

І.П. Яремій, В.Д. Федорів, С.І. Яремій

Особливості старіння приповерхневих шарів монокристалів ГГГ модифікованих імплантацією іонів He^+

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, 76000 Івано-Франківськ, Україна*

На основі аналізу результатів рентгеноструктурних досліджень вивчалися зміни кристалічної структури, які відбулися протягом 4 років в приповерхневих шарах монокристалів ГГГ, імплантованих іонами He^+ . Встановлено, що максимальна деформація в порушеному шарі протягом 38 місяців зростає, а далі спадає. Запропоновано пояснення вказаних змін максимальної деформації, виходячи з можливості перебудови та релаксації наведених іонним опроміненням радіаційних дефектів.

Ключові слова: монокристал, іонна імплантація, відносна деформація.

Стаття поступила до редакції 20.07.2009; прийнята до друку 15.12.2009.

Вступ

Розробка довговічних і надійних приладів, виготовлених на основі модифікованих іонною імплантацією епітаксійних гетероструктур, має важливе значення для радіоелектроніки. Зміна з часом фізичних властивостей характерна для всіх матеріалів, в тому числі і таких радіаційно стійких як ферит-гранати, а перебудова та міграція дефектів кристалічної ґратки у процесі експлуатації – основні фактори, що приводять до змін експлуатаційних характеристик пристроїв з імплантованими епітаксійними ферит-гранатовими плівками. Тому, важливим є вивчення часової стабільності структурних параметрів модифікованого шару, встановлення закономірностей перебудови його кристалічної структури в процесі старіння при кімнатних температурах та прогнозування їх поведінки в процесі експлуатації.

І. Об'єкти та методи дослідження

В епітаксійних плівках ферит-гранатів завжди існують ростові механічні напруги, які сприяють релаксаційним процесам як в самій плівці, так і в модифікованих іонною імплантацією приповерхневих шарах. Для виключення впливу вище вказаних ростових напруг на релаксаційні процеси в іонно-імплантованому шарі в якості модельного об'єкта для дослідження було вибрано пластини монокристалу гадоліній-галієвого гранату (ГГГ, $Gd_3Ga_5O_{12}$). З наукової точки зору гранати цікаві тим,

що вони є багатокомпонентним, багато-підґратковим матеріалом із складним базисом, який використовується в якості підкладок при епітаксійному вирощуванні ферит-гранатових плівок.

Монокристалічні пластинки ГГГ товщиною 0,51 мм було отримано зі зливка, вирощеного методом Чохральського з площиною зрізу (111). Післяростова обробка включала механічне шліфування, механічне, хіміко-механічне та хімічне полірування; поверхня відповідала 14 класу шорсткості. Вирощування проводилося на спеціальному обладнанні НВП "Карат" (м. Львів) в п'ятизонній печі для рідинно-фазової епітаксії Garnet-3.

Імплантація монокристалів ГГГ проводилася іонами He^+ з енергією $E = 100$ кеВ в межах доз $1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² в режимі, що виключає каналювання та самовідпал. Після опромінення іонами зразки зберігалися при кімнатній температурі.

Аналіз зміни кристалічної структури іонно-імплантованого шару ГГГ в процесі старіння проводився на двокристалльному рентгеновському дифрактометрі ДРОН-3 в бездисперсійній схемі з використанням випромінювання. В якості монохроматора використовувався досконалий монокристал ГГГ з площиною зрізу (111).

У зв'язку з тим, що в сучасних умовах обробка експериментальних дифрактограм відбувається з використанням різного програмного забезпечення, було проведено модифікацію системи управління рентгеновським дифракто-метром. В результаті чого, керування процесом зйомки, крім стандартного блоку автоматичного управління (БАУ), стало

