

Л.С. Яблонь

Вплив йонного і лазерного опромінення на кристалічну та магнітну мікроструктури ферит-гранатових плівок

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

Представлені результати досліджень впливу імплантації йонами фтору в дозовому інтервалі $1 \cdot 10^{13}$ – $2 \cdot 10^{14}$ см⁻² з енергією 90 кеВ та імпульсного лазерного випромінювання наносекундної тривалості на кристалічну та магнітну мікроструктури La,Ga-заміщених ферит-гранатних плівок (ФГП). Обчислено профілі відносної зміни міжплощинної відстані при різних дозах імплантації йонами фтору. Встановлена залежність ступеня деформації від дози йонної імплантації. Проведено мессбауерівські дослідження змін магнітних характеристик ФГП внаслідок йонної імплантації. Запропоновано механізм формування деформованого шару. На основі даних X-променевої дифрактометрії, конверсійної мессбауерівської та інфрачервоної спектроскопії досліджена трансформація кристалічної та магнітної структури монокристалічних епітаксійних La,Ga-заміщених плівок залізо-ітрієвого гранату, викликана їх імплантацією йонами фтору та лазерним опроміненням. Встановлено, що лазерне опромінення приводить до відпалу радіаційних дефектів, частинного відновлення структурної досконалості та збільшення оптичного пропускання ФГП.

Ключові слова: ферит-гранатові плівки (ФГП), йонна імплантація, лазерне опромінення, X-променева дифрактометрія, конверсійна електронна мессбауерівська спектроскопія, інфрачервона спектроскопія, радіаційні дефекти, профілі деформації, конверсійні мессбауерівські спектри.

L.S. Yablon

The Influence of Ion and Laser Irradiation on Crystalline and Magnetic Microstructures of Ferrite-Garnet Films

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The research results of influencing of fluorine ions implantation in a dose interval of $1 \cdot 10^{13}$ – $2 \cdot 10^{14}$ cm⁻² with energy of 90 keV and impulsive laser irradiation of nanosecond duration on a crystalline and magnetic microstructure of La,Ga-substituted films are presented in dissertation. The profiles of relative change of interplanar spacing are calculated at different implantation doses by fluorine ions. Dependence of deformation degree on the dose of ionic implantation is set. Mössbauer researches of magnetic characteristic changes of ferrite-garnet films as a result of ionic implantation are realized. The mechanism of the strained layer forming is offered. The transformation of crystalline and magnetic structure of epitaxial La,Ga-substituted films of monocrystal yttrium-iron garnet, caused by their fluorine ions implantation and laser irradiation, is explored on the data basis of X-ray diffractometry, conversion mössbauer and infra-red spectroscopy. It is set, that the laser irradiation results in annealing of radiation defects, partial renewal of structural perfection and increase of optical transmission of FGF.

Key words: ferrite-garnet films (FGF), ion implantation, laser irradiation, X-ray diffractometry, conversion electronic mössbauer spectroscopy, infra-red spectroscopy, radiation defects, deformation profiles, conversion mössbauer spectra.

Стаття постуила до редакції 25.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Актуальність дослідження властивостей ферит-гранатових плівок (ФГП) зумовлена як можливістю отримання важливих даних про

природу явищ, що мають місце у кристалічних магнітовпорядкованих структурах, якими є ферит-гранати, так і їх практичним використанням у пристроях збереження і передачі інформації. Зокрема, вивчення властивостей тонких плівок

суттєво розширило обсяг знань про фізичну природу анізотропії феромагнетиків, дозволило виявити, дослідити і пояснити різноманітні процеси перемагнічування, які привернули увагу багатьох вчених світу і стали предметом всестороннього вивчення. Тому, вже протягом десятиліть плівки ферит-гранатів є об'єктом інтенсивних досліджень як у нас в Україні, так і за кордоном.

Завдяки особливим положенням йонів оксигену в елементарній чарунці та порівняно великому об'єму чарунки, кристалічна структура гранату дозволяє вкорінення у неї різноманітних катіонів, що дає можливість регулювати магнітними властивостями ферит-гранатів у досить широкому діапазоні. Зокрема, вкорінення у структуру плівок залізо-ітрієвого гранату немагнітних йонів Ga^{3+} і La^{3+} значно поліпшує їх термостабільність без суттєвого зростання ширини лінії феромагнітного резонансу, що, у свою чергу, зменшує магнітні втрати при поширенні магнітостатичних хвиль.

Важливим є також і те, що завдяки багаточільовому методу модифікації приповерхневих шарів – йонній імплантації – у ФГП можна реалізувати нові структурні стани, які важко або неможливо отримати в звичайних об'ємних магнітних кристалах. Це суттєво розширює можливості реалізації впливу на фізичні властивості через структурні трансформації, що є вкрай необхідним для подальшого поступу в питанні прогнозованого керування їх електричними і магнітними властивостями та наукового передбачення їх поведінки у процесі експлуатації.

Проте, незважаючи на багаточисельні роботи, в яких досліджувалася імплантація різноманітних типів йонів у структуру гранату, ще й досі залишаються нез'ясованими механізми дефектоутворення при імплантації йонів фтору в ФГП та механізми аморфізації імплантованого шару, не встановлені взаємозв'язки параметрів йонної імплантації з кристалічною і магнітною структурою приповерхневих шарів плівок ферит-гранату.

Доволі актуальним є завдання відновлення кристалічної та магнітної структури йонно-імплантованих шарів ФГП, ефективно вирішення якої можливе шляхом використання потужного лазерного випромінювання, що, в свою чергу, дало б змогу розробити фізичні основи цілеспрямованої модифікації фізичних властивостей досліджуваних плівок.

Таким чином, розв'язання завдань, пов'язаних з дослідженнями модифікованих у процесі йонної імплантації та лазерного опромінення ФГП, допоможе розширити і поглибити наші знання про фізику та фізико-хімію процесів, що відбуваються при цьому, і відкрити нові можливості їх ефективного використання.

Аналітичний огляд літератури, що висвітлює теоретичні та експериментальні аспекти досліджуваної тематики як у загальнонауковому плані, так і

стосовно фактично досліджуваних матеріалів, показує на зв'язок кристалічної структури з фізичними властивостями монокристалічних ФГП, вплив на дані властивості заміщення йонів ітрію та феруму немагнітними йонами лантану та галію. Розгляд сучасного стану проблеми дослідження властивостей приповерхневих шарів ферит-гранатів, модифікованих йонною імплантацією, дозволяє відзначити особливості впливу енергії, дози та типу йона на структурні зміни ФГП. Слід відзначити, що, незважаючи на велику кількість публікацій з даної проблеми, кристалічна та магнітна мікроструктури ФГП, модифіковані імплантацією йонів фтору, до цього часу практично не вивчалися. У зв'язку з цим особливої актуальності набуває необхідність комплексного дослідження структурного та магнітного розпорядкування у монокристалічних плівках, обумовленого імплантацією йонів фтору. Що стосується впливу постімплантаційного лазерного опромінення на структурну перебудову заміщених ФГП, то таких досліджень небагато, вони носять фрагментарний характер і не дають повної картини перебігу відновлення кристалічної та магнітної структури.

