

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 532.6:537.534

ДВИЖУЩИЕ СИЛЫ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В СПЛАВАХ Cu-Ge И Cu-Mn

И.Н. Сергеев, К.Ч. Бжихатлов

Кабардино-Балкарский государственный университет
360000, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
kfome@kbsu.ru

Аннотация: В приближении комбинированной модели Лэнгмюра - Маклина рассмотрены движущие силы поверхностной сегрегации в монокристаллических сплавах (111)Cu – 2 ат. % Ge и (100)Cu – 4 ат. % Mn. Модельные прогнозы сегрегации сопоставляются с температурной зависимостью состава поверхности, полученной методом ЭОС. Показано влияние вида применяемой изотермы Лэнгмюра - Маклина на точность прогнозирования.

Ключевые слова: монокристаллы Cu-Mn и Cu-Ge, оже-электронная спектроскопия, поверхностная сегрегация, энергия сегрегации, модель Лэнгмюра - Маклина.

Поверхностная сегрегация в многокомпонентных сплавах проявляется в отклонении состава границы раздела твердое тело – вакуум от его объемного значения. В микро- и нанoeлектронике медь часто модифицируют добавками металлов, улучшающими ее структуру и технологические свойства, поэтому изучение межфазной (в том, числе поверхностной) сегрегации в медных сплавах является актуальной задачей. В последнее время растет число работ, в которых отмечаются перспективы применения этого явления для создания на основе медной металлизации ультратонких функциональных слоев – диффузионных барьеров, адгезионно-активных и защитных пленок [1]. Направление и интенсивность перераспределения компонентов сплава в процессе термообработки могут изменяться, поэтому для технологических целей важно знать движущие силы и общую энергию сегрегации. Вместе с тем, количественный анализ теоретических прогнозов сегрегации в литературе встречается относительно редко, а применительно к сплавам Cu-Mn и Cu-Ge практически отсутствует [2]. Дополнительной трудностью модельных расчетов является то обстоятельство, что экспериментальные методы анализа поверхности, как правило, дают эффективные значения концентрации, усредненные по нескольким приповерхностным атомным слоям, в то время в большинстве теоретических подходов рассматривается обогащение только одного внешнего монослоя.

Целью настоящей работы являлся анализ в рамках модели Лэнгмюра – Маклина движущих сил сегрегации в сплавах Cu-Mn и Cu-Ge. Дополнительная цель состояла в улучшении прогнозных характеристик комбинированной модели Маклина путем включения в нее элементов

других известных подходов. Предметом анализа стали экспериментальные данные по составу поверхности монокристаллов $(111)Cu-2 \text{ ат. \% } Ge$ и $(100)Cu-4 \text{ ат. \% } Mn$, полученные в процессе нагрева методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС) [3,4] и пересчитанные для внешнего монослоя.

В более ранних экспериментальных исследованиях установлено, что в сплавах $Cu-Mn$ поверхностно-активным компонентом является Mn [2]. В отсутствие кислорода и других загрязнений на поверхности грани (100) обогащение внешних атомных слоев марганцем приводит к формированию упорядоченной поверхностной фазы замещающего типа $c(2 \times 2)$, в которой на долю Mn приходится 0,5 монослоя (МС) [5]. В сплавах $Cu-Ge$ при термообработке межфазные границы обогащаются германием [6]. Когда объемное содержание Ge в сплаве лежит в пределах 6...10 ат. % (α -фаза) на поверхности атомно-чистой плотноупакованной грани (111) в результате сегрегации формируется двумерная фаза $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, в которой Ge занимает замещающие положения с покрытием $\sim 1/3$ часть МС [6].

