

О.З. Гарпуль

Оптичне поглинання в епітаксійних ферит-гранатових плівках, імпантованих іонами кремнію

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

Представлені результати аналізу оптичних спектрів в діапазонах 1,3-6,2 еВ та 0,04-0,49 еВ епітаксійних ферит-гранатових плівок $Y_3Fe_5O_{12}$, імпантованих іонами Si^+ з дозою $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ та енергіями 100÷150 кеВ. Встановлено, що іонна імпантација не призводить до зміни коливального спектру молекул; при імпантацији іонами Si^+ з енергією 150 кеВ; додаткове поглинання в діапазоні 5,0-6,0 еВ та сильне поглинання при $E < 2 \text{ еВ}$ обумовлене утвореними іонами Fe^{2+} , зменшення інтенсивності поглинання в цьому діапазоні обумовлене кисневими вакансіями; поглинання в діапазоні 2,5-5,0 еВ для всіх зразків пов'язане з інтенсивними міжзонними переходами та переходами з переносом заряду.

Ключові слова: залізо-ітрієвий гранат, спектри поглинання, іонна імпантација.

Стаття поступила до редакції 10.02.2011; прийнята до друку 15.06.2011.

Вступ

Інтерес до дослідження епітаксійних ферит-гранатових плівок (ЕФГП) обумовлений їх унікальними фізичними характеристиками і можливістю застосування в якості функціональних елементів інтегральної оптики [1]. Особливо перспективними ЕФГП є при створенні елементів таких пристроїв, як вентиль, циркулятор і т.д. [2]. Широке застосування такі плівки знаходять також у НВЧ-техніці, що використовує спінові хвилі. В НВЧ-діапазоні ці плівки володіють високою прозорістю, а рівень поглинання в них визначається дефектами кристалічної ґратки. Науковий інтерес дослідження оптичного поглинання в ЕФГП пов'язаний як із фундаментальними проблемами взаємодії світла з речовиною, так і з можливістю використання нелінійних оптичних явищ для обробки і передачі інформації та різних видів діагностики [3].

В попередніх роботах встановлено [1 - 3], що оптична прозорість ЕФГП істотно гірша за прозорість найбільш досконалих об'ємних кристалів, вирощених із особливо чистої сировини, що виключає забруднення і відхилення від стехіометрії. Але для задач прикладної магнітооптики важливо визначити теоретичний мінімум оптичного поглинання плівок, тобто встановити природу додаткового поглинання, не пов'язаного з переходами Fe^{3+} , і знайти шляхи його мінімізації.

Імпантовані зразки залізо-ітрієвого гранату $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЗГ) мають високий рівень дефектів на поверхні та в приповерхневій ділянці, що зумовлює

значну зміну фізичних властивостей плівок. Оптична спектроскопія в цьому випадку є ефективним способом вивчення електронної структури, який дозволяє прослідкувати також зміну цієї структури в залежності від умов імпантацији.

Зауважимо, що в нашому випадку слід враховувати обидва фактори, зумовлені додатковими джерелами поглинання: структурний (пов'язаний із дефектами кристалічної будови) і домішковий (пов'язаний з іоном-імпантантом). Поведінку домішки Si^+ пов'язують з активацією оптичних центрів в ділянці 0,6 еВ, мінімуми енергії визначаються довгохвильовою границею ділянки існуючого ефекту (~ 0,65 еВ) у спектрі фотозбудження [4].

Оскільки в наших дослідженнях не зачеплено діапазону 0,5-1,4 еВ, розглядатимемо структурний тип додаткового поглинання, обумовлений дефектоутворенням при імпантацији іонами Si^+ із фіксованою дозою та вибраним діапазоном енергій.

І. Експеримент

В якості модельних зразків були вибрані монокристалічні плівки ЗГ із параметром ґратки $a_f = 12,3697 \text{ \AA}$ і товщиною $h = 4,28 \text{ мкм}$, вирощені методом рідкофазної епітаксії (РФЕ) на підкладці гадоліній-галієвого гранату ($Gd_3Ga_5O_{12}$, $a_s = 12,3820 \text{ \AA}$) з орієнтацією у площині (111). Імпантација проводилася на

установці «Везувій-8» потоком іонів Si^+ із дозою $D = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ та енергіями в межах $100 \div 150 \text{ кеВ}$.

Спектри ІЧ-пропускання в діапазоні $0,04\text{-}0,49 \text{ еВ}$ реєструвалися при кімнатній температурі за допомогою інфрачервоного Фур'є-спектрометра Thermo-Nicolet. Спектри поглинання в діапазоні $1,3\text{-}6,2 \text{ еВ}$ були зняті за допомогою спектрофотометра Percin-Elmer Lambda Bio-40.

