

В.М. Пилипів¹, О.З. Гарпуль¹, Б.К. Остафійчук¹, В.О. Коцюбинський¹,
Artur Błachowski², Krzysztof Ruebenbauer², Jan Żukrowski³

Зміни магнітної мікроструктури приповерхневих шарів плівок залізо-ітрієвого гранату, ініційовані імплантацією іонів Si⁺

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Moessbauer Spectroscopy Laboratory, Pedagogical University, PL-30-084 Kraków, ul. Podchorążych 2, Poland

³Solid State Physics Department, Faculty of Physics and Applied Computer Science,
AGH University of Science and Technology, PL-30-059 Kraków, Al. Mickiewicza 30, Poland

Представлено результати досліджень приповерхневих шарів епітаксійних монокристалічних плівок залізо-ітрієвого гранату, (ЗІГ, Y₃Fe₅O₁₂), імплантованих іонами Si⁺ з енергією 90 кеВ та дозами 1·10¹³, 6·10¹³ та 2·10¹⁴ см⁻², методом месбауерівської спектроскопії конверсійних електронів. Проведено аналіз характеристик дозових залежностей компонент месбауерівських спектрів та здійснено їх порівняння з попередньо отриманими результатами моделювання та рентгенівської дифрактометрії.

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

Стаття поступила до редакції 01.02.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

Епітаксійні монокристалічні плівки ЗІГ є одними з найбільш перспективних матеріалів для створення пристроїв розпізнавання, контролю та обробки сигналів в сантиметровому діапазоні [1]. Параметри таких пристроїв визначаються властивостями тонкого приповерхневого шару, по товщині якого штучно створено градієнт фізико-хімічних властивостей.

Пошук і розробка методів покращення властивостей приповерхневого шару епітаксійних плівок ферит-гранатів, в тому числі ЗІГ, займає суттєве місце в розвитку сучасної мікроелектроніки. Одним із перспективних методів впливу на приповерхневі шари з метою цілеспрямованого надання їм специфічних властивостей є іонна імплантація, унікальні можливості якої пов'язані, насамперед, із нерівноважністю самого процесу, що дає можливість контролю кількості введених атомів і керування розподілу зміщених іонів матриці та механічних напруг з глибиною порушеного шару, дозволяє індукувати цілеспрямовані зміни кристалічної та магнітної мікроструктури, а також подолати принципові обмеження методів хіміко-термічної обробки. В імплантованих плівках ЗІГ з неоднорідністю магнітних параметрів по товщині виявлено ряд нових фізичних ефектів і особливостей,

які мають теоретичне і практичне значення.

Тому вивчення зміни магнітної мікроструктури приповерхневих шарів імплантованих плівок залізо ітрієвого гранату є актуальною науковою задачею.

I. Експеримент

Об'єктами дослідження були вихідний та імплантований зразки монокристалічної плівки ЗІГ товщиною 5,33 нм, вирощеної в промислових умовах за стандартною технологією рідкофазної епітаксії (РФЕ) на діелектричній підкладці гадоліній-галієвого гранату (ГГГ, Gd₃Ga₅O₁₂, a_s = 12,3820 Å) з віссю росту [111] і товщиною 500 мкм в п'ятизонній печі для РФЕ Garnet-3 (НВП "Карат") при температурі переохолодження розчину-розплаву 10°C.

Імплантація плівок ЗІГ здійснювалася на прискорювачі МРВ-2 фірми "Balzers" потоком іонів Si⁺ з енергією 90 кеВ та дозами 1·10¹³, 6·10¹³ і 2·10¹⁴ см⁻² в умовах відсутності ефектів каналювання та самовідпалу.

