

НЕМОНОТОННАЯ СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ В МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

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

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАНУ,

Донецк, Украина

i.m.davydova@mail.ru

Перераспределение примесей в многослойных металлических пленках имеет особенности, отличающие его кинетику от кинетики сегрегации примесей в объемных образцах (т.е. тех, которые можно описывать как полубесконечный примесесодержащий материал с единственной границей раздела) [1-3]. Во-первых, достигнутые в результате сегрегации концентрации примеси на границах между слоями различных материалов, как правило, меньше равновесных концентраций аналогичной примеси в объемном образце в силу ограниченности запаса примеси в материале. Во-вторых, иногда коэффициент диффузии примеси в объемном образце ниже, чем коэффициент диффузии примеси в тонком слое материала. В силу обоих вышеуказанных факторов, время достижения равновесной концентрации примеси в сегрегационном слое на границах раздела между различными материалами в многослойной пленке сокращается до нескольких суток или даже часов. Однако более быстрое протекание сегрегации примеси на границах раздела не является препятствием для реализации, при определенных условиях, немонотонного хода процесса. Более того, сегрегация примеси может привести к изменению первоначального порядка следования слоев различных металлов в многослойной пленке. Эти обстоятельства могут существенным образом сказаться на эксплуатационных характеристиках пленки (например, адгезии пленки на границе пленка-подложка).

В рамках феноменологического подхода нами было проведено теоретическое рассмотрение процесса сегрегации примеси на границы тонкого слоя примесесодержащего материала, находящегося между отличающимися друг от друга слоями иных твердотельных материалов. В такой ситуации энергетические параметры, определяющие как кинетику выхода примеси в сегрегационные слои на границах, так и равновесные концентрации примеси в сегрегационных слоях, на обеих границах разные.

Движение примеси описывалось уравнением диффузии

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

с соответствующими начальными и граничными условиями:

$$\left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = K \left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \right|_{t=0}, \quad c(x,t)|_{x=d} = f(t), \quad c(x,0) = 1 \quad (2)$$

Краевое условие на одной границе ($x = 0$) задавалось с использованием изотермы Генри $c_s(t) = K(T) c(x,t)|_{x=0}$, где $K(T)$ – коэффициент обогащения границы, $K(T) = \exp(|u_i|/T)$. u_i – разность энергий атома примеси в глубине материала и в сегрегационном слое на границе. Краевое условие во второй границе ($x = d$) в общем случае является некоторой функцией времени, конкретный вид которой меняется в зависимости от процесса, моделируемого на границе.

В данной работе мы ограничились использованием изотермы Генри для описания взаимосвязи между концентрацией примеси в сегрегационном слое и в непосредственно примыкающем к нему слое материала. Изотерма Генри подразумевает линейную зависимость между этими величинами, оставляя за пределами рассмотрения борьбу за места ме-

жду атомами примеси в границе и латеральное взаимодействие примесных атомов в сегрегационном слое, описываемые изотермой Фаулера. В полубесконечных образцах учет данных факторов может приводить к немонотонной зависимости $c(0, t)$ и $c_1(t)$. Однако следует отметить, что ограниченность размеров образца (т.е. зерна или пленки) накладывает свой отпечаток, добавляя в изотерму Фаулера линейное слагаемое и приводя к исчезновению максимумов и минимумов на кривой изотермы [3]. Использование более простой линейной изотермы позволяет упростить вычисления, включив в них экспериментально определенные энергетические параметры сегрегации для различных материалов, и в то же время сохранить хорошее соответствие между результатами расчета, данными работ других авторов и результатами экспериментов [3 - 4].

Решение данного диффузионного уравнения и использованием значений энергий, представленных в [4], позволило получить профиль распределения примеси в пленке.

Концентрация примеси в сегрегационных слоях рассчитывалась с использованием известного импедансного соотношения [3]. Например, для границы $x=0$ оно имело вид

$$c_s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{c_m(\tau) - c(0, \tau)}{\sqrt{t - \tau}} d\tau, \quad \text{где } c_m(t) = \frac{1}{d} \int_0^d c(x, t) dx \quad (3)$$

Результаты и обсуждение

На рис.1 представлены результаты моделирования сегрегации примеси (Ag в Cu) на границе $x = 0$ при одновременном перетекании серебра с границы $x = d$ в материал, находящийся справа от нее.

