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

ISSN 1729-4428

Б.К. Остафійчук, Л.С. Яблонь, В.О. Коцюбинський Кристалічна і магнітна мікроструктура приповерхневих шарів монокристалічних плівок LaGa–заміщеного залізо-ітрієвого гранату імплантованих іонами F+

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

В роботі на основі даних конверсійної месбауерівської спектроскопії, рентгенівської дифрактометрії та математичного моделювання процесу іонної імплантації досліджено процес генерації радіаційних дефектів у монокристалічних епітаксійних *La,Ga*-заміщених плівках залізо-ітрієвого гранату опромінених іонами F+ з енергією 90 кеВ в дозовому інтервалі $1 \cdot 10^{13} \cdot 2 \cdot 10^{14}$ см⁻². Розглянуто механізми розвпорядкування кристалічної і магнітної мікрострукутри імплантованого шару.

Ключові слова: ферит-гранатові плівки; іонна імплантація, радіаційні дефекти, конверсійна месбауерівська спектроскопія.

Стаття поступила до редакції 01.09.2004; прийнята до друку 20.10.2004.

I. Вступ

Монокристалічні плівки La,Ga-заміщених феритгранатів застосовуються в якості активного пристроїв функціональної середовища для мікроелектроніки. Заміщення іонів Fe³⁺, які займають кристалічно нееквівалентні тетра- та октапорожнини (d- та а-позиції заміщуються у співвідношенні $\approx 90 \pm 5\%$: 10 ± 5% [1], відповідно), іонами Ga³⁺ використовується з метою зменшення намагніченості насичення при незмінній величині ефекту Фарадея, що дозволяє застосовувати для обертання площини поляризації значно менші зовнішні магнітні поля, порівняно з чистим залізо-ітрієвим гранатом (ЗІГ). Заміщення іонів Y³⁺ в додекаедричних позиціях іонами La³⁺ призводить до зростання сталої гратки плівки, як результат, до зменшення різниці між сталими граток плівки та підкладки порівняно з чистим ЗІГ, що обумовлює незначні ростові напруги в гетероепітаксійній системі. Поряд із застосуванням в магнітооптиці, La,Ga:ЗІГ плівки застосовуються в надвисокочастотній електроніці в якості слабомагнітного прошарку між плівками ЗІГ, в яких генеруються магнітостатичні хвилі (МСХ) [1]. Можливість генерації в досліджуваних структурах циліндричних магнітних доменів (ЦМД) та вузька, в порівнянні з іншими матеріалами цього класу, ширина смуги феромагнітного резонансу i, відповідно, менші втрати при перемагнічуванні відкривають можливість застосування

досліджуваного матеріалу в пристроях енергонезалежної магнітної пам'яті.

Застосування іонної імплантації (II) для модифікації кристалічної та магнітної мікроструктури приповерхневих шарів досліджуваних плівок може здійснюватися як для створення планарної складової намагніченості та каналів просування ЦМД (ЦМД-технології) так і для оптичних хвилеводів (магнітооптика).

II. Об'єкти та методи дослідження

Монокристалічні плівки складу $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,54}$ Ga_{0,46}O₁₂ та товщиною 2,44 мкм, вирощувалися методом рідкофазної епітаксії, на немагнітних підкладках гадоліній-галієвого гранату (ГГГ) з площиною зрізу <111>. Імплантація проводилась іонами F+ з енергією 90 кеВ в дозовому інтервалі 1·10¹³-2·10¹⁴ см⁻² в умовах, що виключали самовідпал і ефекти каналювання.

Рентгеноструктурні дослідження проводились з використанням двокристальної бездисперсійної схеми на установці ДРОН-2.0 в симетричній геометрії Брега (СиК_{α 1}-випромінювання), відбиваюча площина <444>. Утворення і накопичення радіаційних дефектів при іонній імплантації веде до змін міжплощинної відстані в порушеному шарі (відносна деформація в напрямку нормальному до площини плівки зростає). Ці зміни зумовлюють

появу на експериментальних кривих дифракційного відбивання (КДВ) додаткової осциляційної структури (ДОС), що є результатом інтерференції рентгенівських променів, розсіяних приповерхневим шаром з неперервним розподілом міжплощинних відстаней.

