

# Surface Segregation in Pd-Si Thin Films

Yu Chen, Lihao Huang, Shidong Yang, Yongheng Zou, Guoli Jiang, Jiangyong Wang

Department of Physics, Shantou University, Shantou Guangdong  
Email: 13ychen4@stu.edu.cn, wangjy@stu.edu.cn

Received: Oct. 12<sup>th</sup>, 2016; accepted: Nov. 6<sup>th</sup>, 2016; published: Nov. 9<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

In this paper, equilibrium and kinetic surface segregation in Pd-Si alloy thin films are simulated by applying the modified Darken model under a constrained condition for taking into account the size effect. The corresponding segregation parameters, *i.e.* segregation energy and interaction parameter, are obtained by the Miedema model and the CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) method. The simulated results indicate that the size effect in the Pd-Si alloy thin film is not pronounced.

## Keywords

Surface Segregation, Modified Darken Model, Size Effect, Pd-Si Thin Film, Pd-Si Alloy

# 钯 - 硅(Pd-Si)薄膜表面偏析研究

陈煜, 黄立豪, 杨士栋, 邹永恒, 姜国利, 王江涌

汕头大学物理系, 广东 汕头

Email: 13ychen4@stu.edu.cn, wangjy@stu.edu.cn

收稿日期: 2016年10月12日; 录用日期: 2016年11月6日; 发布日期: 2016年11月9日

## 摘要

本文应用修正的Darken模型, 结合考虑薄膜尺寸效应的约束条件, 对PdSi、Pd<sub>2</sub>Si、Pd<sub>3</sub>Si、Pd<sub>9</sub>Si<sub>2</sub>、Pd<sub>5</sub>Si合金薄膜的平衡态及动态表面偏析进行了模拟计算, 其中, 偏析参数, 即偏析能 $\Delta G$ 和相互作用系数 $\Omega$ , 分别由Miedema模型和相图计算方法获得。结果表明: 尺寸效应对Pd-Si合金薄膜体系偏析的影响不是很明显。

## 关键词

表面偏析, 修正的Darken模型, 尺寸效应, Pd-Si薄膜, Pd-Si二元合金

## 1. 引言

近年来, 金属硅薄膜因其在半导体器件领域的广泛应用备受关注, 如: 欧姆接触、肖特基接触、互连线等[1] [2]。其中, Pd-Si 薄膜凭借自身在加工工艺中具有兼容性和制造简易性等优势更具有潜在的吸引力[3]。因此, 许多研究小组对 Pd-Si 薄膜系统进行了大量的研究, 但研究工作大都集中在 Pd-Si 界面的化学键和反应、Pd-Si 系统的相变等方向。其中, 在利用界面热力学分析研究 Pd-Si 薄膜体系中化合物形成机制时, 需要确定由固溶体转变为相应化合物的热力学条件, 确定固溶体处于平衡状态下的表面浓度[4], 而这是由 Pd-Si 薄膜体系平衡态表面偏析理论所决定, 但对于 Pd-Si 薄膜表面偏析的研究报道很少[5] [6] [7]。在纳米薄膜材料中, 表面偏析通过改变薄膜表面成分和结构直接影响薄膜材料的性能[8], 所以, 研究 Pd-Si 薄膜的表面偏析对于更好的应用 Pd-Si 薄膜材料有着非常重要的意义。本文应用修正的 Darken 模型的平衡态偏析方程和动态的耦合速率方程组, 结合考虑薄膜尺寸效应的约束条件, 定量分析钯-硅 (Pd-Si) 薄膜的平衡态和动态表面偏析过程中, 薄膜厚度、初始浓度和温度等对表面浓度的影响。本文假定 Pd-Si 薄膜系统的偏析参数与体块的偏析参数相同, 是通过 Miedema 模型和相图计算两种方法获取。结果表明: 尺寸效应对 Pd-Si 合金薄膜体系偏析的影响不是很明显。

## 2. 修正的 Darken 模型

Darken 模型的基础是认为扩散的驱动力源于化学势的梯度, 而非通常所认为的浓度梯度。1988 年, Du Plessis [9] 等人在 Darken 假说的基础上提出了修正的 Darken 模型(“层层模型”), 将晶体分成厚度为  $d$  的  $N+1$  层, 其中第一层为表面层, 其余  $N$  层为体层, 并成功应用于偏析现象的解释。如图 1 所示。

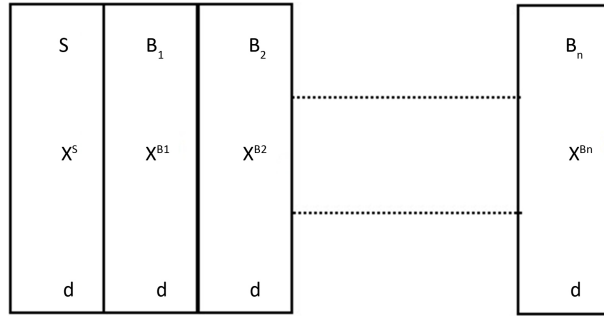
该模型建立在如下的三个假设之上:

- 1) 系统为表面和体相组成的封闭体系;
- 2) 表面区域有限而体相无限;
- 3) 原子可以在表相与体相之间互相交换, 以达到体系能量最小。

在以上三个假设基础上, Du Plessis 证明了二元合金系统动态偏析过程可以由下面一组耦合的所谓速率方程描述[9]:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial X^s}{\partial t} &= \frac{DX^{B_1}}{RTd^2} \Delta\mu^{B_1,S} \\
 \frac{\partial X^{B_1}}{\partial t} &= \frac{DX^{B_2}}{RTd^2} \Delta\mu^{B_2,B_1} - \frac{DX^{B_1}}{RTd^2} \Delta\mu^{B_1,S} \\
 &\dots\dots \\
 \frac{\partial X^{B_j}}{\partial t} &= \frac{DX^{B_{(j+1)}}}{RTd^2} \Delta\mu^{B_{(j+1)},B_j} - \frac{DX^{B_j}}{RTd^2} \Delta\mu^{B_j,B_{(j-1)}} \\
 &\dots\dots \\
 \frac{\partial X^{B_N}}{\partial t} &= -\frac{DX^{B_N}}{RTd^2} \Delta\mu^{B_N,B_{(N-1)}}
 \end{aligned} \tag{1}$$