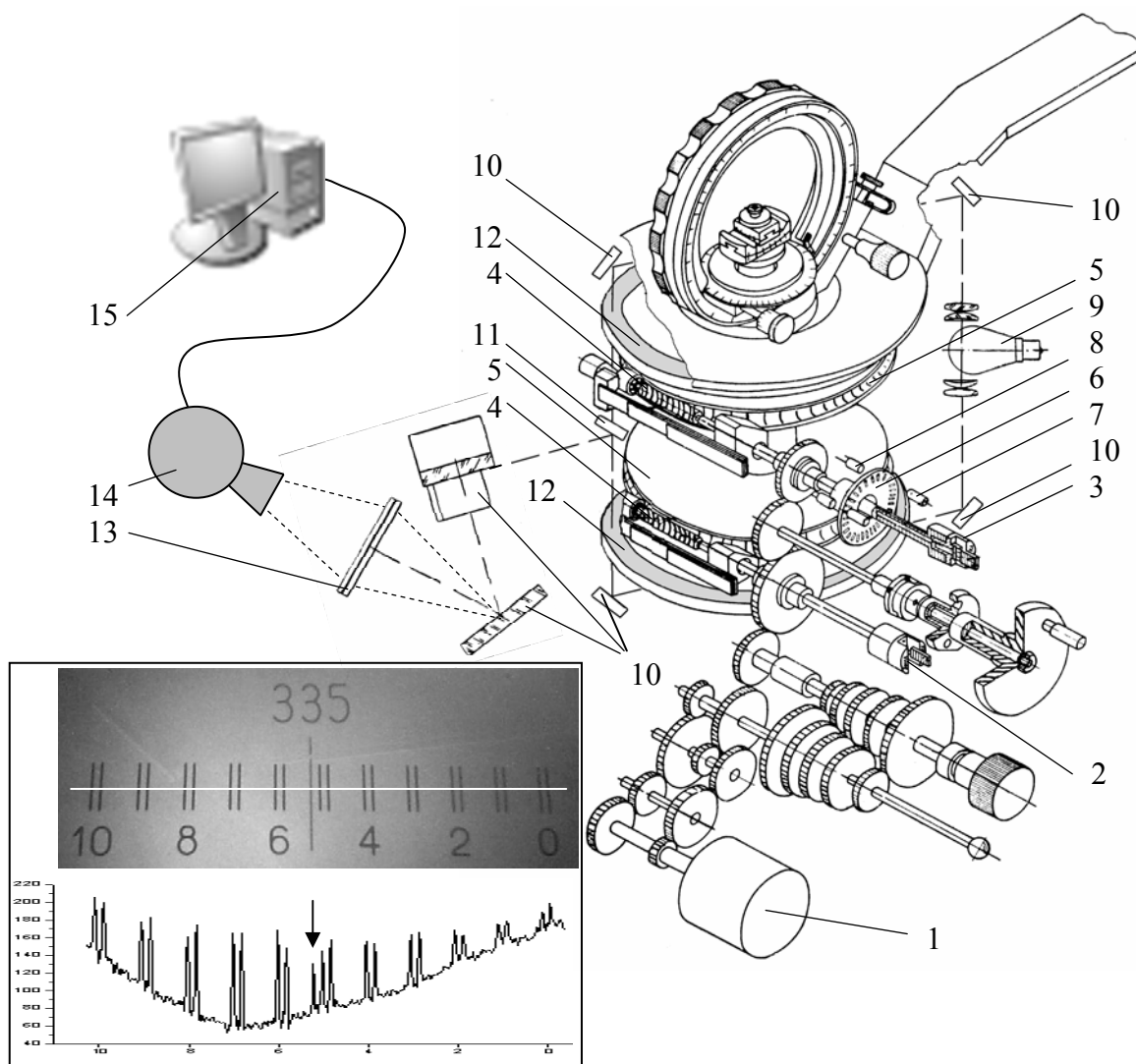


Рис. 1. Схеми гоніометра типу ГУР. На вставці – зроблена за допомогою вебкамери фотографія екрана та графік профілю вздовж горизонтальної білої лінії на фотографії (1– кроковий електродвигун; 2, 3 – рукоятки; 4 – черв’як; 5 – черв’ячне колесо; 6 – діафрагма; 7 – світлодіод; 8 – фотодіод; 9 – лампа; 10 – дзеркала; 11 – поворотне дзеркало; 12 – лімба; 13 – екран; 14 – вебкамера; 15 – комп’ютер).

