

08,03,05

Особенности глубинных профилей распределения имплантированных ионов кобальта в рутиле TiO_2

© А.А. Ачкеев¹, Р.И. Хайбуллин^{1,2}, Л.Р. Тагиров^{1,2}, А. Mackova^{3,4},
V. Hnatowicz³, N. Cherkashin⁵

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия

² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КНЦ РАН,
Казань, Россия

³ Nuclear Physics Institute, Academy of Sciences of the Czech Republic,
Rez, Czech Republic

⁴ Department of Physics, Faculty of Science, J.E. Purkinje University,
Usti nad Labem, Czech Republic

⁵ CEMES-CNRS, Universite de Toulouse,
Toulouse, France

E-mail: fermion@list.ru

(Поступила в Редакцию 8 июля 2010 г.)

Представлены результаты расчетов глубинных профилей распределения концентрации примеси, имплантированной в анизотропный кристаллический материал. Учтены распыление облучаемого материала, быстрая одномерная диффузия примеси вдоль структурного канала и накопление внедримой примеси на разных глубинах. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными профилями распределения ионов кобальта, имплантированных в кристаллическую структуру рутила (TiO_2) как вдоль, так и поперек структурного канала при различных температурах облучаемой подложки. Из сравнения модельных профилей с экспериментальными оценены скорости осаждения кобальта в матрице TiO_2 на различных центрах преципитации. На основе построенной модели объясняется необычное движение пика концентрационного распределения имплантированных ионов в глубь образца с повышением температуры облучаемой подложки. Модель позволяет разделить вклады от разных фаз примеси, наночастиц и твердого раствора, в магнетизм системы $\text{Co}:\text{TiO}_2$.

Работа поддержана РФФИ (грант № 10-02-01130) и Министерством образования и науки РФ (госконтракт № П902) в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009–2013“. Двое из авторов (А.М. и В.Н.) благодарят за поддержку Министерство образования, молодежи и спорта Чешской Республики в рамках проекта LC06041, а также Чешское агентство субсидирования науки (грант № 106/09/0125).

1. Введение

Процесс ионного легирования полупроводников (ионная имплантация) донорной или акцепторной примесью давно и широко используется в микроэлектронике при создании функциональных элементов и СБИС [1,2]. В настоящее время в научной литературе широко обсуждаются возможности метода ионной имплантации для получения ферромагнитных полупроводников путем внедрения в кристаллическую структуру полупроводника магнитных ионов $3d$ - или $4f$ -примеси с высокой концентрацией и при условиях, обуславливающих дальний магнитный порядок и высокую температуру Кюри [3–5]. Перспективы использования магнитных полупроводников определяются в первую очередь тем, что они вносят новое функциональное качество в микроэлектронику — возможность манипулировать спином носителей тока посредством приложенного магнитного поля (спинтроника).

Известно [6], что диоксид титана (TiO_2) со структурой рутила является широкощелевым ($E_g \sim 3.2 \text{ eV}$)

оптически прозрачным полупроводником n -типа и диамагнетиком. Недавно в ряде работ [7–11] было показано, что тонкие пленки TiO_2 , легированные магнитными ионами $3d$ -группы железа, в особенности легированные примесью кобальта, проявляют ферромагнитный отклик при комнатной температуре и выше. Структура рутила имеет пространственную группу симметрии $P4_2/mnm$, и ее основой являются октаэдры TiO_6 , сцепленные противоположными ребрами в колонки, выстроенные вдоль оси c (вдоль $\langle 001 \rangle$ -направления) кристалла [12]. Таким образом, характерной особенностью пространственной решетки рутила является наличие в ней параллельных оси c структурных каналов, вдоль которых внедренная в кристалл примесь может легко диффундировать в отличие от значительно более медленной диффузии вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$ или $\langle 110 \rangle$, перпендикулярных оси c . При температурах нагрева порядка 900 К величина коэффициента диффузии примеси кобальта в рутиле вдоль оси c возрастает до значения $D_{\parallel c} \cong 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, а его анизотропия достигает колоссальной величины: $D_{\parallel c}/D_{\perp c} \sim 10^3$, где

$D_{\parallel c}$ и $D_{\perp c}$ — коэффициенты диффузии кобальта в направлениях вдоль и перпендикулярно оси c соответственно [13]. Структурные исследования показывают, что в зависимости от режимов ионного облучения и последующего термического отжига можно либо внедрить примесь кобальта в структурные позиции кристалла, либо вызвать преципитацию примеси в форме наноразмерных частиц в облученной матрице [14,15].

Хорошо известно, что характер распределения примеси сильно влияет на магнитные свойства синтезируемого материала. Присутствие примеси в виде наноразмерных частиц или равномерно распределенного раствора определяет такие параметры, как температура Кюри, коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и другие. Для расчета глубинных профилей распределения примеси обычно используют компьютерную программу SRIM (The Stopping and Range of Ions in Solids) [16], использующую квантово-механический подход при описании парных столкновений внедряемых ионов с атомами мишени. Известны также различные модификации программы SRIM, такие, например, как TRYDYN [17] или DYNA (The Dynamic Numerical Analysis) [18], учитывающие динамическое перемешивание элементарного состава поверхностного слоя и распыление подложки во время ионного облучения. Недостатком всех этих программ является то, что они не учитывают кристаллическую структуру облучаемой подложки, диффузионное перераспределение примеси по объему кристалла во время ионного облучения, а также возможное зарождение новых фаз.

Эти факты, а также некоторые другие, рассмотренные далее подтолкнули нас провести более детальное исследование процесса распределения примеси кобальта в рутиле и разработать для понимания этого процесса простую теоретическую модель.

2. Эксперимент

Ионы кобальта с энергией 40 keV были имплантированы в монокристаллические (100)- и (001)-пластинки рутила TiO_2 при комнатной или повышенной температуре (от 300 до 900 K) на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 (КФТИ КНЦ РАН, Россия). Степень разориентации пластинок по отношению к ионному пучку составляла величину порядка $\pm 0.6^\circ$ для ориентации (100) и $\pm 0.3^\circ$ для ориентации (001). Размеры исходных пластинок рутила были 15×15 mm, а их толщина — порядка 1.0 ± 0.1 mm. Доза имплантации составила $1.5 \cdot 10^{17}$ ion/cm², а плотность ионного тока $8 \mu A/cm^2$, что определяет время имплантации — $3 \cdot 10^3$ s. Высота ступеньки между облученной и необлученной частью пластинок рутила была измерена профилометром Tenson P-15 и составила 15 ± 3 nm, что при заданном выше времени имплантации соответствует средней скорости распыления облучаемой подложки, равной $5 \cdot 10^{-10}$ cm/s. Микроскопия высокого и среднего разрешения была выполнена на просвечивающих электронных микроскопах CM30 и JEOL-2010

