

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ АДсорбЦИОННОГО СЛОЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

© 2008 г. В. М. Юрченко¹, Э. П. Фельдман^{1,2}, Л. И. Стефанович¹, Т. Н. Мельник¹,
А. В. Крайников³, Д. Б. Вильямс⁴, А. Е. Зюбанов⁵

¹ Донецкий физико-технический институт НАН Украины, Донецк, Украина,

² Universidad Popular Autonoma del Estado de Puebla, Puebla, Mexico,

³ Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев, Украина,

⁴ Lehigh University, Betlehem, USA,

⁵ Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

Поступила в редакцию: 5.11.07

Теоретически исследовано влияния внутриграничного взаимодействия между примесями и ограниченности числа посадочных мест на интерфейсе на степень обогащения и темп выхода примесей на межфазные и межкристаллитные границы. Установлена возможность появления промежуточных долгоживущих этапов сегрегации с формированием «виртуальных» зернограничных фаз. Изучено влияние внешних управляющих параметров (толщина пленки, начальная концентрация и температура) на кинетику протекания сегрегационных процессов. Сформулированы критерии классификации пленок на «толстые» и «тонкие». Показано, что «утонение» пленки приводит к процессам, аналогичным повышению температуры.

Локальное изменение концентрации примесей (сегрегация примесей) на поверхностях твердых тел, как внешних, так и интерфейсах, обычно исследуется при условии, что объем, из которого примеси выходят на поверхность является неограниченным. Иными словами, считается, что примесных атомов в объеме несравненно больше, чем на поверхности, даже при максимальной сегрегации, когда коэффициент обогащения K примесями поверхности достигает величин $\sim 10^3$ — 10^4 . При проведении расчетов, соответственно, пренебрегают обеднением примесями толщи материала. Между тем, эксперимент, с одной стороны, и простые оценки, с другой показывают, что для тонких пленок (103 нм и менее) кинетика выхода примесей на поверхность и результат этого процесса (равновесная сегрегация) существенным образом зависят от толщины пленки. Это утверждение становится очевидным для предельно тонкой пленки: содержащиеся в ней примеси практически полностью выйдут на ее поверхность и истощение пленки произойдет задолго до достижения максимального коэффициента обогащения поверхности. Эти замечания справедливы и при рассмотрении зернограничной сегрегации в мелкозернистом материале, когда в границах может содержаться такое количество примесей, которое

сопоставимо или даже превосходит их содержание в объеме зерен.

Динамика и процессы сегрегации примесей на интерфейсах, кроме начальной концентрации, температуры и толщины пленки, определяются также взаимодействием между примесями, вышедшими на поверхность (латеральное взаимодействие), и конкуренцией примесей в борьбе за свободные места на поверхности. Все эти указанные факторы порознь учитывались в теоретических расчетах [1—12] и было достигнуто качественное согласие с экспериментальными данными. В настоящей работе проведено исследование сегрегационных процессов с учетом воздействия на сегрегацию малого размера пленки (или зерна), латерального взаимодействия и борьбы за места. Учет этих факторов приводит к существенному изменению временных и равновесных характеристик сегрегационных явлений.

На рис.1 схематически представлено протекание процесса сегрегации примесей на межфазных и межзеренных границах. В частности, примеси, находящиеся в пленке толщиной d , устремляются к ее поверхностям и формируют на них тонкие, порядка нескольких ангстрем, адсорбционные слои. Движущей силой процесса сегрегации является превышение энергии атомов примеси u_A^0 ,

