

PACS numbers: 68.35.Fx, 68.55.Nq, 81.05.Bx, 81.05.Zx, 81.15.Aa, 82.20.Wt

## **Моделирование процессов диффузии и упорядочения в тонкоплёночной системе Au/Cu методом кинетики среднего поля**

С. И. Сидоренко, С. М. Волошко, С. А. Замулко, А. А. Тинькова

*Национальный технический университет Украины «КПИ»,  
пр. Победы, 37,  
03056 Киев, Украина*

Рассмотрены возможности использования метода кинетики среднего поля для компьютерного моделирования диффузионных процессов в тонкоплёночной системе Au/Cu. Показано взаимное влияние диффузионной асимметрии, упорядочения и анизотропии. Полученные результаты позволяют проанализировать кинетику движения интерфейса, концентрационное распределение диффузанта, толщину и скорость роста упорядоченной фазы, приоритетные направления диффузии.

Розглянуто можливості використання методу кінетики середнього поля для комп'ютерного моделювання дифузійних процесів у тонкоплівковій системі Au/Cu. Показано взаємний вплив дифузійної асиметрії, впорядкування та анизотропії. Одержані результати дозволяють проаналізувати кінетику руху інтерфейсу, концентраційні розподіли дифузанта, товщину та швидкість росту впорядкованої фази, пріоритетні напрямки дифузії.

Possibilities of applying of the mean-field kinetics method to simulations of diffusion processes in thin-film system are considered. Mutual influence of diffusion asymmetry, ordering, and anisotropy is shown. The results of simulation allow analyzing kinetics of diffusion interface shifting, the concentration distribution of diffusants, ordered-phase thickness and growth rate, and priority directions of diffusion.

**Ключевые слова:** диффузия, упорядоченная фаза, диффузионная асимметрия, моделирование, кинетика среднего поля.

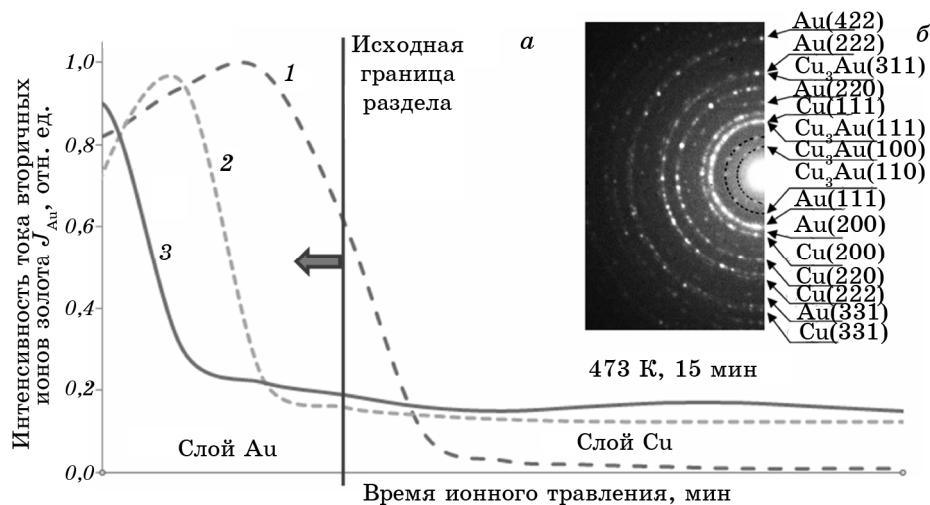
*(Получено 26 ноября 2012 г.)*

### **1. ВВЕДЕНИЕ**

В тонкоплёночных системах с ограниченной взаимной растворимо-

стью компонентов, как правило, в процессе диффузионного отжига между слоями сохраняется четкая граница раздела. В последнее время появился ряд работ [1–5], в которых показано, что в случае значительной диффузионной асимметрии (например, когда скорость диффузии одного из компонентов на несколько порядков выше скорости диффузии остальных компонентов) четкий интерфейс наблюдается и для тонкопленочных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Нами подобный эффект, сопровождающийся образованием упорядоченной фазы  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , обнаружен для системы  $\text{Au}(25 \text{ нм})/\text{Cu}(50 \text{ нм})/\text{ситал}$  (рис. 1). Детали эксперимента подробно изложены в [6].