Об'єкт дослідження: La,Ga-заміщені ферит-гранатові плівки, імплантовані йонами фтору та піддані лазерному опроміненню.

Предмет дослідження: Кристалічна структура та магнітна мікроструктури La,Ga-заміщених ферит-гранатових плівок, імплантованих йонами фтору, до і після лазерного опромінення.

Основною метою даного дослідження було вивчення змін кристалічної структури та магнітної мікроструктури приповерхневих шарів монокристалічних La,Ga-заміщених ФГП, модифікованих внаслідок імплантації йонів фтору та наступного лазерного опромінення, при цьому вирішувались такі наукові завдання:

1. Дослідження механізмів утворення радіаційних дефектів при імплантації йонів фтору в ФГП.
2. Математичне моделювання процесу йонної імплантації та обчислення профілів відносної зміни міжплощинної відстані під час імплантації йонів фтору.
3. Дослідження кристалічної структури імплантованих йонами фтору з енергією 90 keV La,Ga-заміщених ФГП в інтервалі доз $1 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.
4. Дослідження магнітної мікроструктури La,Ga-заміщених монокристалічних плівок ферит-гранату, імплантованих йонами фтору.
5. Визначення домінуючих механізмів впливу лазерного опромінення на поведінку радіаційних дефектів.
6. Встановлення характеру структурних перетворень в йонно-імплантованих La,Ga-заміщених ФГП, обумовлених дією лазерного опромінення та впливу такого перетворення на їх магнітну мікроструктуру й оптичні властивості.

I. Експериментальна частина

1. Об'єктами досліджень були монокристалічні плівки складу $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,545}Ga_{0,455}O_{12}$, які вирощувались методом рідкофазної епітаксії на підкладках $Gd_3Ga_5O_{12}$, орієнтованих у площині (111), з розчину-розтопу гранатоутворюючих оксидів $Y_2O_3 - La_2O_3 - Fe_2O_3 - Ga_2O_3$ і розчинника $PbO - B_2O_3$. Йони лантану вводились у плівку для компенсації зменшення параметру її кристалічної ґратки при заміні йонів Fe^{3+} меншими за розміром йонами Ga^{3+} і наближення його до параметра ґратки підкладки. Під час вирощування плівок горизонтально розміщена підкладка оберталась з кутовою швидкістю 60 об./хв. Температура росту становила 1237 К, товщина вирощених плівок становить 2,44 мкм. Процес вирощування здійснювався на обладнанні НВП "Карат" (м. Львів), спеціально розробленому для вирощування гранатів.

Для модифікації кристалічної та магнітної мікроструктури приповерхневих шарів досліджуваних плівок було застосовано метод йонної імплантації. Імплантація проводилась йонами F^+ з енергією 90 кеВ у дозовому інтервалі $1 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ на установці "Везувій" за кімнатної температури в умовах, що виключали самовідпал і ефекти каналування (опромінення відбувалося під кутом 7° відносно нормалі до площини плівки). Густина йонного струму під час імплантації не перевищувала $0,1 \text{ А/см}^2$.

З метою усунення утворених у результаті йонного опромінення радіаційних дефектів, підвищення термостабільності структури, часткового зняття механічних напруг а, відповідно, покращення магнітних характеристик, La,Ga-заміщені ФГП піддавалися опроміненню імпульсами YAG: Nd³⁺-лазера. Лазерний відпал здійснювався лазером, що працював у режимі модульованої добротності з енергією випромінювання в імпульсі $E = 0,04 \text{ Дж}$, тривалістю імпульсу $\tau = 15 \text{ нс}$ та частотою слідування імпульсів $f = 56 \text{ Гц}$. Тривалість опромінення змінювалась в межах 25–35 с. Плівки опромінювались лазером як з імплантованої, так і з протилежної сторони.

2. Методи дослідження. Дослідження процесів радіаційного руйнування кристалічної та, відповідно, магнітної мікроструктури La,Ga-заміщених ферит-гранатових плівок у процесі імплантації йонів фтору та їх відновлення внаслідок лазерного опромінення проводилося із застосуванням низки взаємодоповнюючих і взаємоконтролюючих фізичних методів: двокристалічної X-променевої дифрактометрії, конверсійної електронної мессбауерівської спектроскопії, інфрачервоної спектроскопії у поєднанні з математичним моделюванням процесів та теоретичною обробкою експериментальних результатів.

3. Дослідження структурних параметрів монокристалічних La,Ga-заміщених ФГП до і

після йонної імплантації з наступним імпульсним лазерним опроміненням проводилося методом двокристалічної X-променевої дифрактометрії. Криві дифракційного відбивання (КДВ) від кристалографічної площини (444) для досліджуваних зразків одержані на установці ДРОН-2 у симетричній геометрії Бреґа з використанням $Cu-K_{\alpha 1}$ -випромінювання. КДВ аналізували на основі динамічної теорії дифракції X-променів. Припускалось, що порушений шар складається з кількох десятків підшарів, у межах яких міжплощинна відстань не змінюється. Профіль відносної зміни міжплощинної відстані вибирався у вигляді асиметричної гавсіани:

$$D = \begin{cases} D_{max} \exp[-(h - R_p)^2 / \sigma_1^2], & \text{якщо } h < R_p \\ D_{max} \exp[-(h - R_p)^2 / \sigma_2^2], & \text{якщо } h \geq R_p \end{cases} \quad (1)$$

де $D = \frac{\Delta d}{d}$;

h – відстань, яка відраховується від поверхні в глибину кристалу;

R_p – точка зшивки гавсіан;

σ_1 і σ_2 – параметри гавсіан, які характеризують їх ширину на піввисоті.

4. Одним із ефективних і неруйнуючих методів аналізу магнітної мікроструктури тонкого приповерхневого шару ФГП, співрозмірного з глибиною імплантаційних пошкоджень, є метод конверсійної електронної мессбауерівської спектроскопії (КЕМС). Зйомка спектрів від вихідних, імплантованих та опромінених лазером La,Ga-заміщених ФГП проводилась у режимі постійного прискорення із використанням ядерного γ -резонансного спектрометра ЯГРС-4М й аналізатора імпульсів УНО-4096. КЕМ-спектри Fe^{57} отримувались за кімнатної температури з використанням джерела γ -квантів Co^{57} у хромовій матриці з активністю $\sim 90 \text{ мКи}$. Реєстрація конверсійних електронів здійснювалась проточним лічильником з газовою сумішшю 96 % He + 4 % CH₄. Калібровка спектрів проводилась відносно $\alpha-Fe^{57}$.