其中,  $X^s$  是表面浓度;  $X^{B_j}$  是体层中第  $j$  层的体浓度;  $T$  是绝对温度;  $R$  是气体常数;  $D$  是扩散系数



**Figure 1.** A closed system (crystal) is divided into  $N + 1$  layers  
**图 1.** 封闭体系(晶体)被分成  $N + 1$  个子系统/层

( $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ ),  $D_0$  和  $Q$  分别是频率因子和扩散激活能, 对于 Pd-Si 合金系统,  
 $D = 2.95 \times 10^{-4} \times \exp(-21.218 \text{ kJ}/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$  [10];  $d$  是相邻两层间隔厚度  $d = 0.2 \text{ nm}$  (密堆积金属晶格间距);  
 $\Delta\mu^{B_{(j+1)}, B_j}$  是相邻两层间的化学势差,  $\Delta\mu^{B_{(j+1)}, B_j} = \mu_1^{B_{(j+1)}} - \mu_1^{B_j} - \mu_2^{B_{(j+1)}} + \mu_2^{B_j}$ 。

根据规则固溶体模型, 对二元系统, 组元  $i$  在相  $v$  的化学势  $\mu_i^v$  与表面浓度  $X^S$  和体浓度  $X^{B_j}$  的关系为:

$$\mu_1^v = \mu_1^{0v} + \Omega_{12} (X_2^v)^2 + RT \ln X_1^v \quad (2)$$

$$\mu_2^v = \mu_2^{0v} + \Omega_{12} (X_1^v)^2 + RT \ln X_2^v \quad (3)$$

其中  $v$  有表面相 S 体相 B,  $\mu_i^{0v}$  为标准化学势,  $\Omega_{12}$  为系统组元的相互作用系数。

如果系统达到平衡状态, 偏析浓度不再随时间的变化而变化, 系统每层的体浓度都是一样的且等于初始体浓度  $X^B$ 。即:

$$X^{B_1} = X^{B_2} = X^{B_j} = X^{B_N} = X^B \quad (4)$$

同时, 耦合速率方程组的每个偏微分方程的值都等于零。将式(2)、(3)和(4)代入(1)中的第一个偏微分方程可得:

$$\frac{X^S}{1 - X^S} = \frac{X^B}{1 - X^B} \exp \left[ \frac{\Delta G + 2\Omega (X^S - X^B)}{RT} \right] \quad (5)$$

其中,  $\Delta G$  是偏析能,  $\Delta G = \mu_1^{0B} - \mu_1^{0S} - \mu_2^{0B} + \mu_2^{0S}$ ,  $\mu_i^{0B}$  和  $\mu_i^{0S}$  分别是纯元素  $i$  的体相和表相的标准化学势。若  $\Delta G > 0$ , 表示元素 1 发生表面偏析, 反之元素 2 发生偏析。因此,  $\Delta G$  的正负可以判断合金中往表面偏析的元素。一般来说, 偏析能  $\Delta G$  与表面浓度、体浓度以及温度变化无关。式(5)就是著名的描述平衡态表面偏析方程 Bragg-William 表达式。因此, 修正的 Darken 模型既能描述动态偏析过程又能描述平衡态表面偏析。

### 3. 修正的 Darken 模型在薄膜中的应用

薄膜材料中的表面偏析不同于体块材料。对于体块材料, 体层数  $N \rightarrow \infty$ , 当系统的偏析达到平衡时, 各体层浓度的变化可以忽略, 因此, 偏析后每层的体浓度可以用式(4)表示。而对于纳米级的薄膜材料, 当体层的原子偏析到表层后, 体层原子浓度会发生显著变化。所以, 在研究薄膜材料的表面偏析时, 要考虑尺寸效应对其的影响。在修正的 Darken 模型的基础上, 结合一个考虑尺寸效应的约束条件, 用于修正系统表面偏析达到平衡后的体浓度  $X^B$  的变化[11] [12]:

$$X^B = \frac{X^0 - X^S K}{1 - K} \quad (6)$$

其中,  $X^0$  是初始体浓度,  $K = N^S / N^{total}$ ,  $N^S$  和  $N^{total}$  分别表示表层的偏析原子数和总偏析原子数, 同时  $K$  值与原子层数  $l$  成反比, 即  $K = 2/l$ 。对于体块材料,  $N^{total} \rightarrow \infty$ ,  $l \rightarrow \infty$ ,  $K = 0$ 。

## 4. 偏析参数的获取

### 4.1. Miedema 模型计算偏析参数

Miedema 模型[13]是一个建立在基本热力学参量和大量热力学实验参数基础上的半经验理论模型, 能较好地计算表面能、二元合金的生成焓等热力学参量。

根据 Miedema 模型, 单位面积的表面能  $\gamma_{\langle A \rangle}^S$  ( $\text{J}/\text{m}^2$ ) 为[13] [14]:

$$\gamma_{\langle A \rangle}^S = \frac{G_{\langle A \rangle}^S}{f_{\langle A \rangle}^{vapour} C V_{\langle A \rangle}^{2/3}} \quad (7)$$

其中,  $f_{\langle A \rangle}^{vapour} = 0.35$ , 是每个表面原子(Wigner-Seitz)与真空接触的平均分数;  $V_{\langle A \rangle}$  和  $G_{\langle A \rangle}^S$  分别是  $\langle A \rangle$  的摩尔体积和 Gibbs 表面能;  $C = 4.5 \times 10^8 \text{ mol}^{-1/3}$ , 是一个依赖于原子形状的常数。

由式(7), Gibbs 表面能为:

$$G_{\langle A \rangle}^S = f_{\langle A \rangle}^{vapour} C V_{\langle A \rangle}^{2/3} \gamma_{\langle A \rangle}^S \quad (8)$$