Согласно данным [7] помимо резкого интерфейса в рассматриваемом случае наблюдается также постоянная небольшая толщина диффузионной зоны, и движение интерфейса происходит не согласно закону Фика  $t^{-1/2}$  (параболическая зависимость), а линейно. Кроме того, в соответствии с законом Фика градиент концентрации при малой толщине диффузионной зоны и коротких промежутках времени должен быть бесконечно большим, однако и это условие не выполняется. Сегодня в литературе в основном рассматриваются только два эффекта, которые правдоподобно объясняют ограничение скорости диффузии на начальных стадиях: это зародышеобразование и твердотельная реакция на интерфейсе. В частности в работе [8] рассмотрены условия образования и растворения слоя химического соединения АВ ( $\text{A}_{0,5}\text{B}_{0,5}$ ) на интерфейсе двухкомпонент-



**Рис. 1.** Смещение границы раздела в системе  $\text{Au}(25 \text{ нм})/\text{Cu}(50 \text{ нм})/\text{ситал}$  в процессе отжига (1 — исходное состояние; 2 — 473 К, 15 мин; 3 — 473 К, 30 мин) по данным масс-спектрометрии вторичных ионов (а) и образование упорядоченной фазы —  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (б).

ной системы в случае диффузионной асимметрии. Особый интерес в этом смысле представляет случай, когда фаза, растущая на интерфейсе, является упорядоченной.

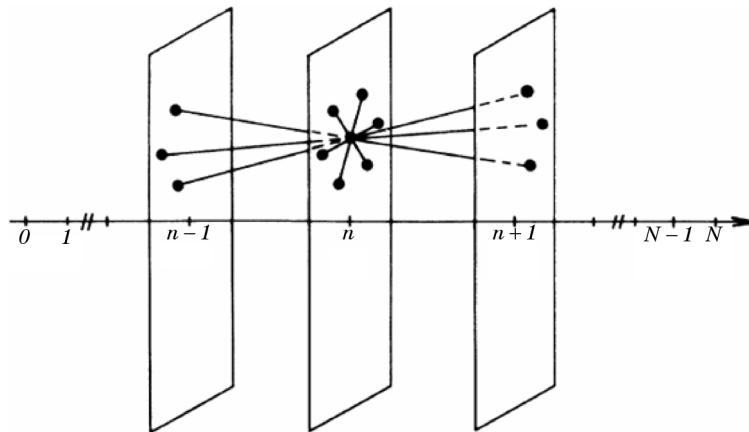
Поэтому целью данной работы являлось теоретическое исследование, на примере системы Au–Cu, кинетики движения интерфейса и процесса роста упорядоченной фазы Cu<sub>3</sub>Au в различных кристаллографических направлениях при разной степени диффузионной асимметрии.

## 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для компьютерного моделирования использован метод кинетики среднего поля, предложенный в работе Г. Мартина [9] и развитый в дальнейшем Д. Беке [2, 8, 10].

Рассматривается диффузионный процесс, который происходит по обменному механизму вдоль одного направления (одномерный случай), т.е. атомы материалов А и В, которые находятся в разных атомных плоскостях, обмениваются местами (рис. 2) [9]. Изменение со временем концентрации атомов сорта А в *i*-ой атомной плоскости в направлении оси *x* может быть записано следующим образом

$$\frac{dC_i}{dt} = -z_v [C_i(1 - C_{i-1})\Gamma_{i,i-1} - (1 - C_i)C_{i-1}\Gamma_{i-1,i} + C_i(1 - C_{i+1})\Gamma_{i,i+1} - (1 - C_i)C_{i+1}\Gamma_{i+1,i}], \quad (1)$$



**Рис. 2.** Связь между соседними атомными плоскостями: один атом в *n*-ой атомной плоскости имеет  $z_1$  (6) ближайших соседей в этой плоскости и  $z$  (3) в соответствующих ближайших плоскостях  $n + 1$  и  $n - 1$ . Координационное число  $Z = z_1 + 2z$  (12). Каждая атомная плоскость содержит  $\Omega$  мест в решетке; количество атомов В в плоскостях  $n + 1$  и  $n - 1$  соответствует  $V_{n+1}$  и  $V_n$  и  $V_{n-1}$ , соответственно [9].