5. Розшифрування спектрів здійснювалось на підставі того, що в структурі гранату кожен йон феруму в a -позиції має в якості своїх найближчих сусідів 6 йонів d -позицій, а кожен йон d -позиції оточений 4 йонами a -позицій, заміщення Fe^{3+} галієм приводить до виникнення нееквівалентних положень феруму в a - і в d -позиціях, ймовірність яких можна обчислити за формулою:

$$P_z^{(n)} = \frac{z!}{n!(z-n)!} k^{(2-n)} (1-k)^n \quad (2)$$

де z – координаційне число ($z = 4, 6$);

n – число магнітних сусідів;

$0 \leq n \leq z$;

k – відносна кількість немагнітних йонів у сусідніх підґратках.

6. Знаходження параметрів окремих компонент спектрів дало можливість оцінити частку

парамагнітної складової у йонно-імплантованому шарі ФГП та розподіл феруму за *a*- і *d*-піддратками.

7. Інфрачервоні (ІЧ) спектри ФГП одержані на приладі FT-IR Termo Nicolet у режимі пропускання. Метод інфрачервоної спектроскопії, на основі аналізу спектрів, дозволив прослідкувати за відносною зміною концентрації дефектів різних типів, що утворюються у плівках під час імплантації, та їх релаксацію під дією лазерного опромінення.

II. Результати та обговорення

2.1. Вплив дози імплантованих йонів F^+ з енергією 90 кеВ на кристалічну та магнітну мікроструктуру La,Ga-заміщених ФГП.

1. Математичне моделювання процесу йонної імплантації у залізо-ітрієвий гранат за допомогою програми SRIM-2003 дозволило здійснити безпосереднє визначення розподілу йонних пробігів та індукованих ними дефектів у наближенні, що атом-атомні взаємодії у каскаді взаємозалежні та абсолютно пружні. Йон-імплантант чи атом віддачі випадковим чином взаємодіє з атомом мішені, при цьому ймовірність зіткнення вибитого атома з атомами різних піддраток пропорційна перерізу зіткнення з урахуванням концентрації атомів кожного виду, їх енергії зв'язку в ґратці та порогових енергій зміщення. Як показують розрахунки, під час імплантації йонів фтору з енергією 90 кеВ переважаючими є електронні втрати (~68%), що становили для умов експерименту 30,9 еВ/Å (рис. 1). Статистична обробка даних, одержаних при моделюванні процесу йонної імплантації, показала, що максимально ймовірним є процес генерації френкелівських пар ~60%; розвиток каскаду з двох атомів віддачі ~20%, трьох – 8%, чотирьох – 5%. Середній об'єм розупорядкованої ділянки становив $V \sim 2 \text{ нм}^3$. Для проаналізованих статистичних масивів чіткої залежності $V(h)$ не виявлено, однак спостерігається максимум значення V на глибині від поверхні ~50 нм.

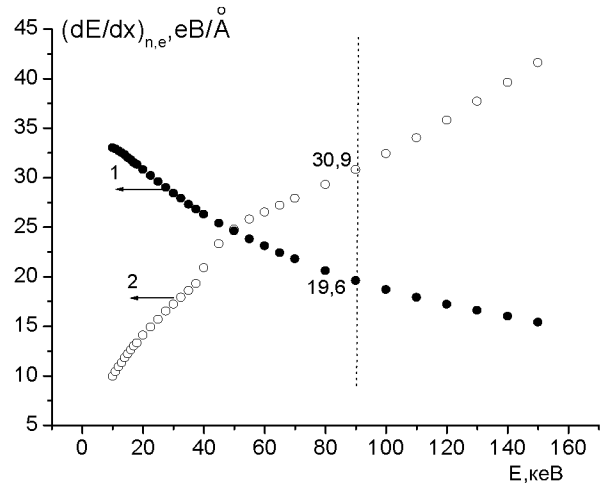


Рис. 1. Залежність енергетичних втрат, пов'язаних з пружним (1) та непружним (2) гальмуванням імплантанта від енергії імплантанта F^+ ($E = 90 \text{ кеВ}$).

Співставляючи результати вищенаведеного моделювання з експериментально визначеними значеннями максимальної деформації (табл. 1), було отримано такі характеристики радіаційного дефектоутворення: радіус ділянки нестійкості становить $r_{zn} = 0,44 \pm 0,09 \text{ нм}$, ефективний радіус дефекту $r_{ef} = 0,09 \pm 0,02 \text{ нм}$, концентрація дефектів при дозі $1 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ становила $(2,6 \div 3) \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ для випадку, коли з регулярних положень зміщено ~3% загальної кількості йонів.

2.3 аналізи експериментальних КДВ (рис. 2), на основі динамічної теорії дифракції Х-променів, розраховано профілі відносної зміни міжплощинної відстані (рис. 3). При малих дозах імплантації ($1 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$) вони монотонно спадають з глибиною від поверхні тіла, а при зростанні дози імплантації на даних профілях появляються максимуми на глибині, яка практично співпадає з ділянкою основних ядерних енергетичних втрат. Таку поведінку максимуму деформації R_p для доз, нижчих за критичну, можна пояснити тим, що в глибині порушеного шару

Таблиця 1

Структурні та магнітні параметри La,Ga-заміщених ФГП, імплантованих йонами фтору з енергією 90 кеВ

Доза, йон/см ²	$\Delta d/d$, %	Ефективне магнітне поле на ядрі Fe^{57} H , кЕ				Відносна інтенсивність S , %			Ширина лінії підспектра w , мм/с		
		H_{a1}	H_{a2}	H_{a3}	H_d	S_a	S_d	S_D	w_a	w_d	w_D
0	–	429	385	306	352	40,7	56,0	3,3	0,6	0,78	0,3
$1 \cdot 10^{13}$	0,17	430	395	303	352	39,0	55,8	5,2	0,6	0,72	0,43
$2 \cdot 10^{13}$	0,21	420	381	301	347	39,1	55,3	5,5	0,64	0,75	0,44
$4 \cdot 10^{13}$	0,35	409	367	277	334	39,7	55,0	5,3	0,7	0,91	0,47
$6 \cdot 10^{13}$	0,55	380	347	271	331	39,1	54,9	5,9	0,81	0,94	0,44
$8 \cdot 10^{13}$	0,72	366	332	245	311	37,8	54,1	8,0	0,86	1,04	0,49
$1 \cdot 10^{14}$	0,81	335	322	213	290	35,7	52,6	11,7	0,88	1,04	0,64
Похибка	$\pm 0,01$	± 3				$\pm 0,1$			$\pm 0,01$		

