

Б.К. Остафійчук, О.З. Гарпуль, Я.Т. Соловко, В.М. Пилипів
**Вплив іонної імплантації Si^+ на поверхневий шар
монокристалічних ЗІГ – плівок**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Досліджено вплив імплантації іонами Si^+ з дозою $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ і енергіями $100 \div 150 \text{ кеВ}$ на структуру поверхневого шару плівок ЗІГ. На основі аналізу рельєфу поверхні та результатів рентгенівської фотоелектронної спектроскопії встановлено особливості змін у приповерхневій ділянці товщиною до 50 \AA . В досліджуваному поверхневому шарі виявлено залізо в станах Fe^{3+} (основна частина) та Fe^{2+} (незначна кількість). Технологічних домішок Pb та Pt не зафіксовано. При імплантації Si^+ з енергією 150 кеВ збільшився відносний вміст кисню. Розраховані значення середньої нерівності поверхонь плівок ($0,6 \text{ нм}$) підтверджують достатню їх гладкість.

Ключові слова: залізо-ітрієвий гранат, імплантація, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.

Стаття постуила до редакції 11.12.2009; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Застосування магнітних матеріалів у вигляді епітаксійних ферит-гранатових плівок (ФГП) вимагає подальшого покращення їх робочих параметрів і розширення функціональних можливостей. Головними напрямками для розв'язання поставлених завдань є дослідження процесів іонної імплантації, яка використовується для цілеспрямованої зміни кристалічної та магнітної структури тонких поверхневих шарів [1], та особливостей відмінності від об'ємного хімічного складу перехідних шарів "плівка-підкладка" та "плівка-повітря", утворених в результаті рідкофазового епітаксійного вирощування магнітних плівок на немагнітних підкладках [2].

"Класичним" представником магнітних гранатових матеріалів є залізо-ітрієвий гранат (ЗІГ), властивості кристалічної, магнітної та електронної підсистем якого вивчені і описані, зокрема, в роботах [3-5]. Плівки ЗІГ, що досліджувалися в цій роботі, були вирощені в процесі епітаксії із використанням розчинника $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_5$, який дає можливість отримання зразків із незначною густиною дефектів.

Незважаючи на значну кількість робіт, присвячених вивченню впливу іонного бомбардування поверхневих шарів ФГП, що призводить до виникнення неоднорідності рельєфу поверхні, часткової чи повної аморфізації структури поверхневого шару, перерозподілу хімічних елементів та інших прогнозованих та супутніх явищ, особливості імплантації плівок ЗІГ іонами кремнію досліджені недостатньо.

У зв'язку з цим, метою нашого дослідження в даній роботі і стало вивчення морфологічних особливостей поверхні та фізико-хімічних змін структури поверхневого шару плівок ЗІГ, імплантованих іонами Si^+ зі сталою дозою та вибраним діапазоном енергій.

І. Експеримент

В якості модельних зразків були вибрані монокристалічні плівки ЗІГ $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (з параметром ґратки $a_f = 12,3697 \text{ \AA}$ і товщиною $h = 4,28 \text{ мкм}$), які вирощувалися методом рідкофазової епітаксії на підкладці гадоліній-галієвого гранату ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $a_s = 12,3820 \text{ \AA}$), в кристалографічному напрямі $\langle 111 \rangle$. Імплантація проводилася на установці «Везувій-8» потоком іонів Si^+ із дозою $D = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ та енергіями в межах $100 \div 150 \text{ кеВ}$.

Одним із найбільш ефективних методів вивчення стану хімічних елементів у приповерхневій ділянці товщиною до 50 \AA у досліджуваних матеріалах є метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС), який дозволяє, зокрема, відповісти на одне із основних питань – в якому стані в приповерхневому шарі перебуває кисень, залізо та ітрій. Дослідження проводилися за допомогою рентгенівського фотоелектронного спектрометра Kratos Axis Ultra X-ray, який використовує монохроматичне Al K_α - джерело рентгенівського випромінювання з енергією $1486,7 \text{ еВ}$. Значення енергії зв'язку основних рівнів визначалися відносно рівня вуглецю C1s з енергією

285,0 еВ. Відносний вміст основних хімічних елементів визначався за інтенсивностями відповідних фотоелектронних ліній.