Конверсійні електронні мессбауерівські спектри (КЕМС) Fe⁵⁷, отримувалися при кімнатній температурі в режимі постійних прискорень; використовувалось джерело γ -квантів Co⁵⁷ в хромовій матриці з активністю ~90 мКи. Реєстрація конверсійних електронів здійснювалась проточним лічильником (96% He + 4% CH₄); калібровка спектрів проводилась відносно α -Fe.

Для монокристалічних плівок ЗІГ з площиною зрізу (111) число нееквівалентних позицій, що виникають внаслідок залежності величини квадрупольного розшеплення від величини кута в між напрямком ефективного магнітного поля та віссю симетрії градієнта електричного поля скорочується до трьох $(\theta_{a1} = 0; \theta_{a2} = 70^{\circ}52'; \theta_{d} = 54^{\circ}44')$ і КЕМ спектр є суперпозицією трьох компонент зі співвідношенням $S_d: S_{a1}: S_{a2} = 6:3:1.$ Заміщення площ Fe немагнітними іонами призводить до появи нееквівалентних позицій Fe⁵⁷ з порівняно меншими ефективними полями на ядрах. Ймовірності утворення нееквівалентних позицій визначалися з біноміального розподілу:

 $P_z^{(n)} = \frac{z!}{n!(z-n)^j} k^{(2-n)} (1-k)^n$, де z- координаційне

число (z = 4, 6); n – число магнітних сусідів, $0 \le n \le z$, k – відносна кількість немагнітних іонів в сусідніх підгратках. Використовувалися дані про вміст іонів Ga^{3+} на формульну одиницю ($x_{Ga} = 0,46$), отримані методом мікрорентгеноспектрального аналізу. Виходячи з ймовірності знаходження магнітних іонів в ближньому оточенні Fe⁵⁷ було виділено чотири магнітонееквівалентні позиції мессбауерівського ядра. Експериментальні спектри апроксимувалися чотирма секстетами (3 нееквівалентні а1, а2, а3 – октапозиції і одна d-тетрапозиція) та дублетом D, що відповідає атомам Fe⁵⁷, які не приймають участі в i надобмінній взаємодії знаходяться в парамагнітному стані. Вибір параболічної форми фону зумовлювався проявами геометричних факторів при наборі експериментального спектру, t_{набору} = 48 год. Задовільна апроксимація спектру для неімплантованої плівки була можлива тільки припускаючи, що ядра Fe⁵⁷ з числом магнітних сусідів ≤ 2 перебувають в парамагнітному стані.

III. Моделювання процесу радіаційного дефектоутворення

Для коректного аналізу експериментальних даних було здійснено моделювання процесу радіаційного дефектоутворення в досліджувану структуру. Вважалося, що генерація дефектів носить незалежний характер для окремих підграток оксидної