Поверхностную сегрегацию в монокристаллических твердых растворах на основе меди с 4 ат. % Mn и 2 ат. % Ge в объеме образцов изучали в сверхвысоком вакууме на электронном спектрометре, совмещенном с дифрактометром медленных электронов. Эффективную концентрацию добавки определяли с помощью низкоэнергетических оже-электронов ($M_{2,3}M_4M_4 60 \text{ эВ } Cu$, $LVV 40 \text{ эВ } Mn$ и $LVV 23 \text{ эВ } Ge$), так как они несут информацию о наиболее тонком приповерхностном слое. В области энергий 23...60 эВ средняя глубина выхода электронов λ составляет $\sim 0,4 \text{ нм}$, что с учетом межплоскостных расстояний d на гранях (100) и (111) медного ГЦК-кристалла соответствует примерно 2 МС. Оже-спектры регистрировали как функцию температуры отжига в диапазоне $T = 300...875K$ при ступенчатом нагреве и охлаждении в условиях, когда амплитуды оже-пиков приблизились к установившимся значениям. Влияние сегрегации на атомную структуру поверхности контролировали методом дифракции медленных электронов (ДМЭ). Более подробно методика эксперимента описана в работах [3,4,6].

Температурные профили сегрегации, построенные по результатам обработки оже-пиков Cu , Mn и Ge , представлены на рис. 1 а, б (кривые 1). Отметим, что эти графики соответствуют поверхностной концентрации германия (x_{Ge}^s) и марганца (x_{Mn}^s), усредненной по двум внешним атомным слоям. На рис. 1 видно, что на профилях выделяются два участка с различным характером сегрегации. При нагреве в области I поверхность образцов обогащается атомами добавки, причем сегрегация Ge , по

сравнению с Mn , идет с большей скоростью. Так, x_{Ge}^s достигает максимума $\sim 0,13$ (в ат. долях) вблизи $570K$, в то время как x_{Mn}^s стремится к насыщению ($\sim 0,2$) при $T \sim 675K$. В области II с ростом температуры поверхностная концентрация добавки медленно снижается. В отдельных экспериментах было установлено, что в этой области, в отличие от области I, данные воспроизводятся (в пределах ошибки измерений) как при нагревании, так и при охлаждении образцов. Очевидно, повышенные температуры и более высокая диффузионная подвижность атомов добавки в области II способствуют быстрому достижению равновесия (равновесная сегрегация).

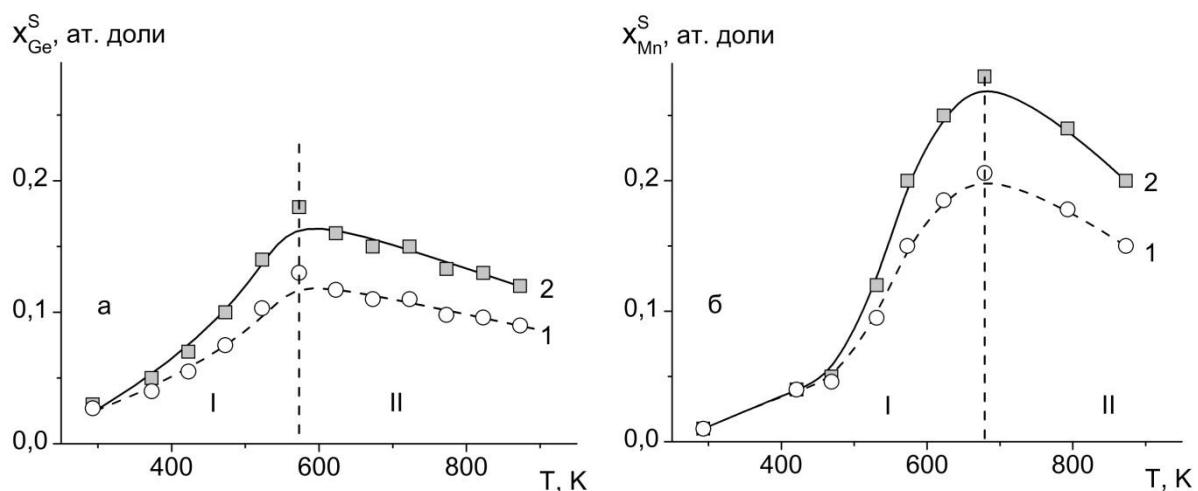


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации добавки на поверхности сплавов $(111)Cu-2$ ат. % Ge и $(100)Cu-4$ ат. % Mn (б): 1 – эксперимент, 2 – расчет для 1-го монослоя. I – неравновесное состояние, II – равновесное состояние поверхности.

