

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 5

ТВЕРЬ 2013

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики
Тверского государственного технического университета

А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. –
440 с.

ISBN 978-5-7609-0877-3

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0877-3

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2013

© Тверской государственной
университет, 2013

УДК 538.971; 539.219

АСИММЕТРИЧНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСИ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ

И.М. Давыдова, Т.Н. Мельник, В.М. Юрченко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Украина, 83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

i.m.davydova@mail.ru

Аннотация: Рассмотрены особенности сегрегации примеси на границах тонкой пленки, разделяющей два различных твердотельных материала. Проведен теоретический и численный анализ кинетики перераспределения примеси в самой пленке и на ее границах. Определены критерии реализации различных вариантов развития процесса в зависимости от энергии взаимодействия атомов примеси с границами и другими атомами в сегрегационном слое и температуры.

Ключевые слова: *диффузия, слабый раствор, сегрегация примеси.*

1. Введение

Вопрос об особенностях процесса сегрегации примесей из неограниченного и ограниченного объема материала неоднократно и на протяжении долгого времени рассматривался ранее как теоретически, так и экспериментально [1-3]. В ряде работ [3,4] было проанализировано перераспределение примеси в ограниченном объеме материала, с учетом конкретной его формы. При этом предполагалось, что окружение зерна или пленки, содержащих сегрегирующую примесь, одинаково по всем направлениям, что не всегда соблюдается на практике. В достаточной мере это может быть справедливым для сегрегации примесей на границах зерен в металлах, где само зерно может рассматриваться как сфера или цилиндр, в зависимости от индивидуальных особенностей сплава. В настоящее время большой интерес привлекают пленочные структуры, где слой материала имеет небольшую, порядка микронной, толщину и по обе стороны пленки находятся разнородные материалы. Самый простой пример – подложка с одной стороны пленки и свободная поверхность с другой. Но гораздо чаще образцы имеют многослойную структуру.

Существенный интерес представляют процессы массопереноса в тонких металлических пленках, в частности, золота и меди, которые активно используются в микроэлектронной промышленности. Сегрегация примесей на границах пленок влияет на механические и резистивные свойства данных объектов. В частности, выделение примеси хрома или меди на границе золотая пленка-подложка улучшает адгезию пленки и повышает ее технологические качества [5].

2. Основные соотношения

Рассмотрим сегрегацию примеси на границах тонкого слоя вещества,

разделяющего два разнородных твердотельных материала. Поскольку материалы по обе стороны прослойки разные, то и выход примеси на границы будет происходить по-разному, в зависимости от энергетических характеристик примеси в объеме тонкого слоя и на его границах (разности энергий атома примеси в глубине материала и в сегрегационных слоях на каждой из границ, прежде всего).

Будем предполагать, что толщина примесесодержащего слоя d , и на его границах формируется сегрегационный слой толщиной δ . Для простоты будем предполагать, что толщина сегрегационного слоя намного меньше толщины слоя материала, $d \gg \delta$, т.е. δ составляет величину порядка межатомного расстояния. Начало координат разместим на левой границе слоя материала и будем рассматривать одномерную задачу о движении примеси в направлении, перпендикулярном границам слоя.

Примеси перемещаются к обеим границам, их движение описывается уравнением диффузии

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где $c(x,t)$ – концентрация примеси в слое, D – коэффициент диффузии. На границах слоя, в силу закона сохранения количества примеси в системе объем – сегрегационные слои, выполняются соотношения

$$\frac{dc_{s1}(t)}{dt} = \frac{D}{\delta} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad \frac{dc_{s2}(t)}{dt} = \frac{D}{\delta} \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=d}, \quad (2)$$

где $c_{s1}(t)$, $c_{s2}(t)$ – концентрации примеси в сегрегационных слоях при $x=0$ и $x=d$, соответственно.

Положим, что в начальный момент примеси распределены в объеме равномерно с концентрацией c_0 , а концентрации примесей на границах равны нулю. В качестве граничного условия можно ограничиться линейным законом Генри, когда концентрация примеси в сегрегационном слое прямо пропорциональна концентрации в прилегающем слое материала:

$$c(0,t) = \frac{c_{s1}(t)}{K_1(T)}, \quad c(d,t) = \frac{c_{s2}(t)}{K_2(T)}, \quad (3)$$

где $K_1(T)$ и $K_2(T)$ – коэффициенты обогащения границ, определяемые величинами энергий взаимодействия примесей с границами:

$$K_1(T) = \exp(|u_1|/T), \quad K_2(T) = \exp(|u_2|/T), \quad (4)$$

где u_1, u_2 – разности энергий атома примеси в глубине материала и в сегрегационном слое на соответствующей границе.

