# Badania "in-situ" naprężeń w metalicznych układach cienkowarstwowych

DARIUSZ CHOCYK

Katedra Fizyki Stosowanej, Wydział Mechaniczny Politechnika Lubelska

1

#### Plan

#### 1. Wprowadzenie

- cel badań
- układ optyczny do pomiaru promienia krzywizny
- system do nanoszenia warstw
- system do wygrzewania warstw
- 2. Naprężenia podczas próżniowego osadzania i wygrzewania układów jednowarstwowych
- 3. Ewolucja naprężeń podczas wygrzewania układów dwuwarstwowych
- 3. Naprężenia podczas wygrzewania układów trójwarstwowych
- 5. Symulacje metodą dynamiki molekularnej zmian naprężeń podczas wzrostu
- 6. Podsumowanie

## 1. Wprowadzenie – Cel, skutki i źródła naprężeń w cienkich warstwach

## Dlaczego naprężenia? Dlaczego cienkie warstwy metaliczne?

#### Makroskopowe:

- plastyczne odkształcenia warstwy;
- pękanie warstwy;
- odrywanie warstwy od podłoża;
- •odkształcenia podłoża.

#### Mikroskopowe:

- przemieszczanie się dyslokacji;
- •dyfuzja granic ziaren;
- powstawanie nieciągłości strukturalnych.

Skutki mikroskopowe odpowiadają za zmiany własności magnetycznych, optycznych, elektrycznych.

#### Zewnętrzne:

•Naprężenia termiczne. Współczynniki rozszerzalności termicznej osadzonego materiału i podłoża różnią się,

•Odkształcenia przez siły zewnętrzne,

#### Wewnętrzne:

•Zmiany energii powierzchniowej - nieciągłe, bardzo cienkie warstwy powodują odkształcenie podłoża;

• Przemiany fazowe np. z fazy amorficznej w krystaliczną;

•Naprężenia powodowane przez odchylenia od idealnej struktury krystalicznej wewnątrz osadzonych warstw np. granice ziaren, dyslokacje, ubytki, zanieczyszczenia;

• Naprężenia na granicy faz warstwa osadzona/podłoże spowodowane wzajemnym niedopasowaniem pomiędzy tymi warstwami,

• Naprężenia powodowane przez dynamiczne procesy związane z rekrystalizacja, dyfuzja wewnętrzną, chemisorpcją czy obecnością gazów resztkowych w osadzonych warstwach.

## 1. Wprowadzenie - Układ optyczny do pomiaru promienia krzywizny

Równanie Stoney'a

$$\sigma_f = \frac{E_s t_s^2}{6t_f (1 - v_s)} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right)$$

- E<sub>s</sub> jest modułem Younga podłoża,
- $\nu$  Jest współczynnikiem Poissona dla podłoża,
- $t_s$  oznacza grubość podłoża,
- t<sub>f</sub> jest grubością osadzonej warstwy,
- $\hat{R}_0$  i *R* są to promienie krzywizny próbki przed i po osadzeniu warstwy





P.A.Flinn, D.S.Gardner, W.D.Nix, IEEE Trans. Electron. Dev. ED-34 (1987) 689

1. Wprowadzenie – siła na długość (F/w)



W

#### 1. Wprowadzenie - Zasada działania układu pomiarowego



## 1. Wprowadzenie - Układ do osadzania termicznego



#### 1. Wprowadzenie - Układ do wygrzewania próżniowego



p=10<sup>-7</sup> hPa



2.

Naprężenia podczas próżniowego osadzania i wygrzewania układów jednowarstwowych

Warstwy Cu osadzane na podłożach Si



#### Próbki

Cienkie warstwy były osadzane na podłożach krzemowych (001) o grubości 100 µm poprzez termiczne naparowywanie w warunkach wysokiej próżni (UHV).

1. Próbki posiadały wymiary 10/20 mm.

2. Przed osadzeniem podłoża podlegały czyszczeniu w myjce ultradźwiękowej w kolejności: 15 min w acetonie i 15 min w etanolu oraz osuszanie w strumieniu azotu.

Warstwy Ag, Cu, Au osadzane w temperaturze pokojowej przy ciśnieniu bazowym 3 x  $10^{-9}$  Torr.





llustracja mechanizmu powstawania naprężeń rozciągających przez łączenie się sąsiadujących wysp (wg Nixa – Clemensa). U góry półsferyczne wyspy łączą się tworząc granice ziaren.  $\gamma_i$  - energia powierzchniowa wyspy,  $\gamma_{gb}$  - energia wiązania wysp, a - promień wyspy.



