

PACS: 66.30.J-, 64.75.St

И.М. Давыдова, Т.Н. Мельник

СЕГРЕГАЦИЯ И ЛАТЕРАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСЕЙ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ

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

Статья поступила в редакцию 2 апреля 2018 года

В рамках феноменологического подхода исследована кинетика перераспределения примеси в тонком слое материала, содержащего примесь и находящегося между отличающимися друг от друга иными материалами. Получены выражения, описывающие изменение концентрационного профиля в рассматриваемом слое и концентрации примеси на его границах. Учтено влияние латерального взаимодействия на кинетику и результат сегрегации в многослойных пленках.

Ключевые слова: диффузия, сегрегация, тонкая пленка

Введение

В многослойных металлических пленках перераспределение примесей имеет особенности, отличающие его кинетику от кинетики сегрегации примесей в объемных образцах [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 ее запаса в материале. Во-вторых, иногда коэффициент диффузии примеси в объемном образце ниже, чем 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 немонотонного хода процесса при определенных условиях. Более того, сегрегация примеси может привести к изменению первоначального порядка следования слоев различных металлов в многослойной пленке. Эти обстоятельства могут существенным образом сказаться на ее эксплуатационных характеристиках (например, резистивных свойствах или адгезии пленки на границе пленка–подложка).

В рамках феноменологического подхода нами продолжено теоретическое рассмотрение кинетики перераспределения примеси в тонком слое материала, находящемся между отличающимися друг от друга слоями иных твердо-

тельных материалов. Ранее в [2] была проанализирована ситуация, когда на обеих границах имеет место симметричная сегрегация примеси. В данной работе к слою, содержащему примесь, с обеих сторон примыкают разные материалы. Энергетические параметры, определяющие как кинетику выхода примеси в сегрегационные слои на границах, так и равновесные концентрации примеси в этих слоях, на обеих границах разные.

Рассмотрено влияние латерального взаимодействия (притяжения или отталкивания) между атомами примеси в сегрегационном слое и определена область параметров (начальная концентрация примеси, температура, толщина пленки), где это воздействие существенным образом изменяет ход сегрегации (ускорение темпа, появление немонотонности процесса). Данная область параметров является более узкой, чем у массивных образцов, по причине ограниченности запаса примеси в тонком слое.

Основные соотношения

Перейдем к непосредственному рассмотрению процесса перемещения примесей в системе. Положим, что слой, содержащий примесь с концентрацией c_0 , имеет толщину d и на его границах формируются 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 по оси Ox в направлении, перпендикулярном границам слоя. Концентрацию примеси в объеме слоя и на его границах будем измерять в единицах c_0 .

В данном случае полагаем, что для примеси энергетически выгоднее покинуть объем тонкого слоя и сосредоточиться на его границах, как часто бывает в реальности. Перемещение примеси к обеим границам 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. В силу закона сохранения количества примеси в системе объем слоя–сегрегационные слои на границах слоя 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.

Начальные и граничные условия, необходимые для нахождения концентрации примеси в объеме слоя и на его границах, можно сформулировать

следующим образом. Положим для простоты, что в начальный момент примесь распределена в объеме слоя равномерно, а концентрации примеси на границах равны нулю. При быстром встраивании примеси в границу (время пересечения границы примесью намного меньше времени ее подхода из объема слоя к границе) в качестве граничных условий использовали так называемую изотерму Фаулера, учитывающую борьбу за места и взаимодействие между атомами примеси в сегрегационном слое [4]:

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

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

Концентрацию примеси в сегрегационных слоях рассчитывали с использованием известного импедансного соотношения [2,3]. Например, для границы $x = 0$ оно имело вид

$$c_s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{c_m(\tau) - c(0,\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau, \quad (5)$$

где

$$c_m(t) = \frac{1}{d} \int_0^d c(x,t) dx. \quad (6)$$

Результаты и обсуждение

Соотношения (1)–(6) составили основу для численного расчета и последующего анализа кинетики сегрегации примеси на границах тонкого слоя в ситуации, когда характеристики обеих границ различны. В данной ситуации наиболее удобным методом было численное решение уравнения (1) с граничными условиями (3) при различных комбинациях энергетических параметров.