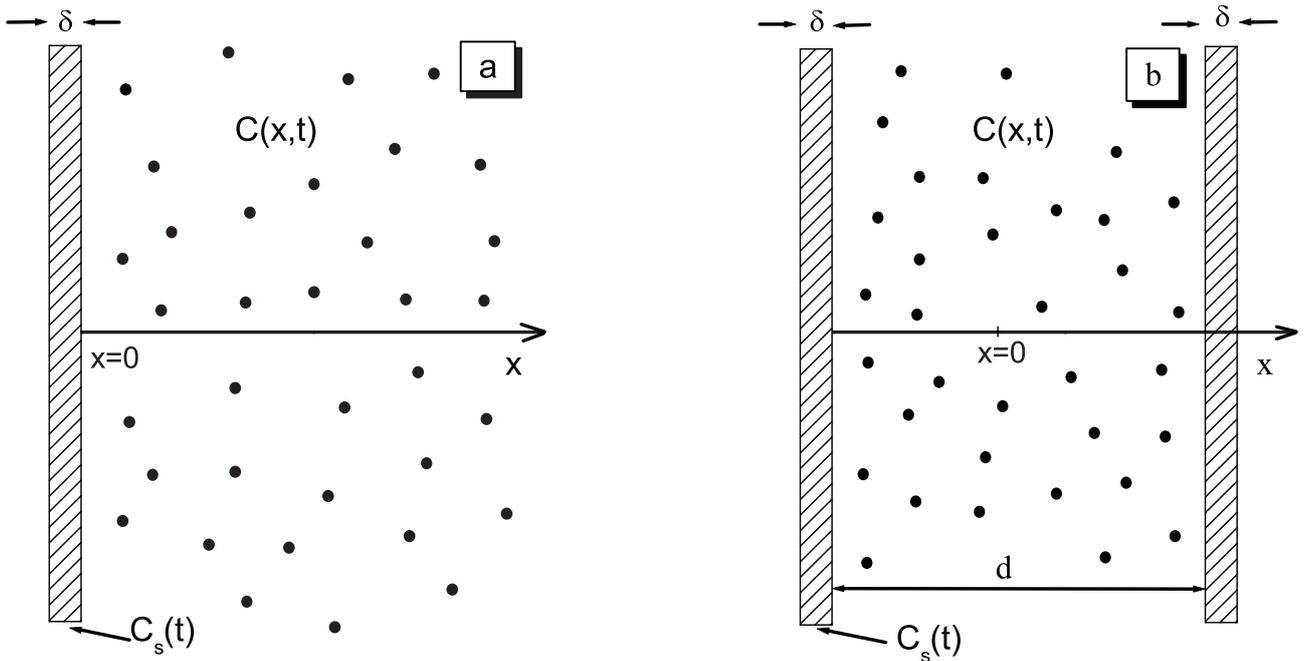


Рис. 1. Схематическое изображение адсорбционного слоя на поверхности: *a* — полубесконечного твердого тела, *b* — пленки толщиной *d*.

находящихся в объеме материала, над его энергией на поверхности. Ключевой формулой для расчета характеристик процесса сегрегации является приближенная формула для плотности потока примесей, выходящих из пленки и заполняющих адсорбционный слой толщиной δ :

$$j\left(\frac{d}{2}, t\right) = \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{c_m(r) - c\left(\frac{d}{2}, \tau\right)}{(t-\tau)^{1/2}} d\tau \quad (1)$$

Здесь t — время, D — коэффициент диффузии рассматриваемой примеси; $c(x, t)$ концентрация примеси в точке с координатой x ; $c\left(\frac{d}{2}, t\right)$ — объемная концентрация примеси в участке, примыкающем к адсорбционному слою, c_m — средняя концентрация примесей в пленке. Из теории уравнений параболического типа известно [13], что эта формула точна для $d \rightarrow \infty$. Оказывается, и это верифицируется, она хорошо «работает» и при конечных толщинах d пленки. Для пленки бесконечной толщины средняя концентрация неизменна ввиду неисчерпаемости резервуара. Для пленки конечной толщины средняя по толщине концентрация изменяется со временем ввиду сегрегации части примесей на поверхности.

Решение одномерного уравнения диффузии с учетом симметрии задачи при стандартных началь-

ных условиях (однородное начальное распределение примесей по образцу с концентрацией c_0) было получено при определенных граничных условиях, а именно: средняя концентрация c_m примесей определялась с учетом закона сохранения числа атомов в системе пленка — адсорбционный слой:

$$c_m(t) = c_0 - \frac{2\delta}{d} c_s(t) \quad (2)$$

где c_s концентрация примесей в адсорбционном слое, т.е. на поверхности пленки или интерфейса. Второе граничное условие, дающее связь между $c\left(\frac{d}{2}, t\right)$ и $c_s(t)$, является следствием граничного условия Мак Лина о мгновенном выравнивании химических потенциалов примеси на границе пленка — адслой [1] и представляет собой изотерму адсорбции. В качестве таковой была выбрана изотерма Фаулера, учитывающая латеральное взаимодействие и ограниченность числа посадочных мест на интерфейсе, при этом расчет химпотенциала был проведен в модели среднего поля (модель Горского — Брэгга — Вильямса [5] с притягивающим латеральным взаимодействием (т.е. потенциал притяжения между примесными атомами $u_{AA} < 0$):

$$c\left(\frac{d}{2}, t\right) = \frac{c_s(t)}{K[1 - c_s(t)]} \exp\left\{\frac{z \cdot u_{AA} \cdot c_s(t)}{T}\right\} \quad (3)$$

