

УДК 538.975+539.26

Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, В.О. Коцюбинський, І.П. Яремій

Механізми дефектоутворення в монокристалічних плівках залізо-ітрієвого гранату при іонній імплантації легкими іонами

Прикарпатський університет ім. В. Стефаника
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, Україна

Розглянуто механізми дефектоутворення при імплантації епітаксійних ферит-гранатових плівок залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) іонами B^+ середніх енергій. Показано, що іонізація внутрішніх електронних оболонок аніонів ґратки внаслідок непружного гальмування імплантанта з наступною появою шляхом оже-каскаду позитивного іона може спричинити його викид з вузла за рахунок електростатичної взаємодії з ближнім оточенням. Проведено чисельні розрахунки розподілу дефектів, утворених як внаслідок пружних, так і непружних зіткнень імплантанта вздовж проективного пробігу. Проаналізовано процес ударного пружного дефектоутворення у випадку імплантації легкими іонами середніх енергій. Отримані результати доводять наявність двох областей початку руйнування структури (в зонах максимальних електронних та ядерних енергетичних втрат).

Ключові слова: залізо-ітрієвий гранат, іонна імплантація, електронні та ядерні енергетичні втрати.

Стаття поступила до редакції 17.11.2002; прийнята до друку 3.01.2003

I. Вступ

Межі застосування епітаксійних монокристалічних ферит-гранатових плівок (ФГП) в якості активного середовища при створенні пристроїв функціональної мікроелектроніки значно розширюються завдяки локальній модифікації їх структурних і, відповідно, магнітних властивостей шляхом іонної імплантації.

Вивчення процесу радіаційного дефектоутворення та релаксації імплантаційно-індукованого напруженого стану в приповерхневих шарах ФГП присвячено цілий ряд робіт, наприклад [1, 2]. Проте, можливість генерації дефектів структури при релаксації збудженої проходженням імплантанта електронної підсистеми мішені в жодній роботі не розглядалося. В ряді випадків експериментальні результати важко інтерпретувати в припущенні про генерацію дефектів тільки внаслідок пружних парних зіткнень [3]. Труднощі виникали і при спробах відновити інформацію про структуру порушеного шару імплантованих ферит-гранатів за рентгенодифрактометричними даними. В роботі [4] експериментальні результати задовільно апроксимувалися тільки припускаючи, що незалежно від пружноіндукованих порушень структури наявний профіль дефектів, утворених в результаті непружного гальмування, модельно представлений у вигляді вітки гаусіани.

Метою даної роботи є оцінка ефективності непружного механізму створення дефектів при

імплантації легких іонів в монокристалічні ФГП та детальний розгляд процесу дефектоутворення внаслідок пружних енергетичних втрат імплантанта.

II. Механізми дефектоутворення в монокристалічних плівках ЗІГ

а) Утворення дефектів при пружних зіткненнях

Високоенергетичний іон в процесі гальмування в кристалі, втрачає свою енергію як внаслідок пружних зіткнень із зарядженими ядрами атомів, екранованими електронними оболонками, так і непружних зіткнень, зумовлених збудженням та емісією електронів в цих оболонках. Величина енергетичних втрат іона визначається співвідношенням:

$$\frac{dE}{dx} = N_0 [S_n(E_i) + S_e(E_i)],$$

де N_0 – концентрація атомів мішені (для ЗІГ $N_0 = 8,4 \cdot 10^{22}$ іонів/см³), E_i – енергія іона, $S_n(E_i)$ та $S_e(E_i)$ – перерізи ядерного та електронного гальмування відповідно.

Переріз ядерних зіткнень визначається як :

$$S_n(E_i) = \int_0^{E_m} E_n d\sigma(E_i, E_n),$$

де $d\sigma(E_i, E_n)$ – диференціальний поперечний переріз взаємодії ($d\sigma = 2\pi p dp$); p – прицільна відстань; E_n – енергія, яка передається рухомих іоном

