

01

Теоретическое исследование формирования в кристаллах выделений примесей в порах нанометровых размеров.

I. Термодинамическое рассмотрение

© М.Н. Лубов,^{1,2} Д.В. Куликов,^{1,2} Ю.В. Трушин,^{1,2} О. Курносиков³

¹ Санкт-Петербургский академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий РАН, 195220 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Технологический университет Эйнховена, 5600 MB Эйнховен, Нидерланды
e-mail: trushin@spbau.ru

(Поступило в Редакцию 18 апреля 2012 г.)

Теоретически исследовано формирование примесной фазы в материалах, содержащих поры нанометрового размера. На основе термодинамического подхода рассмотрен процесс формирования кластеров примеси на внутренней поверхности пор. Определены наиболее выгодные состояния металлических примесей в кремнии, проведено сравнение с известными экспериментальными данными. Теоретически обоснована возможность создания нанокластеров кобальта в подповерхностных порах в меди.

Введение

Поры, созданные в материалах в процессе облучения высокоэнергетическими частицами, исследуются уже долгое время (см., например, [1–9]). При этом наблюдаемые в экспериментах [1–5] поры были достаточно больших размеров (до нескольких сотен нанометров в диаметре) и формировались в объеме материала.

В последнее время появился интерес к порам нанометрового размера (с радиусом порядка 10–20 nm) в приповерхностных слоях материалов [10–18], поскольку они поглощают примеси, тем самым очищая образец [10–15] и улучшая параметры электронных приборов [19]. При этом в зависимости от условий эксперимента (концентрации и размера пор, концентрации и типа примеси, температуры, времени отжига и т.д.) атомы примеси могут заполнять поры (целиком или только декорируя их внутреннюю поверхность), образовывать примесную фазу или химическое соединение с материалом матрицы [11,12].

Способность пор поглощать атомы примеси означает, что поры могут являться центрами зарождения нанокластеров одного материала в матрице другого. Например, известно, что кластеры ферромагнитного металла (Co) в немагнитном металле (Cu) обладают гигантским магнитосопротивлением [20,21], поэтому формирование массивов таких намагниченных кластеров (в материалах, содержащих систему пор) может быть востребовано для многих технологических применений.

Целью настоящей работы является теоретическое исследование процесса выделения примесей на внутренней поверхности пор в материалах на основе термодинамического и кинетического подходов. Дано термодинамическое описание различных состояний примесных атомов в материалах, содержащих поры нанометрового

диапазона. Определены устойчивые состояния примеси в порах кремния и меди. Рассчитанные величины свободных энергий для различных состояний примеси в системе будут использованы во второй части работы, посвященной кинетике выделения примесной фазы в порах.

1. Термодинамика формирования выделений примеси в порах в кристаллах

При термодинамическом рассмотрении процесса выделения примесной фазы в порах необходимо сначала определить термодинамическую систему. Если давление p и температура T постоянны, то система стремится перейти в равновесное состояние, которому отвечает минимум ее свободной энергии Гиббса G [22]. Следовательно, процесс выделения примесей в порах будет происходить в том случае, если свободная энергия системы G в состоянии, когда примесь находится в порах, будет меньше, чем свободная энергия системы в любом другом состоянии.

При рассмотрении возможных состояний (индекс y) термодинамической системы необходимо рассмотреть начальное и конечные состояния. Определив свободные энергии каждого из состояний y , можно выяснить, какое из них будет наиболее выгодным и соответственно в какое из них будет стремиться перейти вся система.

В качестве термодинамической системы рассмотрим образец твердого тела (рис. 1), состоящий из различных частей (индекс j):

- внешняя поверхность образца ($j = S$),
- ансамбль пор ($j = V$) с одинаковым радиусом R_V , расположенных в объеме образца,
- объем образца ($j = B$) с примесью.

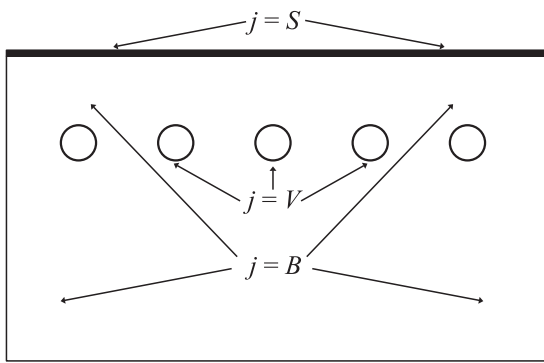


Рис. 1. Образец твердого тела с примесью и ансамблем пор, состоящий из различных частей: внешней поверхности образца ($j = S$), ансамбля пор ($j = V$) и объема образца с примесью ($j = B$).

При этом будем считать, что в системе содержится только два сорта атомов (индекс i): атомы матрицы ($i = 1$) и атомы примеси ($i = 2$).

Определим начальное состояние системы $y = 0$ следующим образом: все атомы примеси равномерно распределены в объеме образца ($j = B$), т.е. атомы примеси не находятся на внешней поверхности образца ($j = S$) и на внутренних поверхностях пор ($j = V$).

В качестве конечных состояний модельной термодинамической системы рассмотрим следующие:

- $y = I$, атомы примеси распределены по всей толщине образца (B) и на его внешней поверхности (S);
- $y = II$, атомы примеси распределены по всей толщине образца (B) и на внутренних поверхностях пор (V).

