

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

ISSN 1729-4428

## Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, В.О. Коцюбинський, В.В. Каспрук, В.М. Пилипів **Термостимульоване відновлення кристалічної структури розвпорядкованих імплантацією легкими іонами приповерхневих шарів епітаксійних плівок зі структурою гранату**

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail project1709@pi.if.ua, тел: +(03422) 59-60-75*

У роботі на основі результатів рентгенівської дифрактометрії, поєднаної з одночасним відпадом, мессбауерівської спектроскопії та набору засобів математичної обробки експериментальних результатів і моделювання фізичних процесів вивчено перебіг релаксаційних процесів в імплантованих іонами  $V^{+}$  епітаксійних ферит-гранатових плівках. Розраховано енергії міграції радіаційних дефектів в структурі гранату. Виявлено багатостадійний характер релаксації напруженого стану ФГП та запропоновано для різних температурних інтервалів переважаючі механізми відпаду. Розраховано швидкість термостимульованої твердофазної рекристалізації аморфізованої ФГП.

**Ключові слова:** ферит-гранатові плівки, іонна імплантатія, радіаційні дефекти, рентгенівська дифрактометрія, відпал, твердофазна епітаксія, мессбауерівська спектроскопія.

*Стаття постуила до редакції 01.09.2004; прийнята до друку 20.10.2004.*

### I. Вступ

Межі застосування епітаксійних монокристалічних ферит-гранатових плівок (ФГП) в якості активного середовища при створенні пристроїв функціональної мікроелектроніки значно розширюються завдяки локальній модифікації їх структурних і, відповідно, магнітних властивостей шляхом іонного опромінення. Магнітні властивості (магнітоодновісна анізотропія, намагніченість насичення) іонно-імплантованого шару ФГП безпосередньо пов'язані з радіаційними дефектами кристалічної ґратки і однією з основних цілей термічної постімплантаційної обробки є створення магнітоактивного шару конкретної товщини з часота термостабільними характеристиками. Одним із способів керованої зміни властивостей іонно-імплантованого шару є термічний відпал, який проводиться з метою підвищення термостабільності та встановлення заданих фізичних параметрів плівки. Дослідження кінетики відпаду (залежності структурно-чутливого параметру від часу при різних температурах) дозволяє отримати інформацію про характер, розподіл та кількість типів дефектів, а в ряді випадків визначити числові характеристики процесу релаксації.

Радіаційне дефектоутворення в багатокомпонентних гетероепітаксійних ферит-гранатових

плівок у порівнянні з масивними напівпровідниками має ряд характерних відмінностей, пов'язаних в першу чергу із наявністю в структурі декількох кристалографічних і магнітних підґраток та поля пружних деформацій, зумовлених розходженням сталих ґраток плівки та підкладки. Вивченню процесу радіаційного дефектоутворення та релаксації імплантаційно-індукованого напруженого стану в приповерхневих шарах ФГП присвячено ряд робіт [1,2], проте особливості механізму перебігу руйнування структури та термостимульованої відбудови аморфізованих високодозовою імплантацією шарів ФГП залишаються мало дослідженими.

### II. Об'єкти та методи дослідження

Монокристалічні плівки ФГП складу  $Y_{1,0}Lu_{0,63}Sm_{0,55}Ca_{0,8}Pb_{0,02}Fe_{4,1}Ge_{0,9}O_{12}$  товщиною 3,5 мкм вирощувалися методом рідкофазної епітаксії на підкладці монокристалу гадоліній-галієвого гранату ( $Gd_3Ga_5O_{12}$ ) з площиною зрізу (111). Кристалографічна розорієнтація зразків не перевищувала  $7^\circ$ . Зразки опромінювалися потоком іонів  $V^{+}$  в інтервалі доз  $1 \cdot 10^{14}$ - $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  енергією 80 кеВ. Імплантатія проводилась при кімнатній температурі на установці типу "Везувій" в режимі, що виключав каналювання. Для запобіганням ефекту

самовідпалу густина струму імплантації не перевищувала  $2 \text{ мкА/см}^2$ .

Дослідження процесу відпалу проводилося методом високотемпературної дифрактометрії з використанням дифрактометра ДРОН-2.0 та високотемпературної приставки УРВТ-2000. В якості монохроматора застосовувався монокристал гадоліній-галлієвого гранату з площиною зрізу (111). Відпал зразків проводився в атмосфері аргону ( $P = 0,8 \text{ атм.}$ ) при температурах  $400$  та  $700^\circ\text{C}$ . Час реєстрації кривих дифракційного відбивання не перевищував  $7 \text{ хв.}$  Температура відпалу підтримувалася з точністю  $5^\circ\text{C}$ .

Для дослідження магнітної мікроструктури застосовувався метод конверсійної електронної мессбауерівської (КЕМ) спектроскопії. Спектрометр типу ЯГРС-4М працював у режимі постійних прискорень. Для поліпшення якості КЕМ спектрів заліза у вихідній шихті використовувався оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , збагачений до  $8\%$  ізотопом  $\text{Fe}^{57}$ . КЕМ спектри  $\text{Fe}^{57}$  отримувалися при кімнатній температурі з використанням джерела гамма-квантів  $\text{Co}^{57}$  в хромовій матриці з активністю  $\sim 35 \text{ мКи}$  в режимі постійних прискорень. Для реєстрації конверсійних електронів використовувався пропорційний газопроточний лічильник, що працював на суміші  $96\% \text{ He} + 4\% \text{ CH}_4$ . Калібрування КЕМ спектрів заліза проводилось відносно металічного  $\alpha\text{-Fe}$ .

