

УДК 004.942: 669.018.548.5

А.С. Посухов, В.Е. Семененко, Л.С. Сорока, Н.Г. Стервиедов

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков

ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФфуЗИИ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

В работе представлены результаты разработки информационно – аналитической системы для проведения экспериментов по исследованию диффузии в металлах и сплавах. Основным отличием разработанной системы является возможность измерения параметров диффузии – предэкспоненциального множителя D_0 и энергии активации E_a за одну экспозицию. Для реализации измерения на исследуемом прямоугольном образце переменной толщины создается градиент температуры. В результате диффузионного отжига создается поверхность с переменной концентрацией диффундирующего материала, зависящей от локальной температуры и толщины образца. Распределение концентрации диффузанта на поверхности измеряется методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с избирательным анализатором энергии вторичных электронов. Результаты калибровочных измерений параметров диффузии никеля и золота в медную матрицу предлагаемым методом с точностью до ошибки измерений совпали с известными справочными данными.

Ключевые слова: информационно-аналитическая система, параметры диффузии, рентгеновский фотоэлектронный спектрометр, распределение концентрации диффузанта.

Введение

Исследования диффузии в металлах и сплавах очень важны для понимания физических процессов, протекающих в материалах при термических, радиационных и механических импульсных нагрузках. Обычно, для определения параметров диффузии – предэкспоненциального множителя и энергии активации, необходимо найти концентрации продиффундировавшего вещества на различных расстояниях от границ раздела соответствующих компонентов [1, 2]. Согласно [3], при сравнительно малых временах диффузионного отжига, концентрационный профиль в логарифмическом масштабе $\log C$ является линейной функцией квадрата глубины проникновения x^2 . Угол наклона кривой задается выражением:

$$\frac{\partial \ln C}{\partial x^2} = -\frac{1}{4Dt}, \quad (1)$$

где C – концентрация продиффундировавшего вещества. Зная время диффузионного отжига t , можно определить коэффициент диффузии в исследуемом образце D для данной температуры. Температурная зависимость коэффициента диффузии в большинстве случаев описывается законом Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации диффузии, T – абсолютная температура, R – постоянная Ридберга. Значение энергии активации диффузии:

$$E_a = -R \frac{\partial \ln D}{\partial 1/T} \quad (3)$$

является тангенсом угла наклона кривой на диаграмме Аррениуса. Отрезок, отсекаемый на координатной

оси ординат экстраполированной кривой Аррениуса, при $T^{-1} \rightarrow 0$ дает значение предэкспоненциальный множитель.

Постановка задачи

Предлагаемый эксперимент заключается в том, что на исследуемый образец наносится слой диффузанта и слой исследуемого материала, имеющий переменную толщину. В перпендикулярном направлении в образце создается градиент температуры dT/dx (рис. 1).

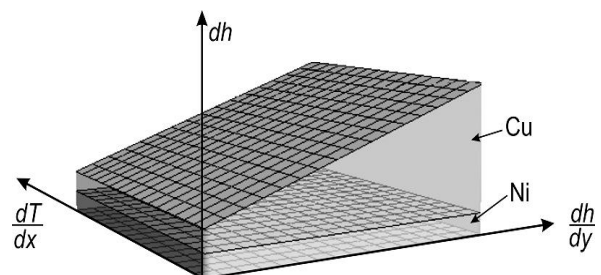


Рис. 1. Исследуемая система с переменной толщиной образца: диффузанта – Ni, металл, который подвергается исследованию параметров диффузии – Cu

Образец подвергается диффузионному отжигу в течение заданного времени t . В результате, некоторое количество вещества, диффузия которого изучается, пройдет через исследуемый материал. При этом распределение концентрации на противоположной поверхности будет зависеть от локальной температуры и толщины образца [4].

При наличии переменной толщины пленки и градиента температуры после диффузионного отжига концентрации атомов диффундирующего элемен-

та максимальна в точке, где толщина образца наименьшая, а температура наибольшая и наоборот.

