

Б.К. Остафійчук, І.П. Яремій, С.І. Яремій, У.О.Томин, М.М. Уманців
**Аналіз дефектної структури іонно-імпантованих шарів
монокристалічних матеріалів**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, 76000 Івано-Франківськ, Україна, e-mail: sofiya.varemyi@rambler.ru*

Запропоновано методику визначення параметрів дефектів у іонно-імпантованих шарах монокристалів, КДВ яких мають додаткову осциляційну структуру протяжністю до кількох градусів. Виявлено найбільш чутливі до дефектів ділянки кривих дифракційного відбивання та показано, що використання відбивань з малими і великими значеннями статичного фактора Дебая-Валлера дає можливість однозначно визначити тип та характеристики дефектів у порушеному шарі.

Ключові слова: іонна імпантация, динамічна теорія розсіяння X-променів, профіль деформації, аморфізація.

Стаття постуила до редакції 18.06.2012; прийнята до друку 10.10.2012.

Вступ

Моделювання поширення X-променів в неідеальних кристалах на даний час здійснюється за допомогою кінематичної та динамічної теорій дифракції. Є різні підходи до опису за даними теоріями взаємодії X-променів з кристалом, у тому числі різні варіанти статистичних динамічних теорій дифракції [1-4]. В наших дослідженнях використовувалася узагальнена динамічна теорія, розроблена академіком Молодкіним В. Б. [5, 6]. Дана теорія дає можливість отримати вирази для диференціальної та інтегральної інтенсивностей розсіяння при дифракції як на відбивання, так і на проходження, пов'язати їх із характеристиками дефектів в кристалах, а також описати екстинкційні ефекти в когерентному і дифузному розсіянні за рахунок розсіяння на дефектах будь-яких розмірів.

На кривих дифракційного відбивання, отриманих від імпантованих монокристалів, крім інтенсивного піку від недеформованої частини монокристалу, спостерігаються малоінтенсивні осциляції розсіяних X-променів у вигляді додаткових піків та напливів, що свідчить про структурні порушення в приповерхневих шарах кристала.

В роботі [7] запропонована дискретно-шарувата модель, яка застосована до іонно-імпантованих шарів монокристалів із незначною додатковою осциляційною структурою (ДОС) чи за її відсутності. В даній роботі розглянуто особливості використання узагальненої динамічної теорії до іонно-імпантованих монокристалічних матеріалів, КДВ

яких мають ДОС протяжністю до кількох градусів.

I. Визначення профілів деформації та аморфізації

Моделювання теоретичних КДВ засобами узагальненої динамічної теорії від іонно-імпантованих монокристалів ГГТ для рефлексів (444) та (888) показало, що вклад дифузного розсіяння в ДОС для рефлексу (444) є незначним. Тому при стартовому визначенні профілів деформації можна використовувати простішу форму динамічної теорії, яка базується на рівняннях Такагі [8].

При дослідженні приповерхневих шарів монокристалів чи плівок із структурою гранату з площиною зрізу (111) в $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ випромінюванні можна отримати два симетричні відбивання – (444) та (888) і ряд несиметричних – (880), (4 8 10), (2 6 12) та інші. При цьому у випадку відбивання (888) від імпантованого іонами He^+ з енергією 100 кеВ та дозою $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ монокристалу ГГТ кутова відстань між головним брегівським піком неімпантованої частини монокристала та останньою осциляцією від порушеного шару рівна ~ 7000 . Тому, щоб уникнути можливої втрати інформації та обрізання частини ДОС, використовувалося обертання як зразка, так і лічильника.