根据修正的 Darken 模型的平衡态方程式(5)的偏析能:

$$\Delta G = G_{\langle A \rangle}^O - G_{\langle A \rangle}^{O,S} - G_{\langle B \rangle}^O + G_{\langle B \rangle}^{O,S} \quad (9)$$

其中,  $G_{\langle i \rangle}^O$  是纯元素  $\langle i \rangle$  的 Gibbs 自由能, 可由 SGTE 获取[15];  $G_{\langle i \rangle}^{O,S}$  是 Gibbs 表面能, 可由式(8)获得。计算 Pd-Si 合金系统偏析能的热力学参数列在表一中。

由表 1 的热力学数据和式(9)得 Pd-Si 合金系统的偏析能为:

$$\Delta G_{\langle \text{Pd-Si} \rangle}^L = G_{\langle \text{Si} \rangle}^O - G_{\langle \text{Si} \rangle}^{O,S} - G_{\langle \text{Pd} \rangle}^O + G_{\langle \text{Pd} \rangle}^{O,S} = 93.24 \text{ kJ/mol}$$

根据 Miedema 模型, 合金形成焓表示为:

$$\Delta H_{\langle A \text{ in } B \rangle} = \frac{f(c_A c_B) (\Delta \bar{H}_{A \text{ in } B}^0 + \Delta \bar{H}_{B \text{ in } A}^0)}{2} \quad (10)$$

其中,  $\Delta \bar{H}_{A \text{ in } B}^0$  是金属 A 溶于金属 B 的形成焓,

$f(c_A c_B)$  是 A 原子和 B 原子相接触的比例,  $c_A$ 、 $c_B$  分别为 A 原子和 B 原子的原子分数( $c_A + c_B = 1$ ); 对于高度有序原子:

$$f(c_A c_B) = c_A c_B [1 + 8(c_A c_B)^2] \quad (11)$$

一种过渡金属和一种非过渡金属如 Pd-Si 二元系统的形成焓为:

$$\Delta \bar{H}_{A \text{ in } B}^0 = \frac{2P \cdot V_{\langle A \rangle}^{2/3}}{(n_{ws}^{-1/3})_A + (n_{ws}^{-1/3})_B} \cdot \left[ -(\Delta \Phi^*)^2 + \frac{Q}{P} (\Delta n_{ws}^{-1/3})^2 - \frac{R}{P} \right] \quad (12)$$

其中, Pd-Si 系统中  $P$ 、 $Q$ 、 $R$  是经验常数,  $P = 12.3$ ;  $\frac{Q}{P} = 9.4 \text{ eV}^2 / (\text{d.u})^{2/3}$ ;  $\frac{R}{P} = 1.533 \text{ eV}^2$  根据规则溶液近似, 相互作用系数表示为:

$$\Omega_{AB} = \frac{\Delta H_{\langle AB \rangle}}{c_A c_B} \quad (13)$$

计算 Pd<sub>2</sub>Si 合金相互作用系数的热力学参数列在表 2 中。

由表 3 热力学参数和 Miedema 模型的式(10)、(11)、(12)和(13) Pd-Si 系统各合金成分的相互作用系数 Ω 为。

### 4.2. 相图方法计算偏析参数

CALPHAD [19] (Calculation of Phase Diagrams)是相图和热力学计算的结合，目标体系中平衡共存各相的 Gibbs 自由能计算是 CALPHAD 的核心。恒压下，任一多组元固溶体的 Gibbs 自由能可表示为[20]:

$$G = \sum_{i=1} c_i G_i^o + RT \sum_{i=1} c_i \ln c_i + G^{ex} \tag{14}$$

其中， $\sum_{i=1} c_i G_i^o$  表示构成固溶体纯组元对 Gibbs 自由能的贡献； $RT \sum_{i=1} c_i \ln c_i$  表示理想混合熵对 Gibbs 自由能的贡献； $G^{ex}$  表示过量 Gibbs 自由能，其最常用的表达式是 Redlich-Kister 多项式[21]:

$$G^{ex} = c_1 c_2 \sum_{i=0}^n C_j (c_1 c_2)^i \tag{15}$$

其中， $C_j$  是温度的函数；Redlich-Kister 多项式的第一项对应规则溶液近似；第二项对应亚规则溶液近似引入的非对称效应；第三项是对随机混合假定的非随机修正；更高次是这三种效果的综合。

利用相图计算方法计算 Pd-Si 体系相互作用系数的热力学参数及计算结果分别列在表 4 与表 5 中。

### 4.3. 计算结果的比较

表 6 给出了利用 Miedema 模型和相图计算方法获得的 Pd-Si 系统各合金成分相互作用系数的比较。

由表 6 知，分别由 Miedema 模型半经验公式和相图计算得到的 Pd-Si 系统各成分的 Ω 值相差较大，一定程度上表现出半经验 Miedema 模型的局限性，但其符号一致，且其各成分间 Ω 值得变化趋势相同，所以，可以用于对 Pd-Si 体系表面偏析进行定性分析。

**Table 1.** Thermodynamic parameters for the calculation of segregation energy in Pd-Si alloy system [16]

**表 1.** 计算 Pd-Si 合金系统偏析能的热力学参数[16]

	$\gamma_{(A)}^s$ (J/m <sup>2</sup> )	$V_{(A)}^{2/3}$ (10 <sup>-4</sup> m <sup>3</sup> /mol <sup>2/3</sup> )	$G_{(A)}^{o,s}$ (kJ/mol)	$G_{(A)}^o$ (kJ/mol)
Pd	2.05-0.000214T	4.29	138.51	-1.29
Si	1.25-0.00015T	4.20	82.69	36.13

**Table 2.** Thermodynamic parameters for the calculation of interaction parameter in Pd-Si alloy system [17]

**表 2.** 计算 Pd<sub>2</sub>Si 合金相互作用系数的热力学参数[17]

Pd-Si system	$\Delta \bar{H}_{(Pd)in(Si)}^0$ (kJ/mol)	$\Delta \bar{H}_{(Si)in(Pd)}^0$ (kJ/mol)
		-206

