

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

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

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 7

ТВЕРЬ 2015

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 конденсированного
состояния Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Рецензирование осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

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, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4

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 общей 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 978-5-7609-1071-4

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2015

© Тверской государственной
университет, 2015

УДК 538.971; 539.219

ВЛИЯНИЕ ЛАТЕРАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА СЕГРЕГАЦИЮ ПРИМЕСЕЙ В ПЛЕНКАХ

И.М. Давыдова, Т.Н. Мельник, В.М. Юрченко
Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина
83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 72
i.m.davydova@mail.ru

Аннотация: Теоретически рассмотрено влияние латерального взаимодействия на кинетику и результат сегрегации в многослойных пленках. Определены области параметров (начальная концентрация примеси, температура, толщина плёнки), где это воздействие существенным образом изменяет ход сегрегации. В сравнении с сегрегацией примеси в массивных образцах, данная область параметров является более узкой по причине ограниченности запаса примеси в тонком слое.

Ключевые слова: сегрегация, латеральное взаимодействие, изотерма Фаулера.

Введение

Кинетика сегрегации примеси на поверхностях раздела в твердотельных плёнках определяется не только величиной энергии взаимодействия атома примеси с каждой из границ, но и энергией возможного латерального взаимодействия атомов примеси в сегрегационном слое между собой. Наличие такого взаимодействия (притяжения или отталкивания) может увеличивать или уменьшать равновесную концентрацию примеси в сегрегационном слое, а также ускорять или замедлять процесс сегрегации. Необходимо отметить, что замедление сегрегации и формирование промежуточного долгоживущего состояния с концентрацией меньше равновесной возможно не только в случае отталкивания между примесными атомами, но и при притяжении между ними.

В работе приведено теоретическое описание кинетики сегрегации примеси на границах тонкого примесесодержащего слоя, по обе стороны которого находятся различные материалы, а значит, и энергии взаимодействия примеси с границами разные. Рассмотрено влияние латерального взаимодействия (притяжения или отталкивания между атомами примеси в сегрегационном слое) и определены области параметров (начальная концентрация примеси, температура, толщина плёнки), где это воздействие существенным образом изменяет ход сегрегации (ускорение темпа, появление немонотонности процесса). По сравнению с сегрегацией примеси в массивных образцах, данная область параметров является более узкой по причине ограниченности запаса примеси в тонком слое.

Основные соотношения

Перейдём к непосредственному рассмотрению процесса перемещения примесей в системе. Будем предполагать, что толщина примесесодержащего слоя d , и на его границах формируется сегрегационные слои 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.

В данном случае мы полагаем, что для примеси энергетически выгоднее покинуть объём тонкого слоя и сосредоточиться на его границах, как часто бывает в реальности. Поэтому 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 объём – 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}, c_{s2} – концентрации примеси в сегрегационных слоях при $x=0$ и $x=d$, соответственно.

Необходимые для решения данной задачи начальные и граничные условия можно сформулировать следующим образом. Положим для простоты, что в начальный момент примеси распределены в объёме равномерно с концентрацией c_0 , а концентрации примесей на границах равны нулю. Достаточно часто в качестве граничных условий при быстром встраивании примеси в границу (время пересечения границы примесью намного меньше времени подвода примеси из объёма к границе) используется так называемая изотерма Фаулера, учитывающая борьбу за места и взаимодействие между атомами примеси в сегрегационном слое:

$$c(0,t) = \frac{c_{s1}(t)}{(1-c_{s1}(t))K_1(T)} \exp\left(-\frac{zu_{s1}c_{s1}(t)}{T}\right), \quad c(d,t) = \frac{c_{s2}(t)}{(1-c_{s2}(t))K_2(T)} \exp\left(-\frac{zu_{s2}c_{s2}(t)}{T}\right), \quad (3)$$