можливим також і за допомогою комп’ютера, а інформація про інтенсивність дифрагованих променів має можливість відобразитися як на потенціометрі КСП-4, так і на моніторі ПК та записуватися у файл. Виходячи з того, що в гоніометрах ГУР-8 чи ГУР-5 при поточковій зйомці мінімальний крок повороту детектора $0,01^\circ$, що співрозмірне із півшириною кривих гойдання досконалих монокристалів, синхронний електродвигун РД-10 було замінено на кроковий ДШИ, управління яким здійснюється з комп’ютера, і який дає змогу проводити зйомку з меншим кроком по куту. Зручність вказаної модифікації особливо проявляється при наступному моделюванні кривих гойдання монокристалів та повнопрофільному аналізі дифрактограм полікристалів за допомогою методу Рітвелда.

Для одержання міток кутів на діаграмній стрічці самописця та для покroчного переміщення детектора

на кут до $0,01^\circ$ в стандартних гоніометрах змонтована діафрагма, яка дає можливість видавати фотодіодам імпульси через кожні $0,01^\circ$ (Рис. 1). Однак, при зйомках кривих гойдання монокристалів використання вказаної діафрагми для контролю кутів є неможливим, оскільки при даному методі зйомки інформативним є кут зразка, а за допомогою діафрагми можна контролювати тільки кут лічильника. Тому, для контролю кутового положення зразка та лічильника була розроблена приставка, за допомогою якої здійснюється відеонагляд за екраном гоніометра, на якому відображаються кути. Це оптимізує роботу оператора при виведенні у відбиваюче положення монокристалів чи підведенні до певного кута. Також передбачена можливість фотографування екрана гоніометра в процесі знімання дифрактограм через певну кількість експериментальних точок (або на кожній з них), з наступним використанням отриманих фотографій в

якості реперів для калібрування кута повороту зразка або лічильника. Вказаний метод визначення кутового положення дає можливість максимально контролювати кутові проміжки, оскільки промінь, що дає зображення на екрані, проходить через відповідний лімб, який жорстко зв'язаний із черв'ячним колесом та столиком зразка чи кронштейном детектора (рис. 1).

Для підвищення точності визначення кута будь-якої експериментальної точки було розроблене спеціальне програмне забезпечення, за допомогою якого можна проводити оцифрування фотографій вздовж вибраного напрямку. Наближаючи лінії лімба та реперні лінії піковими функціями (лоренціана, гаусіана) можна визначити кутове положення будь-якої експериментальної точки навіть через певний час після проведення зйомки. Проведена модифікація дала змогу підвищити точність визначення кута повороту зразка та детектора. Похибка вимірювання кутових інтервалів при цьому не перевищувала $0,0011^\circ$. Приклад такої перевірки показано на рис. 1

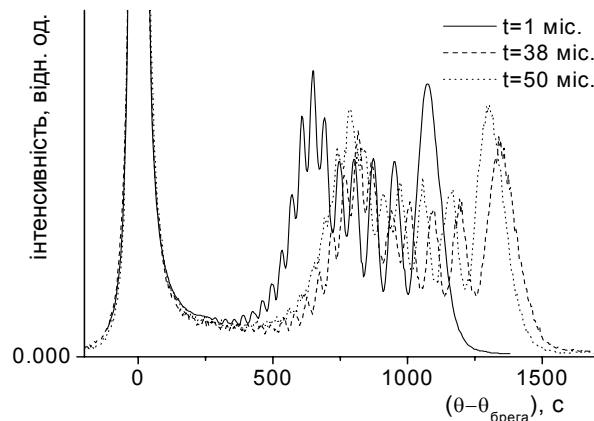


Рис. 2. Експериментальні КДВ, отримані від імпантованих іонами He^+ монокристалів ГГ на різних етапах старіння. (вставка).

Проведена модифікація дає змогу оператору швидше проводити підготовку зразка до зйомки, записувати дифрактограми відразу в цифровій формі, гнучко міняти необхідний крок по куту та час експозиції при поточковій зйомці з постійним часом набору імпульсів, а також уточнити кутове положення зразка та лічильника практично для кожної точки.

II. Рентгеноструктурні дослідження змін в іонно-імпантованих шарах

Зміни в параметрах кристалічної структури приповерхневого порушеного шару прослідковувалися на пластинах ГГ, імпантованих іонами He^+ з дозою $1 \cdot 10^{15}$, $2 \cdot 10^{15}$, $4 \cdot 10^{15}$, $6 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Результати проведених через певні проміжки часу рентгено-дифрактометричних досліджень показали

зміну параметрів порушеного шару (в першу чергу максимальної відносної деформації).