Розрахунки утворення каскадів атомсполуки. атомних зіткнень (KAA3) здійснювалися в наближенні аморфної мішені, що забезпечувалося умовами експерименту (імплантація проводилась під кутом 7° відносно нормалі до площини плівки). Елементарний акт дефектоутворення - генерація пари Френкеля, вкорінений атом – вакансія, пов'язані між собою силами електростатичного притягання. В рамках застосованої моделі вважалося, що утворення дефекту можливе лише у випадку, коли енергія передана імплантантом іону мішені перевищує порогове значення E_d ($E_d = 66,56$ i 40 eB для Y^{3+} , Fe^{3+} та O²⁻ [2]). Вважалося, що дефектоутворення відбувається тільки внаслідок передачі енергії імплантатом в ядерну підсистему мішені внаслідок пружних зіткнень; підпорогові ефекти (структурне розвпорядкування при не пружних процесах збудження та іонізації електронних оболонок) не враховувалися. Диференціальні перерізи пружного σ_n і непружнього о дефектоутворення співмірні тільки в приповерхневій зоні товщиною 10-20 нм при товщині порушеного шару ~150 нм [3]; розрахунок залежності іонізаційних і пружних енергетичних втрат іона-імплантанта від його початкової енергії та довжини проективного пробігу іона-імплантанта представлено на рис. 1. Застосовувалося моделювання II на основі методу Монте-Карло; вважалося, що атом-атомні взаємодії в каскаді взаємонезалежні і абсолютно пружні. Іон-імплантант чи атом віддачі випадковим чином взаємодіє з атомом мішені, ймовірність зіткнення пропорційна перерізу зіткнення з врахуванням концентрації атомів певного сорту, їх енергії зв'язку в гратці та порогових енергій зміщення. Максимальна енергія, яку може передати рухомий атом масою M_i з T_i партнеру з масою енергією M_m: $T_{max} = 4M_m M_i / (M_m + M_i) T_i; T = Rnd(T_{max}) - енергія$ передана атому віддачі. При розвитку КААЗ атоми, що володіють T > E_d створюють власні каскади поки Т не стане менше Е_d. Інформація про генерацію і розвиток КААЗ була піддана статистичній обробці. застосованих умов задачі максимально Для імовірним є процес генерації Френкелівської пари ~ 60%; розвиток каскаду з 2 атомів віддачі ~ 20%, 3 -8%, 4 – 5% і т.д. Середній об'єм розвпорядкованої зони $V_A = 20 \text{ Å}^3$. Чіткої залежності $V_A(h)$ для проаналізованих статистичних масивів (для 100 іонів-імплантантів) не виявлено, спостерігається максимум значення V_A на глибині ~ 50 нм. Середній диференціальний переріз оп розраховувався з статистичного розподілу енергій переданих імплантованим атомом мішені з глибиною в процесі гальмування; $\overline{\sigma}_n = 5,95 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

В найпростішому випадку, який реалізується при імплантації легкими іонами ($M_i \ll \overline{M}_m$) зміна концентрації радіаційних дефектів описується рівнянням $n_d(D) = n_0 + N\sigma_d D$; N – концентрація іонів мішені; ($N_{3I\Gamma} = 8,2\cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$); D – доза опромінення; n_0 – концентрація генетичних (ростових) точкових дефектів; $n_0 \ll n_d$ [4]. При значній концентрації



Рис. 1. Залежність енергетичних втрат, пов'язаних з пружнім (1) та не пружнім (2) гальмуванням імплантанта та довжини проективного пробігу (3) від енергії імпланта F⁺ (ФГП складу Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,54}Ga_{0,46}O₁₂).

зміщень ймовірність того, що новоутворені компоненти пар Френкеля опиняться в зоні нестійкості інших дефектів зростає і збільшення n_d з ростом D обмежується анігіляцією зміщених атомів на вже існуючих вакансіях. Накопичення радіаційних дефектів, що обмежується анігіляцією описується рівнянням [5]

$$dn_{d} / dn = N\sigma_{d} (1 - Vn_{d}), \qquad (1)$$

розв'язок якого

$$n_{d}(D) = 1 / V_{H}(1 - exp[-N\sigma_{d}V_{H}D]),$$

де V_н – об'єм зони нестійкості.