Для порівняння змін, які відбулися на поверхні імпантованих плівок, крім оптичної спектрометрії, проводилися дослідження за допомогою атомного силового мікроскопа Nanoscope III Multimode.

II. Результати та їх обговорення

Спектри ІЧ-пропускання в діапазоні $0,04\text{-}0,49 \text{ еВ}$ представлені на рис. 1а.

Кристали магнітних гранатів володіють високою прозорістю в інфрачервоному спектральному

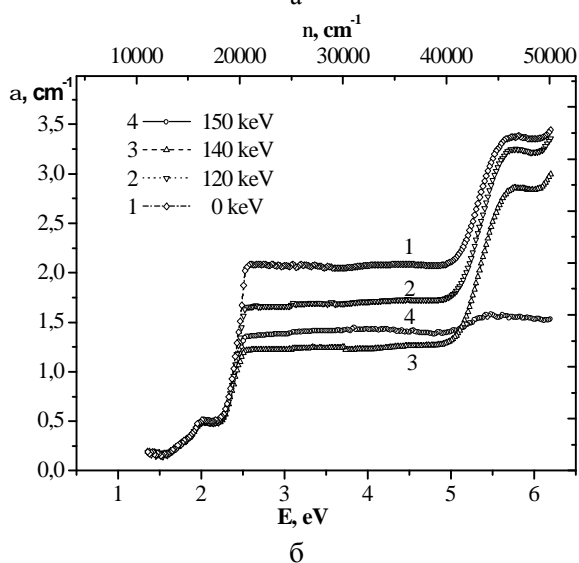
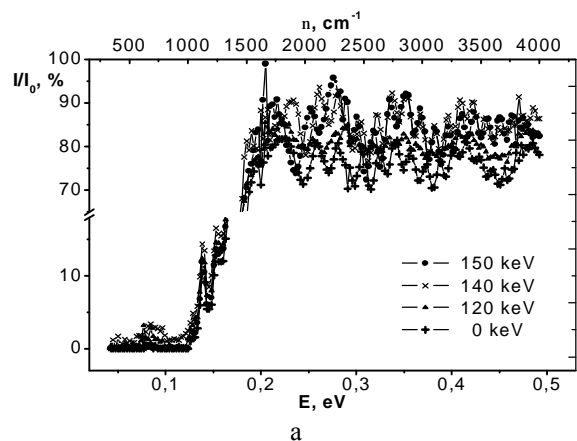
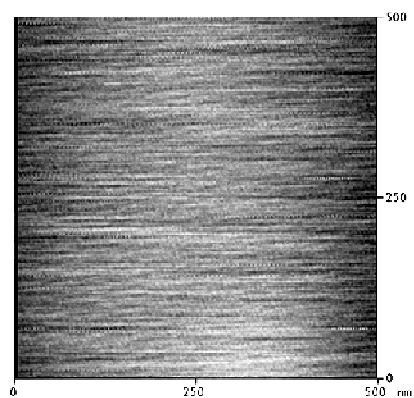
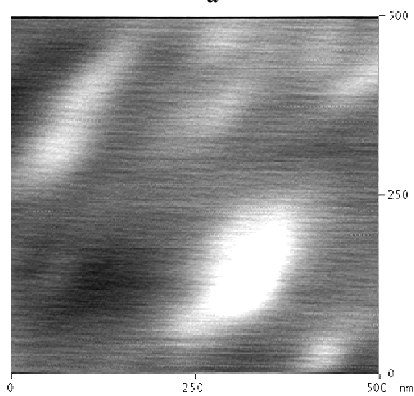


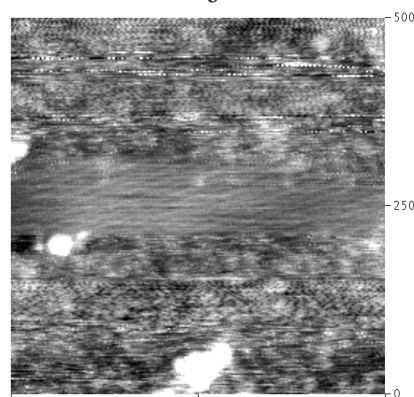
Рис. 1. Спектри пропускання (а) і спектри поглинання (б) монокристалічних плівок $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ для різних енергій імпантациї іонами Si^+ .