В более простых случаях, когда характеристики границ одинаковы или же какие-либо из взаимодействий не учитываются [1–3], можно получить аналитическое решение задачи. При описании взаимосвязи между величи-

нами концентраций примеси в сегрегационном слое и в непосредственно примыкающем к нему слое материала использование изотермы Генри подразумевает линейную зависимость между этими величинами, оставляя за пределами рассмотрения борьбу за места между атомами примеси в границе и латеральное взаимодействие примесных атомов в сегрегационном слое.

Краевое условие на одной границе ($x = 0$) задавалось с использованием изотермы Генри $c_{s1}(t) = K_1(T)c(x, t)|_{x=0}$. Краевое условие на второй границе ($x = d$) в общем случае является некоторой функцией времени, конкретный вид которой меняется в зависимости от процесса, моделируемого на границе: $c(x, t)|_{x=d} = f(t)$, $c(x, 0) = 1$.

Следует отметить, что ограниченность размеров образца (т.е. зерна или пленки) накладывает свой отпечаток, аналогичный тому, как если бы в изотерму Фаулера добавили линейное слагаемое (см. [2]). При определенном соотношении параметров учет ограниченной толщины слоя приводит к исчезновению максимумов и минимумов на кривой изотермы. Использование более простой линейной изотермы дает возможность упрощать вычисления, включая в них экспериментально определенные энергетические параметры сегрегации для различных материалов и в то же время сохраняя хорошее соответствие между результатами расчета, данными работ других авторов и результатами экспериментов [3–6].

Решение диффузионного уравнения, дополненного изотермами Генри в качестве краевых условий с использованием значений энергий, приведенных в [5], позволило получить профиль распределения примеси в пленке:

$$c(x, t) = \frac{x^2}{d^2} + \int_0^t \int_0^d \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(\lambda_n x) - K\lambda_n \sin(\lambda_n x)}{A} \exp(-\lambda_n^2(t - \tau)) (\cos(\lambda_n \xi) - K\lambda_n \sin(\lambda_n \xi)) \times \\ \times \frac{2f(\tau) - \xi^2 f'(\tau)}{d^2} d\xi d\tau + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\lambda_n^2 t)}{A} (\cos(\lambda_n x) - K\lambda_n \sin(\lambda_n x)) \times \\ \times \left(\frac{2 \sin(\lambda_n d)}{\lambda_n d} \left(\frac{1}{\lambda_n^2 d} + K \right) + \frac{2 \cos(\lambda_n d)}{\lambda_n^2 d} \left(\frac{K}{d} - 1 \right) - K - \frac{2K}{\lambda_n^2 d^2} \right), \quad (7)$$

где

$$A = \frac{1 - K^2 \lambda_n^2 / 2}{4\lambda_n} \sin(2\lambda_n d) + \frac{K \cos(2\lambda_n d)}{2} + \frac{d}{2} + \frac{K\lambda_n d}{2} + \frac{K}{2}, \quad (8)$$

$$\lambda_n = \frac{\pi(n-1)}{\beta}, \quad n = 2, 3, \dots, \quad \lambda_1 \approx 0.008. \quad (9)$$

Результаты расчета сегрегации примеси никеля на границе Ag–Cu в многослойной металлической пленке Ag–Cu–Au представлены на рис. 1. В данной системе никель содержится в меди в виде остаточной примеси. В результате сегрегации никель сосредотачивается на обеих границах, но слева

наблюдается немонотонная зависимость его концентрации в сегрегационном слое от времени. Причиной является существенная разница энергий сегрегации на обеих границах [5] и соответственно коэффициентов обогащения границ ($K_2 \approx 12K_1$).

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 (рис. 1,а). 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.

