

# Диффузионные параметры азота в ионно-имплантированных монокристаллах вольфрама

© О.Б. Боднарь, И.М. Аристова\*, А.А. Мазилкин\*, Л.Н. Пронина\*, А.Н. Чайка\*, П.Ю. Попов

Московская государственная академия приборостроения и информатики,  
107076 Москва, Россия

\* Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: aristova@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 4 марта 2005 г.

В окончательной редакции 18 марта 2005 г.)

Исследована диффузия азота, имплантированного в монокристаллический вольфрам в температурном интервале 700–820°C. В основу измерений положен разработанный авторами метод неразрушающего определения коэффициентов диффузии по динамике изменения поверхностной концентрации примеси. Начальное распределение и диффузионные профили для различных времен отжига определялись методом масс-спектропии вторичных ионов. Измерение относительной поверхностной концентрации азота проводилось методом Оже-электронной спектроскопии. Экспериментально обнаружено существование нескольких потоков примесных атомов в приповерхностной области ионно-легированного вольфрама. В предположении взаимодействующих потоков определены температурные зависимости коэффициентов диффузии азота в потоке, связанном с дислокациями, образовавшимися в результате ионной имплантации, и в потоке, связанном с объемным механизмом диффузии. Диффузия азота характеризуется довольно низкой величиной энергии активации: 0.15 и 0.75 eV по дислокационному и объемному механизмам соответственно.

Один из авторов (А.Н.Ч.) благодарит за финансовую поддержку Фонд содействия отечественной науке и программу научных школ (грант НШ-2169.2003.2).

PACS: 61.72.Ww, 66.30.Jt

Методы обработки металлических материалов концентрированными потоками энергии (например, ионными пучками) составляют одно из наиболее перспективных направлений современного материаловедения. Исследование динамики радиационных дефектов в приповерхностной области ионно-легированных материалов позволяет выяснить механизм возникновения новых свойств, связанных с коррозионной стойкостью, химической активностью, механической прочностью, сверхпроводимостью и др. Представляет интерес изучение данных процессов современными локальными методами анализа поверхности.

В настоящей работе представлены результаты исследования диффузии азота, имплантированного в монокристаллы вольфрама, в области температур ниже  $0.3T_m$  ( $T_m$  — температура плавления) неразрушающими методами.

## 1. Методика эксперимента

Теоретические основы неразрушающих методов определения коэффициентов термической диффузии по динамике изменения поверхностной концентрации примеси представлены в работе [1]. Для реализации первого из предлагаемых методов в образце необходимо создать начальное распределение примеси с максимумом, находящимся на некоторой глубине. В процессе термического отжига концентрация примеси на поверхности  $x = 0$  будет сначала возрастать, достигая некоторого

максимального значения в момент времени  $t_c$ , а затем уменьшаться. Коэффициент диффузии в этом случае определяется решением уравнения для полуограниченного образца в момент времени  $t = t_c$

$$\frac{\partial C(0, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{\sqrt{t}} \int_0^{\infty} C_0(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi \right) = 0, \quad (1)$$