Предварительные характеристики перераспределения примесей в данной системе можно получить еще до решения системы

дифференциальных уравнений в частных производных. Как неоднократно отмечалось [6], концентрация примеси в сегрегационных слоях может быть описана интегральными уравнениями

$$c_{s1}(t) = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{c_m(\tau) - c(0, \tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau, \quad c_{s2}(t) = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{c_m(\tau) - c(d, \tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau, \quad (5)$$

где $c_m(t) = c_0 - \delta(c_{s1}(t) + c_{s2}(t))/d$ – средняя концентрация примеси в материале в данный момент времени.

К моменту времени t на левую границу выходят $c_{s1}(t)\delta$ атомов примеси. При этом обедняется прилегающая к границе область материала шириной $c_{s1}(t)/c_0 \delta$. Аналогичная ситуация и на правой границе. В определенный момент t^* может произойти соприкосновение обедняемых областей, которое, однако, не означает окончание процесса сегрегации:

$$\frac{c_{s1}(t^*)}{c_0} \delta = d - \frac{c_{s2}(t^*)}{c_0} \delta, \quad (6)$$

поскольку концентрации $c_{s1}(t^*)$, $c_{s2}(t^*)$ могут не совпадать с равновесными значениями, определяемыми из системы уравнений

$$\begin{cases} \delta(c_{s1}^e + c_{s2}^e) + dc_m^e = c_0(d + 2\delta), \\ c_m^e = \frac{c_{s1}^e}{K_1(T)} = \frac{c_{s2}^e}{K_2(T)}, \end{cases} \quad (7)$$

откуда получаем

$$c_{s1}^e \approx c_0 \frac{d + 2\delta}{\delta} \frac{3(K_1 + K_2) + 4K_1K_2 \delta/d}{K_1(1 + 2K_1K_2 \delta/d)}, \quad c_{s2}^e = c_0 \frac{d + 2\delta}{\delta} \frac{3(K_1 + K_2) + 4K_1K_2 \delta/d}{K_2(1 + 2K_1K_2 \delta/d)}. \quad (8)$$

В зависимости от температуры, сегрегация примеси на границах тонкого слоя примесесодержащего материала может приводить к существенному понижению количества примеси в объеме или же обходиться без такового. Можно определить, какую долю примеси оттянет на себя та или другая граница. Например, при $K_1 \gg K_2 \gg d/\delta$ $c_{s1}^e \approx 2c_0(d + 2\delta)/\delta$, $c_{s2}^e \ll 2c_0(d + 2\delta)/\delta$.

Если $K_1 \sim K_2 \ll d/\delta$, т.е. коэффициенты обогащения сравнительно невелики, сегрегация происходит практически независимо на обеих границах, и равновесные значения $c_{s1}^e \approx c_0 K_1$, $c_{s2}^e \approx c_0 K_2$. Если же один из коэффициентов значительно превосходит другой, $K_1 \gg K_2 \sim d/\delta \gg 1$, то $c_{s1}^e \sim c_0 d/\delta$, $c_{s2}^e \sim c_0$ и вторая граница практически не обогащается. При близких, но достаточно высоких значениях коэффициентов обогащения $K_1 \sim K_2 \gg d/\delta$ равновесные значения концентраций приближенно равны

$$c_{s1}^e \approx c_0 \frac{d}{\delta} \frac{K_1}{K_1 + K_2}, \quad c_{s2}^e \approx c_0 \frac{d}{\delta} \frac{K_2}{K_1 + K_2}. \quad (9)$$

Времена достижения сегрегаций, близких к равновесным, определяются естественной оценкой $t_1 = \delta^2/D(c_{s1}^e)^2$, $t_2 = \delta^2/D(c_{s2}^e)^2$.

3. Результаты и обсуждение

Для численных расчетов были использованы значения коэффициентов обогащения и величины энергий, характерные для меди, золота и серебра [7]. В [7] методами молекулярной динамики были вычислены энергии сегрегации на поверхностях раздела в металлах с ГЦК решеткой.

На рис. 1 представлены рассчитанные нами с использованием (5) сегрегационные кривые остаточной примеси серебра в медной и золотой плёнке. Предполагается, что коэффициент обогащения правой границы в 12 раз превосходит коэффициент обогащения на левой границе. Это отношение соответствует структуре «подложка–плёнка–свободная поверхность», т.к. коэффициент обогащения свободной поверхности обычно превышает коэффициент обогащения внутреннего интерфейса на один или два порядка [8].