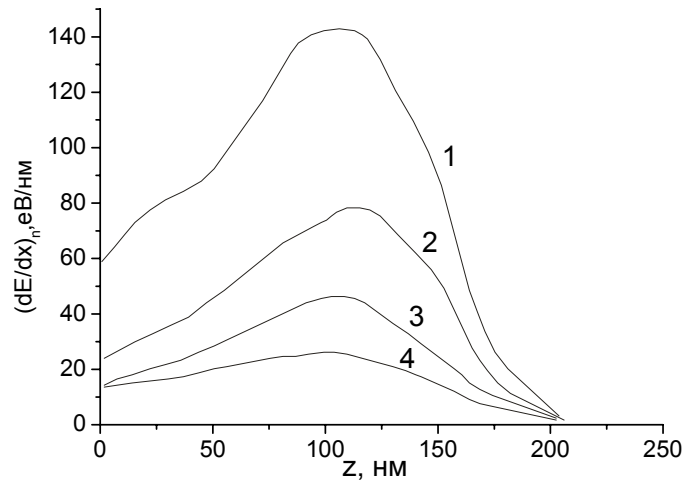


Рис. 1. Розподіл по глибині ядерних втрат (1 – сумарні; 2, 3, 4 – енергія, адсорбована атомами кисню, заліза та ітрію відповідно). Імплантація V^+ , $E = 80$ кеВ.

атомам мішені при зіткненні; E_m – максимальна енергія, яка передається при будь-якому зіткненні.

При імплантації ЗІГ іонами V^+ з енергією 80 кеВ (типовий режим при імплантації в промислових умовах), превалюючим є електронні втрати (~80%), що становили для умов експерименту ~400 еВ/нм. Відповідно до [5] переріз ядерних втрат $S_n(E_i)$ згідно з теорією ЛШШ на основі міжатомного потенціалу взаємодії Фірсова для легких частинок середніх енергій (10-100 кеВ) не залежить від енергії частинок і визначається співвідношенням:

$$S_n(E_i) = 2,8 \cdot 10^{-15} \frac{z_1 z_2 M_1}{\left(z_1^{2/3} + z_2^{2/3}\right)^{1/2} (M_1 + M_2)},$$

(еВ·см²/атом), де z_1, z_2 та M_1, M_2 – порядкові номери та маси іона-імплантанта та атома мішені відповідно. $S_n(E_i)$ в нашому випадку становить $0,6 \cdot 10^{-14}$ еВ·см²/атом. Число атомів, зміщених внаслідок пружних зіткнень може бути знайдене за співвідношенням [4]:

$$N_k(D) = D N_0 \frac{\xi \cdot S_n(E_i)}{2E_d},$$

де D – флюенс іонів; ξ – корелюючий множник, $\xi = 0,8$; E_d – порогова енергія зміщення іона з вузла ґратки. Оскільки досліджувані плівки володіють аналогічною до гадаліній-галлієвого гранату кристалічною структурою і дані щодо значень E_d для іонів в структурі ЗІГ відсутні, то при розрахунках використовувалися дані роботи [5], відповідно до якої значення E_d для іонів Gd^{3+} , Ga^{3+} та O^{2-} в структурі $\{Gd^{3+}\}_3 [Ga^{3+}]_2 (Ga^{3+})_3 O^{2-}_{12}$, становлять 66, 56 та 30 еВ. Розрахований з використанням програми SRIM-2000 розподіл по глибині ядерних втрат імплантанта для застосованих умов експерименту представлено на рис. 1.

Енергія, передана V^+ ($E = 80$ кеВ) в ядерну

підсистему матриці по всій довжині треку не досягає значень, необхідних для утворення вторинних дефектів [6]. Іоном-імплантантом втрачається в середньому ≈ 80 еВ при проходженні приблизно однієї елементарної комірки ($a = 1,2376$ нм), в якій знаходиться 160 атомів. Тому імплантант в процесі гальмування в кристалі формуватиме трек з віддалених один від одного на відстань ≈ 1 нм ізольованих скорельованих пар Френкеля. Руйнування структури відбувається у процесі зростання флюенсу опромінення, як результат накопичення точкових дефектів з наступним їх зв'язуванням у комплекси.

Виходячи з характеру генерації радіаційних дефектів можна припустити, що термічно активована рекомбінація пари вакансія-вкорінений іон високоїмовірна саме між первинними компонентами пари (анігіляція скорельованих пар). При утворенні дефекту за Френкелем, атом перейшовши з вузла в міжвузля виходить за межі першої координаційної сфери і потрапляє в потенціальну яму. В нестійких парах атом зберігає зв'язок зі своєю вакансією, навколо якої утворюється зона нестійкості.