После отжига и охлаждения сплава $(111)Cu-2$ ат. % Ge на его поверхности обнаружены признаки структурного упорядочения - слабые добавочные рефлексы на картинах ДМЭ, соответствующие сверхструктуре $(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Ge$. По-видимому, дробные рефлексы обусловлены редкими доменами новой поверхностной фазы, так как избыточных атомов Ge в поверхностном слое недостаточно для формирования сплошного покрытия ($x_{Ge}^s < 1/3$ МС). В то же время, поверхность сплава $(100)Cu-4$ ат. % Mn , несмотря на существенное обогащение марганцем, остается нереконструированной.

Известные подходы для оценки состава внешнего монослоя основаны на экспоненциальном затухании полезного сигнала с глубиной выхода оже-электронов [2]. В этих моделях, кроме λ , требуется дополнительная информация о межплоскостных расстояниях $d_{(hkl)}$ ($d_{(111)} = 0,21$ нм, $d_{(100)} = 0,18$ нм), толщине обогащенного слоя, а также

сведения о распределении компонентов по глубине приповерхностной области, которые, как правило, отсутствуют. В этом случае обычно полагают экспоненциальное падение с глубиной концентрации сегреганта, что для твердых растворов на основе меди согласуется с экспериментом [2]. Кроме того, толщина обогащенного слоя в медных сплавах, согласно оценкам работы [7], составляет примерно 4 МС. Тогда в качестве граничного условия для экспоненциального профиля разумно задать избыток в последнем (n -ом) обогащенном слое равным 5% избытка на первом. Исходя из этих предположений концентрацию в i -ом слое можно представить в виде: $x^i = x^b + \Delta x^s \cdot e^{-(i-1)\ln(20)/(n-1)}$, где n – количество приповерхностных слоев, в которых есть избыток добавки, x^b – объемная концентрация добавки, Δx^s – избыток добавки в 1-ом (внешнем) слое относительно объема. Учитывая, что в нашем случае $\lambda \approx 2d$, и пренебрегая вкладами электронов из третьего и более глубоких слоев в измеряемые оже-пики, формулу из работы [2] перепишем в виде:

$$x^{Ave} = \frac{x^{1s} + x^{2s} \cdot e^{-d/\lambda \cdot \sin \alpha}}{1 + e^{-d/\lambda \cdot \sin \alpha}}, \quad (1)$$

где x^{Ave} – экспериментальные (усредненные по 2 монослоям) значения концентрации добавки, x^{1s} и x^{2s} – концентрации в 1-м и 2-м монослоях, α – угол выхода оже-электронов. Применяя итерационный подход для этой системы уравнений можно получить оценочные значения концентрации добавки как в первом, так и любом последующем слоях.

Результаты расчета состава 1-го монослоя как функции температуры для исследованных монокристаллов представлены на рис. 1 а, б (линии 2). В принятом приближении, как видно из рисунка, концентрация сегреганта в 1-ом МС заметно выше экспериментальных значений, при этом различие растет с увеличением x_{Ge}^s и x_{Mn}^s . В частности, в точке максимума концентрации превышение составляет примерно 40%.