**Table 3.** The interaction parameter for each alloy in Pd-Si system using the Miedema model [18]

**表 3.** 利用 Miedema 模型计算 Pd-Si 系统中各组分合金相互作用系数[18]

Pd-Si system	PdSi	Pd <sub>2</sub> Si	Pd <sub>3</sub> Si	Pd <sub>5</sub> Si	Pd <sub>9</sub> Si <sub>2</sub>
$C_{Pd} \cdot C_{Si}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{5}{36}$	$\frac{18}{121}$
Ω (kJ/mol)	-297	-276	-254	-229	-233

**Table 4.** Thermodynamic parameters for the calculation of interaction parameter in Pd-Si system by the phase diagram calculation method [22] [23] [24]**表 4.** 利用相图计算方法计算 Pd-Si 体系相互作用系数的热力学参数[22] [23] [24]
$$G_{\text{(Pd-Si)}}^L = c_{\text{Pd}}G_{\text{Pd}}^0 + c_{\text{Si}}G_{\text{Si}}^0 + RT(c_{\text{Pd}} \ln c_{\text{Pd}} + c_{\text{Si}} \ln c_{\text{Si}}) + G_{\text{(Pd-Si)}}^{\text{ex}}$$

$$G_{\text{(Pd-Si)}}^{\text{ex}} = c_{\text{Pd}}c_{\text{Si}}L_{\text{(Pd-Si)}}^L = c_{\text{Pd}}c_{\text{Si}} \left[ (-253536.9 + 56.4967T) + (-238371.9 + 86.7719T) \cdot (c_{\text{Pd}} - c_{\text{Si}}) + (-127556.8 + 64.1779T)(c_{\text{Pd}} - c_{\text{Si}})^2 \right]$$

$$S_{\text{(Pd-Si)}}^{\text{ex}} = -\frac{\alpha G_{\text{(Pd-Si)}}^{\text{ex}}}{\alpha T} = -c_{\text{Pd}}c_{\text{Si}} \left[ 56.4967 + 86.7719(c_{\text{Pd}} - c_{\text{Si}}) + 64.1779(c_{\text{Pd}} - c_{\text{Si}})^2 \right]$$

$$\Delta H_{\text{(Pd-Si)}}^L = G_{\text{(Pd-Si)}}^{\text{ex}} + S_{\text{(Pd-Si)}}^{\text{ex}}T = c_{\text{Pd}}c_{\text{Si}} \left[ -253536.9 - 238371.9(c_{\text{Pd}} - c_{\text{Si}}) - 127556.8(c_{\text{Pd}} - c_{\text{Si}})^2 \right]$$

at  $C_{\text{Pd}}=0$ ,

$$\Delta \bar{H}_{\text{(Pd)in(Si)}}^0 = \Delta H_{\text{(Pd-Si)}}^L + (1 - c_{\text{Pd}}) \frac{\partial \Delta H_{\text{(Pd-Si)}}^L}{\partial C_{\text{Pd}}} = -253536.9 + 238371.9 - 127556.8 = -142721.6 \text{ J/mol}$$

at  $C_{\text{Si}}=0$ ,

$$\Delta \bar{H}_{\text{(Si)in(Pd)}}^0 = \Delta H_{\text{(Pd-Si)}}^L + (1 - c_{\text{Si}}) \frac{\partial \Delta H_{\text{(Pd-Si)}}^L}{\partial C_{\text{Si}}} = -253536.9 - 238371.9 - 127556.8 = -619465.4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{\text{Pd(fcc)} \rightarrow \text{Pd(L)}} = G_{\text{Pd(L)}} - G_{\text{Pd(fcc)}} = 11506.758 - 5.11216T$$

$$\Delta H_{\text{Pd(fcc)} \rightarrow \text{Pd(L)}} = 11506.758 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{\text{Si(dia)} \rightarrow \text{Si(L)}} = G_{\text{Si(L)}} - G_{\text{Si(dia)}} = 50696.36 - 30.099439T + 2.0931 \times 10^{-21} T^7$$

$$\Delta H_{\text{Si(dia)} \rightarrow \text{Si(L)}} = 50696.36 \text{ J/mol}$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{(Si)in(Pd)}}^0 = \Delta \bar{H}_{\text{(Si)(L)in(Pd)(L)}}^0 + \Delta H_{\text{Pd(fcc)} \rightarrow \text{Pd(L)}} + \Delta H_{\text{Si(dia)} \rightarrow \text{Si(L)}} = -557262.48 \text{ J/mol}$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{(Pd)in(Si)}}^0 = \Delta \bar{H}_{\text{(Pd)(L)in(Si)(L)}}^0 + \Delta H_{\text{Pd(fcc)} \rightarrow \text{Pd(L)}} + \Delta H_{\text{Si(dia)} \rightarrow \text{Si(L)}} = -80518.66 \text{ J/mol}$$

$$\Omega_{\text{(Pd-Si)}} = \frac{[1 + 8(c_A c_B)^2]}{2} \cdot (\Delta \bar{H}_{\text{(Si)in(Pd)}}^0 + \Delta \bar{H}_{\text{(Pd)in(Si)}}^0)$$
**Table 5.** The interaction parameter for each alloy in Pd-Si system using the phase diagram calculation method**表 5.** 利用相图计算方法计算 Pd-Si 系统中各组分合金相互作用系数

Pd-Si system	PdSi	Pd <sub>2</sub> Si	Pd <sub>3</sub> Si	Pd <sub>5</sub> Si	Pd <sub>9</sub> Si <sub>2</sub>
$C_{\text{Pd}} \cdot C_{\text{Si}}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{5}{36}$	$\frac{18}{121}$
$\Omega$ (kJ/mol)	-478	-445	-409	-369	-375

**Table 6.** Comparison of the interaction parameter calculated by the Miedema model and the phase diagram calculation method for each alloy in Pd-Si system**表 6.** 利用 Miedema 模型和相图计算方法获得的 Pd-Si 系统各合金成分相互作用系数的比较