По кутовій відстані Δq між головним брегівським піком від недеформованої частини монокристалу та останнім максимумом на ДОС можна наближено визначити значення максимальної відносної

деформації у порушеному шарі за формулою $\frac{\Delta d}{d} = \text{ctg } q_B \cdot \Delta q$, де q_B – кут Брега для недеформованої частини монокристалу. Варто зауважити, що визначення таким чином величини максимальної відносної деформації справедливе лише у випадку, коли профіль деформації задається у вигляді сходинок ($e = \text{const}$ при $h \leq l$ і $e = 0$ при $h > l$, де l – товщина однорідно-порушеного шару), однак воно є хорошим стартовим

наближенням при обчисленні профілів розподілу відносної деформації. При описі форми профілю відносної деформації вважалося, що, оскільки профіль розподілу відносної деформації при малих дозах опромінення прямо пропорційний профілю радіаційних дефектів [9], то його також можна задати функціонально. Зокрема, при імплантації легкими іонами – сумою асиметричної та спадної гаусіан:

$$\frac{\Delta d}{d}(h) = \begin{cases} \left. \frac{\Delta d}{d} \right|_{n \max} \exp \left[- \left(\frac{h - R_{pn}}{w_{n1}} \right)^2 \right] & \text{при } h < R_{pn} \\ \left. \frac{\Delta d}{d} \right|_{n \max} \exp \left[- \left(\frac{h - R_{pn}}{w_{n2}} \right)^2 \right] & \text{при } h \geq R_{pn} \end{cases} + \frac{\Delta d}{d} \left. \right|_{e \max} \exp \left[- \left(\frac{h - R_{pe}}{w_e} \right)^2 \right],$$

де h – відстань, яка відраховується від поверхні в глибину кристалу, R_{pn} – точка об'єднання віток гаусіан, R_{pe} – положення максимуму другої гаусіані, w_{n1} , w_{n2} і w_e – параметри гаусіан, які характеризують їх ширину на піввисоті. Індеси n і e означають, що вказані параметри характеризують складові профілю, пов'язані з ядерними та електронними енергетичними втратами відповідно.

Використовуючи вище вказану функцію та цілеспрямовано змінюючи її параметри за допомогою спеціально складеної програми, обчислювалися профілі відносної деформації.

Наявність різних типів дефектів у кристалі приводить до послаблення інтенсивності кривих дифракційного відбивання. При цьому необхідно врахувати, що фактори послаблення амплітуд розсіяння для різних атомів у вузлах даного типу є різними, а розподіл ймовірностей статичних зміщень описується складнішим, ніж гаусовий, розподілом.

В теорії розсіяння X-променів на основі рівнянь Такагі реальними кристалами з випадковими полями зміщень статичні властивості вказаних полів зміщень $\hat{U}(\hat{R})$ описують усередненим по ансамблю (що

еквівалентно усередненню по об'єму кристала) статичним фактором Дебая-Валлера L :

$$E = e^{-L} = \langle e^{i\hat{H}\hat{U}_r} \rangle,$$

де $H = \frac{4p}{l} \sin q = \frac{2p}{d_{HKL}}$ – модуль вектора

дифракції.

В багатьох випадках різниця факторів Дебая-Валлера для атомів різного сорту не впливає на інтенсивність відбивань, і зміна інтенсивності розсіяння у цьому випадку пов'язується із спотвореннями кристалічної ґратки, а не із зміною атомного фактора розсіяння при врахуванні дефектів. Тому можна розглядати тільки статичний фактор Дебая-Валлера [10].

При невеликих зміщеннях \hat{U} і концентраціях дефектів можна вважати, що зміщення атомів із вузла (а отже і скалярний добуток $\hat{H} \cdot \hat{U}$) описуються гаусовим законом, тому можна записати:

$$\langle e^{i\hat{H}\hat{U}_r} \rangle = \left\langle 1 + i\hat{H}\hat{U} - \frac{1}{2}(\hat{H}\hat{U})^2 + \dots \right\rangle = \langle 1 \rangle + \langle i\hat{H}\hat{U} \rangle - \frac{1}{2} \langle (\hat{H}\hat{U})^2 \rangle + \dots = 1 - \frac{1}{2} \langle (\hat{H}\hat{U})^2 \rangle$$

Вважаючи, що $U = k_1 \Delta d$ (k_1 – коефіцієнт пропорційності), отримаємо:

$$E = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{d} \cdot \Delta d \cdot k_1 \right)^2 = 1 - \left(\frac{\Delta d}{d} \right)^2 k_2^2 = 1 - \frac{\left(\frac{\Delta d}{d} \right)^2}{\left(\frac{\Delta d}{d} \Big|_{\max} \right)^2} k^2,$$

де k_2 і k – перенормовані коефіцієнти пропорційності, $\frac{\Delta d}{d} \Big|_{\max}$ – значення відносної максимальної деформації.