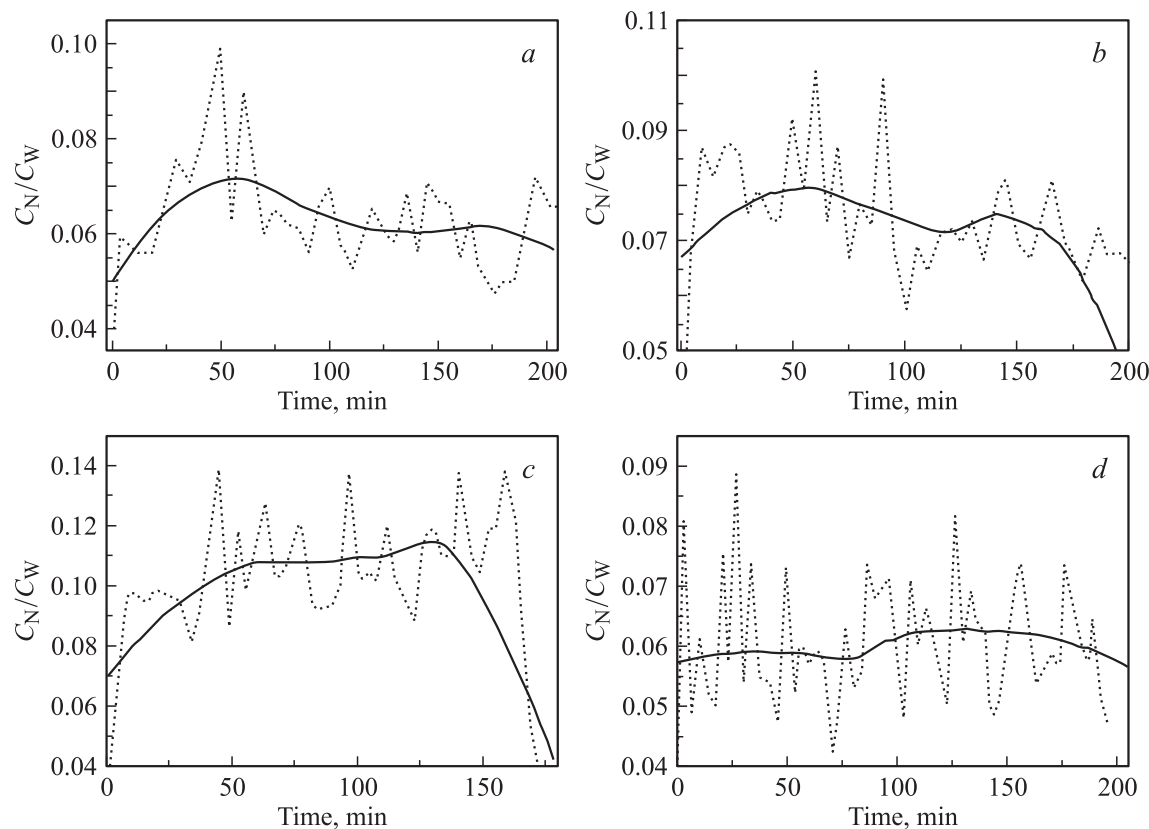
где  $C_0(\xi)$  — начальное распределение примеси.

Для реализации второго метода создается начальное распределение примеси с максимумом на поверхности образца. Затем измеряется скорость уменьшения поверхностной концентрации примеси в процессе термического отжига. Для ступенчатого начального распределения с максимумом на поверхности справедлива следующая зависимость поверхностной концентрации от времени отжига [2]:

$$C(0, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^l C_0 e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi, \quad (2)$$

где  $C_0$  — концентрация примеси на поверхности.

Исходным материалом для исследований являлись цилиндрические монокристаллы вольфрама, выращенные методом электронно-лучевой зонной плавки. Из них методом электроискровой резки вырезались образцы, имеющие ориентацию плоскости поверхности, совпадающую с кристаллографической плоскостью (001).



**Рис. 1.** Экспериментальная зависимость относительной поверхностной концентрации азота, имплантированного в вольфрам, от времени отжига (пунктирная линия) и результаты интерполяции экспериментальных данных (сплошная линия). Энергия имплантации 100 keV, доза  $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Температура отжига, °C: *a* — 700, *b* — 740, *c* — 780, *d* — 820.

Поверхность полученных образцов вольфрама обрабатывалась путем механической полировки алмазными пастами и последующей электролитической полировки в растворе NaOH.

Ионы азота имплантировались в образцы вольфрама в направлении [001], нормальном к поверхности образца. Имплантация осуществлялась в следующих режимах.

1) Энергия имплантации 100 keV, доза  $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Это позволяло создать начальное распределение примеси с максимумом, находящимся на глубине  $\sim 0.1 \mu\text{m}$ . Исходный имплантированный профиль азота определялся с помощью вторично-ионной масс-спектрологии.

2) Энергия имплантации 40 keV, доза  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Создавалось начальное распределение примеси с максимумом, находящимся на поверхности образца.

В зависимости от режима имплантации получались образцы двух видов.