На КДВ отриманих від імпантованих іонами He^+ монокристалів ГГ спостерігається інтенсивна додаткова осциляційна структура. Приклад еволюції експериментальних кривих дифракційного відбивання з часом для дози $4 \cdot 10^{15}$ показаний на рис. 2. Як видно з рисунка, відмінності в положенні осциляцій на "хвостах" КДВ, отриманих в різний час, лежать за межами похибки приладу і можуть бути надійно встановлені.

Зміни з часом максимальної деформації, обчисленої за формулою $\varepsilon = ctg \theta \Delta \theta$, де $\Delta \theta$ – кутовий інтервал між головним берегівським піком, який відповідає відбиванню від ідеальної частини монокристалу та положенням останньої осциляції на додатковій осциляційній структурі представлено на рис. 3. Як видно з рисунка, максимальна деформація в іонно-імпантованому шарі протягом 38 місяців зростала, а потім почала зменшуватися.

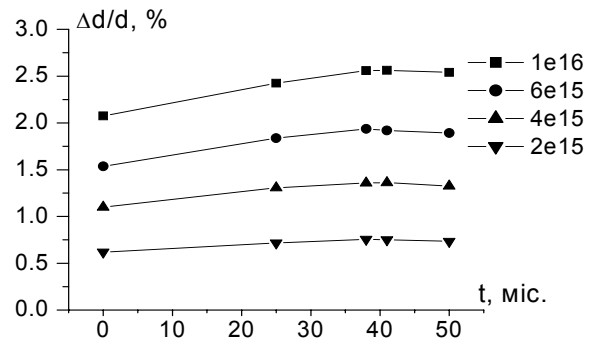


Рис. 3. Зміна з часом величини максимальної відносної деформації монокристалів ГГ імпантованих іонами He^+ ($E = 100 \text{ кеВ}$).

Однією з характеристик порушеного іонною імпантацією приповерхневого шару є профілі відносної деформації, для визначення яких було використано засоби динамічної теорії розсіяння рентгенівських променів у формі рівнянь Такаґі [1].

При низьких дозах іонної імпантації легкими іонами профілі відносної деформації пропорційні відповідним профілям радіаційних дефектів [2], які є сумою двох складових: дефектів, які формуються за рахунок ядерних та дефектів, які формуються за рахунок електронних енергетичних втрат. Як показали розрахунки, профіль дефектів (а отже і профіль відносної деформації) має складну залежність з глибиною, тому для одержання простої аналітичної формули, і без втрати точності, його можна записати у вигляді суми асиметричної та спадної гаусіан [3]:

$$D(h) = \begin{cases} D_{\max}^A \exp[-(h - R_p^A)^2 / \sigma_1^A] & \text{якщо } h < R_p^A \\ D_{\max}^A \exp[-(h - R_p^A)^2 / \sigma_2^A] & \text{якщо } h \geq R_p^A \end{cases} + D_{\max}^E \exp[-(h - R_p^E)^2 / \sigma^E]$$

де h – відстань, яка відраховується від поверхні в глибину кристалу, R_p^A – точка зшивки асиметричної

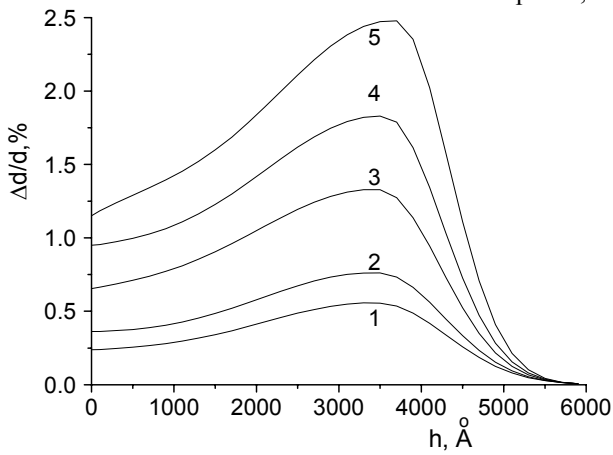


Рис. 4. Профілі відносної деформації в приповерхневому шарі ГТГ, імплантованому іонами He^+ з енергією 100 кеВ та дозами: 1) – $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 2) – $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 3) – $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 4) – $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 5) – $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

гаусіани, σ і μ – параметри гаусіан, які характеризують їх ширину на піввисоті. Верхні індекси J і E означають, що вказані параметри характеризують складові профілю, пов’язані з ядерними та електронними енергетичними втратами відповідно.