Здесь: K — коэффициент обогащения (коэффициент перераспределения), зависящий от темпера-

туры и, как правило, $K \sim 10^2 \div 10^3$, z — координационное число на поверхности пленки, T — абсолютная температура. Комбинируя упомянутые выражения легко получить расчетную формулу для поверхностной концентрации примесей в адслое:

$$c_s(t) = \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \times \int_0^t \frac{c_0 - \frac{2\delta}{d} c_s(\tau) - K^{-1} [1 - c_s(\tau)]^{-1} c_s(\tau) \exp\left[-\frac{z|u_{AA}|c_s(\tau)}{T}\right]}{(t-\tau)^{1/2}} d\tau + c_s(0) \quad (4)$$

Соотношение (4) представляет собой интегральное уравнение относительно искомой концентрации примесей в адсорбционном слое. Полученное выражение описывает как кинетику, так и результат процесса сегрегации, т.е. равновесную сегрегацию c_s^e , определяемую из (4) при условии прекращения диффузионных потоков.

$$f(c_s^e) \equiv \frac{2\delta}{d} c_s^e + \frac{c_s^e}{K(1-c_s^e)} \exp\left(-\frac{z|u_{AA}|c_s^e}{T}\right) = c_0 \quad (5)$$

Отметим, что при слабой сегрегации (т.е. при $c_s(t) \ll 1$) изотерма Фаулера трансформируется в изотерму Ленгмюра, не учитывающую ограничен-

ность посадочных мест на интерфейсе, а уравнение (4) линейризуется и решается в квадратурах. В другом предельном случае, когда $d \rightarrow \infty$, т.е. $\delta/d \rightarrow 0$, мы имеем задачу о сегрегации в полубесконечном образце.

В нашем приближении переход от полубесконечного образца к тонкой пленке описывается как переход от исходной изотермы к обобщенной изотерме, учитывающей ограниченность толщины пленки. На рис. 2а представлены изотермы Фаулера для разных температур, а на рис. 2б — обобщенные изотермы: для тех же температур T , но при конечной толщине пленки (здесь — $T_k \equiv z|u_{AA}|/4$, а отношение $\gamma \equiv 4|u_A^0|/z|u_{AA}|$, обычно $1 < \gamma < 6$).

Из рис. 2 следует, что уменьшение толщины пленки воздействует на процесс сегрегации в том же направлении, что и повышение температуры — сокращает длительность процесса и снижает уровень равновесной сегрегации.

На рис. 3 представлены изотермы сегрегации для пленок разной толщины и двух температур: ниже (а) и выше (б) критической. Простое сопоставление этих рисунков показывает, что пленка толщиной в 1000 межатомных расстояний при