Wypełnianie granic ziaren



- $\sigma_i$  jest naprężeniem rozciągającym powstałym w wyniku łączenia się ziaren,
- E jest współczynnikiem sprężystości Younga,
- α to współczynnik geometryczny,
- a określa średnią odległość między atomami,
- L jest rozmiarem ziarna,
- N<sub>ab</sub> jest liczbą atomów, które wypełniły obszar,
- h jest grubością warstwy,



#### Łączenie się ziaren vs. Wypełnianie granic ziaren

N.









d(F/w)









#### Zmiany F/w podczas próżniowego osadzania warstw Cu oraz po zakończeniu osadzania





#### 2. Naprężenia podczas przerywanego próżniowego osadzania warstw

G. Gładyszewski, D. Chocyk, A. Proszynski, T. Pienkos, Stress development during intermittent deposition of metallic thin films, Microelectronic Engineering 83 (2006) 2351

## 2. Naprężenia podczas przerywanego próżniowego osadzania warstw

Wzrost warstw Au

Wzrost warstw Ag



G. Gładyszewski, D. Chocyk, A. Proszynski, T. Pienkos, Stress development during intermittent deposition of metallic thin films, Microelectronic Engineering 83 (2006) 2351

Przykłady zależności naprężenia dla różnych grubości warstwy Al osadzonej na podłożu krzemowym



Temperature (°C)







D. Chocyk, A. Proszynski, G. Gładyszewski, Diffusional creep induced stress relaxation in thin Cu films on silicon, Microelectronic Engineering 85 (2008) 2179

$$\varepsilon_{C} = \varepsilon_{E} + \varepsilon_{P}$$
$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{E}{1 - \nu} \left( \Delta \alpha - \frac{1}{u} \frac{d\varepsilon_{P}}{dt} \right)$$

Szybkość odkształceń plastycznych związanych z ruchem dyslokacji

$$\frac{d\varepsilon_P}{dt} = \frac{d\varepsilon_0}{dt} \sigma^2 \exp\left[-\left(\frac{\Delta F}{kT}\right) \cdot \left(1 - \frac{\sigma}{\tau}\right)\right]$$

Szybkość odkształceń plastycznych w dyfuzji typu Coble'a

$$\frac{d\varepsilon_P}{dt} = C \frac{\Omega \sigma}{kTd^3} \delta D_{0g} \exp\left(\frac{-Q_g}{RT}\right)$$



D. Chocyk, A. Proszynski, G. Gładyszewski, Diffusional creep induced stress relaxation in thin Cu films on silicon, Microelectronic Engineering 85 (2008) 2179

| Wielkość fizyczna                                    | Symbol           | Wartość                               |
|--|------------------|---------------------------------------|
| Współczynnik rozszerzalności<br>termicznej Si        | α <sub>si</sub>  | 3,55x10⁻ੰ 1/K                         |
| Współczyńnik rozszerzalności<br>termicznej Cu        | α <sub>Cu</sub>  | 16,2x10 <sup>-6</sup> 1/K             |
| Stała  | С                | 141                                   |
| Objętość atomowa                                     | Ω                | 1,18x10 <sup>-29</sup> m <sup>3</sup> |
| lloczyn szerokości ziaren i<br>współczynnika dyfuzji | δD <sub>0g</sub> | 5x10 <sup>-15</sup> m <sup>3</sup> /s |
| Energia aktywacji dyfuzji na granicach<br>ziaren     | Qg               | 104 kJ/mol                            |
| Moduł sprężystości                                   | μ                | 4,21x10 <sup>4</sup> MPa              |
| Szybkość zmiany temperatury                          | dT/dt            | 10º K/min                             |
| Średnia wielkość ziaren                              | d                | 35 nm                                 |
| Stała Boltzmanna                                     | k                | 1,38x10 <sup>-23</sup> J/K            |
| Stała gazowa   | R                | 8,31 J/(mol⋅K)                        |





#### 2. Naprężenia podczas wygrzewania układów jednowarstwowych – zmiany struktury



# 3.

# Ewolucja naprężeń podczas wygrzewania układów dwuwarstwowych

#### 3. Ewolucja naprężeń podczas wygrzewania układów dwuwarstwowych



D. Chocyk, A. Prószyński, G. Gladyszewski, Effect of annealing on the mechanical behaviour of Au/Cu and Cu/Au bilayers on silicon, Crystal Research and Technology 45 (12) (2010) 1272-1276.

