УДК 548.73/.75+621.315.592 PACS NUMBER: 71.18.+Y

ISSN 1729-4428

Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Я.Т. Соловко, І.П. Яремій, Д.І. Попович Лазерне опромінення імплантованих Ві-заміщених ФГП

Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна E-mail: jaroslavsol@rambler.ru, тел: +(03422) 59-60-75

Методами двокристальної дифрактометрії досліджено процеси міграції та анігіляції радіаційних дефектів під дією лазерного опромінення наносекундної тривалості в одно- і двократно імплантованих іонами B⁺ Візаміщених ФГП. Виявлено дві області з відмінними механізмами дефектоутворення, що вказує на наявність принаймні двох груп радіаційних дефектів. Обчислено енергії активації міграції кисневих вакансій V₀ та релаксації дефектів френкелівського типу V₀-I₀, які рівні відповідно 2,1 та 1,6 еВ. Експериментально встановлено відмінність у механізмах дефектоутворення подвійної імплантації від однократної в кінцевій області пробігу іонів B⁺.

Ключові слова: ферит-гранатові плівки, одно- і двократна імплантація, лазерне опромінення, рентгенівська дифрактометрія, радіаційні дефекти, профілі деформації.

Стаття поступила до редакції 07.06.2004; прийнята до друку 30.08.2004.

I. Вступ

Ві-заміщені монокристалічні ферит-гранатові плівки (ФГП) є базовим функціональним елементом магнітооптики [1]. Іонна імплантація даних матеріалів проводиться з метою модифікації їх структурних, магнітних [2] та оптичних [3] властивостей. Лазерна модифікація імплантованих ФГП перспективний метод сучасної технології, оскільки безумовна перевага такої обробки полягає у високій ступені активації радіаційних дефектів та Крім впроваджених домішок. цього, лазерне опромінення дає можливість встановити фізичні закономірності трансформації імплантованих ФГП та можливість уточнення і доповнення існуючих уявлень про особливості релаксації радіаційних дефектів.

Метою даного дослідження є встановлення закономірностей протікання дифузійних процесів та виявлення якісних і кількісних характеристик релаксованих дефектів при лазерному опроміненні внаслідок одно- і двократної іонної імплантації.

II. Об'єкти та методи дослідження

В якості модельних зразків були вибрані імплантовані монокристалічні ФГП номінального складу (YSmCaBi)₃(FeGeSi)₅O₁₂ товщиною h = 1,44 мкм вирощені методом рідкофазної епітаксії на підкладці гадоліній-галієвого гранату (Gd₃Ga₅O₁₂) з площиною зрізу (111). Режими попередньої імплантація іонами В⁺ такі: однократна імплантація з параметрами E = 80 кеВ, $D = 1 \cdot 10^{14}$ см⁻² та E = 110 кеВ, $D = 1 \cdot 10^{14}$ см⁻² і двократна імплантація – E = 60 кеВ, $D = 1 \cdot 10^{14}$ см⁻² + E = 150 кеВ, $D = 0.7 \cdot 10^{14}$ см⁻².

Опромінення зразків проводилось на імпульсному YAG:Nd³⁺ - лазері, який працював в режимі модульованої добротності (густина енергії $E \le 0.08$ Дж/см², тривалість імпульсу $\tau_i = 10$ нс, частота слідування імпульсів f = 36 Гц). Оскільки енергія кванту лазерного випромінювання менша ширини забороненої зони, то поглинання в основному буде відбуватися на дефектах різної природи у всьому об'ємі [4]. У роботі [5] було показано, що при вказаному режимі опромінення зразків поглинута енергії не встигає розсіятись по всьому зразку і тому обумовлені нею зміни спостерігаються лише в тонкому (~1 мкм) приповерхневому шарі.

Структурні зміни до і після лазерного опромінення зразків досліджувалися за двокристальною схемою на дифрактометрі ДРОН-3.0 геометрії Брега з використанням Cu-K_{a1}в За випромінювання. кривими дифракційного відбивання (КДВ) розраховано профілі зміни міжплощинної відстані іонно-імплантованого шару з глибиною.

