

УДК 539.23: 537.311

Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, О.В. Морушко, П.М. Микитейчук,
Л.С. Яблонь, І.П. Яремій

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ РАДІАЦІЙНОГО ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ В ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРАХ ФГП, ІМПЛАНТОВАНИХ ІОНАМИ ФТОРУ

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, 76000 Івано-Франківськ, Україна,
e-mail: mvvtcv@mail.ru, тел: +(03422) 59-60-80

У роботі представлено результати математичного моделювання радіаційного дефектоутворення, що відбувається в приповерхневих шарах ферит-гранатових плівок унаслідок внесення в них іонів фтору з енергією 90 кеВ у дозовому інтервалі $1 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Показано, що критичною дозою при імплантації іонів F з енергією 90 кеВ можна вважати дозу, проміжну між $1 \cdot 10^{14}$ та $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, якій відповідає $\sim 2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ зміщених іонів гратки, що становить $\sim 30\%$ загальної кількості іонів.

Ключові слова: іонна імплантація, пара Френкеля, критична доза, деформований шар.

Вступ

Вивченню процесу радіаційного дефектоутворення в приповерхневих шарах ФГП присвячено цілий ряд робіт [напр., 1–3]. При утворенні радіаційного дефекту формується новий метастабільний стан, у якому один з атомів гратки кристалу займає положення в міжвузлі, залишаючи на своєму місці вакансію. Разом вони утворюють елементарний акт дефектоутворення – пару Френкеля, яка може на наступних етапах розділитись або залишитись зв'язаною електростатичним притяганням. Процес утворення френкелівської пари за механізмом пружного ударного зміщення прийнято характеризувати деякою ефективною енергією, яку називають пороговою енергією зміщення E_d . Ця величина характеризує висоту потенційного бар'єру, що розділяє положення атома в регулярному вузлі гратки і в такій міжвузельній конфігурації, у якій взаємне притягання його та залишеної вакансії не призводить до анігіляції компонент френкелівської пари. Отже, радіаційний дефект виникає, коли енергія, передана імплантантом іона мішені, перевищує порогове значення E_d .

Методи розрахунку концентрації радіаційних дефектів, що були розроблені для одноатомних матеріалів [4], можуть бути застосовані для багатоатомних сполук, припустивши, що генерація дефектів має незалежний характер для окремих підгруп складної сполуки. Для отримання кількісних характеристик процесу радіаційного дефектоутворення було здійснено математичне моделювання процесу іонної імплантації в ЗІГ за допомогою програми SRIM [5], що дозволило здійснити безпосереднє визначення розподілу іонних пробігів та індукованих ними дефектів. Вплив на результат основного недоліку програми – здійснення розрахунків у наближенні аморфної мішені – був зведений до мінімуму самими умовами експерименту: імплантація фтором проводилась у режимі, що виключає каналювання (під кутом $\sim 7^\circ$ відносно нормалі до площини плівки).

Існує цілий ряд ефектів, які виникають під час бомбардування монокристалів зарядженими частинками й сприяють їх гальмуванню або розсіюванню. Утрата енергії при таких ефектах зумовлена такими чинниками: непружними зіткненнями з ядрами, що викликає гальмівне випромінювання, збудження ядра або ядерні реакції; пружними зіткненнями зі зв'язаними електронами; непружними зіткненнями зі зв'язаними електронами гальмуючої речовини, при яких утрата енергії зумовлена збудженнями або іонізацією атомів чи молекул; пружними зіткненнями з ядрами, при яких частина кінетичної енергії передається атомам мішені. Перші два механізми не відіграють значної ролі, тому вважається, що високоенергетичний іон у процесі гальмування в кристалі втрачає свою енергію внаслідок пружних зіткнень із зарядженими ядрами атомів, екранованими електронними оболонками, та непружних зіткнень, зумовлених збудженням та емісією електронів у цих оболонках. При цьому середня величина питомих утрат енергії для іона визначається як:

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

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 $S_e(E_i)$ – відповідно перерізи ядерного та електронного гальмування.