### III. Результати та обговорення.

Внаслідок гальмування іона в твердому тілі і передачі його енергії в ядерну та електронну підсистему мішені окремі атоми зміщуються з вузлів кристалічної ґратки і вкорінюються в міжплощинному просторі, спричинюючи локальну зміну міжплощинної відстані. Таким чином, формується профіль відносної зміни міжплощинної відстані  $(\Delta d/d)(z)$  (профіль деформації), вигляд якого визначається профілем розподілу енергетичних втрат іона – імплантанта по глибині порушеного шару. Дифракція рентгенівських променів безпосередньо порушеним шаром з градієнтом міжплощинної відстані викликає появу на кривих дифракційного відбивання (КДВ) крім головних брегівських піків півки та підкладки додаткової осциляційної структури (ДОС). Максимальна деформація визначалася за положенням крайнього піка ДОС. На основі експериментальних КДВ, отриманих безпосередньо в процесі відпалу, прослідковувалася зміна максимальної відносної деформації з часом при різних температурах. В попередній роботі [3] нами вивчалася кінетика зміни розподілу відносної міжплощинної відстані  $(\Delta d/d)(z)$  (ВМВ) по глибині порушеного шару для плівок залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) імплантованих іонами  $\text{V}^+$  в температурному інтервалі відпалу  $150\text{-}700^\circ\text{C}$ . Відповідно до даних [4], де профіль  $(\Delta d/d)(z)$  задавався асиметричною гаусіаною, розподіл ВМВ близький до сходиноподібного ( $\sigma_1 \gg \sigma_2$ ), тому значення

максимальної деформації, яке безпосередньо визначається з експерименту може слугувати структурно-чутливим параметром.

Для використаних умов імплантації енергія, передана іоном в ядерну підсистему матриці по всій довжині треку не досягає значень, необхідних для розвитку каскаду вторинних зіткнень. Іоном-імплантантом втрачається (відповідно до результатів машинного моделювання процесу імплантації за допомогою програми SRIM-2000)  $\approx 100 \text{ eV}$  при проходженні приблизно однієї елементарної комірки ( $a_0 = 1,23785 \pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ нм}$ ), в якій знаходиться  $160$  атомів. Каскадна функція  $\nu(E)$ , як відношення диференціальних перерізів зміщення первинного та вторинних іонів, для екранованого кулонівського потенціалу набуває виду  $\nu(E) = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{E_m}{2E_d} \right)$  і в

умовах експерименту близька до одиниці. В процесі гальмування частинка формуватиме трек, що складається з віддалених один від одного на відстань  $\leq 1 \text{ нм}$  взаємоізованих скорельованих пар Френкеля. Руйнування кристалічної структури у даному випадку відбувається у процесі набору дози, як результат накопичення точкових дефектів з наступним їх зв'язуванням у комплекси. Таким чином, одне з основних положень моделі застосовної при розв'язку задачі – пропорційність максимальної деформації до концентрації первинних радіаційних дефектів (френкелівських пар зміщений атом-вакансія) – високоімовірне. Характер генерації радіаційних дефектів дає можливість припустити, що термічно активована рекомбінація пари вакансія-вкорінений іон найімовірніша саме між первинними компонентами пари (анігіляція скорельованих пар). В нестійких парах атом зберігає зв'язок зі своєю вакансією, навколо якої утворюється зона нестійкості; її розміри визначаються залежністю періодичної частини потенціальної енергії вкоріненого атома від відстані до його вакансії. Оціночні розрахунки величини зони нестійкості навколо рівноважного положення у вузлі ґратки, потрапивши в межі якої вибитий атом атермічно, чи з мінімальними затратами енергії може рекомбінувати з власною вакансією, можна зробити за

співвідношенням [5]  $r_0 = \sqrt{\frac{e^2 a}{4\pi\epsilon_0 U_m}}$ , де  $a$  – середня

відстань між атомами кристалічної ґратки (для ЗІГ  $0,18651 < a < 0,3005 \text{ нм}$ ),  $U_m$  – енергія міграції міжвузловинного атома.

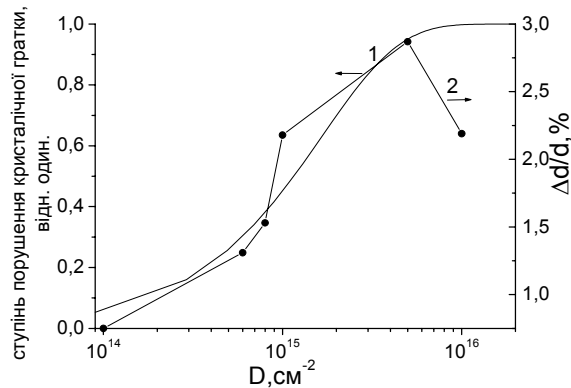
Для кількісної характеристики процесу накопичення структурного розвпорядкування приповерхневого шару ФГП експериментальні дані  $\left( \frac{\Delta d}{d} \right)_{\text{max}}(D)$  були апроксимовані залежністю виду:

$\omega(D) = 1 - \exp \left( - \frac{N_k}{N_{\text{кр}}} \right)$ ,  $N_k = \sigma_n N_0 D$ , де  $\sigma_n(x)$  –

диференціальний переріз пружного дефектоутворення,  $D$  – доза опромінення,  $N_0$  – середнє число атомів в одиниці об'єму мішені (для

ЗІГ  $N_0 = 8,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{кр}$  – критичне значення концентрації дефектів (рис. 1).