Розподіл деформації в іонно-імплантованому шарі функціонально можна описати асиметричною гаусіаною [6]. Однак, зважаючи на значну різницю в сталих гратки плівки та підкладки в досліджуваних

зразках до напруг, внесених іонною імплантацією, будуть додаватися також ростові напруги, які існують в плівці як гетероструктурі. Тому, для обчислення профілів відносної зміни міжплощинної відстані використовувалася методика [7], яка дозволяє коректно мінімізувати неоднозначність, що може виникати при обчисленні профілів деформації. Суть вказаної методики полягає в автоматизованій мінімізації різниці між розрахованою КДВ і експериментально отриманою. При обчисленні використовувалося моделювання поширення рентгенівських променів на основі рівнянь Такагі. Порушений шар розбивався на підшари, в кожному з яких відносна деформація вважалася сталою. товщину підшарів Змінюючи та відносну деформацію мінімізувалося середнє квадратичне відхилення теоретичної КДВ від експериментальної.

Оптичні характеристики визначалися за знятими спектрами поглинання в області 0,19-1,10 мкм на спектрофотометрі СФ-46.

III. Результати експерименту

Розраховані профілі зміни міжплощинної відстані з глибиною до і після лазерного опромінення подані на рис. 1.

На отриманих кривих прослідковується зміна деформації з глибиною після опромінення, яка

обумовлена розподілом концентрації радіаційних дефектів у результаті активаційних процесів міграції та відпалу внаслідок переданої теплової енергії. Оскільки при опроміненні змінюється концентрація дефектів, то для визначення коефіцієнтів дифузії з інтервалом Δx по глибині застосуємо другий закон Фіка

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial N}{\partial x} \right). \tag{1}$$

Так як дифузія відбувається в тонкому приповерхневому шарі з відносно низькою концентрацією дефектів, то можна вважати, що D = const і рівняння (1) запишеться у вигляді $\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}$. Для чисельного розв'язування цього

рівняння було використано різницеву схему:

$$\begin{split} \frac{\rho_{i+1,j} - \rho_{i,j}}{\Delta t} &= D_j \frac{\rho_{i,j+1} + \rho_{i,j-1} - 2\rho_{i,j}}{\Delta x^2} \,. \\ 3 відси \ D_j &= \frac{\Delta x^2}{\Delta t} \frac{\rho_{i+1,j} - \rho_{i,j}}{\rho_{i,j+1} + \rho_{i,j-1} - 2\rho_{i,j}} \end{split}$$

В даному випадку $\Delta t = \tau_i$ – тривалості лазерного

імпульсу; Δx – крок по глибині; $\rho_{i,j} = \left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{i,j}$.

На профілях відносної зміни деформації (рис. 1)



Рис. 1. Профілі деформації імплантованих іонами B^+ Ві-заміщених ФГП (l – до лазерного опромінення, 2 - після лазерного опромінення): a) E = 80 кеB, $D = 1 \cdot 10^{14}$ см⁻²; б) E = 110 кеB, $D = 1 \cdot 10^{14}$ см⁻². в) E = 60 кеB $D = 1 \cdot 10^{14}$ см⁻² + E = 150 кеB $D = 0.7 \cdot 10^{14}$ см⁻²

Таблиця 1

опромпениям						
Зразок	Режими імплантації	D×10 ⁻⁷ , м ² /с		ΔE_a , eB		тν
		Ι	II	Ι	II	1, К
1	E=80 κeB , D=1 $\cdot 10^{14} cm^{-2}$	0,7	4,4	2,4	2,0	2290
2	E=110 κ eB, D=1 \cdot 10 ¹⁴ cm ⁻²	1,2	3,0	2,1	1,9	2040
3	E=60keB, D= $1 \cdot 10^{14}$ cm ⁻² + E=150keB, D= $0,7 \cdot 10^{14}$ cm ⁻²	3,1	14,2	1,8	1,6	1950
$<\Delta E_a>$, eB				2,1	1,8	

