

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

ISSN 1729-4428

Б.К. Остафійчук, В.М. Пилипів, В.Д. Федорів, В.О. Коцюбинський, О.О. Григорук
Особливості радіаційного дефектоутворення в приповерхневих шарах епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату при імплантації іонами фосфору

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна
e-mail: v_kotsyubynsky@mail.ru, тел: +8(097) 3803959*

В роботі на основі даних конверсійної месбауерівської спектроскопії та математичного моделювання процесу іонної імплантації досліджено процес генерації радіаційних дефектів у монокристалічних епітаксійних плівках залізо-ітрієвого гранату, опромінених іонами P^+ з енергією 65 кеВ та дозами $5 \cdot 10^{14}$, $1,8 \cdot 10^{15}$ та $1 \cdot 10^{16}$ см⁻². Розглянуто механізми розвпорядкування кристалічної і магнітної мікроструктури імплантованого шару.

Ключові слова: залізо-ітрієвий гранат, іонна імплантація, радіаційні дефекти, конверсійна месбауерівська спектроскопія.

Стаття постуила до редакції 21.07.2006; прийнята до друку 10.10.2006.

Вступ

Вивчення взаємозв'язку структурних та магнітних властивостей епітаксійних плівок зі структурою гранату та способів їх цілеспрямованої модифікації активно продовжується, що зумовлюється можливістю створення планарних хвилеводних структур та лазерів, їх застосування в якості активного середовища для пристроїв надвисокочастотної техніки та систем енергонезалежної магнітної пам'яті.

Одним з найпоширеніших методів модифікації приповерхневих шарів ферит-гранатових плівок є іонна імплантація, яка, завдяки можливості контролю кількості введених атомів та керуванню розподілу зміщених іонів матриці та механічних напруг з глибиною порушеного шару, дозволяє індукувати цілеспрямовані зміни кристалічної та магнітної мікроструктури, що, в свою чергу, дає можливість ефективного перетворення імпульсного НВЧ-сигналу в біжучі спінові хвилі, генерації даних хвиль з набагато меншими втратами та довжиною, подавлення "жорстких" магнітних доменів, створення каналів їх просування.

І. Об'єкти та методи дослідження

Плівки залізо-ітрієвого гранату номінального складу $Y_3Fe_5O_{12}$ були вирошені методом рідкофазної епітаксії в промислових умовах на діелектричній немагнітній підкладці галій-гадолінієвого гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$ товщиною близько 500 мкм. Досліджувані плівки товщиною 10,2 мкм були орієнтовані в площині (111), кут розорієнтації не перевищував 7°. Температура переохолодження розчину-розплаву складала 10°C, температурний режим підтримувався з точністю до 0,1°C. Поверхня зразків протравлювалася в ортофосфорній кислоті при температурі 130°C для зняття тонкого неоднорідного шару "плівка-повітря" товщиною 10-15 нм. Зразки опромінювалися іонами фосфору з енергією 65 кеВ та дозами $5 \cdot 10^{14}$, $1,8 \cdot 10^{15}$ та $1 \cdot 10^{16}$ см⁻². Імплантація проводилась при кімнатній температурі на установці типу "Везувій" в режимі, що виключав каналювання. Для запобігання ефекту самовідпалу густина струму імплантації не перевищувала 2 мкА/см². Для дослідження магнітної мікроструктури застосовувався метод конверсійної електронної месбауерівської (КЕМ) спектроскопії. Спектрометр типу ЯГРС-4М працював у режимі постійних прискорень. Для поліпшення якості КЕМ спектрів заліза у вихідній шихті використовувався оксид

Fe_2O_3 , збагачений до 8 % ізотопом Fe^{57} . КЕМ спектри Fe^{57} отримувалися при кімнатній температурі з використанням джерела гамма-квантів Co^{57} в хромовій матриці з активністю ~ 30 мКи в режимі постійних прискорень. Для реєстрації конверсійних електронів використовувався пропорційний газопроточний лічильник, що працював на суміші 96% He + 4% CH_4 . Калібрування КЕМ спектрів заліза проводилось відносно металічного α - Fe .

