

05

Диффузия в квазиодномерных нано- и микрообъектах

© В.Н. Лозовский, В.А. Ирха, В.С. Лозовский

Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск
E-mail: v-irx@rambler.ru

Поступило в Редакцию 17 июня 2011 г.

Предложена методика исследований объемной и поверхностной диффузии в нанообъектах на примере диффузии в углеродный вискер из подложки, на которой он выращен. Для экспериментальных исследований применены позиционные нанометки, создаваемые на вискере. Для численного моделирования взаимосвязанных объемной и поверхностной диффузии использовано сочетание метода интегрированных источников поля и метода конечных разностей. Получены оценки коэффициентов объемной и поверхностной диффузии атомов вольфрама в углеродном вискере.

Актуальность исследований взаимосвязанных поверхностной и объемной диффузии обусловлена тем, что практически любая современная технология сопровождается подобными процессами. Особенно чувствительными к объемной и поверхностной диффузии являются процессы формирования нанообъектов [1,2] и наноструктурированных материалов [3]. Например, характеристики углеродных nanoострий для зондовой микроскопии, выращенных методом электронно-стимулированного осаждения (ЭСО) [1], могут быть существенно изменены за счет их диффузионного насыщения атомами соответствующего элемента. Именно на такое применение ориентированы исследования диффузии в квазиодномерных микро- и нанообъектах, описанные в данной статье. Исследуется диффузионное насыщение одиночного углеродного нитевидного кристалла (вискера) атомами подложки, на которой он выращен, и производится оценка их коэффициентов объемной (D_v) и поверхностной (D_s) диффузии. Экспериментальная трудность решения рассматриваемой задачи связана с проблемой воспроизводимого измерения концентрации диффузанта в достаточном числе точек вдоль нановискера, что лимитируется диаметром электронного пучка

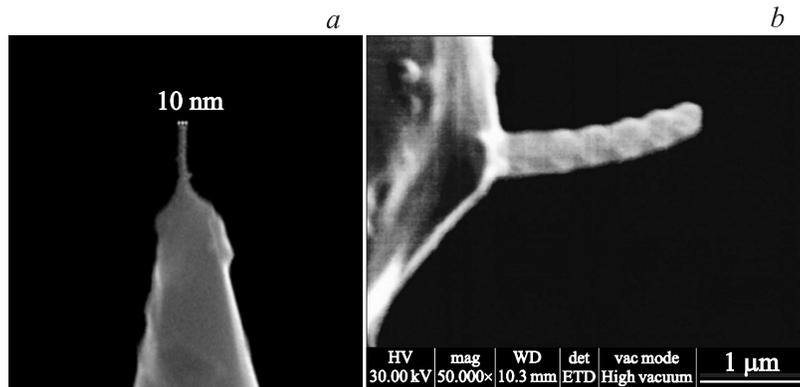


Рис. 1. Углеродные висеры: *a* — типичный нановисер, выращенный на кремниевом острие; *b* — микровисер, выращенный на вольфрамовом острие, для исследования диффузии атомов вольфрама (на висер нанесены шесть углеродных позиционных меток для повторных измерений).

микроанализатора и длиной нановискера. Трудности теоретического анализа связаны с невозможностью в общем случае аналитически решить рассматриваемую диффузионную задачу и с весьма большим вычислительным ресурсом, необходимым для ее численного решения известными методами с приемлемой точностью. В работе для преодоления теоретических трудностей был использован специальный метод численного решения (метод интегрированных источников поля — МИИ) [4], который в сочетании с методом конечных разностей позволил решить данную задачу с высокой точностью. Для преодоления экспериментальных трудностей авторами разработан метод нанесения на тело висера позиционных нанометок [5], а вместо нановискеров использованы микровисеры с тем же отношением длины висера L к его радиусу R (рис. 1). Это позволило воспроизводимо измерять концентрацию вдоль висера более чем в пяти точках.