После того как задана термодинамическая система и набор состояний y , в которых данная система может находиться, можно рассчитать соответствующие этим состояниям y значения свободных энергий системы G_y , а затем, сравнив их между собой, найти состояние с наименьшей свободной энергией.

Свободная энергия Гиббса системы G_y в состоянии y равна сумме свободных энергий G_y^j всех частей j -системы в данном состоянии:

$$G_y = \sum_j G_y^j. \quad (1)$$

Для каждого из слагаемых выражения (1), согласно [22,23], можно записать

$$G_y^B = \sum_i \mu_{iy}^B n_{iy}^B, \quad (2a)$$

$$G_y^S = \sum_i \mu_{iy}^S n_{iy}^S + \gamma_y^S \sigma_y^S, \quad (2b)$$

$$G_y^V = \sum_i \mu_{iy}^V n_{iy}^V + \gamma_y^V \sigma_y^V, \quad (2c)$$

где μ_{iy}^i — химические потенциалы, а n_{iy}^i — число молей i -го сорта атомов в части системы j в состоянии y ; γ_y^i —

удельные поверхностные энергии внешней поверхности образца ($j = S$) и внутренних поверхностей пор ($j = V$); σ_y^i — площади внешней поверхности образца ($j = S$) и внутренних поверхностей всех пор в материале ($j = V$).

Будем считать, что атомы матрицы ($i = 1$) и примеси ($i = 2$) в объеме образца ($j = B$) всегда образуют идеальный твердый раствор (т.е. твердый раствор, состоящий из атомов сортов 1 и 2 , в котором энергия взаимодействия атомов 1 и 2 равна полусумме энергий взаимодействия атомов сорта 1 и атомов сорта 2 [23]), а на поверхности — внешней поверхности образца ($j = S$) и на внутренних поверхностях пор ($j = V$) может существовать как идеальный твердый раствор атомов матрицы ($i = 1$) и примеси ($i = 2$), так и адсорбат атомов примеси ($i = 2$).

Если атомы матрицы ($i = 1$) и примеси ($i = 2$) образуют идеальный твердый раствор, то химический потенциал атомов сорта i в части системы j в состоянии y в объеме образца (B), на его внешней поверхности (S) и на внутренних поверхностях пор (V) можно записать следующим образом [24]:

$$\mu_{iy}^j = \mu_{iy}^{0j} + RT \ln c_{iy}^j. \quad (3)$$

Здесь c_{iy}^j — относительная концентрация атомов сорта i в части системы j в состоянии y ; μ_{iy}^{0j} — химический потенциал i -го сорта атомов в части системы j в состоянии y при условиях: $c_{iy}^j = 1$, $T = 273$ К, $p = 1$ атм (стандартный химический потенциал). Относительная концентрация c_{iy}^j выражается через число молей атомов матрицы n_{1y}^j и примеси n_{2y}^j в части образца j следующим образом:

$$c_{iy}^j = n_{iy}^j / (n_{1y}^j + n_{2y}^j). \quad (4a)$$

При этом в случае адсорбции или образования монослоя на внешней поверхности образца ($j = S$) и на внутренних поверхностях пор ($j = V$) число молей атомов матрицы n_{1y}^j и примеси n_{2y}^j на этих поверхностях может быть выражено через площади этих поверхностей следующим образом:

$$n_{iy}^j = \frac{N_{iy}^j}{N_A} = \frac{1}{N_A} \frac{\sigma_y^j}{\sigma_i}, \quad (4b)$$

где N_{iy}^j — число атомов матрицы ($i = 1$) или примеси ($i = 2$) на внешней поверхности образца ($j = S$) в состоянии $y = I$ или на внутренних поверхностях пор ($j = V$) в состоянии $y = II$, N_A — число Авогадро, σ_i — площадь атомов сорта i на внешней поверхности образца ($j = S$) или на внутренней поверхности поры ($j = V$).

Отметим, что при формировании идеальных твердых растворов в объеме образца ($j = B$), на его внешней поверхности образца ($j = S$) или на внутренних поверхностях пор ($j = V$) относительные концентрации атомов матрицы c_{1y}^j или примеси c_{2y}^j на указанных поверхностях в состоянии y могут быть выражены через относительные концентрации атомов матрицы или

примеси в объеме образца c_{iy}^B в состоянии y следующим образом [24]:

$$\frac{c_{2y}^j}{c_{1y}^j} = \frac{c_{2y}^B}{c_{1y}^B} \exp \left[-\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\sigma_2}{RT} \right], \quad (4c)$$

где ε_i — удельная поверхностная энергия материала матрицы ($i = 1$) или материала примеси ($i = 2$).

В случае адсорбции атомов примеси на внешней поверхности образца ($j = S$) или на внутренних поверхностях пор ($j = V$) указанные поверхности можно разделить на две части:

— граничный слой образца, который задает его внешнюю поверхность ($j = S$) или внутреннюю поверхность пор ($j = V$) и состоит из атомов матрицы ($i = 1$);

— совокупность атомов примеси ($i = 2$), адсорбированных на граничном слое.