Значення енергії активації ΔE_a та коефіцієнта дифузії D для областей I та II зумовлених лазерним опроміненням

для всіх плівок чітко прослідковуються дві області по глибині, в першій з яких переважаючими є процеси міграції в глибину плівки, а в другій – процеси відпалу дефектів. В зв'язку з цим знайдені значення коефіцієнта дифузії $D_j\partial$ було відповідно усереднено для області I та II.

Для визначення енергії активації ΔE_a відповідних процесів використовувався вираз температурної залежності коефіцієнта дифузії $D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right)$, де $D_0 = (\Delta x)^2 \cdot \omega_0$,

(частотний фактор ω_0 брався рівним 0,3·10¹⁴c⁻¹ [8]), *T* – температура.

Температуру поверхневого шару плівки при слабо поглинаючій підкладці Gd₃Ga₅O₁₂ знайдено з виразу [9]:

$$T_{1}(t) = \frac{2JA\sqrt{a_{2}t}}{\sqrt{\pi}K_{2}} \left(1 + \frac{D}{A}\sqrt{\pi}\frac{a_{2}\alpha_{2}^{2}t}{2}\right) + T_{0}.$$

Індекси 1 і 2 відповідно відносяться до плівки і підкладки; J - густина світлового потоку; A і D – поглинаюча та пропускна здатність плівки, A + D + R = 1, де R - коефіцієнт відбивання плівки

$$(R = \left(\frac{n_1 - 1}{n_1 + 1}\right), n_1 \approx 2, 3); a_2$$
 і K_2 — відповідно

коефіцієнти температуро- і теплопровідності; α_2 – коефіцієнт поглинання підкладки, T_0 – температура, при якій здійснювалося опромінення.

Коефіцієнт температуропровідності визначався з виразу $a_2 = \frac{K_2}{c_2 \rho_2}$, де ρ_2 – густина ($\rho_2 = 7050$ кг/м³),

$$c_2$$
 – питома теплоємність ($c_2 = 385 \frac{Дж}{\kappa \Gamma \cdot K}$ [10]),

$$(K_2 = \frac{6.7}{T_0^{0.175}} (\frac{BT}{M \cdot K})$$
 [11]). Коефіцієнт поглинання

 α_2 для $\lambda = 1,06$ мкм знайдено експериментально:

$$\alpha_2 = \frac{\ln\left[\left(1 - R_2\right)\left(\frac{I_0}{I}\right)\right]}{h_2}, \quad \text{де} \quad R_2 \quad - \quad \text{коефіцієнт}$$

відбивання підкладки ($R_2 = \left(\frac{n_2 - 1}{n_2 + 1}\right)^2$, $n_2 = 2,03$), I_0

і I – інтенсивності падаючого і пройшовшого світла, h₂ – товщина підкладки.

Параметри дифузійних процесів обумовлених лазерним опроміненням наведені в табл. 1.

Після лазерного опромінення для всіх трьох зразків спостерігалося зростання сталої гратки плівки на одну й ту ж величину $\Delta a_{pl} = 0,0015$ Å (сталі граток непорушеної внаслідок імплантації частини плівки до і після опромінення рівні відповідно 12,3415 і 12,343 Å, похибка вимірювання становила $\pm 0,0005$ Å). За змінами сталої гратки плівки оцінено зміни розміру областей когерентного розсіювання (о.к.р.) та поверхневої густини дислокацій, які $\sqrt{2}a_{1}a_{2}$

відповідно визначаються із виразів $L = \frac{\sqrt{2}a_{pd}a_{pl}}{a_{pd} - a_{pl}}$

[12] TA
$$\rho = \frac{\left(a_{pd} - a_{pl}\right)^2}{2a_{pd}^2 a_{pl}^2}$$
 [13]. Tyr a_{pd} TA a_{pl} –

значення сталих граток підкладки та плівки відповідно. Розрахунки показують зростання розміру о.к.р. на 3,9 % та зменшення густини дислокацій на 7,3 % після опромінення. Стала гратки підкладки при модифікаціях імплантацією і лазерним опроміненням залишалася незмінною і була рівною 12,382 Å.