Количественный анализ концентрации исследуемых материалов на поверхности может проводиться любым из известных методов. В предлагаемом варианте информационно – аналитической системы этот анализ проводится методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭС обладает высокой поверхностной чувствительностью и большим диапазоном измерения концентрации вещества. По амплитуде сигналов, которые пропорциональны концентрации материала в точке измерения, строится концентрационная поверхность, вид которой показанная на рис. 2, а.

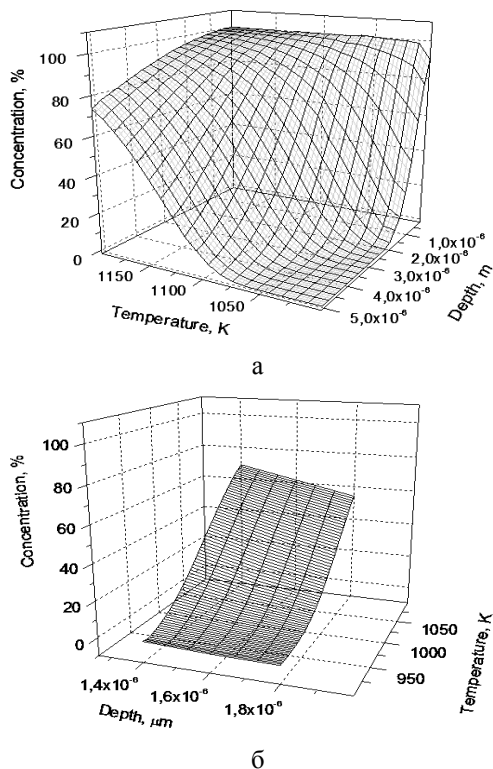


Рис. 2. Зависимость концентрации диффузанта на поверхности образца от толщины диффузионного слоя и температуры

Для вычисления параметров диффузии при обработке данных исследуется участок поверхности, на котором концентрация изменяется практически линейно (рис. 2, б). Получаемые данные являют собой набор параметров $C_{i,j}$, T_j , x_i^2 . Для каждого параметра T_j существует соответствующий параметр $C_{i,j}$, который связан с коэффициентом диффузии как $D_j = \frac{x_{i+1}^2 - x_i^2}{4t \ln C_{i,j}/C_{i+1,j}}$. Далее, из пары параметров D_j и T_j легко можно получить такие параметры диффузии, как энергия активации: $E_a = RT_j T_{j+1} \ln D_{j+1}/D_j / T_{j+1} - T_j$ и предэкспоненциальный множитель: $D_0 = D_j \exp E_a / RT_j$ (оба параметра берутся из графика зависимости логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры $\ln D_j(1/T_j)$). Точность измерений можно повысить, проведя n измерений и взяв среднее значение. Конечный вариант для энергии активации будет:

$$E_a = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n RT_j T_{j+1} \ln D_{j+1}/D_j / T_{j+1} - T_j \quad (4)$$

для предэкспоненциального множителя:

$$D_0 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n D_j \exp E_a / RT_j \quad (5)$$

Таким образом, за один эксперимент (одну экспозицию) можно получить все данные по основным параметрам диффузии в исследуемых материалах.

Экспериментальная проверка метода

Для определения параметров диффузии, подготовленный образец помещается в вакуумную камеру для отжига (рис. 3).

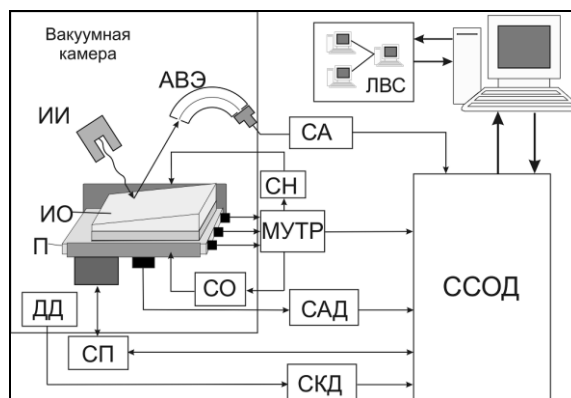


Рис. 3. Структурная схема информационно-аналитической системы: ИИ – источник рентгеновского излучения, ИО – исследуемый объект, П – подложка, ДД – датчик давления, СА – спектроанализатор, СН – система нагрева, МУТР – подсистема микроконтроллерного управления температурными режимами, СО – система охлаждения, АВЭ – анализатор вторичных электронов, СКД – система контроля давления, СП – система позиционирования, ССОД – система сбора и обработки данных