	$\Omega$ (kJ/mol)				
	PdSi	Pd <sub>2</sub> Si	Pd <sub>3</sub> Si	Pd <sub>5</sub> Si	Pd <sub>9</sub> Si <sub>2</sub>
Miedema	-297	-276	-254	-229	-233
CALPHAD	-478	-445	-409	-369	-375

## 5. Pd-Si 薄膜合金偏析的模拟结果

### 5.1. 相互作用系数对平衡态表面偏析的影响

图 2 讨论了体块 Pd<sub>2</sub>Si 合金分别在无相互作用和负强相互作用情况下, Si 平衡态的表面浓度与温度的关系。图中垂直线表示  $T = 600 \text{ K}$  时,  $\Omega = -276 \text{ kJ/mol}$  对应的  $X_{\text{Si}} = 49.6 \text{ at\%}$  和  $\Omega = -445 \text{ kJ/mol}$  对应的  $X_{\text{Si}} = 43.5 \text{ at\%}$ 。很明显, 在无相互作用或有较大负相互作用下, Si 表面偏析的平衡态浓度有着很大的差别, 但在利用 Miedema 模型和相图计算方法得到的两个不同的负相互作用系数下, Si 表面偏析的平衡态浓度相差并不是很大, 在  $600 \text{ K}$  时仅为  $6.1 \text{ at\%}$ 。

图 3 给出了 Pd<sub>2</sub>Si 合金薄膜  $T = 600 \text{ K}$  时, 分别在无相互作用和有强相互作用情况下, Si 表面偏析平衡态的表面浓度与薄膜厚度的关系。很明显, 与 Pd<sub>2</sub>Si 体块合金一样, 在无相互作用或有较大负相互作用下, Si 表面偏析的平衡态浓度有着很大的差别, 在两个不同负相互作用系数下, Si 表面偏析的平衡态浓度相差不是很大, 但表面偏析平衡态浓度随着 Pd<sub>2</sub>Si 合金薄膜的厚度减小而降低。

从图 2 和图 3 可以得出结论:

- 1) Pd<sub>2</sub>Si 合金系统中 Si 发生表面偏析, 与实验结果一致[25];
- 2) Pd<sub>2</sub>Si 体块材料在同一温度下或者 Pd<sub>2</sub>Si 薄膜材料在同一薄膜厚度下, 相互作用系数绝对值  $\Omega$  越大, Si 表面偏析平衡态的表面浓度就越小, 即不管在体块还是薄膜材料中, 较大的负相互作用系数抑制了 Si 原子的偏析;
- 3) 在体块材料中, 对于同一相互作用系数, Si 平衡态的表面浓度几乎不随温度变化;
- 4) 在负强相互作用系数的条件下, Pd<sub>2</sub>Si 合金体系的偏析程度较小。

此外, 对 PdSi, Pd<sub>3</sub>Si, Pd<sub>5</sub>Si 和 Pd<sub>9</sub>Si<sub>2</sub> 体块或薄膜合金系统偏析模拟计算表明, 相互作用系数对表面偏析平衡态浓度的影响与 Pd<sub>2</sub>Si 合金系统完全一致(见下)。

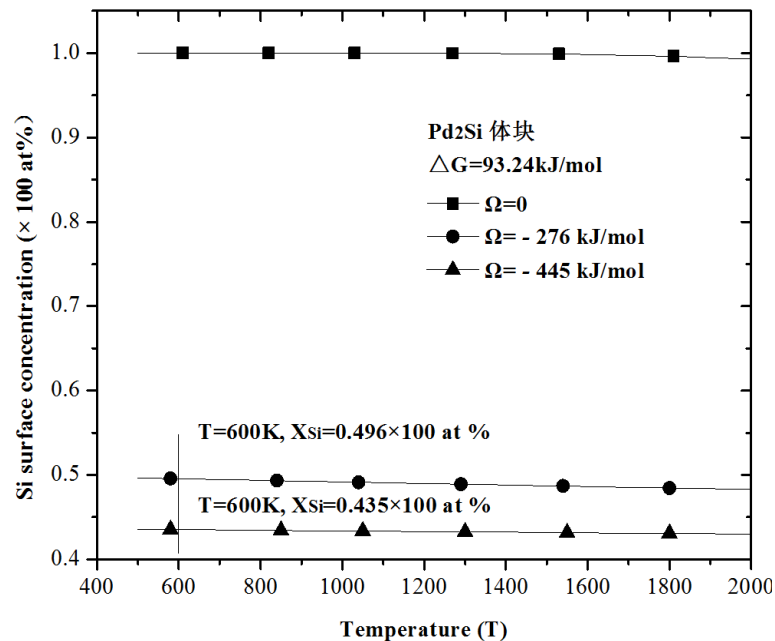


Figure 2. Si equilibrium surface concentration as a function of temperature in bulk without interaction and with strong negative interaction for Pd<sub>2</sub>Si alloy