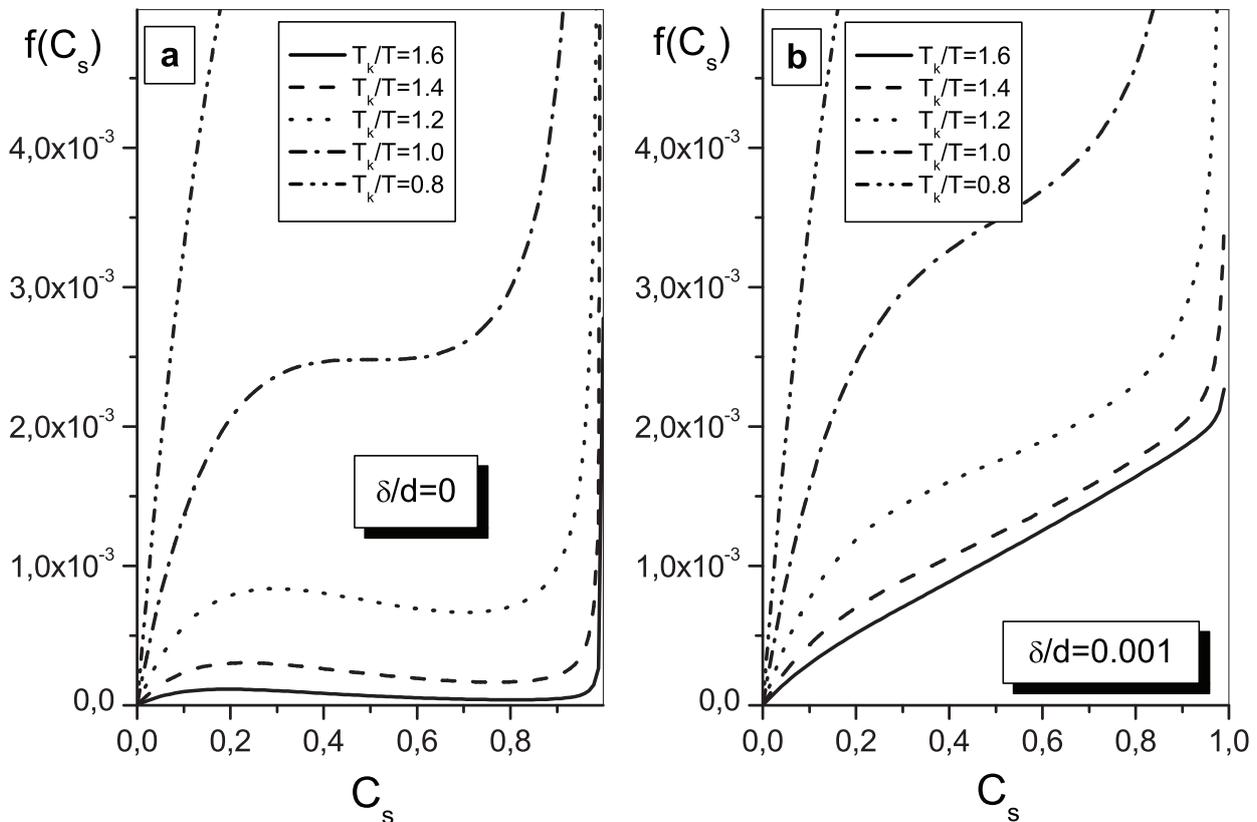


Рис. 2. Изотермы Фаулера в полубесконечной среде (а) и обобщенные изотермы (уравнение (5)) в пленке конечной толщины $\delta/d = 0.001$ (б) для разных температур при $\gamma = 4$.