II. Постановка задачі

Кристалічна структура ЗІГ належить до кубічної просторової групи $Ia\bar{3}d$, на елементарну ґратку припадає 16 кристалографічно еквівалентних іонів Fe в октакоординованих (a) порожнинах з точковою симетрією $\bar{3}$ та 24 еквівалентних іонів Fe в тетеракоординованих (d) порожнинах з точковою симетрією $\bar{4}$. Точкові групи для a -та d -позицій Fe визначають аксіальну симетрію тензорів градієнтів внутрішньокристалічних електричних полів (ГЕП), осі симетрії яких співпадають, відповідно, з кристалографічними напрямками $\{111\}$ та $\{100\}$.

Месбауерівська спектроскопія дозволяє розділити вклади окремих груп іонів Fe з різними значеннями кута θ між напрямками ГЕП та вектором їх сумарного магнітного моменту, який є паралельним до напрямку ефективного магнітного поля $H_{\text{еф}}$ на ядрах цих іонів. Таким чином, в загальному випадку месбауерівський спектр ЗІГ являє собою суперпозицію семи парціальних секстетів. Для монокристалічних плівок $Y_3Fe_5O_{12}$ з орієнтацією в площині (111) набір кутів скорочується до трьох $\theta_{a_1} = 0$, $\theta_{a_2} = 70^\circ 52'$, $\theta_d = 54^\circ 44'$ і месбауерівський спектр можна апроксимувати трьома компонентами зі співвідношенням інтегральних інтенсивностей $S_d : S_{a_1} : S_{a_2} = d : a_1 : a_2$. При іонній імплантації на початкових етапах набору дози відбуваються процеси радіаційного розвпорядкування: деформується симетрія локального оточення атомів в кристалічній ґратці, перерозподіляється електронна густина та порушується геометрія обмінного зв'язку Fe_a-O-Fe_d . Збільшення дози опромінення веде до накопичення радіаційних дефектів, перекриття окремих каскадів атом-атомних зіткнень та появи радіаційно розвпорядкованих областей (РРО). Порушення непрямої обмінної взаємодії при руйнуванні кристалічної структури призводить до появи магнітонееквівалентних позицій заліза з меншими (порівняно з неімплантованим зразком) ефективними полями на ядрах, аж до появи парамагнітного стану іонів Fe . Враховуючи це, при розшифруванні месбауерівських спектрів розділялися тільки a - та d -позиції Fe та отримувалися найімовірнісніші значення їх характеристичних параметрів. Вибір параболічної форми фону зумовлювався проявами геометричних факторів при наборі експериментального спектру, $t_{\text{набору}} = 48$ год.

III. Результати експерименту та їх обговорення

Здійснено моделювання процесу радіаційного дефектоутворення в досліджувану структуру. Вважалося, що генерація дефектів носить незалежний характер для окремих підґраток оксидної сполуки. Розрахунки утворення каскадів атом-атомних зіткнень здійснювалися в наближенні аморфної мішені, що забезпечувалося умовами експерименту (імплантація проводилась під кутом 7° відносно нормалі до площини плівки). Елементарний акт дефектоутворення – генерація френкелівської пари “вкорінений атом – вакансія”. В рамках застосованої моделі утворення дефекту було можливим лише у випадку, коли енергія передана імплантантом іону мішені перевищує порогове значення E_d ($E_d = 66, 56$ і 40 еВ для Y^{3+} , Fe^{3+} та O^{2-} [1]). Вважалося, що дефектоутворення відбувається тільки внаслідок передачі енергії імплантантом в ядерну підсистему мішені внаслідок взаємозалежних пружних зіткнень. Застосовувався метод моделювання іонної імплантації, запропонований в [2].

Іон-імплантант в процесі гальмування втрачає свою енергію як внаслідок пружних розсіювань на ядрах атомів мішені, так і непружних зіткнень, зумовлених збудженням та емісією електронів в цих оболонках. Величина енергетичних втрат іону визначається співвідношенням

$$\frac{-dE}{dx} = N_0 [S_n(E_i) + S_e(E_i)],$$

де N_0 – середнє число

атомів в одиниці об'єму мішені (для ЗІГ $N_0 = 8,4 \cdot 10^{22}$ іонів/см³), E_i – енергія іона, $S_n(E_i)$ та $S_e(E_i)$ – перерізи ядерного та електронного гальмування відповідно. При імплантації ЗІГ іонами фосфору з енергією 65 кеВ домінують пружний тип гальмування ($\approx 85\%$ енергетичних втрат), що становить ≈ 700 еВ/нм (рис. 1) і передбачає розвиток каскадів вторинних зіткнень.