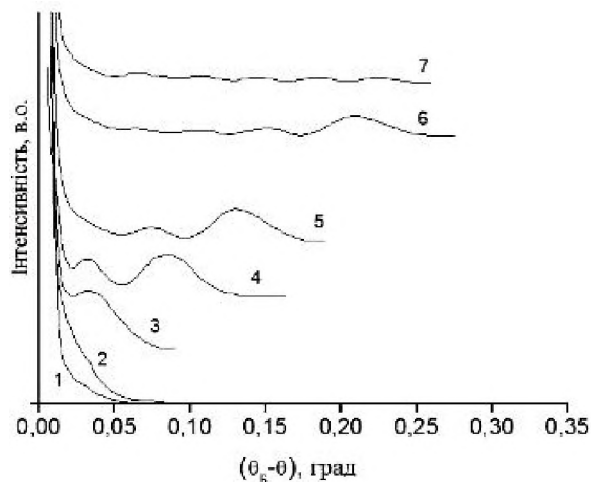


Рис. 2. Фрагменти експериментальних КДВ La,Ga-заміщених ФГП, опромінені йонами F^+ дозами: 1 – не імплантований; 2 – $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; 3 – $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; 4 – $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; 5 – $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; 6 – $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; 7 – $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

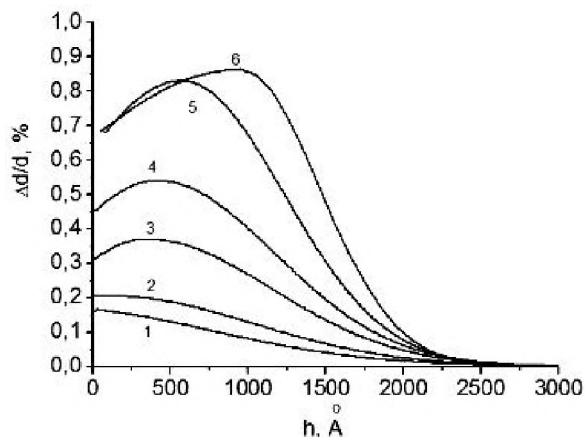


Рис. 3. Профілі відносної деформації для La,Ga-заміщених плівок, опромінені йонами F^+ дозами: 1 – $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; 2 – $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; 3 – $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; 4 – $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; 5 – $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; 6 – $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

енергія, передана як у ядерну, так і в електронну підсистему мішені, не перевищує критичної, тобто утворення і ріст аморфної фази відбувається з набором дози в результаті накопичення радіаційних дефектів на глибині, яка відповідає положенню максимуму переданої в ядерну підсистему енергії. У приповерхневому шарі кожен йон віддає в електронну підсистему енергію, більшу за критичну, тому відбувається утворення окремих приповерхневих аморфних ділянок.

Очевидно, що при низьких дозах імплантації, коли профілі відносної деформації монотонно спадають, основний вклад у деформацію вносять приповерхневі ділянки [13]. Як видно із залежності відносної максимальної деформації плівки, імплантованої йонами фтору, від дози опромінення (рис. 4), при дозах, менших $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, відбувається поступове накопичення радіаційних дефектів, що приводить до зростання відносної зміни міжплощинної відстані. При цьому дефор-

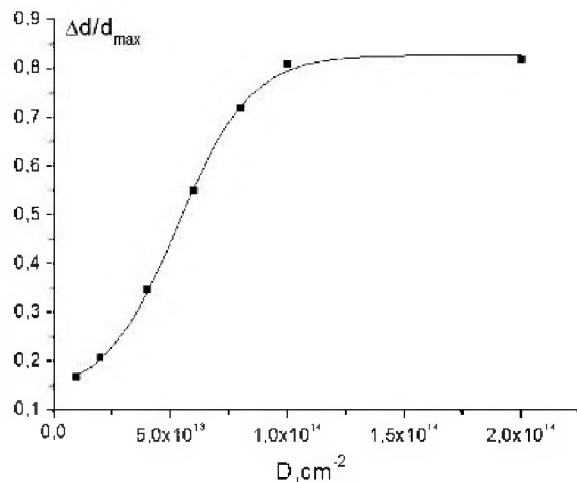


Рис. 4. Залежність відносної максимальної деформації $(\Delta d/d)_{\text{max}}$ від дози імплантації йонами F^+ ($E = 90 \text{ кеВ}$).

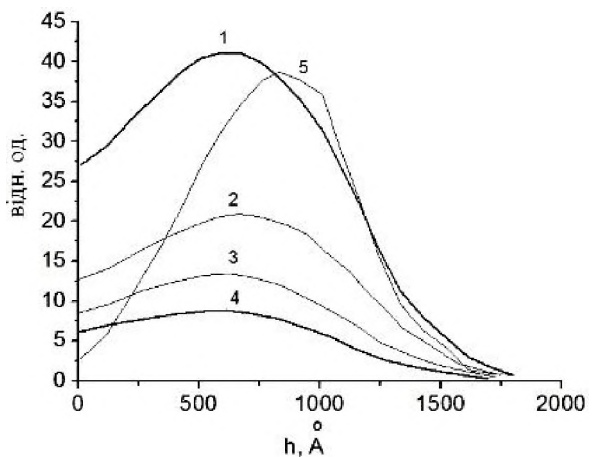


Рис. 5. Розподіл ядерних енергетичних втрат за глибиною від поверхні тіла: 1 – сумарні, 2, 3, 4 – енергія передана атомам оксигену, феруму та ітрію відповідно; 5 – розподіл імплантованих йонів фтору (нормовано до дози). Імплантація йонами F^+ , $E = 90 \text{ кеВ}$.

мація в йонно-імплантованому шарі спричинена головним чином вибитими йонами матриці, а не йонами фтору, про що свідчить співпадання максимумів у профілях відносної деформації (рис. 3) та теоретично розрахованих профілях ядерних енергетичних втрат (рис. 5).

3. При зростанні дози відбувається швидке накопичення дефектів у глибині порушеного шару, у результаті чого поле напруг в йонно-імплантованому шарі перерозподіляється, і відбувається зміщення максимуму деформації у ділянку основних ядерних втрат. При досягненні дози $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ максимальна відносна деформація становить $\sim 0,82 \%$.

Товщина деформованого шару (товщина, на якій $\Delta d/d \geq 0,01 \%$) в межах точності обчислень становить від 250 нм до 310 нм для діапазону доз $1 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

4. Розупорядкування кристалічної структури La,Ga-заміщених ферит-гранатових плівок у

результаті імплантації йонів фтору знаходить своє відображення в КЕМ-спектрах (параметри КЕМС досліджуваних зразків, імплантованих йонами фтору з енергією 90 кеВ подано в табл. 1). З їх аналізу випливає, що, із зростанням дози опромінення в імплантованому шарі, відбувається уширення ліній мессбауєрівських спектрів, спочатку деяке збільшення і подальше зменшення ефективних магнітних полів на ядрах атомів феруму Fe^{57} та ріст об'ємної концентрації парамагнітної фази в результаті зменшення ступеня надобмінної взаємодії між йонами феруму в a - і d -підгратках.