Відповідно до розрахунків,  $N_{кр}$  становить  $\approx 0,6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , що відповідає дозі опромінення  $\approx 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Таким чином, застосування динамічної



**Рис. 1.** Дозова залежність ступені відносного розвпорядкування  $\omega(D)$  (1) та максимальної відносної деформації  $(\Delta d/d)_{max}$  (2) для плівок ЗІГ, імплантованих  $V^+$ ,  $E = 80 \text{ кеВ}$ .

теорії дифракції для структурної діагностики приповерхневих шарів слухне тільки для зразків, імплантованих дозами  $\leq 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Спад максимальної деформації при дозах більших  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  пояснюється частковою релаксацією напруг, а при подальшому зростанні дози – наростанням концентрації об'єднань точкових дефектів, що призводить при  $N_{ам} = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  до рентгеноаморфності приповерхневого шару. Для дози опромінення  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  концентрація точкових дефектів становить  $\approx 0,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ; середня відстань між ними становить  $r_m = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ , тобто співмірна з  $r_0$ . Для цієї дози ДОС повністю зникає; середній розмір дефекту  $r_0 \ll L$  ( $L \approx 4 \text{ мкм}$  – довжина екстинції), тому вклад дифузної компоненти в кутовий розподіл інтенсивності дуже незначний. Збільшення концентрації дефектів з ростом дози імплантації призводить до пригнічення динамічного режиму дифракції рентгенівських променів і при критичних значеннях  $N_{кр}$  розсіювання кристалом відбувається згідно з кінематичною теорією.

На кривій  $\omega(D)$  (рис. 1) прослідковуються три ділянки, які можна інтерпретувати наступним чином. В області низьких доз іонні треки не перекриваються, дефектність структури мінімальна. При дозах  $D = (2 \div 4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  починається поступове накопичення точкових дефектів з наступним зв'язуванням їх у комплекси, що підтверджується експериментальним фактом різкого зростання відносної зміни міжплощинної відстані в інтервалі доз  $1 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{15} \text{ В}^+/\text{см}^{-2}$ .

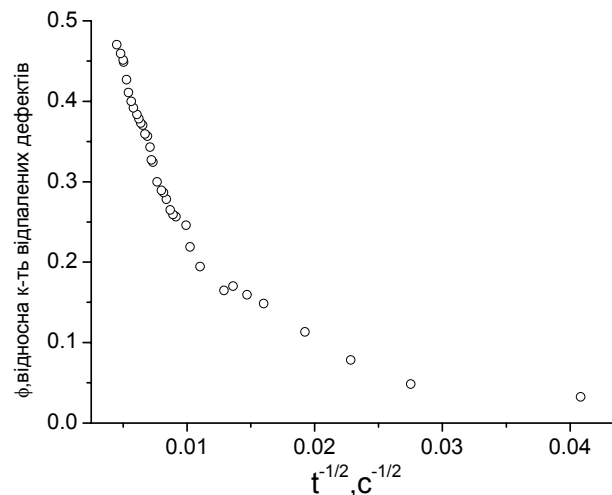
Подальше збільшення дози веде до перекриття іонних треків та появи комплексів, здатних приєднувати до себе дифундуючі точкові дефекти. Дифузія дефектів спричиняє утворення

розвпорядкованих аморфних областей, що призводить до поступового виходу залежності  $\omega(D)$  на плато. Отриманий характерний вигляд кривої  $\omega(D)$  перекликається з результатами роботи [6], в якій аналогічна залежність була експериментально отримана, вважаючи інтегральну інтенсивність парамагнітної компоненти мессбауерівського спектру пропорційною до ступені розвпорядкування кристалічної ґратки.

Найбільший інтерес для детального дослідження становить саме близька до критичної доза опромінення  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , при якій тільки розпочинаються процеси взаємодії і коагуляції точкових дефектів, і, як очікується, розвпорядкування структури зумовлюється високою концентрацією саме точкових радіаційних дефектів – скорельованих френкелівських пар. Для отримання інформації про перебіг процесу відпалу проводився ізотермічний відпал зразка імплантованого дозою  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  при температурах  $400-700^\circ\text{C}$  з одночасною реєстрацією кривих качання. Вибір температурних діапазонів відпалу детально розглядався нами в роботі [3].

Відповідно до [7] доказом відновлення структури внаслідок релаксації скорельованих пар може вважатися лінійність залежності відносної кількості відпалених дефектів  $\Phi$  від  $t^{-1/2}$  (де  $t$  – час відпалу). Експериментальна залежність  $\Phi(t^{-1/2})$  для температури відпалу  $T = 400^\circ\text{C}$  (рис. 2) дає можливість виділити ряд послідовних етапів релаксації дефектів різного типу.

Очікувана лінійність зменшення відносної кількості відпалених дефектів починає справджуватися через  $\approx 120 \text{ хв}$  відпалу, що пояснюється на початкових етапах відпалу значною концентрацією точкових дефектів, радіус зони



**Рис. 2.** Залежність відносної кількості відпалених дефектів  $\Phi$  від  $t^{-1/2}$  ( $t$  – час відпалу) для плівок ЗІГ, імплантованих  $V^+$ , Імплантація  $V^+$  ( $E = 80 \text{ кеВ}$ ,  $D = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ),  $T = 400^\circ\text{C}$ .