где  $\Gamma_{i+1,i}$  — частота атомных скачков, вероятность обмена за единицу времени атомов сорта А с атомами сорта В путем совершения скачка из  $i$ -ой атомной плоскости в  $i+1$ -ую;  $z_v$  — координационное число в вертикальном направлении (число ближайших соседей в соседней плоскости);  $C_i$  — концентрация атомов сорта А в  $i$ -ой плоскости.

Вполне вероятно предположить, что частота скачков подчиняется зависимости от температуры типа Аррениуса. Тогда можно записать

$$\Gamma_{i,i+1} = \nu \exp[-E_{i,i+1} / (kT)], \quad (2)$$

где  $\nu$  — частота колебаний,  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $E_{i+1,i}$  — активационный барьер, который задается таким образом, чтобы выполнялось условие баланса для стационарного состояния ( $dC_i/dt = 0$ )

$$\frac{C_i(1 - C_{i+1})}{C_{i+1}(1 - C_i)} = \frac{\Gamma_{i+1,i}}{\Gamma_{i,i+1}}. \quad (3)$$

Существует несколько способов определения  $E_{i+1,i}$ . Нами использовано следующее выражение [11]

$$E_{i,i+1} = E^0 - [z_v(C_i + C_{i+2}) + z_1 C_{i+1}](V_{AB} - V_{BB}) + [z_v(C_{i-1} + C_{i+1}) + z_1 C_i] \times \\ \times (V_{AB} - V_{AA}) - Z(V_{AB} + V_{BB}), \quad (4)$$

где  $V$  — энергия парного взаимодействия ближайших атомных соседей, которая рассчитывается по энергии межатомной связи [12],  $z_1$  — координационное число в латеральном направлении (число ближайших соседей в том же слое) и  $Z = z_1 + 2z_v$ .

Параметр  $E^0$  задает энергию «седловой» точки, которая не зависит от состава. Энергии  $E_{i,i+1}$  и  $E_{i+1,i}$  могут быть представлены в следующей форме [13]

$$E_{i,i+1} = \widehat{E}^0 - \alpha_i + \varepsilon_i, \quad (5)$$

$$E_{i+1,i} = \widehat{E}^0 - \alpha_i - \varepsilon_i, \quad (6)$$

где  $\widehat{E}^0$  содержит  $E^0$  и все независимые от концентрации дополнительные параметры. Кроме того параметры  $\alpha_i$  и  $\varepsilon_i$  пропорциональны соответственно разности  $V_{AA} - V_{BB}$  и параметру упорядочения твердого раствора,  $V = V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})/2$  ( $V$  — пропорциональна энергии смешения и определяет тенденцию фазы, которая образуется, к упорядочению ( $V > 0$ ) или разупорядочению ( $V < 0$ ). Тогда можно записать

$$\alpha_i = [z_v(C_{i-1} + C_{i+1} + C_i + C_{i+2}) + z_1(C_i + C_{i+1})] \frac{V_{AB} - V_{BB}}{2} \quad (7)$$

и

$$\varepsilon_i = [z_v(C_{i-1} + C_{i+1} - C_i - C_{i+2}) + z_1(C_i - C_{i+1})]V. \quad (7)$$

Если значение  $\hat{E}^0$  является постоянным для конкретной системы, тогда  $\alpha_i$  и  $\varepsilon_i$  зависят соответственно только от  $V_{AA} - V_{BB}$  и  $V$ . В этом случае параметром, который описывает тенденцию к разделению фаз, является  $\varepsilon_i$ . Кроме того, для гомогенной системы ( $C_i = C = \text{const}$  для любого  $i$ ) значение  $\varepsilon_i$ , очевидно, равно нулю и параметр  $\alpha_i$  зависит от значения  $C$ . Следовательно,  $\alpha_i$  отвечает за состав, т.е. частоту скачков и коэффициент диффузии [13, 14] в гомогенном сплаве.

Введем коэффициент  $m = Z(V_{AA} - V_{BB})/(kT)$ , который характеризует стабильность соединения и диффузионную подвижность компонентов в зависимости от их коэффициентов диффузии (согласно [14]  $m' = m l g e$  характеризует, на сколько порядков различаются между собой коэффициенты диффузии чистых А и В материалов).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для исследования движения диффузионного интерфейса нами реализован численный алгоритм решения уравнения (1). Задавались следующие параметры для компонентов с ГЦК-решеткой: исходное значение концентрации  $C$ ,  $z_v$ ,  $z_1$ ,  $T$ ,  $m'$ ,  $V$ , предел растворимости  $C_{\text{sol}}$ . Принималось, что с левой стороны от границы раздела находятся только атомы сорта А ( $C_i = 1$ ), а с правой стороны — только атомы сорта В ( $C_i = 0$ ).