где T – температура, z – координационное число в поверхностной решетке, u_{s1}, u_{s2} – энергии взаимодействия между примесными атомами в соответствующих сегрегационных слоях, $K_1(T), K_2(T)$ – коэффициенты обогащения границ, определяемые величинами энергий взаимодействия примесей с границами:

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

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

Результаты и обсуждение

Соотношения (1)-(4) составили основу для численного расчета и последующего анализа кинетики сегрегации примеси на границах тонкого слоя в ситуации, когда характеристики обеих границ различны. В более простых случаях, когда характеристики границ были одинаковы, или же какие-либо из взаимодействий не учитывались [1-3], было возможно получить аналитическое решение задачи. В данной ситуации наиболее удобным методом решения было численное решение уравнения (1) с граничными условиями (3), (4) при различных комбинациях энергетических параметров.

В случае идентичных границ в отсутствие латерального взаимодействия примесей в сегрегационных слоях перераспределение примеси в объёме и выход её на границу демонстрируют следующие графики (см. рис. 1).

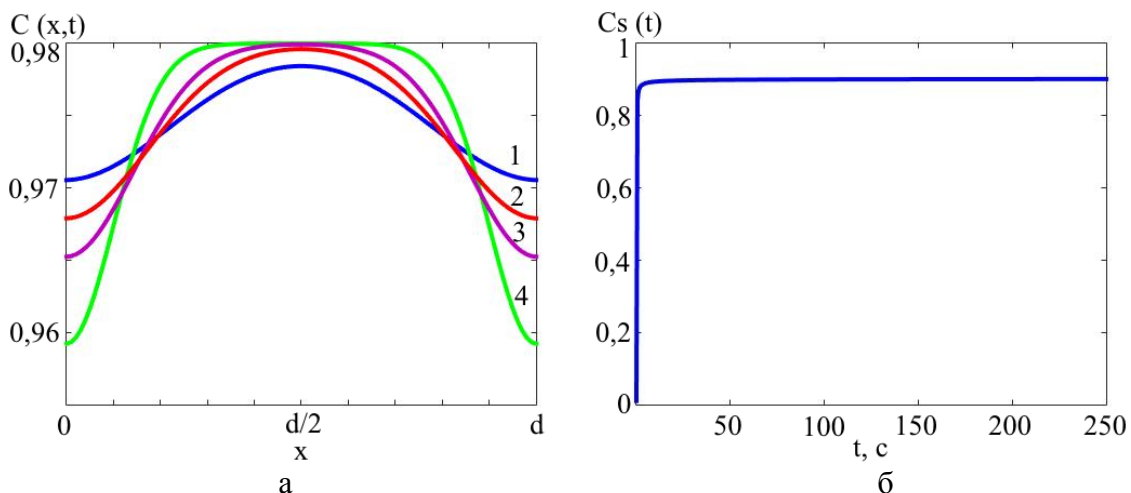


Рис. 1. Концентрационный профиль для случая сегрегации Ag в Ni (а) и концентрация примеси Ag в сегрегационных слоях на обеих границах (б). Расчётные значения: энергия сегрегации $u_1 = u_2 = -0,067$ эВ [4] и латеральное взаимодействие $u_{s1} = u_{s2} = 0$. Кривые 1-4 соответствуют значениям времени 500, 1000, 1500, 2500 секунд соответственно.

Поскольку условия на обеих границах идентичны, то итоговый результат сегрегации примеси на этих границах одинаков. Концентрация примеси достигает своего максимального значения менее чем за 10 минут. Накопление примеси на границах протекает монотонно, без особенностей.