Виходячи із вказаних міркувань, залежність статичного фактора від глибини представлялася у вигляді:

$$E(h) = 1 - \left(\frac{\frac{\Delta d}{d}(h)}{\frac{\Delta d}{d} \Big|_{\max}} \right)^2 k^2,$$

де k – коефіцієнт, який цілеспрямовано змінюється при наближенні теоретичної КДВ до експериментальної.

Розраховані профілі відносної деформації та аморфізації $E(z) = e^{-W(z)}$ з урахуванням нижче викладеної оцінки однозначності визначення профілів для імплантованого іонами He^+ монокристалу ГГ представлено на рис. 1.

Однозначність обчислення профілів деформації оцінювалася шляхом пошуку всіх локальних

мінімумів функції СКВ через перебір усіх можливих профілів по кожному параметру функції, якою задається профіль, та з подальшою їх перевіркою градієнтними методами [11, 12].

Для визначення локальних мінімумів функції СКВ за допомогою спеціальної програми з певним кроком перебиралися всі варіанти профілів у деякому інтервалі параметрів та обчислювалися відповідні їм СКВ. Пошук мінімумів здійснювався проектуванням отриманої функції багатьох змінних на відповідні площини СКВ-параметр профілю (рис. 2).

З рис. 2 видно, що кожен параметр має один мінімум, і, отже, тип профілю, який визначений точкою з мінімальним СКВ, є єдиним (наявність двох мінімумів на залежності СКВ від деформації на поверхні, пов'язаної з ядерними енергетичними втратами іона-імплантанта, пояснюється частковою взаємною компенсацією вказаного параметра та деформації на поверхні, пов'язаної з електронними втратами). Подальше уточнення профілю з мінімальним СКВ градієнтними методами приводить до результату, представленого на рис. 1.

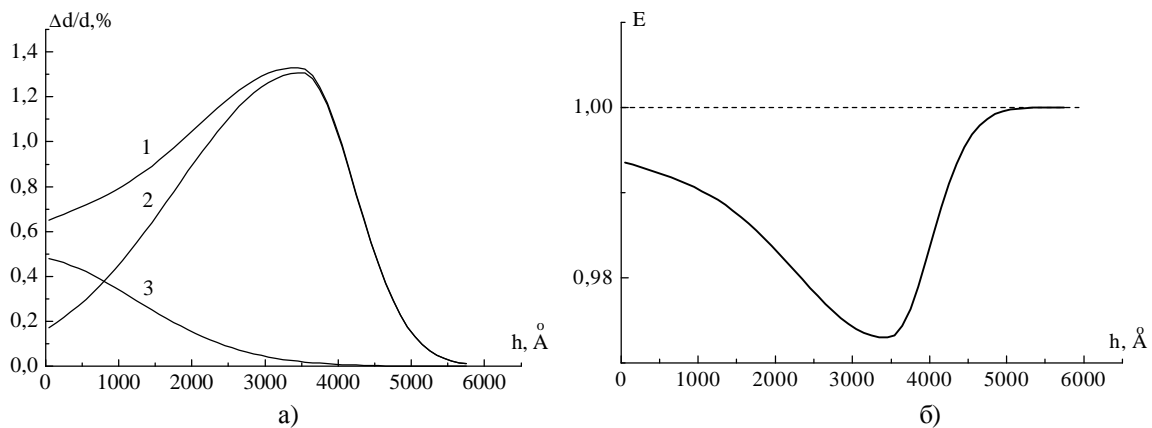


Рис. 1. Сумарний профіль розподілу відносної деформації (1) і його складові, пов'язані з ядерними (2) та електронними (3) енергетичними втратами – а; профіль статичного фактора E в приповерхневому шарі ГГ, імплантованому іонами He^+ з енергією 100 кеВ та дозою $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (відбивання (444)) – б.