#### 3. Ewolucja naprężeń podczas wygrzewania układów dwuwarstwowych



## 3. Ewolucja naprężeń podczas wygrzewania układów dwuwarstwowych



#### Au(15nm)/Cu(15nm)

Maksymalna temperatura: 70°C, 150°C, 280°C, 400°C.





| Max. Temp. | Materiał | Gęstość<br>[g/cm³] | Grubość [nm] | Chropowatość<br>[nm] |
|------------|----------|--------------------|--------------|----------------------|
|            | Au       | 18,72              | 19.6         | 1.29                 |
| RT         | Cu       | 9.42               | 8.7          | 1.19                 |
|            | Au       | 17.72              | 19.9         | 1.17                 |
| 150        | Cu       | 9.89               | 10.2         | 1.12                 |
|            | Au       | 16.64              | 21.9         | 0.91                 |
| 290        | Cu       | 15.39              | 7.5          | 0.76                 |
|            | Au       | 16.41              | 31.7         | 1.45                 |
| 400        | Cu       | 18.31              | 0.3          | 0.64                 |

D. Chocyk, Structure and stress in Au/Cu two-layer system during annealing at different temperature Acta Physica Polonica A 130 (2016) 1118-1120.

# 4.



(a) Au(5 nm)/Cu(5 nm) /Au(5 nm),
(b) Au(5 nm)/Cu(10 nm) /Au(5 nm),
(c) Au(5 nm)/Cu(15 nm) /Au(5 nm)
(d) Au(5 nm)/Cu(20 nm) /Au(5 nm)

Value of slop coefficients in the range of elastic strain.

| Sample  | Slope coefficient $\left[\frac{N/m}{deg}\right]$ |  |  |
|---|--|--|--|
|   | First cycle                                      | Second cycle                             | Third cycle                              |
| Au(5 nm)/Cu(5 nm)/Au(5 nm)<br>Au(5 nm)/Cu(10 nm)/Au(5 nm)<br>Au(5 nm)/Cu(15 nm)/Au(5 nm)<br>Au(5 nm)/Cu(20 nm)/Au(5 nm) | -0.0064<br>-0.0190<br>-0.0174<br>-0.0434         | -0.0191<br>-0.0401<br>-0.0483<br>-0.0620 | -0.0208<br>-0.0428<br>-0.0457<br>-0.0681 |

D. Chocyk, A. Proszynski, Stress evolution of Au/Cu/Au tri-layer systems during annealing Applied Surface Science 260 (2012) 65-68.

# 5.

# Symulacje metodą dynamiki molecularnej zmian naprężeń podczas wzrostu

Potencjał Lenarda-Jonesa (L-J) $U(r) = \begin{cases} 4\varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] & r \le r_{\max} \\ 0 & r > r_{\max} \end{cases}$ 

#### Potencjał Embeded Atoms Method (EAM)

E

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j(i\neq j)} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i} F_{i}(\rho_{i}), \quad \rho_{i} = \sum_{j} f(r_{ij})$$

$$\phi(r) = \frac{e^{-\alpha} \left(\frac{r}{r_{e}}-1\right) A}{\left(\frac{r}{r_{e}}-\kappa\right)^{20}+1} - \frac{e^{-\beta} \left(\frac{r}{r_{e}}-1\right) B}{\left(\frac{r}{r_{e}}-\lambda\right)^{20}+1}, \quad F(\rho) = \sum_{i=0}^{3} Fn_{i} \left(\frac{\rho}{\rho_{n}}-1\right)^{i}, \quad \rho < \rho_{n}, \quad \rho_{n} = 0.85\rho_{e}$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^{3} F_{i} \left(\frac{\rho}{\rho_{e}}-1\right)^{i}, \quad \rho_{n} \leq \rho < \rho_{o}, \quad \rho_{o} = 1.15\rho_{e}$$

$$F(\rho) = Fe \left(1 - \ln\left(\frac{\rho}{\rho_{e}}\right)^{\eta}\right) \left(\frac{\rho}{\rho_{e}}\right)^{\eta}, \quad \rho \geq \rho_{o}$$

gdzie  $r_e$ ,  $\rho_e$ , A, B,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$ ,  $\lambda$ ,  $f_e$ ,  $Fn_i$ , Fe,  $\eta$  są parametrami dla konkretnych metali a funkcja  $F(\rho)$  jest energią zanurzania to znaczy energią jaka jest potrzebna do umieszczenia wybranego atomu w chmurze elektronów o gęstości  $\rho$ .