Розрахований профіль імплантації (приведений в розрахунку на одиничну дозу) та розподіли числа зміщених іонів матеріалу на одиниці пробігу імплантанта наведено на рис. 2. Відповідно до розрахунків, проєктивний пробіг іонів фосфору в структурі ЗІГ становить $46,2 \pm 1,6$ нм, тоді як процеси пружного дефектоутворення простягаються на глибину до 100 ± 3 нм. Радіаційне розвпорядкування є найефективнішим в аніонній підґратці, для якої число зміщених іонів досягає 4,5 на нм пробігу імплантанта, що приблизно втричі перевищує аналогічний показник для підґраток заліза. Максимум дефектоутворення припадає на зону 35 ± 5 нм, де ймовірність перекривання іонних треків та формування протяжних комплексів дефектів є максимальною.

Основною метою моделювання є встановлення ймовірності виникнення та характеру розвитку каскадних процесів генерації вторинних радіаційних дефектів. Інформацію про перебіг генерації і

розвитку каскадів вторинних заткнень для 5000 іонів-імплантантів було оброблено статистично (рис. 3). Для застосованих умов задачі максимальну імовірність зафіксовано для процесу генерації френкелівської пари – 47 %; для розвитку каскаду з 2 атомів віддачі – 15 %, 3 – 8 %, 4 – 6 % і т.д.

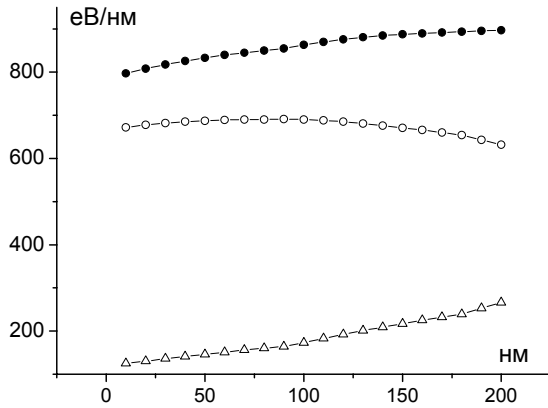


Рис. 1. Розрахункові залежності енергетичних втрат іону фосфору з енергією 65 кеВ у ЗІГ: 1– електронні, 2 – ядерні, 3– сумарні втрати.

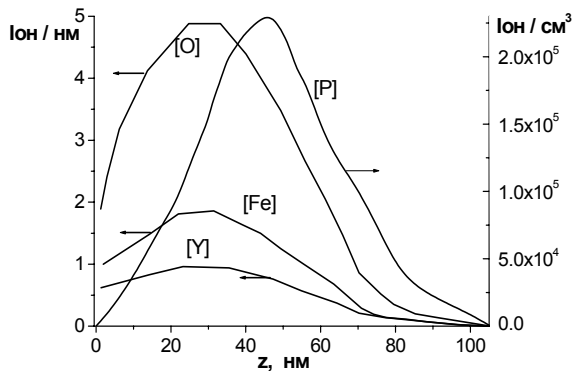


Рис. 2. Профілі розподілу числа зміщених іонів мішені (а) та імплантованих іонів фосфору (б) по товщині порушеного шару плівки ЗІГ.

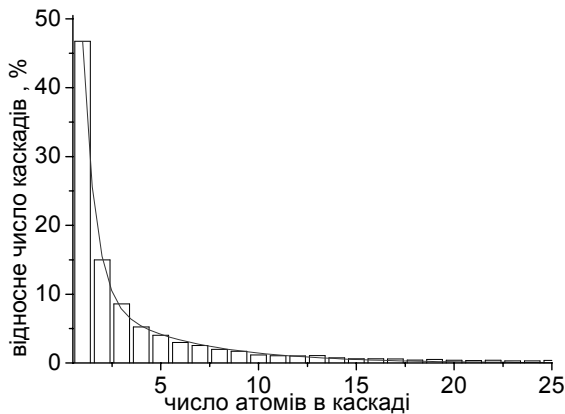


Рис. 3. Ймовірність утворення каскадів вторинних зміщень з різним числом іонів.