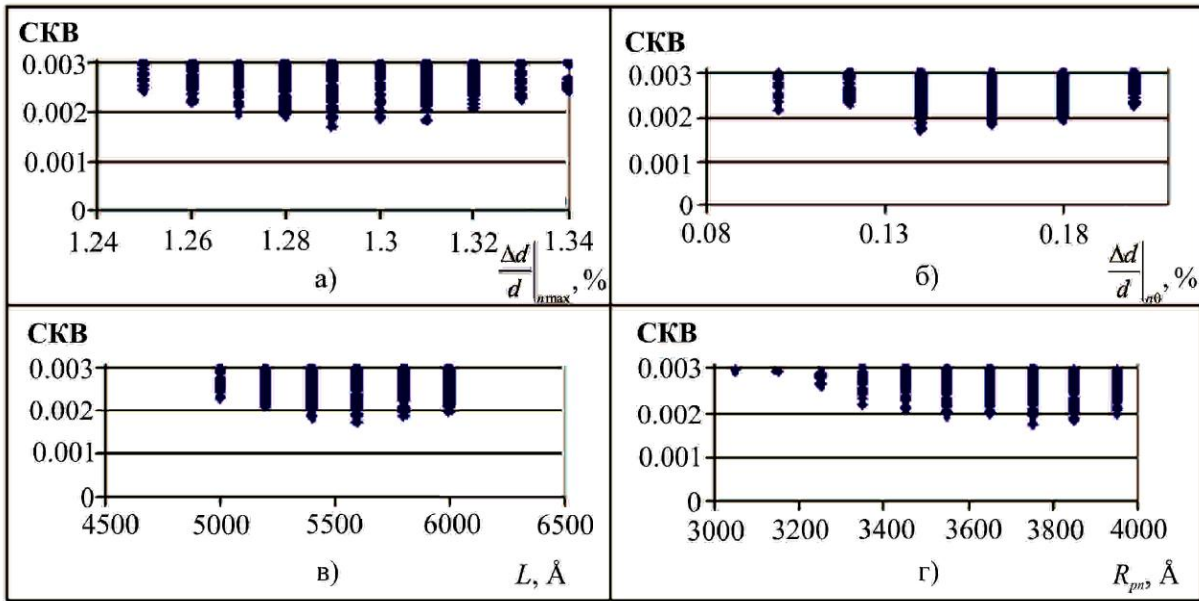


Рис. 2. Залежність СКВ від параметрів профілю: а) – максимальної деформації, б) – деформації на поверхні, пов’язаної з ядерними енергетичними втратами іона-імплантанта, в) – товщини порушеного шару, г) – положення максимальної деформації.

II. Аналіз іонно-імплантованих шарів монокристалів ГП засобами узагальненої динамічної теорії розсіювання X-променів

При малих дозах опромінення легкими іонами, коли на початковому етапі генеруються в основному точкові дефекти, на границях плоских скупчень міжвузельних атомів чи вакансій можливе утворення дислокаційних петель. Утворення кластерів за вказаних умов є малоімовірним. Тому в модель приповерхневого порушеного шару при визначенні його параметрів закладалася наявність точкових дефектів, які моделювалися кластерами з розмірами, рівними середньозваженому ковалентному радіусу іона в структурі ГП, та дислокаційних петель, радіус і концентрація яких пропорційні профілю відносної деформації.

Для уточнення профілів відносної деформації та визначення параметрів мікрodefektів використовувалося моделювання поширення X-променів у монокристалах засобами узагальненої динамічної теорії розсіювання [5-7]. При розрахунках теоретичної КДВ враховувалося наявність дефектів у ідеальній частині монокристалічних пластин.