5. При заміщенні йонів Fe^{3+} на йони Ga^{3+} , які мають менші йонні радіуси і порушують симетрію внутрікристалічного електричного поля у місцях знаходження ядер феруму, поява різним чином орієнтованих та спотворених координаційних поліедрів викликає додаткове уширення ліній надтонкої структури мессбауєрівського спектра (табл. 1); відбувається послаблення надтонкої a - d -взаємодії, і, як наслідок цього, зменшення ефективних полів на ядрах йонів феруму в a - і d -підгратках (табл. 1, рис. 6). Отримані значення ефективних полів 429 і 352 кеВ на ядрах йонів феруму, що займають, відповідно, октаедричні та тетраедричні положення у неімплантованій La, Ga -заміщеній ФГП, значно менші за значення 485 і 396 кеВ для залізоітрієвого гранату [14]. На більшу величину змінюється поле на ядрах атомів феруму a -підгратки, що говорить про переважаюче входження діамагнітного галію у тетра-підгратку. Це підтверджується і зменшенням відношення інтегральних інтенсивностей парціальних компонент d -підгратки до a -підгратки, яке становить 1,4 (для ЗІГ це відношення дорівнює 1,5) (табл. 1).

6. Для малих доз імплантації ($1 \cdot 10^{13}$ – $2 \cdot 10^{13}$ cm^{-2}) спостерігається незначний ріст величини магнітних полів на ядрах атомів феруму (рис. 6), спричинений зростанням ступеня перекриття хвильових функцій зовнішніх електронів за рахунок напруг стиску і зміни кількості магнітних сусідів внаслідок перерозподілу йонів Fe^{3+} і Ga^{3+} за підгратками. Із зростанням величини дози йонної імплантації пропорційний ріст кисневих вакансій приводить до порушення непрямої обмінної взаємодії і, як результат, до зменшення величини магнітних полів на ядрах атомів феруму при зростанні ширини ліній парціальних підспектрів (табл. 1).

7. У результаті зміщення йонів оксигену зі своїх позицій, утворення дефектів і часткової "заміни" йонів оксигену йонами фтору в аніонній підгратці зростає число магнітонеєквівалентних положень йонів феруму, відбувається викривлення геометрії обмінних зв'язків. Очевидно, що при досягненні дози імплантації $1 \cdot 10^{14}$ – $2 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} концентрація дефектів в імплантованому шарі стає достатньою для реалізації їх взаємодії й утворення дрібнодисперсних ділянок, що викликає зростання

інтегральної інтенсивності дублетної компоненти (рис. 7). У парамагнітну складову в однаковій мірі вносять вклад як йони, що знаходяться в a -, так і в d -підгратці. Таким чином, результати аналізу мессбауєрівських спектрів феруму вказують на наявність при дозах імплантації $> 1 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} йонноаморфізованих ділянок, що підтверджується Х-проміневими дослідженнями кристалічної структури зразків.

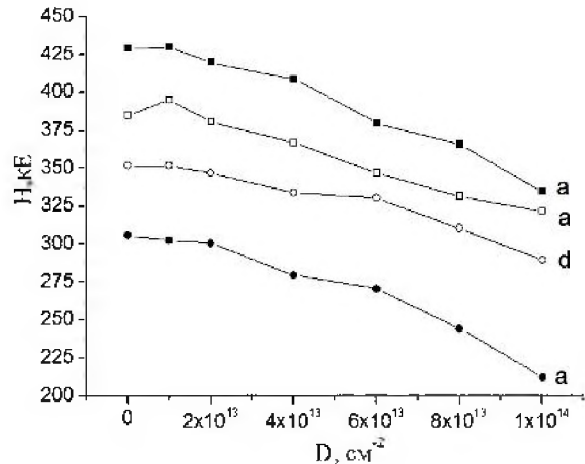


Рис. 6. Залежність ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} для різних нееквівалентних позицій атомів феруму від дози імплантації йонами F^{+} ($E = 90$ кеВ).

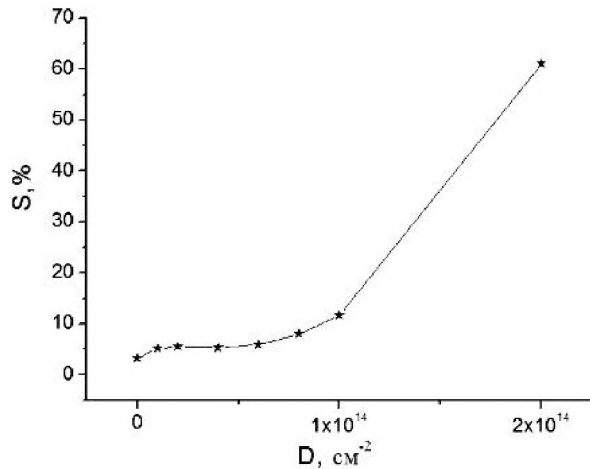


Рис. 7. Залежність інтегральної інтенсивності парамагнітної компоненти мессбауєрівських спектрів Fe^{57} від дози імплантації йонами F^{+} ($E = 90$ кеВ).

2.2. Дослідження впливу лазерного опромінення на кристалічну структуру і магнітну мікроструктуру La, Ga -заміщених ФГП, імплантованих йонами фтору.

1. З огляду на те, що для досліджуваних плівок $hc/\lambda < E_g$ ($\lambda = 1,06$ мкм – довжина хвилі лазерного випромінювання, $E_g = 2,8$ еВ – ширина забороненої зони), енергія лазерного випромінювання поглинається в основному недосконаlostями кристалічної структури, сформованими як у процесі зростання плівок ферит-гранату, так і генерованими йонною імплантацією. Очевидно,

що концентрація дефектів у йонно-імплантованому шарі ФГП на декілька порядків більша, ніж у неімплантованому, а, отже, ефект дії лазерного опромінення найбільш повно проявляється саме в цьому шарі.

2. Профілі відносної деформації ФГП після лазерного опромінення ФГП з імплантованої сторони та зі сторони підкладки (неімплантована сторона) представлено на рис. 8. Характерною їх особливістю (для доз $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ та $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), незалежно від способу опромінення, є зменшення максимального значення деформації $\Delta d/d$ та її градієнта зі сторони поверхні.

Лазерне опромінення, будучи прозорим для ФГП, поглинається радіаційними дефектами, причому максимум поглинання приходить на глибину, де концентрація дефектів найбільша. Внаслідок цього з обох сторін шару з максимальною кількістю дефектів появляются протилежно напрямлені градієнти температур, які стимулюють дифузію і, відповідно, нейтралізацію дефектів (головним чином вибитих йонів оксигену по аніонних вакансіях), що, як видно з рис. 8, призводить до зменшення величини відносної деформації. Ефективність опромінення ФГП зі сторони протилежної до імплантованого шару очевидна, оскільки в даному випадку концентрація радіаційних дефектів на шляху лазерного променя до шару з максимальною кількістю дефектів значно менша, ніж у випадку опромінення з імплантованої сторони, а, отже, у вказаному шарі при незмінній енергії лазерного імпульсу поглинається значно більша енергія.