**Obliczanie naprężenia**  

$$S = \frac{1}{\Omega} \sum_{i}^{N} \left( m_{i} v_{i} \otimes v_{i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} r_{ij} \otimes \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right) \qquad \overline{S} \equiv \left( \begin{array}{ccc} S_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & S_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & S_{zz} \end{array} \right)$$

Obliczanie profili rozpraszania rentgenowskiego

$$I(\omega, 2\theta) = \left| \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{M} f_{i,j} \cdot \exp\left(-\frac{4\pi i}{\lambda_{x}} \cdot \sin\theta \cdot Z_{i,j}(\omega)\right) \right|^{2}$$
 bu er layers substrate

Vk

Przykładowe konfiguracje 3D



D.Chocyk, T.Zientarski, A.Proszynski, T.Pienkos, L.Gladyszewski, and G.Gladyszewski, Cryst. Res. Technol. 40 (2005) 509. 36

Ewolucja średniego naprężenia w płaszczyźnie podłoża oraz w kierunku prostopadłym do podłoża (a) oraz zmiany średniego rozmiaru ziaren (b) dla różnych temperatur.



D.Chocyk, T.Zientarski Molecular Physics 106 (2008) 1061.

Ewolucja średniego naprężenia w płaszczyźnie podłoża dla różnych rozmiarów atomów osadzanych względem atomów podłoża



Ewolucja średniego naprężenia w płaszczyźnie podłoża podczas symulacji osadzania atomów Co na podłożach Au i Cu.





T. Zientarski, D. Chocyk, Stress induced grain boundaries in thin Co layer deposited on Au and Cu Applied Physics A, 122 (2016) 908-913.

Konfiguracja 3D uzyskana z symulacji dla systemów Co/Cu i Co/Au. Lokalną strukturę sieciową oznaczono kolorem (FCC - zielony, BCC niebieski i HCP - czerwony).

Ewolucja średniego naprężenia w płaszczyźnie podłoża podczas symulacji osadzania atomów Ag w podłożu Au w warstwie Ag i Au dla różnych temperatur układu.



Teoretyczne profile dyfrakcyjne w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach w płaszczyźnie podłoża w warstwie Au i Ag.



T. Zientarski, D. Chocyk, Strain and structure in nano Ag films deposited on Au: molecular dynamics simulation Applied Surface Science 306 (2014) 56-59

#### Symulacje osadzania Cu i Fe





# 6. PODSUMOWANIE

•Optyczna metoda pomiaru promienia krzywizny jest łatwa w realizacji i może współpracować z różnego rodzaju aparaturą;

• Ewolucja naprężeń są zależne od szybkości procesu osadzania w warunkach UHV;

•Zmiany naprężeń trakcie osadzania próżniowego jest spowodowana minimum dwoma czynnikami, możemy je z interpretować, jako efekt konkurujących ze sobą procesów łączenia ziaren i wypełniania granic ziaren;

•Krzywe eksperymentalne zmian naprężenia podczas relaksacji można zinterpretować jako migracji atomów do granic ziaren powodującej naprężenia ściskające oraz łączenia wysp atomowych powodującej naprężenia rozciągające. Badania ewolucji naprężeń podczas wzrostu przerywanego warstw Cu, Ag wykazały silne procesy relaksacyjne, które zanikały po wznowieniu procesu osadzania i naprężenia powracały do wartości sprzed relaksacji.

•Uzyskane krzywe zależności F/w(T) w procesie wygrzewania dla warstw poniżej 100 nm były pierwszymi danymi eksperymentalnymi opublikowanymi. Uzyskane krzywe odbiegały swoim kształtem od spotykanych literaturze krzywych dla grubości rzędu 1 μm. W wygrzewanych warstwach Cu, zakres odkształceń sprężystych maleje wraz ze wzrostem grubości warstwy. W zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 400°C i grubości układów poniżej 100 nm, głównym procesem powodującym odkształcenia jest dyfuzja po granicach ziaren typu Coble.