Використовуючи вище вказану функцію для задання профілю відносної деформації, та цілеспрямовано змінюючи її параметри за допомогою спеціально складеної програми, обчислювалися профілі відносної деформації, які для доз $1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ($t = 1$ міс.) представлені на рис. 4. Як бачимо, в межах зазначених доз вони є однотипними, а товщина порушеного шару практично незмінною $\sim 6000 \text{ Å}$.

Співпадання положень максимумів профілів деформації ($t = 1$ міс.) та профілів зміщених іонів матриці, обчислених за результатами моделювання процесу іонної імплантації за допомогою програми SRIM-2008, свідчить про те, що причиною зміни міжплощинної відстані в іонно-імплантованому шарі

є зміщені іони матриці, а не імплантовані іони гелію, максимум яких розміщений значно глибше.

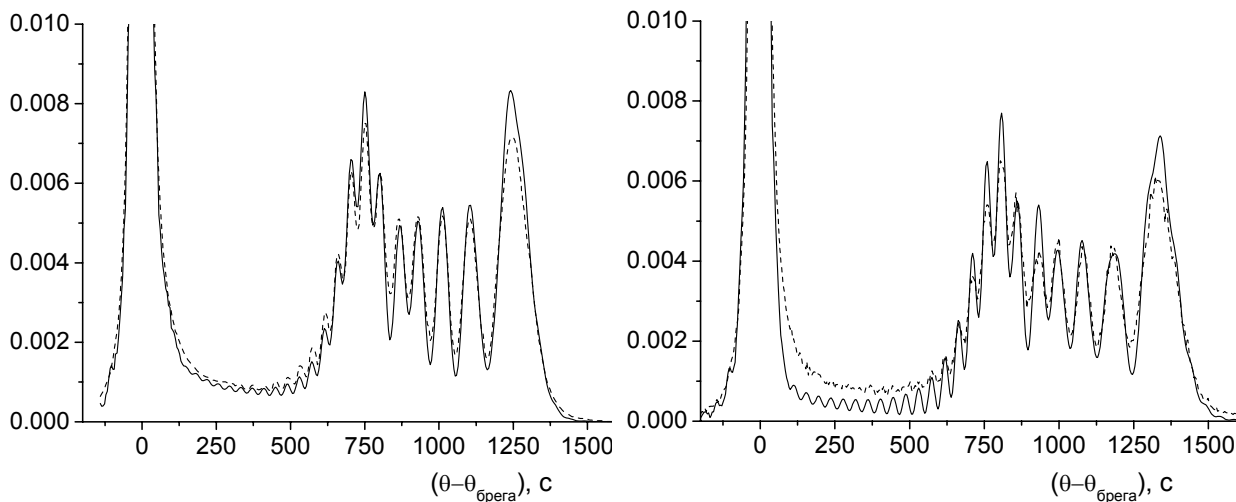
Розрахунок профілів відносної деформації для різних доз і часів витримки зразків при кімнатній температурі показали, що вказані профілі є практично однотипними, а для аналізу їх особливостей необхідно враховувати також дифузну складову розсіяних рентгенівських променів та вводити в модель конкретні типи дефектів

Варто зауважити, що для всіх КДВ, крім тих, які отримані відразу після іонної імплантації, співпадання теоретичних та експериментальних КДВ в середній області додаткової осциляційної структури не досягається навіть при врахуванні дифузного розсіяння (рис. 5). Очевидно, що причиною цього є відхилення профілю деформації від асиметричної гаусіани при старінні.

Для випадків, коли функція для опису профілю деформації є невідома було розроблено програмне забезпечення, яке не передбачає наперед заданого вигляду профілю, а цілеспрямовано змінює ширину і висоту сходинок, на які поділений профіль деформації, мінімізуючи СКВ [4]. Вказане нефункціональне наближення практично не змінило вид профілю, крім найглибших ділянок, де виник більш пологий схил, який закінчується в положенні, що співпадає з максимальною глибиною порушеного шару до старіння (рис. 6, а). КДВ, розраховані до та після уточнення профілів відносної деформації представлені на рис. 6, б.

