

01;05;11

## Профили распределения атомов переходных металлов, имплантированных в матрицу диоксида титана при средних энергиях

© А.Л. Степанов,<sup>1,2</sup> В.Ф. Валеев,<sup>2</sup> В.И. Нуждин,<sup>2</sup> Р.И. Хайбуллин,<sup>2</sup> Ю.Н. Осин,<sup>2</sup> И.А. Файзрахманов<sup>2</sup><sup>1</sup> Лазерный центр Ганновера,  
30419 Ганновер, Германия<sup>2</sup> Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН,  
420029 Казань, Россия  
e-mails: a.stepanov@izh.at anstep@kfti.knc.ru

(Поступило в Редакцию 22 октября 2007 г.)

Моделирование профилей распределения по глубине атомов кобальта, хрома и меди с энергией 40 keV при имплантации дозами от  $10^{16}$  до  $10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> в матрицу диоксида титана проведено с использованием программы DYNA, алгоритм которой основан на эффектах парных столкновений внедряемых ионов с атомами подложки, приводящих к динамическому изменению элементного состава приповерхностного слоя облучаемого материала, а также с учетом поверхностного распыления. Полученные результаты сопоставлены со стандартным статистическим распределением, рассчитанным по TRIM-алгоритму.

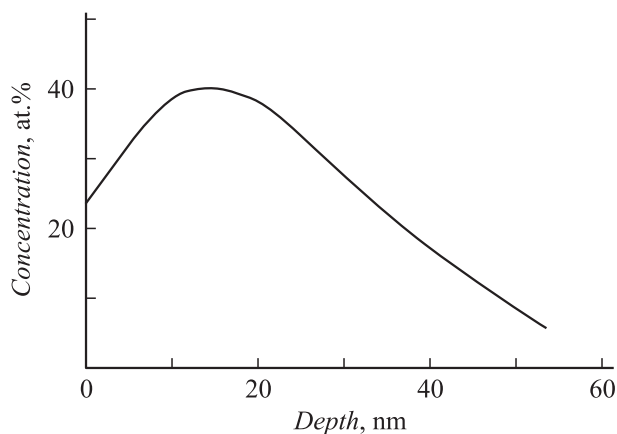
PACS: 61.70.Tm, 61.80.Mk, 79.20.Nc

В настоящее время проявляется большое внимание к оксидным полупроводникам, в частности диоксиду титана (TiO<sub>2</sub>), легированным атомами переходных металлов группы железа. Такие композиционные материалы оказываются перспективными с точки зрения проявления ферромагнетизма при комнатных температурах [1] и в приложениях фотокатализа [2]. Эффективным способом легирования TiO<sub>2</sub> является ионная имплантация (ИИ) [2–6]. Особый интерес для этих целей представляет имплантация при низких и средних энергиях (10–100 keV), поскольку при этом удается получать ультратонкие композиционные слои. Одной из важных и весьма трудных в экспериментальном отношении задач при использовании метода ИИ является определение геометрических параметров концентрационных профилей распределения примесей по глубине облучаемого материала. На основе этих данных можно определить характерную область доз имплантации, где можно ожидать формирования металлических наночастиц в имплантируемом слое, толщину модифицированного слоя, предельную концентрацию имплантируемой примеси, которой можно достичь при выбранных режимах ионной имплантации.

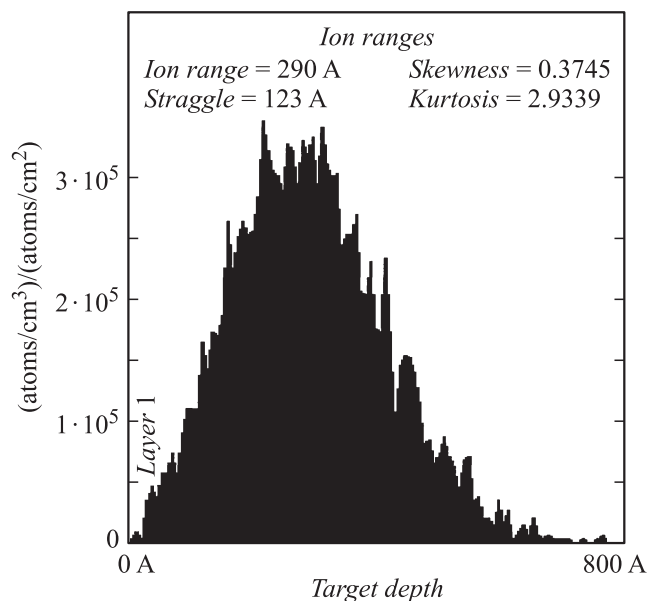
В связи с важностью всех этих параметров задача решается путем теоретического моделирования процессов торможения ускоренных ионов в веществе. Однако имеющиеся в настоящее время таблицы расчетных параметров профилей распределения, составленные в основном для ИИ однокомпонентных материалов (Si, Ge, Cu и т.д.), а также компьютерные программы типа TRIM (the Transport of Ions in Matter) или включающую ее SRIM (The Stopping and Range of Ions in Solids) [7] непригодны для средних и высоких доз ионной имплантации ( $> 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>), поскольку они не учитывают процессы распыления и изменения элементного состава имплантируемого слоя, происходящие в процессе