В модели Лэнгмюра – Маклина для свободной поверхности состав внешнего атомного слоя, находящегося в равновесии с объемом, определяется выражением [8]

$$\frac{x_1^s}{(1 - x_1^s)} = \frac{x_1^b}{x_2^b} \exp\left(-\frac{\Delta G_{segr}}{RT}\right), \quad (2)$$

где ΔG_{segr} – избыточная молярная энергия Гиббса (энергия сегрегации), x_1^b , x_2^b – объемные концентрации растворенного вещества (добавки) и растворителя (матрицы), x_1^s – концентрация добавки во внешнем (первом) монослое твердого раствора, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. В этом варианте модели предполагается, что все адсорбционные места на поверхности кристалла эквивалентны и максимальная поверхностная концентрация добавки $x_m^s = 1$. Однако,

согласно данным ДМЭ, в условиях, когда атомы внешнего слоя монокристалла формируют сплошное покрытие с дальним порядком, максимальная доля доступных для сегреганта мест определяется составом поверхностной фазы. С целью учета этого обстоятельства в [9] предложено переписать выражение (2) в виде

$$\frac{x_1^s}{(x_m^s - x_1^s)} = \frac{x_1^b}{x_2^b} \exp\left(-\frac{\Delta G_{segr}}{RT}\right), \quad (3)$$

где x_m^s – максимальная доля мест в поверхностном слое, доступных для адсорбции. Применительно к исследованным граням монокристаллических твердых растворов (100)Cu–Mn и (111)Cu–Ge, как следует из ДМЭ-измерений, x_m^s составляет $\sim 0,5$ и $\sim 0,33$, соответственно.

В рамках модели Лэнгмюра – Маклина предложен ряд аппроксимаций ΔG_{segr} , в том числе представление в виде суммы вкладов, каждый из которых соответствует определенной движущей силе сегрегации [8]. Для бинарных металлических систем в приближении регулярных растворов ($\Delta G_{segr} \approx \Delta H_{segr}$) наиболее общий вид имеет выражение [8]

$$\Delta H_{segr} = (\sigma_1 - \sigma_2) \cdot \omega_{02} + \frac{2\Delta H_{mix}^e}{Z \cdot x_1^b \cdot x_2^b} \cdot [Z_l \cdot (x_1^b - x_1^s) + Z_v \cdot (x_1^b - 0.5)] - \\ - 24 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \frac{K_1 \cdot G_2 \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot (r_1 - r_2)^2}{4 \cdot G_2 \cdot r_2 + 3 \cdot K_1 \cdot r_1}, \quad (4)$$

где σ_1 и σ_2 – поверхностные энергии чистых компонентов (добавки и растворителя), $\omega_{02} \approx f_p \cdot N_A^{1/3} \cdot (A/\rho)^{2/3}$ – молярная поверхность чистого растворителя в приближении жесткой решетки, N_A – число Авогадро, A – молярная масса, ρ – плотность, f_p – коэффициент упаковки, ΔH_{mix}^e – избыточная энтальпия смешения, Z – координационное число в объеме кристалла (в ГЦК кристаллах $Z=12$), Z_l – число соседних атомов в 1-м атомном слое, Z_v – число соседних атомов в смежном атомном слое (для грани (100) $Z_l=4, Z_v=4$, для грани (111) $Z_l=6, Z_v=3$), K_1 – модуль всестороннего сжатия материала добавки, G_2 – модуль сдвига растворителя, r_1 и r_2 – атомные радиусы добавки и растворителя. Первое слагаемое в (4) отражает энергию границы раздела кристалл – вакуум (ΔH_{int}), второе – энергию парных межатомных взаимодействий (ΔH_{bin}) и третье – энергию упругой деформации (ΔH_{def}). При более тщательном анализе обсуждаемой модели было показано [10], что энтальпия смешения уже включает в себя частично упругую энергию, возникающую при сплавлении компонентов. Поэтому ΔH_{mix}^e в соотношении (4) следует

записывать в виде $(\Delta H_{mix}^e - x_1^b \Delta H_{def})$. Такая поправка становится существенной при больших энергиях упругой деформации.

