

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПЕРИОДИЧЕСКОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО СИГНАЛА

Г.Г. Бондаренко¹, М.А. Кокин², М.М. Якункин²,
Г.С. Булатов³, К.Н. Гедговд³, Д.Ю. Любимов³

¹ ФГБНУ «Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий»;

² Московский государственный институт электроники и математики (технический университет);

³ Учреждение Российской Академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

E-mail: niipmt@cea.ru

Введение. Известно, что методы получения многослойных материалов, основанные на физическом (вакуумное, плазменное и ионно-плазменное напыление, магнетронное распыление) или химическом осаждении (плазмохимическое осаждение или осаждение из газовой фазы) часто приводят к возникновению напряжений на границе раздела фаз, их расслоению и неоднородности физико-химических свойств [1-3]. В результате в технологии изготовления слоистых систем возникает проблема, связанная с прогнозируемым изменением состояния границы раздела. Одним из эффективных способов её решения, является облучение высокоэнергетическими электронами [4-6]. Облучение электронами с энергией $E \geq 1$ МэВ (электронное легирование) позволяет осуществить массоперенос на границе раздела фаз при комнатных температурах и получить заданный концентрационный профиль без термической активации.

Прямые доказательства эффекта были получены в [7,8] путем исследования электронно-стимулированного массопереноса в бинарных системах с поверхностью раздела. Для объяснения существования нетермического массопереноса в области низких температур была выдвинута гипотеза [9,10], согласно которой облучение существенно изменяет структуру межфазной границы и растворимость компонентов в ней. Тем самым предполагается существование кинетики установления стационарного состояния на границе раздела, при котором её характеристики почти не меняются. В результате возникает задача разработки неразрушающего метода диагностики процесса, позволяющего проводить исследование процесса возникновения стационарных состояний.

Известные методы таких исследований, основанные на использовании рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа, хотя и являются

информативными, весьма трудоемки и связаны с разрушением образцов. Применение ультразвуковых методов диагностики для микронных толщин затруднено из-за несоответствия длины волны ультразвуковых колебаний и толщины слоев. Было показано [11], что параметром, характеризующим состояние границы раздела и кинетику её формирования, является тепловая проводимость α_{12} . Её измерение упрощается при использовании термоволновой спектроскопии с дискретным спектром частот, которая реализуется с помощью лазеров с акустооптической модуляцией добротности резонатора (АОЗ). В этом случае, за счет появления дополнительной степени свободы – коэффициента заполнения $\gamma = t_u / t_n$, можно независимо изменять импульсную и среднюю мощность нагрева. При этом использование лазеров с АОЗ позволяет достичь амплитуд осцилляций температуры ~ 100 К в диапазоне частот следования импульсов 1–100 кГц. Здесь t_u и t_n длительность и период следования импульсов лазерной генерации. В связи с этим возникает проблема моделирования спектральных характеристик тепловых процессов, возникающих под действием нагрева излучением лазеров, работающих в периодическом импульсном режиме.

В работе приведены результаты теоретических исследований спектральных характеристик квазистационарного теплового режима, возникающего в системе пленка-подложка под действием периодического импульсного нагрева излучением лазера. Показано, что по спектральным характеристикам термоволновых колебаний могут быть исследованы изменения состояния границы раздела фаз без разрушения образца.

Теоретическая часть. Приведенные результаты расчетов осциллирующей составляющей квазистационарного температурного поля [11], показывают, что ее зависимость от времени и координаты может быть представлена в виде тригонометрического ряда

$$\Theta(t, x) = \frac{1}{\alpha} \sum_{\substack{k=-\infty \\ k \neq 0}}^{k=\infty} c_k H_k(\alpha_{12}, x) \exp(i\omega_k t), \quad (1)$$

