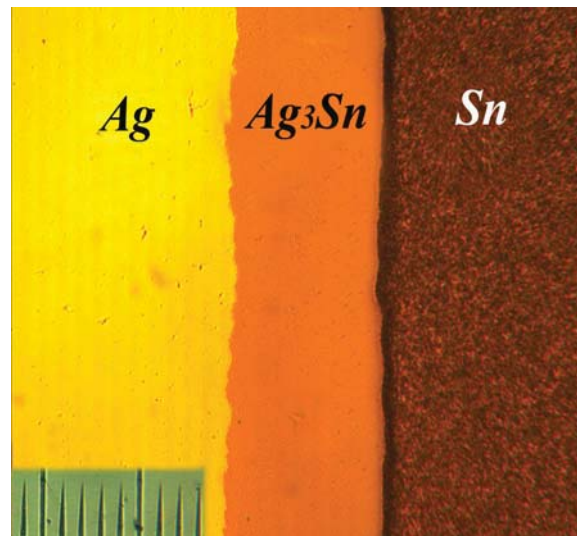
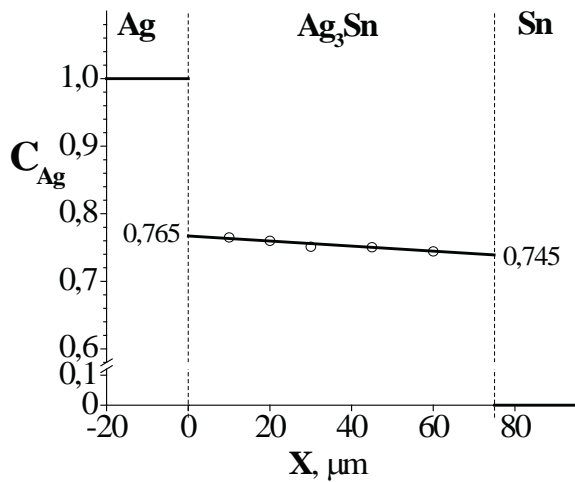


Рис. 2. Слева – график распределения концентрации Ag в диффузионной зоне системы Ag-Sn; справа – микрофотография диффузионной зоны тонкопленочного образца Ag-Sn на стеклянной подложке после отжига при 180°C в течение 2 ч. Одно деление линейки соответствует 10 мкм.

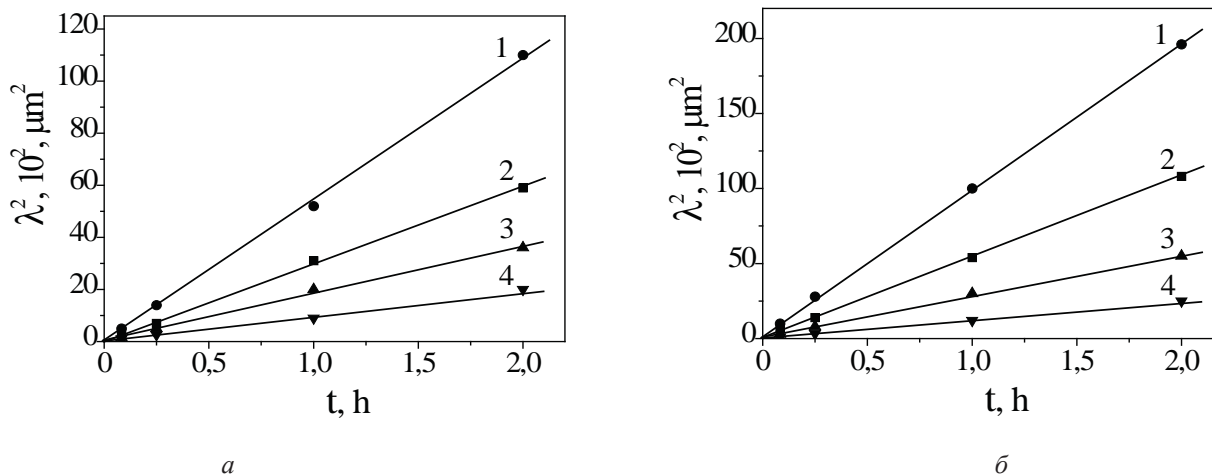


Рис. 3. Графическое изображение зависимости от времени отжига (t) ширины зоны реакционной диффузии (λ – ширина слоя фазы Ag_3Sn) в пленках серебра при разных температурах отжига $T^\circ\text{C}$: 1 – 200; 2 – 180; 3 – 160; 4 – 140. а – стеклянная подложка, б – подложка NaCl.