Результати математичного моделювання та їх обговорення

Під час математичного моделювання вважалося, що дефектоутворення відбувається тільки внаслідок передачі енергії імплантатом в ядерну підсистему мішені внаслідок пружних зіткнень; підпорогові ефекти (структурне розупорядкування при непружних процесах збудження та іонізації електронних оболонок) не враховувалися.

Вважалося, що атом-атомні взаємодії в каскаді взаємозалежні й абсолютно пружні. Іон-імплантант чи атом віддачі випадковим чином взаємодіє з атомом мішені. Ймовірність зіткнення вибитого атома з атомами різних підгруп пропорційна перерізу зіткнення з урахуванням концентрації атомів кожного сорту, їх енергії зв'язку в ґратці та порогових енергій зміщення. Повний переріз пружного зіткнення атомів має вигляд [6]:

$$\sigma_{ki} = \pi(R_k + R_i)^2,$$

де R_{ki} – радіуси атомів.

Диференціальні перерізи пружного й непружного зіткнення співмірні тільки в приповерхневій зоні товщиною 10–20 нм при товщині порушеного шару ~150 нм [2]. Розрахунок залежності іонізаційних і пружних енергетичних утрат іона-імплантанта від його початкової енергії представлено на рис. 1. При імплантації іонів фтору з енергією 90 кеВ переважаючими є електронні втрати (~ 68 %), що становили для умов експерименту 30,9 еВ/Å. Для даної енергії середня довжина проективного пробігу іона-імплантанта становить 1 200 Å.

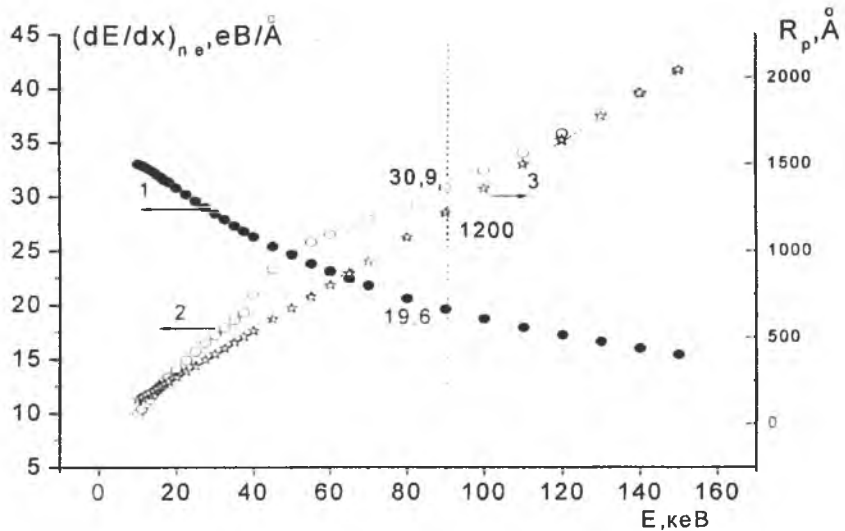


Рис. 1. Залежність енергетичних утрат, пов'язаних із пружним (1) та непружним (2) гальмуванням імплантанта, та середньої довжини проективного пробігу (3) від енергії імплантанта F⁺

Атом, що отримує кінетичну енергію $T < E_d$, не покидає свого вузла й дефекту не утворює. При $T > E_d$ атом зміщується, утворюючи пару Френкеля. Якщо енергія вибитого атома перевищує величину $T_{ion} \approx A$ [кеВ], де A – масове число атома, то вибитий атом утрачає свою енергію тільки на іонізацію. При $T < T_{ion}$, навпаки, втрата енергії атома віддачі відбувається виключно в пружних зіткненнях.