Конверсійні електронні месбауерівські спектри (КЕМ) Fe⁵⁷ отримувалися при кімнатній температурі в режимі постійних прискорень з використанням джерела γ-квантів Co⁵⁷ в хромовій матриці з

Таблиця 1

Параметри парціальних компонент КЕМ спектрів плівок $Y_3Fe_5O_{12}$, імплантованих іонами Si^+ енергією 90 кеВ та дозами $1 \cdot 10^{13}$, $6 \cdot 10^{13}$ та $2 \cdot 10^{14}$ $см^{-2}$

		Is, мм/с	Qs, мм/с	H, кЭ	S*	G, мм/с	n_d / n_a
Вихідний	a_1	0,5741	0,0787	486,80	29,56	0,3769	1,48228
	a_2	0,6835	-0,3191	468,81	9,13	0,431	
	d_1	0,4106	-0,0474	387,38	42,18	0,5178	
	d_2	0,233	0,2719	403,83	17,94	0,3665	
	D	0,4767	2,3425		0,89	0,1848	
1,00E + 13	a_1	0,5446	0,0754	485,68	30,03	0,3778	1,396242
	a_2	0,7104	-0,3616	462,08	9,94	0,6254	
	d_1	0,3909	-0,0778	385,26	35,59	0,4912	
	d_2	0,2128	0,2458	401,66	22,55	0,3795	
	D	0,4441	2,2338		1,23	0,2181	
6,00E + 13	a_1	0,573	0,0761	476,60	28,19	0,3782	1,398849
	a_2	0,7624	-0,2944	449,87	11,43	0,6658	
	d_1	0,4145	-0,0617	378,22	36,69	0,5271	
	d_2	0,2466	0,2516	394,20	20,7	0,3693	
	D	0,465	2,1446		1,57	0,231	
2,00E + 14	a_1	0,5717	0,0638	487,74	13,46	0,3603	1,3652
	a_2	0,6944	-0,253	462,71	12,93	0,877	
	d_1	0,4044	-0,0306	384,21	55,8	0,9328	
	a_3	0,2623	0,2571	400,68	9,27	0,3804	
	D	0,4676	2,0738		8,53	0,6109	

активністю ~ 90 мКи. Реєстрація конверсійних електронів здійснювалась проточним лічильником (96 % He + 4 % CH₄), а калібровка спектрів виконувалась відносно a-Fe.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Виходячи з кристалографічних передумов, експериментальний месбауерівський спектр плівки ЗІГ (рис. 1) повинен складатися із трьох зєсманівських секстетів, що відповідають ядрам Fe⁵⁷ в d-підградці (полярний кут між напрямом ГЕП на ядрі та напрямком поширення g-променів $q_{1,2,3}^d = 54^\circ 44'$) та a-підградці (кути $q_4^a = 0$ і $q_{5,6,7}^a = 70^\circ 32'$). Відповідно до висновків авторів [2], очікувалися дві магнітонееквівалентні тетракоординовані позиції іонів Fe³⁺ з різними значеннями ефективних магнітних полів та інших параметрів (ізомерний зсув δ , магнітне поле Неф, значення аксіальної компоненти ГЕП Vzz) (табл.). Причиною їх появи є порушення аніонної стехіометрії приповерхневого шару плівки ЗІГ внаслідок нерівноважності процесу її росту та входження в гранатову

структуру домішкових атомів з розчину-розплаву на завершальних етапах епітаксії. Наявність дублетної компоненти в спектрі неімплантованого зразка, зважаючи на величини квадрупольного розщеплення, пояснюється присутністю в приповерхневому шарі плівки іонів Fe²⁺ у парамагнітному стані, причому можна відмітити значний ріст енергії розщеплення енергетичних рівнів 3d-електронів кристалічним полем порівняно з енергією їх спарювання на одній орбіталі і перехід заліза у високоспіновий стан [3].

При іонній імплантації іони заліза у парамагнітному стані в приповерхневому шарі епітаксійних плівок ЗІГ з'являються в результаті послаблення та руйнування надобмінної взаємодії при генерації радіаційних дефектів. Враховуючи наявність в тетрапідградці структури ЗІГ до імплантації 0,9 % іонів Fe в парамагнітному стані, розраховувалося відношення заселеностей a- та d-вузлів катіонами заліза (рис. 2) з використанням виразу $n_d/n_a = \left(\frac{S_d/S_a}{f_a/f_d} \right)$, де S_a, S_d – інтегральні інтенсивності відповідних парціальних підспектрів, f_a, f_d – імовірність ефекту Месбауера для окта- і тетра- положень відповідно; відношення f-факторів не залежить від ступеня заміщення іонів заліза і при кімнатній температурі рівне