Поява в кристалі точкових дефектів та їх комплексів призводить до спотворення кристалічної гратки внаслідок зміщень оточуючих дефект іонів; при даній температурі цей стан можна вважати квазірівноважним. В рамках такої моделі зміна об'єму кристалу при внесенні сферичносиметричних дефектів в пружньоізотропному середовищі є пропорційна до концентрації дефектів. Таким чином, відносна зміна максимальної деформації $\left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{max}$, зафіксована експериментально, є величиною чутливою до концентрації дефектів в порушеному шарі:

 $\bar{V}_{_{\!R}}$ – ефективний об'єм дефекта (усереднений по дефектах усіх типів). Апроксимуючи експериментальну залежність $\begin{pmatrix} \Delta d \\ d \end{pmatrix}_{_{max}} функцією (2) з врахуванням (1) (рис. 2) було отримано чисельні характеристики радіаційного дефектоутворення: радіус зони нестійкості становить <math>r_{_{3H}} = 4,4 \pm 0,9$ Å, ефективний радіус дефекту $r_{e\varphi} = 0,9 \pm 0,2$ Å, $r_{e\varphi} = r_0 - r_1, r_0 - радіус дефекту після релаксації в порожнині радіуса г_1. Отримане значення <math>r_{_{3H}}$ корелює



Рис. 2. Залежність відносної зміни максимальної деформації $\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\text{max}}$ від дози імплантації іонами F⁺ (E = 90 кеВ) (маркери), апроксимація рівнянням (2) (суцільна лінія) та відповідні значення концентрації зміщених атомів - пояснення в тексті.

з отриманими значеннями радіуса зони нестійкості для випадку імплантації іонами B^+ (E = 80 кеВ) в ЗІГ, де $r_{3H} = 3.5$ Å [3].

Граничні значення концентрації дефектів, в межах яких динамічний характер дифракції рентгенівських променів порушеним шаром порушується і розсіювання відбувається відповідно до кінематичної теорії, становлять $(2,6\div3) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, тобто «аморфізація» починається, коли зміщено з регулярних положень $\approx 3\%$ загальної кількості іонів.

IV. Результати та обговорення

Ймовірність ефекту Мессбауера f чутлива до змін кристалічної мікроструктури; f несе інформацію про фононний спектр кристалу, жорсткість міжатомних зв'язків та анізотропний характер коливань і зменшується з ростом розвпорядкування структури при іонній імплантації. Проте експериментальна характерризується (рис. 3, а) залежність f(D)зростанням ймовірності ефекту в порівнянні з неімплантованою плівкою при дозах імплантації (1- $2) 10^{13}$ см⁻², яке виходить за межі похибки апроксимації і відтворюється в дозових залежностях інших параметрів месбауерівських спектрів (рис. 3,б; 4,а; 4, б).

Цей факт пояснюється пружним характером локальних змін міжплощинної відстані для даних доз опромінення (виникнення напруг розтягу в напрямку перпендикулярному до площини плівки і стиску в напрямку паралельному). Відповідно до результатів, отриманих при математичній обробці рентгенодифрактометричних профіль даних. відносної зміни міжплощинної відстані лля $D = (1 - 4)^{10} 10^{13} \text{ cm}^{-2} \in \text{ монотонно спадним 3}$ максимумом деформації на поверхні [6]. В



Рис. 3. Залежність ймовірності ефекту Мессбауера f (а) та ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} для різних нееквівалентних позицій атомів заліза (б) від дози імплантації іонами F^+ (E = 90 кеВ). ФГП складу $Y_{2.8}La_{0.2}Fe_{4.54}Ga_{0.46}O_{12}$.

приповерхневому шарі товщиною ~ 80 нм, з якого вилітає ~90% конверсійних електронів, відносна зміна міжплощинної відстані становить $+(0,10\div0,15)\%$ Пружний характер зменшення відстані між атомними площинами перпендикулярно до площини плівки веде до зменшення відстаней Fe_a-О та Fed-O, що фіксується як зростання ефективного поля Н_{еф} на ядрах Fe⁵⁷ та ймовірності ефекту f, причому чутливішим до наведених напруг є ядра Fe⁵⁷ в а-позиціях. Зміни Неф зумовлюються деформаційно індукованим перерозподілом спінової густини електронів s-оболонки атома Fe⁵⁷. Це припущення підтверджується зафіксованим зростанням ізомерних зсувів, що зумовлюється зменшенням ступеня ковалентності хімічного зв'язку Fe_a- O (4,a) [7]

