

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

II. Кинетика роста кластеров примеси в порах

© 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 Эйндховена, 5600 MB Эйндховен, Нидерланды
e-mail: trushin@theory.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 28 мая 2012 г.)

Теоретически исследуется кинетика формирования кластеров примеси внутри подповерхностных пор нанометрового размера в кристаллах. Разработана физическая модель выделения примесной фазы в порах нанометрового размера в образце, содержащем стоки различных типов. На основе модели проведен расчет кинетики отжига меди, содержащей подповерхностные поры и примесные атомы кобальта. Определены оптимальные условия отжига, при которых атомы кобальта диффундируют преимущественно в поры и образуют в них примесные кластеры.

Введение

Выделения примесной фазы в порах нанометрового размера в кристаллах представляют большой интерес для изучения физики формирования и роста наноструктур, а также для создания на их основе новых и улучшения существующих устройств нанoeлектроники [1–5]. В частности, ансамбли подповерхностных намагниченных кластеров нанометровых размеров одного материала в матрице другого являются перспективными структурами для применения в магнитоэлектронике [1,2]. Одним из наиболее эффективных методов получения выделений примесной фазы в порах в кристаллах является отжиг образцов, содержащих примесные атомы и заранее созданные ансамбли пор [3–5].

На основе термодинамического подхода в работе [6] были определены физические условия, при которых возможно формирование в подповерхностных порах нанометрового размера примесной фазы (твердого раствора атомов матрицы и примеси, кластеров или слоев примеси). Переход системы в то или иное конечное состояние зависит от того, как протекает процесс выделения примесной фазы в образце. Поэтому для определения оптимальных условий формирования примесной фазы в порах при отжиге необходимо исследовать кинетику этого процесса (см., например, [7–11]).

Целью данной работы является построение физической модели выделения примесной фазы (слоев, кластеров) в порах нанометровых размеров в кристаллах, содержащих различные типы стоков. В рамках предложенной модели изучена кинетика роста кластеров кобальта в подповерхностных порах в меди. Из проведенных расчетов определены оптимальные условия

отжига образцов меди, при которых в подповерхностных порах формируются кластеры кобальта.

При изучении кинетики выделения примесей в порах необходимо уточнить геометрию образца, рассмотренного в [6]. Для этого, как и при термодинамическом подходе (см. [6]), разобьем весь образец на отдельные части j (рис. 1) таким образом, чтобы физические величины (удельные поверхностные энергии, химические потенциалы, концентрации атомов матрицы и примеси), характеризующие термодинамическое состояние частей образца, были одинаковыми во всех точках данной части. Поскольку для возможных технологических применений структуры с примесными фазами должны располагаться вблизи внешней поверхности образца (т.е. примесь

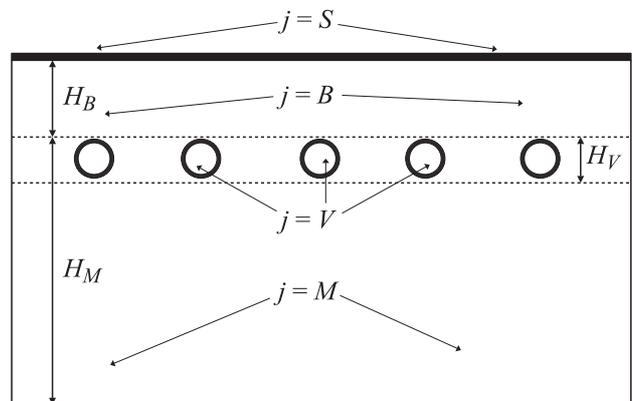


Рис. 1. Образец твердого тела с примесью и ансамблем пор, состоящий из различных частей: внешней поверхности образца ($j = S$), ансамбля пор ($j = V$), объема образца с примесью ($j = B$), глубоких слоев образца ($j = M$), не содержащих примеси.

должна вводиться лишь в подповерхностную область), то необходимо рассмотрение глубоких слоев $j = M$. В частности, при формировании кластеров примесей в порах в начальном состоянии атомы примеси будут распределены над ансамблем подповерхностных пор, а сами поры — в части образца, не содержащего атомов примеси.