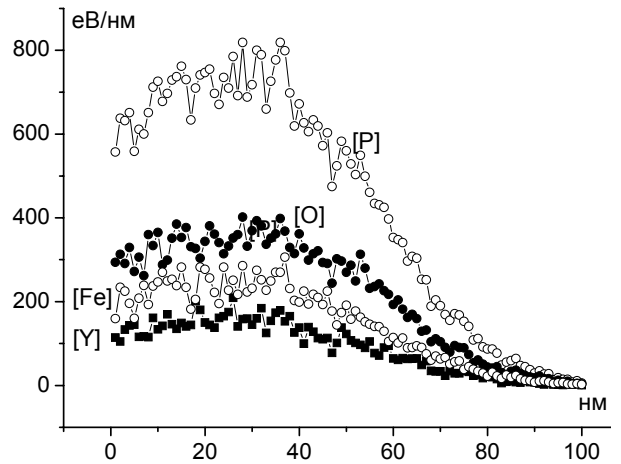


Рис. 4. Енергетичні втрати імплантанта та зміщених іонів матриці на одиниці довжини пробігу.

Середній об'єм РРО становить $V_A = 0,05 \text{ нм}^3$. Розподіл значень V_A з товщиною порушеного приповерхневого шару володіє максимумом на глибині $40 \pm 3 \text{ нм}$. Очевидно, що аморфізація структури буде розпочинатися саме в цій області з подальшим поширенням при збільшенні флюенса як до поверхні так і вглиб плівки, з остаточною товщиною $80 \pm 5 \text{ нм}$. Енергетичні втрати імплантанта та зміщених іонів матриці мало змінюються з глибиною до 40 нм (рис. 4). Ймовірність розвитку підпорогових ефектів (структурного розвпорядкування при непружних процесах збудження та іонізації електронних оболонок) досягає 15 % на початок гальмування і різко зменшується з глибиною, що зумовлює можливість появи тонкого (декілька нм) аморфізованого шару на поверхні, де кристалічні зв'язки ослаблені, а швидкість імплантанту і, відповідно, вклад в електронну підсистему мішені, є максимальними. Згідно з [3] При кімнатній температурі РРО являють собою парамагнітні включення в феримагнітній матриці. Концентрація РРО визначається відповідно до [4] $c = A \cdot (1 - \exp(-\beta \cdot D))$ (1), де β – коефіцієнт, пропорційний числу радіаційних дефектів в 1 см^3 на один іон, $\beta = N \sigma_n V_0$, де N – концентрація іонів мішені ($N_{\text{ЗІГ}} = 8,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$); σ_n – диференціальний переріз пружного дефектоутворення ($\sigma_n = 0,3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$); D – доза опромінення, V_0 – середній об'єм РРО, A – нормуючий множник. Аналогічно до [5] вважалось, що концентрація РРО прямо пропорційна відносному вмісту парамагнітної компоненти месбауерівського спектру. Залежність відносного вмісту парамагнітної компоненти від дози імплантації було апроксимовано формулою (1).

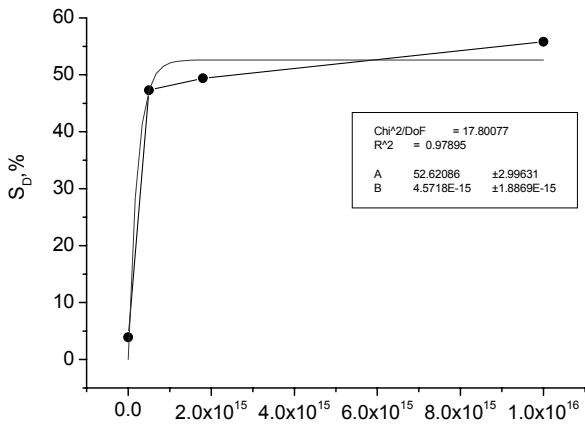


Рис. 5. Зміна відносного вмісту парамагнітної компоненти месбауерівського спектру (точки – експеримент, суцільна лінія – апроксимаційний розрахунок).