нестійкості яких співмірний з відстанню між ними. Цей висновок підтверджується експериментальними

Таблиця 1

Параметри процесу релаксації радіаційних дефекту, утвореного при імплантації ФГП іонами В<sup>+</sup>,  
(D = 1·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>, E = 80 кеВ)

Стадія	$(\Delta d/d)_0, \%$	$\tau_0, 10^{-13} \text{ c}$	$E_a, \text{ eV}$	$T_a, ^\circ\text{C}$
I	0,65	1,6	2,0	400
II	0,46	8,4	2,7	400 < T <sub>a</sub> < 700
III	0,27	2,0	2,8	700

даними залежності концентрації дефектів від дози опромінення.

Для отримання числових характеристик процесу відпалу експериментальна залежність  $(\Delta d/d)_{\text{max}}(t)$  при температурах 400 та 700°C апроксимувалася залежністю виду

$$\frac{\Delta d}{d} = \sum_i \left( \frac{\Delta d}{d} \right)_{0i} \exp \left( \frac{-t}{\tau_{0i} \exp(E_{ai}/kT)} \right), \quad \text{де}$$

$(\Delta d/d)_{0i}$  – деформація, зумовлена початковою концентрацією i-го дефекту з енергією активації  $E_{ai}$ ;  $\tau_{0i}$  – характеристичний час релаксації (рис. 3). Відповідно до припущення про відновлення структури як анігіляцію френкелівських пар використані кінетичні рівняння першого порядку,

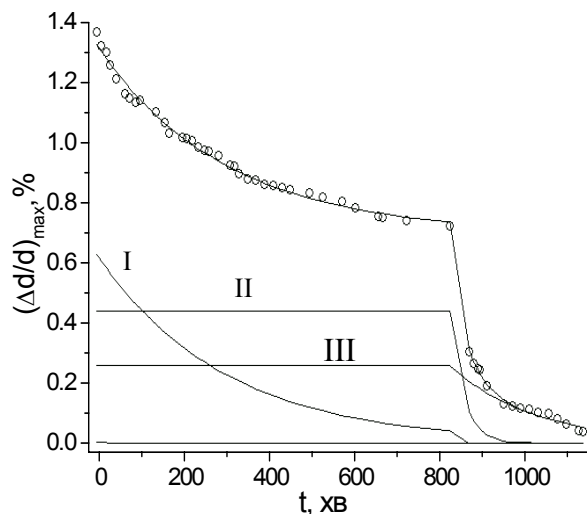


Рис. 3. Зміна відносної максимальної деформації півки ЗІГ в процесі відпалу при температурах 400°C та 700°C. Імплантація В<sup>+</sup>, D = 1·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>, E = 80 кеВ .

тобто кінетика зміни концентрації дефектів N з часом відпалу описується рівнянням виду  $dN/dt = -KN$ , де  $K = v \cdot \exp(-E_a/kT)$  – швидкість реакції;  $v = 1/\tau_0$  –

кількість елементарних актів рекомбінації за одиницю часу. Результати апроксимації представлено в табл. 1.

Відпал імплантаційних пошкоджень при температурах  $\leq 400^\circ\text{C}$  (стадія I) відбувається шляхом відбудови кисневих підґраток. Отримане для випадку високодозово імплантованої ФГП значення активаційної енергії цього процесу становить 2,0 еВ і є меншим за відповідне значення для дози опромінення  $8 \cdot 10^{14} \text{ В}^+ \cdot \text{см}^{-2}$  [3], що пояснюється більшою рухливістю атомів в аморфній фазі.

Стадія II процесу відповідає усуненню дефектів, відпал яких активізується і практично завершується в проміжку між 400°C та 700°C. Цей етап, що характеризується порівняно більшим значенням часу релаксації ( $\tau_0 = 8,4 \cdot 10^{-13} \text{ c}$ ), пов'язаний з дифузійним відновленням катіонної симетрії. Це підтверджується відношенням початкових деформацій етапів I та II, що відповідає розрахунковому відношенню концентрації дефектів в аніонній та катіонних підґратках.

На стадії III відбувається процес усунення дислокацій, що наслідуються при епітаксійному нарощуванні з дефектної кристалічної фази. Очевидно, величину активаційної енергії процесу (2,8 еВ) слід очікувати близькою до  $E_a$  аналогічного процесу після імплантації з нижчою дозою, що підтвердилось експериментально.

Розрахункові значення часів елементарних актів процесу міграції дефектів, що лежать в межах  $(1,6 \div 8,4) \cdot 10^{-13} \text{ c}$  підтверджують припущення про переважно близькодуючо - анігіляційний механізм відбудови структури.

В роботі [2] було запропоновано гіпотезу про наявність при дозах  $9 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  двох центрів початку аморфізації: на поверхні та в зоні максимуму радіаційних дефектів, з утворенням складної шаруватої структури порушеного шару: аморфний-порушений-аморфний-порушений-непорушений.

Проведені в даній роботі дослідження термостимульованої відбудови порушеного високодозовою імплантацією іонів В<sup>+</sup> приповерхневого шару, дозволили підтвердити дану модель та отримати чисельні характеристики процесу відбудови кристалічної структури.