Градиент температуры создавался путем нагрева образца с одной стороны и отвода тепла с противоположной стороны. Контроль температуры осуществлялся микротермопарными датчиками. Программный нагрев, стабилизация температуры и охлаждение образца задавались подсистемой микроконтроллерного управления температурными режимами (МУТР). По истечении времени диффузионного отжига, поверхность образца подвергается количественному элементному анализу методом РФЭС. Использовалось рентгеновское излучение K_α линии алюминия с энергией излучения 1486 эВ. Для локализации концентрационных измерений был применен анализатор вторичных электронов с малым уг-

лом обзора (АВЭ). Данные с анализатора спектра передаются в программируемый логический контроллер, который является ядром системы сбора и предварительной обработки данных (ССОД) [5]. В системе также предусмотрен контроль парциальных давлений в вакуумной камере (СКД).

Для построения концентрационной поверхности в системе предусмотрена подсистема позиционирования (СП) образца. Синхронным перемещением подложки с помощью шаговых двигателей осуществляется сканирование площади поверхности образца.

Спектрометрические данные, после набора заданного количества событий, сохраняются в файл для дальнейшей обработки и вычисления параметров диффузии. При обработке полученных данных проводится интерполяция и строится концентрационная поверхность, представленная для случая диффузии никеля в медь на рис. 4.

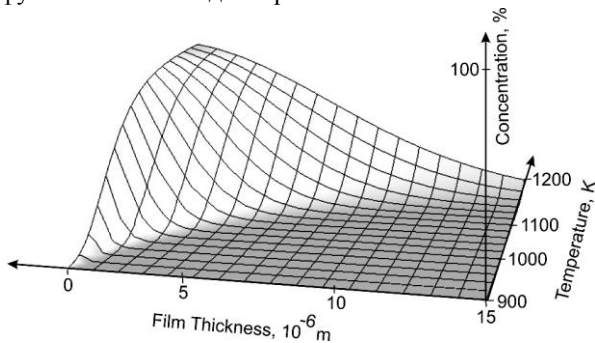


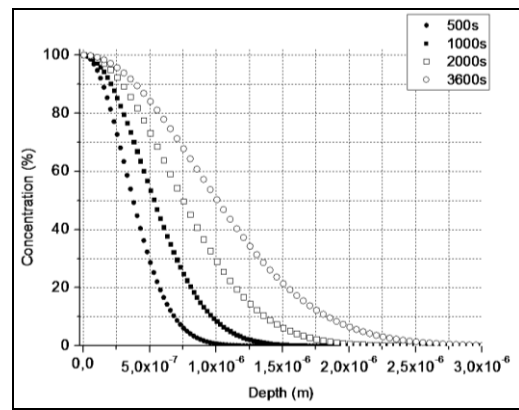
Рис. 4. Концентрационная поверхность Ni при диффузии в медную матрицу

Для проверки реализованного в информационно-аналитической системе метода измерения параметров диффузии в качестве модельной системы были выбраны хорошо известные пары материалов Ni – Cu и Au – Cu. Для данных пар были измерены параметры диффузии и получены выражения для коэффициентов диффузии:

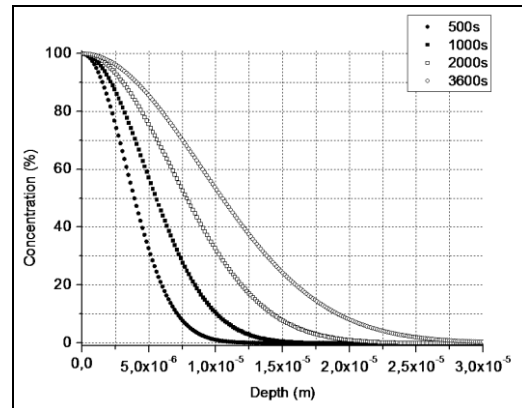
$$D_{Ni \rightarrow Cu} = (1.94 \pm 0.4) \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{235000}{RT}\right) \text{ м}^2 \text{ с}^{-1};$$

$$D_{Au \rightarrow Cu} = (0.94 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{210000}{RT}\right) \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}.$$