В результаті отримано значення об'єму PPO: $V_0 = (1,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$, що відповідає лінійним розмірам $12 \pm 5 \text{ нм}$. Конверсійні месбауерівські спектри вихідного та імплантованих зразків представлено на рис. 6, результати їх математичної обробки наведено в табл. 1.

Виявлено, що дозова залежність ефективних магнітних полів H_{ef} на ядрах іонів заліза як в a -, так і в d -позиціях характеризується локальним максимумом при мінімальній дозі імплантації (рис. 7). Подібний ефект фіксувався в роботі [6].

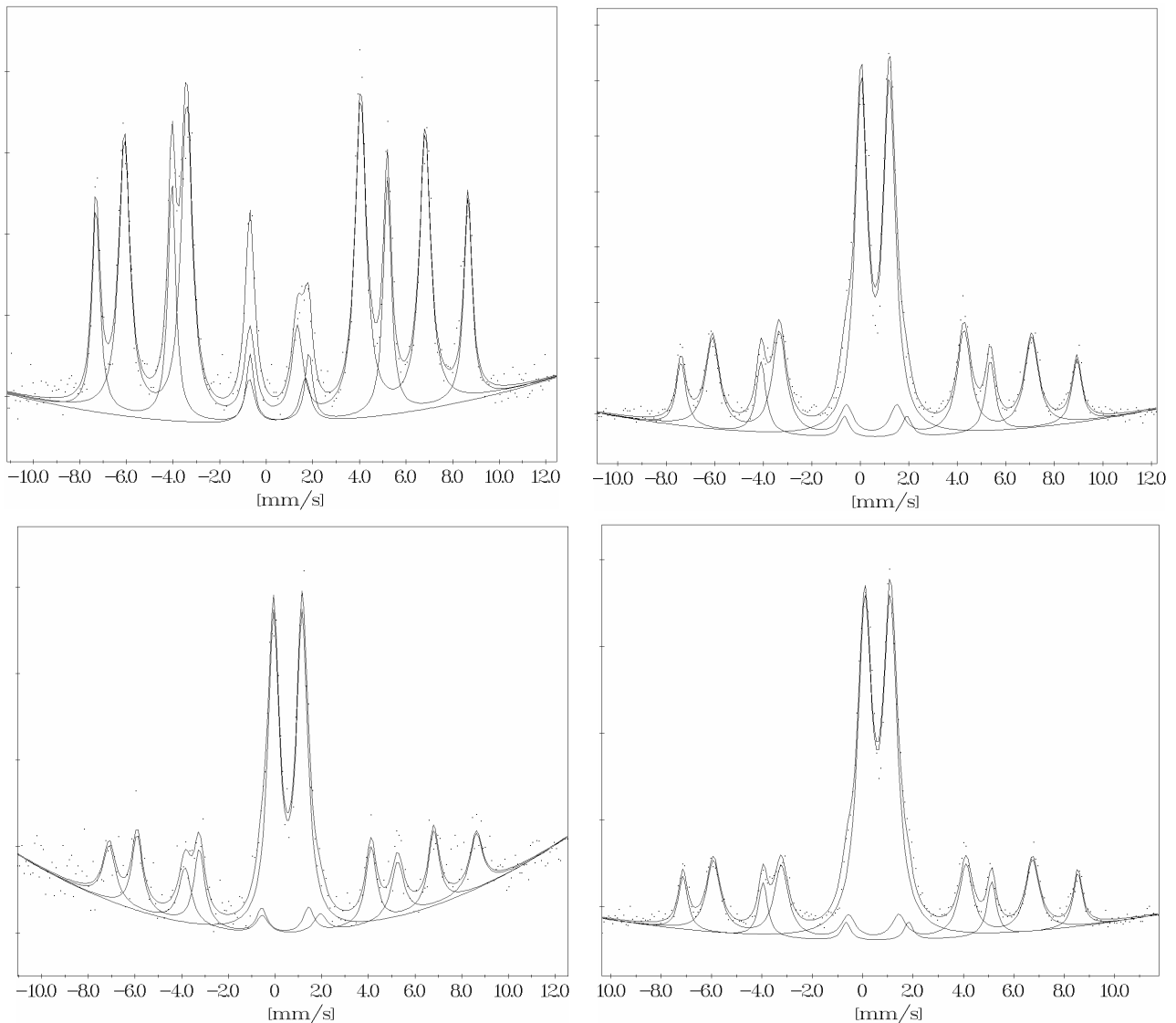


Рис. 6. КЕМ спектри епітаксійних плівок ЗІГ після імплантації фосфором: a – вихідний, b, c, d – спектри плівок після імплантації іонами фосфору з дозами відповідно $5 \cdot 10^{14}$, $1,8 \cdot 10^{15}$ та $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Таблиця 1