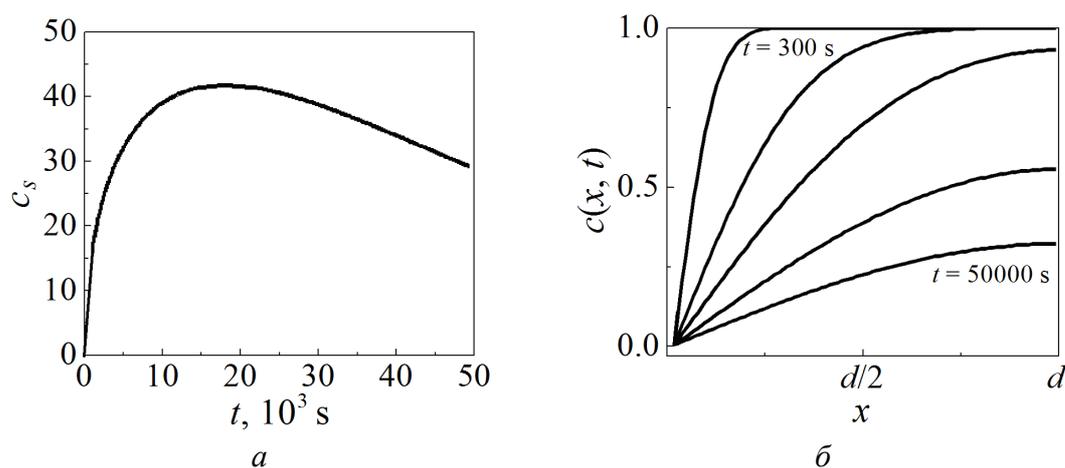


Рис. 1. Сегрегация примеси никеля на границе Ag–Cu в многослойной металлической пленке состава Ag–Cu–Au: *a* – изменение концентрации Ni в сегрегационном слое; *б* – концентрационные профили распределения примеси Ni в толщине слоя Cu

На рис. 2 представлены результаты моделирования сегрегации примеси серебра в слое меди на границе $x = 0$ при одновременном перемещении серебра с границы $x = d$ в материал, находящийся справа от нее. К примеру, данная ситуация соответствует наличию испарения из сегрегационного слоя при $x = d$. Видно, что накопление примеси на внутренней поверхности раздела $x = 0$ также может иметь немонотонный характер.

Результаты моделирования сегрегации меди на границе золото–никель в пленке состава Au–Ni–Cu–Cr демонстрирует рис. 3. В процессе сегрегации на границу Au–Ni выходит не только остаточная примесь меди, присутствовавшая в никеле с концентрацией c_0 , но и значительное количество меди, образовывавшей ранее слой между никелем и хромом. Фактически порядок следования слоев пленки изменяется на Au–Cu–Ni–Cr в течение нескольких суток с момента ее производства.

Данный эффект был обнаружен экспериментально методом оже-электронной спектроскопии [6]. Сегрегация меди на одной границе слоя никеля (тол-

щиной порядка 70 nm) и десегрегация ее с другой границы не позволили никелю стать эффективным буфером между слоями меди и золота в пленке.

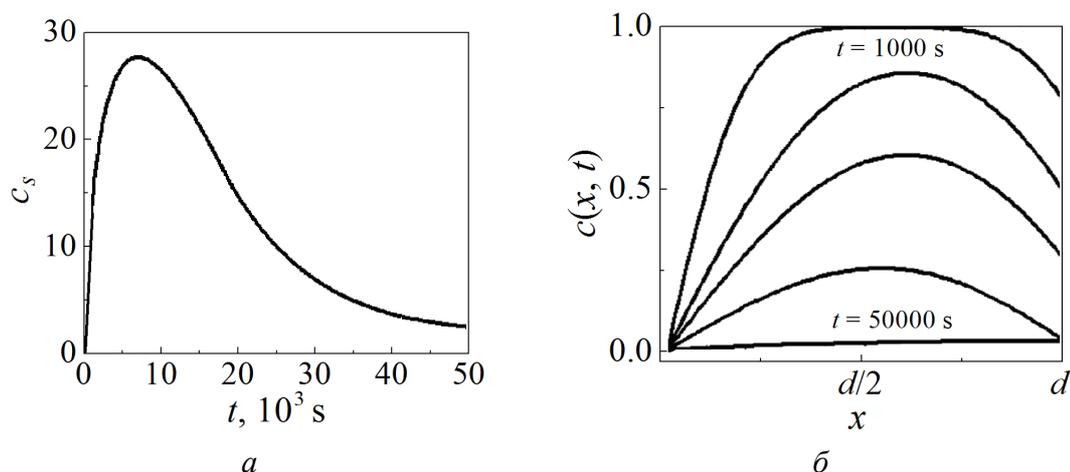


Рис. 2. Кинетика сегрегации примеси Ag на границе медной пленки при десегрегации или испарении примеси на второй границе: *a* – изменение концентрации примеси в сегрегационном слое; *б* – концентрационные профили распределения примеси в толщине пленки

В общем случае накопление примеси в сегрегационных слоях происходит 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 разницу не коэффициентов обогащения границ, а химических потенциалов примеси в рассматриваемых подсистемах (левая граница–твёрдый раствор примеси в пленке–правая граница).