где пространственная мода колебаний $H_k(x) = H(\omega_k, x)$ является характеристикой образца в частотной области. Чтобы перейти к характеристике образца во временной области, представим решение (1) в векторной форме

$$\alpha \Theta \cdot \mathbf{e} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{e}, \quad (2)$$

где $\Theta = \{\Theta_k\}$ – вектор-строка коэффициентов Фурье разложения осциллирующей составляющей квазистационарного температурного поля $\Theta(t, x)$ в ряд,
 $c = \{c_k\}$ – диагональная матрица коэффициентов Фурье c_k разложения плотности поглощенной мощности лазерного излучения $q(t)$ в ряд,
 $\mathbf{H} = [H_k(x)]$ – вектор-столбец пространственных мод колебаний $H_k(x)$,
 $\mathbf{e} = \{\exp(i\omega_k t)\}$ – система базисных векторов,
 α – линеаризованный коэффициент теплопотерь.

Отсюда следует выражение для вектора \mathbf{H}

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{e} = \alpha c^{-1} \cdot \Theta \cdot \mathbf{e}. \quad (3)$$

и соотношение между спектральными амплитудами, то есть пространственной модой колебаний $H_k(x)$ и коэффициентами Фурье c_k и Θ_k разложения в ряд плотности поглощенной мощности лазерного излучения $q(t)$ и осциллирующей составляющей квазистационарного температурного поля $\Theta(t, x)$ соответственно

$$H_k(\alpha_{12}, x) = \alpha c_k^{-1} \cdot \Theta_k. \quad (4)$$

Очевидно, что функция $h(t, x)$, которая является характеристикой образца во временной области на отрезке $t \in [0, t_n]$ (импульсная характеристика образца) равна

$$h(t, x) = \sum_{\substack{k=-\infty \\ k \neq 0}}^{k=\infty} H_k(\alpha_{12}, x) \exp(i\omega_k t). \quad (5)$$

При $q_0 = \alpha = 1$ она может рассматриваться как результат действия на образец периодического импульсного δ -образного источника тепла.

где H_k^1 и H_k^2 – спектральные амплитуды осцилляций температуры, соответствующие значениям $\alpha_{12} = 0$ и $\alpha_{12} \in [0, \infty)$ соответственно.

Моделирование спектральных характеристик системы В (пленка)-Si (подложка). Результаты математического моделирования спектральных характеристик системы В(пленка)-Si(подложка) представлены на рис. 1,2.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости квадрата модуля спектральной амплитуды $|H_k|^2$ на границе раздела В(пленка) – Si (подложка) при $x = \xi - 0$ (a_1, \bar{b}_1, v_1) и $x = \xi + 0$ (a_2, \bar{b}_2, v_2) от коэффициента тепловой проводимости α_{12} , Вт/см²·К и номера k гармоники для толщин пленок 5мкм и 10мкм, полученные

на основе векторного подхода. Спектральная амплитуда осциллирующей составляющей $H_k(x)$ рассчитывалась, с помощью соотношений [11]. Индекс (31) соответствует пленки, индекс (32) – подложки.

Во всех рассмотренных случаях основной вклад дают моды с номерами $k < 10$. При этом с уменьшением периода следования импульсов лазерной генерации t_n в описании температурного поля участвует все меньшее количество мод.