Розміри зони нестійкості навколо рівноважного положення у вузлі ґратки, потрапивши в межі якої вибитий атом з мінімальними затратами енергії може рекомбінувати з власною вакансією, розраховано за співвідношенням [7]:

$$r_0 = \sqrt{\frac{e^2 a}{4\pi\epsilon_0 U_m}},$$

де a – середня відстань між атомами кристалічної ґратки (для ЗІГ $a \approx 0,226$ нм), U_m – енергія міграції міжвузловинного атома. Відповідно до [8] енергія активації процесу міграції $U_m \approx 3$ еВ, і радіус зони нестійкості r_0 для вкорінених атомів в структурі гранату становить $\approx 0,35$ нм.

б) Утворення дефектів при непружних зіткненнях

В порівнянні з вищеописаним механізмом, процеси збудження та релаксації електронної підсистеми кристалу значно складніші та різноманітніші. На відміну від ударних пружних механізмів, ця проблема до цього часу мало вивчена, хоча накопичений великий експериментальний та теоретичний матеріал (огляд [9]). Існує ряд моделей утворення радіаційних дефектів внаслідок релаксації електронних збуджень, які можна розділити на два типи: електростатичні та електронно-коливні [9,10].

Перший механізм реалізується в ситуаціях, коли енергія електростатичної взаємодії заряджених електронних збуджень з іншими зарядами ґратки перевищує енергію взаємодій у кристалі. Необхідна умова – локалізація енергії непружної взаємодії в мікроскопічному об'ємі, що виконується при іонізації імплантатом внутрішніх електронних оболонок іона ґратки. Очевидно, що цей механізм з максимальною ймовірністю реалізується при непружній взаємодії імплантанта з аніонами ґратки гранату, оскільки саме іони кисню, на відміну від катіонів, не володіють сферичносиметричним ближнім оточенням. Оскільки потенціал іонізації К-оболонки кисню становить ≈ 800 еВ, що значно перевищує максимальні енергетичні втрати при гальмуванні (≈ 500 еВ/атом (див. рис. 1)), то вважатимемо, що збуджуватиметься тільки L-оболонка. Відповідно до [10], для легких атомів ($Z \leq 20$) ймовірність релаксації збуджених глибоких електронних оболонок шляхом безвипромінювального оже-каскаду ψ_L близька до одиниці, з середнім зарядом утворених іонів при збудженні L-оболонки $2 \div 3$.

Для електростатичного механізму дефектоутворення необхідне одночасне виконання двох критеріїв: енергетичного і часового. Енергія кулонівської взаємодії багатократно-іонізованого іона з ефективним зарядом ґратки повинна перевищувати енергію, необхідну для його зміщення у міжвузля. Для перевірки виконання енергетичної умови було здійснено розрахунок кулонівської енергії міжіонної взаємодії в модельному кластері для випадку зміни заряду статистично випадкового аніона в межах $-2 \div 1$ в залежності від відстані для площини, що містить цей аніон та найближчі до нього аніон та катіон. Виявлено, що для більшості нееквівалентних положень аніонів енергетичний критерій виконується. Отримані результати є суто якісними, оскільки для коректного розрахунку необхідним є застосування методів молекулярної динаміки з використанням екранованих потенціалів та врахуванням поляризації іонів, що враховуючи складність структури є окремою складною задачею.

Таким чином, для того, щоб міг відбутися електростатичний викид іона з вузла в міжвузля за першу координаційну сферу, необхідною умовою є утворення внаслідок оже-каскаду короткоживучого

іона O^+ .

Часовий критерій полягає в тому, що час існування заряду на іонізованому атомі τ_d повинен перевищувати час τ_{dis} , необхідний для виходу його у міжвузля. Типовий час зміщення $\tau_{dis} = \omega_D^{-1}$

(ω_D - дебаєвська частота коливань іонів у вузлах ґратки) і становить для ЗІГ $\sim 1,3 \cdot 10^{-14}$ с.

Час нейтралізації атому з іонізованою L-оболонкою визначається часом протікання оже-каскаду та часом локалізації заряду на атомі після закінчення переходу. Час протікання електронних переходів зменшується з ростом порядкового номеру і для бору становить $\leq 2 \cdot 10^{-14}$ с (для безвипромінювального переходу). Крім того, в кристалах з достатньо широкою забороненою зоною, за рахунок сильної делокалізації валентних електронів і значить зменшення ймовірності переходу електрона з валентної зони в незаповнену оболонку цей час ще збільшується. Час існування заряду на атомі визначається типом хімічного зв'язку і для більшості діелектриків приблизно на порядок перевищує період коливань атомів в ґратці [10]. Таким чином, ймовірність утворення дефекту за часовим

критерієм $\psi_\tau = \exp\left(-\frac{\tau_{dis}}{\tau_d}\right)$ у нашому випадку

може наближатися до одиниці [9]. Отже, у випадку іонізації L-оболонки іона кисню утворення дефекту шляхом електростатичного виштовхування є високоймовірним.