Как показали предварительные эксперименты [6], в диффузионной паре Ag-Sn реакционная диффузия осуществляется униполярно – только за счет миграции атомов олова к фронту реакции, так что пленка олова служит лишь источником диффузии. Чтобы обеспечить необходимый ресурс источника, напыляли слой олова толщиной ~3 мкм.

При использовании тонкопленочных диффузионных пар нужно учитывать, что, кроме диффузии по межзеренным границам, вклад в кинетику латерального распространения фазы может давать поверхностная диффузия. Для того чтобы блокировать поверхностную диффузию и отделить вклад диффузии по границам зерен в кинетику формирования фазы, после напыления пленок серебра и олова, некоторые из образцов запылялись слоем углерода толщиной ~40 нм (рис. 1б). В этих образцах распространение фазы могло осуществляться только вследствие диффузии олова через сеть межзеренных границ Ag-пленки.

Образцы отжигались изотермически в атмосфере очищенного водорода при температурах $T = 140; 160; 180; 200^\circ\text{C}$. Время отжига варьировалось от 5 минут до 2 часов. На последовательных этапах отжига формирующиеся диффузионные зоны изучались методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеновской спектроскопии.

Результаты эксперимента

Хотя диаграмма равновесия системы Ag-Sn указывает на возможность существования в ней двух интерметаллических соединений, во всем интервале исследуемых температур в диффузионной зоне тонкопленочной системы Ag-Sn торцевого типа формировалась только одна ϵ -фаза Ag_3Sn (рис. 2), которая в процессе реакционной диффузии

распространялась вдоль пленки серебра.

Кинетика латерального расширения фазы подчиняется параболическому закону $\lambda^2 \sim t$ (рис. 3). Скорость латерального расширения фазы в тонкопленочных парах на подложке NaCl выше, чем на стеклянной подложке.

В экспериментах, в которых сравнивались скорости распространения фазы Ag_3Sn в Ag-пленках, покрытых и не покрытых слоем углерода, был получен неожиданный результат. Скорости распространения фазы в покрытых углеродом образцах были такими же или даже большими, чем скорости в непокрытых образцах, особенно на поздних стадиях реакционной диффузии.

На первый взгляд кажется странным, что покрытие поверхности пленки углеродом приводит к уменьшению скорости распространения вдоль нее фронта реакционной диффузии. В непокрытых пленках существует два параллельных потока диффузии: по свободной поверхности и вдоль границ зерен, в то время как в пленках, покрытых слоем углерода, возникает только зернограничный поток.

Ситуацию прояснили электронно-микроскопические исследования морфологии фазы. Было обнаружено, что в непокрытых углеродом пленках серебра, наряду с латеральным распространением фазы, происходит также рост фазы в направлении нормали к поверхности пленки (рис. 4). Из-за нормального роста, требующего дополнительного материала, скорость латерального распространения становится меньше, чем в пленках, покрытых слоем углерода, где нормальный рост отсутствует.

Обсуждение результатов эксперимента

Полученные результаты указывают на то, что распространение интерметаллической фазы Ag_3Sn в