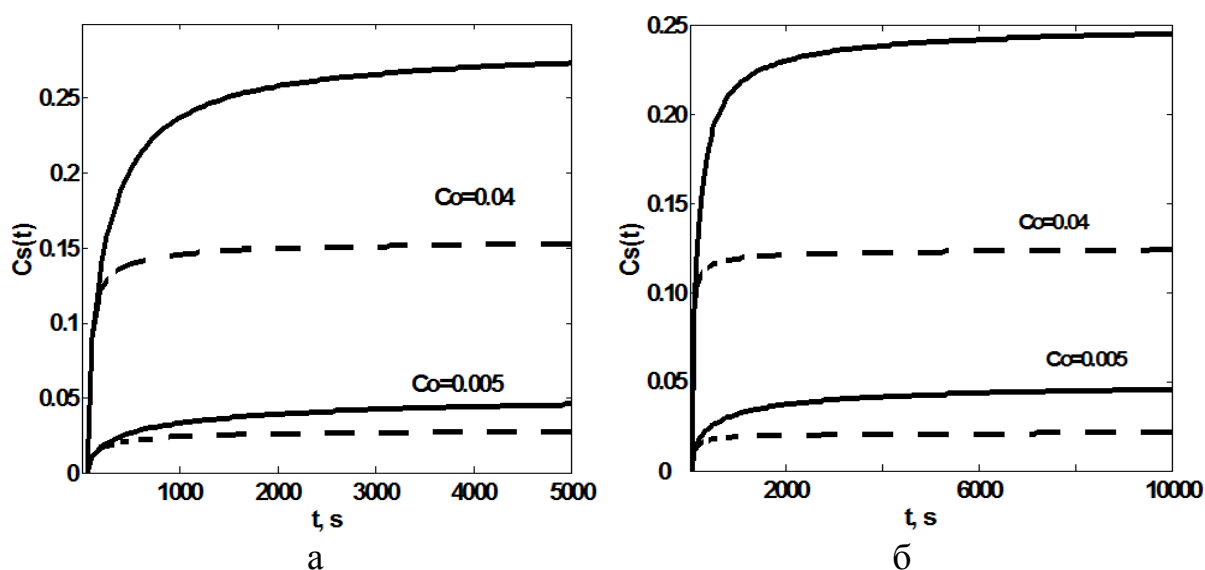


Рис. 1. Сегрегация серебра в медной и золотой плёнках на границе «подложка–плёнка» (пунктирная линия) и на свободной поверхности (сплошная линия) при различных начальных концентрациях.

Общая длительность процесса сегрегации составляет от нескольких часов до суток и для первого, и для второго случая. Она определяется не только величиной коэффициента диффузии, но и количеством примеси,

которое необходимо переместить для насыщения сегрегационного слоя, т.е. коэффициентом обогащения.

Теперь перейдем к перемещению примеси в толщине материала (см. рис. 2). Явно видно постепенное смещение максимума концентрационного профиля к границе с меньшим коэффициентом обогащения.

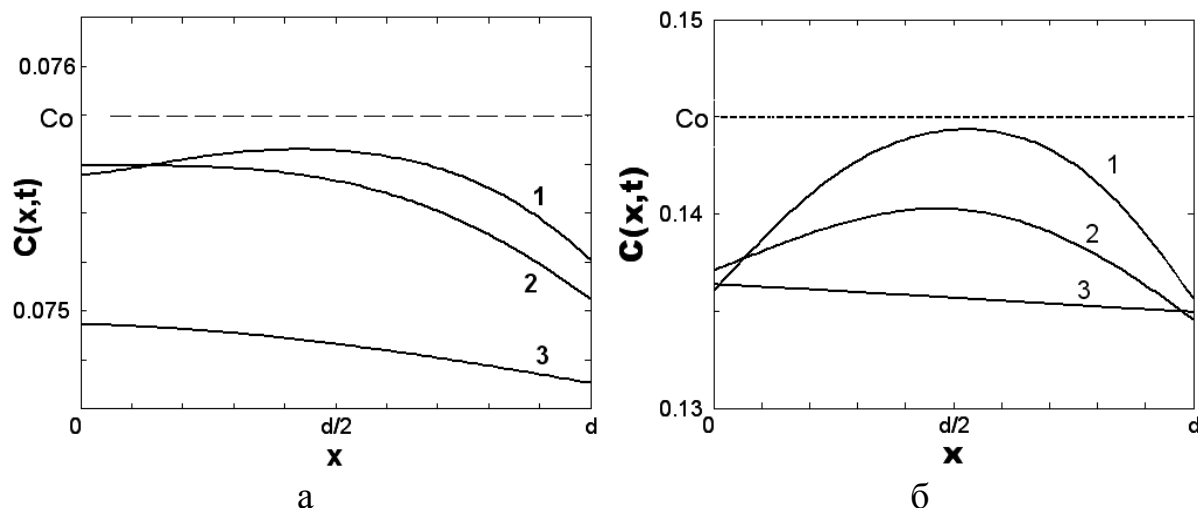


Рис. 2. Концентрационные профили распределения примеси (Ag) в медной (а) и золотой (б) плёнке: (а) – кривые рассчитаны для времён 4 000, 10 000, 100 000 сек; (б) – 3 000, 10 000, 100 000 сек соответственно.