III. Аналіз результатів

Для пояснення такої поведінки максимальної відносної деформації при старінні розглянемо процеси, що відбуваються при іонній імплантації детальніше.



а) $t = 1$ міс.

б) $t = 38$ міс.

Рис. 5. Експериментальні (точки) та теоретичні (лінії) КДВ (He^+ , енергія 100 кеВ, доза $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$).

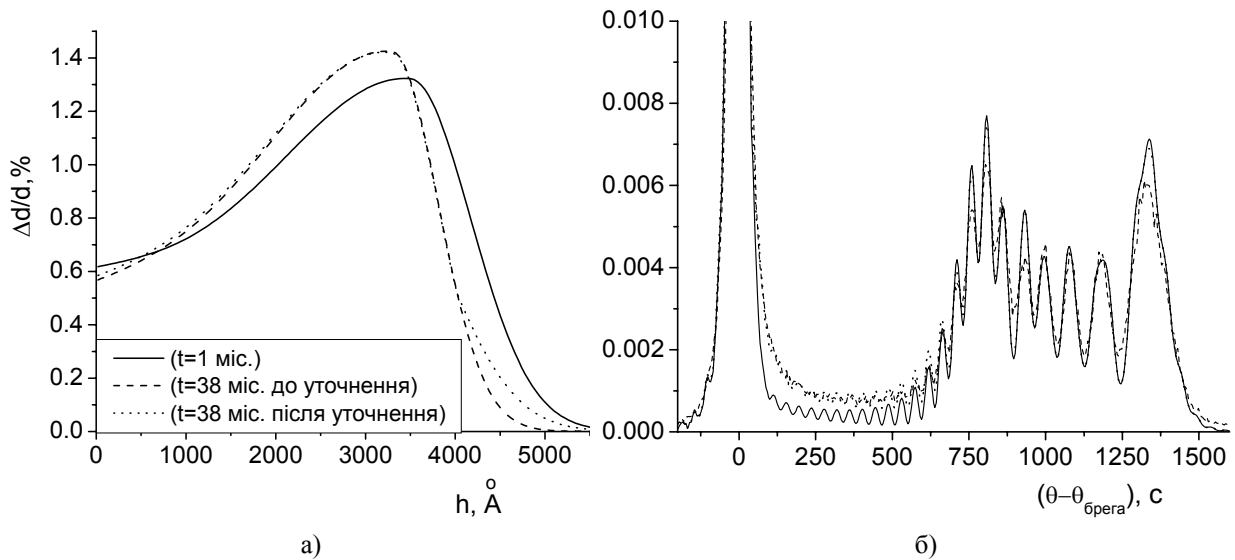


Рис. 6. Уточнення профілів за методикою, яка не передбачає наперед визначеного функціонального задання та відповідні їм експериментальна (точки), теоретична до уточнення (лінія) та теоретична після уточнення (штрихова лінія) КДВ.

Згідно сучасних уявлень про процес іонної імплантації, дефекти відразу після виникнення (як за рахунок ударного зміщення атомів з вузлів [5] так і за рахунок збудження електронної підсистеми кристала [6]) мігрують, анігілюють одні з одними, утворюють комплекси різного типу (кластери, дислокаційні петлі) або залишаються одиничними і стійкими. Після генерації пар Френкеля подальша "доля" вакансій і міжвузельних атомів сильно залежить від наявності в кристалі хімічних домішок та інших дефектів. Дефекти різних типів утворюються по всій товщині пробігу, однак, якщо точкові дефекти розподілені по товщині іонно-імплантованого шару менш-більш рівномірно, то максимум концентрації кластерів, які утворюються при високих дозах імплантації спостерігається в кінцях треків. Сам кластер (область скупчення дефектів) можна умовно поділити на дві зони: центральну сильнодефектну і зовнішню слабodefектну. Аморфізація матеріалу відбувається при перекритті центральних зон кластерів. Дефекти на периферії кластерів не беруть участі в початковому етапі аморфізації, але вносять вклад в деформацію [7].