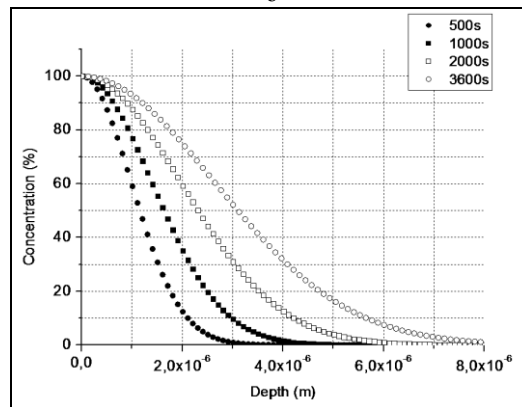
Эти значения хорошо согласуются с известными литературными данными о параметрах диффузии Ni и Au в Cu [6, 7]. По полученным данным были рассчитаны и построены концентрационные профили глубинного распределения диффундирующих элементов. На рис. 5 приведены эти распределения для различного времени диффузионного отжига (500, 1000, 2000, 3600 с) – диффузия никеля в медь при температуре 1000 К (рис. 5, а), никеля в медь при температуре 1200 К (рис. 5, б), золота в медь при температуре 1000 К (рис. 5, в) и золота в медь при температуре 1200 К (рис. 5, г). Рассчитанные распределения достаточно хорошо совпадают с данными, полученными методом снятия слоев [8].



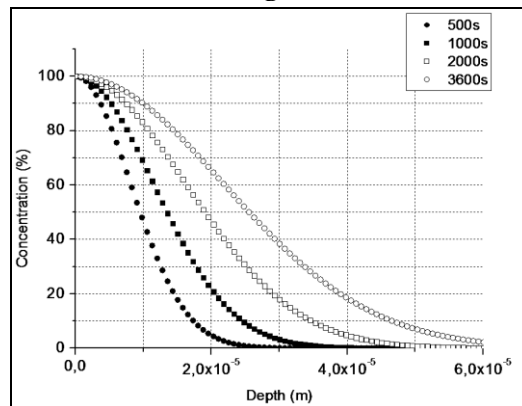
а



б



в



г

Рис. 5. Зависимость концентрации диффузанта от глубины диффузионного слоя при диффузии Ni в Cu: а – при температуре 1000 К, б – при температуре 1200 К; Au в Cu: в – при температуре 1000 К, г – при температуре 1200 К

Выводы

Созданная информационно-аналитическая система для определения параметров диффузии значительно ускоряет процесс исследования и определение параметров диффузии. Благодаря наличию сформированной переменной толщины образца и созданного градиента температуры при диффузионном отжиге, отсутствует необходимость проведения множественных экспериментов.

Получение всех необходимых данных в течение одного эксперимента позволяет исключить погрешность, вносимую также другими внешними факторами, например, неидентичностью образцов, различным временем подъема температуры до температуры диффузионного отжига, погрешностью ее измерения и т.д.

Реализованный в системе градиентный метод измерения и алгоритмы построения концентрационных профилей позволяют, основываясь на данных измерения за одну экспозицию, построить расчетные кривые для любого заданного времени диффузионного отжига без проведения дополнительных экспериментов.

Список литературы

1. Бородавка А.Е., Компьютеризированный комплекс для исследования процессов диффузии в металлах и сплавах радиоактивным методом / А.Е. Бородавка, А.С. Посухов, В.Е. Семенов, С.Н. Стервеедов // *Зб. наук. праць «Радіофізика та електроніка»*. – 2005. – С. 80-85.

2. Азаренков Н.А. Моделирование диффузионных процессов и экспериментальное определение параметров диффузии в конструкционных материалах с использованием радиоактивных изотопов / Н.А. Азаренков, А.Е. Бородавка, А.С. Посухов, В.Е. Семенов, Н.Г. Стервеедов // *ВАНТ, серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. – X., 2007. – С. 76-81.