Параметри парціальних компонент експериментальних мессбауерівських спектрів монокристалічної плівки $Y_3Fe_5O_{12}$ після імплантації

| Доза, $см^{-2}$ | Кристаліграфічна позиція | Δ_s , мм/с | H , кЕ | δ_s , мм/с | ω , мм/с | S , % |
|---------------------|--------------------------|-------------------|----------|-------------------|-----------------|-----------|
| Вихідний | <i>a</i> | 0,10 | 495 | 0,63 | 0,40 | 33,2 |
| | <i>d</i> | 0,05 | 400 | 0,34 | 0,57 | 62,9 |
| | <i>D</i> | 2,40 | - | 0,48 | 0,53 | 3,9 |
| $5 \cdot 10^{14}$ | <i>a</i> | 0,13 | 506 | 0,69 | 0,47 | 17,3 |
| | <i>d</i> | 0,01 | 408 | 0,47 | 0,68 | 35,4 |
| | <i>D</i> | 1,17 | - | 0,61 | 0,59 | 47,3 |
| $1,8 \cdot 10^{15}$ | <i>a</i> | 0,09 | 488 | 0,73 | 0,65 | 17,3 |
| | <i>d</i> | 0,01 | 394 | 0,44 | 0,56 | 33,3 |
| | <i>D</i> | 1,22 | - | 0,55 | 0,58 | 49,4 |
| $1 \cdot 10^{16}$ | <i>a</i> | 0,12 | 485 | 0,64 | 0,43 | 14,5 |
| | <i>d</i> | -0,02 | 392 | 0,42 | 0,66 | 29,7 |
| | <i>D</i> | 1,01 | - | 0,59 | 0,66 | 55,8 |
| Похибка фітування | | $\pm 0,03$ | ± 1 | $\pm 0,04$ | $\pm 0,03$ | $\pm 0,3$ |

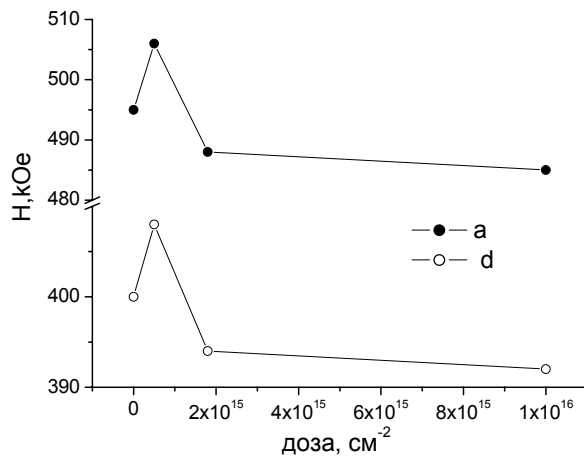


Рис. 7. Залежність ефективних магнітних полів $H_{эф}$ на ядрах іонів заліза в *a*- і *d*-позиціях від дози опромінення.

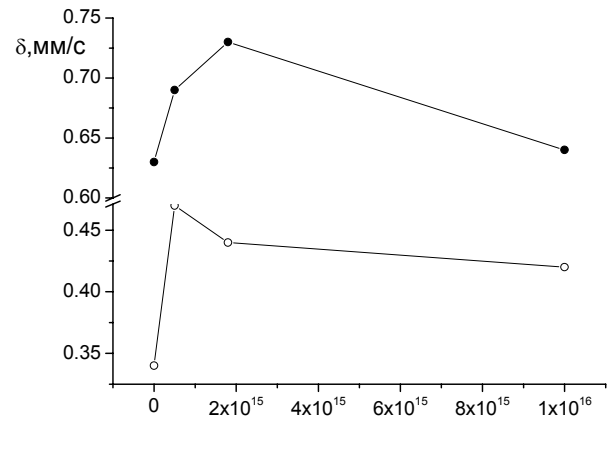


Рис. 8. Залежність ізомерного зсуву для ядер іонів заліза в *a*- і *d*-позиціях від дози опромінення.