Застосування дози опромінення $D > 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ веде до порушення пружного характеру дефектоутворення; спостерігається зниження $H^{a}_{e\phi}$ при зростанні ширини лінії w, що пояснюється ростом числа кристалічно та магнітонееквівалентних



Рис. 4. Залежність ізомерних зсувів (а) та квадрупольного розщеплення для ядер Fe^{57} у різних нееквівалентних позицій (б) від дози імплантації іонами F^+ (E = 90 кеВ). ФГП складу $Y_{2.8}La_{0.2}Fe_{4.54}Ga_{0.46}O_{12}$.

позицій ядер Fe⁵⁷, які слабо відрізняються за величиною $H_{e\phi}$, причому саме а-підгратка з координаційним числом 6 є менш радіаційно стійка внаслідок близькості мас імплантанта та кисню.

Зміна квадрупольного розщеплення з ростом дози опромінення для ядер Fe⁵⁷ в октакоординації носить складний характер; це пов'язано з високою чутливістю цього параметру до змін у симетрії ближнього оточення мессбауерівського ядра внаслідок накопичення радіаційних дефектів; для dпідгратки квадрупольне розщеплення змінюється слабо (рис. 4,6).

Ширина лінії, як параметр чутливий до симетрії локального оточення Fe⁵⁷ зростає в порівнянні з чистим ЗІГ при заміщенні іонів Fe³⁺ на іони Ga³⁺, які володіють меншим іонним радіусом і спотворюють симетрію внутрікристалічних електричних поля в місцях знаходження ядер заліза. Поява різним чином орієнтованих та спотворених координаційних поліедрів та розорієнтація площини плівки відносно (111) викликає додаткове уширення ліній надтонкої



Рис. 5. Залежність ширини ліній (а) та інтегральної інтенсивності парціальних компонент мессбауерівських спектрів Fe^{57} (б) від дози імплантації іонами F^+ (E = 90 кеВ). ФГП складу $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,54}Ga_{0,46}O_{12}$.

структури спектра (рис.5,а). Зміна відносних площ парціальних підспектрів в основному визначається ростом з набором дози відносного об'єму приповерхневого шару плівки радіаційно-3 індукованим магнітним розвпорядкуванням (рис. 5,б).

В неімплантованій плівці ядра Fe⁵⁷ з числом \leq 2 перебуватимуть магнітних сусідів в парамагнітному стані і формуватимуть дублетну складову спектру з квадрупольним розщепленням $\Delta \approx 1.9$ мм/с, що свідчить про зниження валентності заліза з 3 до 2. Імплантаційне розвпорядкування спричинює ріст відносного вмісту парамагнітної фази (рис.6), причому спостерігається тенденція до зниження квадрупольного розщеплення лля (рис. 4, б) Величини ізомерних зсувів б для дублетної компоненти спектрів дещо менші наведених в літературі даних для Fe²⁺ [8]; це зменшення можна пояснити в першу чергу наявністю кисневих вакансій в ближньому оточенні мессбауерівських ядер та, можливо, впливом хімічно активних іонів фтору.



Рис. 6. Залежність інтегральної інтенсивності дублетної компоненти мессбауерівських спектрів Fe^{57} від дози імплантації іонами F^+ (E = 90 кеВ). ФГП складу $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,54}Ga_{0,46}O_{12}$.