Такой ансамбль подповерхностных пор может быть создан, например, при облучении ионами аргона медного образца с его последующим отжигом [12–15]. Сформированные по такой технологии поры расположены в слое толщиной H_V порядка 14 nm, а глубины залегания центров пор находятся в диапазоне от 7 до 21 nm, при этом средний радиус пор $\langle R_V \rangle$ составляет 5 nm. Исходя из полученных в эксперименте данных (см., например, [15]), можно полагать, что поры практически равномерно распределены в указанном слое, что упрощает в дальнейшем модельное рассмотрение.

Таким образом, исследуемая система может быть представлена в виде образца твердого тела, состоящего из следующих частей (см. рис. 1):

- внешней поверхности образца ($j = S$),
- объема образца ($j = B$) с примесью толщиной H_B ,
- ансамбля пор ($j = V$), расположенного в слое толщиной H_V в объеме образца, не содержащего атомов примеси,
- глубоких слоев образца ($j = M$) толщиной H_M , не содержащих атомов примеси.

Рассмотрение глубоких слоев образца не меняет выводов работы [6], поскольку эти слои можно представить как часть образца с концентрацией примеси, близкой к нулевому значению. В этом случае свободная энергия Гиббса части $j = M$ будет иметь такой же вид, как и свободная энергия Гиббса части $j = B$ в работе [16] (см. (2, a)). При этом, как и в [6], примем, что в образце содержится только два сорта атомов: атомы матрицы ($i = 1$) и атомы примеси ($j = 2$), которые всегда образуют идеальный твердый раствор.

Результаты расчетов, проведенных в [6], показали, что внешняя поверхность образца ($j = S$) слабее поглощает атомы примеси, чем внутренняя поверхность пор ($j = V$), и при определенной критической плотности пор ρ_V^{cr} (см. (25), (33) в работе [6]) внешнюю поверхность образца можно исключить из рассмотрения. Также в [6] было показано, что процесс формирования в порах примесных слоев и кластеров определяется соотношениями между удельными поверхностными энергиями материалов матрицы и примеси, геометрической формой выделений примеси (шаровой сегмент, слой) и радиусом кривизны пор (см. (28), (32) в работе [6]).

Поскольку образцы меди по технологии [12–15] облучают ионами аргона, то последний может находиться в порах. Однако известно [16], что аргон обладает значительной диффузионной подвижностью, а значит, может легко диффундировать из пор на внешнюю поверхность. Аналогичная ситуация с гелием хорошо известна в физике реальных кристаллов (см., например, [17,18]), когда

гелий выходит из пор при их заполнении примесями, не создавая затруднений в формировании примесных фаз в порах. На основании вышесказанного можно заключить, что ионы аргона не влияют на кинетику формирования примесной фазы в порах.

1. Кинетика формирования примесной фазы в порах нанометровых размеров

Основные предположения физической модели формирования примесных фаз в порах ($j = V$) при отжиге образца:

1. Поры распределены в части $j = V$ равномерно с функцией распределения $f_V(R_V)$, где R_V — радиус поры. Плотность пор в образце

$$\rho_V = \int f_V(R_V) dR_V \quad (1)$$

такова, что формирование примесной фазы в каждой поре не зависит от процессов, протекающих в остальных порах.

2. В начальный момент времени $t = t_0$ все атомы примеси расположены в приповерхностной части образца $j = B$. При этом атомы примеси могут диффундировать в любую другую часть образца $j = S, V, M$, и диффузия происходит до тех пор, пока химические потенциалы атомов примеси μ_2^j в различных частях j не выровняются [19,20].

3. Концентрация атомов примеси c_2^j и их химический потенциал μ_2^j в каждой части j образца зависят только от времени t и не зависят от пространственных координат:

$$c_2^j = c_2^j(t), \quad (2a)$$

$$\mu_2^j = \mu_2^{0j} + kT [c_2^j(t)/\rho_{nc}], \quad (2b)$$

где $c_2^j = c_2^j/\rho_{nc}$ — относительная концентрация атомов примеси в части j образца, μ_2^{0j} — химический потенциал атомов примеси (кобальта) в части j образца при условиях: $c_2^j = 1$, $T = 273$ К, $p = 1$ atm. (стандартный химический потенциал), k — постоянная Больцмана, T — температура, ρ_{nc} — ядерная плотность.