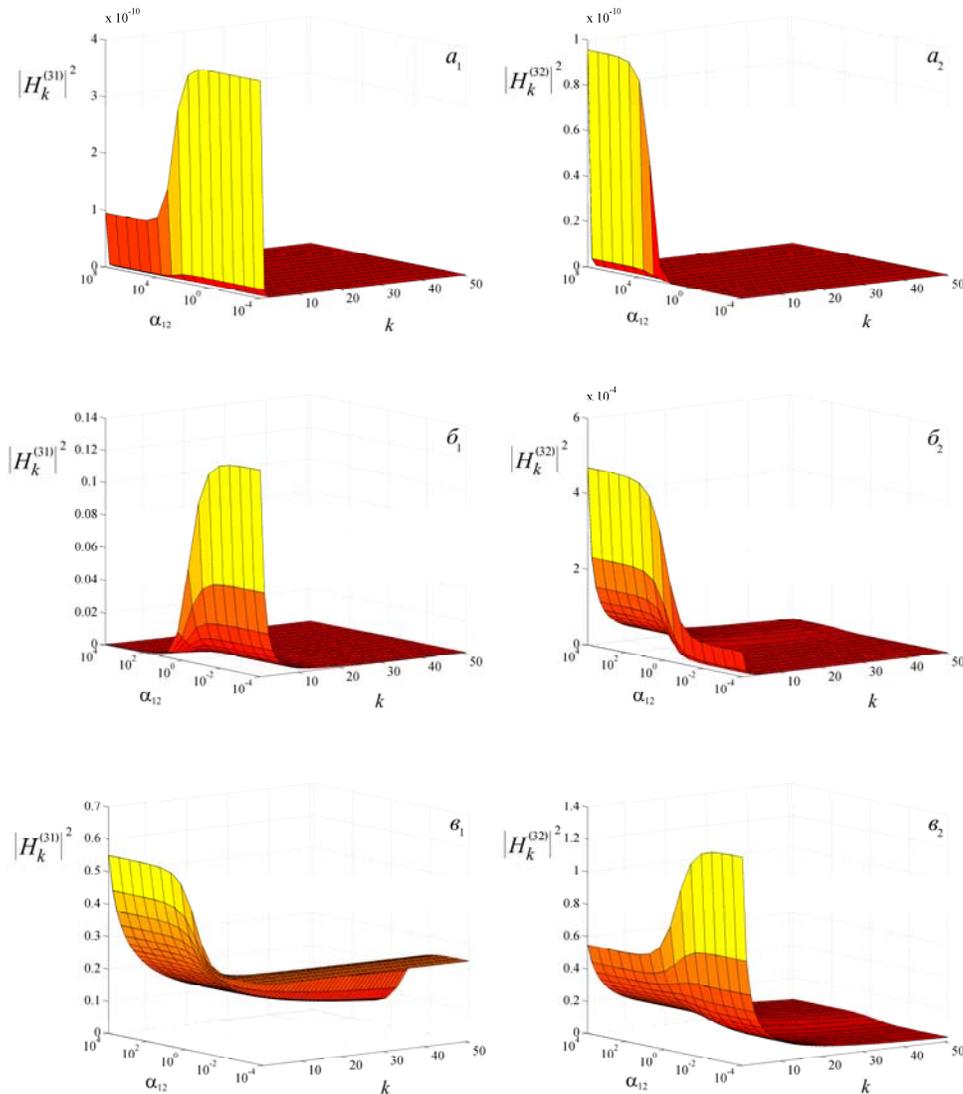


Рис. 1. Изменение квадрата модуля спектральной амплитуды $|H_k|^2$ на границе раздела В(10 мкм) – Si (подложка) при $x = \xi - 0$ ($a_1, б_1, в_1$) и $x = \xi + 0$ ($a_2, б_2, в_2$) в зависимости от коэффициента тепловой проводимости α_{12} , Вт/см²·К и номера k гармоники для разных значений периода следования импульсов лазерной генерации t_n : а) 10^{-6} с, б) 10^{-2} с, в) 10^2 с. $\bar{T} = 1273$ К.