В таком случае доля площади θ_j внешней поверхности образца ($j = S$) или внутренних поверхностей пор ($j = V$), занятая атомами примеси, а также концентрация примеси c_{2y}^j на этих поверхностях определяются следующим образом:

$$\theta_j = \frac{n_{2y}^i}{n_{1y}^j}. \quad (5)$$

Химический потенциал μ_{2y}^j атомов адсорбата отличается от химического потенциала атомов в твердом растворе (ср. (3)) и имеет следующий вид (согласно работе [25]):

$$\mu_{2y}^j = \mu_{2y}^{0j} + RT \ln \left(\frac{\theta_j}{1 - \theta_j} \right). \quad (6)$$

Поскольку химический потенциал атомов на плоской и искривленной поверхностях связаны соотношением Гиббса–Томсона [22], то химический потенциал атомов в состоянии y на внутренних поверхностях пор μ_{iy}^V будет связан с химическим потенциалом атомов на внешней поверхности образца μ_{iy}^S следующим образом:

$$\mu_{iy}^V = \mu_{iy}^S - \frac{2\gamma_y^V V_i^m}{Rv}, \quad (7)$$

где V_i^m — молярный объем материала атомов сорта i .

Удельная поверхностная энергия γ_y^j внешней поверхности образца ($j = S$) и внутренних поверхностей пор ($j = V$) может быть представлена следующим образом (см. [26]):

$$\gamma_y^j = \sum_i c_{iy}^j \varepsilon_i. \quad (8a)$$

Если на внешней поверхности образца ($j = S$) или на внутренних поверхностях пор ($j = V$) формируются чистые слои примеси ($i = 2$), то на этих поверхностях не содержится атомов матрицы ($i = 1$), т.е. $n_{1y}^V = 0$ и $n_{1y}^S = 0$. Тогда из выражения (4a) следует:

$$c_{1y}^S = 0, \quad c_{2y}^S = 1, \quad c_{1y}^V = 0, \quad c_{2y}^V = 1. \quad (8b)$$

При этом в системе возникает дополнительная граница раздела между объемом образца ($j = B$) и слоем примеси (представляющим собой внешнюю поверхность образца, $j = S$, или внутреннюю поверхность пор, $j = V$). Поэтому, следуя Гиббсу [22] из выражения (8a) с учетом (8b) для удельных поверхностных энергий внешней поверхности образца γ_y^S в состоянии y и внутренних поверхностей пор γ_y^V в состоянии y , можно записать

$$\gamma_y^V = \varepsilon_2 + \varepsilon_3, \quad \gamma_y^S = \varepsilon_2 + \varepsilon_3, \quad (8c)$$

где ε_3 — удельная межфазная энергия границы раздела „объем образца — слой примеси“.

Обозначим разность свободных энергий системы в состояниях $y = I, II$ и в состоянии $y = 0$ как $\Delta G_{y=0}$:

$$\Delta G_{y=0} \equiv G_y - G_0. \quad (9)$$

Используя определение (9) и подставив в него выражение (1), получим

$$\Delta G_{y=0} = \Delta G_{y=0}^B + \Delta G_{y=0}^S + \Delta G_{y=0}^V. \quad (10a)$$

Здесь $\Delta G_{y=0}^j$ — разность свободных энергий части образца j в состояниях y ($y = I, II$) и состоянии $y = 0$:

$$\Delta G_{y=0}^j = G_y^j - G_0^j. \quad (10b)$$

Оценим разницу свободных энергий $\Delta G_{y=0}^B$ объема образца (B) в состояниях y ($y = I, II$) и состоянии $y = 0$. Будем считать, что число молей материала примеси n_{2y}^B в объеме образца (B) много меньше, чем число молей материала матрицы n_{1y}^B в объеме образца (B), т.е.

$$n_{2y}^B \ll n_{1y}^B, \quad (11a)$$

а значит, верно следующее приближенное равенство

$$n_{10}^B \approx n_{1y}^B. \quad (11b)$$

Поскольку атомы примеси ($i = 2$) могут уходить из объема образца ($j = B$) либо на внешнюю поверхность образца ($j = S$), либо на внутренние поверхности пор ($j = V$), то n_{2y}^B (число молей примеси ($i = 2$) в состоянии y ($y = I, II$)) будет связано с n_{20}^B (число молей примеси ($i = 2$) в состоянии $y = 0$) следующим образом:

$$n_{2y}^B = n_{20}^B - n_{2y}^j, \quad (11c)$$

где n_{2y}^j — число молей примеси на внешней поверхности образца ($j = S, y = I$) или на внутренних поверхностях пор ($j = V, y = II$).

Подставив выражение (11c) в выражение (10b) с учетом выражения (2a) и условий (11a) и (11b), для $\Delta G_{y=0}^B$ получим

$$\begin{aligned} \Delta G_{y=0}^B &= \mu_{1y}^B n_{1y}^B + \mu_{2y}^B n_{2y}^B - \mu_{10}^B n_{10}^B - \mu_{20}^B n_{20}^B \\ &\approx \mu_{2y}^B n_{2y}^B - \mu_{20}^B n_{20}^B \approx -n_{2y}^j \mu_{2y}^B. \end{aligned} \quad (12)$$

Запишем выражение для разницы свободных энергий ΔG_{y-0}^S внешней поверхности образца ($j = S$) в состояниях y ($y = I, II$) и состоянии $y = 0$. Так как в состоянии $y = 0$ на внешней поверхности образца ($j = S$) не содержится атомов примеси ($n_{20}^S = 0$), то значение удельной поверхностной энергии γ_0^S в состоянии $y = 0$ будет равно удельной поверхностной энергии материала матрицы ε_1 (см. выражение (8)). Тогда из (10b) и (2b) для ΔG_{y-0}^S получим

$$\Delta G_{y-0}^S = \mu_{1y}^S n_{1y}^S + \mu_{2y}^S n_{2y}^S + \gamma_y^S \sigma_y^S - \mu_{10}^S n_{10}^S - \varepsilon_1 \sigma_0^S. \quad (13)$$