3. При дозі імплантації $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ вакансійний механізм, що стимулює дифузію дефектів, є незначним, тому деформація зменшується не суттєво.

4. ІЧ-спектри пропускання ФГП у ділянці довжин хвиль 2,5–25 мкм (частот 4000–400 см^{-1}) до і після лазерного опромінення представлено на рис. 9. Збільшення пропускання після лазерної обробки у ділянці довжин хвиль 2,5–6 мкм (частот 4000–1660 см^{-1}), ймовірно, пов'язане з тим, що на фоні "холодної" ґратки енергія, що поглинута дефектом, дозволяє перевести його в інший зарядовий і енергетичний стан, що приводить до його анігіляції з іншим дефектом. В околі довжини хвилі 4,3 мкм (частоти 2300 см^{-1}) спостерігається інтерференційний рефлекс, який, очевидно, зумовлений максимумом інтерференції прохідних хвиль на плівці товщиною 2,44 мкм. У ділянці довжин хвиль 7–25 мкм (частот 1400–400 см^{-1}) для зразка, неопроміненого лазером та імплантованого фтором з дозою імплантації $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, спостерігається різке зменшення пропускання. Після лазерного опромінення пропускання плівок у цій ділянці (7–25 мкм) збільшується майже на 20–25 % (рис. 9, криві 2 і 3), що свідчить про значне зменшення кількості центрів поглинання. Ймовірно, ними є аніонні вакансії, що утворені при

йонній імплантації, які, в результаті лазерного опромінення, анігілюють з йонами оксигену та фтору, що рухаються до поверхні. Пропускання плівок, опроміnenних лазером з імплантованої сторони, є меншим за пропускання плівок, опроміnenних з неімплантованої сторони, що пов'язане з меншою кількістю дефектів, які релаксують при даній геометрії опромінення.

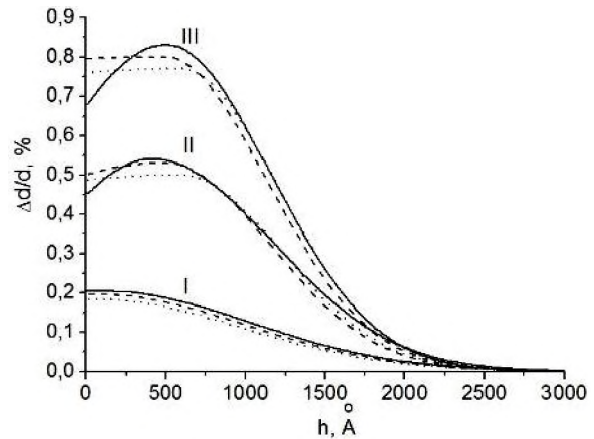


Рис. 8. Профілі відносної деформації для La,Ga-заміщених плівок, опроміnenних йонами F^+ дозами: I – $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; II – $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$; III – $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ до і після лазерної обробки.

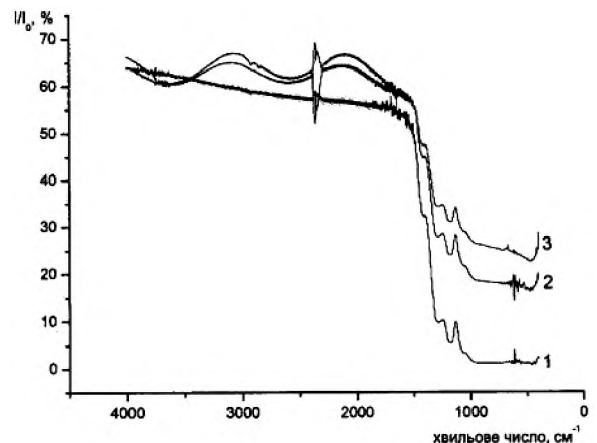


Рис. 9. ІЧ-спектри пропускання плівок типу $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,545}Ga_{0,455}O_{12}$: 1 – неопромінений імплантований зразок ($D = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, $E = 90 \text{ кеВ}$); 2 – опромінений лазером з імплантованої сторони ($D = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, $E = 90 \text{ кеВ}$); 3 – опромінений лазером з неімплантованої сторони ($D = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, $E = 90 \text{ кеВ}$).

5. Лазерний відпал радіаційних дефектів ФГП веде до відновлення магнітної мікроструктури, що відображається у КЕМ-спектрах, отриманих від імплантованих La,Ga-заміщених плівок ферит-гранату.

6. Ефективне магнітне поле на ядрах феруму для *a*- і *d*-підґраток у результаті дії лазерного опромінення зростає на 5–20 % (рис. 10). З ростом дози йонної імплантації монотонний спадний характер залежності магнітного поля від дози імплантації для *d*-підґратки переходить практично

у незмінний, що свідчить про впорядкування у системі, спричинене лазерним опроміненням.

У результаті лазерного опромінення відбувається перерозподіл інтенсивностей зееманівських складових спектру від *a*- до *d*-підгрупки (рис. 11), у той час як інтенсивність парамагнітного дублету залишається практично незмінною. Таким чином, можна стверджувати, що при лазерному опроміненні імплантованих йонами F^+ ФГП відбувається

перерозподіл йонів Ga^{3+} і Fe^{3+} між тетраедричними й октаедричними позиціями у ґратці. Відносна кількість *d*-позицій, заповнених Fe^{3+} , зростає, у той час як додаткове заповнення *a*-позицій йонами Fe^{3+} зменшується. Очевидно, що при лазерному опроміненні вибиті йони Fe^{3+} та Ga^{3+} займають не свої колишні положення, йони Fe^{3+} віддають перевагу *d*-позиції, а Ga^{3+} – *a*-позиції.