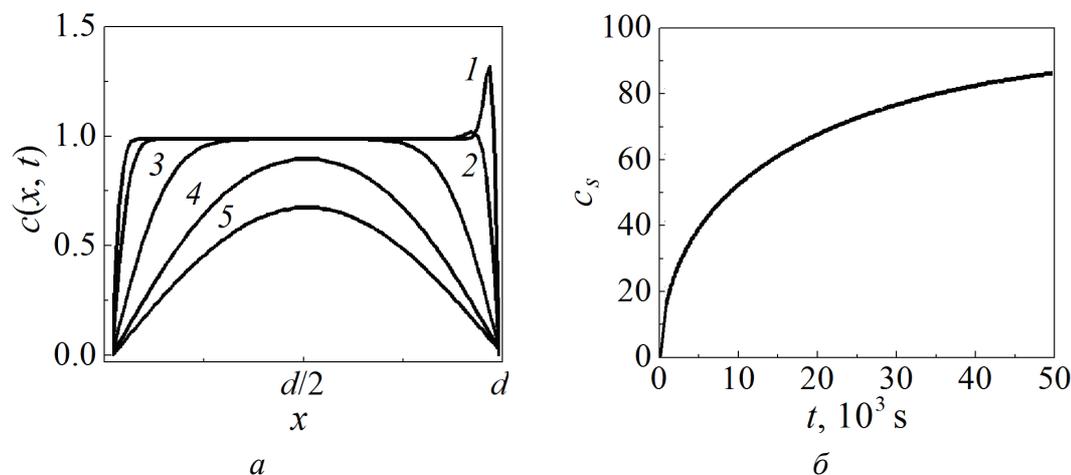


Рис. 3. Кинетика сегрегации меди на границе Au–Ni в пленке состава Au–Ni–Cu–Cr: *a* – распределение меди в слое никеля в единицах начальной концентрации меди c_0 ; кривые 1–5 соответствуют времени t , s: 300, 1000, 10^4 , $5 \cdot 10^4$, 10^5 ; *б* – изменение концентрации меди в сегрегационном слое между никелем и золотом (в единицах c_0)

Теперь рассмотрим случай, когда на одной из границ латеральное взаимодействие отлично от нуля. Для определенности положим, что $u_{s2} = -0.1$ eV и имеет место притяжение между атомами примеси на границе $x = d$ (рис. 4).