Енергія, яку отримує атом віддачі певного сорту l визначається за допомогою генератора випадкових чисел [7]:

$$T_l = Rnd(T_{max_l}),$$

де $Rnd(\sum_i \sigma'_{ki})$ – випадкове число з рівномірним розподілом густини ймовірності в діапазоні

$0 \dots \sum_i \sigma_{ki}$, максимальна енергія T_{max_l} , яку може передати рухомий атом, становить:

$$T_{max_l} = \frac{4M_k M_l}{(M_k + M_l)} I_k.$$

Енергія, що залишається в k -го атома після зіткнення, визначається:

$$T'_k = T_k - T_l.$$

При розвитку каскадів атом-атомних зміщень атоми, що володіють $T > E_d$, створюють власні каскади, поки T не стане менше E_d .

З розрахованих за допомогою програми SRIM-2003 розподілу по глибині ядерних енергетичних утрат іона-імплантанта (рис. 2) та розподілів імплантованих іонів фтору й зміщених іонів матриці (рис. 3) видно, що максимум імплантованих іонів фтору знаходиться на глибині $\sim 1000 \text{ \AA}$, максимуми зміщених іонів матриці та ядерних енергетичних утрат збігаються й дорівнюють $\sim 650 \text{ \AA}$.

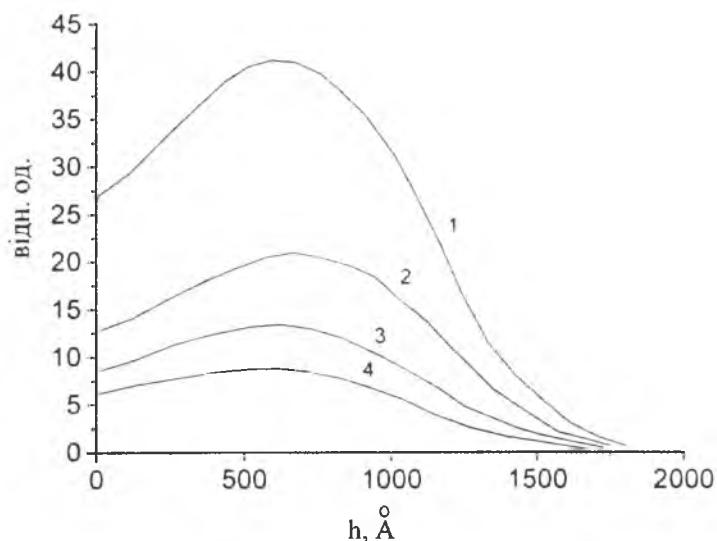


Рис. 2. Розподіл по глибині ядерних енергетичних утрат (1 – сумарні; 2, 3, 4 – енергія, передана атомам кисню, заліза та ітрію відповідно). Імплантація іонами F^+ , $E = 90 \text{ кеВ}$

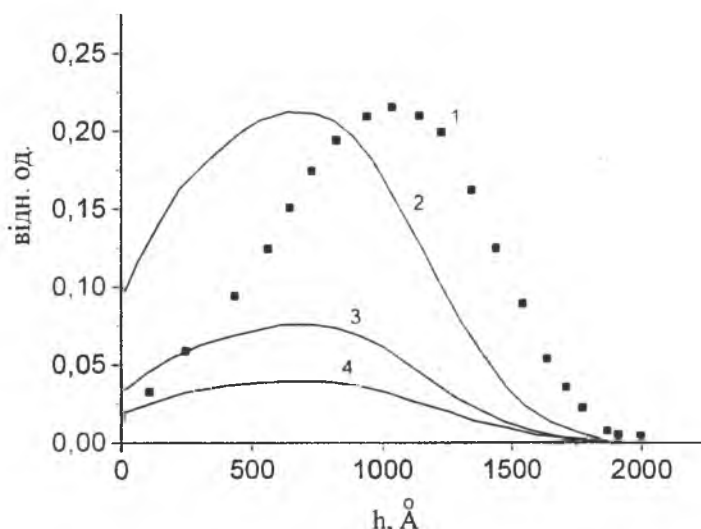


Рис. 3. Розподіли імплантованих іонів фтору (нормовано до дози) – 1 та зміщених іонів матриці (2, 3, 4 – кисню, заліза та ітрію відповідно). Імплантація іонами F^+ , $E = 90 \text{ кеВ}$

Траєкторії 5 000 іонів-імплантантів та вибитих ними іонів матриці представлено на рис. 4. Як бачимо, бокове розсіяння іонів фтору співмірне з проективним пробігом.