На основании предложенной модели, используя подход, разработанный в работах [7–11,21–25], запишем систему кинетических уравнений для концентраций, характеризующих процесс выделения примесей в различных частях j образца:

$$\frac{\partial C_2^B(t)}{\partial t} = -D_2^B C_2^B(t) (S_2^V + S_2^S + S_2^M). \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_2^V(t)}{\partial t} = D_2^B C_2^B(t) S_2^V, \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_2^M(t)}{\partial t} = D_2^B C_2^B(t) S_2^M, \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_2^S(t)}{\partial t} = D_2^B C_2^B(t) S_2^S, \quad (6)$$

где $D_2^B = D_0 \exp(-\varepsilon_2^m/kT)$ — коэффициент диффузии атомов примеси в части образца $j = B$, где D_0 — предэкспоненциальный множитель, ε_2^m — энергия активации миграции атома примеси в образце, S_2^j — силы стоков для примесных атомов в частях j образца.

Количества атомов примеси, уходящих из объема Ω^B части B образца через площадь σ^S на внешнюю поверхность образца и через площадь σ^M в глубокие слои образца, могут быть представлены следующим образом [12]:

$$D_2^B C_2^B(t) S_2^S \Omega^B = J_2^S \sigma^S, \quad (7a)$$

$$D_2^B C_2^B(t) S_2^M \Omega^B = J_2^M \sigma^M, \quad (7b)$$

где J_2^j — модуль плотности диффузионного потока атомов примеси из части B образца в другие части j : на внешнюю поверхность образца ($j = S$) или в глубокие слои образца ($j = M$). Будем считать, что площади σ^S и σ^M , через которые атомы уходят на внешнюю поверхность и в глубокие слои образца, равны: $\sigma^S = \sigma^M = \sigma$. Тогда для объема Ω^B можно записать

$$\Omega^B = \sigma H_B. \quad (8)$$

Количество атомов примеси, уходящих из единицы объема части B образца в поры ($j = V$), можно представить как [12]

$$D_2^B C_2^B(t) S_2^V = 4\pi \int R_V^2 J_2^V f(R_V) dR_V. \quad (9)$$

Модуль плотности диффузионного потока атомов примеси J_2^j из части B образца в другую, соседнюю с ней часть j ($j = S, V, M$), согласно [20,26] и с учетом предположения 2 модели, можно записать следующим образом:

$$J_2^j = \frac{D_2^B C_2^B(t)}{kT} \frac{|\mu_2^j - \mu_2^B|}{l_j}, \quad (10)$$

где l_j — характерная длина изменения химического потенциала для диффузии атомов примеси из части образца B в другие части j : на поверхность образца, $j = S$, в поры, $j = V$ или в глубокие слои образца, $j = M$.

Таким образом, построена замкнутая система кинетических уравнений (3)–(10) как для расчета концентрации атомов примеси, так и сил стоков при отжиге образца с примесью и ансамблем пор.

2. Формирование кластеров кобальта в порах в меди

Основываясь на предложенной модели и на результатах работы [6], исследуем кинетику формирования кластеров кобальта в порах в меди.

Будем рассматривать образец меди, содержащий ансамбль подповерхностных пор, полученных по технологии [12–15] со средним радиусом $\langle R_V \rangle = 5 \text{ nm}$ [15]. Толщину слоя меди с примесью кобальта H_B возьмем равной 10 nm, поскольку эта величина соответствует средней глубине залегания пор (см. [15]). Такой слой медного образца с растворенным в нем кобальтом может быть получен при низкотемпературном ($T \approx 100^\circ\text{C}$) осаждения атомов меди и кобальта на образец, содержащий ансамбль подповерхностных пор (см. [12–15]). Поверхностная плотность пор ξ_V составляет величину $4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, а толщина слоя H_V , в котором залегают поры, — около 14 nm [15].