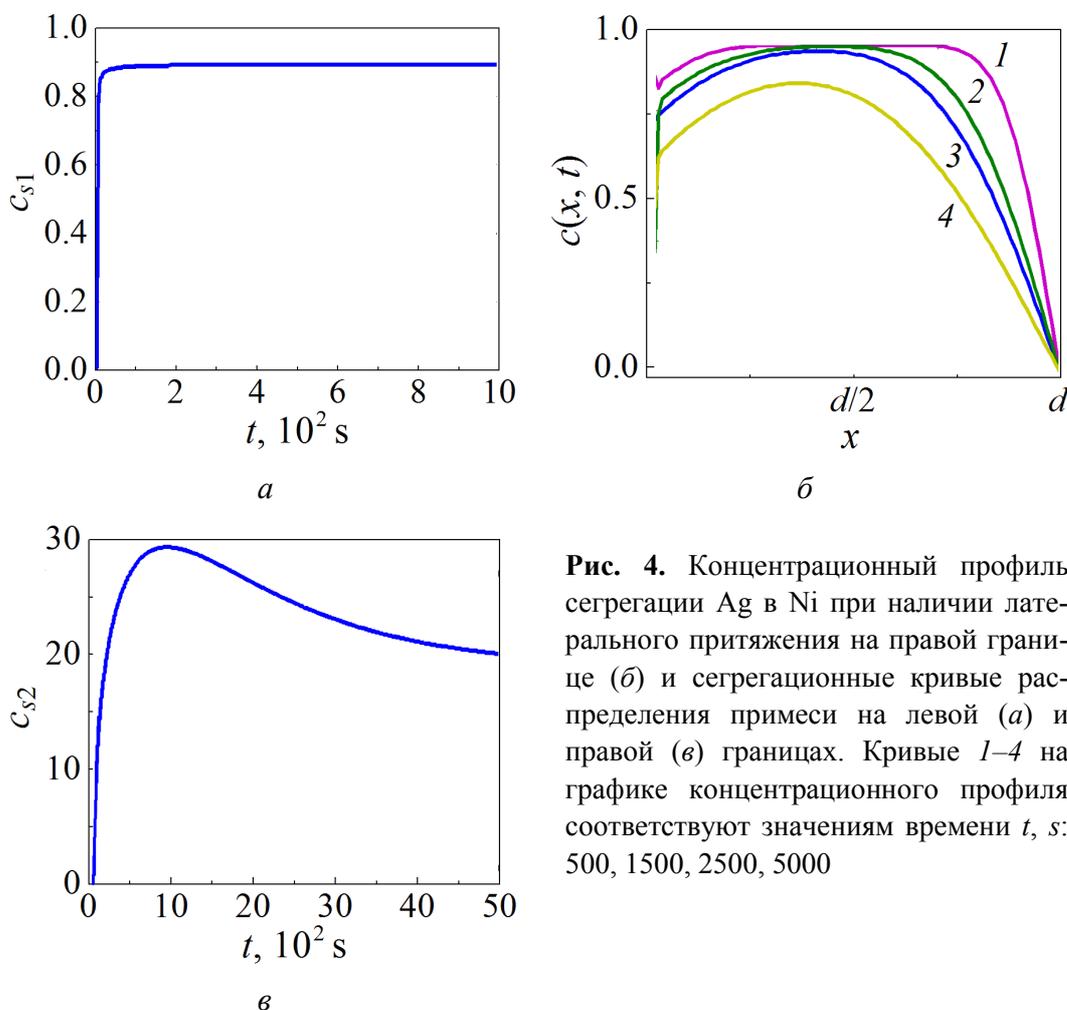


Рис. 4. Концентрационный профиль сегрегации Ag в Ni при наличии латерального притяжения на правой границе (б) и сегрегационные кривые распределения примеси на левой (а) и правой (в) границах. Кривые 1–4 на графике концентрационного профиля соответствуют значениям времени t , s: 500, 1500, 2500, 5000

Отчетливо прорисовывается асимметричность концентрационного профиля (рис. 4,б): обеднение объема материала, прилегающего к границе с ненулевой латеральной энергией взаимодействия, происходит в разы быстрее, чем на другой границе. Также есть отличия и в накоплении примеси на границах (рис. 4,а,в). На границе, где латеральное взаимодействие принято равным нулю, наблюдается монотонное накопление примеси, концентрация ее в границе быстро достигает своего максимального значения. На второй же границе немонотонное накопление примеси до уровня, близкого к равновесному, происходит на порядок медленнее. Однако в целом концентрация примеси на этой границе оказывается намного выше, чем на первой.

Расчеты показали, что если на второй границе имеет место не притяжение, а отталкивание между атомами примеси ($u_{s2} = 0.05$ eV), ситуация изменится. Обеднение слоя вблизи этой границы происходит медленнее в сравнении с границей, на которой латеральное взаимодействие отсутствует (рис. 5).

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, приближенной к равновесной, составляет около 1000 с для обоих случаев.