Для аналізу рельєфу поверхні (морфології) імплантованих плівок використовувався атомний силовий мікроскоп Nanoscope III Multimode.

II. Результати та їх обговорення

Із даних, які стосуються морфології, отриманих за допомогою атомного силового мікроскопа для всіх імплантованих плівок, випливає, що середня нерівність поверхні, яку визначали за

формулою $R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2}$, де y_i – вертикальне

зміщення i -ої точки поверхні, становить приблизно 0,6 нм, тобто всі плівки мають достатньо гладку поверхню. Для зразка, імплантованого іонами Si^+ з енергією 150 кеВ (рис. 1), спостерігається, поряд із «гладкою» складовою, утворення характерних ділянок розмірами 30-50 нм.

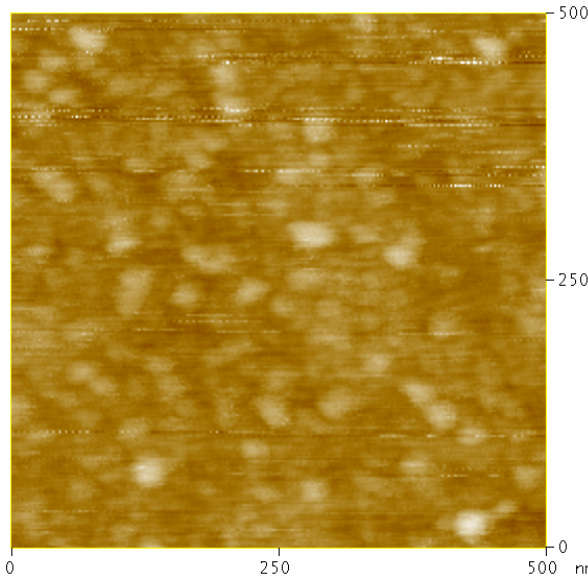


Рис. 1. Зображення поверхні зразка, імплантованого іонами Si^+ з енергією 150 кеВ.

Відомо, що при радіаційному опроміненні можуть формуватися комплекси точкових дефектів, а конкуренція процесів народження та зникнення точкових дефектів в умовах іонного опромінення, коли час експерименту значно перевершує час релаксації цих дефектів, призводить до встановлення в імплантованому шарі високого пересичення вакансіями. Навіть при невисоких температурах дифузійна рухливість вакансій достатня для проходження процесів коалесценції, що протікає за механізмом гомогенного зародження скупчення вакансій (пор), подальшого росту цих скупчень, а при великих дозах та енергіях опромінення і можливого зливання останніх у більш об'ємні пори [6]. Крім

того, в монокристалічних ФГП практично відсутні ростові дислокації, які є нерухомими стоками.

При імплантації іонів Si^+ з енергією 150 кеВ у поверхневому шарі збільшується відносний вміст кисню (табл. 1), і можна припустити, що такий надлишок кисню накопичується в характерних ділянках розміром 30-50 нм.

Таблиця 1

Експериментальні результати із визначення відносного вмісту хімічних елементів на поверхні (згідно даних РФЕС)

Відносний вміст	Зразок №1 (100 кеВ)	Зразок №2 (120 кеВ)	Зразок №3 (130 кеВ)	Зразок №4 (150 кеВ)
Fe/Y	0,56	0,51	0,57	0,46
O/Y	3,18	3,06	2,94	4,28

Вкорінені іони Si^+ в процесі опромінення, ймовірно, займають пори, однак експериментальна перевірка даного припущення потребує додаткових досліджень, оскільки метод РФЕС із-за невеликої інтенсивності в діапазоні 108-112 еВ для кремнію не дає можливості встановлення його зарядового стану (зміни енергії зв'язку).