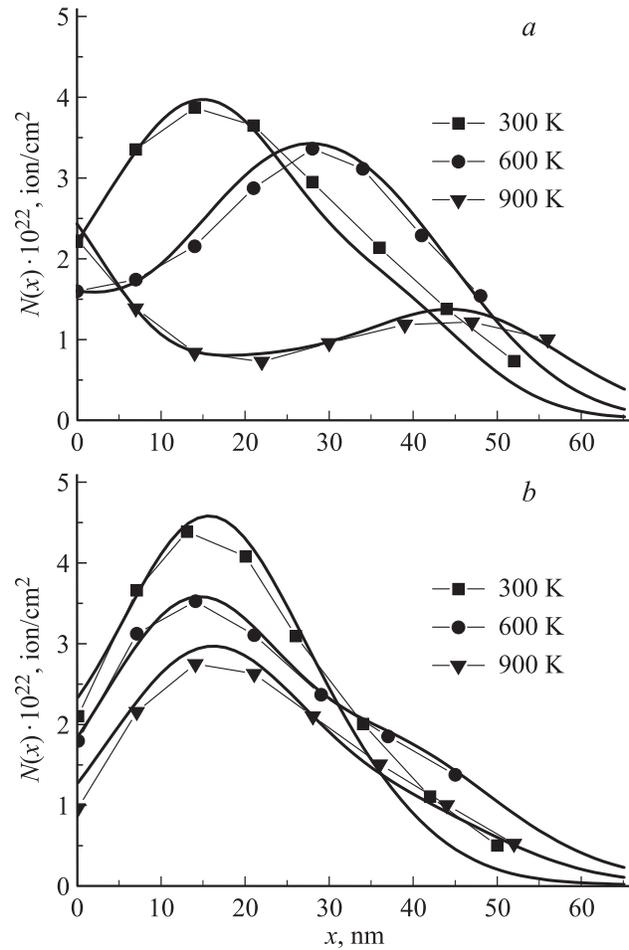


Рис. 1. Глубинные профили распределения кобальта в монокристаллических пластинках рутила (001)-ориентации (a) и (100)-ориентации (b), имплантированных при различных температурах подложки. Символами показаны экспериментальные профили, полученные методом ОРР, сплошными жирными линиями — модельные кривые.

соответственно (CEMES, France). Спектроскопия обратного резерфордского рассеяния (ОРР) была использована для получения глубинных профилей распределения кобальта в различных образцах рутила (NPI, Czech Republic).

На рис. 1 приведены глубинные профили распределения концентрации примеси кобальта, имплантированного в (001)- и (100)-пластинки рутила при различных температурах подложки во время ионного облучения.

Отметим, что форма профилей распределения кобальта в (100)- и (001)-пластинках рутила, имплантированных при комнатной температуре, практически идентична. Имплантация при повышенных температурах приводит к значительному перераспределению примеси кобальта, причем динамика этого процесса принципиально различается при имплантации кобальта в (100)-ориентированную пластинку по сравнению с имплантацией в (001)-пластинку рутила. В случае имплантации в (100)-пластинку, т.е. перпендикулярно структурным ка-

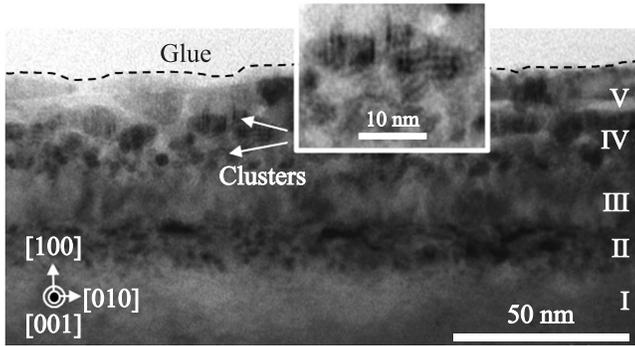


Рис. 2. Светлопольное изображение поперечного среза (100)-пластинки TiO_2 , имплантированной ионами кобальта с дозой $1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ при комнатной температуре. Показано наличие пяти характерных зон (I–V) в облученном рутиле. Штриховой линией обозначена поверхность образца по окончании процесса имплантации.

налам в рутиле, с ростом температуры облучаемой подложки наблюдается монотонное „расплавление“ глубинного профиля распределения примеси при практически неизменном положении максимума концентрации. Иная картина наблюдается в (001)-пластинке рутила, где при повышении температуры максимум смещается в объем имплантированной подложки, и имеет место более пологий спад для концентрации кобальта с глубиной. Более того, в (001)-пластинке рутила, имплантированной при 900 K, для профиля распределения кобальта имеются два ярко выраженных максимума: один на поверхности и другой на глубине $\sim 48 \text{ nm}$. Заметим, что глубина залегания последнего более чем в 2 раза превышает значение среднего пробега ($R_p \sim 22 \text{ nm}$) ионов кобальта с энергией 40 keV в матрице рутила, рассчитанного в рамках SRIM-алгоритма. Отметим также, что интегральное значение количества внедренной примеси кобальта, рассчитанное из спектров ОРР до глубины 60 nm, составляет только 50% от номинальной величины дозы $1.5 \cdot 10^{17} \text{ atom/cm}^2$. Это обстоятельство указывает на то, что значительная часть ионов кобальта диффундирует в глубь объема (001)-пластинки рутила (т.е. на глубину более чем 60 nm) во время имплантации при повышенной температуре, обуславливая тем самым более однородное распределение кобальта по глубине в (001)-пластинке TiO_2 по сравнению с (100)-пластинкой.

На рис. 2 приведены изображения поперечного среза пластинки рутила с ориентацией (100), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Подобные изображения, хотя и менее контрастные, были получены и для (001)-пластинки. Эти изображения свидетельствуют о сложной структуре имплантированного слоя, который можно условно разделить на пять подслоев. Наблюдение различных включений в сочетании с анализом электронной дифракции, выполненной послойно, позволяет утверждать, что первый слой (счет от глубины к поверхности) соответствует

исходной кристаллической подложке рутила. Второй (кристаллический, напряженный) и третий (аморфный) слои — это модифицированные имплантацией слои рутила с повышенным содержанием примеси кобальта. Четвертый слой содержит упорядоченные сферические по форме кластеры (наночастицы) металлического кобальта в гексагональной фазе, которые когерентны по структурным мотивам с исходной матрицей TiO_2 . Об этом свидетельствует муар (интерференционная картина) на их образах, полученных как в светлопольном, так и в темнопольном режиме съемки. Пятый, самый верхний слой соответствует аморфной фазе диоксида титана и содержит удлиненные по форме и большие по размерам включения либо металлического аморфного кобальта, либо газообразного кислорода.