IV. Обговорення результатів

При імплантації іонів В⁺ вони першочергово зазнають електронного гальмування, а потім при зменшенні їх енергії – ядерного. Внаслідок цього існує дві можливості утворення дефектів: пряме зіткнення з ядрами атомів гратки і більш складніший процес, пов'язаний зі збудженням електронної підсистеми кристалу. Оскільки ядра В⁺ є легкими, то крім того на профілі розподілу деформацій по глибині плівки буде існувати прихований максимум деформації від імплантованої домішки.

Через наявність двох областей на кривих зміни міжплощинної відстані з глибиною до і після лазерного опромінення (рис. 1) можна припустити, що в них будуть виникати дефекти характерні для тієї чи іншої області, які пов'язані, відповідно, з енергетичними електронними та ядерними втратами. Міграцію дефектів із поверхні вглиб шару плівки (область I) можна розцінювати як наявність в приповерхневому шарі надлишку аніонних вакансій V₀ (дефектів Шоткі), які намагаються рівномірно розподілитися по плівці при лазерному опроміненні. Зменшення дефектності в області ІІ можна пов'язати із релаксацією зміщених атомів. Як стверджується в роботі [14], згідно експериментальних результатів по резерфордівському зворотному розсіюванні, іони В⁺ при імплантації з енергією 80 кеВ руйнують як аніонну так і катіонну підгратки. Однак при низьких дозах (~1·10¹⁴см⁻²) руйнується в основному аніонна підгратка. Тому основну кількість дефектів в області II будуть становити дефекти Френкеля типу V₀-I₀ (сукупність кисневої вакансії і міжвузельного кисню). Важливим також є визначення місця розташування впровадженого бору. Згідно [14] при дозі 1.10^{14} см⁻² близько 40% впроваджених іонів бору займають аніонні вузли, в той час як інші хаотично розподілені по об'єму. Іншими лефектами утвореними при імплантації можна вважати дефекти Френкеля, які виникають внаслідок зміщення катіонів. Проте із отриманих кривих (рис. 1) їх релаксацію виділити не вдалося.

Із вище сказаного випливає, що енергія активації міграції кисневих вакансій лежить в межах 1,8-2,4 еВ (табл. 1), а енергія релаксації дефектів типу V_0 - I_0 – в межах 1,6-2,0 еВ.

Для зразків 1 та 2 в області II спостерігається ділянка в кінці профілю, де зміна $\frac{\Delta d}{d}$ є незначною. Таку поведінку $\frac{\Delta d}{d}$ можна пояснити дифузією іонів бору вглиб плівки. Через короткочасність нагріву при лазерному опроміненні термообробка повинна проходити без помітної дифузії домішки, тому зростання коефіцієнта дифузії бору може бути викликане анігіляцією кисневих вакансій. У плівці 3 такої ділянки не спостерігається, що вказує на відсутність або низьку концентрацію кисневих вакансій в області II при подвійній імплантації. Крім цього, можна стверджувати, що дещо більше значення активаційної енергії релаксації для дефектів типу V₀-I₀ пов'язане якраз із наявністю кисневих вакансій (дефектів Шоткі). Звідси стає зрозумілим, що подвійна імплантація, яка використовується для одержання заданого розподілу деформації 3

глибиною буде відрізнятися від однократної ще й розподілом окремих типів дефектів з глибиною і механізмами їх утворення на певних ділянках пробігу.