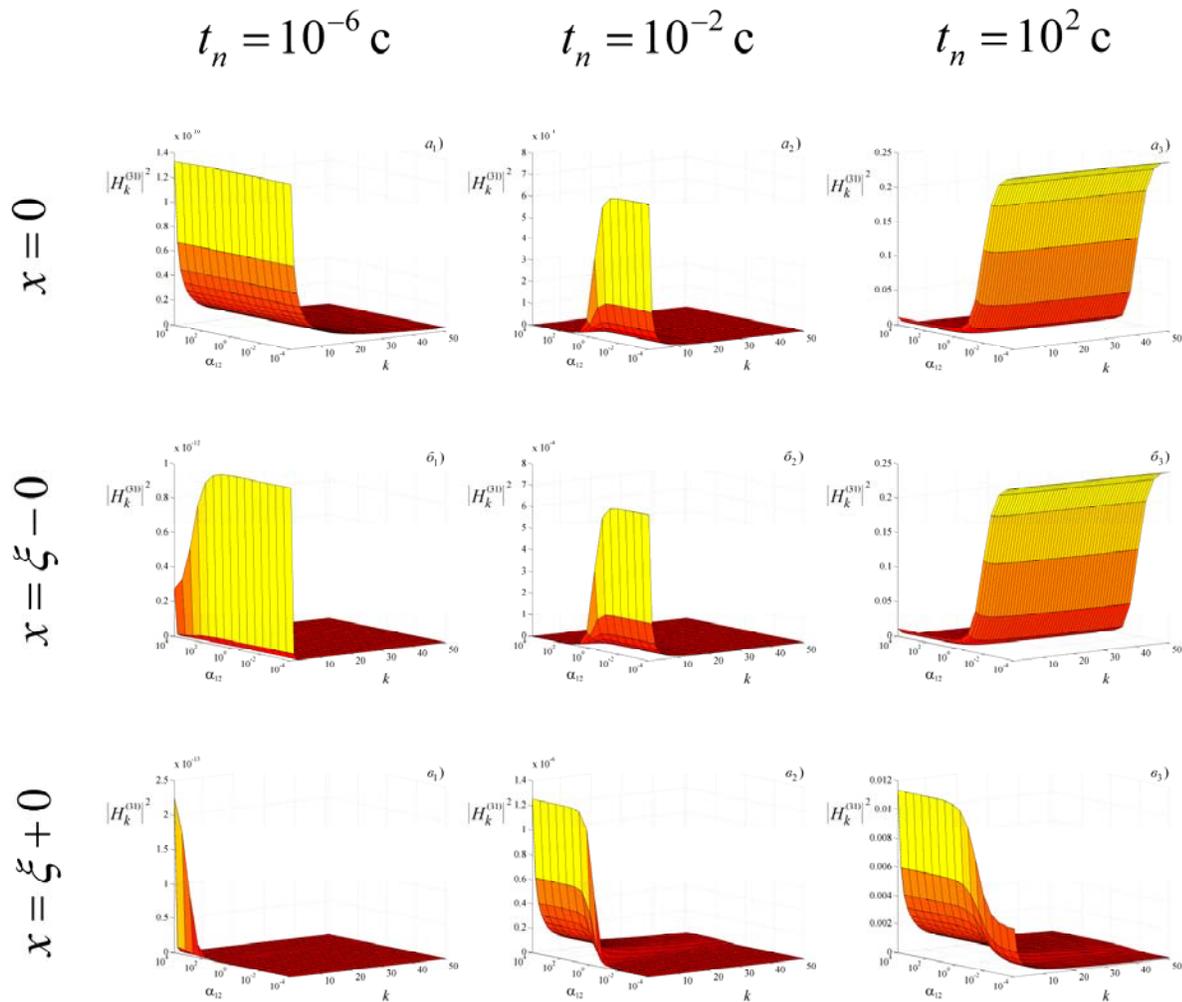


Рис. 2. Изменение квадрата модуля спектральной амплитуды $|H_k|$ на границе раздела В(пленка 5 мкм) – Si (подложка) при $x=0$, $x=\xi-0$ и $x=\xi+0$ в зависимости от коэффициента тепловой проводимости α_{12} , Вт/см²·К и номера k гармоники для разных значений периода следования импульсов лазерной генерации t_n : а) 10^{-6} с, б) 10^{-2} с, в) 10^2 с. $\bar{T}=1273$ К.