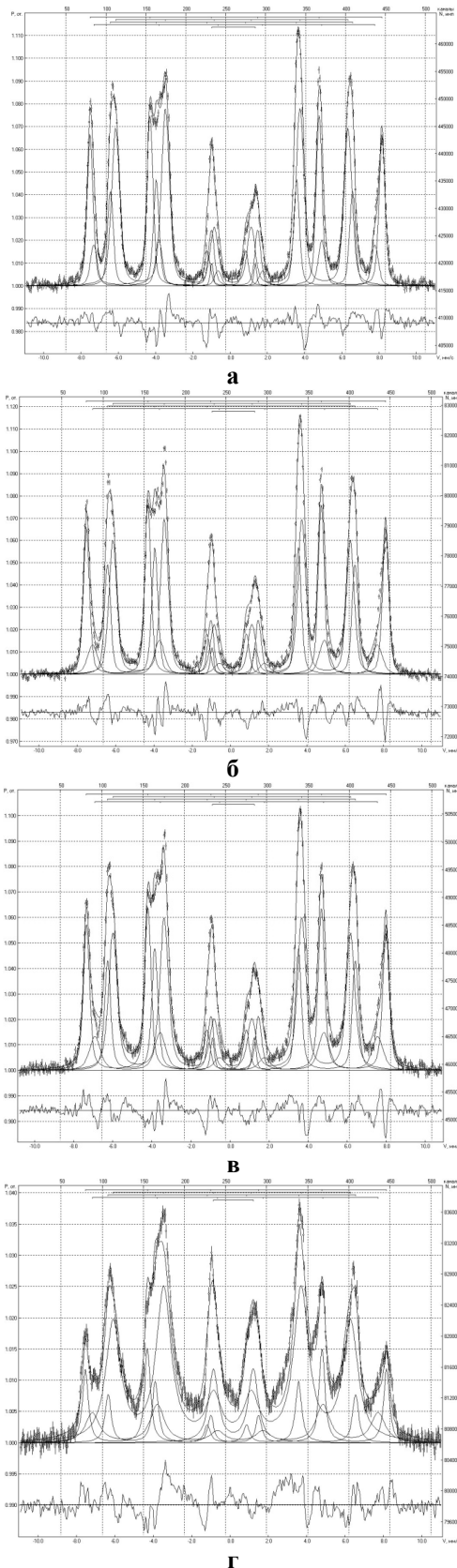


Рис. 1. Конверсійні електронні месбауерівські спектри для плівок ЗП після імплантації іонами Si⁺: а – вихідний, б, в, г – спектри плівок після імплантації з дозами відповідно 1·10¹³, 6·10¹³, 2·10¹⁴ см⁻².

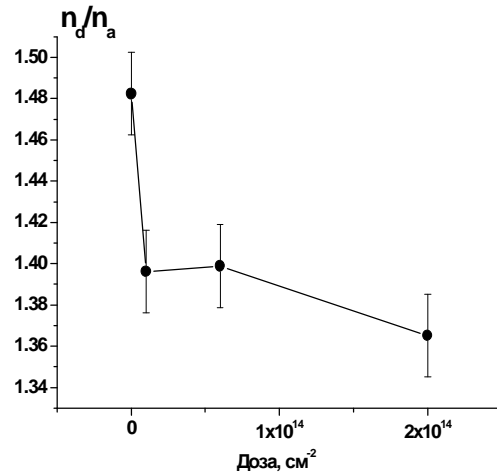


Рис. 2. Зміна відносної заселеності іонами Fe *d*- та *a*-підґраток кристалічної структури плівок ЗП зі збільшенням дози імплантації іонами Si⁺ з енергією 90 кеВ.