В состоянии $y = II$ атомы примеси ($i = 2$) распределены по всей толщине образца ($j = B$) и на внутренних поверхностях пор ($j = V$) (а на внешней поверхности образца ($j = S$) атомов примеси ($i = 2$) нет, т.е. $n_{2II}^S = 0$), поэтому для концентраций c_{1II}^S и c_{2II}^S (см. (4)) и для удельной поверхностной энергии γ_{II}^S (см. (8)) имеем

$$c_{1II}^S = 0, \quad c_{2II}^S = 0, \quad \gamma_{II}^S = \varepsilon_1. \quad (14a)$$

Подставив (14a) в (13), получим

$$\Delta G_{II-0}^S = 0. \quad (14b)$$

Аналогично для ΔG_{y-0}^V с учетом того, что на внутренних поверхностях пор ($j = V$) в состоянии $y = 0$ отсутствуют атомы примеси ($n_{20}^V = 0$), получим

$$\Delta G_{y-0}^V = \mu_{1y}^V n_{1y}^V + \mu_{2y}^V n_{2y}^V + \gamma_y^V \sigma_y^V - \mu_{10}^V n_{10}^V - \varepsilon_1 \sigma_0^V. \quad (15a)$$

При этом, поскольку в состоянии $y = I$ на внутренних поверхностях пор атомов примеси не содержится ($n_{2I}^V = 0$), для ΔG_{I-0}^V получим

$$\Delta G_{I-0}^V = 0. \quad (15b)$$

Таким образом, в выражениях (10)–(15) определены свободные энергии системы G_y в состояниях y . Сравнив эти свободные энергии, можно определить, какое из указанных состояний y является термодинамически более выгодным, т.е. какому состоянию соответствует наименьшая свободная энергия Гиббса. При этом в зависимости от числа молей примеси n_{2y}^j на внешней поверхности образца ($j = S$) или на внутренних поверхностях пор ($j = V$) может формироваться адсорбат атомов примеси, поверхностный твердый раствор атомов матрицы и примеси, а также чистый слой или кластер примеси. Поэтому для простоты определим сначала, в какой части образца j атомами примеси энергетически более выгодно находится: на внешней поверхности образца ($j = S$) или на внутренних поверхностях пор ($j = V$), и в дальнейшем будем рассчитывать разность свободных энергий между конечным и начальным состояниями именно для этой части образца. Для этого рассчитаем разность свободных энергий системы между состояниями $y = II$ и $y = I$, когда на внешней поверхности образца ($j = S$) и на внутренних поверхностях пор ($j = V$) формируется адсорбат атомов примеси.

1.1. Адсорбция атомов примеси на внешней поверхности образца ($j = S$) и на внутренних поверхностях пор ($j = V$)

По аналогии с формулой (9) запишем разность свободных энергий системы ΔG_{II-I} между состояниями $y = II$ и $y = I$ как

$$\Delta G_{II-I} \equiv G_{II} - G_I. \quad (16)$$

Используя (9) и (10), выражение (16) можно преобразовать к следующему виду:

$$\Delta G_{II-I} = (G_{II} - G_0) - (G_I - G_0) = \Delta G_{II-0} - \Delta G_{I-0}. \quad (17)$$

В случае адсорбции примеси доля площади θ_j внешней поверхности ($j = S$) и внутренней поверхности пор ($j = V$), занятая атомами примеси ($i = 2$), мала, т.е. $\theta_j \ll 1$, поэтому из выражений (5) следует, что

$$n_{2y}^j \ll n_{1y}^j, \quad c_{2y}^j \ll 1, \quad c_{1y}^j \approx 1. \quad (18)$$

Тогда из выражений (8) удельные поверхностные энергии внешней поверхности образца γ_I^S и внутренних поверхностей пор γ_{II}^V имеют следующий вид:

$$\gamma_I^S = c_{1I}^S \varepsilon_1 + c_{2I}^S \varepsilon_2 \approx c_{1I}^S \varepsilon_1 \approx \varepsilon_1, \quad (19a)$$

$$\gamma_{II}^V = c_{1II}^V \varepsilon_1 + c_{2II}^V \varepsilon_2 \approx c_{1II}^V \varepsilon_1 \approx \varepsilon_1. \quad (19b)$$

Теперь, используя выражение (10) с учетом (12)–(15) и (19), получим выражения для ΔG_{I-0} и ΔG_{II-0} . В итоге имеем

$$\Delta G_{I-0} = \Delta G_{I-0}^B + \Delta G_{I-0}^S = \Delta \mu_{2I}^S n_{2I}^S, \quad (20a)$$

$$\Delta G_{II-0} = \Delta G_{II-0}^B + \Delta G_{II-0}^V = [\Delta \mu_{2II}^V - 2\varepsilon_1 V_1^m / R_V] n_{2II}^V. \quad (20b)$$

Здесь разность химических потенциалов атомов примеси $\Delta \mu_{2y}^j$ определяется следующим образом:

$$\Delta \mu_{2y}^j = \mu_{2y}^j - \mu_{2y}^B, \quad (21)$$

где $j = S$ в случае внешней поверхности образца в состоянии $y = I$ и $j = V$ в случае внутренних поверхностей пор в состоянии $y = II$.