Вибір моделі для розрахунку температури в приповерхневій області був обумовлений даними роботи [5], де стверджується, що рівномірний нагрів до певної температури можна забезпечити лише в тонкому (~1 мкм) приповерхневому іоннолегованому шарі, а також тим фактом, що у всіх опромінених зразках стала гратки плівки змінилася на одну й ту ж величину.

Однією з причин зростання параметру сталої гратки плівки є зменшення числа кисневих вакансій [15] по всьому об'єму плівки. Велика кількість вакансій завжди присутня у Ві-заміщених ФГП [16, 17], які утворюються в основному при вирощуванні цих монокристалів і обумовлені природою електро- і масопереносу в складних оксидах зі структурою гранату, застосованою технологією, складом шихти та розчинника, чистотою вихідних сполук і ін. Як стверджується в роботі [15], для зміни стану вакансій необхідно надати достатньої енергії оточуючим атомам плівки, на відміну від зміни стану домішкового атома, коли для його релаксації достатньо передати енергію тільки йому самому.

Через невідповідність параметрів граток плівки підкладки виникає сітка дислокацій та невідповідності, що забезпечує зменшення напруг. У відповідності з [18] діаметр порушеної області навколо кожної дислокації досягає 300 Å, що в нашому випадку відповідає відносній зміні міжплощинної відстані близько 0,05% (рис. 1). Якщо припустити, що в порушеній області коефіцієнт поглинання світлової хвилі а буде вищим, ніж в досконалій, то при хаотичному розподілі дислокацій за рахунок поглинання слід очікувати зниження напруг, і, відповідно, зростання величини області когерентного розсіювання та зменшення загальної дислокацій кількості невідповідності. Підтвердженням цього можуть служити оціночні розрахунки зроблені вище.

Отже, згідно рентгенодифрактометричних даних випливає, що вплив імпульсного лазерного опромінення наносекундної тривалості не обмежується приповерхневим порушеним шаром, а впливає також на об'єм плівки.

V. Висновки

1. Аналіз профілів деформації до і після лазерного опромінення імплантованих плівок вказує на наявність принаймні двох груп радіаційних дефектів, одна з яких розміщується в області електронних енергетичних втрат, а друга – ядерних енергетичних втрат.

2. За розрахунками зробленими в роботі встановлено, що енергія активації міграції кисневих вакансій рівна ~2,1еВ, а енергія релаксації дефектів типу V₀-I₀ – 1,6еВ.

3. Експериментально виявлено відмінність у механізмах дефектоутворення подвійної імплантації від однократної в кінцевій області пробігу іонів В⁺.

4. Виявлено зростання сталої гратки плівки, яке підтверджує вплив лазерного випромінювання наносекундної тривалості не тільки на приповерхневий порушений шар, а й на весь об'єм плівки. При цьому зроблено спроби обгрунтувати структурні зміни непорушеної області плівки внаслідок лазерного опромінення. Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, проректор з наукової роботи;