Інтенсивність розсіювання на дислокаційних петлях з вектором Бюргерса b залежить від радіуса петлі і кожна петля викликає розсіювання в $\sim (R_0/d)^4$ раз

більше, ніж одиничний міжвузельний атом чи вакансія. Це означає, що при об’єднанні $n_0 N_L$ точкових дефектів в N_L петель інтенсивність зростає в $\sim (R_0/d)^2$ разів. Інтенсивність розсіювання однакова, наприклад, для призматичних петель, утворених міжвузельними атомами та вакансіями. Одночасне дослідження зміщення брегівського піка ($\sim n_L b R_0^2$), інтенсивності дифузного розсіювання ($\sim n_L b^2 R_0^4$), а, по можливості, і статичного фактора Дебая-Валлера ($\sim n_L R_0^3$) дозволяє як встановити тип петель, так і знайти n_L і R_0 [13].

Зважаючи на те, що при ω -скануванні з широкою щільною перед лічильником у всій області ДОС КДВ фіксується як когерентне, так і дифузне розсіювання від приповерхневого порушеного шару, а їх коректне розділення є практично неможливим, для аналізу використовувалася частина КДВ, яка розміщена за ДОС і в якій вклад когерентної складової не перевищує 5% (на рис. 3 ця частина КДВ виділена еліпсом).

При визначенні параметрів дефектів із дифузної складової виявилось, що хорошому співпаданню теоретичних та експериментальних КДВ для відбивання (444) у області за ДОС можуть відповідати ряд наборів значень радіусів та концентрацій петель. Інтервали по радіусах і концентраціях петель, у яких спостерігається хороше наближення, обмежувалися середнім кутом нахилу експериментальних КДВ за межами ДОС.