облучения. Расчетные профили, полученные по этим программам и основанные на статистическом распределении Монте-Карло, заметно отличаются от реальных профилей ионов в материалах, облученных при средних энергиях.

В качестве примера на рис. 1 приведен экспериментальный профиль распределения по глубине имплантированных ионов кобальта с энергией 40 keV в приповерхностной области TiO<sub>2</sub>, измеренный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в сочетании с послойным ионным распылением (Ar<sup>+</sup>, 2 keV) [6]. На рисунке видно положение максимума концентрации имплантированной примеси вблизи поверхности образца. Асимметричная форма профиля распределения атомов кобальта не соответствует расчетному симмет-



**Рис. 1.** Экспериментальный профиль распределения по глубине имплантированных ионов кобальта с энергией 40 keV и ионной дозой  $1.5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> в TiO<sub>2</sub>. Данное распределение измерено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. По результатам работы [6].



**Рис. 2.** Профиль распределения по глубине имплантированных ионов кобальта в  $\text{TiO}_2$ , рассчитанный по программе SRIM-2006.

ричному гауссовому профилю, получаемому при TRIM-моделировании по программе SRIM-2006 (рис. 2) для данного типа иона, матрицы и условий ионной имплантации, поскольку они не учитывают изменения элементного состава имплантируемого слоя и эффект ионного распыления. Особенно существенными эти эффекты становятся в области высоких доз имплантации.

Для того чтобы учесть эффект поверхностного распыления, в расчетах на практике в первом приближении предлагается вычислять профиль распределения примесей по глубине при помощи стандартных расчетов по TRIM-алгоритму, из которых затем искусственно вырезается область, толщина которой определяется толщиной распыленного при имплантации слоя материала [8]. Ранее полученные расчетные профили распределения ионов серебра, имплантированных при различных энергиях 30, 60, 100 и 150 keV в матрицу из натрий-кальциевого силикатного стекла, качественно показали, что с уменьшением энергии ионной имплантации фактор распыления становится существенным в конечном распределении имплантированных атомов по глубине образца, которое перестает соответствовать симметричному гауссову профилю [8]. Однако при данном подходе в расчеты не включено изменение элементного состава приповерхностного слоя облучаемой подложки за счет внедряемых ионов металла и, как следствие, изменение глубины проникновения имплантируемых ионов вследствие изменения элементов состава слоя оказывается неучтенным.

Данная проблема может быть решена путем моделирования профилей распределения при использовании компьютерной программы DYNA (The Dynamic

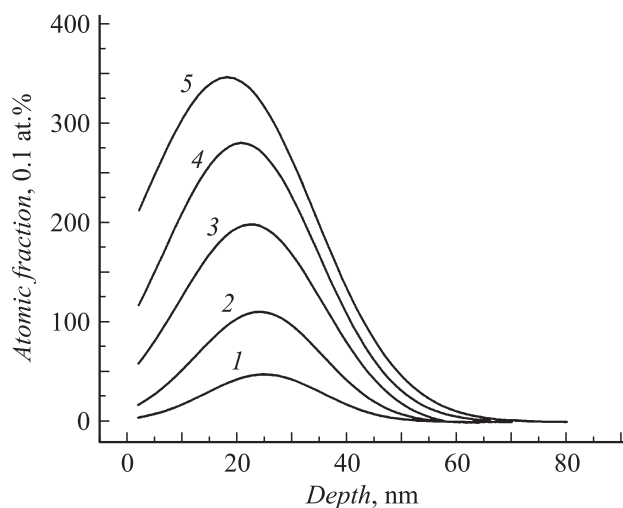
Numerical Analysis) [9–12], основанной на эффектах парных столкновений имплантируемых ионов с атомами подложки, которые позволяют учитывать динамическое изменение элементного состава приповерхностного слоя облучаемой матрицы, а также поверхностное распыление. Описание упругого рассеяния движущегося ускоренного иона на атомах мишени проводится в этой программе на основе результатов теоретической работы [9]. Программа DYNA уже показала хорошее согласие между расчетными и экспериментальными профилями распределения примеси для простых случаев ионной имплантации при высоких энергиях ( $> 200$  keV) относительно легких ионов и только в моноатомные металлические и полупроводниковые подложки [9,11]. Кроме того, ранее анализ по моделированию профилей был успешно проведен для тяжелых ионов  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Au}^+$  при различных энергиях облучения (30, 60 и 100 keV) в многоатомные диэлектрики:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и натрий-кальциевое силикатное стекло [12].