图 2. Pd<sub>2</sub>Si 合金体块系统分别在无相互作用和有负强相互作用情况下, Si 表面偏析平衡态表面浓度与温度的关系

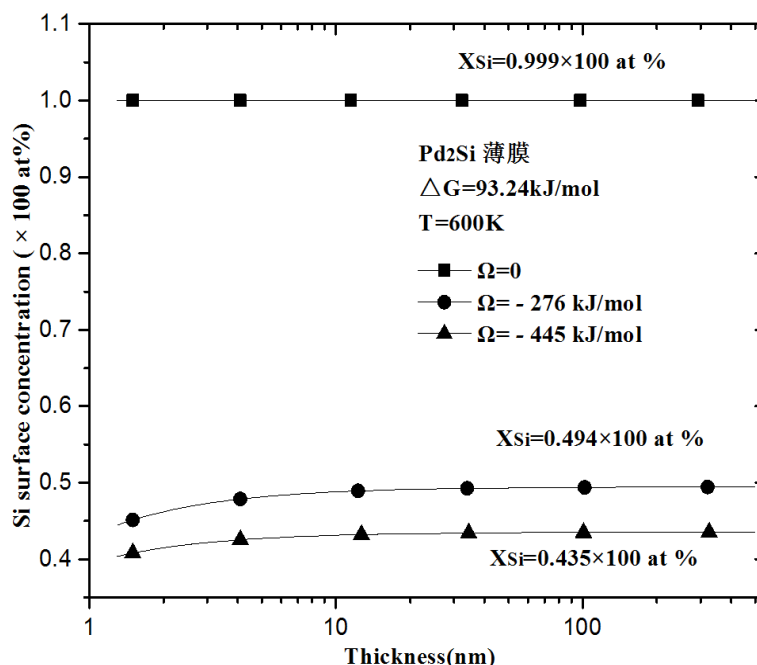
## 5.2. 温度对平衡态表面偏析的影响

对于合金薄膜系统，除考虑相互作用系数及薄膜厚度对表面偏析平衡态浓度的影响外，还需要考虑温度对平衡态表面偏析的影响。图 4 和图 5 模拟了相互作用系数分别为  $\Omega = -276$  KJ/mol 和  $\Omega = -445$  KJ/mol 时，Pd<sub>2</sub>Si 薄膜合金系统在不同温度下，Si 平衡态偏析表面浓度与薄膜厚度的关系。图中标志垂直直线为极限厚度，定义为薄膜系统平衡态表面浓度为体块系统平衡态表面浓度的 90% 时所对应的薄膜厚度。当薄膜厚度大于极限厚度时，薄膜系统平衡态的表面浓度随薄膜厚度的变化较小，尺寸效应对薄膜合金偏析影响较小；当薄膜厚度小于极限厚度时，系统中平衡态的表面浓度随薄膜厚度的变化明显，尺寸效应对薄膜合金偏析影响较大[26]。

图 6 给出了 PdSi, Pd<sub>2</sub>Si, Pd<sub>3</sub>Si, Pd<sub>5</sub>Si 和 Pd<sub>9</sub>Si<sub>2</sub> 薄膜合金系统在温度 1200 K 下，Si 表面偏析平衡浓度和膜厚的关系。

图 4、图 5 和图 6 结果显示为：

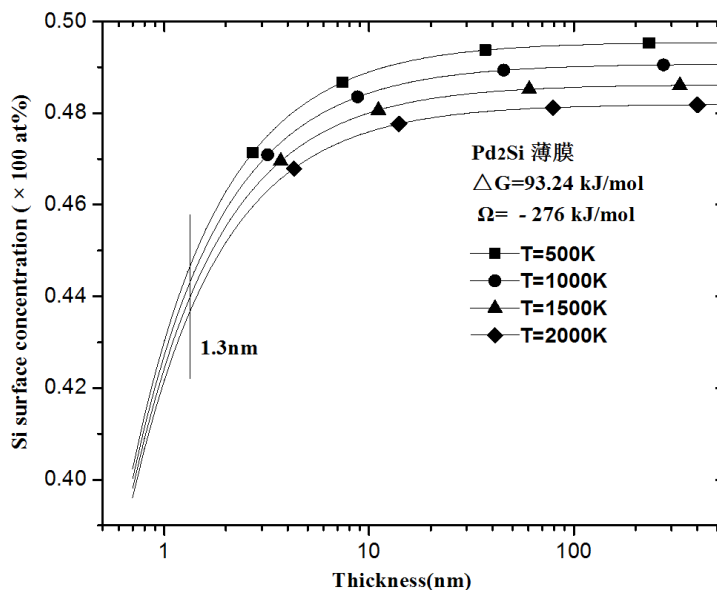
- 1) 负相互作用系数数值越大，其偏析程度越小；
- 2) 在温度范围 500 K~2000 K 内，Pd<sub>2</sub>Si 合金薄膜系统的极限厚度随着温度的增大而减小，但相差甚小；
- 3) 对于同一相互作用系数，Si 平衡态的表面浓度随温度变化很小；且当薄膜厚度小于一定值时，Si 的表面浓度不随温度变化(模拟结果图形表示为完全重叠)；
- 4) 对于 Pd<sub>2</sub>Si 合金薄膜，若  $\Omega = -276$  kJ/mol 时，其极限厚度约为 1.3 nm；若  $\Omega = -445$  kJ/mol 时，约为 0.9 nm；对于 Pd-Si 薄膜系统，各成分的极限厚度都小于 2 nm，这意味着对于 Pd<sub>2</sub>Si 合金薄膜系统，尺寸效应对其表面偏析的影响甚小。



**Figure 3.** Si equilibrium surface segregation as a function of film thickness in thin film without interaction and with strong negative interaction for Pd<sub>2</sub>Si thin film alloy

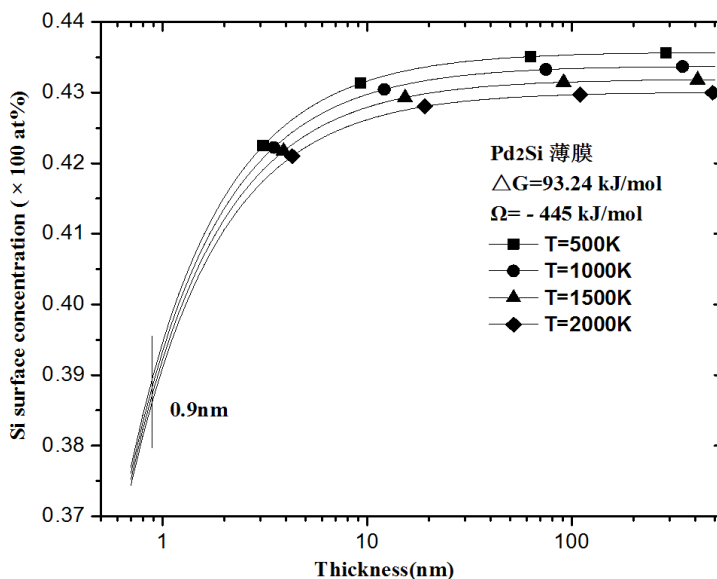
**图 3.** Pd<sub>2</sub>Si 合金薄膜系统分别在无相互作用和有强相互作用情况下 Si 平衡态的表面浓度与薄膜厚度的关系