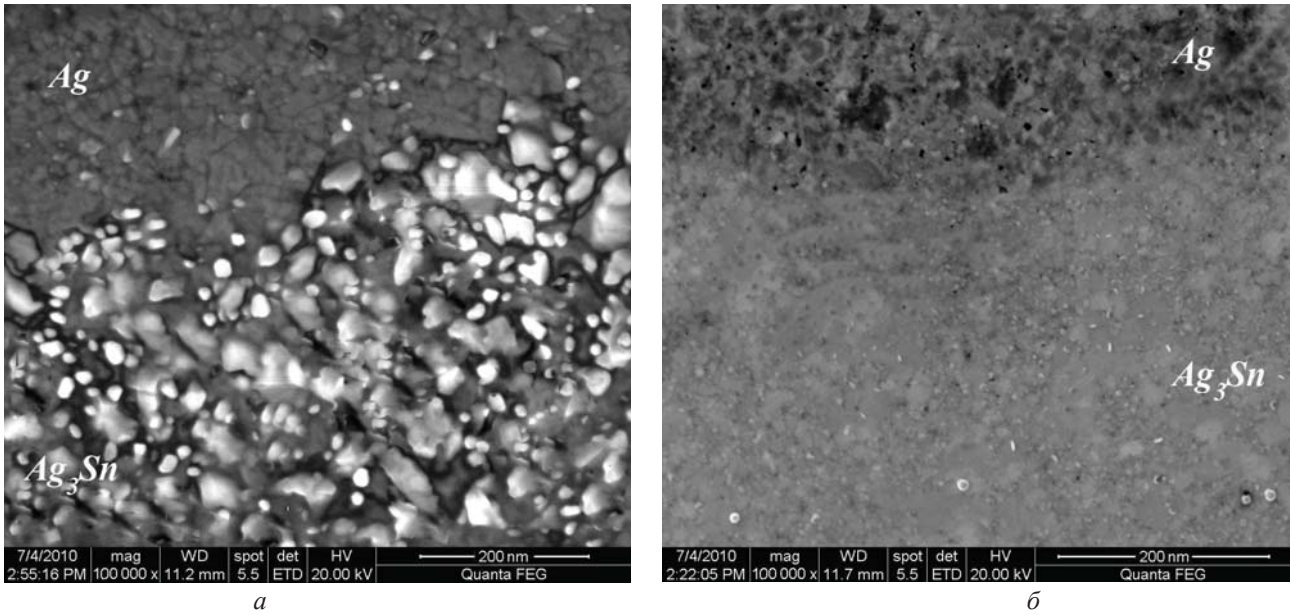


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки фронта распространения фазы Ag_3Sn вдоль Ag -пленки, покрытой (а) и не покрытой (б) слоем углерода. Светлые зерна на правом снимке – зерна Ag_3Sn , растущие в направлении нормали к поверхности пленки.

нано-зеренной тонкой Ag -пленке обусловлено главным образом зернограничной диффузией олова, которая сопровождается его уходом в объем зерен. Последний может лимитироваться либо диффузией олова через формирующийся слой фазы, либо реакцией на фронте формирования фазы. В нано-зеренных структурах расстояние, на которое происходит уход диффузанта из границы в объем зерна, достаточно мало, порядка размера зерна $l \sim 10$ нм (см. рис. 4).

Следовательно, можно полагать, что скорость доставки к фронту реакции атомов олова $D/l \gg \beta$ – скорости их усвоения фронтом реакции (D – коэффициент объемной диффузии, β – кинетический коэффициент химической реакции), то есть уход олова в объем зерен Ag -пленки лимитируется скоростью реакции.

Модель [7], которая использовалась для анализа результатов экспериментов, показана на рис. 5.

Тонкую пленку серебра рассматривали как состоящую из кубических зерен малого размера l такого, что в масштабе диффузионной зоны приращение вдоль оси x (элемент dx) включает в себя несколько зерен ($dx > l$). Это означает, что, несмотря на то, что зернограничная концентрация атомов олова уменьшается вдоль оси x , можно рассматривать каждое зерно как окруженное постоянной текущей концентрацией (диффузия из постоянного источника).