В том случае, если на одной из границ латеральное взаимодействие отлично от нуля (для определённости $u_{s1} = -0,1$ эВ и имеет место притяжение между атомами примеси на границе) при прочих неизменных параметрах, ситуация, как и следовало полагать, изменяется. Отчётливо прорисовывается асимметричность концентрационного профиля (см. рис. 2 б): обеднение объёма материала, прилегающего к границе с ненулевой латеральной энергией взаимодействия, происходит в разы быстрее по сравнению с другой границей. Также есть отличия и в накоплении примеси на границах (см. рис. 2 а, 2 в). На границе, где латеральное взаимодействие принято равным нулю, наблюдается монотонное накопление примеси, концентрация примеси в границе быстро достигает своего максимального значения. На второй же границе ярко выражена немонотонность протекания сегрегационного процесса. Накопление примесей до уровня, близкого к равновесному, здесь происходит на порядок медленнее. Однако в целом концентрация примеси на этой границе оказывается намного выше, чем на первой.

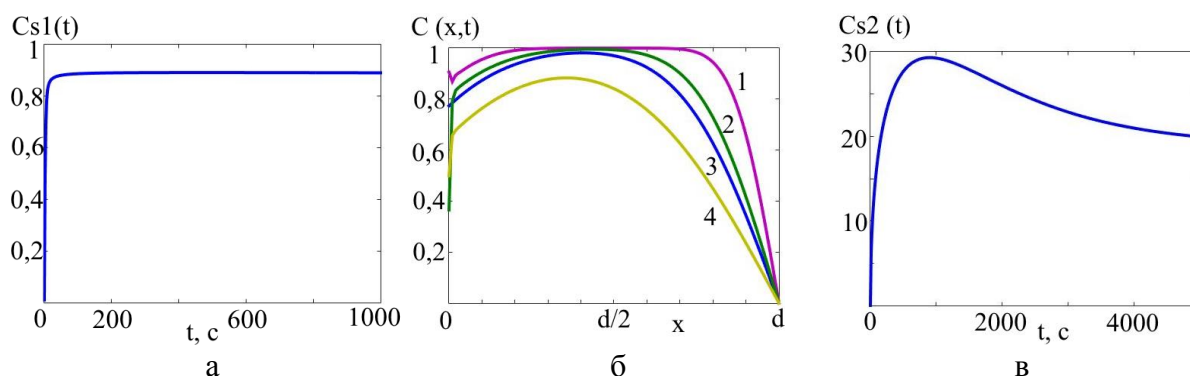


Рис. 2. Концентрационный профиль сегрегации Ag в Ni при наличии латерального притяжения на правой границе (б) и сегрегационные кривые распределения примеси на левой (а) и правой (в) границах. Кривые 1-4 на графике концентрационного профиля соответствуют значениям времени 500,1500,2500,5000 секунд соответственно.

В случае, если на второй границе имеет место не притяжение, а отталкивание между атомами примеси ($u_{s2} = 0,05$ эВ), ситуация меняется. Обеднение слоя вблизи этой границы происходит медленнее в сравнении с границей, на которой латеральное взаимодействие отсутствует.

Вид сегрегационных кривых говорит о том, что немонотонностей в ходе процесса сегрегации не наблюдается, величины равновесных концентраций примеси на границах отличаются сравнительно мало (0,9 на левой и 0,3 на правой границе). Время достижения концентрации, приближённой к равновесной, составляет около 1000 секунд для обоих случаев.

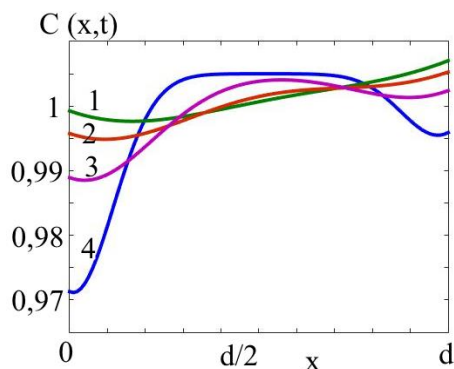


Рис. 3. Концентрационный профиль при наличии отталкивающего латерального взаимодействия. Кривые 1-4 на графике соответствуют значениям времени 600, 2000, 4000, 6000 секунд соответственно.