Различие концентрационных профилей на рис. 2а и 2б состоит в том, что обеднение медной плёнки вблизи границы раздела плёнка–подложка происходит медленнее, чем в плёнке из золота, что обусловлено почти в 2 раза меньшим значением энергии u_{s1} [7] и, соответственно, в 8 раз меньшим коэффициентом обогащения K_1 . Концентрация примеси в плёнке, близкая к равновесной, достигается по прошествии приблизительно одинаковых промежутков времени, порядка 10^5 секунд, т.е. около 28 часов. В данном случае можно говорить о заметном отличии темпов сегрегации в данных материалах и в сплавах на основе железа, где процесс перераспределения примеси идёт гораздо медленнее, вследствие более высоких коэффициентов диффузии серебра в меди и золоте, по сравнению с остаточными примесями в железо-никелевых сплавах [8]. Кроме того, в тонкопленочных структурах коэффициент диффузии может оказаться выше, чем в макроскопических образцах [9].

Заслуживает отдельного обсуждения вопрос о степени обеднения слоя материала, который неоднократно рассматривался ранее [6]. В зависимости от того, намного ли отличается равновесное значение концентрации примеси в объеме материала от начального ее значения, слой можно считать «тонким» (не располагающим достаточно большим

количеством примеси для заполнения границ без существенного понижения количества примеси в объеме материала) или «толстым», в котором по окончании сегрегационного процесса концентрация меняется незначительно. Как правило, толщины слоя порядка 1000 межатомных расстояний достаточно, чтобы отнести пленку к разряду «толстых» и использовать формулы, описывающие сегрегацию на границе полубесконечной среды. По мере появления возможностей получения тонкопленочных материалов становилось очевидным, что геометрического критерия совершенно недостаточно. Чтобы сделать более точный вывод о том, к какому типу следует отнести данный образец слоистого или мелкозернистого материала, необходимо знать не только начальное значение концентрации примеси в объеме и коэффициент обогащения границы примесью, определяемый энергетическими параметрами межатомного взаимодействия и свойствами границы и температурой.

На рисунке 3 показаны расчётные фазовые диаграммы в $d/\delta - T$ координатах, которые иллюстрируют классификацию плёнок в соответствии с их сегрегационными характеристиками. Как видно из (9), «тонкие» плёнки связаны с областью под кривой $K_1(T) + K_2(T)$. Область «толстых» плёнок расположена выше этой кривой. При низких температурах горизонтальная линия $d/\delta = c_0 - 1$ становится естественной границей области «тонких» плёнок, где все примесные атомы покидают плёнку, накапливаясь в сегрегационных слоях.