Поэтому можно воспользоваться методикой расчета по алгоритму DYNA и для случая имплантации ионов переходных металлов, таких как хром, кобальт и медь, в многоатомную матрицу  $\text{TiO}_2$ . Для описания динамического изменения элементного состава приповерхностного слоя облучаемого материала при каскадных парных столкновениях и перемешивании атомов требуется изначально определить объемы атомов, участвующих в этих процессах. Эти значения были рассчитаны из данных по плотностям соответствующих твердотельных материалов или, например для атома кислорода, — по межатомным расстояниям в рассматриваемых диэлектриках. Необходимые для расчета по программе DYNA коэффициенты распыления диэлектрических подложек при нормальном падении имплантируемых ионов в зависимости от их энергии были оценены при помощи программы SRIM-2000 [7,12] с учетом значений поверхностной энергии и энергии связей между атомами в структуре диоксида титана. Величина коэффициента распыления  $\text{TiO}_2$ , например для ионов кобальта при ИИ с энергией 40 keV и дозой  $10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>, составила 1.6 atom/ion.

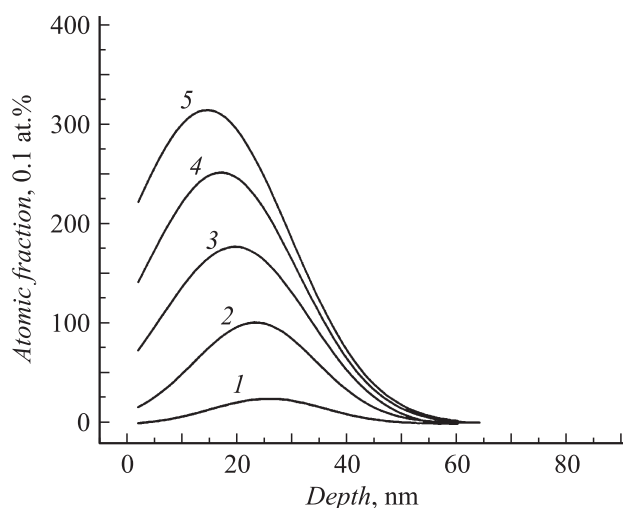
При моделировании по программе DYNA приповерхностная область облучаемого образца рассматривается как состоящая из набора тонких (в конкретном случае  $\sim 2$  nm) плоскопараллельных слоев, содержащих определенное число атомов элементов определенного типа. Общая толщина многослойной структуры выбирается такой, чтобы она превышала максимальную глубину пробега имплантированного иона в материале при соответствующей энергии ионной имплантации. В ходе расчетов профилей распределения на каждом этапе после внедрения определенного количества ускоренных ионов концентрационное содержание атомов в каждом отдельном слое переопределяется, и для последующих шагов ионной имплантации мишень имеет уже новый атомный состав.

Изменение концентрации элементов в отдельном слое рассчитывалось для 25 каскадных столкновений каждого внедряемого иона с атомами подложки. Единичный шаг в дозовой зависимости, после которого пересчитывался элементный состав мишени, составлял  $5 \cdot 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> для всех рассчитанных комбинаций ион/мишень (TiO<sub>2</sub>). Результаты моделирования профилей распределения ионов Co<sup>+</sup>, Cr<sup>+</sup> и Cu<sup>+</sup> при ионной имплантации для различных значений ионных доз в матрицу TiO<sub>2</sub> представлены на рис. 3–6.