# 6. PODSUMOWANIE

- Jeden cykl wygrzewania wystarcza do osiągnięcia termomechanicznej stabilności metalowych układów jednowarstwowych, dwuwarstwowych i trójwarstwowych. Drugi i trzeci cykl wygrzewania pętla (nawet przełączana po kilku dniach) są takie same. Początek odchylenia od liniowej części krzywej ewolucji naprężeń może określać temperaturę, w której rozpoczynają się procesy odkształceń plastycznych. Zmiana nachylenia elastycznej części krzywej naprężenia podczas ogrzewania wskazuje na zmianę współczynnika rozszerzalności cieplnej warstw metalicznych.
- W układach Co/Au i Co/Cu we wczesnym stadium wzrostu obserwuje się tylko naprężenia ściskające, których relaksacja następuje ze wzrostem ilości osadzanego materiału. W układach Co/Cu relaksacja naprężenia następuje na skutek krystalizacji mieszaniny kobaltu i miedzi tworząc struktury FCC i BCC. Dla Co/Au relaksacja następuje poprzez utworzenie ziarnowej struktury układu o ziarnach krystalizujących w strukturze HCP i obszarach międzyziarnowych o strukturze FCC.
- Symulacja procesu osadzania miedzi na warstwach złota nie powodowała zaburzenia struktury Au, a miedź kontynuowała wzrost zgodny ze strukturą warstw złota. Symulacja osadzania żelaza zaburzała istniejącą strukturę warstwy złota. Relaksacja naprężenia w układzie następowała poprzez zmianę struktury FCC osadzonej warstwy na BCC.

D. Chocyk, T. Zientarski, A. Prószyński, T. Pieńkos, L. Gładyszewski, G. Gładyszewski, Evolution of stress and structure in Cu thin films Crystal Research and Technology 40, (2005) 509-516.

D. Chocyk, A. Prószyński, Stress evolution of Au/Cu/Au tri-layer systems during annealing Applied Surface Science 260 (2012) 65-68.

D. Chocyk, T. Zientarski The effect of size on structure and stress in grained films Materials Science and Technology 36 (9) (2020) 966-971.

T. Zientarski, D. Chocyk, Strain and structure in nano Ag films deposited on Au: molecular dynamics simulation Applied Surface Science 306 (2014) 56-59.

D. Chocyk, A. Prószyński, G. Gładyszewski, Diffusional creep induced stress relaxation in thin Cu films on silicon Microelectronic Engineering 85 (2008) 2179-2182.

T. Zientarski, D. Chocyk, Structure and stress in Cu/Au and Fe/Au systems: A molecular dynamics study Thin Solid Films 562 (2014) 347-352.

D. Chocyk,, Structure and stress in Au/Cu two-layer system during annealing at different temperature Acta Physica Polonica A 130 (2016) 1118-1120.

T. Zientarski, D. Chocyk, Stress induced grain boundaries in thin Co layer deposited on Au and Cu Applied Physics A, 122 (2016) 908-913.

G. Gładyszewski, D. Chocyk, A. Prószyński, T. Pieńkos, Stress development during intermitted evaporation of Cu and Ag on silicon Microelectronic Engineering Vol. 83 (2006) 2351-2354.

D. Chocyk, A. Prószyński, G. Gładyszewski, T. Pieńkos, L. Gładyszewski, Post-deposition stress evolution in Cu and Ag thin films Optica Applicata Vol. 35 (3) (2005) 419-424.

D. Chocyk, A. Prószyński, G. Gładyszewski, Effect of annealing on the mechanical behaviour of Au/Cu and Cu/Au bilayers on silicon Crystal Research and Technology 45 (12) (2010) 1272-1276.

D. Chocyk, A. Prószyński, G. Gładyszewski, Stress evolution during annealing of Cu/Au, Cu/Ag and Au/Ag bilayers Journal of Nanoscience and Nanotechnology 12 (11), (2012) 8647-8650.

- IV. INFORMACJE NAUKOMETRYCZNE
- 1. Informacja o punktacji Impact Factor (w dziedzinach i dyscyplinach, w których parametr ten jest powszechnie używany jako wskaźnik <u>naukometryczny</u>).

Sumaryczny impact factor według listy Journal <u>Citation Reports</u> (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania: 78,437

Journal Citation Reports (https://jcr.clarivate.com/jcr/home)

 Informacja o liczbie <u>cytowań</u> publikacji wnioskodawcy, z oddzielnym uwzględnieniem <u>autocytowań</u>.

Liczba cytowań = 356 (315 – bez autoczytowań)

- Baza Web of Science (https://www.webofscience.com/)
- 3. Informacja o posiadanym indeksie Hirscha.
  - h=12 Baza Web of Science (https://www.webofscience.com/)
- 4. Informacja o liczbie punktów MNiSW.

Listy MNISW do roku 2013-2018 (tzw. stara punktacja): 290 pkt. Lista MNISW za lata 2019-2022: 1090 pkt. Dziękuję za uwagę!