3. Mehrer H. *Diffusion in solids* / H. Mehrer. – Springer, 2007. – 651 p.

4. Галь Н.Р. Диффузия углерода между объемом и поверхностью (100) молибдена / Н.Р. Галь, Е.В. Рутыков, А.Я. Тонтегоде // *Журнал технической физики*. – 2002. – Т. 72, Вып. 4. – С. 113-119.

5. Деревянко А.В. Моделирование, алгоритмы работы и реализация микроконтроллерной системы управления процессом формирования ионного пучка для травления наноструктур / А.В. Деревянко, Н.Г. Стервеедов, Л.С. Сорока, А.В. Возный, Дж.Ю. Ям // *Системи управління, навігації та зв'язку*. – К.: ЦНДІ НІУ, 2010. – Вып. 1 (13). – С. 78-85

6. Говорун Т.П. Дифузійні процеси та фазовий склад плівки на основі Si, Ni, і Co з тонким покриттям / Т.П. Говорун, С.І. Проценко, І.О. Шпетний, А.М. Черноус, А.І. Салтикова // *Вісник СумДУ, серія «Фізика, математика, механіка»*. – 2008. – № 1. – С. 66-81.

7. Лариков Л.Н. Диффузия в металлах и сплавах / Л.Н. Лариков, В.И. Исачев. – К.: Наукова думка, 1987. – 510 с.

8. Gupta D. *Diffusion processes in advanced technological materials* / D. Gupta. – William Andrew Publishing/Noyes, 2005. – 541 p.

Поступила в редколлегию 15.09.2010

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Г.Н. Доля, Харьковский национальный университет им/ В.Н. Каразина, Харьков.

ІНФОРМАЦІЙНО-АНАЛІТИЧНА СИСТЕМА ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ДИФУЗІЇ В МЕТАЛАХ ТА СПЛАВАХ

О.С. Посухов, В.Е. Семенов, Л.С. Сорока, М.Г. Стервеедов

У роботі представлені результати розробки інформаційно - аналітичної системи для проведення експериментів з дослідження дифузії у металах та сплавах. Основною відмінністю розробленої системи є можливість вимірювання параметрів дифузії - передекспоненціального множника і енергії активації за одну експозицію. Для реалізації вимірювання на досліджуваному прямокутному зразку змінної товщини створюється градієнт температури. У результаті дифузійного відпалу утворюється поверхня зі змінною концентрацією матеріалу дифузанта, яка залежить від локальної температури і товщини зразка. Розподіл концентрації дифузанта на поверхні вимірюється методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії з виборчим аналізатором енергії вторинних електронів. Результати калібрувальних вимірювань параметрів дифузії нікелю і золота в мідну матрицю запропонованим методом з точністю до помилки вимірювань збіглися з відомими довідковими даними.

Ключові слова: інформаційно-аналітична система, параметри дифузії, рентгенівський фотоелектронний спектрометр, розподіл концентрації дифузанта.

INFORMATION AND ANALYTICAL SYSTEM FOR THE DIFFUSION RESEARCH IN METALS AND ALLOYS

O.S. Posukhov, V.E. Semenenko, L.S. Soroka, M.G. Styervoyedov

The paper presents the results of the information - analytical system for experimental studies of diffusion in metals and alloys. The main difference between the developed system is the ability of the diffusion parameters measurement (pre-exponential factor and activation energy) during one exposure. A temperature gradient for measurement implementation is applied to a rectangular specimen with a variable thickness. As a result, the diffusion annealing creates a surface with variable concentrations of the diffusing material, which depends on local temperature and sample thickness. Concentration distribution of diffusant at the surface is measured by XPS with secondary electrons energy selective analyzer. The results of calibration measurements of the nickel and gold in a copper matrix diffusion using the proposed method up to a measurement error coincided with the reference data are available.

Keywords: information and control system, the diffusion parameters, x-ray photoelectron spectrometer, the concentration distribution of diffusant.