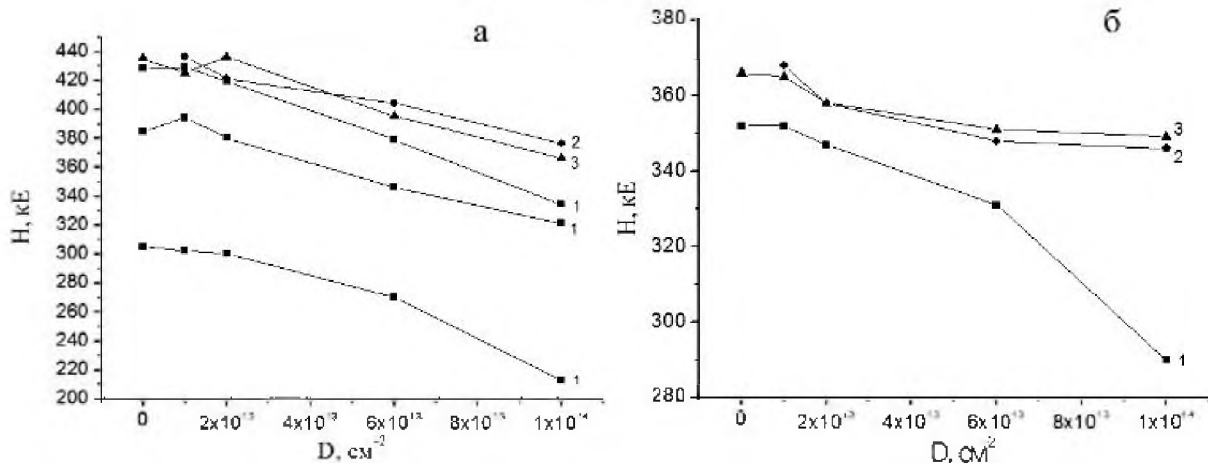


Рис. 10. Залежність ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} від дози імплантації йонами F^+ з енергією 90 кеВ для *a*-підгрупки (а); для *d*-підгрупки (б): 1 – до лазерного опромінення; 2 – після лазерного опромінення з імплантованої сторони; 3 – після лазерного опромінення з неімплантованої сторони.

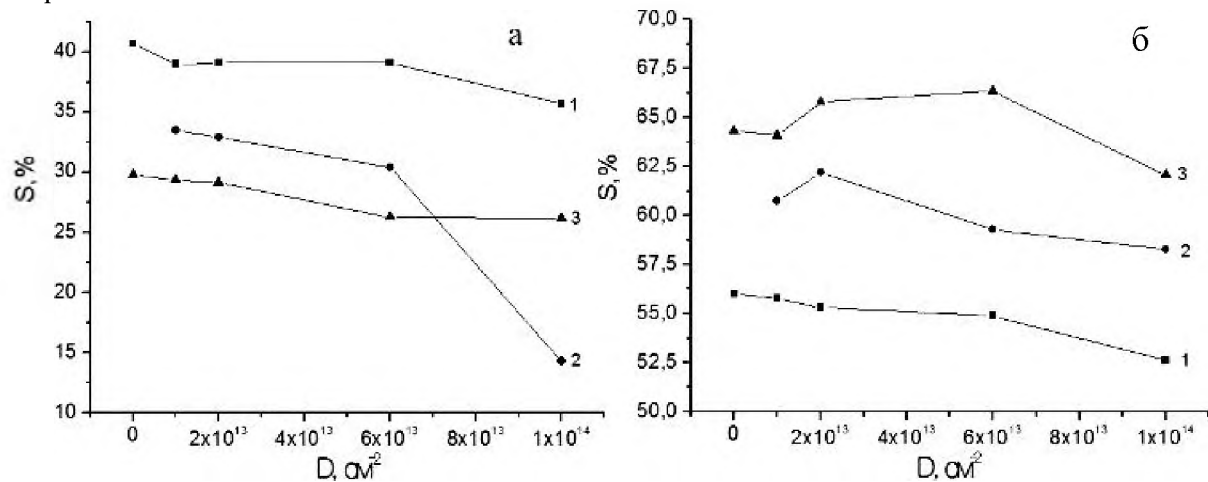


Рис. 11. Залежність інтегральної інтенсивності парціальних компонент мессбауєрівських спектрів Fe^{57} від дози імплантації йонами F^+ для *a*-підгрупки (а); для *d*-підгрупки (б): 1 – до лазерного опромінення; 2 – після лазерного опромінення з імплантованої сторони; 3 – після лазерного опромінення з неімплантованої сторони.

Висновки

1. Встановлено, що максимально ймовірним під час йонної імплантації F^+ ($E = 90$ кеВ) ФГП складу $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_{4,545}Ga_{0,455}O_{12}$ є процес генерації френкелівської пари аніонна вакансія-вкорінений кисень; середній об'єм розвпорядкованої ділянки, утвореної при каскаді атом-атомних зміщень, становить $\sim 0,02$ нм³; усереднений радіус ділянки нестійкості дефектів становить $0,44 \pm 0,09$ нм; ефективний радіус дефекту $0,09 \pm 0,02$ нм; концен-

трація дефектів при дозі $(1-2) \cdot 10^{13}$ см⁻² становить $(2,6 \div 3) \cdot 10^{21}$ см⁻³, при цьому з регулярних положень зміщено $\sim 3\%$ загальної кількості йонів; дозі $(1-2) \cdot 10^{14}$ см⁻² відповідає $\sim 2,5 \cdot 10^{22}$ см⁻³ зміщених йонів ґратки, що становить $\sim 30\%$ загальної кількості йонів.

2. Показано, що при імплантації йонів F^+ структурне розупорядкування поверхневого шару ФГП та в її глибині відбувається за різними механізмами, які характеризуються різною швидкістю дефектоутворення з ростом дози імплантації. При

малих дозах переважний вклад у деформацію вносять дефекти, спричинені електронними енергетичними втратами у приповерхневій ділянці. При зростанні дози відбувається швидке накопичення дефектів у глибині порушеного шару, у результаті чого поле напруг у йонно-імплантованому шарі перерозподіляється і відбувається зміщення максимуму деформації у ділянку основних ядерних втрат. Встановлено, що товщина деформованого шару в межах точності обчислень становить від 250 нм до 310 нм для діапазону доз $1 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

3. Експериментально встановлено зростання ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} як в *a*-, так і *d*-підгратках ФГП, імплантованих йонами фтору з дозою $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, яке, очевидно, зумовлене зростанням ступеня перекриття хвильових функцій зовнішніх електронів за рахунок напруг стиску і зміни кількості магнітних «сусідів» внаслідок перерозподілу йонів Fe^{3+} і Ga^{3+} за підгратками. Подальше зростання величини дози йонів фтору обумовлює зменшення магнітних полів на ядрах Fe^{57} у результаті «руйнування» непрямої обмінної взаємодії.

4. Встановлено, що під час лазерного опромінення ФГП відбувається зменшення максимального значення деформації та її градієнта зі сторони поверхні. Це пояснюється, перш за все, рухом дефектів до поверхні півки, тобто під час лазерного опромінення визначальним фактором руху та релаксації дефектів є градієнт температур, який стимулює дифузію дефектів.

5. Шляхом аналізу даних КЕМ-спектроскопії на ядрах Fe^{57} показано, що під час лазерного опромінення La, Ga-заміщених йонно-імплантованих ФГП їх кристалічна структура і магнітна мікроструктура значною мірою відновлюються. Відбувається перерозподіл йонів Ga^{3+} і Fe^{3+} між тетраедричними й октаедричними позиціями у ґратці. Відносна кількість *d*-позицій, заповнених Fe^{3+} , зростає, у той час як число йонів Fe^{3+} в *a*-позиціях зменшується. Часткове відновлення кристалічної структури внаслідок лазерного опромінення приводить до впорядкування надобмінної взаємодії *a*- та *d*-підграток, що проявляється у збільшенні на ~ 5-20 % ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} при всіх використовуваних дозах імплантації.