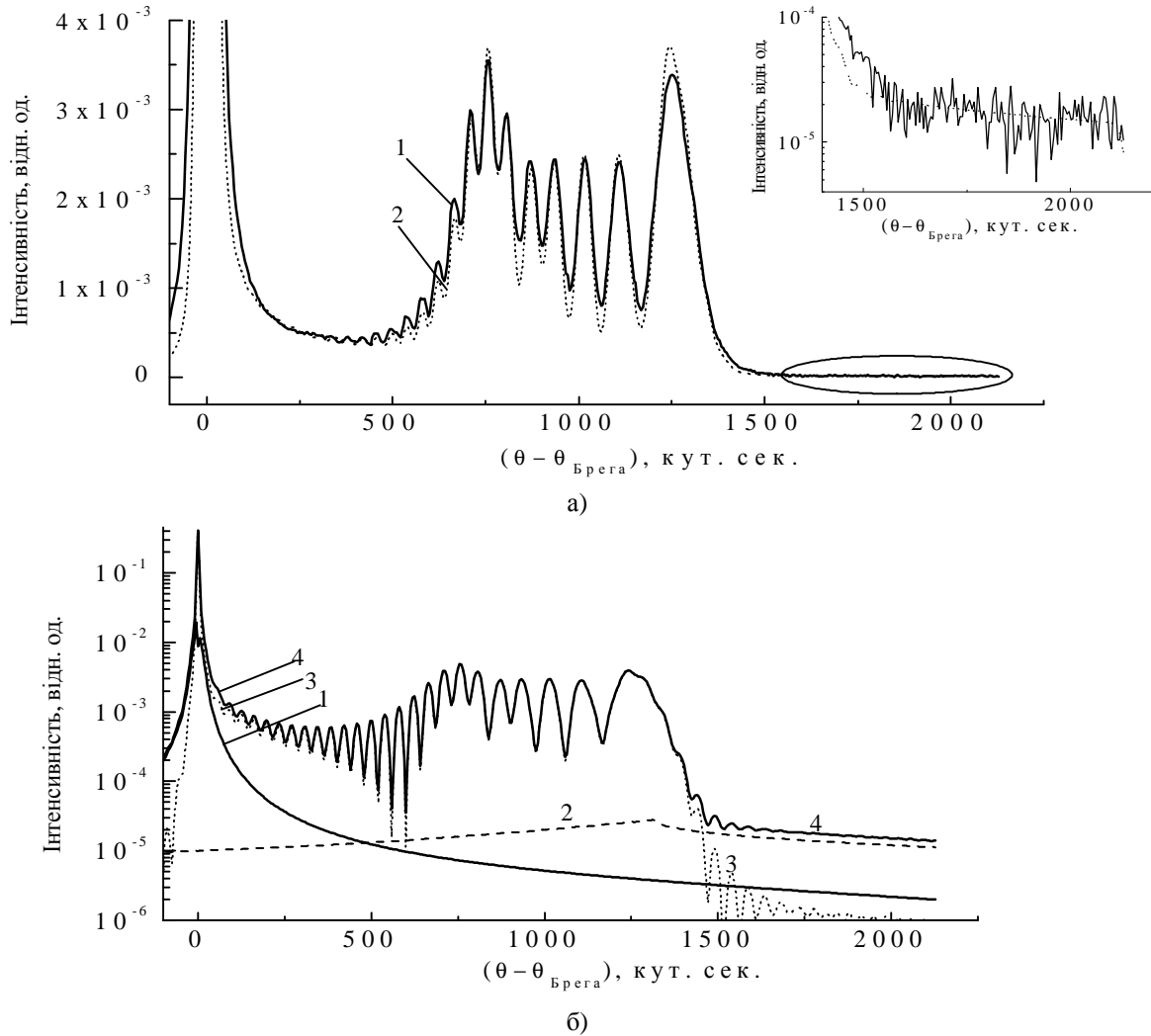


Рис. 3. КДВ (444), отримані від монокристалу ГПТ, імплантованого іонами He^+ з енергією 100 кеВ і дозою $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$: а – експериментальна (1) та теоретична із урахуванням апаратного уширення (2); б – теоретична КДВ (4) та її складові: дифузна від непорушеної частини монокристалу (1) та порушеного шару (2), когерентна (3).

Зважаючи на те, що обчислені статичні фактори ($E = e^{-W}$) для вказаних інтервалів концентрацій і радіусів дислокаційних петель $\rightarrow 0,92-0,98$, то на зменшенні інтенсивності когерентних КДВ наявність дефектів суттєво не позначається. Розрахована дифузна складова у всьому інтервалі доз також є малоінтенсивною, тому однозначне визначення радіусів R і концентрацій n дефектів тільки з відбивання (444) є практично неможливим.

Графічне представлення вказаних параметрів функцією $n(R)$ у логарифмічному масштабі дає прямі лінії (рис 4, а). Із ростом розупорядкування, тобто статичного фактора Дебая-Валлера W , вказані лінії зміщуються від початку координат. При збільшенні інтенсивності дифузного розсіяння область із параметрами R і n , які приводять до задовільного співпадання експериментальних та теоретичних КДВ

для відбивання (444), дещо звужується. Перш за все це пов'язано із зміною кута нахилу експериментальних КДВ за межами ДОС.

Для відбивання (888) величина статичного фактора E рівна $\sim 0,6-0,8$, що приводить до значно більшого (в порівнянні з відбиванням (444)) послаблення інтенсивності когерентної складової та зростання інтенсивності дифузної складової. Особливо вплив дефектів помітний на інтенсивності останньої осциляції, яка відповідає максимальній деформації і для якої E є найменшим (бо $E \sim n, R^2$, і при розрахунках вважалося, що концентрація і радіус дислокаційних петель пропорційні профілям деформації). Таким чином, із зйомки (888) по інтенсивності когерентної складової ДОС, а особливо останньої осциляції, можна уточнити значення параметрів n і R дислокаційних петель.