V. Висновки

- Максимальною ймовірністю при II F^+ (E = 90 кеВ) ФГП складу $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,2}Ga_{0,45}O_{12}$ володіє процес генерації френкелівської пари аніонна вакансія-вкорінений кисень; середній об'єм розвпорядкованої зони утвореної при КААЗ становить ~20 Å³; усереднений радіус нестійкості дефектів становить 4,4 ± 0,9 Å, ефективний радіус дефекту 0,9 ± 0,2 Å;
- Рівень структурного розвпорядкування, після якого порушений шар розсіює рентгенівські промені кінематично починається при концентрації дефектів (2,6 ± 0,3) 10²¹ см⁻³;
- Ефективні магнітні поля на ядрах Fe⁵⁷ зменшуються з ростом дози імплантації, октапідгратка Fe^a порівняно більш чутлива до структурного та магнітного розвпорядкування внаслідок заміщення Ga тетраедричних позицій Fe^a та генерації радіаційних дефектів при імплантації;
- При дозах $D = (1-2) 10^{13} \text{ см}^{-2}$ внаслідок появи пружних напруг стиску в площині плівки спостерігається ріст величини ймовірності ефекту Мессбауера, величин ефективних магнітних полів на ядрах Fe⁵⁷, що пояснюється деформаційним перерозподілом спінової Fe⁵⁷ густини s-електронів атома i підтверджується тенденцією до зростання ізомерних зсувів, тобто зменшенням ступеня ковалентності зв'язку Fe_a – O;
- У вихідній плівці наявні іони Fe³⁺_a з числом магнітних сусідів ≤ 2 в парамагнітному стані;
- Радіаційне дефектоутворення зумовлює ріст відносного вмісту магнітоневпорядкованої фази; взаємодія окремих КААЗ в області максимальних енергетичних втрат імплантанта

на глибині 500-1000 Å веде до появи областей з надстехіометричним киснем, що зменшує ступінь ковалентності зв'язку Fe-O та зумовлює появу Fe^{2^+} в парамагнітному стані.

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, проректор з наукової роботи; Яблунь Л.С. старший лаборант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій; кандидат Коцюбинський В.О. фізиконауковий математичних наук, молодший співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] Элементы и устройства на ЦМД. Справочник / Под ред. Евтихеева Н.Н., Наумова Б.Н. Радио и связь, М. 488 с. (1987).
- [2] 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).
- [3] 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. 112-116 (2003).
- [4] Ю.Ф. Бибикова, В.М. Маткин, И.И. Марчик и др. Применение метода ЯГР для изучения радиационных дефектов в ферритах // Изв. АН КазССР. Серия физико-математ., **2**, сс. 65-72 (1982).
- [5] S.B. Ubizskii, A.O. Matkovskii, N. Mironova-Ulmane, V. Skvortsova, A. Suchocki, Y.A. Zhydachevskii, P. Potera. Displacement Defect Formation in Complex Oxide Crystals under Irradiation // Phys. Stat. Sol. (a), 177, 349 (2000).
- [6] Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, Л.С. Яблонь, І.П. Яремій, Б.І. Яворський. Залежність ступеня деформації LaGa-заміщених ферит-гранатових плівок від дози іонної імплантації // ФХТТ, **3**(4), сс. 687-692 (2002).
- [7] Б.К. Остафійчук, О.М. Ткачук, В.М. Ткачук, В.Д. Федорів. Механізм формування ефективних магнітних полів та ізомерного зсуву на ядрах Fe⁵⁷ в ітрієвому ферит-гранаті при іонній імплантації кисню // Журнал фізичних досліджень, **3**(1), сс. 113-116 (1999).
- [8] Химические применения мессбауеровской спектроскопии / Под. ред. В.И. Гольдинского. Мир, М. 503 с. (1970).

B.K. Ostafiychuk, L.S. Yablon, V.O. Kotsuybynsky

Crystal and Magnetic Microstructure of Fluorine Implanted Surface Layers of LaGa-Substituted Ferrite-Garnet Films

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

Radiation defects formation in fluorine implanted LaGa-substituted epitaxial ferrite-garnet films are investigated on the base of conversion electron messbauer spectroscopy datas and simulation of ion implantation process. Crystal and magnetic microstructure disordered mechanism in superficial implanted layers are studied. The influence of disturbed regions defect level upon the effective fields values on the Fe⁵⁷ nuclei, effect probability and covalent bond degree Fe-O has been considered.