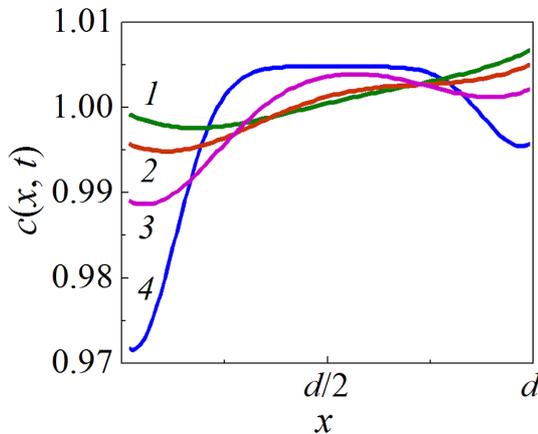


Рис. 5. Концентрационный профиль примеси Ag в Ni при наличии отталкивающего латерального взаимодействия. Кривые 1–4 на графике соответствуют значениям времени t , с: 600, 2000, 4000, 6000

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.

Выводы

В ходе феноменологического описания процесса сегрегации примеси на границе слоя материала, содержащего примесь, показано, что учет возможных разнородных условий на границах слоя позволяет более точно отобразить эволюцию состава многослойной пленки после ее изготовления, поскольку перераспределение примеси по толщине пленки может существенно изменить ее механические и резистивные свойства. Полученные выражения, описывающие изменение концентрационного профиля в слое и концентрацию примеси в сегрегационном слое на его границе, дают возможность прогнозировать скорость и уровень накопления примеси на границах слоев многослойной пленки после ее изготовления.

Авторы глубоко благодарны доктору физ.-мат. наук, профессору В.М. Юрченко за ценные замечания и участие в обсуждении результатов работы.

1. Э.П. Фельдман, В.М. Юрченко, Т.Н. Фурсова, *Металлофизика* **14**, № 4, 28 (1992).
2. A.V. Krajnikov, V.M. Yurchenko, E.P. Feldman, D.B. Williams, *Surface Science* **515**, 36 (2002).
3. И.М. Давыдова, Т.Н. Мельник, В.М. Юрченко, *ФТВД* **21**, № 4, 66 (2011).
4. Б.С. Бокштейн, Ч.В. Конецкий, Л.С. Швиндлерман, *Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах*, Металлургия, Москва (1986).
5. J.-M. Zhang, B. Wang, K.-W. Xu, *Pramana – Journal of Physics* **69**, 603 (2007).
6. M.I. Danylenko, M. Watanabe, C. Li, A.V. Krajnikov, D.B. Williams, M.A. Vasiliev, *Thin Solid Films* **444**, 75 (2003).

I.M. Davydova, T.N. Melnik

SEGREGATION AND LATERAL INTERACTION OF IMPURITIES IN MULTI-LAYERED FILMS

Within the frameworks of phenomenological approach, theoretical analysis of the kinetics of impurity redistribution in a thin layer of impurity-containing material located between two layers of different solids was carried out. Relations depicting evolution of the segregation profile in the considered layer and impurity concentration at the boundaries were obtained. The effect of lateral interaction on the kinetics and the result of segregation in multi-layered films are also taken into account.

Keywords: diffusion, segregation, thin film

Fig. 1. Nickel segregation at the Ag–Cu interface in a multi-layered metal film Ag–Cu–Au: *a* – evolution of the Ni concentration within the segregation layer; *b* – concentration profiles of the Ni distribution within the Cu layer

Fig. 2. Kinetics of the Ag segregation at the interface of copper film accompanied by desegregation or evaporation of the impurity at the second interface: *a* – evolution of the impurity concentration within the segregation layer; *b* – concentration profiles of the impurity within the film

Fig. 3. Segregation kinetics of copper at the Au–Ni interface in the Au–Ni–Cu–Cr film: *a* – distribution of copper within the nickel layer in the units of the initial copper concentration c_0 ; curves 1–5 correspond to the time moments t , s: 300, 1000, 10^4 , $5 \cdot 10^4$, 10^5 ; *b* – evolution of copper concentration in the segregation layer between nickel and gold (in the units of c_0)

Fig. 4. Concentration profile of segregation of Ag in Ni in the presence of lateral attraction at the right-hand interface (*b*) and segregation curves at the left-hand (*a*) and right-hand (*c*) interfaces. Curves 1–4 of the concentration profile are related to the time t , s: 500, 1500, 2500, 5000

Fig. 5. Concentration profile of the Ag impurity in Ni in the presence of repulsive lateral interaction. Curves 1–4 are related to the time t , s: 600, 2000, 4000, 6000