

05;12

Диффузия азота в приповерхностной области ионно-легированного молибдена

© Е.Ю. Замалин, О.Б. Боднарь

Московская государственная академия приборостроения и информатики
E-mail: esofam_036@e-mails.ru

Поступило в Редакцию 8 декабря 2000 г.
В окончательной редакции 7 февраля 2001 г.

С помощью Оже-электронной спектроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии исследовалась динамика изменения поверхностной концентрации азота в ионно-легированной монокристаллической фольге Мо с ориентацией (100). Доза имплантации составляла $5 \cdot 10^{17}$ ион/см², а энергия имплантации 50 и 100 keV. Диффузионный отжиг образцов проводили при температуре 800–900°С. Оценка коэффициента диффузии азота по времени появления максимума концентрации азота на поверхности образца дает значения на 7–9 порядков меньше, чем коэффициент диффузии в твердом растворе азота в молибдене. В тоже время значение коэффициентов самодиффузии молибдена на 3–5 порядков меньше полученного значения. Высказано предположение об образовании "пересыщенного твердого раствора" азота в молибдене, в котором азот, избыточный по сравнению с пределом растворимости, осаждается на радиационных дефектах и в процессе диффузионного отжига мигрирует вместе с ними.

В работах [1–4] развита методика исследования диффузионных характеристик приповерхностной области ионно-легированного материала. Основными особенностями этой методики являются создание внутри образца куполообразного профиля концентрации примеси и исследование кинетики изменения поверхностной концентрации в процессе диффузионного отжига. В процессе исследования ионно-легированного кремния удалось экспериментально обнаружить несколько диффузионных потоков с различными коэффициентами диффузии и идентифицировать по крайней мере один радиационный дефект [4].

В настоящей работе методика исследования диффузионных характеристик применена к металлам, в частности, к молибдену.

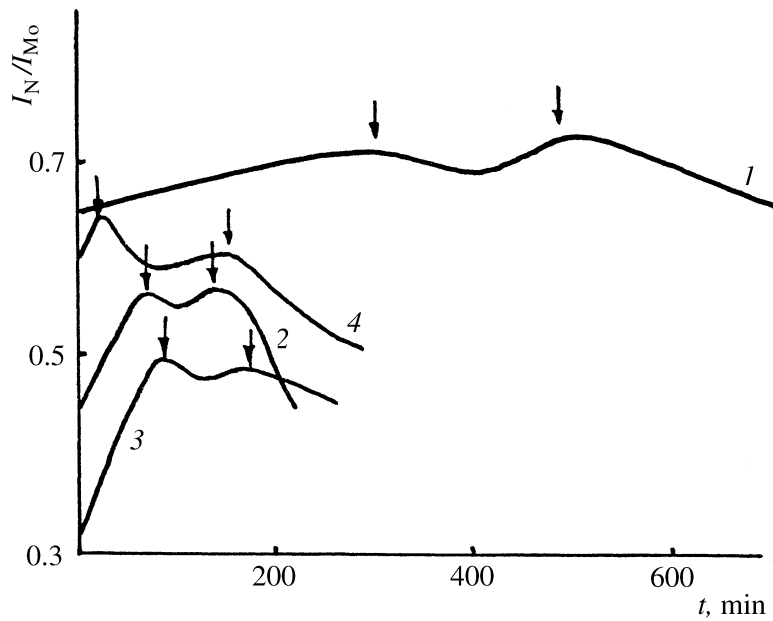


Рис. 1. Изменение поверхностной концентрации азота от времени: 1 — $T = 1073 \text{ K}$, $E = 50 \text{ eV}$; 2 — $T = 1123 \text{ K}$, $E = 50 \text{ eV}$; 3 — $T = 1148 \text{ K}$, $E = 100 \text{ eV}$; 4 — $T = 1173 \text{ K}$, $E = 100 \text{ eV}$.