3. Модель распределения примеси в процессе ионно-лучевого синтеза

3.1. Формулировка модели. Математическая модель для расчета распределений имплантированных ионов по глубине должна исходить из физики процесса и условий имплантации. Первым приближением к профилю распределения поставляемого материала является гауссовый профиль. Параметры этого профиля (глубину залегания максимума R_p и ширину гауссова распределения δR_p) можно найти, как уже упоминалось выше, с использованием программы SRIM [16] и считать заданными. После торможения в матрице ион не останавливается, а продолжает хаотически перемещаться из-за диффузии. Если имплантация проводится в нагретую подложку, то диффузия импланта может быть очень быстрой. Кроме того, при имплантации поверхность подложки распыляется, так что максимум распределения останавливающихся ионов движется вглубь от исходной поверхности подложки со скоростью распыления v , а доставленный ранее материал имеет тенденцию к выходу на поверхность, фиксируемую в конце процесса облучения. Таким образом, происходит дополнительное „размазывание“ импланта по глубине его распределения. Так как считается, что имплантируемый материал не покидает образца, поток затормозившихся ионов через поверхность, обращенную к набегающему пучку ионов, равен нулю. Это есть не что иное, как граничное условие для краевой задачи ($\partial N(vt, t)/\partial x = 0$).

В дополнение к этому возможен процесс накопления имплантированной примеси в тонком слое, который будем в общем случае называть преципитацией. Конкретные физические механизмы обсуждаются далее. Преципитацию внесем в модель на примере одного слоя. Вся внедренную примесь условно разделим на две не взаимодействующие фазы (количество фаз может быть произвольным). Первая фаза $N_{\text{diff}}(x, t)$ соответствует диффундирующей части, которая пополняется гауссовым источником. Вторая фаза $N_{\text{prec}}(x, t)$ — той доле примеси, которая выпала из процесса диффузии и преципитировала (например, образовала новую фазу).

Таким образом, положения модели формализуем следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{\text{diff}}(x, t)}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 N_{\text{diff}}(x, t)}{\partial x^2} \\ &+ \frac{j}{\sqrt{2\pi R_p}} \exp\left(-\frac{(x - R_p - vt)^2}{2\delta R_p^2}\right) - f_{\text{prec}}(x, t), \\ \frac{\partial N_{\text{prec}}(x, t)}{\partial t} &= f_{\text{prec}}(x, t), \end{aligned} \quad (1)$$

где коэффициент диффузии D считаем не зависящим ни от координат, ни от времени. Источник ионов (второе слагаемое правой части первого уравнения) имеет гауссову форму, где величина среднего проецированного пробега иона R_p и стандартного отклонения от среднего пробега δR_p определяются как энергией и атомной массой внедряемого иона, так и элементным составом, энергией связей и плотностью самой облучаемой подложки. Мощность источника j , или плотность ионного тока, считается величиной постоянной во времени и однородной по поверхности подложки.

Уравнения (1) записаны в неподвижной системе координат, поэтому источник равномерно движется из-за распыления поверхности слева направо со скоростью v . Величина $f_{\text{prec}}(x, t)$ в обоих уравнениях — скорость приципитации, которая в общем случае является функцией координат и времени. Будем считать, что фаза преципитата не влияет на диффундирующую фазу. Суммарная концентрация двух фаз $N_{\text{diff}}(x, t)$ и $N_{\text{prec}}(x, t)$ будет результирующим профилем распределения примеси.

Первое уравнение в системе (1) имеет вид уравнения одномерной диффузии. Это обстоятельство продиктовано симметрией задачи — образец представляет пластину макроскопических размеров, так что краевыми эффектами можно пренебречь. Более того, поток имплантируемой примеси однороден в плоскости образца (y, z) , поэтому, несмотря на возможный различный коэффициент диффузии в различных направлениях плоскости образца, концентрация в точке (x, y, z) не будет меняться за счет диффузии в этих направлениях. Таким образом, мы можем рассматривать диффузию только в глубину образца.

Включение в модель процесса преципитации обусловлено следующими соображениями. Образование новой фазы подтверждается данными по электронной микроскопии (рис. 2). Как отмечено далее, уже при коэффициенте диффузии в $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ и времени имплантации 10^3 s примесные атомы разбегаются за счет диффузии настолько равномерно, что без дополнительного процесса, сдерживающего эту диффузию, невозможно описать полученные методом ОРР данные.

3.2. Аналитическое решение модели без преципитации импланта. Решим задачу о перераспределении примеси без учета преципитации. Это можно сделать аналитически. Если преципитацией пренебречь $f_{\text{prec}}(x, t) = 0$, то решение задачи сведется к

решению одного диффузионного уравнения вида

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} - D \frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial x^2} = f(x, t). \quad (2)$$

Начальное и граничное условия остаются такими же, как и для системы (1). Уравнение записано в неподвижной системе координат, x отсчитывается от начального положения поверхности.

Оказывается, что уравнение (2) можно решить с произвольным источником $f(x, t)$ в правой части уравнения. Применяя метод Фурье [19], получаем решение уравнения (2) для произвольного источника и нулевого начального условия $N(x, t = 0) = 0$

$$N(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D}} \int_0^t d\tau \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi, \tau) \frac{\exp\left(-\frac{(\xi-x)^2}{4D(t-\tau)}\right)}{\sqrt{t-\tau}} d\xi. \quad (3)$$

Выражение (3) и есть решение уравнения (2) с произвольным источником $f(x, t)$ в правой части. Подставляя значение источника из уравнения (1), получаем решение уравнения (2) на прямой $(-\infty, \infty)$

$$\begin{aligned} N(x, t) &= \frac{j}{2\pi\sqrt{2D}\delta R_p} \\ &\times \int_0^t d\tau \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(\xi - v\tau - R_p)^2}{2\delta R_p^2}\right) \frac{\exp\left(-\frac{(\xi-x)^2}{4D(t-\tau)}\right)}{\sqrt{t-\tau}} d\xi. \end{aligned} \quad (4)$$

Для того чтобы удовлетворить условию нулевого потока атомов через поверхность в каждый момент времени, к полученному решению (4) добавим аналогичное решение с зеркально-симметричным источником. Тогда для концентрации имплантированных атомов в неподвижной системе координат получим

$$\begin{aligned} N(x, t) &= \frac{j}{2\pi\sqrt{2D}\delta R_p} \int_0^t d\tau \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(\xi-x)^2}{4D(t-\tau)}\right) \\ &\times \frac{\exp\left(-\frac{(\xi-v\tau-R_p)^2}{2\delta R_p^2}\right) + \exp\left(-\frac{(\xi-v\tau+R_p)^2}{2\delta R_p^2}\right)}{\sqrt{t-\tau}} d\xi. \end{aligned} \quad (5)$$

Или после интегрирования по ξ и перехода в систему координат, связанную с распыляемой поверхностью, имеем

$$\begin{aligned} N(x, t) &= \frac{j}{\sqrt{2\pi}\delta R_p} \\ &\times \int_0^t \frac{\exp\left(-\frac{(x+v\tau-R_p)^2}{2\delta R_p^2(1+\alpha\tau)}\right) + \exp\left(-\frac{(x+v\tau+R_p)^2}{2\delta R_p^2(1+\alpha\tau)}\right)}{\sqrt{1+\alpha\tau}} d\tau, \\ \alpha &= \frac{2D}{\delta R_p^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

В уравнении (6) x отсчитывается от конечного положения поверхности образца на момент времени t .

Формула (6) и есть конечный результат решения модели без преципитации имплантата.