Статистична обробка даних, одержаних при моделюванні процесу іонної імплантації, показала, що максимально ймовірним є процес генерації френкелівських пар $\sim 60\%$; розвитку каскаду з двох атомів віддачі $\sim 20\%$, трьох – 8% , чотирьох – 5% . Середній об'єм розупорядкованої ділянки $V = 20 \text{ \AA}^3$. Для проаналізованих статистичних масивів (100 іонів-імплантантів)

чіткої залежності $V_A(h)$ не виявлено, хоча спостерігається максимум значення на глибині ~ 50 нм. Середній диференціальний переріз, що розраховувався зі статистичного розподілу енергій, переданих імплантованим атомом мішені, з глибиною в процесі гальмування, становить $\bar{\sigma}_n = 5,95 \cdot 10^{-16}$ см².

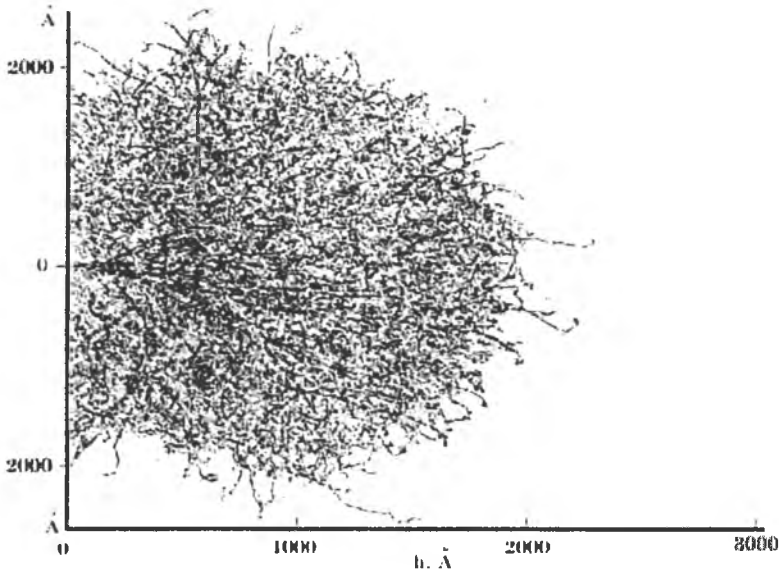


Рис. 4. Співвідношення розмірів окремого каскаду з розмірами області усередненого розподілу у випадку імплантації іонів фтору

Виходячи із 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 й потрапляє в потенціальну яму. У нестійких парах атом зберігає зв'язок зі своєю вакансією, навколо якої утворюється ділянка нестійкості. При значній концентрації зміщень імовірність того, що новоутворені компоненти пар Френкеля опиняться в ділянці нестійкості інших дефектів, зростає і збільшення концентрації радіаційних дефектів з ростом дози обмежується анігіляцією зміщених атомів на вже існуючих вакансіях. Накопичення радіаційних дефектів, що обмежується анігіляцією, описується рівнянням [7]:

$$dn_d / dn = N\sigma_d(1 - Vn_d), \quad (1)$$

розв'язок якого $n_d(D) = 1/V_n(1 - \exp[-N\sigma_d V_n D])$, де V_n – об'єм ділянки нестійкості, N – концентрація іонів мішені; ($N_{\text{M}} = 8,2 \cdot 10^{22}$ см⁻³); D – доза опромінення. У найпростішому випадку, який реалізується при імплантації легкими іонами ($M_i \ll \bar{M}_m$), зміна концентрації радіаційних дефектів описується рівнянням $n_d(D) = n_0 + N\sigma_d D$, де n_0 – концентрація генетичних (ростових) точкових дефектів; $n_0 \ll n_d$ [8].