Исследовали монокристаллическую фольгу Мо с плоскостью (100), отожженную при 2000°C , с исходной концентрацией дислокаций на уровне 10^6 cm^{-2} . Фольгу подвергали имплантации ионами N^+ с энергией 50 и 100 keV и дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$. Исходный имплантационный профиль азота определяли методом ВИМС с постоянной скоростью травления 70 \AA/min . Отжиг имплантированных образцов проводили в камере Оже-спектрометра, одновременно определяя концентрацию азота на поверхности. Оже-спектры снимались каждые 5 min отжига.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости поверхностной концентрации азота от времени, полученные для четырех различных температур отжига. Первичные Оже-спектры обрабатывались полиномиальной интерполяцией с помощью программы "Machtcad 7" [5], с учетом 20%-ной аппаратурной ошибки спектрометра.

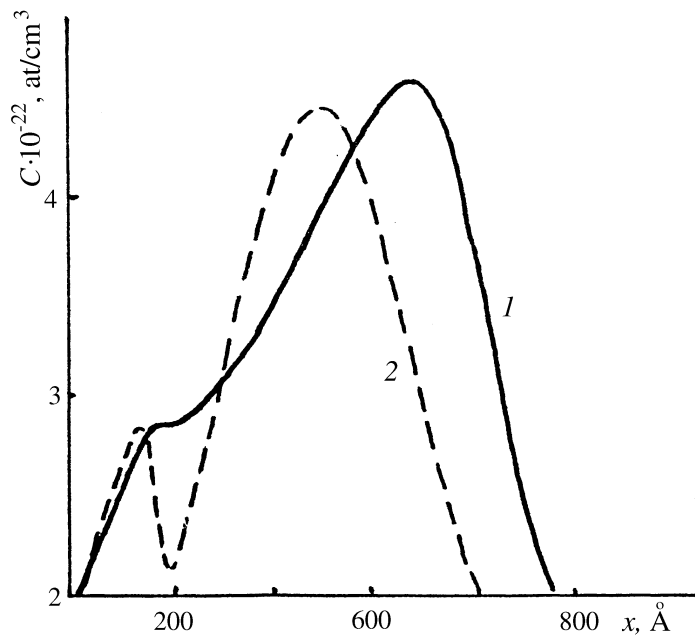


Рис. 2. Исходный профиль распределения азота по данным ВИМС: 1 — $E = 100$ eV, $Q = 5 \cdot 10^{17}$ ион/ cm^2 , $J = 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 2 — $E = 50$ eV, $Q = 5 \cdot 10^{17}$ ион/ cm^2 , $j = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ по данным [6].

На всех кинетических кривых наблюдаются два максимума концентрации (обозначены стрелками на рис. 1). Их возникновение связано, по-видимому, с наличием дополнительного пика азота в исходном распределении [6] (рис. 2). Дополнительный приповерхностный пик обнаружен также при имплантации азота в железо [7]. Образование приповерхностного пика азота в исходном распределении авторы [6–8] связывают с протеканием радиационно-стимулированной диффузии, возникающей из-за заметного разогрева мишени при имплантации.

Оценка коэффициентов диффузии азота в приповерхностной области молибдена проводилась по методике, описанной в [2]. Параметры исходного распределения примеси (средний проецированный пробег и средняя дисперсия пробега) для основного и приповерхностного

T, K	1073	1183	1148	1173	Примечания
$D_1, \text{cm/s}^2$	$2.8 \cdot 10^{-17}$	$2.1 \cdot 10^{-16}$	$7.5 \cdot 10^{-16}$	$2.9 \cdot 10^{-15}$	
$D_2, \text{cm/s}^2$	$1.1 \cdot 10^{-16}$	$8.7 \cdot 10^{-16}$	$2.3 \cdot 10^{-15}$	$6.2 \cdot 10^{-15}$	
$D_N, \text{cm/s}^2$	$2.7 \cdot 10^{-9}$	$9.3 \cdot 10^{-9}$	$1.1 \cdot 10^{-8}$	$1.7 \cdot 10^{-8}$	[12]
	$9.5 \cdot 10^{-8}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$6.2 \cdot 10^{-7}$		[13]
$D_{\text{Mo}}, \text{cm/s}^2$	$1.6 \cdot 10^{-20}$	$1.1 \cdot 10^{-19}$	$3.2 \cdot 10^{-19}$	$6.3 \cdot 10^{-19}$	[11]

максимума определяли из рис. 2. Для основного максимума эти параметры практически совпадают с данными [9]. В таблице приведены коэффициенты диффузии азота, вычисленные с помощью выражения из [2]. Там же приведены коэффициенты диффузии азота в молибдене, взятые из [10], и коэффициенты самодиффузии молибдена, экстраполированные на низкие температуры из данных [11].