Если в силу обстоятельств на одной из границ имеет место притяжение (например, $u_{s1} = -0,05$ эВ), а на другой – отталкивание ($u_{s2} = 0,05$ эВ), то графики, характеризующие перераспределение примеси, приобретают следующий вид.

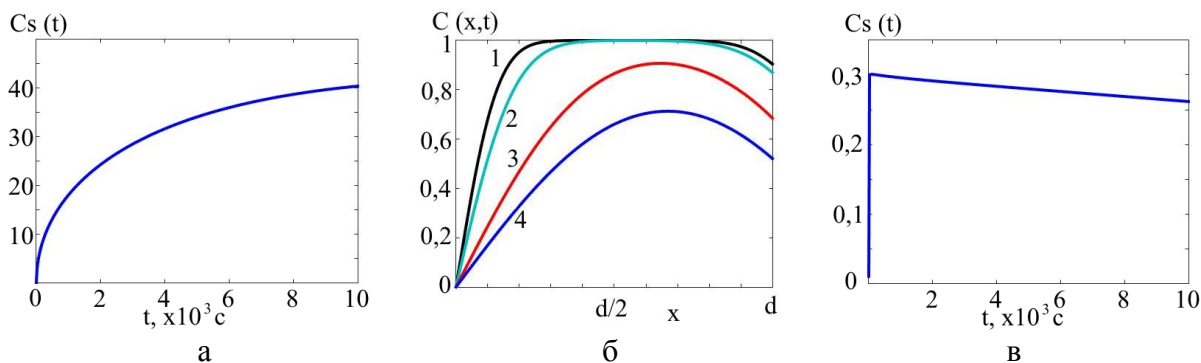


Рис. 4. Концентрационный профиль тонкого слоя (б) и сегрегационные кривые для обеих границ (а, в) в случае разноимённых латеральных взаимодействий на границах – притяжение слева и отталкивание справа. Кривые 1-4 рассчитаны для времён 500, 1000, 5000, 10000 секунд соответственно.

Здесь на сегрегационной кривой левой границы наблюдается монотонный рост концентрации примеси (с корневой зависимостью от времени в начале и последующим постепенным приближением к равновесному значению), а на правой – быстрое повышение концентрации примеси до некоторого максимального значения, а затем снижение, что соответствует оттоку примеси с правой границы обратно в объём слоя.

В многослойных пленках, которые находят частое применение в электротехнике, по обе стороны примесесодержащего слоя чаще всего находятся различные материалы. Простейшим примером может служить пленка $Cr-Cu-Ni-Au$ [5], где на хромовую подложку нанесен слой меди,

затем никеля, и покрыт золотом. То есть, в наиболее общем и наиболее распространенном случае различны все энергетические параметры, учитываемые данной моделью. На рис. 5 представлен результат расчета в случае, когда $u_1 = -0,1076$ эВ (сегрегация Cu в Ni), $u_2 = -0,067$ эВ, а энергии латерального взаимодействия $u_{s1} = -0,1$ эВ, $u_{s2} = 0$.

Как и в предыдущем случае, притягивание между атомами примеси на одной из границ усиливает отток примеси из приграничного объёма вблизи этой границы. Помимо этого, немонотонность накопления примесей наблюдается при данных условиях уже на обеих границах, но на разных временах протекания процесса.