Розгляд механізмів дефектоутворення при імплантації іонами Si^+ показав, що дефектоутворення за рахунок електронних енергетичних втрат є менш інтенсивним у порівнянні з дефектоутворенням за рахунок ядерних енергетичних втрат. Автори [7] розраховували розподіл дефектів з товщиною порушеного шару за рахунок ядерних енергетичних втрат як шляхом теоретичних розрахунків, так і з використанням математичного моделювання процесу іонної імплантації за допомогою програми SRIM-2008. Відсутність кореляції між теоретичним розподілом дефектів та експериментальним профілем деформації у приповерхневій зоні в [7] пояснюється дефектоутворенням за рахунок формування локальних теплових піків, які приводять до утворення розупорядкованих областей.

Процес аморфізації приповерхневого шару ФГП при опроміненні легкими іонами з енергіями 100÷150 кеВ відбувається при дозах $\sim 10^{15}$ - 10^{16} см⁻² (кристал при цьому стає частково аморфізованим) [8, 9]. При аналізі спектрів резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР) іонів гелію в каналованому та розорієнтованому напрямках встановлено, що, починаючи з відносно низьких доз ($\sim 10^{14}$ см⁻²), відбувається утворення протяжних дефектів [8, 9].

Доза імплантації в цій роботі є меншою за 10^{14} см⁻², але розраховані у всьому інтервалі досліджуваних енергій із даних двокристалічної рентгенівської дифрактометрії [10] профілі відносної деформації є монотонно спадними, а величина відносної максимальної деформації приповерхневого шару $\frac{\Delta d}{d}(E)$ із збільшенням енергії E імплантованих

іонів спадає. Здійснено припущення, що при імплантації важкими іонами аморфізація приповерхневих шарів ФГП починається з поверхні, тобто при таких дозах енергія імплантованих іонів достатня для утворення аморфних зон безпосередньо внаслідок ударів окремих іонів.

На поверхні дефекти можуть рекомбінувати, і, тим самим, досягнення значення концентрації, яка відповідає аморфізованому стану, стає проблематичним. В [11] показана можливість утворення, внаслідок іонної імплантації, тонкого аморфізованого шару, який якраз і перешкоджає виходу та рекомбінації радіаційних дефектів.

Ще однією причиною релаксації напруг, коли не утворюються аморфізовані зони, можна вважати утворення пор, які ми спостерігали за допомогою атомної силової мікроскопії. В нашому прикладі розміри пор (радіус) складають $R = 15 \div 25$ нм. За даними [6], дефект типу “пора” для заміщених ФГП становить $10 \div 100$ нм, а розмір дефекту “дислокаційна петля” – $R \sim 1$ мкм.

Відомо, що в процесі епітаксійного росту плівки утворюються перехідні шари “плівка-підкладка” і “плівка-повітря” (рис. 2).

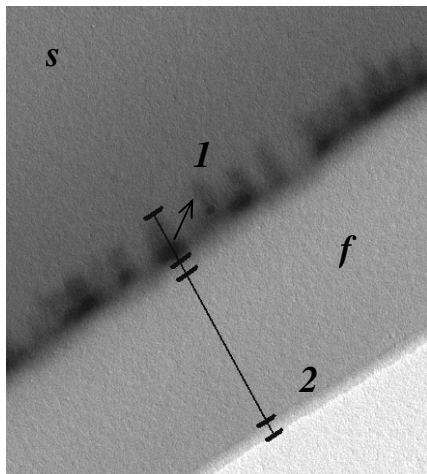


Рис. 2. Поперечний зріз плівка (f) – підкладка (s). Збільшення – $30000\times$.

Товщину s_h перехідного шару “плівка-підкладка” теоретично можна оцінити за формулою, використовуючи модель блочної структури епітаксійних ФГП [12]:

$$s_h = \frac{E}{S_{\parallel}}(a_s - a_f) = \frac{E\Delta a}{S_{\parallel}} = \frac{\Delta a}{e}, \text{ тобто } s_h \sim \Delta a.$$

Найбільш значні варіації в розподілі елементів як до, так і після іонної імплантації (табл. 1) мають місце в приповерхневому шарі “плівка-повітря”.

Для отримання інформації про стан приповерхневого шару ми використали метод РФЕС. На рис. 3 представлені отримані РФЕ-спектри заліза Fe2p.