Поява в кристалі точкових дефектів та їх комплексів призводить до спотворення кристалічної ґратки внаслідок зміщень оточуючих дефект іонів; за даної температури цей стан можна вважати квазірівноважним. У рамках такої моделі зміна об'єму кристала при внесенні сферичносиметричних дефектів у пружноізотропному середовищі є пропорційною до концентрації дефектів.

Таким чином, відносна максимальна деформація $(\Delta d/d)_{\text{max}}$, зафіксована експериментально рентгенодифрактометричним методом, є величиною чутливою до концентрації дефектів у порушеному шарі:

$$(\Delta d/d)_{\text{max}}(D) = \bar{V}_d n_d(D), \quad (2)$$

V_0 – ефективний об’єм дефекту (усереднений за дефектами всіх типів). Апроксимуючи експериментальну залежність $(\Delta d/d)_{\max}$ функцією (2) з урахуванням (1) (рис. 5), було отримано чисельні характеристики радіаційного дефектоутворення: радіус ділянки нестійкості становить $r_{0n} = 4,4 \pm 0,9 \text{ \AA}$, ефективний радіус дефекту $r_{ef} = 0,9 \pm 0,2 \text{ \AA}$; $r_{ef} = r_0 - r_l$; r_0 – радіус дефекту

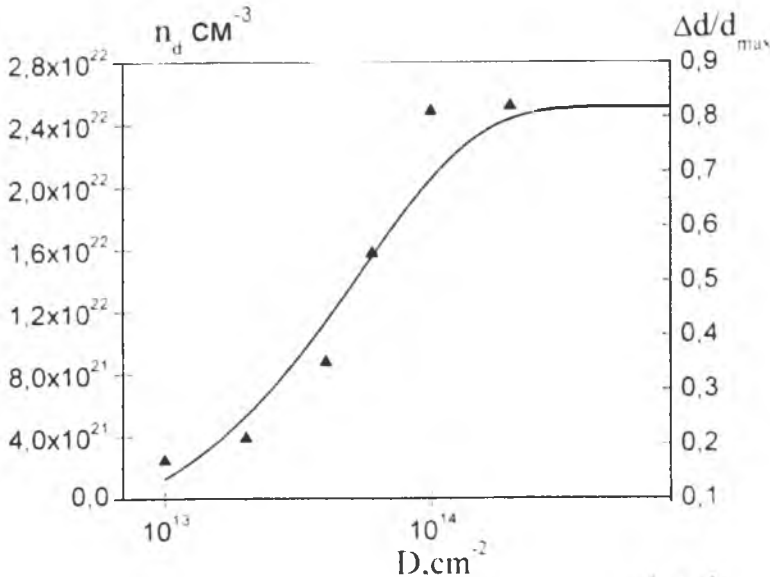


Рис. 5 Залежність відносної максимальної деформації $(\Delta d/d)_{\max}$ від дози імплантації іонами F^+ ($E = 90 \text{ кеВ}$) (маркери), апроксимація рівнянням (3.2) (суцільна лінія) та відповідні значення концентрації зміщених атомів.

після релаксації в порожнині радіуса r_l . Отримане значення r_{0n} корелює з отриманими значеннями радіуса ділянки нестійкості для випадку імплантації іонами B^+ ($E = 80 \text{ кеВ}$) у ЗІГ, де $r_{0n} = 3,5 \text{ \AA}$ [2].