С уменьшением тепловой проводимости α_{12} на границе раздела $x=\xi-0$ величина $|H_k|^2$ возрастет и падает на границе раздела $x=\xi+0$. Видно, что спектральная амплитуда $|H_k|^2$ чувствительна как к толщине образца и периоду следования импульсов лазерной генерации, так и к величине тепловой проводимости α_{12} .

Для количественной оценки искажения формы пирометрического сигнала при изменении тепловой проводимости границы раздела α_{12} был использован коэффициент корреляции

$$r(\alpha_{12}) = \frac{\sum_k |H_k^1| |H_k^2|}{\sqrt{\sum_k |H_k^1|^2} \sqrt{\sum_k |H_k^2|^2}}, \quad (6)$$

Изменение коэффициента корреляции r в зависимости от частоты следования импульсов лазерной генерации $\omega = 2\pi/t_n$ на границе раздела, обусловленное конечным значением величины тепловой проводимости, показано на рис. 3. Кривая 1 на рисунке соответствует значению тепловой проводимости границы раздела $\alpha_{12} = 10^{-1}$ Вт/см²К, кривая 2 – $\alpha_{12} = 10^4$ Вт/см²К, что соответствует предельным случаям: идеальному тепловому контакту и отсутствию контакта на границе раздела соответственно. В первом случае коэффициент корреляции меняется аналогично таковому для полуограниченного образца, во втором – совпадает с зависимостью $r(\omega)$ для W-пленки толщиной $l = 10$ мкм. В обоих случаях коэффициент корреляции стремится к предельному значению $r=0,37$.

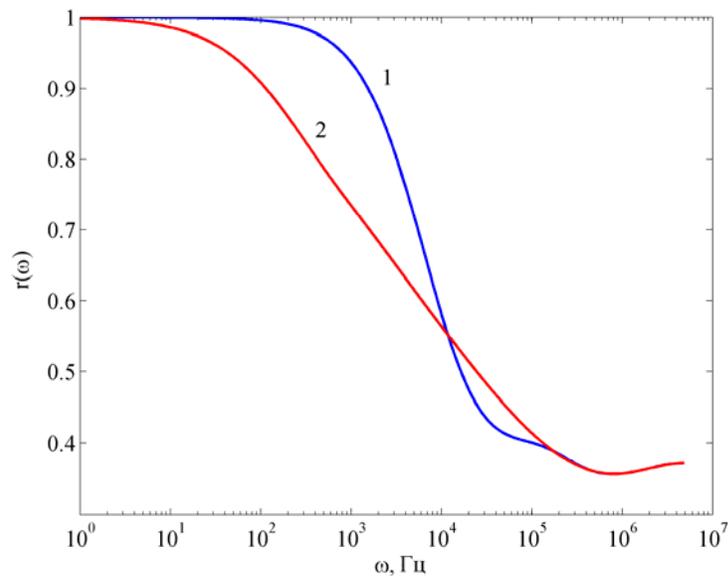


Рис. 3. Зависимость коэффициента корреляции осцилляций температуры r на границы раздела в системе В(10 мкм) – Si (подложка) в зависимости от частоты $\omega = 2\pi/t_n$ следования импульсов лазерной генерации при значениях коэффициента тепловой проводимости α_{12} 1) $\alpha_{12} = 10^{-1}$ Вт/см²·К, 2) $\alpha_{12} = 10^4$ Вт/см²·К.