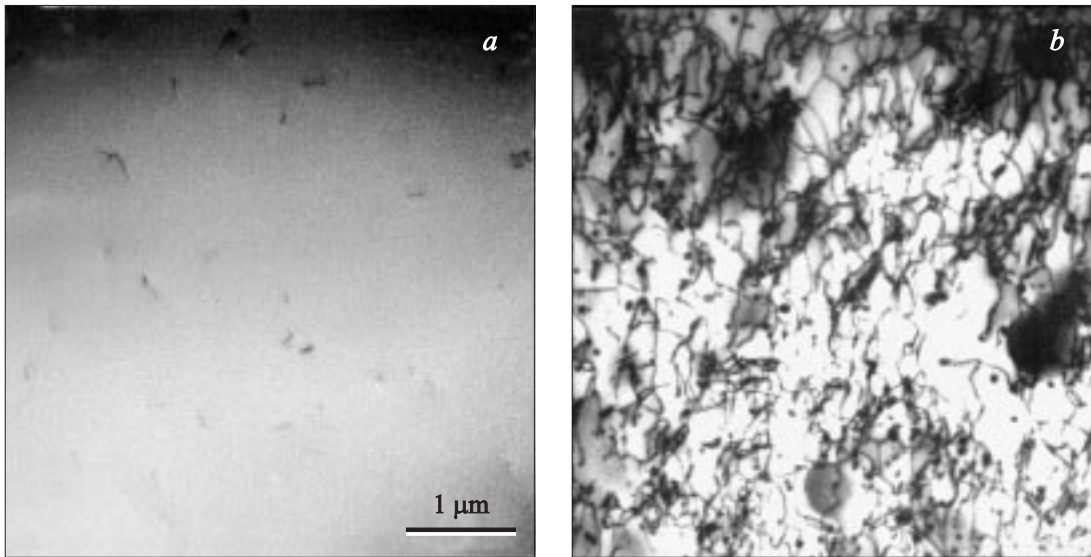
Плотность тока ионов для обоих случаев составляла  $12 \mu\text{A/cm}^2$ . Динамика измерения поверхностной концентрации азота в ионно-легированном вольфраме исследовалась методом Оже-электронной спектроскопии. Отжиг имплантированных образцов проводился в камере Оже-спектрометра в вакууме не хуже  $1 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$  в интервале температур 700–820°C. Одновременно определялась относительная концентрация азота на поверх-

ности. Оже-спектры во время отжига регистрировались каждые 4 min. Первичные Оже-спектры обрабатывались полиномиальной интерполяцией с помощью программы „Machtcad“ с учетом аппаратурной ошибки спектрометра, равной 20%.

## 2. Результаты и обсуждение

Экспериментальные данные и результаты интерполяции для различных температур отжига образцов первого вида с максимумом начального распределения примеси на глубине представлены на рис. 1. Главная особенность полученных результатов — наличие двух максимумов на интерполяционных кривых. Было сделано предположение, что этот факт можно объяснить наличием двух потоков примеси с различными коэффициентами диффузии. При этом поток, которому отвечает первый максимум поверхностной концентрации и больший коэффициент диффузии, по-видимому, определяется диффузией по дефектам, образовавшимся в результате имплантации азота (дислокациям), а поток, за который отвечает второй максимум, связан с объемной диффузией.

Математическая модель задачи о двухпоточной диффузии в полуограниченном образце с полностью отражающей границей в предположении связанных потоков



**Рис. 2.** Микроструктуры монокристалла вольфрама: образец в исходном состоянии (а) и после ионного легирования (б). Энергия имплантации 100 keV, доза  $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ .

сводится к системе уравнений в частных производных [1]

$$\begin{cases} \partial C_1 / \partial t = D_1 \partial^2 C_1 / \partial x^2 - \alpha C_1 \\ \partial C_2 / \partial t = D_2 \partial^2 C_2 / \partial x^2 + \alpha C_1 \end{cases}, \quad (3)$$