Методика экспериментальных исследований включает: выращивание углеродных висеров на вольфрамовых микроостриях, проведение процесса диффузии атомов вольфрама и измерение распределения их концентрации по длине висера. Выращивание висеров (а также нанесение на них позиционных меток) производилось в электронном микроскопе

Quanta 200, без введения специального газа-прекурсора. Остаточная атмосфера в вакуумной камере содержит концентрацию углеродосодержащих молекул (CO, CO₂ и т.д.), достаточную для получения методом ЭСО практически любого количества углеродных вискероов. Процесс диффузии производился в миниатюрной трубчатой печи. Температурно-временные условия диффузии выбирались так, чтобы реализовался режим „В“ по классификации Харрисона (Harrison L. G.) [3]. Диффузия в этом режиме дает удобные для последующей математической обработки концентрационные профили распределения диффузанта. Измерение концентрации атомов диффузанта в выбранных точках вискера осуществлялось с помощью рентгеновского микроанализатора EDAX Genesis, входящего в состав СЭМ Quanta 200. Погрешность измерения элементного состава не превышала 10%.

Характерным для полученных распределений концентрации вольфрама вдоль вискера является тот факт, что уже на весьма малом расстоянии z_a от подложки концентрация диффузанта оказывается много меньше 100 at.%, а далее спадает гораздо слабее. Следовательно, коэффициент объемной диффузии вольфрама D_v в тело вискера с его торца (где $C = 100$ at.%) значительно меньше коэффициента их поверхностной диффузии D_s , несмотря на то, что вискер состоит из мелких наноблоков с хорошо развитой поверхностью [6]. Объемная диффузия в торец вискера из вольфрамовой подложки насыщает его тонкий слой z_a , примерно равный 50 nm, а поверхностная диффузия за то же время насыщает атомами вольфрама всю поверхность вискера, откуда он расходится в процессе радиальной объемной диффузии в тело вискера. Средняя концентрация диффузанта в каждом исследуемом сечении вискера, кроме слоя z_a , оказывается много меньше 100 at.%.

Изложенное показывает, что объемная диффузия из подложки в слой вискера, прилегающие к его торцу, в хорошем приближении соответствует задаче о диффузии из постоянного источника в полубесконечное тело [7] и поэтому можно записать:

$$C_l(z_a) = \frac{C(z_a)}{2} = C \operatorname{erfc} \frac{z_a}{2\sqrt{D_v t}},$$

где $C(z_a)$ — значение концентрации диффузанта в точке перегиба концентрационной кривой ($z = z_a$). Из последнего соотношения можно

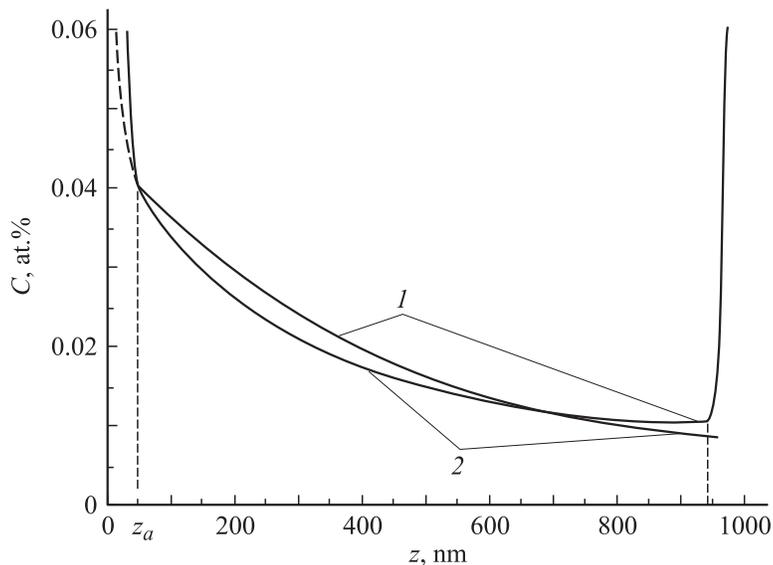


Рис. 2. Расчетная кривая 1 и экспериментальная 2 соответствуют значениям: $D_v = 0.7 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_s = 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ (при $T = 360^\circ\text{C}$), толщина поверхностного слоя $h = 1$, $L = 1000 \text{ nm}$, $R_0 = 160 \text{ nm}$, $R_L = 155 \text{ nm}$, время диффузии $t = 1800 \text{ s}$.

оценить D_v , так как все остальные величины, входящие в него, известны. Например, для экспериментальной кривой 2 на рис. 2, полученной при исследовании диффузии вольфрама в углеродный вискер длиной $L = 1000 \text{ nm}$, радиусом в основании $R = 160 \text{ nm}$ при температуре $T = 360^\circ\text{C}$ и времени диффузии $t = 1800 \text{ s}$, величина D_v оказывается равной $10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$.