Если на внешней поверхности образца ($j = S$) в состоянии $y = I$ и на внутренних поверхностях пор ($j = V$) в состоянии $y = II$ содержится одинаковое количество молей примеси (т.е. $n_{2II}^V = n_{2I}^S$), то из выражений (4) и (11b) следует, что относительные концентрации примеси в объеме образца ($j = B$) в состояниях $y = I$ и $y = II$ будут равны: $c_{2II}^B = c_{2I}^B$. Учтя что и условие $\theta_j \ll 1$, подставив выражения (20) в (17), имеем

$$\Delta G_{II-I} = (\mu_{2II}^V - \mu_{2I}^S) n_{2II}^V = n_{2II}^V \{ RN \ln(\theta_V / \theta_S) - 2\varepsilon_1 V_1^m / R_V \}. \quad (22)$$

Таким образом, получено выражение (22) для разности свободных энергий между состояниями $y = II$

и $y = I$. В случае, когда $\Delta G_{II-I} < 0$, атомам примеси энергетически более выгодно быть адсорбированными на внутренних поверхностях пор по сравнению с внешней поверхностью образца, т.е. поры будут являться более сильным стоком для атомов примеси, как это наблюдалось в экспериментах [11,13] (подробнее см. разд. 2). Оценим, при каких значениях параметров в выражении (22) разница свободных энергий ΔG_{II-I} будет отрицательна.

Подставив в (22) выражения для долей площадей θ_j , занятых атомами примеси (по (5a)), а также для числа молей атомов матрицы n_{1y}^j (по (4b)), получим, что условие $\Delta G_{II-I} < 0$ (т.е. внутренняя поверхность пор является более сильным стоком, чем внешняя поверхность образца) выполняется, когда

$$\ln(\sigma_I^S/\sigma_{II}^V) < \frac{1}{RT} \frac{2\varepsilon_1 V_1^m}{R_V}, \quad (23)$$

где σ_j^j — площади внешней поверхности образца ($j = S$) и внутренних поверхностей всех пор в материале ($j = V$) в состоянии y (см. (2b) и (2c)).

Если учесть, что площадь внутренних поверхностей всех пор в объеме образца σ_{II}^V в состоянии $y = II$ связана с плотностью пор ρ_V и объемом системы Ω следующим образом:

$$\sigma_{II}^V = 4\pi R_V^2 \rho_V \Omega, \quad (24)$$

то условие (23) имеет вид

$$\rho_V > \rho_V^{cr} = \frac{\sigma_I^S}{4\pi R_V^2 \Omega} \exp\left(-\frac{1}{RN} \frac{2\varepsilon_1 V_1^m}{R_V}\right). \quad (25)$$

Таким образом, поры сильнее поглощают атомы примеси, если их плотность ρ_V превышает некоторое критическое значение ρ_V^{cr} , зависящее от среднего радиуса пор R_V и удельной поверхностной энергии материала матрицы ε_1 .

В дальнейшем при рассмотрении выделения примесной фазы в образце будем считать, что выполняется условие (25), т.е. внутренние поверхности пор сильнее поглощают атомы примеси, чем внешняя поверхность образца (см. [11,13] и разд. 2). Поэтому перейдем к рассмотрению выделения примесной фазы в порах без учета влияния внешней поверхности образца.

1.2. Формирование примесной фазы в порах

Слои примеси на внутренних поверхностях пор

Рассмотрим слой примеси толщиной l , расположенный на внутренней поверхности поры. Будем считать, что молярные объемы V_i^m материала матрицы ($i = 1$) и примеси ($i = 2$), а также их площади σ_i , приходящиеся на один атом на внутренних поверхностях пор, примерно равны, т.е.

$$V_1^m \approx V_2^m, \quad \sigma_1 \approx \sigma_2. \quad (26)$$

Введя безразмерный параметр $\nu = l/R_V$ ($\nu \leq 1$) из выражений (8с), (10), (12)–(15) и (26) для разности свободных энергий системы ΔG_{II-0} в состояниях $y = II$ и $y = 0$, можно записать

$$\Delta G_{II-0} \approx -n_{2II}^V(\mu_{2II}^B - \mu_{2II}^V) + 2\pi R_V^2 [(1-\nu)^2 \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_1] - \frac{2V_2^m(n_{2II}^V \varepsilon_2 - (1-\nu)n_{10}^V[\varepsilon_1 + \varepsilon_3])}{R_V(1-\nu)}. \quad (27)$$

Слои примеси на внутренних поверхностях формируются в том случае, если

$$\Delta G_{II-0} < 0. \quad (28a)$$

Для слоев малой толщины, $l \ll R_V$, условие (28a) выполняется, когда

$$\varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_1 < \frac{R_V n_{2II}^V (\mu_{2II}^B - \mu_{2II}^V)}{2(\pi R_V^2 + V_2^m n_{2II}^V)}. \quad (28b)$$

Отметим, что если удельная межфазная поверхностная энергия ε_3 мала:

$$\varepsilon_3 \approx 0, \quad (29)$$

а удельная поверхностная энергия материала примеси ε_2 больше, чем удельная поверхностная энергия материала матрицы ε_1 , формирование слоев примеси в порах становится невыгодным. Это обусловлено тем, что выигрыш в энергии, связанный с образованием кластера в поре, оказывается меньше, чем проигрыш в энергии, вследствие образования границы раздела „слоем примеси в поре–внутренний объем поры“. В этом случае энергетически выгодным может быть образование слоя (кластера), покрывающего лишь часть внутренней поверхности поры.