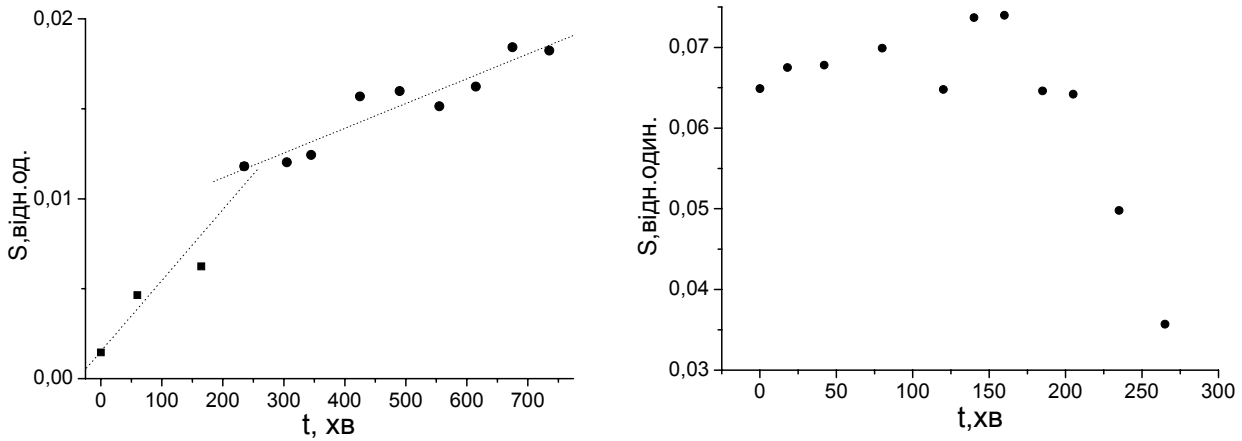


Рис. 4. Зміна інтегральних інтенсивностей додаткових осциляційних структур на КДВ, отриманих в процесі ізотермічного відпалу при 400°C та 700°C.

Імплантація  $B^+$ ,  $D = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 80 \text{ кеВ}$ .

Було простежено динаміку зміни ДОС на КДВ в процесі відпалу (рис. 4). Спостерігається збільшення відносної інтегральної інтенсивності ДОС, зменшення відстані між додатковими піками та ріст їх інтегральної інтенсивності. Ріст інтегральної інтенсивності додаткової осциляційної структури та поява на значній кутовій відстані від головного брегівського максимуму додаткових піків в процесі відпалу ФГП (імплантація  $B^+$ ,  $E = 80 \text{ кеВ}$ ,  $D = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ), пов'язані зі збільшенням відносного вмісту дефектної кристалічної фази в зразку внаслідок твердофазної епітаксійної рекристалізації аморфних зон.

Ізотермічний відпал при 400°C виявив двостадійний характер зміни інтегральної інтенсивності додаткової осциляційної структури на КДВ; на кожній стадії зміна  $S(t)$  носить лінійний характер (рис. 4,а). Отриманий результат можна інтерпретувати наступним чином. Відомо [8], що процес твердофазної рекристалізації в системі аморфна фаза - кристалічна фаза призводить до лінійного збільшення відносного вмісту кристалічно-впорядкованої структури. Швидкість твердофазної рекристалізації не залежить від температури і на протязі всього відпалу залишається сталою. Таким чином, відновлення розвпорядкованої внаслідок імплантації структури при 400°C відбувається шляхом твердофазно-епітаксійного механізму. В даному випадку відбувається нарощування дефектної кристалічної фази на трьох ростових площинах: центральна кристалічна дефектна зона, яка розширюється в процесі твердофазної епітаксії як до поверхні, так і вглиб півки та дефектна кристалічна зона, безпосередньо прилягаюча до непорушеної частини півки.

Зменшення кутового коефіцієнта лінійної залежності  $S(t)$  втричі після  $\approx 250 \text{ хв}$ . відпалу свідчить про закінчення процесу рекристалізації внутрішньої аморфної зони. Після цього процес відбудови кристалічної структури продовжується в напрямку до поверхні півки. Аналіз значень кутових

нахилів залежності інтегральної інтенсивності осциляційної структури від часу відпалу (рис. 4) дав змогу розрахувати швидкість твердофазного епітаксійного відновлення кристалічної структури ФГП з аморфного стану. Отримане значення швидкості  $V_{\text{кр}} = 7,6 \pm 1,1 \text{ нм/год}$ .

Епітаксійне відновлення аморфізованої частини ФГП завершується в температурному інтервалі 400°C-700°C, що підтверджується часовою залежністю інтегральної інтенсивності осциляційної структури при температурі відпалу 700°C (рис. 4,б). При 700°C відбувається відпал вже повністю рекристалізованого шару. В порівнянні з відпалом ФГП, імплантованої докритичною дозою  $8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  [3], тривалість процесу релаксації дефектного стану в даному випадку значно нижча (приблизно втричі), при близьких початкових значення відносної максимальної деформації та відсутній двостадійний характер процесу зміни  $\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\text{max}}$  з часом. Швидкість

процесу відновлення нарощеного з аморфної фази деформованого кристалу вища, що очевидно зумовлюється відсутністю в такій структурі стійких комплексів точкових дефектів та протяжних дефектоутворень, що з'являються в півці при опроміненні. Створення мікроскопічної моделі, яка описувала б спостережувані процеси на атомарному рівні не являється можливим, оскільки вимагає детального уявлення про властивості всіх трьох складових процесу: кристалу, аморфної фази та міжфазної границі.

Інформацію про відновлення магнітного впорядкування в приповерхневому шарі ФГП було отримано використовуючи метод месбауерівської спектроскопії конверсійних електронів. Застосована методика особливо цінна тим, що дає можливість отримати інформацію про симетрію ближнього оточення ядер Fe в тонкому шарі, товщиною  $\leq 90 \text{ нм}$ . Особливості застосування КЕМ спектроскопії для дослідження магнітної мікроструктури епітаксійних

монокристалічних плівок з структурою гранату аналізувалися нами в роботі [9].