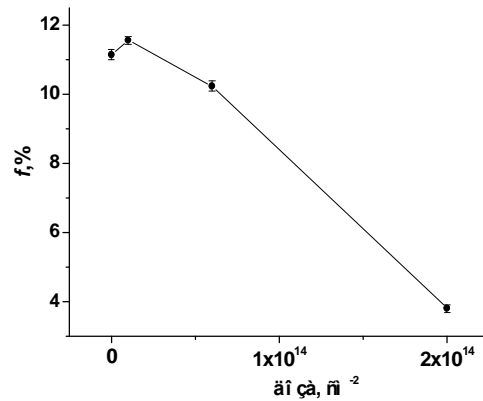


Рис. 3. Залежність ймовірності ефекту Месбауера *f* від дози імплантації іонами Si⁺ (E = 90 кеВ).

0,94 ± 0,02 [4]. Виявлено спадання відношення n_d/n_a

з набором дози, що передбачає відносно більшу ефективність процесу радіаційного дефектоутворення для тетрапідґратки і підтверджується якісними спостереженнями трансформації структури месбауерівських спектрів при збільшенні дози імплантації іонами Si⁺ (рис. 1).

Цей експериментальний факт пояснюється меншим числом аніонів в ближньому оточенні іонів Fe³⁺ в октапозиціях. Селективність руйнування катіонних підґраток спостерігалася, зокрема, і авторами роботи [5].

Ймовірність ефекту Месбауера *f* чутлива до змін кристалічної мікроструктури і несе інформацію про фоновий спектр кристалу, жорсткість міжатомних зв'язків, анізотропний характер коливальних змін зменшується з ростом розпорядкування структури при іонній імплантації. Проте на експериментальній залежності *f*(*D*) (рис. 3) виявлено початкове зростання ймовірності ефекту в порівнянні з не імплантованою плівкою (при дозі імплантації 1·10¹³ см⁻²), яке виходить за межі похибки апроксимації, що пояснюється, ймовірно, пружним характером

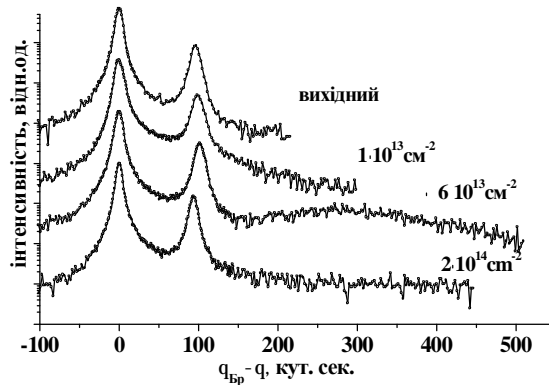


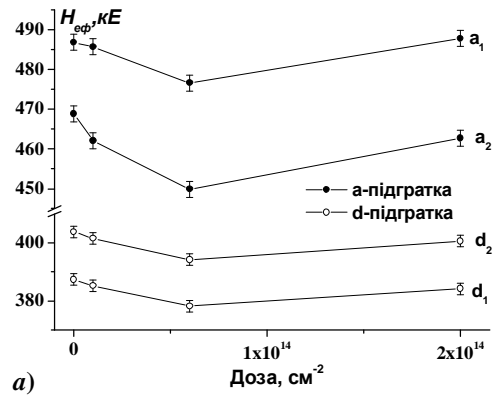
Рис. 4. Експериментальні КДВ вихідного зразка та плівок ЗІГ, підданих імплантації іонами Si^+ з енергією 90 кеВ та дозами $1 \cdot 10^{13}$, $6 \cdot 10^{13}$ та $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

локальних змін міжплощинної відстані для цих доз опромінення (виникнення напруг розтягу в напрямку, перпендикулярному до площини плівки, і стиску в напрямку паралельному).

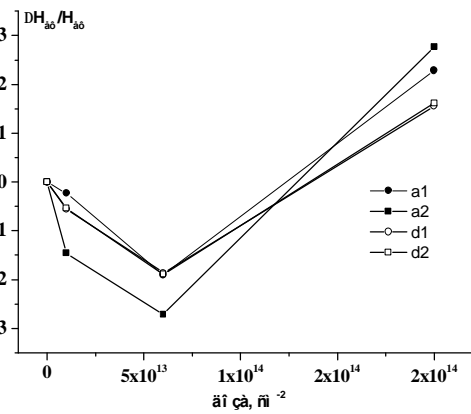
Експериментальні криві дифракційного відбивання (КДВ) вихідного зразка та плівок, підданих імплантації іонами Si^+ , представлено на рис. 4. Для зразка, імплантованого дозою $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, виявлено збільшення інтенсивності дифрагованого рентгенівського випромінювання в кутовому інтервалі, що лежить між рефlekсами плівки та підкладки, тобто спостерігається зростання величини міжплощинної відстані в порушеному шарі, що і призводить до змін ймовірності ефекту.