Из полученного нами решения следуют два важных предельных случая: 1) при отсутствии распыления поверхности скорость распыления мишени v равна нулю; 2) при отсутствии диффузии коэффициент диффузии D равен нулю.

Рассмотрим первый случай ($v = 0$). Уравнение (6) преобразуется к следующему виду:

$$N(x, t) = \frac{j}{\sqrt{2\pi\delta R_p}} \times \int_0^t \frac{\exp\left(-\frac{(x-R_p)^2}{2\delta R_p^2(1+\alpha\tau)}\right) + \exp\left(-\frac{(x+R_p)^2}{2\delta R_p^2(1+\alpha\tau)}\right)}{\sqrt{1+\alpha\tau}} d\tau, \quad (7)$$

Взяв интеграл по τ , имеем

$$N(x, t) = \frac{j\delta R_p}{\sqrt{2\pi D}} \left\{ (F(x - R_p, \alpha t) + F(x + R_p, \alpha t)) - (F(x - R_p, 0) + F(x + R_p, 0)) \right\}, \quad (8)$$

где введена функция

$$F(x \pm R_p, \alpha t) = \sqrt{1 + \alpha t} \left\{ \exp\left(-\frac{(x \pm R_p)^2}{2\delta R_p^2(1 + \alpha t)}\right) + \sqrt{\pi} \frac{|x \pm R_p|}{\sqrt{2\delta R_p^2(1 + \alpha t)}} \operatorname{erf}\left(\frac{|x \pm R_p|}{\sqrt{2\delta R_p^2(1 + \alpha t)}}\right) \right\}. \quad (9)$$

Отметим, что в данном случае условие полного отражения от границы выполнено. Аналогичное решение приведено в [2].

Теперь рассмотрим второй случай ($D = 0$). Положим в уравнении (6) коэффициент диффузии D равным нулю и поэтому опустим левый источник

$$N(x, t) = \frac{j}{\sqrt{2\pi\delta R_p}} \int_0^t \exp\left(-\frac{(x + v\tau - R_p)^2}{2\delta R_p^2}\right) d\tau. \quad (10)$$

После интегрирования для концентрации имплантированных атомов с учетом распыления поверхности и при отсутствии диффузии в процессе имплантации получаем

$$N(x, t) = \frac{j}{2v} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x + vt - R_p}{\sqrt{2\delta R_p}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x - R_p}{\sqrt{2\delta R_p}}\right) \right]. \quad (11)$$

Этот результат был представлен ранее в [2,20].

Сравнение модельного решения (6) и численного решения диффузионного уравнения с точным нулевым потоком ионов через поверхность образца при различных параметрах задачи можно наблюдать на рис. 3.

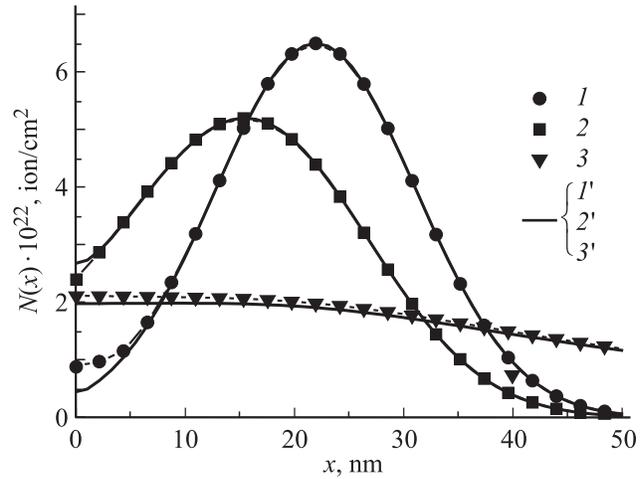


Рис. 3. Сравнение модельных профилей (1–3), рассчитанных по формуле (6), с численным решением дифференциального уравнения на полупрямой со строгим отражением диффундирующих частиц от поверхности ($1'–3'$), полученным с помощью математического пакета Maple 9.5, для различных значений коэффициента диффузии D (cm^2/s) и величины скорости распыления поверхности v (cm/s): 1, $1'$ — 0 и 0, 2, $2'$ — 10^{-16} и $5 \cdot 10^{-10}$, 3, $3'$ — 10^{-14} и $5 \cdot 10^{-10}$. Время имплантации $t = 3000$ s.

Кривые 1–3 рассчитаны по формуле (6). Кривые $1'–3'$ получены на основании численного расчета дифференциального уравнения на полупрямой со строгим отражением диффундирующих атомов примеси от поверхности.

Кривая 1 и соответствующая ей кривая $1'$ рассчитаны при нулевых значениях коэффициента диффузии и скорости распыления облучаемой подложки. Эти кривые фактически соответствуют функции пространственного распределения источника. Как видно, для них наибольшее расхождение достигается в точке $x = 0$, которое составляет около 100%. С ростом глубины это расхождение монотонно убывает до нуля. Абсолютная величина разницы в концентрации имплантата, найденной двумя способами, на поверхности невелика по сравнению с концентрацией в пике.

Другие две пары кривых рассчитаны при коэффициентах диффузии 10^{-16} и 10^{-14} cm^2/s и скорости распыления $5 \cdot 10^{-10}$ cm/s . На примере этих кривых видно, что разница между результатами двух подходов к решению задачи также максимальна на поверхности образца и монотонно убывает с ростом глубины. Относительная величина этой разницы мала, поэтому мы считаем, что формула (6) вполне приемлема для расчетов профилей распределения имплантированной примеси во всем диапазоне изменений значений коэффициента диффузии имплантата и скорости распыления поверхности образца, которые реализуются в эксперименте.

С целью демонстрации возможностей формулы (6) для расчета глубинных профилей распределения имплантированной примеси на рис. 4 представлены кривые концентрации примеси, полученные при различных сочетаниях значений коэффициента диффузии и величины