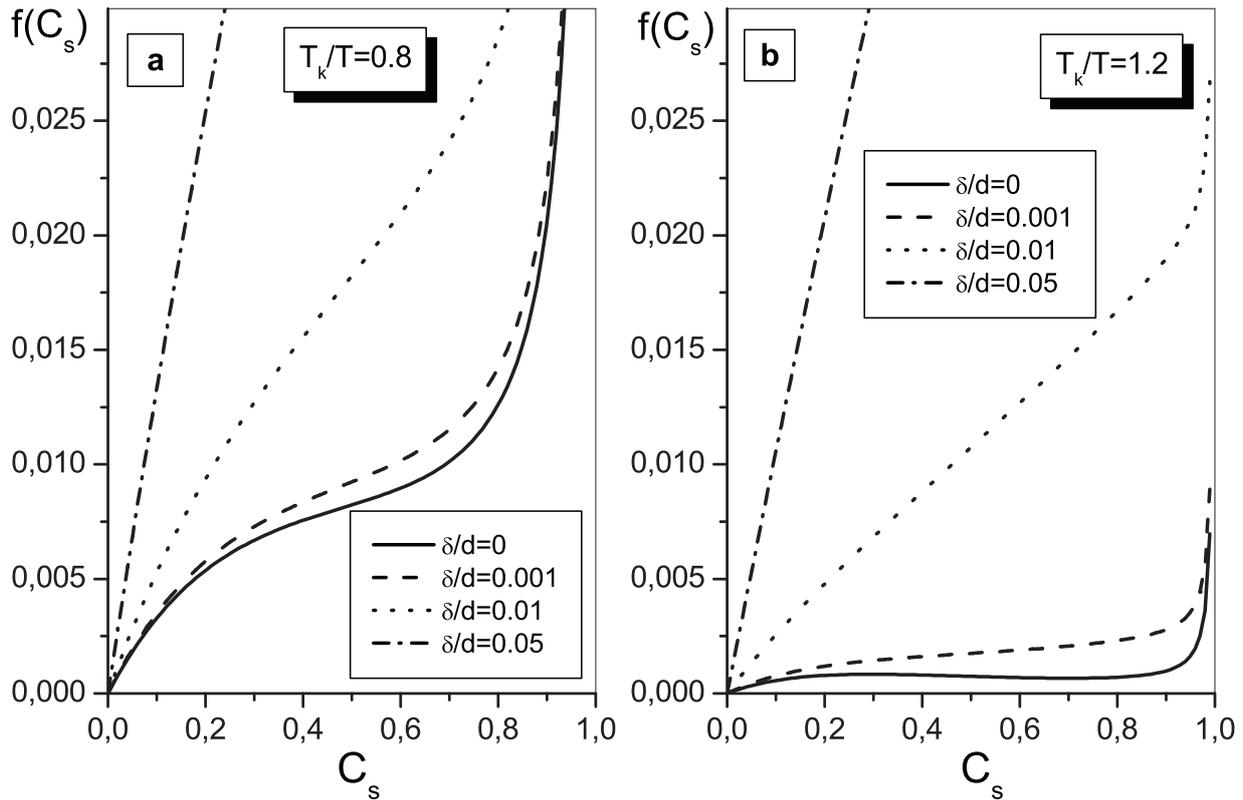


Рис. 3. Обобщенные изотермы (уравнение (5)) для пленок различной толщины, построенные для температур выше (a) и ниже критической (b) при $\gamma = 4$.

рассматриваемых условиях показывает уровень равновесной сегрегации очень близкий к таковому для полубесконечного тела. Уровень сегрегации в пленках толщиной 100δ уже заметно отличается от уровня исходной изотермы Фаулера в меньшую сторону.

При сравнительно низких температурах и определенных уровнях объемной концентрации c_0 , уменьшением толщины пленки (размера зерна) можно добиться значительного, на порядок, уменьшения равновесной сегрегации. При этом динамика сегрегации, из, фактически, одноэтапной корневой, превращается в двух или трехэтапную, как видно из рис. 4, представляющего численное решение уравнения (4). Наличие плато на сегрегационной кривой означает возможность длительного существования сегрегации с концентрацией значительно отличающейся от равновесной c_A^e , т.е. мы имеем дело со своеобразной “виртуальной” сегрегацией.

В линейной теории, когда $c_s \ll 1$, критерий “тонкости” пленки очевиден, а именно,

$$\frac{2\delta}{d} \gg \frac{1}{K} \quad (6)$$

и для стандартных значений коэффициента обогащения $\sim 10^4$ $d \ll K\delta$, т.е. $d \leq 10^3$ нм. Если же, например, $c_s^e \approx 1$ при той же объемной концентрации, то критерий тонкости значительно усложняется:

$$d \leq \delta K(1 - c_s^e) \exp\left\{\frac{z|u_{AA}|}{T}\right\} \quad (7)$$

Из последнего выражения следует, что при низких температурах, когда коэффициент обогащения становится большим и, кроме того, важную роль начинает играть латеральное взаимодействие, то пленку всегда можно считать тонкой. Если же основную роль играет борьба за места, то пленку можно считать толстой. Полученный в работе критерий позволяет классифицировать пленки на толстые и тонкие с точки зрения их сегрегационного поведения. Для сегрегационно активных примесей или для низких температур, где коэффициент обогащения велик, данный критерий «смягчается», т.е. пленки практически во всех случаях могут считаться тонкими. С повышением температуры или в случае менее активных примесей сегрегационное поведение примесных атомов в пленках становится более похожим на их поведение в полубесконечном теле, что соответствует

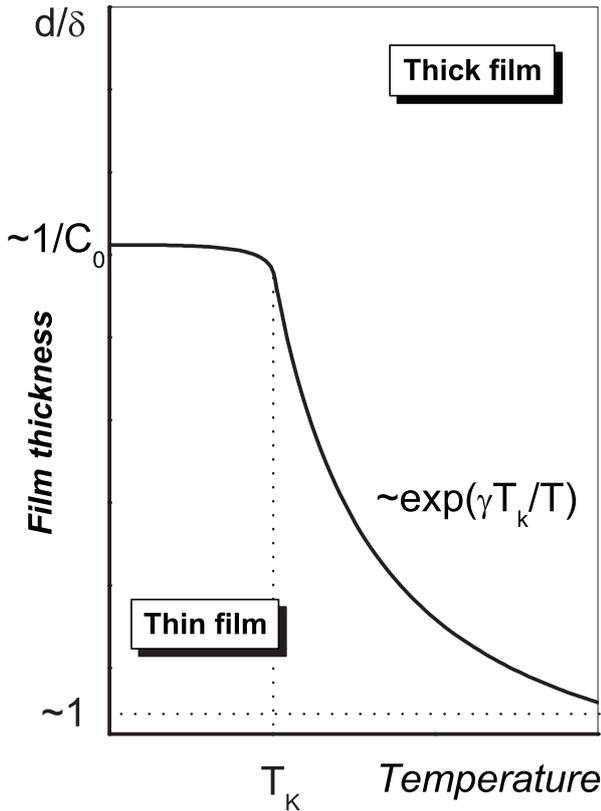


Рис. 4. Кинетика сегрегации примеси (поверхностная концентрация c_s в функции времени, выраженного в относительных единицах δ^2/D) при постоянной температуре $T_k/T = 1.6$, $\gamma = 4$ и объемной концентрации $c_0 = 0,00012$ в пленках различной толщины δ/d , рассчитанная путем численного решения уравнения (4).