с начальными условиями

$$C_1(x, 0) = m\varphi(x), \quad C_2(x, 0) = (1 - m)\varphi(x), \quad (4)$$

где  $C_1$  и  $C_2$ ,  $D_1$  и  $D_2$  — соответственно концентрации и коэффициенты диффузии, связанные с двумя разными потоками примеси,  $\alpha$  — коэффициент, определяющий скорость отжига дислокаций,  $m$  — доля общего числа атомов примеси, диффундирующей по дислокациям в начальный момент времени,  $\varphi(x)$  — начальное распределение атомов примеси. Решение системы (3) с перечисленными выше граничными и начальными условиями имеет вид

$$C_1(x, t) = \frac{me^{-\alpha t}}{2\sqrt{\pi D_1 t}} \int_0^\infty \left( e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4D_1 t}} + e^{-\frac{(x+\xi)^2}{4D_1 t}} \right) \varphi(\xi) d\xi, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} C_2(x, t) &= \frac{(1-m)}{2\sqrt{\pi D_2 t}} \\ &\times \int_0^\infty \left( e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4D_2 t}} + e^{-\frac{(x+\xi)^2}{4D_2 t}} \right) \varphi(\xi) d(\xi) + \frac{\alpha m}{4\pi\sqrt{D_1 D_2}} \\ &\times \int_0^\infty \int_0^t \int_0^\infty \frac{e^{-\alpha \tau}}{\sqrt{\tau(t-\tau)}} \left( e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4D_1 \tau}} + e^{-\frac{(x+\xi)^2}{4D_1 \tau}} \right) \varphi(\xi) \\ &\times \left( e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4D_2(t-\tau)}} + e^{-\frac{(x+\xi)^2}{4D_2(t-\tau)}} \right) d\xi d\tau dz. \end{aligned} \quad (6)$$

Результирующее распределение примеси  $C(x, t)$  является суперпозицией профилей, созданных каждым потоком,

$$C(x, t) = C_1(x, t) + C_2(x, t). \quad (7)$$

Задача моделирования состояла в подборе при решении системы уравнений (3) параметров  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $\alpha$  и  $m$ , при которых наблюдается совпадение теоретических и экспериментальных времен экстремумов поверхностной концентрации для координаты  $x = 0$ . Расчеты проводились по формулам (5) и (6) с использованием программы „Mathcad“.

Анализ микрофотографий облученных ионами монокристаллов вольфрама показал, что ионная бомбардировка приводит к значительной локальной деформации в кристаллической решетке в приповерхностном слое: возникает большое число дефектов, которые состоят в основном из густой сети дислокаций и множества небольших дислокационных петель (рис. 2). Как показало дислокационное травление, плотность дислокаций в процессе отжига уменьшается более чем на порядок. Данные динамики отжига дислокаций, полученные из результатов дислокационного травления, использовались при моделировании. Если плотность дислокаций в процессе отжига убывает по экспоненциальному закону, для коэффициента пропорциональности  $\alpha$  справедливо следующее выражение:

$$\alpha = \ln(N_0/N)/t, \quad (8)$$

где  $N_0$  — начальная плотность дислокаций,  $N$  — плотность дислокаций через время отжига  $t$ .

Для температуры  $700^\circ\text{C}$   $N_0 = 3.1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ,  $N = 2.2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ,  $t = 12600 \text{ s}$ ,  $\alpha = 0.00021 \text{ s}^{-1}$ . Для температуры  $780^\circ\text{C}$   $N_0 = 3.1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ,  $N = 6.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ,  $t = 2100 \text{ s}$ ,  $\alpha = 0.000744 \text{ s}^{-1}$ .

Параметры диффузии азота в вольфраме

$T, ^\circ\text{C}$	$m$	$\alpha, \text{s}^{-1}$	Параметры первого потока				Параметры второго потока				$D_w, 10^{-11} \text{ cm}^{-2}/\text{s}$ [3]
			$t_{c1}, \text{s}$	$D_1, 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{01}, \text{ cm}^2/\text{s}$	$E_1, \text{ eV}$	$t_{c2}, \text{s}$	$D_2, 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{02}, \text{ cm}^2/\text{s}$	$E_2, \text{ eV}$	
700	0.91	0.00021	3400	1.89	$7 \cdot 10^{-14}$	0.15	10200	1.9	$1.24 \cdot 10^{-12}$	0.75	0.4
740		0.00032	3300	1.98			8400	2.4			1.2
780		0.00074	3600	2.2			7800	3.6			3.3
820		0.0012	2100	3			7800	4.9			8.4

Параметры диффузии, при которых совпадают экспериментально определенное время достижения максимума поверхностной концентрации примеси для двух потоков ( $t_{c1}$  и  $t_{c2}$  соответственно) и экстремумы кривых, рассчитанных по предложенной математической модели, приведены в таблице. В ней также представлены литературные данные по коэффициенту диффузии азота в поликристаллическом вольфраме в заданном интервале температур  $D_w$  [3].