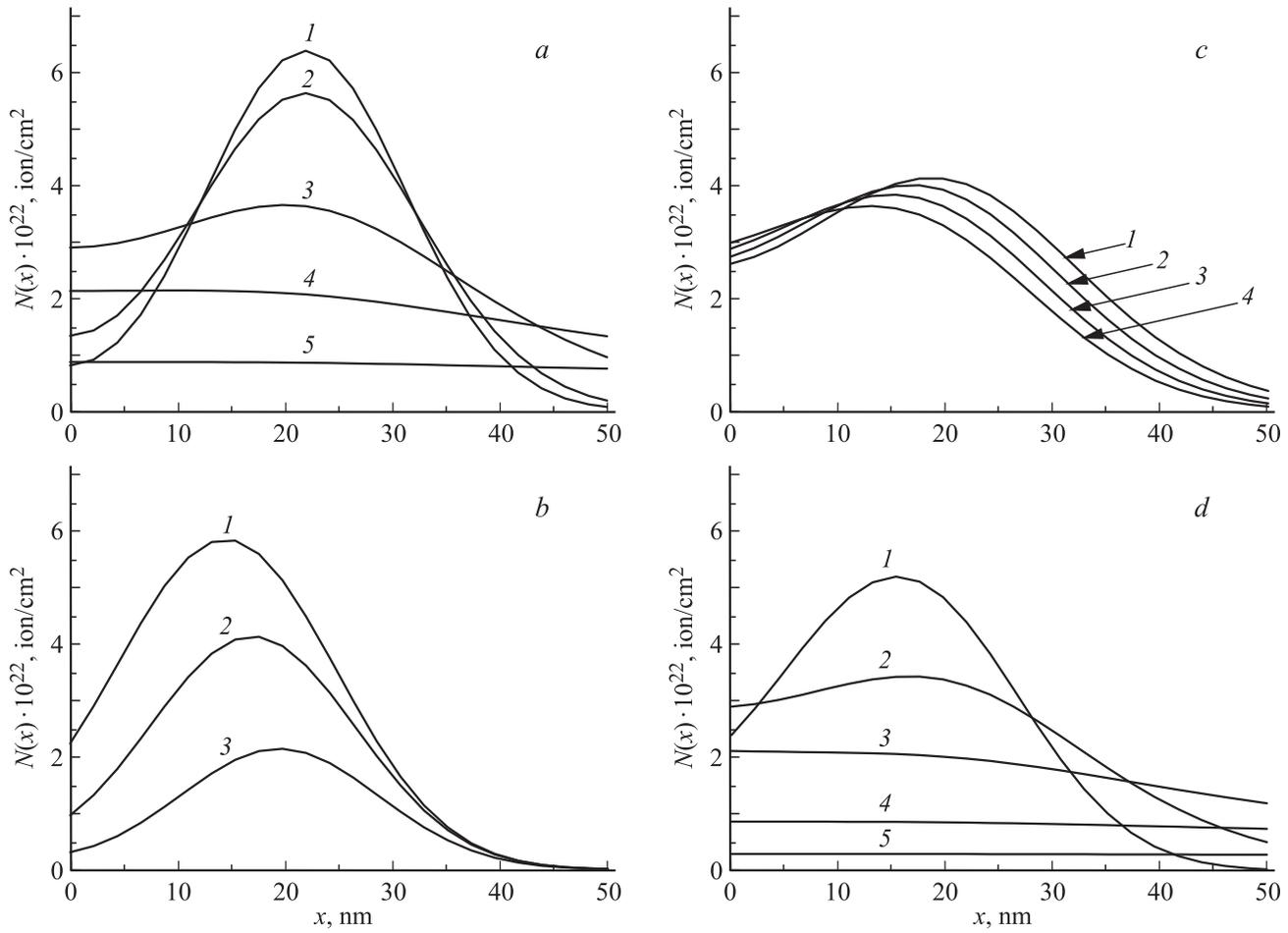


Рис. 4. Глубинные профили распределения имплантированных ионов, рассчитанных по формуле (6), для различных параметров имплантации. *a* — отсутствие распыления и разные коэффициенты диффузии D , cm^2/s : 1 — $1 \cdot 10^{-17}$, 2 — $1 \cdot 10^{-16}$, 3 — $1 \cdot 10^{-15}$, 4 — $1 \cdot 10^{-14}$, 5 — $1 \cdot 10^{-13}$ ($t = 3000$ s); *b* — отсутствие диффузии, разное время имплантации t , s: 1 — 3000, 2 — 2000, 3 — 1000 ($v = 5 \cdot 10^{-10}$ cm/s); *c* — диффузия с разной скоростью распыления v , 10^{-10} cm/s: 1 — 3, 2 — 5, 3 — 7, 4 — 9 ($t = 3000$ s, $D = 5 \cdot 10^{-16}$ cm^2/s); *d* — различные коэффициенты диффузии D , cm^2/s : 1 — $1 \cdot 10^{-16}$, 2 — $1 \cdot 10^{-15}$, 3 — $1 \cdot 10^{-14}$, 4 — $1 \cdot 10^{-13}$, 5 — $1 \cdot 10^{-12}$ ($v = 5 \cdot 10^{-10}$ cm/s, $t = 3000$ s).

распыления облучаемой подложки. Совокупный анализ формы различных профилей распределения, представленных на рис. 4, *a-d*, позволяет сделать вывод о том, что модель, принимающая во внимание только диффузию и распыление подложки без учета преципитации внедряемой примеси, не может объяснить характерных особенностей экспериментальных профилей, показанных на рис. 1, *a* для (001)-пластинки рутила. Таким образом, учет только диффузии примеси и распыления поверхности во время высокодозной имплантации не позволяет даже на качественном уровне объяснить повышенное значение концентрации имплантата на поверхности образца или в его глубине далеко за пределами среднестатистического пробега ионов R_p .

3.3. Численное решение модели с преципитацией имплантата. Чтобы учесть в рамках модели преципитацию примеси, необходимо сначала определить вид функции $f_{prec}(x, t)$. По аналогии с законом действующих масс для химических реакций [2], согласно

которому скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, запишем

$$f_{prec}(x, t) = hN_{diff}(x, t)N_c(x, t), \quad (12)$$

где h — коэффициент, характеризующий скорость образования новой фазы и зависящий от сорта веществ мишени и примеси, от температуры, дефектов и прочих условий. $N_c(x, t)$ может быть либо концентрацией наночастиц, либо концентрацией какого-то другого вещества или включений, которые могут связывать атомы диффундирующей примеси.

Если преципитация происходит на поверхности или в случае тонкой пленки на интерфейсе между пленкой и поддерживающей ее подложкой, то зависимость $N_c(x, t)$ от x должна выражаться простой дельта-функцией. Однако из соображений, которые описаны далее, вместо дельта-функции будем использовать функцию Гаусса. К тому же будем считать амплитуду величины $N_c(x, t)$