Процесс формирования фазы начинается на межзеренных границах вокруг каждого зерна, и затем фронт фазы движется к центру зерна. По аналогии с классификацией Харрисона [8] всю диффузионную зону реакции образования фазы разделяли на три области: А, В и С. В зоне А ($0 < x < x_A$) весь объем каждого

зерна состоит из фазы Ag_3Sn . В зоне В ($x_A < x < x_B$) из фазы состоит лишь внешняя оболочка зерен, толщина которой с изменением координаты от x_A до x_B постепенно уменьшается до некоторой минимальной величины h^* порядка размера критического зародыша фазы Ag_3Sn на межзеренной границе Ag пленки. В зоне С ($x > x_B$) фаза в объеме зерен еще не формируется. В нашем случае, когда уход олова в объем зерен Ag -пленки лимитирует скорость реакции на границе раздела $Ag_3Sn - Ag$, характеризующийся кинетическим коэффициентом химической реакции β , реализация того или иного режима в диффузионной зоне зависит не от соотношения размера зерна l и ширины диффузионной зоны $(Dt)^{1/2}$ (по Харрисону), а от соотношения между l и βt , а также определяется текущей зернограничной концентрацией. Последняя изменяется в пределах зон А и В от C_1 – равновесного для фазы Ag_3Sn значения вблизи границы $Sn - Ag_3Sn$ до $C^* = C_2 + \Delta C$, где ΔC – предельное пересыщение, необходимое для зарождения фазы Ag_3Sn на межзеренной границе серебра; C_2 – равновесная концентрация в фазе вблизи границы $Ag_3Sn - Ag$ (рис. 5).

Ввиду малости размера зерен l и реализации по этой причине сильного неравенства $D/l \gg \beta$ становится очевидным, что ширина зоны А в нано-зеренных объектах намного превышает размер зоны В. Следовательно, можно полагать, что процесс латерального распространения фазы Ag_3Sn происходит в диффузионном режиме А. Измеряемый в этом режиме эффективный коэффициент диффузии D_{eff} , согласно Харту [9], представляют в виде:

$$D_{eff} = f D_{gb} + (1-f)D,$$

где f – объемная доля границ зерен в образце. Поскольку

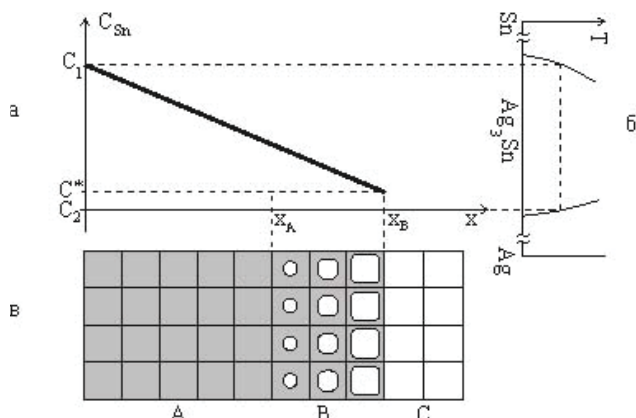


Рис. 5. Схема распределения концентрации в диффузионной зоне Ag-Sn (а), фрагмента диаграммы равновесия этой системы (б) и зеренной структуры растущей фазы Ag₃Sn (в). А, В и С – области диффузионной зоны, в которых реализуются разные режимы диффузии по классификации Харрисона [8].

в нано-зеренных кристаллах $f \approx 0,5$, а $D_{gb} \gg D$, следовательно $D_{eff} \approx D_{gb}$.

В этом случае правомерна аналогия в описании кинетики этого процесса с той математической моделью, которая была разработана в работе [10] для описания кинетики латерального распространения фазы вдоль свободной поверхности массивного образца. Роль диффузии по поверхности растущей фазы в нашем случае играет диффузия по межзеренным границам фазы; уход диффузанта с поверхности в объем массивного кристалла аналогичен его уходу в объем зерен. В соответствии с этой моделью зависимость ширины зоны реакции λ от времени t описывается параболическим законом:

$$\lambda^2 = \frac{2D_{gb}\delta(C_1 - C^*)}{h^*C^*},$$

где D_{gb} – коэффициент диффузии вдоль границ зерен растущей фазы, δ – ширина межзеренных границ, h^* – в модели работы [10] толщина слоя растущей фазы на фронте реакции; в нашем случае – величина порядка размера критического зародыша фазы на межзеренной границе, C_1, C^* – концентрации диффузанта (в нашем случае олова) в соответствии с обозначениями на рис. 5.