Для определения коэффициента поверхностной диффузии D_s использован метод подбора таких пар значений величин D_v и D_s , при которых численно рассчитанная зависимость концентрации диффундирующих атомов от координаты z (в области между пунктирными линиями на рис. 2) наилучшим образом согласуется с экспериментальной кривой. Для численного моделирования использована схема, изображенная на рис. 3. На этом рисунке вискер представлен в виде усеченного конуса высотой L , с радиусами свободного конца и основания R_L и R_0 , моно-

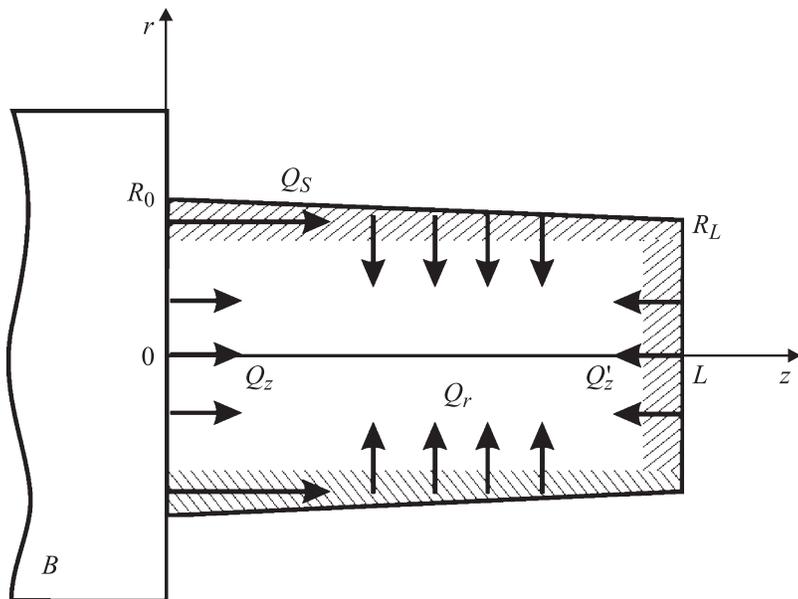


Рис. 3. Схематическое изображение системы „нанообъект — подложка“: Q_s , Q_r , Q_z , Q'_z — потоки диффузанта вдоль поверхности нанообъекта и в его объем; B — подложка.

литно связанного с подложкой — источником диффузанта. На границе, разделяющей подложку и торец, происходит диффузия атомов из подложки в объем и по поверхности вискера. Происходит также диффузия в объем вискера с его поверхности. Следовательно, в рассматриваемой задаче необходимо учитывать четыре взаимосвязанных диффузионных потока атомов диффузанта: это медленный диффузионный поток — через торец в объем (Q_z), быстрый — вдоль поверхности (Q_s) и медленный радиальный — с боковой, а также осевой — с внешней торцевой поверхности в объем (Q_r и Q'_z). При этом для потока Q_z подложка — постоянный источник диффузанта, а для потока Q_r и Q'_z поверхность цилиндра является источником, изменяющимся во времени и вдоль оси z . Последнее обстоятельство — основная

особенность рассматриваемой задачи, существенно затрудняющая ее решение.

В соответствии с рассматриваемой моделью массоперенос легирующей примеси в поверхностном слое и объеме вискера описывается уравнениями:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \Delta C_s + \frac{D_s}{h} \frac{\partial C_s}{\partial z} \frac{d(\ln r)}{dz} - D_v \frac{\partial C_v}{\partial n}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = D_v \Delta C_v, \quad (2)$$

где C_s и C_v — поверхностная и объемная концентрации; h — толщина поверхностного слоя, имеющая порядок 1 nm [3]. Решение рассматриваемой задачи при различных h (вблизи $h = 1$ nm) показало слабую чувствительность результата к вариациям данного параметра. Ось z направлена вдоль оси вискера от его основания. Так как область решения обладает осевой симметрией, размерность задачи можно уменьшить на единицу. При этом уравнение поверхностной диффузии (1) станет одномерным, а уравнение (2) — двумерным.