а



б



в

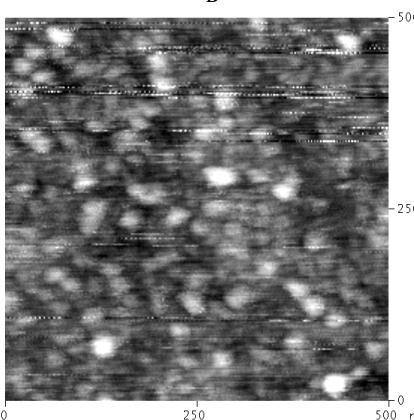


Рис. 2. Зображення поверхні зразків імпантованих Si^+ з енергіями 100 (а) , 120 (б) , 140 (в) та 150 кеВ (г) .

діапазоні 0,2-1,0 еВ [1, 3]. При енергіях, менших 0,2 еВ, поглинання швидко зростає із-за граткових коливань. Як видно із рис. 1а, імплантаційна обробка не приводить до зміни коливального спектру молекул, тобто додаткових ліній від зміщених атомів не спостерігається. В діапазоні 0,2-0,5 еВ спостерігається характерний (синусоїдальний) хід спектру, обумовлений недосконаlostями зразка. В основному, це пов'язано з наявністю шаруватої структури плівок [5], зміною параметра сталої ґратки з глибиною та наявністю пружного стану через невідповідність параметрів ґраток плівки і підкладки. В ділянці прозорості можуть проявлятися також вузькі піки, зумовлені електричними переходами тривалентних рідкоземельних іонів у с-підґратці. Те, що у вибраному діапазоні немає таких переходів, свідчить про значну чистоту зразків і відсутність додаткових домішок, які могли попасти в зразок при вирощуванні методом РФЕ. Незначне зростання пропускної здатності в інфрачервоному діапазоні 0,2-0,5 еВ для зразків, імплантованих іонами Si^+ енергіями 140 та 150 кеВ, свідчить про часткове зняття поверхневих напруг внаслідок імплантації.

При розгляді спектру в діапазоні 1,3-6,2 еВ (рис. 1,б) видно, що додаткове поглинання в ділянці 5,0-6,0 еВ, яке йде в довгохвильову область, обумовлене іонами Fe^{2+} , тобто при імплантації іонами Si^+ з енергією 150 кеВ виникає невелика кількість іонів Fe^{2+} , що є причиною переважаючого їх впливу на електронну релаксацію. Значне поглинання в ділянці $E < 2$ еВ викликане підсиленням парних переходів іонів Fe^{3+} в октаедричних і тетраедричних положеннях ґратки гранату за рахунок змішування хвильових функцій збуджених станів іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} . Пологий хвіст додаткового поглинання в цій ділянці зв'язаний із перескоковим механізмом Вервея в парах $\text{Fe}^{2+} (3d^6) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} (3d^5)$ [6], яке приводить до характерного виникнення локалізованих станів провідності (останні мають так званий поріг рухливості) [7].

Одночасно з появою іонів Fe^{2+} повинні утворюватись іони Fe^{4+} . Додаткове поглинання, викликане іонами Fe^{4+} , поряд із потужною смугою поглинання в ділянці $E < 2$ еВ, повинно мати широкий пік із центром при $E=1,3$ еВ [6]. Іони $\text{Fe}^{4+} (d^4)$ приводять до дозволеного за спіном переходу в кристалічному полі ${}^5T_2 \rightarrow {}^3E$. Через малий іонний радіус вони, в основному, займають тетраедричні позиції. Наявність іонів Fe із зарядом, відмінним від +3, свідчить про наявність у структурі плівок ростових домішок. Однак, рентгенофотоелектронні дослідження цих зразків [8] не зафіксували наявності піків від ростових домішок Pb і Pt. Тому встановити природу домішок суто оптичним методом виявилось проблематичним. Так, на оптичних спектрах відсутнє додаткове поглинання, центр якого відповідає енергії 4,4 еВ, пов'язане з внутрішньоіонним переходом

$\text{Pb}^{2+} (6s^2) - {}^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$; немає також інтенсивного переходу $\text{Pb}^{2+} + \text{Pb}^{4+} + h\nu \rightarrow \text{Pb}^{3+} + \text{Pb}^{3+}$ для $E=2,3$ еВ.