Зміни ближнього оточення в процесі набору дози імплантації зумовлюють зміни величин ефективних магнітних полів H_{ef} на ядрах іонів заліза, що знаходяться в різних координаціях (рис. 5,а). В усіх випадках спостерігається спадання H_{ef} до дози імплантації $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ з подальшим зростанням. Фіксується симбатний характер зміни величин H_{ef} для ядер Fe^{57} в обох магнітних підгратках. Додаткову інформацію несе поведінка величини $\Delta H_{ef} / H_{ef}$, як функції дози імплантації, оскільки вона відображає деформаційно-індуковану зміну спінової густини на ядрах, тобто зміну електронної густини і поляризації електронних s-оболонки. Виявлено, що для тетракоординованих ядер ця величина змінюється з ростом концентрації радіаційних дефектів за ідентичним законом (рис. 5б). Близькими за характером зміни є і в залежностях $\Delta H_{ef} / H_{ef}$ (D) для октакоординованих ядер Fe^{57} .

Спостережувані зміни пояснюються збільшенням відстані між атомними площинами перпендикулярно до площини плівки, що веде до росту відстаней $\text{Fe}_a - O$ та $\text{Fe}_d - O$ і фіксується як зменшення ефективного поля H_{ef} на ядрах Fe^{57} та ймовірності ефекту f , причому чутливішими до наведених напруг є ядра Fe^{57} в a -позиціях. Зміни H_{ef} , очевидно, зумовлюються деформаційно індукованим



а)



б)

Рис. 5. Дозові залежності змін величин ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} для d - та a -підграток структури плівок ЗІГ, імплантованих іонами Si^+ (а), та відносної зміни ефективних магнітних полів на ядрах $\Delta H_{ao} / H_{ao}$ (б).

перерозподілом спінової густини електронів s-оболонки атома Fe^{57} . Це припущення частково підтверджується зафіксованим зменшенням (в трьох випадках з чотирьох) ізомерних зсувів на початковому етапі імплантації, що зумовлюється ростом ступеня ковалентності хімічного зв'язку $\text{Fe}_a - O$ (рис. 6) [6].

Відомо [7], що існує лінійна залежність між величиною x відносного вмісту вкладу $4s$ -електронів ($3d^5 4s^x$) та величиною ізомерного зсуву. За даними [8] розраховано калібровочну залежність $x = f(d)$ для випадку гама-резонансу на ядрах Fe^{57} в структурі ЗІГ: $x = 0.204 - 0.276d$.

Згідно отриманого калібрування ізомерних зсувів, значення параметра x , який визначає електронну конфігурацію іонів заліза, для d - та a -підграток структури неімплантованої плівки ЗІГ в нашому експериментальному випадку становить 0,09 - 0,14 та 0,02 - 0,05 відповідно. Значення густин станів $4s$ -електронів на резонансному ядрі Fe^{57} як в тетра-, так і в октакоординації для неімплантованого зразка є вищими, порівняно з даними роботи [9], що пояснюється входженням у структуру приповерхневого шару плівки домішкових атомів та