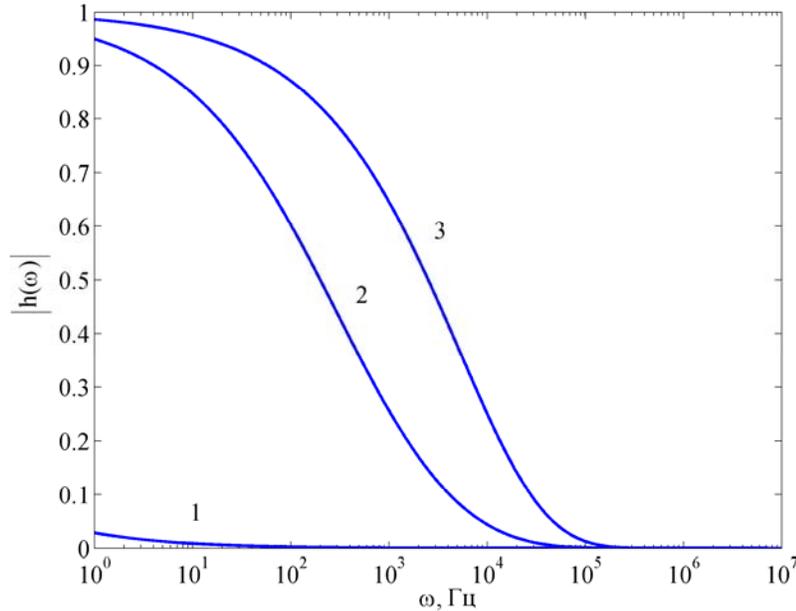


Рис. 4. Изменение модуля частотной характеристики образца $|h(\omega)|$ на границе раздела в интервале $\omega = 1 - 10^7$ Гц в системе $B(10 \text{ мкм}) - Si$ (подложка) для значений 1) $\alpha_{12} = 10^{-10}$ Вт/см²·К, 2) $\alpha_{12} = 10^1$ Вт/см²·К, 3) $\alpha_{12} = 10^4$ Вт/см²·К.

Частотная характеристика границы раздела исследуемой системы в зависимости от величины тепловой проводимости α_{12} приведена на рис. 4. На этом рисунке величина $\alpha_{12} = 10^{-10}$ Вт/см²·К соответствует отсутствию теплового контакта (кривая 1). В этом случае перенос тепла к подложке осуществляется только за счет теплового излучения.

При $\alpha_{12} = 10^4$ Вт/см²·К возникает почти идеальный тепловой контакт (кривая 3), а частотная характеристика имеет вид соответствующий полуограниченному телу. Значению $\alpha_{12} = 10^1$ Вт/см²·К соответствует промежуточный случай.

Зависимость коэффициента корреляции осцилляций температуры r в зависимости от значения α_{12} для разных толщин плёнок: $l = 1$ мкм и $l = 10$ мкм приведена на рис. 5. Период следования импульсов лазерной генерации составлял $t_n = 1 \cdot 10^{-3}$ с.

Видно, что с уменьшением толщины пленок коэффициент корреляции уменьшается. При достижении идеального теплового контакта обе кривые выходят на значение коэффициента корреляции равное единице.