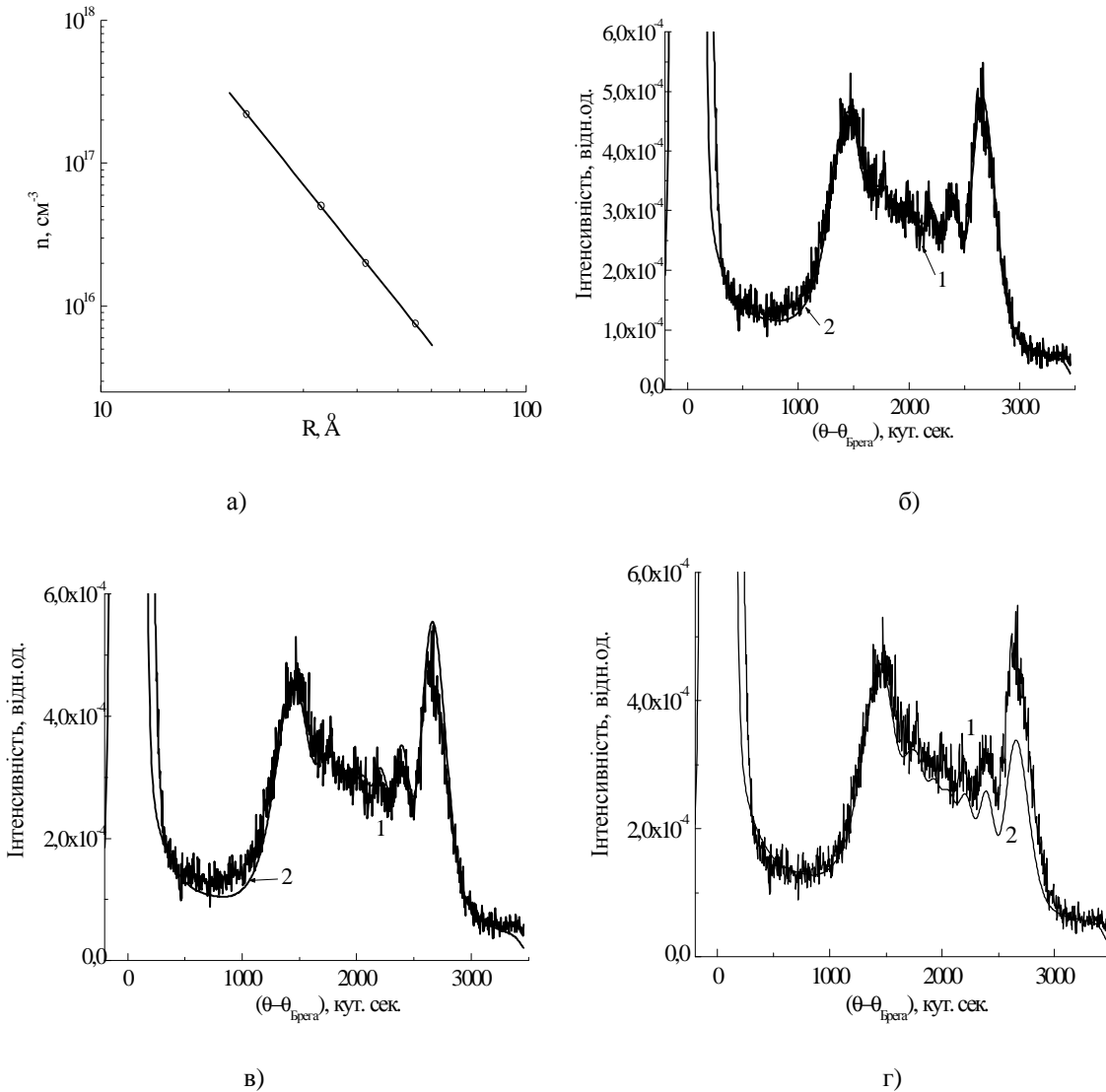


Рис. 4. Залежність концентрації дислокаційних петель у максимально деформованому шарі монокристалів ГТТ, імплантованих іонами He^+ ($E = 100 \text{ кеВ}$, $D = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$), від їх радіуса – а; оптимальне наближення при $R = 72 \text{ Å}$ – б; неоптимальні наближення при $R = 95 \text{ Å}$ та $R = 29 \text{ Å}$ відповідно – в і г.

Оптимальне наближення експериментальних КДВ (ω -сканування із широкою щілиною перед лічильником) теоретичними (сума когерентної і дифузної складових, згорнутих із апаратною функцією) спостерігається при введенні в розрахунок дислокаційних петель радіусом 33 Å та концентрацією $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Величини розрахованого за даними параметрами дефектів фактора Дебая-Валлера добре узгоджуються із значеннями, які отримані при його стартовому обчисленні з рівнянь Такагі.