Результати математичного моделювання процесу імплантації іонами He^+ монокристалів ІТТ (за допомогою програми SRIM-2008) дають можливість зробити висновок, що при імплантації легкими іонами середніх енергій утворюються в основному точкові дефекти – френкелівські пари (або їх скупчення), а утворення каскадів зіткнень малоімовірно. Як показано в [8], ріст кількості дефектів та руйнування кристалічної ґратки відбувається із набором дози; при низьких дозах опромінення іонна імплантація приводить до утворення ізольованих дефектів (чи областей їх скупчення), що підтверджується лінійністю зростання із дозою максимальної деформації при $D \leq 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (рис. 7). При $D > 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ починає відбуватися анігіляція дефектів за рахунок перекриття каскадів зміщень з раніше введеними дефектами, що

приводить до часткової релаксації пружних напруг і проявляється в сповільненні зростання з дозою максимальної деформації.

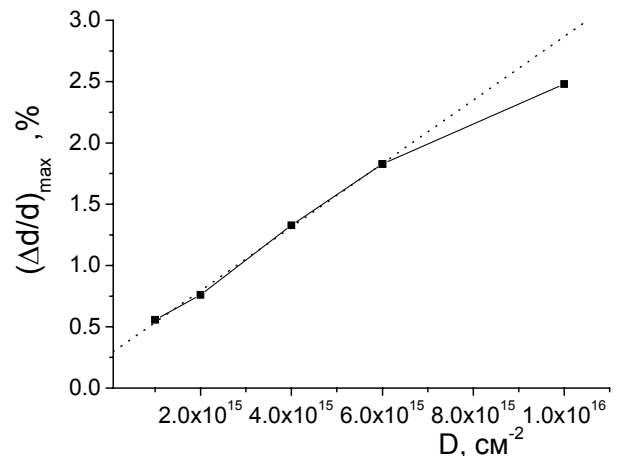


Рис. 7. Залежність максимальної відносної деформації від величини дози імплантованих іонів He^+ в ІТТ ($E = 100 \text{ кеВ}$).

Зауважимо, що моделювання процесу іонної імплантації за допомогою програми SRIM відбувається в аморфному наближенні і не враховує можливість релаксації дефектів. Імовірність вибивання атомів із регулярного положення розраховується із ступінчастої моделі потенціального бар'єру, що не зовсім відповідає дійсності. Тому, результати моделювання за допомогою програми SRIM можна використовувати для оцінки максимального пробігу іонів імплантантів, глибини на якій розміщений максимум дефектів та максимум іонів імплантантів, форми профілів імплантації та дефектів, а також максимального можливого значення концентрації дефектів. Оцінка ж типу радіаційних дефектів, виходячи з вище сказаного та із того, що моделювання проводиться в наближенні

бінарних зіткнень, очевидно буде не коректною. Для визначення типів дефектів в сучасних умовах використовують високороздільну рентгенівську дифрактометрію та найновіші результати теорії розсіяння рентгенівських променів.

В роботах [9, 10] показано, що при опроміненні монокристалів іонами, в них можуть виникати різні типи дефектів (точкові, кластери, дислокаційні петлі). При цьому зв'язок між величинами деформацій в порушеному шарі і середніми деформаціями, які виникають через наявність в ньому дефектів, можна задати співвідношенням:

де ε^{PD} , ε^C і ε^L – середні значення відносної деформації, створеної точковими дефектами, кластерами і дислокаційними петлями відповідно. Середнє значення відносної деформації, створеної дефектами типу α , прямопропорційне концентрації дефектів n_α та об'єму дефекта V_α . Вважаючи, що $V_\alpha \sim R_\alpha^3$ отримаємо: , де R_α – радіус дефекта типу α . Отже, середнє значення відносної деформації лінійно залежить від концентрації дефектів і пропорційне кубу їх радіусів. Таким чином можна зробити висновок, що визначальний вплив на середнє значення відносної деформації буде мати саме радіус дефектів.

Виходячи з вище сказаного, поведінку максимальної відносної деформації в іонно-імплантованому шарі в процесі старіння протягом 38 місяців, можна пояснити ростом радіусів дефектів. Подальший спад величина відносної максимальної деформації свідчить про переважання низькотемпературної релаксації, яка супроводжується перебудовою, дифундуванням та анігіляцією радіаційних дефектів під дією стимулюючого впливу з боку механічних напруг, наведених іонним

опроміненням.