На границах нанообъекта выполняются следующие равенства:

$$C_v(z, r, t)|_{z=0} = C_s(z, t)|_{z=0} = C_0, \quad 0 < r < R(z), \quad t \geq 0, \quad (3)$$

$$C_v(z, r, t)|_{r=R(z)} = C_s(z, t), \quad 0 < z < L, \quad t \geq 0, \quad (4)$$

$$C_v(z, r, t)|_{z=L} = C_s(z, t)|_{z=L}, \quad 0 < r < R(z), \quad t \geq 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_s(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0, \quad t \geq 0, \quad (6)$$

$$C_v(z, r, t)|_{t=0} = C_s(z, t)|_{t=0} = 0, \quad 0 < z < L, \quad 0 < r < R(z). \quad (7)$$

Поверхность подложки является бесконечным источником диффузанта с концентрацией C_0 . Этот факт выражается условием (3). Условие (4) соответствует равенству поверхностной и объемной концентрации на поверхности. При $R_L < L$ и большом коэффициенте поверхностной диффузии можно считать, что концентрация на свободном торце равна концентрации на боковой поверхности при $z = L$. Это допущение учитывается граничным условием (5). Условие (6) является условием отражения. Отсутствию атомов диффузанта в исходном нанообъекте соответствует начальное условие (7).

Выяснено, что при численном моделировании диффузии на основе условий (1)–(7) целесообразно применять совместно метод конечных разностей (МКР) [5] (для решения уравнения поверхностной диффузии) и метод интегрированных источников поля (МИИ) [4] (для решения уравнения диффузии в объеме). Из граничных условий (3)–(5) видно, что необходимо совместное численное решение уравнений (1), (2).

Применяя МКР к уравнению (1), получаем систему уравнений, правая часть которых зависит от нормальной производной концентрации в объеме. Для нахождения объемной концентрации целесообразно использовать МИИ, так как он позволяет значительно уменьшить число уравнений в системе, к которой приводит численное решение с помощью конечно-разностных методов.

Суть МИИ заключается в моделировании физического поля с помощью воображаемых зарядов — источников поля. В рассматриваемой задаче интегрированные источники имеют вид окружностей радиусом R_j , равномерно охватывающих весь вискер. Концентрационное поле в объеме нанобъекта $C_v(z, r, t)$ приближенно равно:

$$C_v(z, r, t) \approx \sum_{k=1}^M \sigma_{jk} \varphi_{jk}(z, r, t), \quad (8)$$

где $\varphi_{jk}(z, r, t)$ — поле, создаваемое j -м интегральным источником с единичной линейной плотностью заряда, возникшим в момент времени t_k ; σ_{jk} — искомые заряды. Функция $\varphi_{jk}(z, r, t)$ получается путем интегрирования фундаментального решения уравнения диффузии по окружности радиуса R_j . Неизвестные линейные плотности заряда σ_{jk} находят последовательно для каждого временного уровня t_k . Требование выполнения граничных условий в узловых точках на поверхности нанобъекта в узловые моменты времени приводит к системе линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных плотностей заряда σ_j . Решая совместную систему линейных уравнений, получаемую для уравнений (1) и (2) для каждого временного уровня, находим поверхностные концентрации диффузанта в узлах разностной сетки и заряды σ_j мгновенных интегрированных источников поля. Это дает возможность с помощью формулы (8) вычислить концентрацию примеси в произвольной точке нанобъекта. Расчеты показали, что искомые значения коэффициентов диффузии составляют $D_v = 0.7 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ и $D_s = 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$. Найденное значение величины D_v согласуется с результатом оценки, полученной выше другим методом ($D_v = 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$).

Предложенная методика позволяет исследовать объемную и поверхностную диффузию атомов подложки в тело выращенного на ней квазиодномерного нано- и макрообъекта любого типа и состава.

Список литературы

- [1] *Utke I., Cicoira F., Jaenchen G., Hoffman P.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2002. V. 706.
- [2] *Назаренко М.В., Сибирёв Н.В., Цырлин Г. Э. и др.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 17. С. 52.
- [3] *Бокштейн Б.С., Ярославцев А. Б.* Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: „МИСИС“, 2005. 362 с.
- [4] *Бахвалов Ю.А., Князев С.Ю.* // Вестн. ВГУ. Воронеж. гос. ун-т. 2007. Т. 3. № 8. С. 39.
- [5] *Лозовский В.Н., Чеботарёв С.Н., Ирха В.А., Валов Г.В.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 16. С. 1.
- [6] *Utke I., Dwir B., Leifer K., Cicoira F. et al.* // Microelectronic Engineering. 2000. V. 53. P. 261.
- [7] *Малкович Р.Ш.* Математика диффузии в полупроводниках. СПб.: Наука, 1999. 389 с.