Приклад теоретичних КДВ, розрахованих для кількох точок із однієї лінії $n(R)$, який показує можливість уточнення параметрів дефектів шляхом використання різних відбивань, представлено на рис. 4, б – г.

Висновки

Врахування при розрахунках як когерентної, так і дифузної складових, а також різних відбивань, дає можливість суттєво підвищити коректність та однозначність визначення параметрів кристалічної структури монокристалів з модифікованим шляхом іонної імплантації приповерхневим шаром. При заданні пропорційності концентрації та радіусів дефектів у приповерхневому порушеному шарі профілю відносної деформації найбільш чутливою до дефектів є область останньої осциляції ДОС, тобто область, яка відповідає максимальній деформації. Використання відбивань з малими і великими значеннями статичного фактора Дебая-Валлера дає можливість однозначно визначити тип та характеристики дефектів у порушеному шарі.

Остафійчук Б. К. – д.ф.-м.н., проф., член-кор. НАН України, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Яремій І. П. – к.ф.-м.н., доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Яремій С. І. – к.ф.-м.н., провідний фахівець

навчально-наукового центру діагностики матеріалів;
Томин У. О. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Уманців М. М. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] P. H. Dederichs. Phys. Rev. B 1(4), 1306 (1970).
- [2] V. Holý, J. Kuběna. Phys. Status Solidi B 151(1), 23 (1989).
- [3] N. Kato. Acta Crystallogr. A 47, 1 (1991).
- [4] V.A. Bushuev. Kristallografija 34(2), 279 (1989).
- [5] V.B. Molodkin, S.I. Olikhovskii, E.N. Kislovskii, E.G. Len, E.V. Pervak. Phys. Stat. solidi. B 227(2), 429 (2001).
- [6] S.I. Olikhovskii, V.B. Molodkin, E.N. Kislovskii, E.G. Len, E.V. Pervak. Phys. Stat. Solidi B 231(1), 199 (2002).
- [7] S.I. Olikhovskij, V.B. Molodkin, E.N. Kislovskij, E.G. Len', T.P. Vla-di-mirova, E.S. Skakunova, B.K. Ostafijchuk. Metallofizika i novejschie tehnologi 27(5), 653 (2005).
- [8] M.V. Koval'chuk. FTT 27(11), 3379 (1985).
- [9] B.K. Ostafijchuk, V.D. Fedoriv, S.I. Jaremij, I.P. Jaremij, V.O. Kocjubin-s'kij, O.Ju. Bonchik. Metallofizika i novejschie tehnologii 30(9), 1215 (2008).
- [10] S.I. Sidorenko, R.I. Barabash. Suchasnij rentgenostrukturnij analiz real'nih kristaliv (Naukova dumka, Kiiv, 1997).
- [11] B.K. Ostafijchuk, I.P. Jaremij, V.I. Kravec', V.D. Fedoriv, V.O. Kocjubins'kij, O.V. Morushko. Physics and Chemistry of Solid State 3(1), 148 (2002).
- [12] I.P. Jaremij, V.I. Kravec', V.M. Pilipiv, S.I. Jaremij. Visnik Prikarpat-s'kogo universitetu. Matematika. Fizika 3, 59 (2007).
- [13] M.A. Krivoglaz. Difrakcija rentgenovskih lucej i nejtronov v neideal'nyh kristalah (Naukova dumka, Kiev, 1983).

B. K. Ostafijchuk, I. P. Yaremij, S. I. Yaremij, U. O. Tomyň, M. M. Umantsiv

Analysis of the Defect Structure of Ion-Implanted Single Crystal Layers

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, e-mail: sofiya.yaremij@rambler.ru*

Method of defect parameters determination in ion-implanted single crystal layers, rocking curves of which have an additional oscillating structure with length to a few degrees, was proposed. Most sensitive to defects parts of rocking curves was found and it was shown, that the using of reflections with small and large values of the static Debye-Waller factor makes it possible to uniquely identify the type and characteristics of the defects in the disturbed layer.

Keywords: ion implantation, dynamical theory of X-ray scattering, deformation profile, amorphization.