В пользу применимости данной модели к

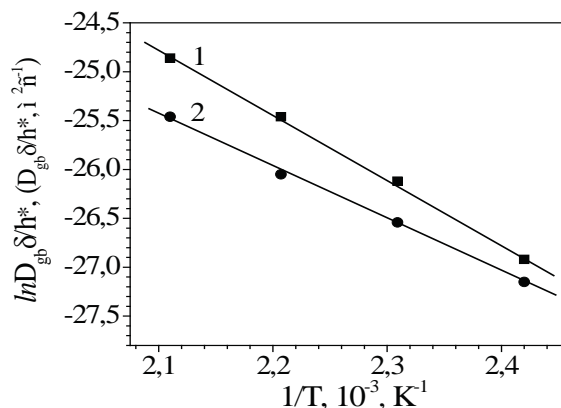


Рис. 6. Температурная зависимость динамического коэффициента $D_{gb}\delta/h^*$ в координатах Аррениуса. 1 – подложка NaCl; 2 – стеклянная подложка.

описанию кинетики реакционной диффузии в тонких нано-структурных пленках говорит и экспериментально измеренная нами кинетика латерального распространения фазы Ag₃Sn, которая подчиняется параболическому закону (рис. 3).

Приняв (в соответствии с рис. 2) $C_1=0,255$; $C^* \approx C_2=0,235$, из наклона прямых $\lambda^2(t)$ посчитали значения динамических коэффициентов $D_{gb}\delta/h^*$, соответствующие четырем температурам отжига.

Построив графики температурной зависимости динамических коэффициентов в координатах Аррениуса: $\ln(D_{gb}\delta/h^*)=f(T^{-1})$ (рис. 6), посчитали значения предэкспонентных множителей и энергий активации в уравнении Аррениуса.

$$D_{gb}\delta/h^* = 1,9 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{0,57eV}{kT}\right) \text{ м}^2\text{с}^{-1}$$

(подложка NaCl);

$$D_{gb}\delta/h^* = 7,3 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{0,47eV}{kT}\right) \text{ м}^2\text{с}^{-1}$$

(стеклянная подложка).

Согласно известным нам литературным данным [11, 12], типичные значения энергий активации диффузии по межзеренным границам общего типа в поликристаллах серебра составляют от 0,6 до 0,9 эВ. Данных по диффузии олова по границам Ag₃Sn в литературе нет.

Т°С	Стеклянная подложка		Подложка NaCl	
	$D_{gb}\delta/h^*, 10^{-12}, \text{ м}^2\text{с}^{-1}$	$\ln(D_{gb}\delta/h^*)$	$D_{gb}\delta/h^*, 10^{-12}, \text{ м}^2\text{с}^{-1}$	$\ln(D_{gb}\delta/h^*)$
140	1,6	-27,15	2,0	-26,92
160	2,9	-26,54	4,5	-26,12
180	4,8	-26,05	8,7	-25,46
200	8,8	-25,46	15,9	-24,8

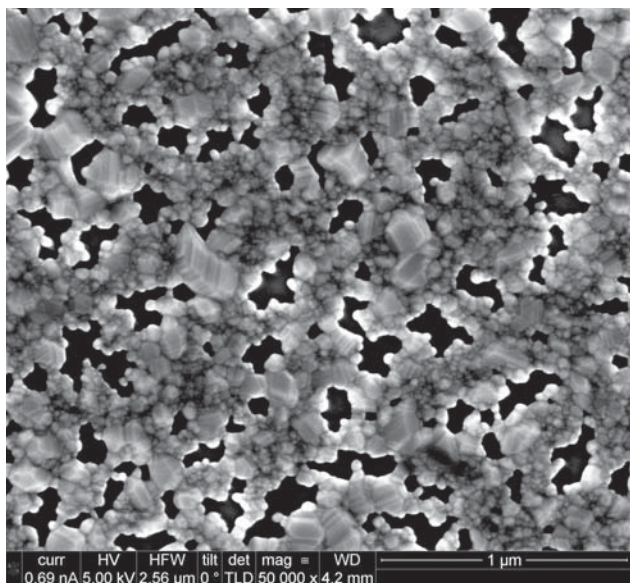


Рис. 7. Электронно-микроскопический снимок Ag пленки на стеклянной подложке после отжига при 200°C в течение 15 минут.