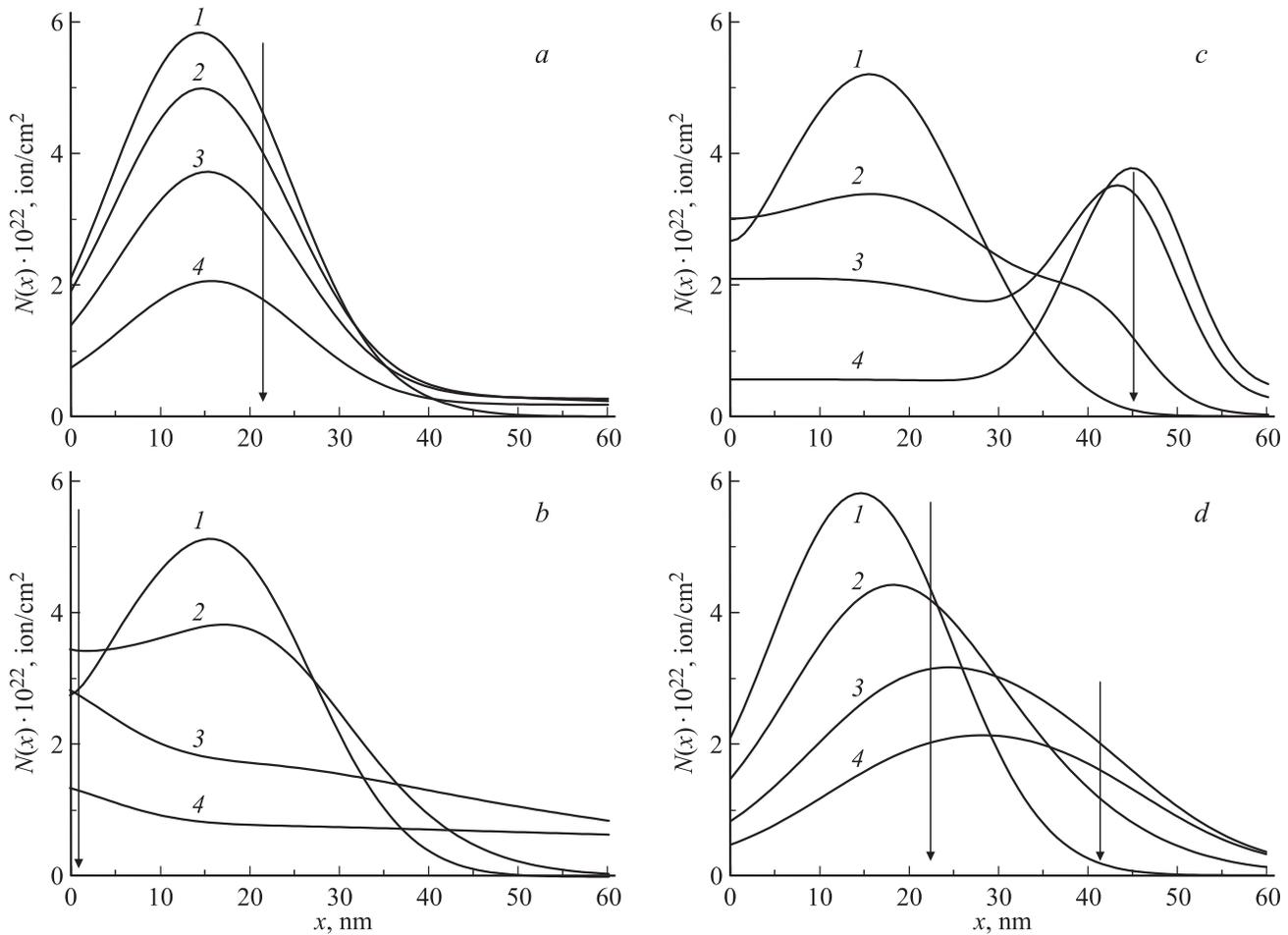


Рис. 5. Расчетные профили распределения имплантированных ионов по глубине при различных коэффициентах диффузии D (cm^2/s) для трех типов поглощающих центров (вертикальные стрелки). *a* — первый тип („vol“) локализован на глубине $R_d = 22$ nm, D : 1 — $1 \cdot 10^{-16}$, 2 — $1 \cdot 10^{-14}$, 3 — $1 \cdot 10^{-13}$, 4 — $1 \cdot 10^{-12}$; *b* — второй тип („surf“) находится на поверхности образца, D : 1 — $1 \cdot 10^{-16}$, 2 — $5 \cdot 10^{-16}$, 3 — $1 \cdot 10^{-14}$, 4 — $1 \cdot 10^{-13}$; *c* — третий тип центров („dep“) помещен на границе имплантированной и неимплантированной областей образца, D : 1 — $1 \cdot 10^{-16}$, 2 — $1 \cdot 10^{-15}$, 3 — $5 \cdot 10^{-15}$, 4 — $1 \cdot 10^{-13}$; *d* — при наличии двух типов центров преципитации: „vol“ и „dep“, D : 1 — $1 \cdot 10^{-16}$, 2 — $1 \cdot 10^{-14}$, 3 — $1 \cdot 10^{-13}$, 4 — $1 \cdot 10^{-12}$. Скорости преципитации даны в тексте.

не зависящей от времени. С учетом этого для скорости преципитации можем записать

$$f_{\text{prec}}(x, t) = hN_{\text{diff}}(x, t)N_0 \exp\left(-\frac{(x - R_d - vt)^2}{2(\delta R_d)^2}\right), \quad (13)$$

где R_d — глубина залегания преципитирующего центра, δR_d — его полуширина. Так как коэффициенты h и N_0 входят в уравнение мультипликативно, будем варьировать произведение hN_0 . Решение системы (1) будем проводить численно с использованием пакета Maple 9.5.

На рис. 5 показаны расчетные профили для расположения центров преципитации на различной глубине R_d и при разных коэффициентах диффузии D . При расчетах время имплантации принималось равным $3 \cdot 10^3$ s, скорость распыления — $v = 5 \cdot 10^{-10}$ cm/s. Все поглощающие центры имеют вид, представленный формулой (13). Для всех поглощающих центров δR_d берется равным 8 nm, а их положение R_d для наглядности отмечено

на рисунке стрелками. В частности, на рис. 5, *a* представлены профили распределения примеси при наличии поглощающего центра на глубине $R_d = R_p$ (22 nm). Величина произведения hN_0 равна $5 \cdot 10^{-22} \text{ s}^{-1}$. Здесь можно наблюдать сдерживание диффузии примеси за счет преципитации. Влияние поглощающего центра, находящегося на поверхности, можно проследить на рис. 5, *b* ($hN_0 = 5 \cdot 10^{-23} \text{ s}^{-1}$). На рис. 5, *c* представлены профили распределения примеси при наличии поглощающих центров на глубине $R_d = 2R_p$ ($hN_0 = 5 \cdot 10^{-22} \text{ s}^{-1}$). Здесь наблюдается последовательное перераспределение примеси из исходного гауссова источника в центр преципитации. Следует отметить, что при повышении коэффициента диффузии форма распределения примеси в центре преципитации стремится к гауссовому распределению, заданному в формуле (13). На рис. 5, *d* представлены профили, образованные наличием двух поглощающих центров на разной глубине ($R_d = R_p$

и $R_d = 2R_p$). Произведение hN_0 для каждого из центров равно $5 \cdot 10^{-22} \text{ s}^{-1}$. В результате наблюдается движение максимума концентрации имплантированной примеси в глубь образца. Отметим, что стоки в глубине R_p соответствуют наночастицам, которые зарождаются в объеме образца, что отчетливо видно из рис. 2.

На представленных кривых можно отчетливо проследить совокупное влияние процессов диффузии и преципитации на формирование профиля распределения. Итоговый профиль с учетом этих двух процессов может существенно отличаться от статистического гауссового распределения, полученного в рамках SRIM-алгоритма. Из рис. 5 следует, что диффузия и преципитация могут быть как конкурирующими процессами (рис. 5, а, диффузия тормозит образование наночастиц), так и благоприятными для образования новой фазы (рис. 5, с, диффузия поставляет материал к центру преципитации). Промонстрировав влияние центров преципитации, расположенных на различных глубинах, на распределение примеси, теперь можем перейти к моделированию экспериментальных профилей.