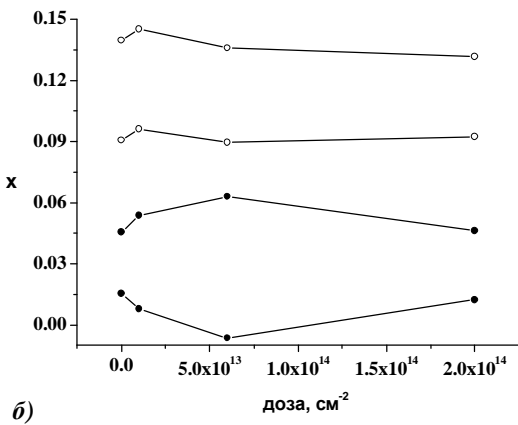
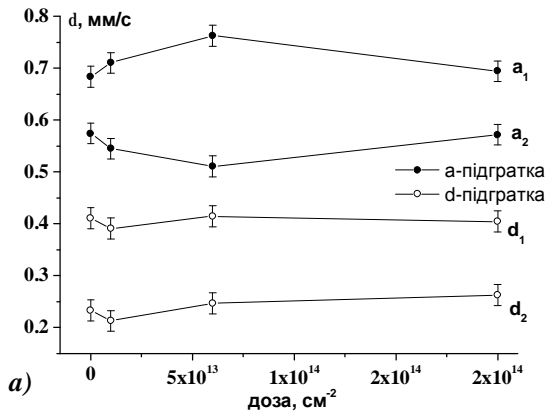


Рис. 6. Залежності ізомерних зсувів ядер Fe^{57} (а) та параметра x , що визначає електронну конфігурацію $3d^5 4s^x$ іонів Fe^{3+} (б) для d - та a -підґраток структури плівок ЗП, від дози імплантації іонами Si^+ .

його аніонною нестехіометрією [10]. Зумовлене цими факторами збільшення віддалі обмінної взаємодії в ланцюжку Fe_a-O-Fe_d , зміна її геометрії та спотворення симетрії локального оточення веде до зменшення перекриття електронних оболонок Fe^{3+} та O^{2-} , що зумовлює локалізацію хвильової функції $4s$ -електронів на ядрі Fe^{57} . Перекриття хвильових функцій катіонів і аніонів може бути причиною зменшення магнітного моменту іона Fe^{3+} , появи некомпенсованої спінової густини в просторі між катіонами і аніонами, виникнення відмінного від нуля магнітного моменту на аніоні [11].

Загалом, можна зазначити, що збільшення дози опромінення на початковому етапі веде до зростання величини параметра x , що передбачає ріст віддалі $Fe-O$, тобто переважання напруг розтягу в плівковій структурі. Водночас, зниження валентності при імплантації зумовлюється накопиченням дефектів в аніонній підґратці [5].

Як свідчить аналіз рентгеноструктурних даних, набір дози супроводжується збільшення кутової відстані між рефлексами плівки та підкладки (рис. 7,а). Водночас імплантація з дозою $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ супроводжується аморфізацією приповерхневого шару та релаксацією наведених в епіструктурі напруг, оскільки для цього зразка спостерігається

зменшення кутової відстані між рефлексами плівки та підкладки. Залежності від кутової відстані між рефлексами плівки і підкладки величин ефективних магнітних полів на ядрах для випадку пружно деформованої структури (доза $\leq 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$) у всіх випадках є монотонно спадними (рис. 7,б), що узгоджується з міркуваннями, викладеними вище.

Радіаційно розупорядковані області, які виникають внаслідок імплантації плівок ЗП, при кімнатних температурах являють собою парамагнітні включення в феримагнітній матриці. Концентрація аморфізованих кластерів c залежить від дози опромінення D як: $c(D) = A \cdot (1 - \exp[-bD])$, де $\beta = N_0 S_n V_0$, $N_0 = 8,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ – концентрація іонів мішені, S_n – переріз пружного дефектоутворення, V_0 – середній об'єм аморфного кластера, A – нормуючий множник. Моделювання процесу імплантації в ЗП іонів Si^+ методом Монте-Карло (програмний пакет SRIM-2008) показали, що при застосованих експериментальних умовах переважає пружний тип гальмування (електронні та ядерні енергетичні втрати складають відповідно 370 та 470 еВ/нм) і диференціальний переріз гальмування складає $6,2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$. Очевидно, що концентрація аморфізованих кластерів пропорційна відносному вмісту дублетної компоненти месбаурівського