**Figure 4.** Si equilibrium surface concentration as a function of film thickness at different temperatures for Pd<sub>2</sub>Si thin film alloy with  $\Omega = -276$  KJ/mol. The marked thickness value is called thickness limit (see text)

**图 4.** 相互作用系数  $\Omega = -276$  KJ/mol 时, Pd<sub>2</sub>Si 薄膜合金系统在不同温度下, Si 平衡态的表面浓度与薄膜厚度的关系。标志垂直线为极限厚度(见文中定义)



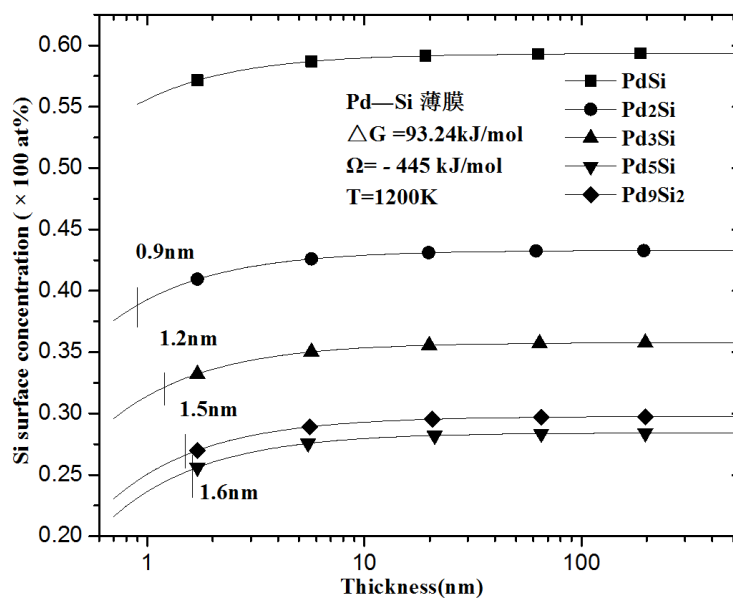
**Figure 5.** Si equilibrium surface concentration as a function of film thickness at different temperatures for Pd<sub>2</sub>Si thin film alloy with  $\Omega = -445$  KJ/mol. The marked thickness value is called thickness limit (see text)

**图 5.** 相互作用系数  $\Omega = -445$  KJ/mol 时, Pd<sub>2</sub>Si 薄膜合金系统, 在不同温度下, Si 平衡态表面浓度与薄膜厚度的关系。标志垂直线为极限厚度(见文中定义)

### 5.3. 薄膜合金动态的模拟结果

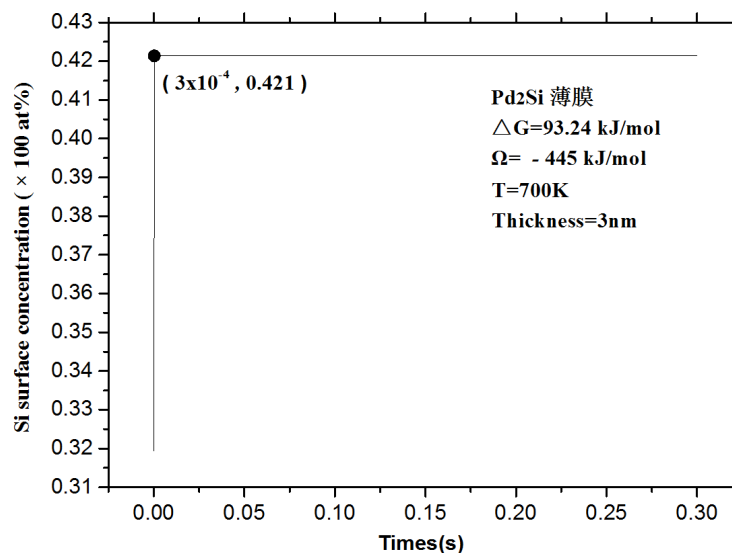
为了研究 Pd<sub>2</sub>Si 薄膜合金系统动态表面偏析, 利用方程(1)及(6)模拟了 Pd<sub>2</sub>Si 合金薄膜系统在特定厚

度条件下, Si 平衡态的表面浓度与时间的变化关系。由于  $\text{Pd}_2\text{Si}$  合金薄膜的偏析能及负相互作用参数较大, 动态偏析的计算表明, 平衡态偏析达到的时间非常短。在  $T = 700 \text{ K}$ , 膜厚为  $3 \text{ nm}$  的条件下, 其动态表面偏析如图 7 所示, 结果显示:  $\text{Pd}_2\text{Si}$  薄膜合金达到平衡态所需时间仅为  $10^{-4}\text{s}$ , 且动态计算的 Si 表面偏析浓度最终结果与平衡态结果相符。由此得知, 在 Pd-Si 薄膜合金体系中, 合金平衡态表面浓度会在极短的时间内达到; 描述动态偏析的速率方程(1)亦可以用于描述平衡态的表面偏析现象。



**Figure 6.** Si equilibrium surface segregation as a function of thin thickness at 1200 K for different Si initial bulk concentration values in Pd-Si alloys. The marked thickness value is called thickness limit (see text)