4. Сравнение с экспериментом

Перейдем к описанию экспериментальных профилей распределения имплантированных ионов кобальта в рутиле. Для этого определимся с параметрами модели. Источник ионов по-прежнему будем считать гауссовым, а его параметры ($R_p, \delta R_p$) соответствующими параметрами статического профиля, полученного с помощью программы SRIM ($R_p = 22 \text{ nm}$, $\delta R_p = 9.2 \text{ nm}$). Время имплантации, плотность тока и скорость распыления соответствуют тем, что описаны в разделе 2. Коэффициенты диффузии ионов кобальта вдоль $\langle 100 \rangle$ - и $\langle 001 \rangle$ -кристаллографических направлений TiO_2 (т.е. поперек и вдоль структурного канала) были взяты из работы [13] и равнялись $D_{\perp c}(600) = 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{\parallel c}(600) = 5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ и $D_{\perp c}(900) = 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{\parallel c}(900) = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ при температурах 600 и 900 К соответственно. Ввиду различия наших экспериментов и тех, что проводились в цитированной выше работе, при температуре 300 К коэффициент диффузии кобальта будем считать варьируемым параметром. Это обосновывается тем, что в экспериментах [13] отсутствовали радиационно-стимулированная диффузия и неконтролируемый разогрев облученного слоя мишени. А эти два процесса могут вносить существенный вклад в диффузию примеси при облучении подложки, находящейся при комнатной температуре [2]. Коэффициенты диффузии для 300 К составили $D_{\perp c}(300) = 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{\parallel c}(300) = 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$.

В модель включим три слоя преципитации. Один на поверхности, второй в объеме на глубине 22 nm и третий на границе аморфный/кристаллический рутил, находящийся, как видно из рис. 2, на глубине порядка 45 nm. Для скорости преципитации будем использовать формулу (13). Параметры гауссовых распределений ($R_p, \delta R_p$) для всех трех центров будем

считать варьируемыми, но неизменными для разных ориентаций и температур. Выбор вида распределения $N_c(x, t)$ в форме кривой Гаусса следует из указанных далее соображений. Как мы отмечали, при повышенной температуре профиль распределения стремится принять форму распределения $N_c(x, t)$, а если посмотреть на экспериментальные профили (001)-пластинки рутила, облученной при 900 К, то можно заметить, что форма пиков у поверхности и в глубине внешне схожа с гауссовым распределением. К тому же более или менее очевидно, что решение системы (1) будет устойчиво относительно вида распределения $N_c(x, t)$, что несильно скажется на итоговом профиле. Величины R_d и δR_d для всех трех центров поглощения выбирались из подгонки под кривую, соответствующую (001)-пластинке при 900 К, и почти не менялись при изменении ориентации подложки и ее температуры. Значения ширины δR_d для всех трех гауссианов в итоге составили примерно $9 \pm 1 \text{ nm}$, а глубины залегания R_d поверхностной, объемной и глубинной плоскостей преципитации — 0 , 22 ± 5 и $45 \pm 5 \text{ nm}$ соответственно. Наличие объемного (22 nm) и глубинного (45 nm) центров преципитации на начальный момент имплантации и независимость от времени скоростей осаждения на всех трех центрах будем считать модельными предположениями.

Итоговые модельные профили распределения кобальта в рутиле представлены на рис. 1 жирными линиями. Как видно из представленных кривых, расчетные профили распределения хорошо согласуются с экспериментальными. К тому же, параметры модели находятся в хорошем согласии с данными других исследований (например, электронной микроскопии (рис. 2), а также работы [13]), что говорит в пользу адекватности модели экспериментальным данным. Фактически единственными свободно варьируемыми параметрами в модели явились три произведения hN_0 для всех трех сортов центров преципитации. Так как h зависит от температуры, а N_0 может зависеть как от ориентации подложки, так и от температуры, то мы не накладывали на произведение hN_0 ограничений, при переходах от ориентаций и температур, при которых бы это произведений сохранялось. По этой же причине мы не можем отделить значение h от N_0 и пронаблюдать за поведением этих физических параметров отдельно. Поэтому, а также в силу того, что они независимы, мы варьировали произведения этих параметров, а не каждый в отдельности.

У нас также имеются данные по магнетизму рутила, имплантированного кобальтом [14,15,21], согласно которым в системе имеет место формирование двух магнитных фаз. Не вдаваясь в детали, отметим, что природа двух магнитных фаз обусловлена зарождением магнитных наночастиц металлического кобальта как на поверхности, так и в объеме образца, а также твердым раствором магнитных Co^{2+} -ионов, которые в форме примеси изоморфно замещают ионы Ti^{4+} в матрице TiO_2 . Согласно [22], при повышении температуры подложки во время имплантации соотношение этих двух фаз меняется в сторону доминирования магнетизма,

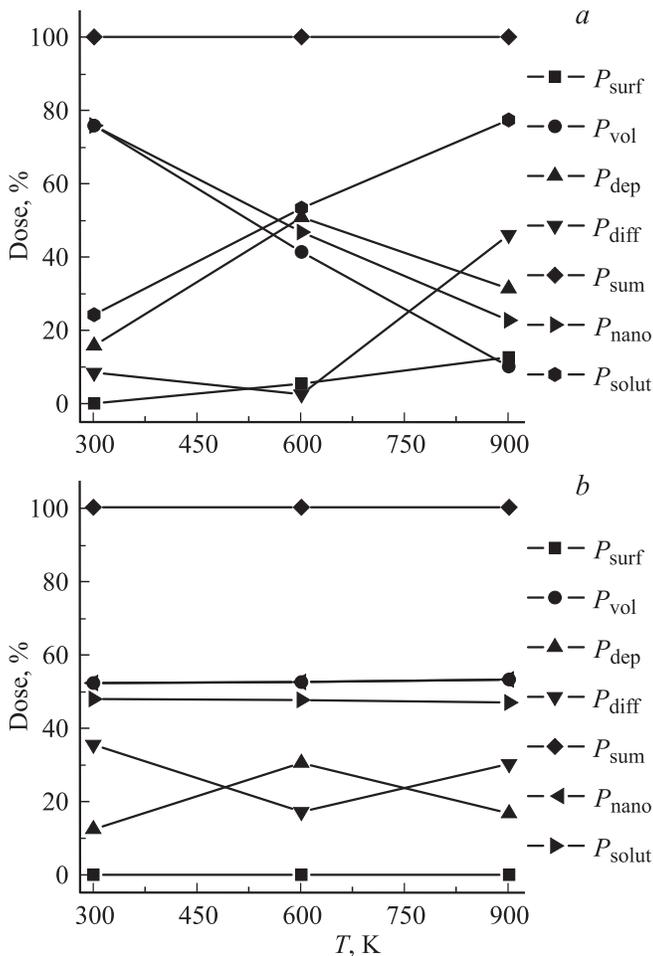


Рис. 6. Процентное содержание примеси кобальта в различных центрах преципитации или в магнитных фазах, сформировавшихся в имплантированном ионами кобальта TiO_2 при различной температуре облучаемой подложки. *a* — (001)- TiO_2 ; *b* — (100)- TiO_2 , величины P_{vol} и P_{nano} совпадают. Пояснение обозначений P_i приведено в тексте.