При порівнянні зображень поверхонь зразків імплантованих Si^+ з енергіями 100 і 150 кеВ (рис. 2, а, г), для другого випадку видно утворення характерних ділянок 30-50 нм із великим вмістом кисневих вакансій, причина утворення яких розглянута в роботі [8]. Середня нерівність поверхні, яку

визначали в [8] 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. Загальними дефектами при імплантації з енергією іонів 150 кеВ є кисневі вакансії. В залежності від зарядового стану (V^{++}, V^+, V^0) вакансії при освітленні можуть служити центрами генерації електронів або ж ставати глибокими пастками, що ускладнює аналіз ролі кисневих вакансій в фотопроцесах [4]. При цьому захоплення фотоелектрона на зарядженій вакансії призводить до зменшення в ділянці 5,0-6,0 еВ інтенсивності власних переходів іонів Fe^{3+} поблизу дефекту.

Поглинання в діапазоні 2,5-5,0 еВ для всіх зразків, найімовірніше, пов'язане з інтенсивними міжзонними переходами та переходами з переносом заряду.

Висновки

Таким чином, на основі аналізу оптичних спектрів в ділянках 0,04-0,49 еВ та 1,3-6,2 еВ плівок ЗІГ, імплантованих іонами Si^+ з дозою $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ та енергіями 100÷150 кеВ, встановлено, що:

- імплантаційна обробка не призводить до зміни коливального спектру молекул, а в діапазоні 0,2-0,5 еВ при імплантації іонами з енергією 140 та 150 кеВ відбувається зростання пропускної здатності;
- при імплантації іонами Si^+ з енергією 150 кеВ додаткове поглинання в діапазоні 5,0-6,0 еВ та сильне при $E < 2$ еВ обумовлене утвореними іонами Fe^{2+} ;
- зменшення інтенсивності поглинання в діапазоні 5,0-6,0 еВ при імплантації іонами з енергією 150 кеВ обумовлене кисневими вакансіями, а поглинання в діапазоні 2,5-5,0 еВ для всіх зразків пов'язане з інтенсивними міжзонними переходами та переходами з переносом заряду.

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

Гарнупь О.З. – старший лаборант навчально-наукового центру діагностики матеріалів.

- [1] В.В. Рандошкин, А.Я. Червоненкис. *Прикладная магнитооптика*. Энергоатомиздат, М. 320с. (1990).
- [2] А.М. Прохоров, Г.А. Смоленский, А.Н. Агеев. Оптические явления в тонкопленочных магнитных волноводах и их техническое использование // *УФН*, **143**(1), сс. 33-73 (1984).
- [3] В.В. Павлов, Р.В. Писарев, М. Fiebig, D. Frohlich. Генерация оптических гармоник в эпитаксиальных пленках магнитных гранатов в области края фундаментальных поглощений // *ФТТ*, **45** (4), сс. 630-637 (2003).
- [4] М.Д. Надеждин. Спектр фотоиндуцированного изменения коэффициента поглощения в генерированных монокристаллах $Y_3Fe_5O_{12}$ // *ФТТ*, **48**, (11), сс. 2005-2009 (2006).
- [5] С.И. Юшук. Слоистая структура эпитаксиальных пленок железо-иттриевого граната // *ЖТФ*, **69** (12), сс. 63-65 (1999).
- [6] А.М. Балбашов, В.Е. Бахтеузов, А.А. Цветкова и др. Влияние примесей на спектры поглощения пленок Вi-содержащих гранатов // *Журнал прикладной спектроскопии*, **34** (3), сс. 537-539 (1981).
- [7] К.П. Белов. Электронные процессы в магнетите. Загадки магнетита // *УФН*, **163** (5), сс. 53–66 (1993).
- [8] Б.К. Остафійчук, О.З. Гарпуль, Я.Т. Соловко, В.М. Пилипів. Вплив іонної імплантації Si^+ на поверхневий шар монокристалічних ЗІГ-плівків // *ФХТТ*, **11**(2), сс. 344-348 (2010).

O.Z. Garpul

Optical Absorption in Epitaxial $Y_3Fe_5O_{12}$ - Films, Implanted Si^+ with Different Energies

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

The results of analysis of optical spectra in the range of 1,3-6,2 0,04-0,49 eV and eV of epitaxial $Y_3Fe_5O_{12}$ - films implanted Si^+ ions with a dose of $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ and energies 100 ÷ 150keV. Established that the grafting treatment does not alter vibrational spectra of molecules, ions implantation of Si^+ with the energy of 150 keV additional absorption in the range 5,0-6,0 eV and strong at $E \approx 2 \text{ eV}$ is caused by ions formed by Fe^{2+} ; reduction in the intensity of the absorption range caused by oxygen vacancies and absorption in the range 2,5-5,0 eV for all samples associated with intense interband transitions and transitions with charge transfer. Confirm Fe^{4+} formation near the Fe^{2+} failed.

Key words: ferrite-garnet film, absorption, ion implantation.