Объемную концентрацию пор ρ_V можно оценить следующим образом: $\rho_V = \xi_V/H_V = 2.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Это значение плотности пор в образце превышает критическое значение $\rho_V^{\text{cr}} = 1.2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ (при котором, как показано в [6], уход примеси на поверхность слаб по сравнению с уходом в поры (см. (25), (33) в работе [6]), поэтому в дальнейшем для простоты пренебрежем диффузией атомов примеси к внешней поверхности образца.

Оценим величины сил стоков S_2^M (сила стока глубоких слоев — уход в глубокие слои) и S_2^V (сила стока ансамбля пор — выделения на внутренней поверхности поры) для атомов кобальта в меди, используя выражения (7) и (8). Подставив в (7b) выражения (8) и (9), получим для силы стока глубоких слоев образца S_2^M :

$$S_2^M = \frac{1}{H_B} \frac{1}{kT} \frac{|\mu_2^M - \mu_2^B|}{l_M}, \quad (11)$$

где l_M — характерная длина изменения химического потенциала при диффузии атомов примеси из части B образца в часть M . Поскольку химические потенциалы в каждой из частей j образца одинаковы во всех точках, то химический потенциал атомов примеси меняется только при переходе атомов из одной части в другую. Ширину этой области можно считать приблизительно равной двум межатомным расстояниям в меди a_1 ($a_1 \approx 0.23 \text{ nm}$), т. е. $l_M \approx 2a_1$.

Поскольку атомы матрицы и примеси образуют идеальный твердый раствор, то химические потенциалы атомов примеси в частях $j = B$ и $j = M$ образца можно представить по (2b):

$$\mu_2^j = \mu_2^{0j} + kT \ln c_2^j. \quad (12)$$

Будем считать, что стандартные химические потенциалы (см. (2b)) атомов кобальта одинаковы во всех частях j образца:

$$\mu_2^{0B} = \mu_2^{0M}. \quad (13)$$

Подставив выражения (12) и (13) в (11), получим для силы стока S_2^M глубоких слоев образца:

$$S_2^M = \frac{1}{H_B} \frac{|\ln(c_2^M/c_2^B)|}{l_M}. \quad (14)$$

С учетом значений величин $l_M \approx 2a_1$ и $H_B = 10 \text{ nm}$ для силы стока глубоких слоев образца S_2^M имеем

$$S_2^M \approx 4.3 \cdot 10^{13} \ln(c_2^B/c_2^M) \text{ cm}^{-2}. \quad (15)$$

Теперь оценим силу стока ансамбля пор S_2^V . Подставив выражение (10) в соотношение (9) с учетом предположения 1 модели, получим

$$S_2^V = 4\pi \langle R_V^2 \rangle \rho_V \frac{|\mu_2^V - \mu_2^B|}{l_V}, \quad (16)$$

где l_V — характерная длина изменения химического потенциала при диффузии атомов примеси из части $j = B$ образца в часть $j = V$. Поскольку при диффузии атома примеси из части $j = B$ образца в часть $j = V$ (на внутреннюю поверхность пор) атом совершает скачок на расстояние, равное $2a_1$, то величина l_V составляет значение $2a_1$.

Будем считать, что химический потенциал μ_2^V атомов кобальта в кластере на внутренней поверхности пор не зависит от размеров кластеров, а значит, не будет меняться в течение всего процесса отжига. При этом в системе устанавливается термодинамическое равновесие

$$\mu_2^V = \mu_2^{eqB} = \mu_2^{0B} + kT \ln c_2^{eqB}, \quad (17)$$

где μ_2^{eqB} (см. (2b)) — химический потенциал атомов кобальта в части $j = B$ образца в равновесии, c_2^{eqB} — относительная термодинамически равновесная концентрация кобальта в матрице меди при температуре отжига T . Тогда для силы стока ансамбля пор S_2^V для атомов кобальта из (12), (16) и (17) имеем

$$S_2^V = 4\pi \langle R_V^2 \rangle \rho_V \frac{|\ln(c_2^B/c_2^{eqB})|}{l_V}. \quad (18)$$

При температуре $T = 700^\circ \text{ K}$, $\rho_V = 2.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\langle R_V^2 \rangle = 25 \text{ nm}^2$, $c_2^{eqB} \approx 0.01$ по (18) для силы стока S_2^V получим

$$S_2^V \approx 3.8 \cdot 10^{13} |\ln(c_2^B/c_2^{eqB})| \text{ cm}^{-2}. \quad (19)$$

Для моделирования кинетики формирования выделений примесей в порах необходимо численно решить полученную систему уравнений (3)–(9), (11), (15), (19).