твердого раствора в (001)-пластинке и не меняется в (100)-пластинке. В связи с этим мы проследили за соотношением между фазами наночастиц и твердым раствором в наших модельных кривых. К наночастицам мы относим центры преципитации на поверхности и в объеме, а к твердому раствору — глубокий центр преципитации и диффундирующую часть. Мы относим глубокий центр преципитации ко второй фазе, потому что данные микроскопии не указывают на наличие в этой области наночастиц, а природу его объясняем как часть твердого раствора, которая затормозилась на потенциальном барьере аморфный/кристаллический рутил. К тому же в пользу его существования свидетельствуют ОРР-спектры. Расчетное соотношение всех фаз, найденное из подгонки модельных профилей к экспериментальным профилям (рис. 1), продемонстрировано на рис. 6. Величины P_{surf} , P_{vol} и P_{dep} — это количество имплантированного кобальта (в процентах от дозы имплантации), содержащегося в поверхностном, объем-

ном и глубинном слоях преципитации соответственно. Величина P_{diff} — процентное содержание атомов кобальта, диффундирующих в подложку. Величины P_{nano} и P_{solut} — это суммарные значения пар P_{surf} , P_{vol} и P_{dep} , P_{diff} соответственно. P_{sum} — это суммарное количество имплантированного кобальта, содержащегося в образце. Как видно из представленных графиков, при повышении температуры подложки во время облучения соотношение между этими парами (двумя магнитными фазами) меняется в (001)-пластинке рутила и практически остается постоянным в (100)-пластинке. Перераспределение содержания примеси между двумя магнитными фазами в (001)-пластинке происходит за счет более интенсивной диффузии кобальта, в глубь образца вдоль структурного канала, чего нет в (100)-пластинке. Вследствие такого оттока примесь не оседает на центрах преципитации (P_{surf} , P_{vol}), а остается в виде твердого раствора (P_{dep} , P_{diff}), распределенного по глубине образца.

5. Заключение

Рассчитаны глубинные профили распределения концентрации примеси, имплантированной в анизотропный кристаллический материал — TiO_2 структуры рутила. При этом учтены распыление облучаемого материала во время ионного облучения, быстрая одномерная диффузия примеси вдоль структурного канала в рутиле и преципитация внедряемой примеси на разных глубинах. Модель адекватно воспроизводит экспериментальные профили распределения кобальта в рутиле, а те предположения, на которых базируется модель, не противоречат экспериментальным данным. В отличие от компьютерных алгоритмов SRIM и DYNA, используемых для расчетов глубинных профилей распределения имплантированной примеси при малых дозах облучения, наша модель позволяет не только рассчитать экспериментальные профили при высоких дозах имплантации, но и проследить процессы образования фаз в имплантированном слое. Учет преципитации и быстрой диффузии примеси кобальта вдоль структурных каналов, обуславливающих формирование наночастиц и твердого раствора примеси, подтверждает высказанные ранее в работах [14,15,21] соображения о двухфазной природе магнетизма в образцах рутила, имплантированных ионами кобальта с высокими дозами.

Список литературы

- [1] Х. Риссел, И. Руге. Ионная имплантация. Наука, М. (1983). 386 с.
- [2] Ф.Ф. Комаров, А.Ф. Комаров. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. Технопринт, Минск (2001). 392 с.
- [3] N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, S.N.G. Chu, M.E. Overberg, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, R.G. Wilson, J.M. Zavada. J. Appl. Phys. **91**, 7499 (2002).

- [4] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, D.P. Norton, A.F. Hebard, Y.D. Park, L.A. Boatner, J.D. Budai. *Mater. Sci. Eng.* **40**, 137 (2003).
- [5] K. Potzger, Sh. Zhou. *Phys. Status Solidi. B* **246**, 1147 (2009).
- [6] D.C. Cronemeyer. *Phys. Rev.* **87**, 876 (1952).
- [7] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma. *Science* **291**, 854 (2001).
- [8] V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, S.M. Heald, T. Droubay, M.H. Engelhard, T.C. Kaspar, D.E. McCready, L. Saraf, S.A. Chambers, B.S. Mun, N. Hamdan, P. Nachimuthu, B. Taylor, R.P. Sears, B. Sinkovic. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4466 (2004).
- [9] R.I. Khaibullin, L.R. Tagirov, B.Z. Rameev, Sh.Z. Ibragimov, F. Yildiz, B. Aktas. *J. Phys.: Cond. Mater* **16**, L 443 (2004).
- [10] R. Janisch, P. Gopal, N.A. Spaldin. *J. Phys.: Cond. Mater* **17**, R 657 (2005).
- [11] S.A. Chambers. *Surf. Sci. Rep.* **61**, 345 (2006).
- [12] Минералы. Справочник / Под ред. Ф.В. Чухрова. Наука, М. (1965). 445 с.
- [13] J. Sasaki, N.L. Peterson, K. Hoshino. *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 1267 (1985).
- [14] R.I. Khaibullin, Sh.Z. Ibragimov, L.R. Tagirov, V.N. Popok, I.B. Khaibullin. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **257**, 369 (2007).
- [15] N. Akdogan, A. Nefedov, H. Zabel, K. Westerholt, H.W. Becker, C. Somsen, S. Gok, A. Bashir, R.I. Khaibullin, L.R. Tagirov. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 115 005 (2009).
- [16] J.F. Ziegler, J.P. Biersak, U. Littmark. *The stopping and range of ions in solids*. Pergamon, N.Y. (1996). 192 p.
- [17] W. Moller, W. Eckstein. *Nucl. Instrum. Meth. B* **2**, 814 (1984).
- [18] V.M. Konoplev. *Rad. Eff. Lett.* **87**, 207 (1986).
- [19] Б.М. Будак, А.А. Самарский, А.Н. Тихонов. *Сборник задач по математической физике*. Наука, М. (1972). 687 с.
- [20] П.В. Павлов, Е.И. Зорин, Д.И. Тетельбаум, В.П. Лесников, Г.М. Рыжков, А.В. Павлов. *Образование нитрида алюминия, изменение электропроводности и распыление алюминиевых пленок при бомбардировке ионами азота*. *Материалы науч. конф. Горьк. ун-т им. Н.И. Лобачевского, Горький* (1972). С. 169.
- [21] Р.И. Хайбуллин, Л.Р. Тагиров, Ш.З. Ибрагимов, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, Ю.Н. Осин, А.А. Ачкеев, И.А. Файзрахманов, Н.А. Черкашин. *Учен. зап. Казан. гос. ун-та. Сер. физ.-мат. науки* **149**, 3, 31 (2007).
- [22] Р.И. Хайбуллин, Л.Р. Тагиров, В.В. Базаров, Ш.З. Ибрагимов, И.А. Файзрахманов. *Способ получения ферромагнитного полупроводникового материала*. Патент РФ на изобретение № 2361320 (2009). БИ № 19.