Будзуляк І.М. – кандидат фізико-математичних наук, докторант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Соловко Я.Т. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Яремій І.П. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Попович Д.І. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] В.В. Рандошкин, А.Я. Червоненкис. Прикладная магнитооптика. Энергоатомиздат. М. 208с. (1990).
- [2] Б.К. Остафийчук, В.А. Олейник, В.М. Олейник и др. Кристаллическая и магнитная структура имплантированных слоев монокристаллических пленок ЖИГ // Препринт ИМФ 1.91, К. 70с. (1991).
- [3] Л.М. Анищенко, А.В. Дружинин, А.А. Углов. Ионное легирование полупроводников и его применение // ФиХОМ, (4), сс.3-20(1982).
- [4] С.В. Пляцко, Ю.С. Громовой, С.К. Кадышев, А.А. Климов. Преобразование собственных дефектов в селениде свинца и твердых растворах на его основе лазерным излучением // ФТП, 28(1), сс.138-145(1994).
- [5] И.Б. Хайбулин, Л.С. Смирнов. Импульсный отжиг полупроводников. Состояние и нерешенные вопросы // ФТП, 19(4), сс.569-581(1985).
- [6] G. Balestrino, S. Lagomarsino, E. Milani, P. Gerard, A. Tucciarone. Reconstruction mechanism in ion implanted yttrium iron garnet films // J. Appl. Phys., 63(8), pp.2751-2755 (1988).
- [7] В.І. Кравець, В.М. Пилипів. Моделювання профілів поверхневих шарів монокристалів // Вісник Націон. ун-ту "Львівська політехніка". Прикладна математика, (411), сс.192-196(2000).
- [8] Я.Т. Соловко, В.М. Пилипів, І.М. Будзуляк, Б.І. Яворський. Розрахунок середньоквадратичного теплового зміщення атомів ферит-гранатових плівок за даними рентгенодифракційних досліджень // Вісник Прик. ун-ту. Математика. Фізика, (2), сс.137-141(2001).
- [9] M. Madore, P Gerard. Laser annealing in ion-implanted garnets // J.Appl. Phys., 53(3), pp.2510-2512(1982).
- [10] Р.М. Багезитов. Лазерный нагрев пленок на поглощающих подложках // ФиХОМ, (2), (1979).
- [11] А.С. Малкова, А.С. Пашинкин. Теплоемкость гранатов Gd₃Ga₅O₁₂, Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂ и Ca₃Nb_{1.65}Ga_{3.25}O₁₂ в интервале 350-800К // Неорг. материалы, 29(2), cc.240-242(1993).
- [12] Я.Т. Соловко, І.П. Яремій, В.Д. Федорів, І.М. Будзуляк, Б.І. Яворський. Модель блочної структури епітаксійних ферит-гранатових плівок // ФХТТ, 3(3), cc.544-547(2002).
- [13] О.Г. Руткин, А.И. Агеев, Е.Л. Духовская и др. Деформация кристаллической решетки эпитаксиальных пленок иттрий-железного граната // ЖТФ, 52(12), сс.2411-2415(1982).
- [14] В.В. Немошкаленко, Б.К. Остафийчук, В.А. Олейник и др. Степень структурного и магнитного разупорядочения в феррит-гранатовых пленках, имплантированных ионами бора // ФТТ, 32(3), сс.707-713(1990).
- [15] Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Я.Т. Соловко. Вплив лазерного опромінення на структуру Ві-заміщених плівок ферит-гранатів // ФХТТ, 4(2), сс.401-403(2003).
- [16] А.Л. Балбашов, В.Е. Бахтеузов, А.А. Цветкова и др. Влияние примесей на спектры поглощения пленок Вісодержащих гранатов // Журнал прикладной спектроскопии, 34(3), сс.537-539(1981).
- [17] А.Я. Нейман, Е.В. Ткаченко, В.М. Жуковский. Природа дефектообразования в сложных оксидах состава Ме₃Э₅O₁₂ со структурой граната // Доклады Академии наук СССР, 240(4), (1978).
- [18] G.B. Scott, D.E. Lacklison. Magnetic properties and applications of bismuth substituted iron garnets // IEEE Trans. Magn., 12(4), pp.292-311(1976).

B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, Y.T. Solovko, I.P. Yaremiy, D.I. Popovich

Laser Irradiation of Implanted Bi-Substituted FGF

Precarpathion University named after V. Stefanyk, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine e-mail: jaroslavsol@rambler.ru, phone: +(03422) 59-60-75

The processes of migration and annihilation of radiation defects under action of laser irradiation of nanosecond duration in mono- and double implanted by ions B^+ Bi-substituted FGF are explored by the methods of two-crystal diffractometry. Two regions are exposed with the excellent mechanisms defect origin, that indicates in the presence of at least two groups of radiation defects. Energies of migration activating of oxygen vacancies V_o and relaxation of Frenkel's type defects V_o -I_o are calculated, what are equel 2,1 and 1,6 eV respectively. A difference of double implantation from single one in the mechanisms of defects origin in the eventual region of B^+ ions run is experimentally set.