Компьютерное моделирование проводилось следующим образом. В начальный момент времени задавалось 20 атомных плоскостей — по 10 для каждого компонента. Когда концентрация в последней атомной плоскости одного из компонентов изменялась более чем на  $0,1C_{\text{sol}}$ , автоматически добавлялось еще 10 плоскостей с исходной концентрацией. Например, в начальный момент времени концентрация в первых 10 атомных плоскостях, которые соответствуют компоненту сорта А, задается  $C_1 = \dots = C_{10} = 1$ , в следующих 10 атомных плоскостях, которые соответствуют компоненту сорта В, задается  $C_{11} = \dots = C_{20} = 0$ . Когда в процессе моделирования концентрация в последней атомной плоскости становится равной  $C_{20} = 0,1C_{\text{sol}}$ , происходит добавление атомных плоскостей с исходной концентрацией, т.е.  $C_{20} = 0,1C_{\text{sol}}$ ,  $C_{21} = \dots = C_{30} = 0$ .

Для моделирования выбрана система Au–Cu, которая является классической с точки зрения упорядочения и в которой нет других твердофазных структурных превращений. Существенное различие диффузионной подвижности компонентов. Согласно данным [15] для массивных материалов  $D_{\text{Au} \rightarrow \text{Cu}} = D_0 \exp\{-E/(RT)\}$  и таким образом для температуры 200°C коэффициенты диффузии Au и Cu для массивных образцов соста-

ТАБЛИЦА 1. Координационные числа, использованные для моделирования.

Координационные числа	Направление диффузии		
	111	100	110
$z_v$	3	4	5
$z_l$	6	4	2

вят  $D_{\text{Au} \rightarrow \text{Cu}} = 3,7 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $D_{\text{Cu} \rightarrow \text{Au}} = 1,74 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$  соответственно.

Теоретический анализ процессов диффузии и упорядочения в системе Au/Cu проведен для трех различных кристаллографических направлений — (111), (100), (110), при этом использованы значения  $m = 6-11$ , а также следующие параметры:  $V_{\text{AA}}$  ( $V_{\text{Au-Au}}$ ) — энергия парного взаимодействия для Au — 0,58 эВ;  $V_{\text{BB}}$  ( $V_{\text{Cu-Cu}}$ ) — энергия парного взаимодействия для Cu — 0,64 эВ;  $V_{\text{AB}}$  ( $V_{\text{Au-Cu}}$ ) — энергия парного взаимодействия Au-Cu — 0,048 эВ [16].

Постоянная решетки для упорядоченной фазы  $\text{Cu}_3\text{Au}$  принималась равной 0,3747 нм.

В таблице 1 представлены  $z_v$  и  $z_l$  — координационные числа в вертикальном и латеральном направлениях, соответственно.

Для перевода времени из условных единиц в секунды использо-

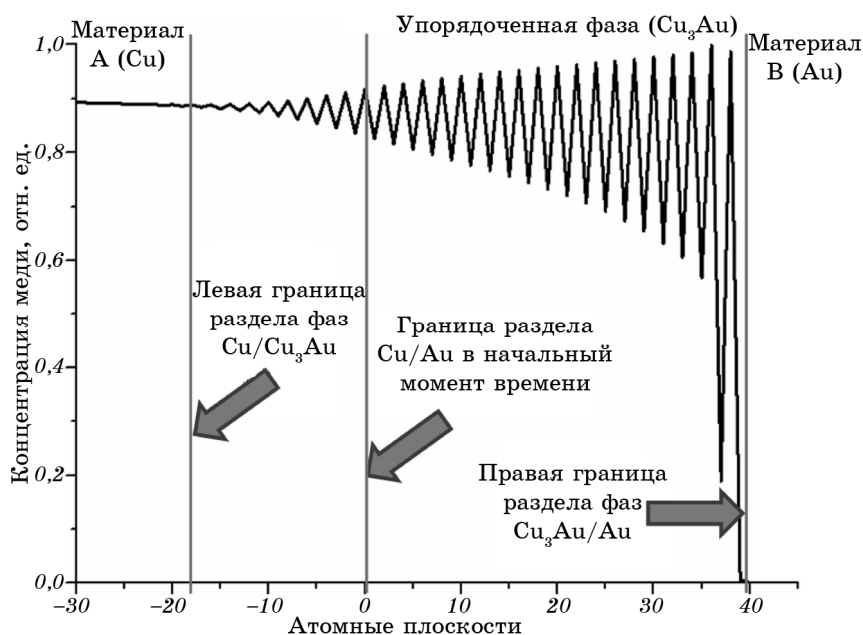


Рис. 3. Пример расчетного концентрационного профиля в случае образования упорядоченной фазы.