Іони заліза у структурі гранату знаходяться в двох кристалічно-нееквівалентних окта- та тетрапорожнинах (а- та d-позиції). Залежність квадрупольного розщеплення від величини кута  $\theta$  між напрямом ефективного магнітного поля  $H_{\text{еф}}$  та віссю симетрії градієнта електричного поля (ГЕП) зумовлює появу трьох нееквівалентних тетрадричних позицій заліза, які визначаються напрямком осей симетрії [100], [010] і [001]; та чотирьох октадричних позицій, що відповідають напрямкам ГЕП  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$  та  $[11\bar{1}]$ .

Мессбауерівський спектр чистого залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ)  $Y_3Fe_5O_{12}$  представляє собою суперпозицію семи парціальних секстетів. Для монокристалічних плівок  $Y_3Fe_5O_{12}$ , вирощених на гадоліній-галієвих підкладках з площиною зрізу (111), набір кутів скорочується до трьох  $\theta_{a_1} = 0$ ,  $\theta_{a_2} = 70^\circ 52'$ ,  $\theta_d = 54^\circ 44'$  і мессбауерівський спектр можна апроксимувати трьома компонентами зі співвідношенням площ  $S_d : S_{a_1} : S_{a_2} = 6 : 3 : 1$ .

Порушення непрямої обмінної взаємодії при заміщенні заліза в тетра- та октапозиціях на немагнітні іони чи руйнуванні кристалічної структури при іонній імплантації призводить до появи магнітонееквівалентних позицій заліза з меншими (порівняно з неімплантованим зразком) ефективними полями на ядрах, аж до появи парамагнітного стану іонів  $Fe^{3+}$ . В нашому випадку іони  $Ge^{3+}$  витісняючи катіони  $Fe^{3+}$  тільки з тетрапозицій (з ймовірністю 95% [10]) спотворюватимуть таким чином ближнє оточення ядер заліза, що перебудуватимуть в октадричних позиціях. Відповідно до попередніх досліджень [2] і сказаного вище, при іонній імплантації в першу чергу руйнуватимуться кисневі координаційні поліедри. Спостерігається селективне руйнування підграток

оксидної сполуки, причому в першу чергу руйнується саме октапідгратка, з максимальною за кількістю кисню в ближньому оточенні та максимальними відстанями катіон-аніон. Викладені вище міркування були використані для побудови моделі при розшифровці експериментальних мессбауерівських спектрів. Вважалося, що заміщення іонами  $Ge^{3+}$  спричинює появу спектру магнітонееквівалентних по ближньому оточенню ядер заліза в а-координації. Залізо в тетрадричних позиціях формуватиме уширений секстет. Виходячи з моделі [9] при числі магнітних сусідів  $\leq 2$  мессбауерівський атом знаходиться в парамагнітному стані, тому очікувалася наявність в спектрах парамагнітна складова, зумовлена іонами Fe, які знаходяться в октапозиціях. При апроксимації експериментального спектру було використано методику [11], що дозволило відновити функцію розподілу надтонкого поля на ядрах заліза в а-позиціях. В рамках даної моделі ядра заліза в октакоординації формуватимуть неперервний спектр парціальних компонент, ізомерний зсув для яких є лінійною функцією поля на ядрі. Магнітні моменти підграток вважалися колінарними. Спектри вихідного та двоступенево відпаленого при  $400^\circ C$  та  $700^\circ C$  зразка наведено на рис. 5 та в табл. 2.