Чисельні розрахунки диференціального перерізу іонізації L-оболонки було зроблено на основі роботи [11]. Вважалось, що енергія збудження оболонок розподілена рівномірно між електронами L-оболонки і витрачається на іонізацію безпосередньо після зіткнення. Тільки та частина енергії, якої недостатньо для подальшої іонізації, може випромінитися, чи залишитися в метастабільному стані збудження атомів.

Вираз для залежності диференціального перерізу іонізації i-го атому мішені від координати імплантанта можна представити у виді:

$$\sigma(x) = \sum_{a=\Delta a}^{R_{\max}} \left(\sigma_0 \left[\frac{V_0 - (V_0 - U_0)x/a}{U_0} \right]^{1/5} - 1 \right)^2 \cdot I_a/I$$

$$U_0 = \left[\frac{23 \cdot 10^6 E_i}{(Z_1 + Z_2)^{5/3}} \right] \text{ см/с,}$$

$$\sigma_0 = \left[\frac{33 \cdot 10^{-16}}{(Z_1 + Z_2)^{2/3}} \right] \text{ см}^2,$$

$$I_a/I = \frac{\int_{a-\Delta a}^{a+\Delta a} \exp\left[-\frac{(x-R_p)^2}{\Delta R^2}\right] dx}{\int_0^{R_{\max}} \exp\left[-\frac{(x-R_p)^2}{\Delta R^2}\right] dx},$$

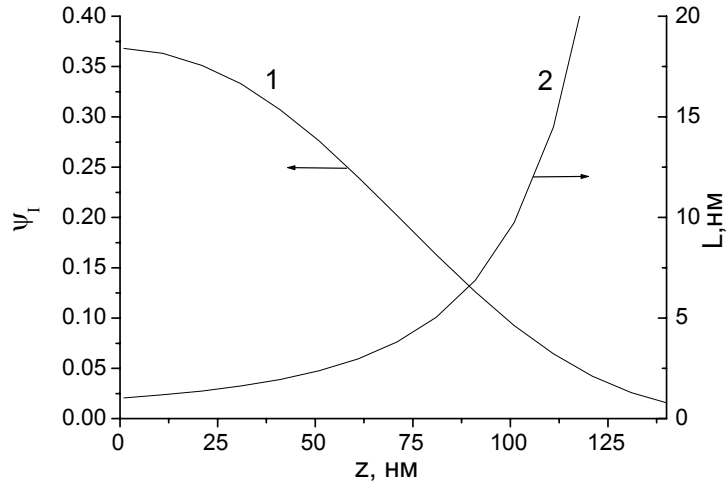


Рис. 2. Розподіл по глибині порушеного шару середньої ймовірності іонізації одного атома на 1 нм проективного пробігу та середньої довжини вільного пробігу імплантанта між двома послідовними актами іонізації.

де V_0 – початкова швидкість іона, E_i – енергія іонізації електронної L-оболонки, x – глибина, відраховувана від поверхні зразка, a – глибина, на якій енергія імплантанта стає меншою E_i , R_{max} , R_p – максимальний та проективний пробіги іона.

Множник I_a/I введено для врахування статистичного розподілу пробігів імплантанта в мішені. Він визначає відносну кількість імплантованих іонів, що осіли в межах шару $[a-\Delta a, a+\Delta a]$, іонізуючи мішень на відрізку проективного пробігу $[0, a]$. Залежність іонних пробігів від глибини порушеного шару можна описати зшивкою двох гаусівських розподілів з півшириною $\Delta R_p=R_1$ ($x \leq R_p$) і $\Delta R_p=R_2$ ($x > R_p$). Параметри R_p , R_1 і R_2 визначалися з результатів окремого математичного моделювання процесу імплантації.