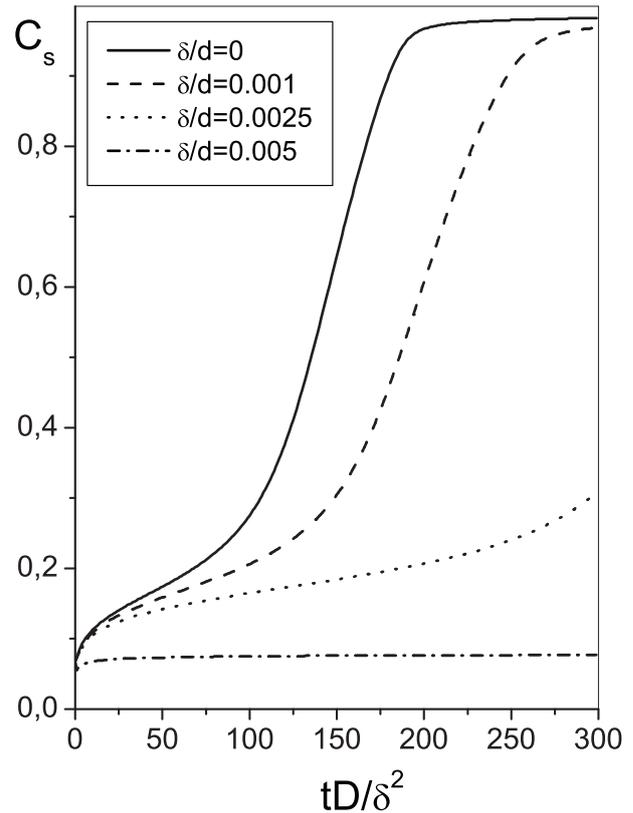


Рис. 5. «Фазовая» диаграмма, классифицирующая пленки на «толстые» и «тонкие».

толстым пленкам. На рис. 5 представлена качественная картина, показывающая условную классификацию пленок на тонкие и толстые (фазовая диаграмма в координатах толщина пленки — температура).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. М.: Металлургиздат. 1960. — 324 с.
2. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука. 1979. — 344 с.
3. Фельдман Э.П., Юрченко В.М. Кинетика сегрегации примесей на поверхностях в твердых телах // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1990. №12. С. 138.
4. Фельдман Э.П., Фурсова Т.Н., Юрченко В.М. Формирование адсорбционной пленки примесей на границе тонкого слоя твердого раствора // Металлофизика. 1992. Т. 14. №4. С. 28.
5. Бокштейн Б.С., Швиндлерман Л.С. Научные основы материаловедения. М.: Наука, 1981. С. 117—132.
6. Lea C., Seah M.P. Kinetics of surface segregation. // Phil. Mag. 1977. V. 35. №. 1. P. 213.
7. Guttman M. Equilibrium segregation in a ternary solution: a model for temper embrittlement // Surf. Sci. 1975. V. 53. P. 213.
8. Rowlands G., Woodruff D.P. The kinetics of surface and grain boundary segregation in binary and ternary systems // Phil. Mag. 1979. V. 40. №. 4. P. 459.
9. Miltzer M., Wieting J. Theory of segregation kinetics in ternary systems. // Acta Met. 1986. V. 34. № 7. P. 1229.
10. Слезов В.В., Давыдов Л.Н., Рогожкин В.В. Кинетика сегрегации примеси на границах зерен в поликристаллах. I. Слабый раствор // ФТТ. 1995. Т. 23. № 12. С. 3565.
11. Jäger I. The segregation of mutually attracting atoms: numerical simulations using the quasi-chemical approximation // Surf. Sci. 1998. P. 354.
12. Swaminarayan S., Srolowitz D.J. Surface segregation in thin films // Acta mater. 1996. V. 44. № 5. P. 2067.
13. Араманович И.Г., Левин В.И. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1969. 286 с.