

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования

**«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**ИНСТИТУТ НАНОТЕХНОЛОГИЙ, ЭЛЕКТРОНИКИ И ПРИБОРОСТРОЕНИЯ**

ЭЛЕКТРОННЫЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ РЕСУРС

ПРОГРАММА ДЛЯ ЭВМ

**Программа расчета обеднения поверхности диэлектрика щелочными  
элементами при электронно-лучевой обработке**

г. Таганрог

2017 г.

Методическая разработка программы для ЭВМ «Программа расчета обеднения поверхности диэлектрика щелочными элементами при электронно-лучевой обработке» выполнена: доцентом кафедры НТиМСТ Авдеевым Сергеем Петровичем; доцентом кафедры КЭС Палий Александром Викторовичем; доцентом кафедры КЭС Замковым Евгением Терентьевичем, и рекомендована на заседании ученого совета ИНЭП ЮФУ для включения в банк учебно-методических разработок ЮФУ (протокол заседания совета № 5 от 11 мая 2017 г.). Методическая разработка предназначена для студентов бакалавриата и магистратуры очного отделения ИНЭП ЮФУ. Направления подготовки: 11.03.04, 28.03.01, 28.04.01. Учебный курс «Специальные разделы микро- и нанотехнологии».

## **Программа расчета обеднения поверхности диэлектрика щелочными элементами при электронно-лучевой обработке**

Процесс формирования поверхности подложки при электронном облучении определяется тепловым действием электронного луча и изменением элементного состава поверхностного слоя материала. Предварительный подогрев пластины до рабочей температуры активизирует поверхностные процессы удаления молекул адсорбированной воды и только при длительном термическом воздействии вызывает выход на поверхность элементов с положительной энергией сегрегации. В случае ЭЛО диэлектриков, когда весь процесс длится 30-60 мин., предварительный подогрев незначительно влияет на элементный состав поверхности материала.

Стимулированное (электронное), лазерное, плазменное изменение состава поверхностного слоя стекла определяется совокупностью процессов диффузии и десорбции и протекает по двум каналам: нетермическому и термическому. Первый канал реализуется при малых, низко энергетических воздействиях и связан с Оже - релаксацией глубоких уровней, взаимодействием заряженных компонентов и наведенного облучением электростатического поля, резонансным поглощением энергии воздействия, распадом экситонов и возникновением цепочки соударений и т.д. Возможность термического канала десорбции связана с термодинамической неустойчивостью облучаемой нагретой многокомпонентной поверхности в условиях низкого динамического вакуума, наличием в составе элементов с низким уровнем энергии активации десорбции, ослаблением в области высоких температур связей типа  $Si - O - Me$  в ЩСС и т.д. Термическая стимуляция процессов диффузии определяется высокими подвижностями ионов в расплаве, формированием градиентных условий движения ионов к обедняющейся поверхности.

Процесс формирования поверхности стекла при электронном облучении базируется на тепловом действии электронного луча, и стимуляция: изменения состава поверхностного слоя протекает по термическому каналу. Предварительный технологический подогрев стекла, кроме активации чисто по-

верхностных процессов удаления сорбированной воды и ионов ОН (дегидратация и дегидроксилирование), вызывает выход на поверхности элементов с положительной энергией сегрегации (например, натрий).

При длительной выдержке стекла в вакууме при температуре подогрева меньше температуры стеклования  $T_g$ , возможно испарение щелочных ионов и обеднение тонкого слоя. Однако, так как время подогрева при ЭЛО (30-50 мин.) значительно меньше времени формирования обедненного слоя (8 час), то определяющие обеднение процессы десорбции и диффузии протекают в основном при электронном облучении. При этом процессом, лимитирующим изменение химического состава поверхности, является десорбция, так как энергия активации диффузии ионов натрия и калия (92-96 кДж/моль) значительно меньше энергии активации десорбции (200 кДж/моль) этих ионов в расплаве. Возможность обеднения поверхности вызвана локальностью процесса расплавления и ограничением потока диффузии из объекта в связи с резким (*~rfcy*) спадом температуры и коэффициента диффузии по глубине.

Для описания процесса десорбции воспользуемся соотношением Поляни - Вигнера для скорости десорбции двумерного гомоядерного поверхностного газа

$$N(t) = -\frac{dC}{dt} = \omega C^n(t) \exp\left(-\frac{E}{R}\right) \quad (1)$$

где  $C(t)$  – поверхностная концентрация в момент времени  $t$ ,  $n$  – порядок десорбции (будем полагать, что у нас реализуется неассоциативная десорбция и  $n = 1$ ),  $\omega$  – частотный фактор десорбции (в общем случае функция  $E$  и скорости нагрева),  $E$  – энергия активации десорбции,  $T(x,y,t)$  – температура поверхности ( $y = 0$ ), как функция времени  $t$  и координаты  $x$ .