Кластеры примеси в порах

Пусть кластер примеси в поре имеет вид шарового сегмента с радиусом r и высотой h (см. рис. 2), покрывая при этом часть внутренней поверхности поры:

$$\alpha = 2\pi R_V h / (4\pi R_V^2). \quad (30)$$

Тогда, введя безразмерный параметр $\lambda = r/R_V$ ($\lambda \leq 1$), из выражений (10a), (12)–(15) с учетом условия (29) для

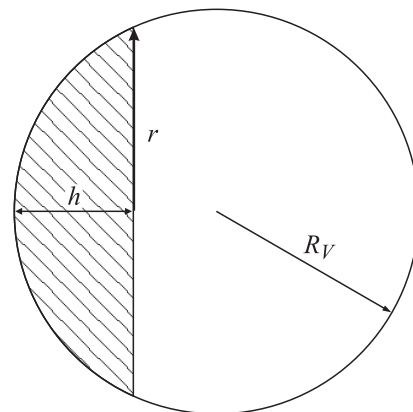


Рис. 2. Пора с радиусом R_V , содержащая кластер примеси (заштрихованная область), имеющий вид сферического сегмента высотой h и радиусом r .

разности свободных энергий системы $\Delta G_{\Pi-0}$, получим

$$\Delta G_{\Pi-0} = -n_{2\Pi}^V(\mu_{2\Pi}^B - \mu_{2\Pi}^V) - 2\pi R_V^2([1 - \sqrt{1 - \lambda^2}]\varepsilon_1 - \lambda^2\varepsilon_2). \quad (31)$$

Как и в случае формирования слоев примеси на внутренних поверхностях пор, образование кластеров становится энергетически выгодным, если выполняется следующее условие:

$$\Delta G_{\Pi-0} < 0. \quad (32a)$$

При малых значениях λ ($\lambda \ll 1$) условие (32a) выполняется, если

$$\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 < \frac{n_{2\Pi}^V(\mu_{2\Pi}^B - \mu_{2\Pi}^V)}{\pi r^2}. \quad (32b)$$

2. Выделение металлических примесей в порах в кремнии и меди

Основываясь на результатах разд. 1 рассмотрим некоторые конкретные случаи примесей в материалах.

Определим, при каких условиях адсорбция примеси на внутренних поверхностях пор является более выгодной, чем на внешней поверхности образца. Подставив в выражение (25) значения параметров, соответствующие экспериментальным по отжигу металлических примесей в кремнии [11,13] ($T \sim 1000$ К, $\sigma_s \approx 1$ см², $\Omega \approx 1$ см³, $R_V \approx 10$ нм, $\varepsilon_1 \approx 2$ Дж/м², $V_1^m < 10$ см³/мол), получим

$$\rho_V^{cr} = 1.2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}. \quad (33)$$

Поскольку плотности пор ρ_V в экспериментах более 10^{15} см^{-3} (например, [11,13]), т.е. выше, чем оценка (33), то сделанное ранее предположение о большей поглощающей способности внутренних поверхностей пор по сравнению внешней поверхностью образца является верным.

2.1. Примеси Au, Cu в кремнии

Оценим поверхностное содержание примесей Au и Cu ($i = 2$) на внутренней поверхности пор в кремнии при условии, что примеси образуют поверхностный твердый раствор с атомами Si ($i = 1$). Для оценок используем следующие значения удельных поверхностных энергий для золота, меди и кремния: $\varepsilon_{Au} = 1.4$ Дж/м² [27], $\varepsilon_{Cu} = 2.1$ Дж/м² [28], $\varepsilon_{Si} = 2.13$ Дж/м² [29]. Рассчитаем относительную концентрацию атомов примеси $c_{2\Pi}^V$ на внутренних поверхностях пор (см. (4)) при относительной концентрации примеси в объеме $c_{2\Pi}^B = 0.01$ для ансамбля пор с радиусом 10 нм и объемной плотностью $\rho_V = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при температуре $T = 1100$ К.

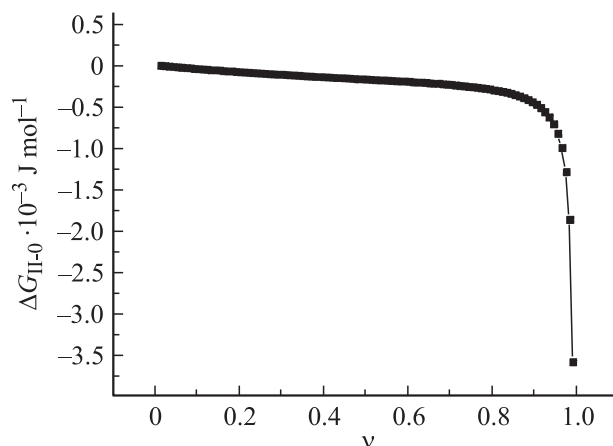


Рис. 3. Зависимость от параметра $\nu = r/R_V$ разности свободных энергий системы $\Delta G_{\Pi-0}$ (в состоянии $y = \Pi$ и в состоянии $y = 0$) при образовании слоя золота на внутренней поверхности пор при $c_{Co}^B = 0.01$, $T = 1000$ К, $\rho_V = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $R_V = 20$ нм.