Прогнозные оценки движущих сил и полной энтальпии сегрегации ΔH_{segr} выполнялись по формуле (4) итерационным методом. Физические параметры, используемые в расчетах (σ , K_1 и G_2), были взяты из работ [11, 12] и пересчитаны для заданного значения температуры. Кроме того, учитывалась зависимость ΔH_{mix}^e от объемной концентрации добавки [13, 14]. Результаты расчетов для одной температуры из области равновесной сегрегации ($T = 755K$) сведены в Таблицу 1, где для сравнения приведены также значения ΔG_{segr} , полученные по формуле (3) из экспериментальных данных. На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости состава поверхности изученных сплавов в сравнении с модельными прогнозами.

Таблица 1. Вклады движущих сил и полная энтальпия равновесной сегрегации (кДж/моль) в твердых растворах (100)Cu – Mn и (111)Cu – Ge при $T = 775K$.

Сплав	x_1^b	X_1^{1s}	ΔH_{int}	ΔH_{bin}	ΔH_{def}	ΔH_{segr}	ΔG_{segr}
Cu – Ge	0,02	0,18	-41,0	18,3	-0,7	-23,4	-22,5
Cu – Mn	0,04	0,28	-9,1	-12,0	-0,2	-21,3	-20,4

ΔG_{segr} – расчет на основе экспериментальных данных.

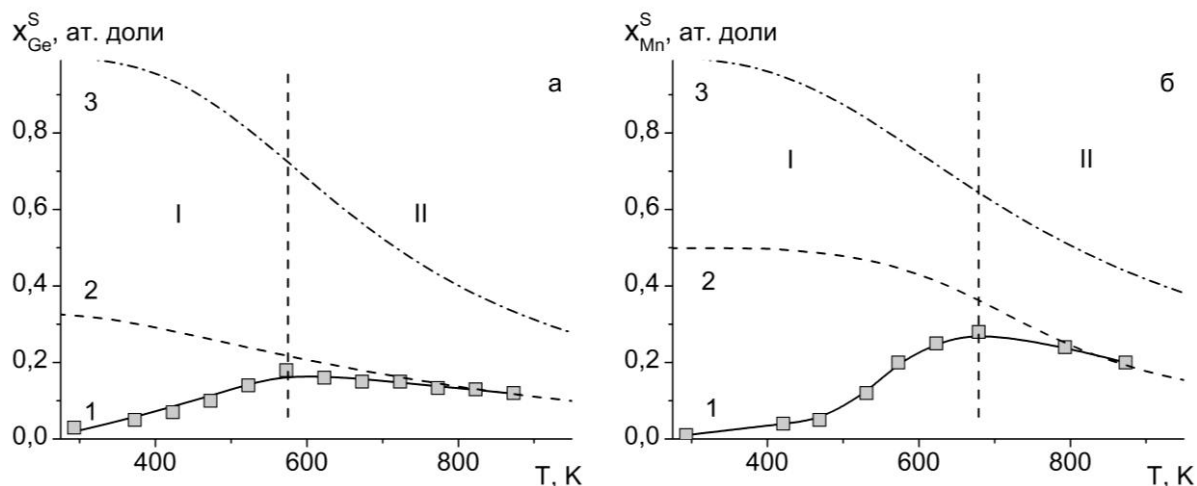


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации добавки в 1-ом МС сплавов (111)Cu – 2 ат. % Ge и (100)Cu – 4 ат. % Mn (б): 1 – эксперимент, 2 – расчет по уравнению (3), 3 – расчет по уравнению (2). I и II – области неравновесной и равновесной сегрегации, соответственно.

Как видно из Таблицы 1, в системе Cu – Ge основной движущей силой сегрегации является энергия свободной поверхности ΔH_{int} , что обусловлено большим различием поверхностных натяжений чистых компонентов. В то же время, полная энтальпия сегрегации определяется не

только величиной, но и знаками соответствующих вкладов. Вследствие отрицательной теплоты образования сплава $Cu-Ge$ вклад энергии межатомных взаимодействий ΔH_{bin} имеет знак, противоположный знаку ΔH_{int} и противодействует сегрегации германия. В системе $Cu-Mn$ обогащение поверхности определяется двумя основными факторами – межатомными взаимодействиями (положительная теплота смешения) и межфазной энергией. Все вклады суммируются и способствуют сегрегации Mn . Вклады упругих напряжений в обоих сплавах невелики (~1% и ~3%) и на характер сегрегации практически не влияют. Как видно из рис. 2, для хорошего согласия модели с экспериментом в области равновесной сегрегации необходимо учитывать ограничение доли доступных для адсорбции мест (расчет по уравнениям (3) и (4)). В связи с тем, что величина ΔG_{segr} , определяемая из эксперимента, зависит от вида расчетной формулы, применение выражения (2) может привести к заниженной оценке энергии сегрегации [3].