Из рис. 2 видно, что при начальной относительной концентрации кобальта $c_{c0}^B(t = t_0) = 0.25$, температуре отжига $T = 700 \text{ K}$ и длительности отжига 1200 s глубокие слои образца сильнее поглощают атомы примеси, чем поры, поскольку по завершению процесса отжига относительная концентрация кобальта составляет:

- в глубоких слоях $j = M$, $c_{c0}^M = 0.12$,
- в подповерхностных порах $j = V$, $c_{c0}^V = 0.11$.

Полученные результаты показывают, что для увеличения размеров кластеров кобальта, формирующихся в порах, необходимо либо увеличивать начальное значение концентрации кобальта, либо создавать ансамбли пор с более высокой плотностью (см. (18)).

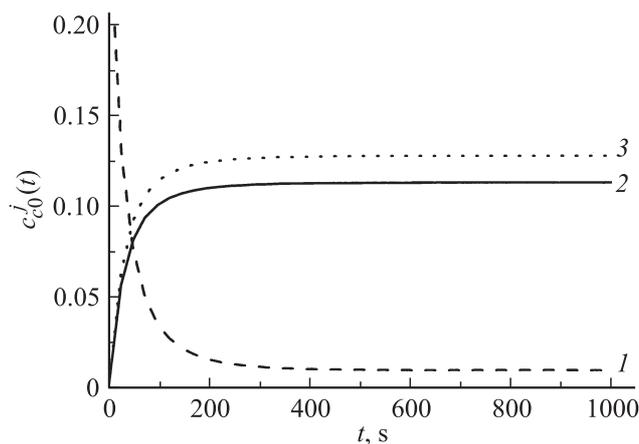


Рис. 2. Зависимости относительных концентраций кобальта от времени отжига t в различных частях образца j . Концентрация кобальта: 1 — в приповерхностном слое меди ($j = B$), 2 — ушедшего в поры ($j = V$), 3 — ушедшего в глубокие слои ($j = M$).

Теперь перейдем к рассмотрению кинетики заполнения поры примесью (кобальтом).

Результаты расчетов процесса заполнения пор в меди кобальтом, представленные на рис. 3, показывают, что происходит заполнение не всего объема поры, а лишь ее части, что подтверждают выводы, сделанные в [6] при термодинамическом рассмотрении формирования кластеров кобальта в порах в меди.

Полученные значения отношений $\alpha = V_{c0}/V_V$ объема части поры, заполненной кобальтом V_{c0} , к полному объему поры V_V позволяют оценить размер кластера в поре (число атомов) исходя из величины начальной концентрации примеси $c_{c0}^B(t = t_0)$.

Сопоставление результатов расчетов процесса отжига образца меди и кинетики заполнения пор показывает, какие ростовые параметры необходимо контролировать

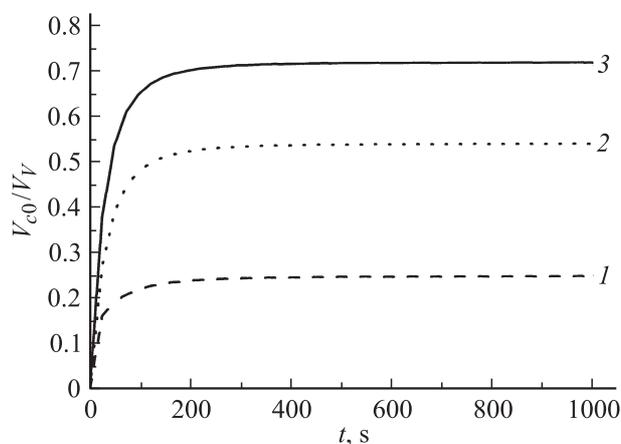


Рис. 3. Отношение объема части поры, заполненной кобальтом V_{c0} , к полному объему поры V_V в зависимости от времени отжига t . Начальная относительная концентрация кобальта c_{c0}^B : 1 — 0.1, 2 — 0.25, 3 — 0.33.