Виявлене в процесі старіння зменшення відносної деформації в кінці профілю (рис. 6, а) можна пояснити частковим відновленням кристалічної ґратки.

Результати визначення в приповерхневому порушеному шарі конкретних типів дефектів, їх розмірів та концентрації, а також уточнення вигляду профілів деформації будуть опубліковані в окремій статті.

Висновки

Аналіз рентгеноструктурних даних свідчить про складні структурні перетворення, що відбуваються у імплантованих іонами He^+ приповерхневих шарах монокристалів ГГГ з часом. Експериментально встановлено, що величина максимальної відносної деформації протягом певного часу зростає, а потім починає зменшуватися. Вказані структурні перетворення зумовлені змінами розмірів і концентрації радіаційних дефектів, а також їх міграцією під дією поля механічних напруг, що виникають внаслідок іонної імплантації.

Робота виконана за підтримки проекту UKX2-9200-IF-08 та МОН України.

Яремій І.П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Федорів В.Д. – кандидат фізико-математичних наук, доцент

Яремій С.І. – аспірант.

- [1] М.В. Ковальчук, В.Г. Кон, Э.Ф. Лобанович. Измерение малых деформаций в тонких эпитаксиальных пленках кремния методом фотоэлектронной эмиссии, возбужденной стоячей рентгеновской волной // *ФТТ*, **27**(11), сс. 3379-3387 (1985).
- [2] G. Balestrino, S. Lagomarsino, E. Milani at al. Reconstruction mechanism in ion implanted yttrium iron garnet films // *J. Appl. Phys.*, **63** (8), pp. 2751-2755 (1988).
- [3] Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, С.І. Яремій, І.П. Яремій, В.О. Коцюбинський, О. Бончик. Механізми дефектоутворення при імплантації монокристалів ГГГ іонами V^+ та He^+ // *Металлофізика и новейшие технологии*, **30**, (9), сс. 1215-1227 (2008).
- [4] І.П. Яремій, В.І. Кравець, В.М. Пилипів, С.І. Яремій. Структурна діагностика приповерхневих шарів іонно-імплантованих монокристалів та плівок із структурою гранату // *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика*. Вип. III. сс. 59-65 (2007).
- [5] Х. Риссел, И. Руге. Ионная имплантация. Наука, М. 320 с. (1983).
- [6] М.И. Клиггер, Ч.Б. Лушик, Т.Л. Машовец и др. Создание дефектов в твердых телах при распаде электронных возбуждений // *УФН*, **147**(3), сс.523-558 (1985).
- [7] В.С. Вавилов, А.Р. Челябинский. Ионная имплантация примесей в монокристаллы кремния: эффективность метода и радиационные нарушения // *УФН*, **165**, В.3. сс. 347-358 (1995).
- [8] Б.К. Остафійчук, В.М. Ткачук, О.Н. Ворончак, Б.И. Яворский. О возможном механизме аморфизации поверхности феррит–гранатовых пленок вследствие ионной имплантации // *Металлофізика и новейшие технологии*, **16**(8), сс. 51-54 (1994).
- [9] С.И. Олиховский, В.Б. Молодкин, Е.Н. Кисловский, Е.Г. Лень, Т.П. Владимировна, Е.С. Скакунова, Б.К. Остафійчук. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей в ионно-имплантированных кристаллах // *Металлофізика и новейшие технологии*, **27**(5), сс. 653- 675 (20050).

- [10] М.А. Кривоглаз. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. – Наук. думка, Киев. 408 с. (1983).

I.P. Yaremiy, V.D. Fedoriv, S.I. Yaremiy

Peculiarity of Relaxation in Surface Layers of GGG Single Crystals Implanted by He^+ Ions

*Precarpathion University named after V. Stefanyk, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine
e-mail: sofiya.yaremiy@rambler.ru, phone: +(03422) 59-60-80*

The crystalline structure changes, which happened for 4 years in surface layers of GGG single crystals implanted by He^+ ions, are studied on the basis of the results of X-ray structural analysis. It is set, that maximal deformation in surface layer for 38 month is increased, then it is decreased. The explanation of indicated changes of maximal deformation is proposed due to reconstruction and relaxation of radiation defects induced by ion irradiation.