Библиографический список:

1. **Yu, Y.** Surface segregation of aluminum atoms on $Cu-9$ at.% $Al(111)$ studied by Auger electron spectroscopy and low energy electron diffraction / Y. Yu, K. Sagisaka, D. Fujita // Surface Science. – 2009. – V. 603. – I. 4. – P. 723-726.
2. **Yoon, Ch.** The surface composition of $Cu-Mn$ alloys in ultrahigh vacuum and in the presence of oxygen / Ch. Yoon // Bulletin of the Korean Chemical Society. - 1993. - V. 14. - № 2. - P. 297-299.
3. **Сергеев, И.Н.** Энергия сегрегации и состав поверхности сплавов $Cu-Mn$ по данным электронной оже-спектроскопии / И.Н. Сергеев / Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. - Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. - Вып. 4. - С. 270-276.
4. **Сергеев, И.Н.** Формирование поверхностных фаз при сегрегации германия в твердом растворе $Cu-2$ ат. % Ge / И.Н. Сергеев, А.А. Шебзухов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Приложение. – 2006. – № 2. – С. 83-88.
5. **Addato, S.D.** An extended X-ray absorption fine structure study of Mn ultrathin films grown on $Cu(100)$ / S. D. Addato, P. Finetti // Surface Science. – 2001. – V. 471. – I. 1-3. – P. 203-208.
6. **Сергеев, И.Н.** Исследование методом СХПЭЭ поверхности сингулярных граней твердого раствора $Cu-6$ ат. % Ge / И.Н. Сергеев, А.А. Шебзухов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2006. – № 2. – С. 78-83.
7. **Vasylyev, M.A.** Electron energy-loss spectroscopy of the metals Pd, Cu and the ordered $Cu_{75}Pd_{25}(100)$ alloy / M.A. Vasylyev, V.A. Tinkov, B.E. Nieuwenhuys // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2007. – V. 159. – I. 1-3. – P. 53-61.

8. **Lejcek, P.** Grain boundary segregation in metals / P. Lejcek // Series: Springer Series in Materials Science. – 2010. – V. 136. XIII. – 239 p.
9. **Viljoen, E.C.** *Sn* bulk-to-surface diffusion in a *Cu(111)(Sn)* single crystal / E.C. Viljoen, J. du Plessis, H.C. Swart, G.N. van Wyk // Surface Science. – 1995. – V. 342. – I. 1-3. – P. 1-10.
10. **Creemers, C.** Dual mode segregation of *Pd* to the surface of polycrystalline *Fe₉₉Pd₁* / C. Creemers // Surface Science. – 1996. – V. 360. – I. 1-3. – P. 10-20.
11. **Aqra, F.** Surface energies of metals in both liquid and solid states / F. Aqra, A. Ayyad // Applied Surface Science. – 2011. – V. 257. – I. 15. – P. 6372-6379.
12. **Францевич, И.Н.** Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов / И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута. – Киев: Наукова думка, 1982. – 287 с.
13. **Turchanin, M.A.** Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. IV. copper – manganese system / M.A. Turchanin, P.G. Agraval, A.R. Abdulov // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2006. – V. 45. – I. 11-12. – P. 569-581.
14. **Wang, J.** Thermodynamic assessment of the *Cu–Ge* binary system / J. Wang, S. Jin, C. Leinenbach, A. Jacot // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 504. – I. 1. – P. 159-165.