Полученные из оценок величины относительных концентраций хорошо согласуются с известными экспериментальными данными по отжигу золота и меди в кремнии:

- эксперимент: $c_{Au\Pi}^V \approx 0.51$ [9], расчет: $c_{Au\Pi}^V \approx 0.46$;
- эксперимент: $c_{Cu\Pi}^V \approx 0.52$ [11], расчет: $c_{Cu\Pi}^V \approx 0.45$.

Отметим, что атомы примеси могут не только декорировать внутреннюю поверхность пор, но и образовывать слои на них. Определим, при каких условиях на внутренних поверхностях пор в кремнии могут формироваться слои примеси толщиной l . Для этого, например для золота, оценим, согласно выражению (27), величину $\Delta G_{\Pi-0}$ и определим диапазон значений параметра ν ($\nu = l/R_V$), при котором возможно формирование слоев примеси, т.е. выполняется условие (28a). На рис. 3 представлены результаты расчета величины $\Delta G_{\Pi-0}$ для ансамбля пор с радиусом $R_V = 20$ нм, при температуре $T = 1000$ К, $\varepsilon_3(\text{Si}-\text{Au}) \approx 0.3$ Дж/м² [30] для различных значений параметра ν . Из рис. 3 видно, что рост слоев золота внутри пор будет идти до тех пор, пока она не будет заполнена полностью, поскольку условие $\Delta G_{\Pi-0} < 0$ выполняется при любых значениях параметра ν . Аналогичные результаты были получены для пор с радиусами 5, 10 и 15 нм. Эти оценки подтверждаются результатами экспериментов по отжигу примеси золота в кремнии [11], в которых было получено, что при отжиге кремния, содержащего поры и имплантированные в подповерхностный слой атомы золота, поры заполняются примесью (золотом) полностью.

Таким образом, термодинамический подход позволяет адекватно описывать условия формирования примесной фазы на внутренних поверхностях пор и оценивать основные параметры образующейся фазы (концентрацию примеси, толщину слоя примеси и т.д.). На основании предложенного подхода перейдем к рассмотрению возможности создания в порах кластеров примеси на примере системы Co-Cu.

2.2. Примесь Со в меди

Согласно фазовой диаграмме Co–Cu [13], при температуре около 1000 К равновесная относительная концентрации кобальта в объеме в твердом растворе с медью составляет $c_{\text{Co}}^{\text{eq}} = 0.02$ (абсолютная равновесная концентрация атомов кобальта в меди 10^{21} cm^{-3}). Оценим относительную поверхностную концентрацию атомов кобальта c_{Co}^{V} на внутренних поверхностях пор в меди. Используя выражение (4с), получим, что относительная концентрация кобальта в твердом растворе Co–Cu на внутренних поверхностях пор составляет $c_{\text{Co}}^{\text{V}} \approx 0.07$ (абсолютная концентрация атомов кобальта на внутренней поверхности пор $6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) для ансамбля пор с радиусом $R_V = 10 \text{ nm}$, температурой $T = 1000 \text{ K}$, плотностью пор $\rho_V = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ и удельной поверхностной энергией кобальта $\varepsilon_{\text{Co}} = 2.7 \text{ J/cm}^2$ [27]. Таким образом, формирующийся на внутренних поверхностях пор твердый раствор Co–Cu содержит малое количество атомов кобальта (менее 10%).

Рассмотрим случай, когда кобальт, находящийся в образце меди (при относительных концентрациях выше равновесной $c_{\text{Co}}^{\text{B}} > c_{\text{Co}}^{\text{eq}} = 0.02$), заполняет поры радиусом R_V в виде кластеров, имеющих форму сферического сегмента с радиусом r . Оценим по (31) величину $\Delta G_{\text{II}-0}$ и определим диапазон значений параметра $\lambda = r/R_V$, при котором возможно формирование кластеров примеси в поре, т.е. когда выполняется условие $\Delta G_{\text{II}-0} < 0$. На рис. 4 представлены результаты расчета величины $\Delta G_{\text{II}-0}$ для ансамблей пор с радиусами $R_V = 5, 10, 15$ и 20 nm , при относительной концентрации кобальта в объеме меди $c_{\text{Co}}^{\text{B}} = 0.04$ (абсолютная концентрация атомов кобальта в меди $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), температуре $T = 1000 \text{ K}$ и плотности пор $\rho_V = 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Из полученных оценок (рис. 4) следует, что, чем больше радиус пор в ансамбле, тем более энергетически выгодным является формирование кластеров кобальта в них. При

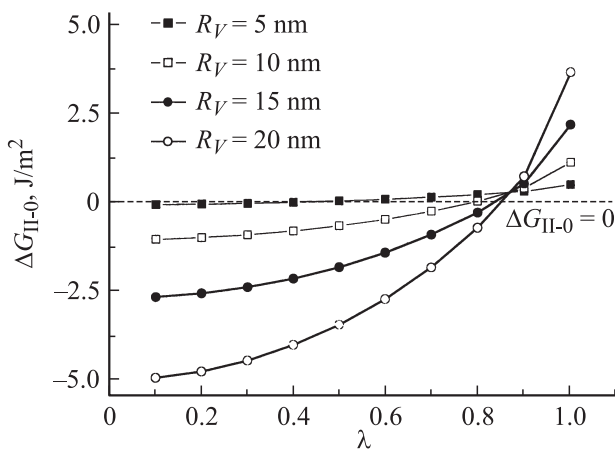


Рис. 4. Зависимости от параметра $\lambda = r/R_V$ разностей свободных энергий системы $\Delta G_{\text{II}-0}$ (в состоянии $y = \text{II}$ и в состоянии $y = 0$) при образовании кластеров кобальта в порах с радиусом R_V при $c_{\text{Co}}^{\text{B}} = 0.04$, $T = 1000 \text{ K}$, $\rho_V = 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ для значений радиусов пор $R_V = 5, 10, 15, 20 \text{ nm}$.