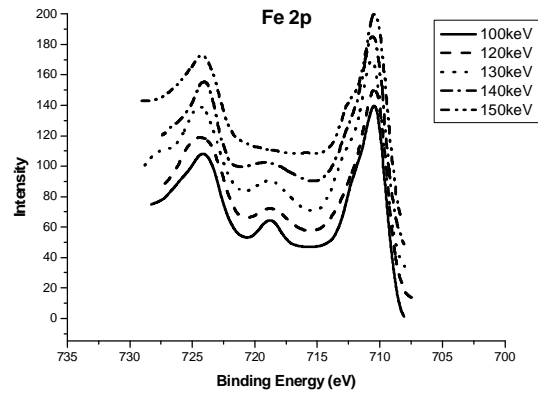


Рис. 3. РФЕ-спектри Fe2p монокристалічних плівок $Y_3Fe_5O_{12}$ для різних енергій імплантації Si^+ .

Найбільше інформації про процеси імплантації дають спектральні характеристики стану окислення заліза. Так, в основному, на поверхні присутнє залізо в стані Fe^{3+} , що видно із характерної властивості сателітної структури при енергії зв'язку $E_b=719$ еВ. Зміни, які спостерігаються при імплантації для енергій іонів Si^+ 100-140 кеВ, знаходяться в межах інструментальної похибки 0,2 еВ. Пік Fe2p_{3/2} при 710,3 еВ вказує на наявність Fe^{2+} , хоча сателіту струсу (shake-up satellite) в РФЕ-спектрі не спостерігається. Наявні іони Fe^{2+} знаходяться в структурі в невеликій кількості, але, на відміну від Fe^{3+} , вони володіють сильним спин-орбітальним зв'язком, який є причиною їх переважаючого впливу на електронну релаксацію.

Існування іонів заліза двох типів при низькій концентрації іонів Si^+ можливе, коли ділянки делокалізації надлишкових електронів, які належать різним іонам кремнію, не перекриті [13]. Іони Fe^{3+} при цьому приймають участь у «внутрішньомолекулярному» електронному обміні $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$. Автори [13] стверджують, що якщо n – кількість таких іонів, то в результаті усереднення за часом для іонів Fe^{3+} реалізується стан з проміжною валентністю $Fe^{(3-1/n)+}$. Ті іони, що не приймають участь у «внутрішньомолекулярному» електронному обміні, є звичайними тривалентними іонами заліза.

Для зразка, імплантованого іонами з енергією $E=150$ кеВ, спостерігається зменшення рівня інтенсивності сателіту струсу до рівня інтенсивності основної лінії. Таке зникнення піку сателіта струсу свідчить про парамагнітний стан заліза [14] (наявності великої кількості немагнітних сусідів) на поверхні зразка.

При епітаксійному вирощуванні плівок ЗІГ до їх складу можуть входити технологічні домішки Pb і Pt, причому концентрація свинцю є переважно в кілька разів більшою, ніж платини. На відзнятих оглядових зразках у всьому діапазоні енергій від 0 до 1100 еВ наявності цих домішок не виявлено, що свідчить про відсутність у приповерхневому шарі до 50 Å вказаних технологічних елементів.

Висновки

На основі аналізу поверхні імплантованих іонами Si^+ дозою $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ та енергіями 100÷150 кеВ плівок ЗІГ за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та атомної силової мікроскопії встановлено, що:

- § поряд із залізом у валентному стані Fe^{3+} в поверхневому шарі присутнє залізо в стані Fe^{2+} ;
- § зменшення рівня інтенсивності сателіту струсу (shake-up satellite) до рівня інтенсивності основної лінії для $E=150 \text{ кеВ}$ свідчить про парамагнітний стан (велику кількість немагнітних сусідів заліза) на поверхні зразка;
- § наявність піків від ростових домішок Pb і Pt не зафіксовано;
- § невелика інтенсивність в діапазоні 108-112 еВ для кремнію не дозволяє визначити

його зарядового стану і, відповідно, зміни енергії зв'язку;

- § при імплантації Si^+ з енергією 150 кеВ зростає відносний вміст кисню, і цей надлишок кисню накопичується в характерних областях розміром 30-50 нм;
- § середня нерівність поверхонь плівок становить приблизно 0,6 нм, тобто всі плівки мають достатньо гладку поверхню.