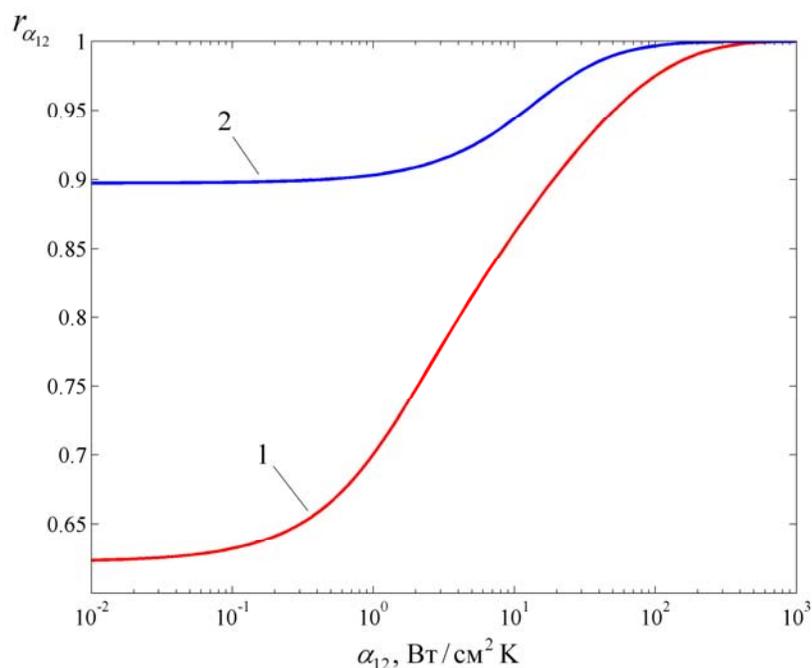


Рис. 5. Зависимость коэффициента корреляции осцилляций температуры r в зависимости от значения α_{12} для разных толщин плёнки: 1) $l = 1$ мкм, 2) $l = 10$ мкм. Период следования импульсов лазерной генерации $t_n = 1 \cdot 10^{-3}$ с.

Выводы. Предложен метод исследования тепловых свойств многослойных материалов, основанный на спектральном анализе периодического температурного сигнала. Метод позволяет путем исследования реакции образца на периодическое импульсное тепловое воздействие перейти от дифференциальных к алгебраическим соотношениям и использовать в эксперименте технологию цифровой обработки пирометрического сигнала. Возможность использования подхода продемонстрирована на примере исследования спектральных характеристик системы В – пленка – Si (подложка).

1. М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки Металлические и керамические покрытия. Получение, свойства и применение. Пер. с англ. М.: Мир. 2000. 518 с.
2. J.A. Thornton. Deposition Technologies for Films and Coatings. / Ed. Bunshah R.F. Publ. Noyes. Park Ridge. New York. 1982. 316 p.
3. D.M. Mattox. Deposition Technologies for Films and Coatings. / Ed. Bunshah R.F. Publ. Noyes. Park Ridge. New York. 1982. Chapter 6.
4. Yu.V. Shlenov, M.M. Yakunkin Alloying with High-Energy Electron Beams. // J. of Adv. Mater., 1995, v.2, p.273–278.
5. L.I. Ivanov, Yu.M. Platov “Radiation Physics of Metals and Its Applications” Cambridge International Science Publishing, 2004. 356 p.
6. M. Takeda, H. Masuda, K. Yasuda, S. Tanemura, T. Yamada, T. Wada // Interdiffusion by higt-energy electron-beam irradiation. // J.Vacuum.Soc.Japan.- 1989.- v.32, N 3.- p.288-231.

7. T. Wada, Y. Maeda, M. Ichimura. A new type of solid phase epitaxy of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ in evaporated Al/GaSb substrate by electron-beam irradiation (electron-beam epytaxy). // *Instrum. and Meth. in Phys.Reslarch.B.*- 1989.- v.39, N 1-4.- p.476-479.
8. T. Wada, M. Takeda, T. Yamada, M. Ichimura. Formation of a $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ alloy layer by higt-energy electron-beam irradiation. // *Appl.Surface.Sci.*- 1989.- v.41-42.p.580-583.
9. Г.Г.Бондаренко, В.А.Белов, М.М.Якункин. Влияние облучения высокоэнергетическими электронами на фазовые равновесия в сплавах Ni-Mo и Ni-Mo-V. // *Изв. РАН, сер. Металлы*, 2000, № 4, с. 97–99.
10. Г.Г.Бондаренко, В.А.Белов, М.М.Якункин. Исследование влияния облучения высокоэнергетическими электронами на диффузионную проницаемость границы раздела фаз в бинарных системах.// *Изв. РАН, сер Металлы*, 2003, № 2 ,с.79-83.
11. А.В.Артамонов, Г.Г. Бондаренко, М.М. Якункин. Исследование влияния облучения высокоэнергетическими электронами на адгезию вольфрамовой плёнки к кремниевой подложке.// *Перспективные материалы*, 2008, №1,с. 83-87.