Обеднение поверхностного слоя под действием электронного луча может быть оценено по соотношению  $h \approx \sqrt{D_i \cdot \tau}$ , где  $D_i$  – коэффициент диффузии  $i$ -го компонента,  $\tau$  – время существования ванны расплава. Используя

уравнения расчета тепловых полей можем записать уравнение для оценки глубины зоны обеднения поверхностного слоя:

$$h \approx \left[ D_i \cdot \frac{(1 - X_n + X_m)}{V} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

Коэффициент диффузии  $D_i$   $i$ -го компонента можно определить из уравнения Стокса-Эйнштейна :

$$D_i = k \cdot T / (\mu \cdot r_i), \quad (3)$$

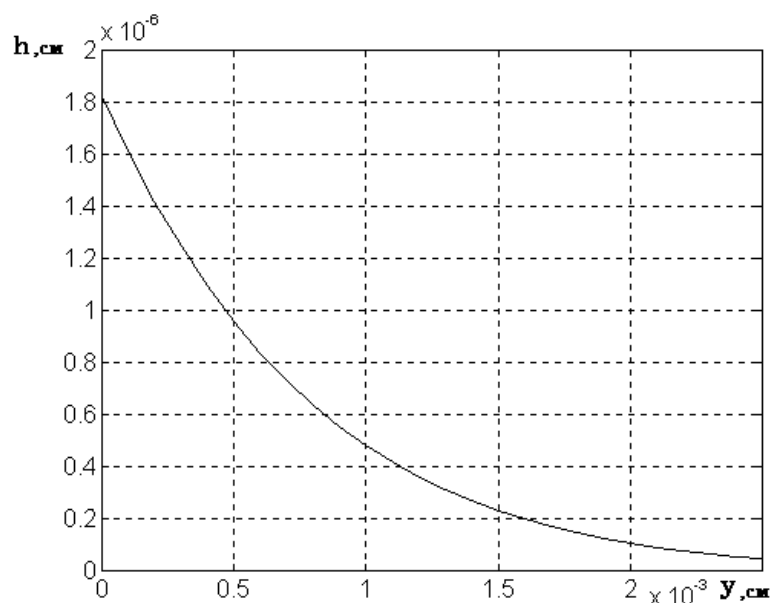
где  $k$  - постоянная Больцмана;  $T$ -температура;  $\mu$  - коэффициент вязкости материала при данной температуре;  $r_i$  - радиус иона  $i$ -го компонента.

Используя соотношения (2), (3) и характеристические параметры ЭЛО материала можем оценить глубину обеднения поверхности слабосвязанными элементами в зоне расплава.

Зная функцию распределения температуры по глубине можем определить изменение вязкости материала по глубине, используя уравнение Френкеля–Андрате, которое справедливо в области температур выше  $T_f$  (для стекла  $T_f=550^0\text{C}$ ):

$$\mu = A \cdot \exp(E_\mu / R \cdot T) \quad (4)$$

где  $E_\mu$ —свободная энергия активации;  $R$ —универсальная газовая постоянная;  $T$ —температура;  $A$ —константа, зависящая от химической природы вещества. В результате, подставляя выражение (4) в (3), а за тем в (2) можем получить глубину обеднения поверхности на поверхности подложки (рисунок 1).



**Рисунок 1** - Глубина обеднения поверхностного слоя от поверхности в глубь материала

Из полученной кривой изменения толщины обеднения поверхностного слоя по глубине поверхности можно заключить, что поверхность материала в рабочей зоне, в среднем, обедняется на глубину до 10нм щелочными элементами стекла.

Для описания полной картины, протекающей на поверхности при ЭЛО, необходимо рассмотреть процесс десорбции и удаления различных загрязнений и элементов диффузии. Процесс десорбции в нашем случае описывается уравнением Поляни–Вигнера (1). Поскольку скорость десорбции экспоненциально зависит от температуры, то при нагреве поверхности она резко возрастет. Можно предположить, что при ЭЛО температура поверхности поднимается линейно, и с учетом уравнения нагрева расплава можем записать:

$$T(x) = T_0 + \beta_1 \cdot x^{1/2}, \quad (5)$$

где  $\beta_1 = \frac{g}{\lambda} \sqrt{\frac{a \cdot \pi}{V}}$  – параметр, характеризующий скорость нагрева.