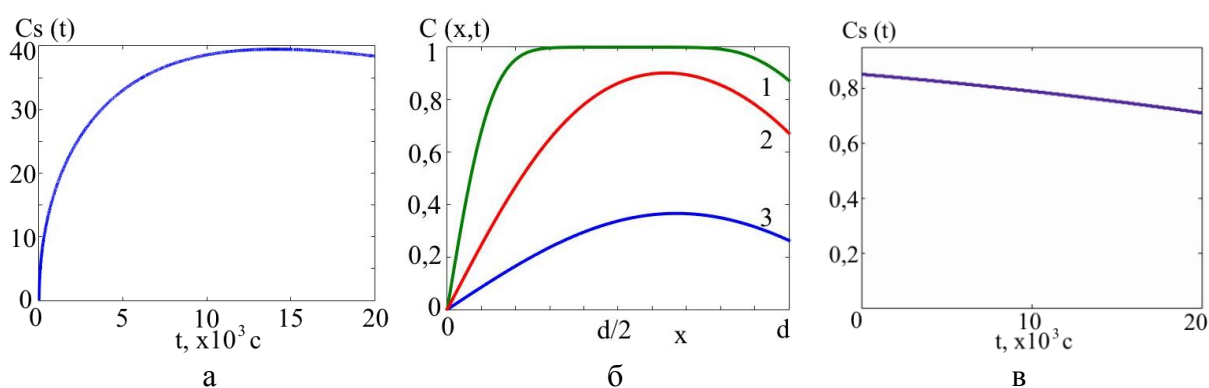


Рис. 5. Концентрационный профиль (б) и концентрация примеси в сегрегационных слоях на границах слоя (а), (в) для случая, когда энергии сегрегации соответственно равны $u_1 = -0,1076$ эВ (Cu в Ni), $u_2 = -0,067$ эВ, а энергии латерального взаимодействия $u_{s1} = -0,1$ эВ, $u_{s2} = 0$. Кривые 1-3 распределения примеси по толщине плёнки рассчитаны для времён 500, 5000, 20000 секунд соответственно.

Выводы

Проведенные в работе расчеты позволяют заключить, что в большинстве случаев латеральное притягивающее взаимодействие значительно повышает степень обогащения границы примесью в результате сегрегации. Борьба за места между атомами примеси в сегрегационном слое и притягивающее взаимодействие становятся причинами немонотонного хода сегрегации и некоторого замедления приближения к равновесному состоянию. Воздействие отталкивающего взаимодействия между атомами примеси в сегрегационном слое на конечный результат (меньшее равновесное значение концентрации и большее время его достижения) подобно тому, как если бы энергия взаимодействия примеси с границей была понижена. Поскольку в слое материала длительность и результат сегрегации во многом определяются толщиной слоя (и связанным с ней запасом примеси), то в целом наличие

сильного латерального взаимодействия может существенно влиять на данный процесс, обеспечивая немонотонный ход сегрегации и изменение ее темпа.

Библиографический список:

1. **Фельдман, Э.П.** Формирование адсорбционной плёнки примесей на границе тонкого слоя твёрдого раствора / Э.П. Фельдман, Т.Н. Фурсова, В.М. Юрченко // *Металлофизика*. – 1992. – Т. 14. – № 4. – С. 28-34.
2. **Krajnikov, A.V.** Impurity segregation in thin films: effect of lateral interaction and site competition / A.V. Krajnikov, V.M. Turchenko, E.P. Feldman, D.B. Williams // *Surface Science*. – 2002. – V. 515. – I. 1. – P. 36-44.
3. **Давыдова, И.М.** Особенности кинетики несимметричной сегрегации примеси на границах тонких металлических плёнок / И.М. Давыдова, Т.Н. Мельник, В.М. Юрченко // *Физика и техника высоких давлений*. – 2011. – Т. 21. – № 4. – С. 66-76.
4. **Zhang, J.-M.** Surface segregation of the metal impurity to the (100) surface of fcc metals / J.-M. Zhang, B. Wang, K.-W. Xu // *Pramana – Journal of Physics*. – 2007. – V. 69. – I. 4. – P. 603-616.
5. **Danylenko, M.I.** Analytical electron microscopy and Auger electron spectroscopy study of low-temperature diffusion in multilayer chromium–copper–nickel–gold thin films / M.I. Danylenko, M. Watanabe, C. Li, A.V. Krajnikov, D.B. Williams, M.A. Vasiliev // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 444. – I. 1-2. – P. 75-84.