Висновки

Установлено, що максимально ймовірним при іонній імплантації F^+ ($E = 90 \text{ кеВ}$) ФГП складу $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,545}Ga_{0,455}O_{12}$ є процес генерації френкелівської пари аніонна вакансія – вкорінений кисень; середній об’єм розпорядкованої ділянки, утвореної при каскаді атом-атомних зміщень, становить $\sim 20 \text{ \AA}^3$; усереднений радіус області нестійкості дефектів становить $4,4 \pm 0,9 \text{ \AA}$; ефективний радіус дефекту $0,9 \pm 0,2 \text{ \AA}$; концентрація дефектів при дозі $(1-2) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ становить $(2,6 \div 3) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, при цьому з регулярних положень зміщено $\sim 3 \%$ загальної кількості іонів; дозі $(1-2) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ відповідає $\sim 2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ зміщених іонів ґратки, що становить $\sim 30 \%$ загальної кількості іонів.

Критичною дозою при імплантації іонів F^+ з енергією 90 кеВ можна вважати дозу, проміжну між $1 \cdot 10^{14}$ та $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Установлено, що товщина деформованого шару в межах точності обчислень становить від $2\,500 \text{ \AA}$ до $3\,100 \text{ \AA}$ для діапазону доз $1 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

1. Остафійчук Б. К. О возможном механизме аморфизации поверхности феррит-гранатовых пленок вследствие ионной имплантации / Остафійчук Б. К., Ткачук В. М., Ворончак О. М. // Металлофизика и новейшие технологии. – 1994. – Т. 16, № 8. – С. 51–54.
2. Механізми дефектоутворення в монокристалічних плівках залізо-ітрієвого гранату при іонній імплантації легкими іонами / Остафійчук Б. К., Федорів В. Д., Кошубинський В. О., Яремій І. П. // ФХТТ. – 2003. – Т. 4, № 1. – С. 112–117.
3. Двуреченский А. В. Механизм дефектообразования в кристаллах при неупругом торможении высочайших энергетических ионов / Двуреченский А. В., Акаранович А. А., Рыбин А. В. // ЖЭТФ. – 1995. – Т. 107, Вып. 2. – С. 493–503.
4. Томсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах / М. Томсон. – М.: Мир, 1971. – 367 с.
5. Ziegler J. F. The Stopping and Range of Ions in Solids / Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U. – New York: Pergamon Press, 1985. – 321 p.
6. Бургуэн Ж. Точечные дефекты в полупроводниках / Ж. Бургуэн, М. Лано. – М.: Мир, 1985. – 304 с.
7. Displacement Defect Formation in Complex Oxide Crystals under Irradiation / Ubizskii S. B., Matkovskii A. O., Mironova-Ulmane N. [et al.] // Phys. Stat. Sol. – 2000. – Vol. A, № 177. – P. 349.

8. Применение метода ЯГР для изучения радиационных дефектов в ферритах / Бибикова Ю. Ф., Маткин В. М., Марчик И. И. [и др.] // Известия АН КазССР. Серия физико-математ. – 1982. – № 2. – С. 65–72.

The results of mathematical modeling of radiation defect that occurs in the surface layers of ferrite-garnet films, resulting in them making fluorine ions with energies 90 keV in the dose range of $1 \cdot 10^{13}$ – $2 \cdot 10^{14}$ cm². Shown that the critical dose for implanting ions F with energy 90 keV can be considered an intermediate dose between $1 \cdot 10^{14}$ and $2 \cdot 10^{14}$ cm², which corresponds to $\sim 2,5 \cdot 10^{22}$ cm⁻³ displaced lattice ions, which is ~ 30 % of the total number of ions.

Key words: ion implantation, Frenkel pair, the critical dose, strained layer.

Остафійчук Богдан Костянтинович – д.ф.-м.н., професор, член-кор. НАН України, ректор Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Будзуляк Іван Михайлович – д.ф.-м.н., с.н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Морушко Ольга Василівна – м.н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Микитейчук Петро Михайлович – студент V курсу фізико-технічного факультету;

Яблонь Любов Степанівна – к.ф.-м.н., доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Яремій Іван Петрович – к.ф.-м.н., докторант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.