для получения кластеров кобальта в порах нанометрового размера. Кроме того, такое сравнение позволяет разработать рекомендации по выбору условий роста, необходимых для получения кластеров кобальта, имеющих требуемый для технологических применений размер.

Заключение

Таким образом, в работе предложена кинетическая модель формирования примесных кластеров в подповерхностных порах нанометрового размера при отжиге образца с различными стоками. Рассчитаны различные варианты заполнения пор кобальтом и найдены оптимальные условия отжига для того, чтобы кобальт предпочтительно диффундировал к порам, а не к другим стокам (например, поверхности или глубоким слоям образца). Найденные условия роста нанокластеров кобальта в порах в меди могут быть использованы для создания массивов намагниченных кластеров с заданными размерами, концентрациями и глубинами захоронения, что является важным для потенциальных применений в магнитоэлектронике.

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

Список литературы

- [1] Berkowitz A.E. // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68. P. 3745–3748.
- [2] Xiao J.Q., Jiang J.S., Chien C.L. // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68. P. 3749.
- [3] Petersen G.A., Meyers S.M., Gollstaedt D.M. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 1997. Vol. 127–128. P. 301–306.
- [4] Brett D.A., Azevedo G. de M., Llewellyn D.J., Ridgway M.C. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. P. 946–947.
- [5] Brett D.A., Llewellyn D.J., Ridgway M.C. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 222 107–3.
- [6] Лубов М.Н., Куликов Д.В., Трушин Ю.В., Курносиков О. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 1. С. 46–53.
- [7] Трушин Ю.В., Орлов А.Н. // ЖТФ. 1986. Т. 56. С. 1302–1310.
- [8] Трушин Ю.В. // ЖТФ. 1992. Т. 62. С. 13–22.
- [9] Trushin Yu.V. Theory of radiation processes in metal solid solutions. N.Y.: Nova Science Publishers, 1996. 411 p.
- [10] Kulikov D.V., Trushin Yu.V., Sauerzopf F.M., Zehetmayer M., Weber H.W. // Phys. C. 2001. Vol. 355. P. 245–250.
- [11] Трушин Ю.В. Радиационные процессы в многокомпонентных материалах (теория и компьютерное моделирование). СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2002. 284 с.
- [12] Kurnosikov O., Adam O.A.O., Swagten H.J.M., de Jonge W.J.M., Koopmans B. // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 125 429–7.
- [13] Kurnosikov O., Nietsch J.H., Sicot M., Swagten H.J.M., Koopmans B. // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. P. 066 101–3.
- [14] Kurnosikov O., Swagten H.J.M., Koopmans B. // Phys. Rev. Lett. 2011. Vol. 106. P. 196 803–3.
- [15] Kurnosikov O., Kulikov D.V., Kharlamov V.S., Swagten H.J.M., Trushin Yu.V. // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 84. P. 054 109–11.
- [16] Williams J.S., Ridgway M.C., Conway M.J. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2001. Vol. 178. P. 33–43.
- [17] Kuhlalain J., Manninen M., Kautto E. // J. Phys. Cond. Mat. 1996. Vol. 8. P. 10 317–10 326.
- [18] Калинин Б.А. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 6 т. М.: МИФИ, 2007–2008.
- [19] Gibbs J.W. Thermodynamics papers. N.Y., 1906. 472 p.
- [20] Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. 384 с.
- [21] Kharlamov V.S., Kulikov D.V., Trushin Yu.V. // Vacuum. 1999. Vol. 52. P. 407–409.
- [22] Bittner R., Humer K., Weber H.W., Kundzins K., Sternberg A., Lesnyh D.A., Kulikov D.V., Trushin Y.V. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 96. P. 3239–3246.
- [23] Trushin Yu.V., Kulikov D.V., Safonov K.L., Gerlach J.W., Höche Th., Rauschenbech B. // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 14 904–5.
- [24] Куликов Д.В., Курносиков О., Сико М., Трушин Ю.В. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 35. Вып. 2. С. 10–14.
- [25] Лубов М.Н., Куликов Д.В., Трушин Ю.В. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 1. С. 85–91.
- [26] Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуковицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974. 280 с.