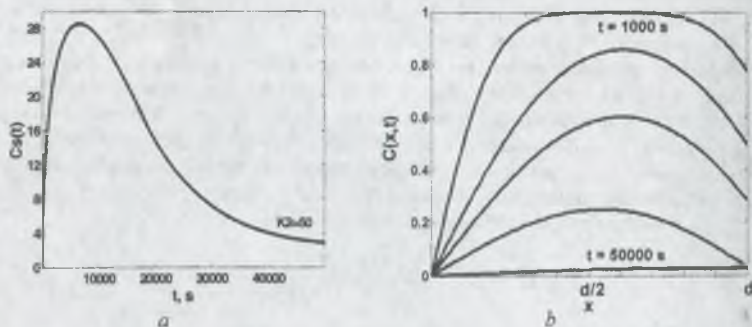


Рис. 1. Кинетика сегрегации примеси на границе пленки при десегрегации или испарении примеси на второй границе. *a* – концентрация примеси в сегрегационном слое; *b* – профили распределения примеси в толщине пленки.

На правой границе в данном случае может иметь место как накопление примеси в результате сегрегации, так и ее одновременное испарение (если правая граница соответствует свободной поверхности) или диффузия в материал, находящийся по другую сторону границы. При существенной разнице коэффициентов перераспределения примеси на границах (к примеру, коэффициент обогащения свободной поверхности обычно в несколько раз превышает коэффициент обогащения межзеренной границы), немонотонность сегрегации на левой границе становится ярко выраженной. Примесь, перешедшая в сегрегационный слой на начальном этапе сегрегации (при $t < K_1^2$, $K_1 \ll K_2$), в дальнейшем возвращается в твердый раствор и переходит из него в сегрегационный слой на второй границе.

Следует отметить, что в общем случае накопление примеси в сегрегационных слоях может происходить в условиях борьбы за места между примесями, а также при притягивающем или отталкивающем взаимодействии атомов примеси между собой. Поэтому, строго говоря, в качестве основного фактора, определяющего ход сегрегации, следует рассматривать не разницу коэффициентов обогащения границ, а разницу химических потенциалов примеси в рассматриваемых подсистемах (левая граница - твердый раствор примеси в пленке - правая граница).

На рис. 2 представлен результат расчета сегрегации никеля на границе Ag-Cu в многослойной металлической пленке Ag-Cu-Au. Никель сосредотачивается на обеих границах, оттока примеси из сегрегационного слоя на правой границе нет, но слева, тем не менее, наблюдается немонотонная зависимость концентрации никеля в сегрегационном слое от времени. Причиной является существенная разница энергий сегрегации на обеих границах [4], и соответственно, коэффициентов обогащения границ ($K_2 \approx 12 K_1$).

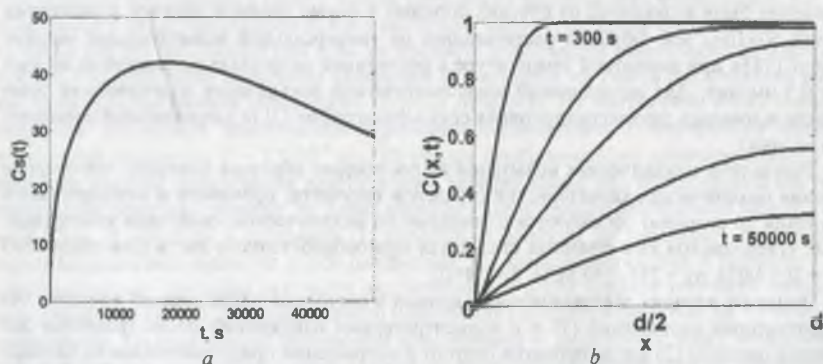


Рис. 2. Сегрегация никеля на границе Ag-Cu в многослойной металлической пленке Ag-Cu-Au. а - Изменение концентрации Ni в сегрегационном слое. б - Концентрационные профили распределения примеси в толщине пленки Ag-Cu-Au.

Список литературы

1. Фельдман Э.П., Фурсова Т.Н., Юрченко В.М. // *Металлофизика*, т.14, N4. - (1992) 28-34.
2. M.I. Danylenko, M. Watanabe, C. Li, A.V. Krajnikov, D.B. Williams & M.A. Vasiliev // *Thin Solid Films*, 444 (2003) 75-84.
3. A.V. Krajnikov, V.M. Yurchenko, E.P. Feldman, D.B. Williams // *Surface Science* 515 (2002) 36-44
4. Jian-Min Zhang, Bo Wang, Ke-Wei XU // *PRAMANA - Journal of physics* Vol. 69, №4 (2007) 610-622