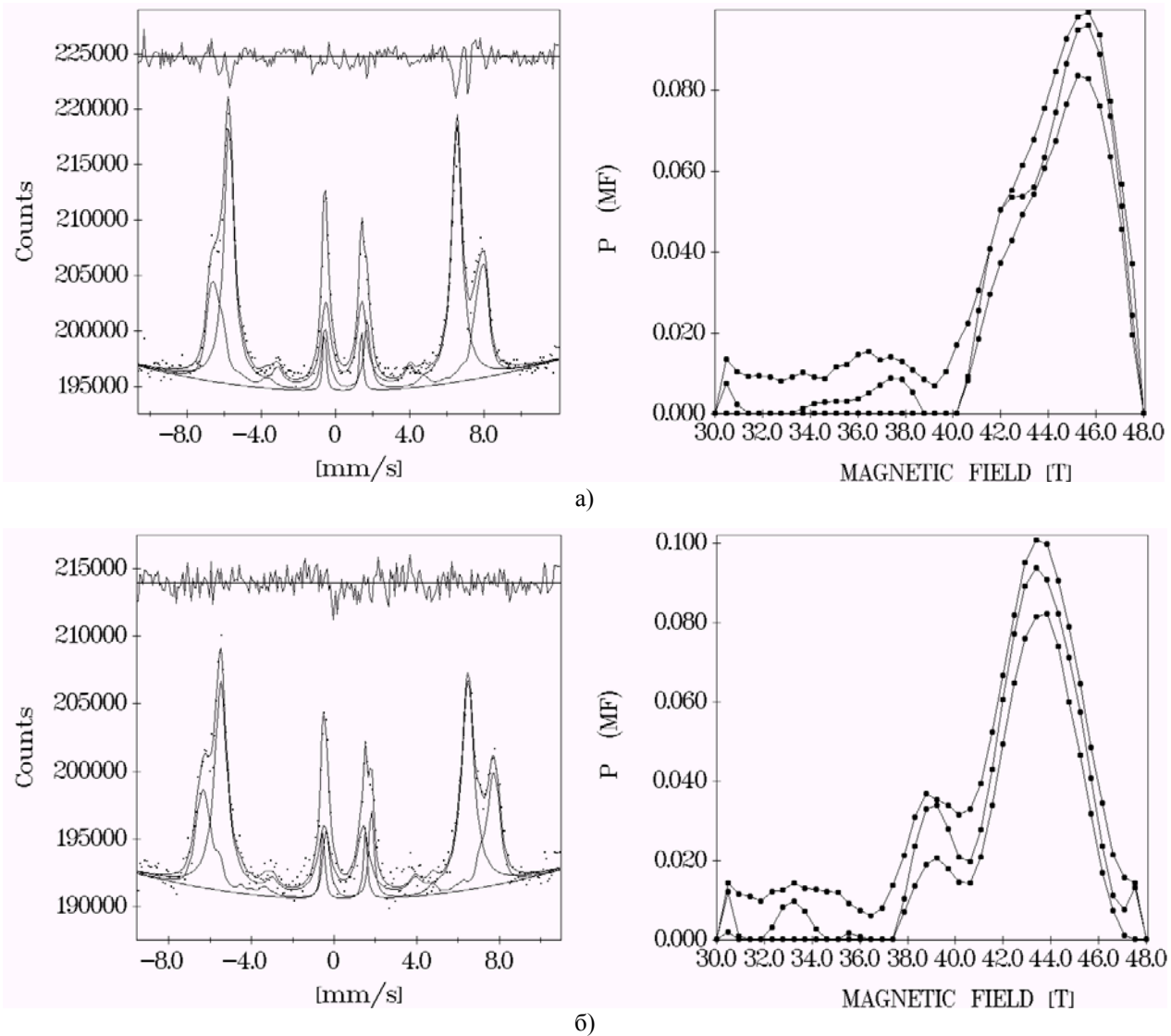
Хоча виходячи з даних рентгенівської дифракції, кристалічне впорядкування приповерхневого шару плівки після відпалу повністю відновлюється, проте відповідно до результатів КЕС спектроскопії магнітна мікроструктура терпить значні трансформації.

У відпаленій плівці спостерігається як зменшення ефективних магнітних полів на ядрах заліза в обох кристалографічних позиціях так і зміни у функції розподілу ефективного поля для а-координації заліза (рис. 5). Спостерігається тенденція до зростання ізомерних зсувів після відпалу для обох позицій, що може пояснюватися спотворенням відбудованих кисневих поліедрів і зменшенням

**Таблиця 2**

Параметри парціальних компонент експериментальних мессбауерівських спектрів (пояснення в тексті)  
(\* – для а-позицій вказано середньозважені значення ефективного магнітного поля та ізомерного зсуву)

Кристалографічна позиція	$H$ , кЕ	$\delta_s$ , мм/с	$\Delta_s$ , мм/с	$\omega$ , мм/с	$\alpha^\circ$	S, %
Монокристалічна плівка $Y_{1,0}Lu_{0,63}Sm_{0,55}Ca_{0,8}Pb_{0,02}Fe_{4,1}Ge_{0,9}O_{12}$ , площина орієнтації (111), вихідний						
a*	440	0,65	$-0,13 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,02$	17,4	32,8
d	$381 \pm 0,3$	$0,43 \pm 0,01$	$-0,05 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,01$		63,8
D	–	$0,40 \pm 0,01$	$1,97 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,03$		3,2
Монокристалічна плівка $Y_{1,0}Lu_{0,63}Sm_{0,55}Ca_{0,8}Pb_{0,02}Fe_{4,1}Ge_{0,9}O_{12}$ , площина орієнтація (111), після відпалу при $400^\circ C$ та $700^\circ C$						
a*	425	0,70	$-0,01 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,03$	17,7	32,2
d	$370 \pm 0,3$	$0,47 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,02$		63,0
D	–	$0,46 \pm 0,01$	$2,06 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$		4,8



**Рис. 5:**

а,

1) – КЕМ спектр монокристалічної плівки  $Y_{1,0}Lu_{0,63}Sm_{0,55}Ca_{0,8}Pb_{0,02}Fe_{4,1}Ge_{0,9}O_{12}$ , площина (111), Точки – експеримент, суцільні лінії – парціальні компоненти та їх обвідна. На додатку – різницевиий спектр між обвідною та експериментальними даними

2) – центральна лінія – відновлена функція розподілу надтонкого поля на ядрах заліза в а-позиціях, верхня та нижня формують довірчий інтервал ймовірності знаходження ядра заліза в а-позиції з певним значенням ефективного магнітного поля на ядрі

б,

1) – КЕМ спектр монокристалічної плівки  $Y_{1,0}Lu_{0,63}Sm_{0,55}Ca_{0,8}Pb_{0,02}Fe_{4,1}Ge_{0,9}O_{12}$ , площина (111), після імплантації іонами  $V^+$ ,  $D = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 80 \text{ кеВ}$  та послідуочого відпалу при  $400^\circ\text{C}$  та  $700^\circ\text{C}$ .

2) – центральна лінія – відновлена функція розподілу надтонкого поля на ядрах заліза в а-позиціях

ступені ковалентності хімічного зв'язку. Це підтверджується зростанням значення квадрупольного розщеплення, що пояснюється зниженням симетрії ближнього оточення.