валась следующая формула

$$t_{\text{реал}} = \frac{t}{v_0 \exp(-18T_{\text{п}} / T)},$$

где  $t_{\text{реал}}$  — реальное время в секундах;  $t$  — время в условных единицах;  $v_0$  — частота колебаний атомов в решетке (Дебаевская частота —  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ );  $T_{\text{п}}$  — температура плавления (1250 К для фазы  $\text{Cu}_3\text{Au}$ );  $T$  — температура диффузионного отжига.

Толщина образовавшейся упорядоченной фазы (УФ) рассчитывалась путем умножения количества атомных слоев на постоянную решетки.

Для сравнения использованы экспериментальные результаты [6] для тонкопленочной системы Au/Cu при отжиге 473 К в течение 900 с. В этом случае наблюдается формирование упорядоченной фазы  $\text{Cu}_3\text{Au}$  не по всей толщине системы, а в некоторой ограниченной области. Использование метода резерфордовского обратного рассеивания (РОР) позволило подтвердить формирование слоя с концентрацией 75 ат. % Cu, толщиной  $\cong 12$  нм, и слоя толщиной  $\cong 19$  нм с концентрацией 80 ат. % Cu.

Исходя из реальных условий эксперимента [6], в котором толщина слоя меди и золота составляет 50 нм и 25 нм (67 атомных плоскостей) соответственно, а также того факта, что диффузия меди в слой золота происходит более интенсивно, чем наоборот, расчетные параметры модели подбирались таким образом, чтобы за 900 с при температуре 473 К весь слой золота прореагировал с медью. Таким образом, 900 с реального времени соответствовали 1980000 шагов программы с ин-

**ТАБЛИЦА 2.** Результаты моделирования для диффузии в направлениях (100) и (110).

$m$	Толщина слоя УФ, нм	Смещение границы УФ от начального положения	
		Левая граница, ат. пл.	Правая граница, ат. пл.
Направление (100)			
6	3,37	-5	4
8	6,37	-12	15
9	19,48	-12	40
10	43,47	40	126
Направление (110)			
6	3,37	-6	3
8	9,37	-16	9
9	26,6	-44	27
10	48,7	-15	116

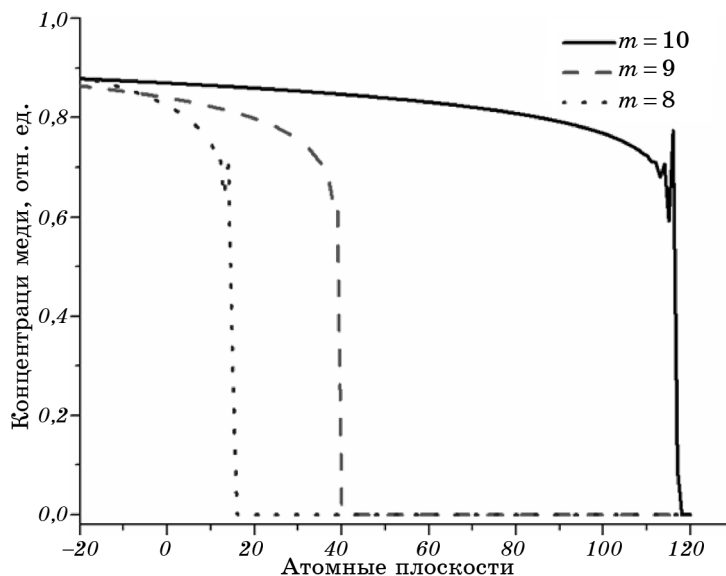
тервалами времени между шагами  $dt = 10^{-11}$  в условных единицах.