На рис. 3 и 4 приведены профили распределения ионов кобальта без учета и с учетом эффекта распыления поверхности облучаемого TiO<sub>2</sub>. Как видно из рисунков, прослеживается динамическое изменение концентрационных профилей по времени, т. е. в зависимости от накопления имплантированных ионов в облучаемом



**Рис. 3.** Расчетные профили распределения по глубине имплантированных ионов Co<sup>+</sup> с энергией 40 keV в матрице TiO<sub>2</sub> для различных ионных доз: 1 —  $10^{16}$ , 2 —  $2.5 \cdot 10^{16}$ , 3 —  $5 \cdot 10^{16}$ , 4 —  $7.5 \cdot 10^{16}$  и 5 —  $10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> без распыления.



**Рис. 4.** То же, что для рис. 3, с учетом распыления образца.

материале (кривые 1–5). В начальный момент ионной имплантации (т. е. при малой дозе), который не приведен на этих рисунках, DYNA-распределение имплантированных ионов совпадает с TRIM-профилем. При более продолжительном облучении имплантация приводит к заметному распылению из приповерхностного слоя образца как атомов мишени, так и некоторой доли имплантированных атомов. Известно [13,14], что при высокодозовой имплантации возникают конкурирующие процессы, определяющие профиль распределения примеси. С одной стороны — это поверхностное распыление, а с другой — эффекты, связанные с перераспределением и изменением атомного состава матрицы и изменением ее плотности, которые существенно влияют на величину проекционного пробега и характер межатомных столкновений имплантируемых ионов и атомов имплантируемого слоя.

Результатом является смещение максимума концентрационного распределения примеси по глубине от положения TRIM-профиля в сторону облучаемой поверхности. С ростом ионной дозы формы DYNA-распределений становятся асимметричными, а положение концентрационного максимума смещается к облучаемой поверхности образца, чем принципиально отличается от TRIM-распределений.

Формы профилей распределения и смещение их максимума при увеличении ионной дозы (рис. 4) обусловлены обоими эффектами (изменение элементного состава поверхности и ее распыление) одновременно. При этом сложно выделить доминирующий селективный вклад от каждого из рассмотренных процессов. С другой стороны, в принципе, возможно представить ситуацию, когда для некоторых „равновесных“ условий имплантации доля распыленных имплантируемых атомов из поверхностной области будет компенсироваться вновь поступающими ионами, в результате чего профиль стабилизируется и далее уже не меняется, несмотря на последующее увеличение дозы. В этом случае конкурентные процессы определяются скоростью поступления имплантируемых ионов и величиной коэффициента распыления. Таким образом, компьютерное моделирование по алгоритму DYNA оказывается в хорошем согласии с экспериментом и дает реалистичные профили распределения имплантируемых ионов в облучаемых матрицах TiO<sub>2</sub>.

Поэтому в настоящем исследовании вместо дорогостоящих измерений профилей распределения методом обратного резерфордского рассеяния были проведены расчеты профилей распределения ионов хрома и меди в TiO<sub>2</sub> с использованием такого же коэффициента распыления, как и для случая имплантации кобальта, вследствие близости их атомных масс. Полученные результаты приведены на рис. 5 и 6 соответственно. Очевидно, что модельные примеры, рассмотренные выше, являются некоторым упрощением по сравнению с реальными условиями имплантации, в частности, помимо указанных выше параметров расчета имеются дополнительные

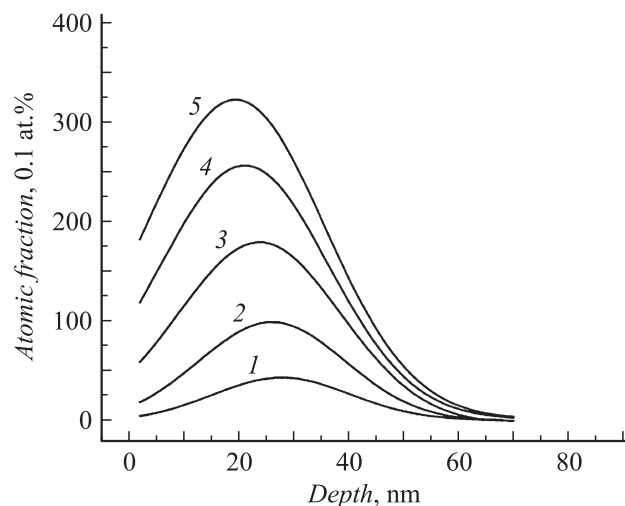


Рис. 5. То же, что для рис. 4, для ионов  $\text{Cr}^+$ .