Зміни $H_{эф}$ зумовлюються деформаційно індукованим перерозподілом спінової густини електронів *s*-оболонки атома Fe^{57} . На початковій стадії утворення РРО (доза імплантації $5 \cdot 10^{14} см^{-2}$) імплантація викликає локальні зміни міжплощинної відстані – виникнення напруги розтягу в напрямку, перпендикулярному до площини плівки, і стиску – в напрямку паралельному. Водночас спостерігається збільшення ізомерних зсувів (рис. 8), що свідчить про зменшення ступеня ковалентності хімічного зв'язку $Fe-O$ і пояснюється ростом віддалі обмінної взаємодії та зміною оточення атомів заліза, зменшенням перекриття електронних оболонок Fe^{3+} та O^{2-} і, як результат, локалізацією хвильової функції *4s*-електронів на ядрі Fe^{57} . Набір дози призводить до об'єднання окремих аморфних парамагнітних

кластерів розмірами $\sim 0,1 нм^3$ (при моделюванні не враховувалися процеси анігіляції та можливість перекриття каскадів вторинних зіткнень) і утворення протяжних магніторозвпорядкованих областей з лінійними розмірами $\sim 10 нм$. Ріст дози імплантації призводить до різкого зменшення ефективних магнітних полів $H_{эф}$ на ядрах іонів заліза як в *a*- так і в *d*-позиціях, що зумовлюється руйнуванням кристалічної ґратки і, відповідно, обмінних зв'язків $Fe-O$.

Зафіксовано наявність дублетної компоненти у неімплантованому зразку, яку, відповідно до величини квадрупольного розщеплення, однозначно можна приписати іонам Fe^{2+} у парамагнітному стані, причому можна стверджувати про значне перевищення енергії розщеплення енергетичних рівнів

3d-електронів кристалічним полем порівняно з енергією їх спарювання на одній орбіталі і про перехід заліза в високоспіновий стан [7]. Причиною зміни валентності та виключення іонів Fe з надобмінної взаємодії є поява у їх ближньому оточенні немагнітних іонів Pb^{2+} , Pb^{4+} та Pt^{4+} . Ймовірність входження домішкових іонів, наявних в розчині-розплаві, в структуру, не дивлячись на додаткове перемішування шихти, максимальна на кінцевих етапах епітаксії, коли формується приповерхнева область півки.

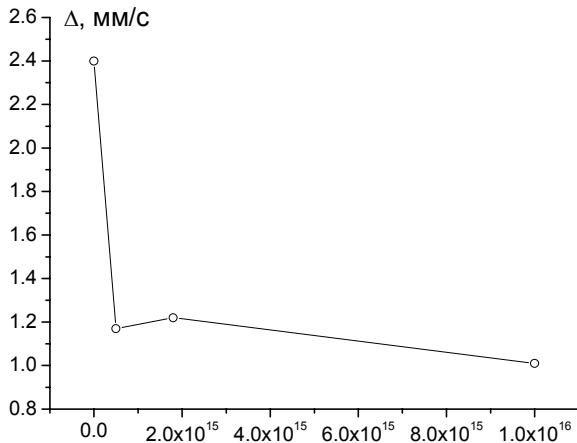


Рис. 9. Залежність величини квадрупольного розщеплення дублетної компоненти спектру від дози опромінення.

Спотворення та руйнування симетрії ближнього оточення атомів заліза при імплантації проявляється на дозовій залежності величини квадрупольного розщеплення дублетної компоненти спектру (рис. 9). Виявлено, що квадрупольне розщеплення має тенденцію до зменшення з ростом дози опромінення, що свідчить про збільшення відносного вмісту іонів або Fe^{3+} в високоспіновому, або ж іонів Fe^{2+} в низькоспіновому станах, про що говорять і величини ізомерних зсувів дублетної компоненти. Сепарувати вклади іонів в певних станах, враховуючи зміну ковалентності хімічного зв'язку та спотворення кристалічного і валентного градієнтів електричних полів, наведених на ядро Fe^{57} , не представляється можливим.