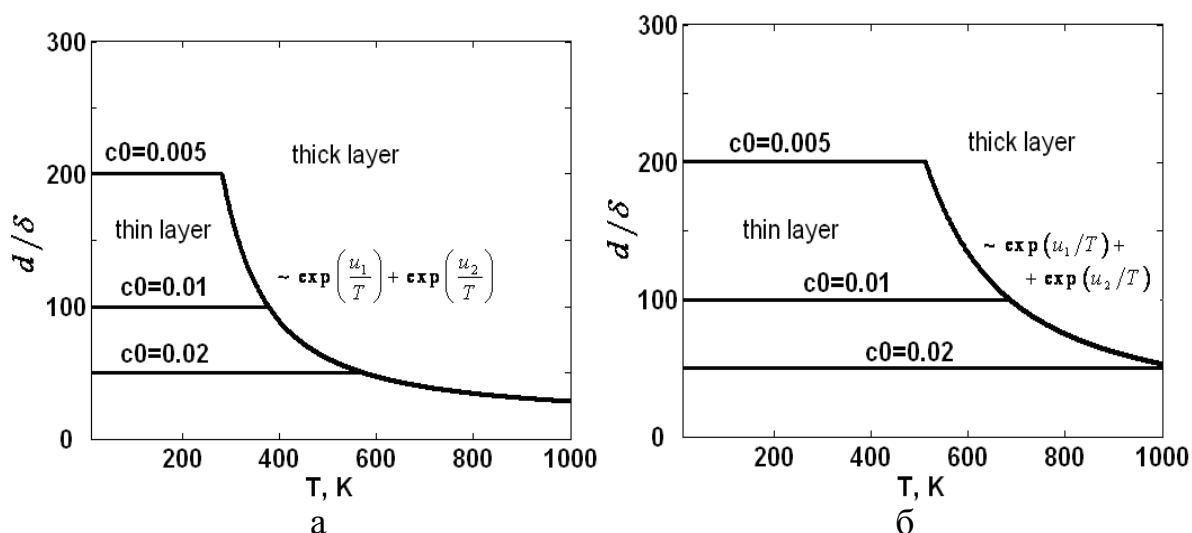


Рис. 3. Фазовые диаграммы в координатах $d/\delta - T$ при сегрегации серебра в медной (а) и золотой (б) плёнке.

При одной и той же температуре одна и та же плёнка может быть названа тонкой или толстой в зависимости от начального содержания примеси. Чем больше примеси в плёнке, тем выше вероятность того, что

сегрегационный процесс будет протекать так же, как в полубесконечном объёме. При более низком начальном содержании примеси, диапазон температур, в котором толщина плёнки влияет на кинетику и результат сегрегации, расширяется. Из рис. 3 видно, что медная плёнка толщиной около 100 нм может быть классифицирована как тонкая плёнка при значении начальной концентрации серебра, не превышающей 0,01.

4. Выводы

В данной работе проанализированы особенности сегрегации примесей на границах тонкого слоя вещества, разделяющего два разнородных твердотельных материала, что применимо в частности, и к случаю, когда одна из границ раздела является внутренней, а другая свободной. Ввиду того, что материалы по обе стороны прослойки разные, выход примеси на границы происходит с разной скоростью, в зависимости от энергетических характеристик примеси в объеме тонкого слоя и на его границах.

Проведены оценки времен обеднения областей материала, прилегающих к сегрегационным слоям и ширины обедненной области вблизи границы материала. Определены области значений начальной концентрации примеси, коэффициентов обогащения границ и геометрических размеров слоя, при которых слой обедняется полностью или частично.

Библиографический список:

1. **Бокштейн, Б.С.** Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах / Б.С. Бокштейн, Ч.В. Копецкий, Л.С. Швиндлерман. – М.: Металлургия. – 1986. – 224 с.
2. **Rowlands, G.** The kinetics of surface and grain boundary segregation in binary and ternary systems / G. Rowlands, D.P. Woodruff // *Philosophical Magazine*. – 1979. – V. 40. – No. 4. – P. 459-476.
3. **Слезов, В.В.** Кинетика сегрегации примеси на границах зерен в поликристаллах. I. Слабый раствор / В.В. Слезов, Л.Н. Давыдов, В.В. Рогожкин // *Физика твердого тела*. – 1995. – Т.23. – № 12. – С. 3565-3579.
4. **Фельдман, Э.П.** Формирование адсорбционной пленки примесей на границе тонкого слоя твердого раствора / Э.П. Фельдман, Т.Н. Фурсова, В.М. Юрченко // *Металлофизика*. – 1992. – Т. 14. – № 4. – С. 28-34.
5. **Лунин, Б.С.** Неупругие процессы в тонких плёнках золота и меди, нанесённых на кварцевое стекло / Б.С. Лунин // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. – 2005. – Т. 46. – № 4. – С. 220-226.
6. **Krajnikov, A.V.** Impurity segregation in thin films: effect of lateral interaction and site competition / A.V. Krajnikov, V.M. Yurchenko, E.P. Feldman, D.B. Williams // *Surface Science*. – 2002. – V. 515. – P. 36-44.

7. **Zhang, J.-M.** Surface segregation of the metal impurity to the (100) surface of fcc metals / J.-M. Zhang, B. Wang and K.-W. Xu // *Pramana – Journal of Physics.* – 2007. – V. 69. – I. 4. – P. 603-616.
8. **Seah, M.P.** Surface segregation and its relation to grain boundary segregation / M.P. Seah, C. Lea // *Philosophical Magazine.* – 1975. – V. 31. – No. 3. – P. 627-645.
9. **Богатыренко, С.И.** Диффузия в нанодисперсных слоистых пленочных системах / С.И. Богатыренко, Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь, А.Л. Самсоник, В.Н. Сухов // *Физика металлов и металловедение.* – 2010. – Т. 109. – № 3. – С. 276-283.