этом рост кластера может происходить лишь до тех пор, пока $\Delta G_{\text{II}-0} < 0$. Если размер кластера превышает критический радиус $r = r_c$, при котором $\Delta G_{\text{II}-0} = 0$, то его рост останавливается. Следовательно, при отжиге образца, представляющего собой твердый раствор кобальта с медью, содержащего подповерхностные поры, возможно заполнение части пор кобальтом в виде кластеров.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе теоретически обосновывается возможность формирования примесной фазы в порах нанометрового размера. Для этого проведено сравнение свободных энергий примесных атомов, находящихся в растворе в объеме образца (содержащего поры), на поверхности образца или в виде слоев/кластеров на внутренних поверхностях пор, которое показало, что образование примесной фазы в порах возможно при определенных соотношениях между термодинамическими величинами. Например, в матрице кремния, содержащей поры, введенные примесные атомы меди выпадают на внутренних поверхностях пор, а примесные атомы золота заполняют объем пор. В меди введенные примесные атомы кобальта формируют кластеры на внутренних поверхностях пор.

Работа поддержана грантами РФФИ № 11-02-00573-а, 11-02-00727-а, а также научной программной СПбНЦ РАН.

Список литературы

- [1] Cawthorne C., Gulton P.J. // Nature. 1967. Vol. 216. P. 575–578.
- [2] Norris D.I.R. // Rad. Eff. 1972. Vol. 14. P. 1–5.
- [3] Mansur L.K. // Nucl. Tech. 1978. Vol. 40. P. 5–8.
- [4] Goodhew P.J. // Met. Sci. 1981. Vol. 15. N 9. P. 377–385.
- [5] Odette G.R., Alinger M.J., Wirth B.D. // Ann. Rev. Mat. Res. 2008. Vol. 38. P. 471–503.
- [6] Трушин Ю.В., Орлов А.Н. // ЖТФ. 1986. Т. 56. С. 1302–1310.
- [7] Трушин Ю.В. // ЖТФ. 1992. Т. 62. С. 13–22.
- [8] Trushin Yu.V. Theory of radiation processes in metal solid solutions. NY: Nova Science Publishers, 1996. 411 p.
- [9] Wagner A., Sedman D.N. // J. Nucl. Mat. 1979. Vol. 83. P. 48–56.
- [10] Petersen G.A., Meyers S.M., Gollstaedt D.M. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 1997. Vol. 127–128. P. 301–306.
- [11] Zhang M., Lin Ch., Hemment P.L.G., Gutjahr K., Goesele U. // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 72. P. 830–832.
- [12] Williams J.S., Ridgway M.C., Conway M.J. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2001. Vol. 178. P. 33–43.
- [13] Brett D.A., Azevedo G. de M., Llewellyn D.J., Ridgway M.C. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. P. 946–947.
- [14] Brett D.A., Llewellyn D.J., Ridgway M.C. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 222 107–3.
- [15] Ouyang G., Li X.L., Yang G.W. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. P. 051 901–3.
- [16] Kurnosikov O., Adam O.A., Swagten H.J.M., Jonge W.J.M. de, Koopmans B. // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 125 429–5.

- [17] *Kurnosikov O., Nietsch J.H., Sicot M., Swagten H.J.M., Koopmans B.* // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. P. 066 101–5.
- [18] *Grag K.* // Mater. Sci. Eng. B. 1989. Vol. 4. P. 63–67.
- [19] *Berkowitz A.E.* // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68. P. 3745–3748.
- [20] *Xiao J.Q., Jiang J.S., Chien C.L.* // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68. P. 3749–3752.
- [21] *Follstaedt D.M., Myers S.M., Petersen G.A.* // Elec. Mat. 1996. Vol. 25. P. 151–155.
- [22] *Gibbs J.W.* Thermodynamics papers. NY, 1906. 472 p.
- [23] *Adamson A.* Physical chemistry of surfaces. NY: Wiley, 1970. 560 p.
- [24] *Prigozhin I., Defey R.* Chemical thermodynamics. NY: Wiley, 1953. 505 p.
- [25] *Overbury S.H., Bertrand P.A., Samorjai G.A.* // Chem. Rev. 1975. Vol. 75. P. 547–560.
- [26] *Lamperski S.* // J. Coll. Inter. Sci. 1991. Vol. 144. P. 153–158.
- [27] *Hong S.* // Curr. Appl. Phys. 2003. Vol. 3. P. 457–460.
- [28] *Jaccodine R.J.* // Electrochem. Soc. 1963. Vol. 110. P. 524–527.
- [29] *Kim B.J.* // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 103. P. 155 701–4.
- [30] *Maya P., Vergara C.* // Phys. A. 2002. Vol. 320. P. 143–25.
- [31] *Palumbo M., Curiotto S., Battezzati L.* 2006. CALPHAD. Vol. 30. P. 171–178.