По результатам моделирования и данным, полученным при отжиге дислокаций, построена температурная зависимость диффузионных параметров азота в приповерхностной области ионно-легированного вольфрама в интервале температур  $700\text{--}820^\circ\text{C}$  для двух потоков примеси (предэкспоненты  $D_{01}$ ,  $D_{02}$  и энергии активации  $E_1$ ,  $E_2$ ).

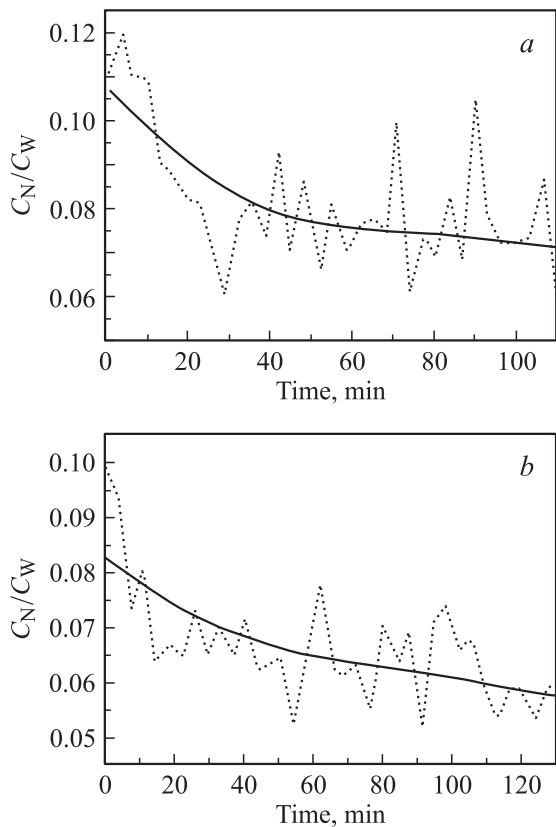
Следует отметить, что литературные данные по дислокационной диффузии весьма ограничены. Наиболее близкими являются данные по дислокационной самодиффузии в ниобии [4], сравнимые по порядку величины с полученными нами значениями  $D_1$ . Измеренные коэффициенты объемной диффузии  $D_2$  на несколько порядков ниже приведенных в литературе значений для аналогичных температур. Расхождение можно объяснить тем, что исходные образцы являлись достаточно чистыми и совершенными монокристаллами с малым числом субграниц и других дефектов, которые являются эффективными стоками для точечных дефектов, образовавшихся в результате имплантации [5], тогда как представленные в таблице литературные данные [3] относятся к поликристаллическому вольфраму, где основным механизмом является диффузия по границам зерен. Кроме того, для протекания процесса диффузии по объемному (в данном случае междузеренному) механизму необходимо наличие свободных от примесных атомов междоузлий. Частота перескоков атомов определяется вероятностью того, что соседнее междоузлие окажется пустым. В связи с тем что концентрация примеси в приповерхностной области весьма велика (более 50 at.%), число свободных междоузлий значительно уменьшается. Поскольку энергия активации процесса не изменяется, уменьшение коэффициента диффузии происходит за счет предэкспоненциального множителя.

Также обращают на себя внимание низкие значения энергии активации. Однако существуют данные экспе-

риментальных измерений диффузии азота в вольфраме при сравнимых температурах, дающие довольно близкое значение энергии активации (1 eV) [6], а также результаты расчета по методу молекулярно-динамического моделирования энергии активации диффузии внедренных атомов в решетке вольфрама (0.365 eV) [7] и в решетке  $\alpha\text{-Fe}$  (0.23 eV — энергия активации диффузии для внедренных атомов, 0.42 eV — то же для вакансий) [8]. Энергия активации второго потока, связанного с диффузией по объемному механизму, в несколько раз превышает аналогичный параметр первого потока. Это подтверждает предположение о связи первого потока с дислокационным механизмом, для которого характерны низкие (по сравнению с объемным механизмом) значения энергии активации.