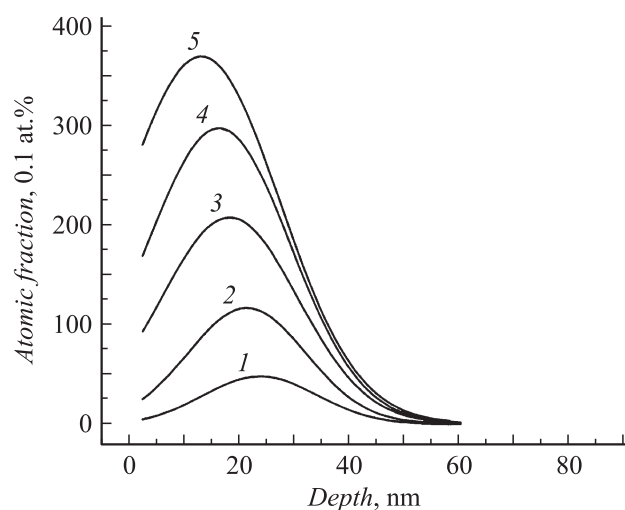


Рис. 6. То же, что для рис. 4, для ионов  $\text{Cu}^+$ .

конкурирующие процессы, оказывающие заметное влияние на перераспределение имплантируемых примесей и соответственно на концентрационные профили. К ним можно отнести эффекты радиационно-стимулированной и термической диффузии в и имплантированных материалах, сегрегацию примеси, влияние кристаллической ориентации матрицы (эффект каналирования) и т.д. Тем не менее данный расчетный подход с использованием программы DYNA позволяет смоделировать достаточно реалистичные и близкие к экспериментальным профили распределения по глубине имплантируемой примеси в отличие от стандартной TRIM-программы, что позволяет получить количественные оценки таких важных параметров, как толщина имплантированного слоя, максимальная концентрация примеси и соответственно максимальный фактор заполнения металлом и др., которые могут быть достигнуты при выбранных условиях ионной имплантации.

А.Л. Степанов выражает благодарность Немецкому научному фонду им. Александра Гумбольдта и Австрийскому научному фонду по программе им. Лизы Майтнер.

Данная работа была поддержана ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ и РФФИ (№ 04-02-97505 и 06-02-08147-офи) и Федеральным агентством по науке и инновациям (Госконтракт № 02.513.11.3150).

## Список литературы

- [1] Matsumoto Y., Murakami M., Shono T., Hasegawa T., Fukumura T., Kawasaki M., Ahmet P., Chikyow T., Koshihara S., Koinuma H. // Science. 2001. Vol. 291. P. 854–856.
- [2] Zheng S.K., Wang T.M., Wang C., Xiang G. // Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B. 2002. Vol. 187. P. 479–484.
- [3] Tsuji H., Sagimori T., Kurita K., Gotoh Y., Ishikawa J. // Surf. Coat. Technol. 2002. Vol. 158–159. P. 208–213.
- [4] Kim D.H., Yang J.S., Kim Y.S., Kim D.-W., Noh T.W., Bu S.D., Kim Y.-W., Park Y.D., Pearton S.J., Jo Y., Park J.-G. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. P. 4574–4576.
- [5] Shutthananda V., Thevuthasan S., Heald S.M., Droubay T., Engelhard M.H., Kaspar T.C., McCready D.E., Saraf L., Chambers S.A., Mun B.S., Hamdan N., Nachimuthu P., Taylor B., Sears R.P., Sinkovic B. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. P. 4466–4468.
- [6] Khaibullin R.I., Ibragimov Sh.Z., Tagirov L.R., Popok V.N., Khaibullin I.B. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2007. Vol. 257. P. 369–373.
- [7] Ziegler J.F., Biersak J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. N.Y.: Pergamon, 1996. 192 p.
- [8] Hole D.E., Stepanov A.L., Townsend P.D. // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B. 1999. Vol. 148. P. 1054–1058.
- [9] Konoplev V.M. // Radiat. Eff. Lett. 1986. Vol. 87. P. 207–213.
- [10] Konoplev V.M. // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B. 1989. Vol. 43. P. 159–161.
- [11] Konoplev V.M., Vicanek M., Gras-Marti A. // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B. 1992. Vol. 67. P. 574–579.
- [12] Stepanov A.L., Zhikharev V.A., Hole D.E., Townsend P.D., Khaibullin I.B. // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B. 2000. Vol. 166–167. P. 26–30.
- [13] Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. Cambridge: Univ. Press, 1994. 280 p.
- [14] Nastasi M., Mayer J.W., Hirvonen J.K. Ion-solid interactions: Fundamentals and applications. Cambridge: Univ. Press, 1996. 578 p.