Висновки

1. При імплантації ЗІГ іонами фосфору з енергією 65 кеВ домінує пружний тип гальмування ($\approx 85\%$ енергетичних втрат), що становить ≈ 700 еВ/нм; високоймовірним є розвиток каскадів вторинних зіткнень.
2. При первинному дефектоутворенні (окремі каскади не перекриваються) максимально імовірним є процес генерації френкелівської пари – 47%; розвиток каскаду з 2 атомів віддачі – 15%, 3 – 8%, 4 – 6%.
3. Проективний пробіг іонів фосфору в структурі ЗІГ становить $46,2 \pm 1,6$ нм, процеси пружного дефектоутворення простягаються на глибину до 100 ± 3 нм.
4. Радіаційне розвпорядкування ефективніше в аніонній підгратці, для якої число зміщених іонів досягає 4,5 на 1 нм пробігу імплантанта, що приблизно втричі перевищує аналогічний показник для підграток заліза; максимум дефектоутворення припадає на зону 35 ± 5 нм.
5. Еволюція магнітного розвпорядкування передбачає перекриття окремих каскадів вторинних зміщень і утворення розвпорядкованих зон з лінійними розмірами ~ 10 -12 нм, остаточна товщина «аморфізованого» шару становить 80 ± 5 нм.
6. Зафіксовано деформаційно індуковані зміни ефективного магнітного поля на ядрі H_{ef} та ізомерних зсувів, що свідчить про зменшення ступеня ковалентності хімічного зв'язку $Fe-O$ і пояснюється ростом віддалі обмінної взаємодії та зміною оточення атомів заліза.
7. Зафіксовано наявність в неімплантованому зразку високоспінових іонів Fe^{2+} у парамагнітному стані.

Остафійчук Б.К. – д.ф.-м.н., професор;
Пилипів В.М. – к.ф.-м.н., доцент;
Федорів В.Д. – к.ф.-м.н., доцент;
Коцюбинський В.О. – к.ф.-м.н., доцент;
Григорук О.О. – аспірант.

- [1] Я.О. Довгый, В.И. Китык, А.О. Матковский, Д.Ю. Сугак, С.Б. Убизский. Квантово-механический подход к образованию дефектных состояний в гадолиний-галлиевых гранатах // *ФТТ*, **34**(4), сс. 1078-1087 (1992).
- [2] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press, New York. 321 p. (1985).
- [3] В.Н. Бережанский, В.Е. Петров, В.Л. Коккоз. Спин-волновой резонанс в ионно-имплантированных феррит-гранатовых структурах // *ФТТ*, **33**(11), сс. 3372-3377 (1991).
- [4] P.H. Smit, H.A. Algra, T. Robertson. Effect of ion implantation on magnetic properties of neon implanted garnet layers // *J. Appl. Phys.*, **53**(2), pp. 207-209 (1982).
- [5] 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).

- [6] Б.К. Остафійчук, Л.С. Яблонь, В.О. Коцюбинський. Кристалічна і магнітна мікроструктура приповерхневих шарів монокристалічних плівок LaGa-заміщеного залізо-ітрієвого гранату імпантованих іонами F^+ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5(4)**, сс. 744-749 (2004).
- [7] П.П. Серегин. *Фізика. Фізические основы мессбауэровской спектроскопии: Учеб. пособие*. СПб.: Изд-во СПбГПУ. 168 с. (2002).

В.К. Ostafiychuk, V.M. Pylypiv, V.D. Fedoriv, V.O.Kotsyubynsky, O.O. Grygoruk

Radiation Defect Formation Characteristics in Phosphorus Implanted Surface Layers of Yttrium Iron Ferrite-Garnet Films

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

Radiation defects generation processes in phosphorus implanted ($E = 65$ keV, $D = 5 \cdot 10^{14}$, $1,8 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ cm⁻²) epitaxial yttrium iron garnet films on the base of Mössbauer spectroscopy and simulation of implantation are investigated. The mechanisms of crystal and magnetic microstructure's transformation are considered.

Keywords: yttrium iron garnet, ion implantation, radiation defects, Mössbauer spectroscopy.