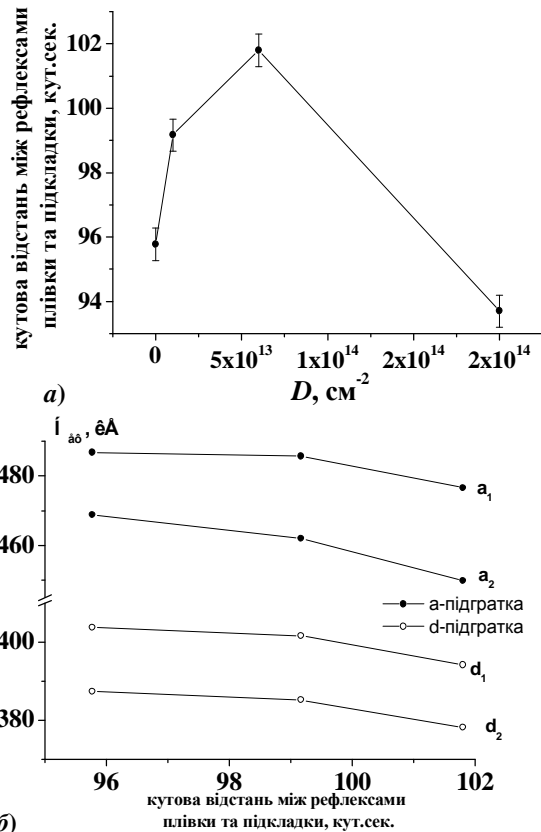


Рис. 7. Дозова залежність кутової відстані між рентгеновськими рефлексами від непорушеного шару плівки та підкладки гетероструктури (а) та зміна величин ефективних магнітних полів від цієї кутової відстані (б).

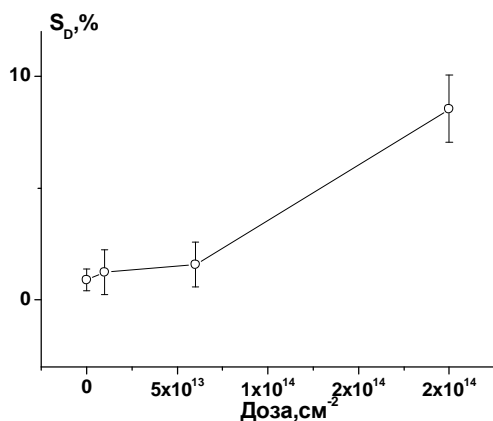


Рис. 8. Залежність відносного вмісту дублетної компоненти месбауерівських спектрів плівок ЗП від дози імплантації іонами Si⁺ (E = 90 кеВ).

спектру (рис. 8), проте діапазон значень застосованих доз імплантації не дозволяє отримати інформацію про характеристики перебігу процесу їх об'єднання в суцільний аморфний шар.

Причиною зміни валентності та виключення іонів Fe з надобмінної взаємодії є входження в структуру немагнітних іонів Pb²⁺, Pb⁴⁺ та Pt⁴⁺. Як вже згадувалося [5], іони свинцю Pb⁴⁺ та витіснені з додекаедричних порожнин іонами Pt⁴⁺ частинки Y³⁺ займають виключно октаедричні позиції, що визначатиме приналежність іонів Fe в парамагнітному стані до тетрапідгратки структури ЗП. Це припущення підтверджується експериментальними значеннями у спектрі вихідного зразка співвідношення інтегральних інтенсивностей парціальних підспектрів, виділених для ядер Fe³⁺ в окта- та тетрапозиціях.

Висновки

Відношення заселеностей підграток n_d/n_a спадає з набором дози, що передбачає відносно більшу ефективність процесу радіаційного дефектоутворення для тетрапідгратки;

Спостерігається ріст ймовірності ефекту Месбауера на початковій стадії імплантації, що пояснюється пружними деформаціями ґратки в приповерхневому шарі плівки ЗП (виникнення напруг розтягу в напрямку, перпендикулярному до площини плівки, і стиску в напрямку паралельному).