Основной особенностью полученных коэффициентов диффузии следует считать их низкие значения (на 6–9 порядков ниже) по сравнению с коэффициентами объемной диффузии в твердом растворе азота в молибдене и достаточно высокие (на 3–5 порядков выше) по сравнению с коэффициентами самодиффузии молибдена.

С одной стороны, растворимость азота в молибдене по данным [10] весьма мала (менее 0.1 at.% в области температур до 2000 К). С другой, — доза имплантации дает максимальную концентрацию в пике исходного распределения более 30 at.%, что достаточно для образования нитрида Mo_2N . Был проведен рентгеновский фазовый анализ неотожженных и отожженных заимплантированных образцов на установке ДРОН-2. На дифрактограммах пиков, соответствующих нитридным фазам, не обнаружено. Кроме того, были сняты Оже-спектры неотожженного и отожженного (при 1073 К в течение 1 h) образцов с травлением по глубине до 800 Å. На Оже-спектрах отсутствует химический сдвиг азотных пиков, что свидетельствует об отсутствии в образце связанного азота. Образование нитрида Mo_2N в глубине образца, даже при превышении концентрации азота сверх стехиометрии, по-видимому затруднено из-за существенного различия в параметрах решетки Mo и Mo_2N — 3.146 и 4.16 Å соответственно. Кроме этого, по данным [10] нитриды молибдена при температурах выше 1023 К начинают разлагаться, т.е. термодинамически неустойчивы. Таким образом, основная

часть имплантированного азота при отжиге находится в метастабильном состоянии в виде "пересыщенного" твердого раствора. При наличии большого числа радиационных дефектов в молибденовой матрице в виде скоплений межузельных атомов и мелких дислокационных петель [14] атомы азота, по-видимому, конденсируются на них, уменьшая их подвижность. Тогда измеренный коэффициент диффузии будет характеризовать подвижность радиационного дефекта, заблокированного примесными атомами. В этом смысле значения D_1 и D_2 , значительно меньшие коэффициентов диффузии в твердом растворе и большие, чем коэффициент самодиффузии молибдена, представляются достаточно разумными.

Список литературы

- [1] Замалин Е.Ю. // Поверхность. 1995. № 6. С. 116–118.
- [2] Боднарь О.Б., Замалин Е.Ю., Мамбетов А.К. // Поверхность. 1995. № 7–8. С. 64–67.
- [3] Замалин Е.Ю., Боднарь О.Б., Попова Т.В. // Поверхность. 1995. № 7–8. С. 68–70.
- [4] Замалин Е.Ю., Боднарь О.Б., Попова Т.В. // Поверхность. 1999. № 8. С. 62–65.
- [5] *Machtcad 6.0. PLUS*. Финансовые, инженерные и научные расчеты в среде Windows 95/ Пер. с англ. М.: Информ. дом "Филинь", 1996. 712 с.
- [6] Ушаков Б.В., Алов Н.В., Козиков С.А. и др. // ФХОМ. 1989. № 5. С. 38–40.
- [7] Zetek J., Kral J. // Czech. J. Phys. 1987. V. 37. P. 954–974.
- [8] Bodart F., Tericagne G., Piette M. // Mater. Sci. Eng. 1987. P. 111–117.
- [9] Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А. и др. Препринт № 3592/11. М.: ИАЭ, 1982. 28 с.
- [10] Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Азотирование тугоплавких металлов. М.: Металлургия, 1972. 160 с.
- [11] Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
- [12] Franckfelder R. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 3966.
- [13] Ying-Liang M., Jin-Yihs. // Acta Metal. Sinica. 1964. V. 7. P. 68.
- [14] Томпсон М. // Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М.: Мир, 1971. 368 с.