Наукова новизна отриманих результатів

Аналіза результатів комплексних досліджень

ФГП з використанням методів математичної обробки отриманих результатів дозволила вперше встановити загальні закономірності розупорядкування кристалічної та магнітної мікроструктури La, Ga-заміщених ФГП у результаті імплантації йонів фтору та наступного їх відновлення під впливом імпульсного лазерного опромінення. При цьому отримано такі наукові результати:

1. Вперше шляхом моделювання процесу йонної імплантації визначено основні типи дефектів, утворених при імплантації йонів фтору в ФГП.

2. Вперше встановлено залежність величини деформації йонно-імплантованого шару від дози імплантації йонами фтору.

3. Експериментально встановлена оптимальна доза імплантації йонами фтору в $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ з енергією 90 кеВ, при якій на ядрах Fe^{57} ефективні магнітні поля зростають, що зумовлено зростанням ступеня перекриття хвильових функцій зовнішніх електронів.

4. Вперше встановлені залежності кристалічної структури та магнітної мікроструктури імплантованих ФГП від геометрії лазерного опромінення.

5. Вперше виявлено, що під час лазерного опромінення ФГП відбувається зменшення максимального значення деформації та її градієнта зі сторони поверхні, внаслідок лазерно стимульованої дифузії дефектів до поверхні.

Практичне значення отриманих результатів

Встановлені в роботі закономірності впливу йонної імплантації фтором та імпульсного лазерного випромінювання на профілі деформації у ФГП дають можливість оптимізувати режими йонної імплантації та лазерного відпалу, при яких властивості плівок ферит-гранату будуть прогнозованими. Одержані у роботі результати дозволяють пояснити особливості трансформації кристалічної структури йонно-імплантованого приповерхневого шару ФГП у процесі лазерного опромінення та виділити ряд особливостей, що сприяють відновленню їх кристалічної та магнітної мікроструктури. Встановлені зміни структурних параметрів порушеного шару під час лазерного опромінення мають важливе практичне значення для прогнозування поведінки магнітних характеристик ФГП у процесі експлуатації.

Література

1. Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Копаєв О.В., Надутов В.М., Яблонь Л.С. Вплив незначних катіонних заміщень на магнітну мікроструктуру магній-цинкових феритів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2. – №3. – С.387-395.

2. Остафійчук Б.К., Кравець В.І., Федорів В.Д., Яремій І.П., **Яблонь Л.С.** Дослідження структурних змін в монокристалах ГТГ, модифікованих іонами бору при різних енергіях // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т.3. – №3. – С.437-441.
3. Остафійчук Б.К., Федорів В.Д., **Яблонь Л.С.**, Яремій І.П., Яворський Б.І. Залежність ступеня деформації LaGa-заміщених ферит-гранатових плівок від дози іонної імплантації // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т.3. – №4. – С.687-693.
4. Остафійчук Б.К., **Яблонь Л.С.**, Коцюбинський В.О. Кристалічна і магнітна мікроструктура приповерхневих шарів монокристалічних плівок LaGa-заміщеного залізо-ітрієвого гранату, імплантованих іонами F⁺ // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т.5. – №4. – С.744-749.
5. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Гасюк І.М., **Яблонь Л.С.** Лазерна модифікація La,Ga-заміщених ФГП, імплантованих іонами фтору // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – К., 2005. – Т.3. – Вип.4. – С.901-907.
6. Кравець В.І., Яремій І.П., Яремій С.І., **Яблонь Л.С.** Про можливість однозначного визначення профілів відносної деформації за даними двохкристалльної рентгенівської дифрактометрії // Матеріали III Всеукраїнської конференції молодих науковців “Інформаційні технології в науці, освіті і техніці” (ГОНТ-2002), 17-19 квітня 2002 р. – Черкаси, 2002. – С.24-25.
7. **Яблонь Л.С.** Визначення профілів деформації в іонно-імплантованих LaGa-заміщених ферит-гранатових плівках // Матеріали Всеукраїнської конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2003”, 21-23 травня. – Львів, 2003. – С.58.
8. Остафійчук Б.К., Федорів В.Д., Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., **Яблонь Л.С.** Вплив зовнішнього магнітного поля на магнітну мікроструктуру іонно-імплантованого шару ферит-гранатових плівок // Матеріали IX Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок”, 19-24 травня 2003 р. – Івано-Франківськ, 2003. – Т.1. – С.220.
9. Остафійчук Б.К., Федорів В.Д., **Яблонь Л.С.**, Яремій І.П. Дослідження впливу дози імплантованих іонів F⁺ на кристалічну мікроструктуру LaGa-заміщених ферит-гранатових плівок // Матеріали IX Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок”, 19-24 травня 2003 р. – Івано-Франківськ, 2003. – Т.1. – С.221-222.
10. **Яблонь Л.С.**, Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Соловко Я.Т., Яремій І.П. Особливості дефектоутворення у ферит-гранатових плівках при імплантації іонами різних енергій // Матеріали Ювілейної X Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок”, 16-21 травня 2005 р. – Івано-Франківськ, 2005. – Т.1. – С.152-153.
11. Коцюбинський В.О., Пилипів В.М., **Яблонь Л.С.** Радіаційне дефектоутворення при імплантації іонів F⁺ в монокристалічні плівки LaGa:3IG // Матеріали Ювілейної X Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок”, 16-21 травня 2005 р. – Івано-Франківськ, 2005. – Т.1. – С.328-329.
12. **Яблонь Л.С.**, Будзуляк І.М., Остафійчук Б.К., Соловко Я.Т. Поведення примесної підсистеми LaGa-заміщених ферит-гранатов, вызванное действием лазерного облучения // Mat. IV International Conference Neet-2005 “New electrical and electronic technologies and their industrial implementation”. – June, 21-24, 2005. – Zakopane, Poland, 2005. – P.158-159.
13. **Остафійчук Б.К.**, **Ткачук В.М.**, **Ворончак О.М.** О возможном механизме аморфизации поверхности феррит-гранатовых пленок вследствие ионной имплантации // Металлофизика и новейшие технологии. – 1994. – Т.16. – №8. – С.51-54.
14. **Остафійчук Б.К.**, **Олейник В.А.**, **Пыльшив В.М.** и др. Кристаллическая и магнитная структура имплантированных слоев монокристаллических пленок железо-иттриевого граната // Препринт 1.91. – К.: Ин-т металлофизики АН Украины, 1991. – 70 с.

Яблонь Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики Фізико-технічного факультету.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.