Середня ймовірність $\psi_I(n, \Delta x)$ іонізації елект-

ронних оболонок n іонів ґратки на елементі проективного пробігу Δx задається розподілом $\psi_I(n, \Delta x) = \exp(-\Delta x/L) (\Delta x/L)^n / n!$ і пов'язана з середньою довжиною L вільного пробігу імплантанта між двома послідовними актами іонізації [10]:

$$L = (\sigma(x) \cdot N_e)^{-1}$$

(N_e – середня кількість електронів на оболонці в одиниці об'єму мішені). Розраховано середню ймовірність іонізації одного атома на 1 нм проективного пробігу (рис. 2). Таким чином, ймовірність акту іонізації L-оболонки в приповерхневій зоні $0 \leq x \leq 50$ нм становить $\approx 30\%$. Середній вільний пробіг імплантанта між двома послідовними актами іонізації в цій зоні становить 1,6 нм.

Розподіл концентрації пружно та непружно індукованих радіаційних дефектів з глибиною розраховувалося за співвідношенням:

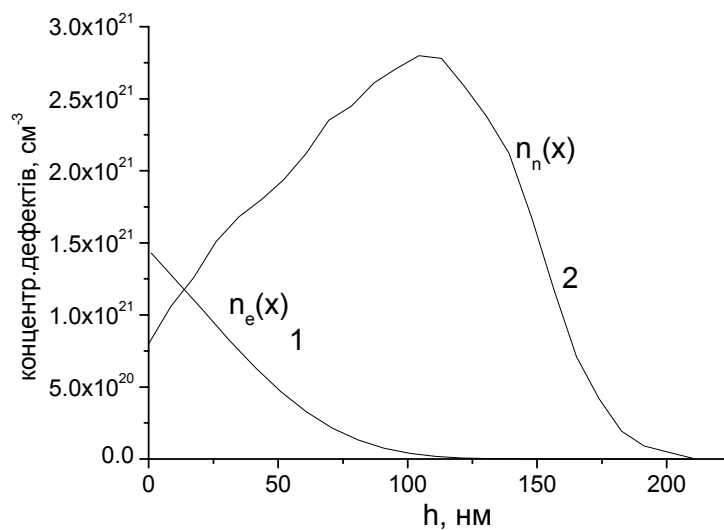


Рис. 3. Теоретично розрахований розподіл концентрації дефектів, утворених внаслідок релаксації електронних збуджень (1), непружних ядерних втрат (2). Імплантація B^+ ($E = 80$ кеВ, $D = 8 \cdot 10^{14}$ см⁻²).

$n_{e,n}(x) = \sigma_{e,n}(x) N_0^{e,n} D$ [12], де $\sigma_{e,n}(x)$ – диференціальні перерізи непружного та пружного дефектоутворення, D – флюенс опромінення (рис. 3). Для $n_e(x)$ вираз додатково помножувався на ймовірності $\psi_I(n, \Delta x)$, ψ_τ , ψ_L ; $N_0^{e,n}$ – концентрація іонів та аніонів в одиниці об'єму.

Таким чином, в приповерхневій зоні $x \leq 50$ нм ефективність дефектоутворення внаслідок релаксації збуджень електронної підсистеми мішені співмірна з ефективністю дефектоутворення при ядерному гальмуванні. На більших глибинах дефекти генеруються внаслідок пружних втрат енергії імплантанта. Ці модельні розрахунки пояснюють результати експериментальних досліджень, в яких було виявлено наявність двох зон початку розупорядкування структури при імплантації легкими іонами – на поверхні та в області максимуму ядерних енергетичних втрат [3]. Оскільки досліджувані ФГП є високодосконалими монокристаллами з Густиною ростових дислокацій 10^3 - 10^4 см⁻² то найімовірнішим механізмом розупорядкування структури буде гомогенне зародження аморфної зони, як результат взаємодії дифундуючих простих дефектів з наступним утворенням нерухомого зародка нової фази, на якому накопичуватимуться інші дефекти (коагуляційний механізм).

При електронно-коливному механізмі електронне збудження трансформується в коливання мікроскопічної атомної конфігурації (локальний сильний нагрів). Для його реалізації необхідно щоб

збуджені електрони володіли енергією більшою за ширину забороненої зони кристалу. Для матеріалів зі структурою гранату (ізоляторів) такий механізм менш ймовірний в порівнянні з електростатичними і тому не враховувався при розрахунках, але очевидно, що необхідним є більш глибокий аналіз явищ, що відбуваються при релаксації електронно-коливних збуджень.