В этом случае уравнение десорбции запишется в виде:

$$-\frac{dC}{dT} = \frac{2 \cdot C(t) \cdot \omega}{V \cdot \beta_1^2} \exp(-E_d/R \cdot T) \cdot (T - T_0), \quad (6)$$

проводя замену  $U = E_d / R \cdot T$  и интегрируя правую часть уравнения по  $U$ , получаем зависимость  $C$ , от температуры:

$$C = C_0 \exp \left\{ \frac{\omega \cdot E_d \cdot T_0}{V \cdot R \cdot \beta_1^2} \left[ \frac{\exp(-U_0)}{2} \left( \frac{1}{2U_0} + 1 \right) - \frac{\exp(-U)}{2} \right. \right. \\ \left. \left. \frac{T}{T_0} \cdot \left( \frac{2}{U_0} - \frac{1}{2U} + 1 \right) + \left( 1 + \frac{U_0}{2} \right) \cdot (E_i(-U) - E_i(-U_0)) \right] \right\} \quad (7)$$

Температура, как функция координаты и времени, находится из уравнения нагрева расплава, а интегральное выражение  $E_i(-U) = -\int_u^\infty \frac{e^{-u}}{U} dU$  можно разложить в ряд. Выражение (7) позволяет оценить степень десорбции элементов с поверхности при энергии десорбции  $E_d = 171,5 \cdot 10^3$  Дж. моль<sup>-1</sup> (рисунок 2). Так как процессы диффузии и десорбции экспериментально разделить трудно, то принято называть общим термином - обезгаживание. Для полного обезгаживания необходимо, чтобы этот процесс протекал за время меньшее или равное времени существования расплава. При невыполнении этого условия процесс адсорбции начинает преобладать над десорбцией и поверхность теряет свои первоначальные свойства. Определить время обезгаживания канала можно при использовании уравнения газового баланса в вакуумных системах:

$$\frac{dP}{dt} + \frac{P}{\tau} = d \cdot C(t) \quad (8)$$

$$d = S / (k \cdot V), \quad \tau = V / U$$

где  $S$  – внутренняя поверхность канала,  $k$  – поверхностная плотность молекул при давлении 1 Тор.,  $V$  – объем канала,  $U$  – пропускная способность канала (зависит от режима течения газа).

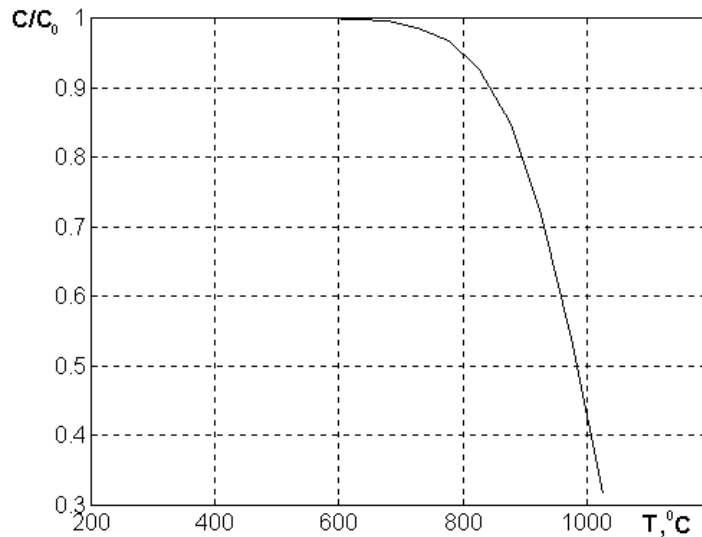


Рисунок 2 - Зависимость степени десорбции с поверхности от температуры

Пропускную способность микроканала можно определить по формуле:

$$U = \frac{\pi}{3} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot m}} \cdot \frac{d^3}{\ell}, \quad (9)$$

где  $m$  – масса молекул газа;  $d$ ,  $\ell$  – диаметр и длина канала соответственно. Решение дифференциального уравнения (8) можно получить в виде:

$$P(t) = d \cdot C(t) \cdot \tau + B \cdot \exp(-t/\tau), \quad (10)$$

при  $t = 0$   $B = P(0) - d \cdot C(0) \cdot \tau$ .

Подставляя в уравнение (9) ранее найденное значение  $C(t)$  из (7) можем оценить время, за которое обезгаживается поверхность подложки при электронно-лучевой обработке.