Робота виконана за підтримки CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08) та МОН України (М/130 - 2009).

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, ректор Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Гарпуль О.З. – молодший науковий співробітник;

Соловко Я.Т. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;

Пилипів В.М. – кандидат фізико-математичних наук, декан факультету математики та інформатики.

- [1] Н.А. Грошенко, А.М. Прохоров, В.В. Рандошкин и др. Исследования неоднородности состава висмутсодержащих пленок ферритов-гранатов субмикронных толщин // *ФТТ*, **27** (6), сс. 1712-1717 (1985).
- [2] С.И. Ющук. Слоистая структура эпитаксиальных пленок железо-иттриевого граната // *ЖТФ*, **69**(12), сс. 62-64 (1999).
- [3] Ш.Ш Башкиров, А.Б. Либерман, В.И. Синявский. Магнитная микроструктура ферритов. Изд. Казанского ун-та, Казань. 102 с., (1978).
- [4] Г.И. Журавлев. Химия и технология ферритов. Изд. "Химия", Ленинград. 192 с., (1970).
- [5] С. Крупичка. Физика ферритов. Мир, М. Т.1, 354 с., (1976).
- [6] Д.Е. Линкова, В.Э. Осуховский, Е.И. Рудик и др. Дефекты ионно-имплантированного слоя феррит-гранатовых пленок // *ФТТ*, **24**(5), сс. 1308-1312 (1982).
- [7] Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, С.І. Яремій та ін. Механізми дефектоутворення при імплантації монокристалів ГТГ іонами V^+ та Ne^+ // *Металлофізика и новейшие технологии*, **30**(9), сс. 1215-1227 (2008).
- [8] Б.К. Остафійчук, В.А. Олейник, В.М. Пыльпив и др. Кристаллическая и магнитная структура имплантированных слоев монокристаллических пленок железо-иттриевого граната: Препринт // *ИМФ*, 1-91, К. 70 с. (1991).
- [9] В.К. Ostafiichuk, V.D. Fedoriv, V.I. Kravets, B.V. Vasilishin and B.I. Yavorskii. Structure of the Superficial Layer of the Boron-Implanted Ferrite-Garnet Film // *Met. Phys. Adv. Tech.*, **15**, pp. 199-207 (1995).
- [10] Б.К. Остафійчук, О.З. Гарпуль, І.П. Яремій, В.І. Кравець. Деформація приповерхневих шарів ФІП при імплантації іонами Si^+ // *Матеріали XII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок*. – Івано-Франківськ, сс. 233-234, (2009).
- [11] Б.К. Остафійчук, В.М. Ткачук, О.М. Ворончак, Б.И. Яворский. О возможном механизме аморфизации поверхности феррит-гранатовых пленок вследствие ионной имплантации // *Металлофізика и новейшие технологии*, **16**(8), сс. 51-54 (1994).
- [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), сс. 544-547 (2002).
- [13] В.Н. Бержанский, А.И. Горбовинов, С.Н. Полушак, Н.В. Пронина. Ядерная магнитная релаксация в ферромагнитных пленках $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ // *ФТТ*, **40**(8), сс. 1494-1497 (1998).
- [14] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. 1032 с. (1971).

The Influence of Ionic Implantation Si⁺ to Surface Layer of Monocrystalline YIG – Films

*Precarpathion national University named after Vasyl Stefanyk,
57 Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

It was investigation the influence implantation by ions Si⁺ with dose $5 \cdot 10^{13}$ cm⁻² and energies 100÷150keB on the structure surface layer films of YIG. As a result of the analysis of a relief of a surface and of x-ray photoelectron spectroscopy were established particularities of changes near surfaces sphere to 50 Å. In under investigation surface layer it was determined the iron at a condition Fe³⁺ (basic part) and Fe²⁺ (inconsiderable amount). Technological impurity Pb and Pt are not fixed. The relative content of oxygen grows at the implantation Si⁺ with energy. To calculate values of average roughness of a surface of a film (0,6 nm) confirms their sufficient smoothness.

Key words: iron-yttrium garnet, implantation, x-ray photoelectron spectroscopy.