Ширина лінії для d-позиції зростає, що також пов'язано з змінами в симетрії локального оточення мессбауерівських ядер. Звуження лінії для неперервного спектру парціальних компонент, якими було апроксимовано КЕМ спектр для заліза в а-координаті пояснюється ростом числа кристалічно і відповідно магнітонееквівалентних позицій для

мессбауерівських ядер. Значення квадрупольного розщеплення (див табл. 2) для дублетної компоненти дає підстави говорити про наявність в приповерхневому шарі плівки іонів Fe, що знизили валентність з 3 до 2. Кут  $\alpha$  між напрямками градієнта електричного поля на ядрі, (який в нашому випадку збігається з напрямком [111] нормалі до площини плівки і напрямком вильоту  $\gamma$ -квантів) та орієнтацією спінового магнітного моменту, який розраховувався за методикою [9], практично не змінюється.

Заселеність кристалографічних позицій іонами

заліза, пропорційна до інтегральної інтенсивності парціальних компонент, не змінюється після твердофазного відновлення структури. Отримані нами результати актуальні при розробці технологічних режимів термічної обробки імплантованих легкими іонами середніх енергій приповерхневих шарів ферит-гранатових плівок для надання їм наперед заданих, часостабільних структурних та магнітних властивостей.

#### IV. Висновки

Термостимульована відбудова порушених внаслідок імплантації іонами  $V^+$  ( $E = 80$  кеВ) приповерхневих шарів ФГП носить багатостадійний характер, що зумовлюється залежністю концентрації переважаючих типів радіаційних дефектів від дози опромінення та їх релаксацією на окремих температурних діапазонах.

Імплантація монокристалічних епітаксійних ферит-гранатових плівок складу  $Y_{1,0}Lu_{0,63}Sm_{0,55}Ca_{0,8}Pb_{0,02}Fe_{4,1}Ge_{0,9}O_{12}$  іонами  $V^+$  ( $E = 80$  кеВ) з дозою  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  призводить до появи на поверхні плівки та в області максимальних

ядерних втрат іона-імплантанта аморфізованих шарів, розділених дефектно-кристалічним шаром. Ізотермічний відпал при  $400^\circ\text{C}$  спричинює твердофазно-епітаксійну рекристалізацію аморфних шарів з швидкістю  $7,6 \pm 1,1$  нм/год і відновлення аніонної симетрії кристалічної ґратки з енергією міграції дефектів  $2,0$  еВ.

**Остафійчук Б.К.** – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, проректор з наукової роботи;

**Федорів В.Д.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Коцюбинський В.О.** – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Каспрук В.В.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

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

- [1] P. Gerard. Ion implantation in magnetic garnet // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **V19-20**, pp. 843-850 (1987).
- [2] Б.К. Остафійчук, В.А. Олейник, В.М. Пыльпив, Б.Т. Семен, Л.М. Смеркло, Б.И. Яворский, В.И. Кравец, И.В. Коваль. Кристаллическая и магнитная структура имплантированных слоев монокристаллических пленок железо-иттриевого граната: Препр. / *АН УССР. Ин-т металлофизики*; **1(91)**. К., 70 с. (1991).
- [3] В.О. Коцюбинський, В.В. Немошкаленко, Б.К. Остафійчук, Я.П. Салій, В.Д. Федорів, П.І. Юрчишин. Кінетика відпалу радіаційних дефектів в епітаксійних плівках залізо-ітрієвого гранату // *Металлофизика и новейшие технологии*, **23(11)**, сс. 1455-1464 (2001).
- [4] Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, В.О. Коцюбинський, І.П. Яремій. Механізми дефектоутворення в монокристалічних плівках залізо-ітрієвого гранату при іонній імплантації легкими іонами // *ФХТТ*, **4(1)**, сс. 63-70 (2003).
- [5] Т.Д. Джафаров. *Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках*. Энергоиздат, М, 288 с. (1991).
- [6] Ш.Ш. Башкиров, Н.Г. Ивойлов Е.С. Романов. Влияние ионной имплантации на свойства нарушенного слоя феррогранатовых ЦМД пленок // *ФТТ*, **27(9)**, сс. 2853-2856 (1985).
- [7] Ж. Бургуэн, М. Ланно. *Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты*. Мир, М, 305 с. (1985).
- [8] А.Ф. Вяткин. Твердофазный эпитаксиальный рост кремния // *Поверхность*, **4**, сс. 5-26 (1991).
- [9] Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, І.П. Яремій. Мессбауерівські дослідження магнітної мікроструктури СаGe-заміщених монокристалічних ферит-гранатових плівок в зовнішньому магнітному полі // *Вісник Прикарпатського університету. Фізика. Хімія*, **1**, сс. 139-148 (2000).
- [10] *Элементы и устройства на ЦМД. Справочник* / Под ред. Н.Н. Евтихеева, Б.Н. Наумова. Радио и связь, М, 488 с. (1987).
- [11] J. Hesse, A. Rubartsch // *J. Phys. E.: Sci. Instr.*, **7**, 526 (1974).



B.K. Ostafiychuk, V.D. Fedoriv, V.O. Kotsuybynsky, V.V. Kaspruk, V.M. Pylypiv

## **Thermostimulated Crystal Structure Reduction of Epitaxial Ferrite-Garnet Films Light Ion Implanted Surface Layers**

*Prekarpathion National University named after V. Stefanyk,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

Thermostimulated radiation defects relaxation in boron implanted epitaxial ferrite-garnet films on the base of high-temperature X-ray diffractometry, Mössbauer spectroscopy, simulation of physical processes are investigated. The dynamic of relaxation-reduction during annealing processes are observed. The velocity of thermal stimulated solid phase epitaxy of amorphous garnet is calculated.