Вищеописана модель може бути застосована тільки при відносно невеликих флюенсах опромінення, коли ядерні та електронні енергетичні втрати можна вважати незалежними. Наростання дефектності структури веде до появи в забороненій зоні кристала додаткових рівнів, і таким чином значення енергії, необхідне для збудження електронної підсистеми мішені знижується, ефективність процесу непружного дефектоутворення зростатиме, але будь-які чисельні оцінки утруднені.

Б.К. Остафійчук – д.ф.-м.н., професор, проректор по науковій роботі, зав. кафедрою матеріалознавства та новітніх технологій;
В.Д. Федорів – к.ф.-м.н., доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
І.П. Яремій – молодший науковий співробітник;
В.О. Коцюбинський – к.ф.-м.н., асистент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] P. Gerard Ion implantation in magnetic garnet // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B19-20**, pp. 843- 850 (1987).
- [2] Б.К. Остафійчук, В.А. Олейник, В.М. Пыльпив и др. Кристаллическая и магнитная структура имплантированных слоев монокристаллических пленок железо-иттриевого граната: *Препр. / АН УССР. Ин-т металлофизики*, **1(91)**, К. 70 с. (1991).
- [3] В.К. Ostafichuk, V.D. Fedoriv, V.I. Kravets, B.V. Vasilishin and B.I. Yavorskii. Structure of the superficial layer of the Boron– Implanted Ferrite– Garnet Films // *Met. Phys. Adv. Tech.*, **15**, pp. 199- 207 (1995).
- [4] Б.К. Остафійчук, І.П. Яремій, В.І. Кравець, В.Д. Федорів, Л.С. Яблонь. Дослідження структурних змін в монокристалах ГГГ, модифікованих іонами бору при різних енергіях // *ФХТТ*, **3(3)**, сс. 437- 440 (2002).
- [5] Я.О. Довгій, В.И. Китык, А.О. Матковский, Д.Ю. Сугак, С.Б. Убизский. Квантовомеханический подход к образованию дефектных состояний в гадолиний – галлиевых гранатах // *ФТТ*, **34(4)**, сс. 1078-1087 (1992).
- [6] Б.К. Остафійчук, В.М. Ткачук, О.Н. Ворончак, Б.И. Яворский. О возможном механизме аморфизации поверхности феррит– гранатовых пленок вследствие ионной имплантации // *Металлофизика и новейшие технологии*, **16(8)**, сс. 51- 54 (1994).
- [7] Т.Д. Джафаров. *Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках*. Энергоиздат, М. 288 с. (1991).
- [8] В.О. Коцюбинський, В.В. Немошкаленко, Б.К. Остафійчук, Я.П. Салій, В.Д. Федорів, П.І. Юрчишин. Кінетика відпалу радіаційних дефектів в епітаксійних плівках залізо-ітрієвого гранату // *Металлофизика и новейшие технологии*, **23(11)**, сс. 1455-1464 (2001).
- [9] М.И. Клиnger, Ч.Б. Лушик, Т.Л. Машовец и др. Создание дефектов в твердых телах при распаде электронных возбуждений // *УФН*, **147(3)**, сс.523-558 (1985).
- [10] А.В. Двуреченский, А.А. Каранович, А.В. Рыбин. Механизм дефектообразования в кристаллах при неупругом торможении высокоэнергетических ионов // *ЖЭТФ*, **107(2)**, сс.493-503 (1995).
- [11] О.Б. Фирсов Качественная трактовка средней энергии возбуждения электронов при атомных столкновениях // *ЖЭТФ*, **36(5)**, сс.1517-1523 (1959).

- [12] Л. Бранявичюс, Ю. Дудонис. *Модификация свойств твердых тел ионными пучками*. Вильнюс, Мокслас, (1980).

В.К. Ostafiychuk, V.D. Fedoriv, V.O. Kotsubunskiy, I.P. Yaremiy

The Mechanisms of Defects Formation in Epitaxial Ferrite – Garnet Films during an Implantation by Light Ions

Preparation University, 57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk,

The mechanisms of defects formation in epitaxial ferrite – garnet films during an implantation by light ions are investigated. The ionization of inner electronic shells of lattice anions as a result of inelastic inhibiting action of an ion results in formation by Ouge-cascade of a multiply charged ion, which will be rejected from a node for account of electrostatic interaction with short-range environment. The allocation of imperfections derivated at elastic and inelastic collisions of an ion lengthways of path is calculated. The process of imperfections elastic formation at an implantation by light ions of medium energies is analysed. The obtained results prove presence of two areas of a structure fracture beginning (in zones of maximal nuclear and electronic losses of an ion).