Более корректными нам представляются результаты, полученные на пленочных образцах с подложками NaCl, поскольку в процессе отжига структура Ag пленок на стеклянных подложках оказалась нестабильной: наблюдалась собирательная рекристаллизация тем более активная, чем выше температура отжига. В процессе отжига при 200°C в пленках даже возникали сквозные поры (рис. 7). Поскольку зеренная структура Ag_3Sn «наследует» структуру Ag пленок, это замедляло скорость диффузионной поставки олова к фронту реакции, в результате чего величины измеренных динамических коэффициентов и, как следствие, наклон графика 2 в координатах Аррениуса на рис. 6 оказались заниженными.

Стабильность структуры Ag пленок на подложках NaCl однозначно объяснить для нас не представляется возможным. Одной из причин стабильности может быть химическая активность NaCl, проявляющаяся в образовании молекул AgCl на межзеренных границах серебра, стопорящих их миграцию.

Величины предэкспонент в приведенных выше уравнениях Аррениуса не несут существенной информации, поскольку безразмерное отношение δ/h^* нам неизвестно.

Выводы

1. Использование тонкопленочных образцов торцевого типа с нано-зеренной поликристаллической структурой позволяет изучать закономерности реакционной диффузии в нано-структурных материалах методами оптической, электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа.

2. Изучение кинетики латерального распространения фазы Ag_3Sn в нано-структурных тонких пленках Ag дает информацию о параметрах зернограницной взаимной диффузии в системе Ag-Sn, если исключить поверхностную диффузию, покрывая поверхность пленок слоем углерода.
3. На основе полученных в работе экспериментальных данных о скорости латерального распространения фазы Ag_3Sn в пленочной системе Ag-Sn с использованием имеющегося в литературе теоретического анализа кинетики реакционной взаимной диффузии по межзеренным границам посчитаны динамические коэффициенты, в меру которых происходит поставка олова по межзеренным границам соединения Ag_3Sn к фронту реакции.
4. Полученная в работе температурная зависимость динамических коэффициентов позволила рассчитать активационные параметры процесса, которые оказались характерными для процесса диффузии по границам зерен в металлах.

1. T. Barge, P. Gas and F. M. d'Heurle: J. Matter. Res. Vol. 10 (1995), p. 1134.
2. P. Gas and F. M. d'Heurle: Appl. Surf. Sci. Vol. 73 (1993), P. 153.
3. China-Hong Jan, Chia-Ping Chen and Y. Austin Chang: J. Appl. Phys. Vol. 73 (1993), P. 1168.
4. F. M. d'Heurle: J. Matter. Res. Vol. 3 (1988), p. 167.
5. D. Beke and Z. Erdelyi: Phys. Rev. B Vol. 73 (2006) 035426.
6. Выпускная бакалаврская работа студента Казакова А. М. Кафедра физики кристаллов, ХНУ им. В.Н.Каразина, Харьков, 2010.
7. Yu. Kaganovskii, L. N. Paritskaya and V. V. Bogdanov Grain Boundary Induced Lateral Propagation of Intermetallic Phases in Nano-Grained Cu-Sn Thin Film Couples.– Journal of Nano Research.– 2009.– Vol. 7.– pp. 59-68.
8. L. G. Harrison: Trans. Farad. Soc. Vol. 57 (1961), p. 1191.
9. E. W. Hart: Acta Met.– 1957.– Vol. 5.– p. 597.
10. Yu. S. Kaganovskii, L. N. Paritskaya, V. V. Bogdanov, A. O. Grengo // Acta Mater. – 1997. – Vol. 45, No. 9. – pp. 3927-3934.
11. D. Turnbull and R. E. Hoffman // Acta Met. – 1954.– 2. – P. 419.
12. В. Н. Кайгородов, С. М. Клоцман, А. Н. Тимофеев, И. Ш. Трахтенберг // ФММ. – 1968. – 25. – с. 910.