На рисунке 3 схематически представлен пример результатов моделирования с указанием начальной границы раздела компонентов, а также принятых нами обозначений границ раздела Cu/Cu<sub>3</sub>Au и Cu<sub>3</sub>Au/Au.

Данные расчетов для разных направлений диффузии представлены в табл. 2. Отрицательное смещение обозначает, что граница раздела смещается в направлении подложки.

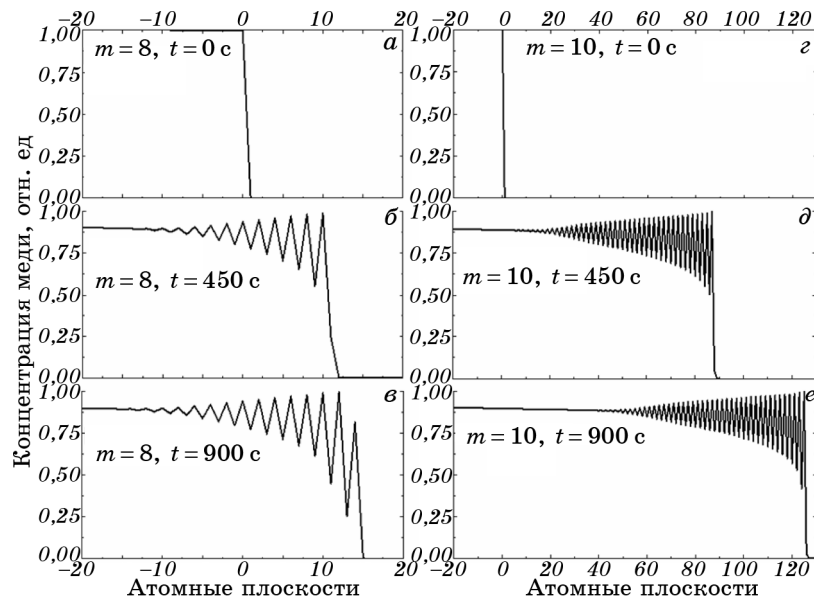
В случае направления (111) моделирование проводилось при значениях  $m = 8, 9, 10$  (рис. 4), однако формирования упорядоченной фазы не происходит. Увеличение параметра  $m$  приводит к росту асимметрии диффузии и соответственно к ускорению смещения начальной границы раздела компонентов.

Для направления (100), параметр  $m$  принимался равным 6, 8, 9, 10. В каждом случае образуется упорядоченный твердый раствор, стехиометрически близкий к Cu<sub>3</sub>Au. В тоже время, с увеличением  $m$ , наблюдается увеличение скорости роста упорядоченной фазы и степени асимметрии диффузии (смещение левой и правой границ раздела на большее расстояние, как в направлении подложки, так и внешней поверхности, соответственно, за одинаковый промежуток времени). На рисунке 5 представлены результаты моделирования для двух значений  $m = 8, 10$ . Видно, что с увеличением параметра  $m$  толщина УФ значительно возрастает. При  $m = 8$ , происходит медленный рост УФ и за 900 с количество задействованных атомных плоскостей не



**Рис. 4.** Смещение границы раздела Au/Cu при различных значениях  $m$  в случае диффузии в направлении (111).





**Рис. 5.** Кинетика движения интерфейса в направлении (100) при разных значениях параметра  $m$  (8, 10): *a, г* — положение границы раздела в начальный момент времени; *б, д* — через 450 с и *в, е* — через 900 с.

превышает 15 (рис. 5, *в*). Увеличение  $m$  до 10 приводит к ускорению процесса формирования УФ и росту ее толщины (60 атомных плоскостей).

На рисунке 5, *е* приведен случай, когда количество упорядоченной фазы практически не изменяется, т.е. от начального момента времени до 450 с наблюдается интенсивный рост толщины слоя УФ до какого-то «критического» значения, после чего при увеличении времени до 900 с происходит только движение фронта этой фазы к поверхности системы.

Для направления (110) при аналогичных параметрах  $m$  (6, 8, 9, 10), в отличие от направления (100), процесс диффузии не приводит к образованию УФ стехиометрического состава. Возрастание скорости диффузии меди с ростом  $m$  приводит к большей степени асимметрии концентрационных профилей. Как и для диффузии в направлении (100), наблюдается прекращение роста толщины образовавшейся фазы нестехиометрического состава и ее смещение в направлении внешней поверхности. Скорость движения левой и правой границ раздела фаз для диффузии в направлении (110) больше, чем для направления (100), о чем свидетельствует количество атомных плоскостей, на которое происходит смещение этих границ, и большая толщина образовавшейся фазы за одно и то же время (табл. 2). Возможность нестехиометрического зарождения

УФ при асимметричной диффузии продемонстрирована также в [8] для случая ОЦК-решетки и направления (100).