Зафіксовано спад H_{ef} до дози імплантації $6 \cdot 10^{13}$ см⁻² з подальшим зростанням та симбатний характер зміни величин H_{ef} для ядер Fe⁵⁷ в обох магнітних підгратках; зміни H_{ef} пояснюються збільшенням відстані між атомними площинами перпендикулярно до площини плівки, що веде до росту відстаней Fe_a-O та Fe_d-O і фіксується як зменшення ефективного поля H_{ef} на ядрах Fe⁵⁷ та ймовірності ефекту f, причому чутливішим до наведених напруг є ядра Fe⁵⁷ в a-позиціях.

Збільшення дози опромінення на початковому етапі веде до зростання величини ступеня ковалентності хімічного зв'язку x, що передбачає ріст віддалі Fe-O і переважання напруг розтягу в плівковій структурі.

Пилипів В.М. – канд. фіз.-мат. наук, доцент, декан факультету математики та інформатики.

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

Остафійчук Б.К. – доктор фіз.-мат. наук, професор, член-кор. НАН України, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Коцюбинський В.О. – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Artur Błachowski – Moessbauer Spectroscopy Laboratory, Pedagogical University.

Krzysztof Ruebenbauer – Moessbauer Spectroscopy Laboratory, Pedagogical University.

Jan Żukrowski - State Physics Department, Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology.

- [1] G.Winkler. "Magnetic garnets," in Vieweg Tracts in Pure and Applied Physics (Braunschweig, Germany: Vieweg & Sohn, 1981).
- [2] В. К. Остафійчук, В. Д. Федорів, В. О. Кочубинський, В. В. Мокляк. *Фізика і хімія твердого тіла* 6(1), 60 (2005).
- [3] P.P. Seregin. *Фізика. Фізическіе основи месбауєровској спектроскопії: Учеб. Посobie.* (SPb.: Izdatel'stvo SPbGPTU, 2002).
- [4] A.S. Kamzin, Ju. N. Mal'cev. *FTT* 39(7), 1248 (1997).
- [5] В. К. Остафійчук. *Kristallicheskaja i magnitnaja struktura implantirovannyh sloev monokristallicheskih plenok zhelezo- itrievogo granata* (Institut metallofiziki, Kiev, 1991).
- [6] В. К. Остафійчук, О. М. Ткачук, В. М. Ткачук, В. Д. Федорів В. К. Остафійчук. *Zhurnal fizichnih doslidzen'* 3(1), 113 (1999).

- [7] G. Verthejm. Jeffect Messbaujera. (Mir, Moskva, 1966).
[8] E. Kuzmann. Pure Appl. Chem. 75(6), 801 (2003).
[9] Himicheskie primenenija messbaujerovskoj spektroskopii / [per. s angl. pod red. V.I. Gol'danskogo] (Mir, Moskva, 1970).
[10] B.K. Ostafijchuk, V. M. Tkachuk, V. M. Pilipiv. FHTT 1(2), 319 (2000).
[11] Ju.G. Chukalkin, V. R. Shtirc. FTT 32(11), 3306 (1990).

V.M. Pylypiv¹, O.Z. Garpul¹, B.K. Ostafijchuk¹, V.O. Kotsubynskii¹, Artur Błachowski²,
Krzysztof Ruebenbauer², Jan Żukrowski³

Changes in Magnetic Microstructure of Surface Layers Iron Garnet Films, Initiated by Implantation of Si⁺ Ions

¹*Precarpathian national University named after Vasyl Stefanyk,
57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

²*Moessbauer Spectroscopy Laboratory, Pedagogical University, PL-30-084 Kraków, ul. Podchorążych 2, Poland*

³*Solid State Physics Department, Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology
PL-30-059 Kraków, Al. Mickiewicza 30, Poland, ogorishna@ukr.net*

This paper presents the results of studies of near-surface layers of epitaxial monocrystalline films of iron-garnet (YIG, Y₃Fe₅O₁₂), implanted Si⁺ ions with energy 90 keV and doses of 1·10¹³ 6·10¹³ and 2·10¹⁴ cm⁻², using Mössbauer spectroscopy of conversion electrons. Analyzed characters of dose dependency component Mössbauer spectra and by comparing them with previously obtained results of simulation and X-ray diffractometry.

Keywords: yttrium-iron garnet, ion implantation, conversion electron Mossbauer spectroscopy.