Наши предположения о характере диффузионных потоков также косвенно подтверждаются результатами дислокационного травления и данными электронной микроскопии: в начальный момент времени плотность дислокаций высока, и поток, связанный с дислокационной диффузией, доминирует над диффузией по объему. Затем в процессе отжига и по мере уменьшения плотности дислокаций механизм объемной диффузии начинает преобладать. Следует также учесть тот факт, что диффузионный эксперимент проводился в интервале температур  $< 0.3T_m$ , где общий коэффициент диффузии практически полностью определяется диффузией вдоль дислокаций [9], т.е. вклад дислокационной диффузии значительно превышает объемный. Этот факт отражает параметр  $m$  — доля атомов, диффундирующих вдоль линий дислокаций. Наилучшее согласие экспериментальных данных и результатов аппроксимации соответствует величине  $m = 0.91$ .

На рис. 3 представлены данные Оже-электронной спектроскопии по изменению относительной поверхностной концентрации азота и результаты интерполяции для образцов второго вида при различных температурах отжига. Большая доза имплантации и малая энергия внедренных ионов позволяют аппроксимировать начальное распределение примеси ступенчатой функцией с максимумом на поверхности образца. Ширина профиля  $l = 0.15 \mu\text{m}$  определялась по дозе легирования  $Q = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  и измеренному значению поверхностной концентрации азота в начальный момент времени. Заданное приближение и вычисленные параметры начального



**Рис. 3.** Динамика изменения относительной поверхностной концентрации азота, имплантированного в вольфрам, от времени отжига (пунктирная линия) и результаты интерполяции экспериментальных данных (сплошная линия). Энергия имплантации 40 keV, доза  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Температура отжига, °C: *a* — 740, *b* — 820.

распределения позволяют свести решение уравнения (4) для координаты  $x = 0$  к формуле (5). Коэффициенты диффузии, при которых наблюдается наилучшее согласие результатов интерполяции и теоретических значений, для температур 740 и 820°C равны  $1.7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  и  $2.7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  соответственно. Подбор параметров производился для времен отжига, больших 1 h. Эти результаты имеют тот же порядок величин, что и значения коэффициентов  $D_1$ , полученных при исследовании диффузии в приповерхностной области ионно-легированного вольфрама.

### 3. Выводы

1) В интервале температур 700–820°C проведены диффузионные эксперименты на имплантированных азотом монокристаллах вольфрама с начальным максимумом распределения примеси на поверхности и в приповерхностном слое образца. Изменение концентрации примеси в процессе отжига определялось методом Оже-электронной спектроскопии.

2) Экспериментально обнаружено существование двух потоков примесных атомов. Предложена модель многопоточной диффузии при условии взаимодействующих потоков. По результатам моделирования и данным, полученным при отжиге дислокаций, построена температурная зависимость диффузионных параметров азота в приповерхностной области ионно-легированного вольфрама.

### Список литературы

- [1] О.Б. Боднар. Неразрушающие методы определения параметров диффузии примеси в твердом теле. *Машиностроение-1*, М. (2004). 88 с.
- [2] А.Д. Полянин, А.В. Вязьмин. *Справочник по точным решениям уравнений тепло- и массопереноса*. Факториал, М. (1998). 29 с.
- [3] J. Keinonen, J. Räisänen, A. Anttila. *Appl. A* **35**, 227 (1984).
- [4] T.C. Reuther, M.R. Achter. *Metall. Trans.* **1**, 1777 (1970).
- [5] J. Gyulai. In: *Handbook of Ion Implantation and Technology* / Ed. J.F. Ziegler. Elsevier Science Publ. (1992). P. 69.
- [6] H. Jehn, E. Fromm. *J. Less Common Met.* **21**, 333 (1970).
- [7] M.W. Guinan, R.N. Stuart, R.J. Borg. *Phys. Rev. B* **15**, 2, 699 (1977).
- [8] D.H. Tsai. R. Bullough, R.C. Perrin. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **3**, 2022 (1970).
- [9] Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. *Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах*. Металлургия, М. (1974). 280 с.