Таким образом, из результатов моделирования следует, что для системы Au–Cu приоритетным направлением диффузии при образовании УФ стехиометрического состава является (100).

Экспериментальные результаты, полученные методом РОР [6], и данные моделирования (табл. 2) удовлетворительно согласуются между собой. Для параметра  $m \approx 10$  толщина образующейся фазы  $\text{Cu}_3\text{Au}$  в направлении (100) находится в пределах 50 нм.

#### 4. ВЫВОДЫ

С использованием метода кинетики среднего поля проведено моделирование процесса диффузии в тонкопленочной системе Au/Cu.

Результаты моделирования позволяют:

1. построить концентрационные распределения диффузантов в различные моменты времени и оценить кинетику смещения начальной границы их раздела;

2. зная соотношение коэффициентов диффузии или их точные значения, спрогнозировать глубину «залегания» упорядоченной фазы и ее толщину;

3. оценить время отжига, которое необходимо для образования прослойки упорядоченной фазы на определенной глубине.

4. прогнозировать приоритетные направления диффузии и скорость роста упорядоченной фазы.

В дальнейшем предполагается продолжить исследования кинетики диффузионных процессов путем построения 3D-модели.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность проф. Д. Беке (кафедра физики твердого тела, Университет Дебрецена, Венгрия) за полезные консультации при обсуждении результатов моделирования.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. Cserháti, Z. Balogh, G. Glodán, A. Csik, G. A. Langer, Z. Erdélyi, G. L. Katona, D. L. Beke, I. Zizak, N. Darowski, E. Dudzik, and R. Feyerherm, *J. Appl. Phys.*, **104**: 024311-1 (2008).
2. G. L. Katona, Z. Erdélyi, and D. L. Beke, *Philos. Mag. Lett.*, **92**, Iss. 8: 478 (2012).
3. H. Mehrer, *Diffusion in Solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Process* (Berlin: Springer-Verlag: 2007).
4. J. Philibert, *Int. J. Mater. Res.*, **100**: 744 (2009).

5. S. Tripathi, A. Sharma, and T. Shripathi, *Applied Surface Science*, **256**, Iss. 2: 489 (2009).
6. A. Tynkova, A. Oleshkevych, S. Sidorenko, I. Kotenko, A. R. Rennie, and S. M. Voloshko, *Proc. of International Workshop 'Diffusion, Stress, Segregation and Reactions' (June 1-7, 2012)* (Cherkasy: Svitnok: 2012), p. 181.
7. Á. Lakatos, G. A. Langer, M. Kis-Varga, C. Cserháti, L. Daróczy, G. L. Katona, Z. Erdélyi, G. Erdélyi, K. Vad, and D. L. Beke, *Appl. Phys. Lett.*, **97**: 233103-1 (2010).
8. Z. Erdélyi, D. L. Beke, and A. Taranovsky, *Appl. Phys. Lett.*, **92**: 133110-1 (2008).
9. G. Martin, *Phys Rev. B*, **41**: 2279 (1990).
10. Z. Erdélyi, G. L. Katona, and D. L. Beke, *Phys. Rev. B*, **69**: 113407-1 (2004).
11. C. Cserháti, H. Bakker, and D. L. Beke, *Surf. Sci.*, **290**: 345 (1993).
12. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics. 8<sup>th</sup> Ed.* (New York: Wiley and Sons: 2005).
13. Z. Erdélyi, D. L. Beke, C. Cserháti, and I. A. Szabó, *Defect and Diffusion Forum*, **216-217**: 293 (2003).
14. Z. Erdélyi, D. L. Beke, P. Nemes, and G. A. Langer, *Philos. Mag. A*, **79**, Iss. 8: 1757 (1999).
15. D. B. Butrymowicz, J. R. Manning, and M. E. Read, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **3**, Iss. 2: 527 (1974).
16. L. Zsoldos, *phys. status solidi (b)*, **11**, Iss. 2: 667 (1965).