**图 6.** 在温度  $T = 1200 \text{ K}$ , Pd-Si 合金在 Si 不同初始体浓度下, Si 平衡态表面浓度与薄膜厚度的关系。标志垂直线为极限厚度(见文中定义)



**Figure 7.** Si surface concentration as a function of time at 700 K for 3 nm  $\text{Pd}_2\text{Si}$  alloy

**图 7.** 在  $700 \text{ K}$  下,  $\text{Pd}_2\text{Si}$  合金在膜厚为  $3 \text{ nm}$  时 Si 的表面浓度和时间的函数

## 6. 总结

- 1) Pd-Si 合金系统的偏析参数计算值如表 6 所示;
- 2) 对于 Pd-Si 合金系统, Si 发生表面偏析;
- 3) Pd-Si 合金系统中, 负强相互作用系数抑制了 Si 原子的偏析, Si 的偏析程度较小, 表面偏析现象不明显;
- 4) 不管在体块还是薄膜材料, Pd-Si 合金系统对于同一相互作用系数, Si 平衡态的表面度随温度变化很小; 在薄膜材料中, 当薄膜厚度小于一定值时, Si 的表面浓度不随温度的变化而变化;
- 5) 尺寸效应对 Pd-Si 薄膜合金系统表面偏析影响较小, 可忽略不计;
- 6) 在动态偏析过程中, Pd-Si 合金薄膜达到平衡态所需时间极其短, 且动态计算的 Si 表面偏析浓度与平衡态的结果相符。

## 致谢

作者感谢国家自然科学基金(No. 11274218)的资助。

## 参考文献 (References)

- [1] Murarka, S.P. (1983) Silicides for VLSI Applications. Academic, New York, 133-147.
- [2] Poate, J.M., Tu, K.N. and Mayer, J.W. (1978) Thin Films-Inter Diffusion and Reactions. John Wiley & Sons, New York.
- [3] Abhaya, S. and Amarendra, G. (2004) Study of Surface Segregation of Si on Palladium Silicide Using Auger Electron Spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **37**, 3140-3144. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/37/22/013>
- [4] Lin, B., Jian, W. and Wang, J.Y. (2016) Understanding of Phase Transformation in Pd/a-Si Bilayered System. *Journal of Alloys and Compounds*, **665**, 42-47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.093>
- [5] Freeouf, J.L., Rubloff, G.W., Ho, P.S. and Kuan, T.S. (1979) Microscopic Compound Formation at the Pd-Si (111) Interface. *Physical Review Letters*, **43**, 1836-1839. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1836>
- [6] 沈波, 施一生, 赵特秀. Pi/c-Si 界面反应研究[J]. 中国科学技术大学学报, 1990, 2(20): 143-148.
- [7] Rubloff, G.W., Ho, P.S., Freeouf, J.F. and Lewis, J.E. (1981) Chemical Bonding and Reactions at the Pd/Si Interface. *Physical Review B*, **23**, 4183-4196. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.4183>
- [8] 颜心良, 王江涌. 二元合金薄膜的表面偏析[J]. 真空, 2012, 49(4): 63-67.
- [9] Plessis, J. (1990) Surface Segregation. Sci-Tech Pub. Ltd., Chichester.
- [10] Lide, D.R. (2003) Handbook of Chemistry and Physics 84<sup>TH</sup>. CRC Press Inc., Florida.
- [11] Miedema, A.R., de Chatel, P.F. and de Boer, F.R. (1980) Cohesion in Alloys-Fundamentals of a Semi-Empirical Model. *Physical B*, **100**, 1-28. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90054-6](http://dx.doi.org/10.1016/0378-4363(80)90054-6)
- [12] Swaminarayan, S. and Srolovitz, D.J. (1996) Surface Segregation in Thin Films. *Acta Materialia*, **44**, 2067-2072. [http://dx.doi.org/10.1016/1359-6454\(95\)00282-0](http://dx.doi.org/10.1016/1359-6454(95)00282-0)
- [13] de Boer, F.R., Boom, R., Mattens, W.C.M., Miedema, A.R. and Niessen, A.K. (1988) Cohesion in Metals: Transition Metals Alloys. North-Holland, Amsterdam, 676.
- [14] Sommer, F., Singh, R.N. and Mittemeijer, E.J. (2009) Interface Thermodynamics of Nano-Sized Crystalline, Amorphous and Liquid Metallic Systems. *Journal of Alloys and Compound*, **467**, 142-153. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.106>
- [15] Dinsdale, A.T. (1991) SGTE Data for Pure Elements. *Calphad*, **15**, 317-425. [http://dx.doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](http://dx.doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N)
- [16] de Boer, F.R., Boom, R., Mattens, W.C.M., Miedema, A.R. and Niessen, A.K. (1988) Cohesion in Metals: Transition Metals Alloys. North-Holland, Amsterdam, 24.
- [17] de Boer, F.R., Boom, R., Mattens, W.C.M., Miedema, A.R. and Niessen, A.K. (1988) Cohesion in Metals: Transition Metals Alloys. North-Holland, Amsterdam, 737.
- [18] Baxi, H.C. and Massalski, T.B. (1991) Pd-Si Phase Diagram. *Journal of Phase Equilibria*, **12**, 349-356.

<http://dx.doi.org/10.1007/BF02649925>

- [19] Zhang, W., Smith, J.R. and Wang, X.G. (2004) Thermodynamic from *Ab Initio* Computations. *Physical Review B*, **70**, 1-8. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.024103>
- [20] 徐祖耀. 材料热力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [21] 郝士明. 材料热力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [22] 颜心良, 王江涌. 薄膜中表面偏析的研究[D]: [硕士学位论文]. 汕头: 汕头大学, 2012: 29.
- [23] Du, Y. and Schuster, J.C. (1999) Experimental Investigations and Thermodynamic Descriptions of the Ni-Si and C-Ni-Si Systems. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **30**, 2409-2418. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-999-0249-8>
- [24] Du, Z.M., Guo, C.P., Yang, X.J. and Liu, T. (2006) A Thermodynamic Description of the Pd-Si-C System. *Intermetallics*, **14**, 560-569. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-999-0249-8>
- [25] Abhaya, S., Amarendra, G., *et al.* (2004) Study of Surface Segregation of Si on Palladium Silicide Using Auger Electron Spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **37**, 3140-3144. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/37/22/013>
- [26] 颜心良, 王江涌. 薄膜中表面偏析的研究[D]: [硕士学位论文]. 汕头: 汕头大学, 2012: 38.

#### 期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)