

О.О. Григорук

Магнітна і кристалічна мікроструктури плівок залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ), імпантованих йонами фосфору та кисню

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

Робота присвячена вивченню особливостей магнітної мікроструктури приповерхневих шарів епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) та її зміни після імпантації йонами P^+ ($E=65$ кеВ) і O^+ ($E=90$ кеВ) з наступним відпалом. Основний акцент зроблено на встановлення взаємозв'язку між магнітною мікроструктурою та параметрами радіаційно-розупорядкованої кристалічної структури приповерхневих шарів епітаксійних плівок ЗІГ. При імпантації плівок ЗІГ йонами P^+ з дозами, при яких зберігається пружно-деформований стан приповерхневого шару, спостерігається зростання ефективних магнітних полів $H_{\text{еф}}$ на ядрах Fe^{57} з одночасним збільшенням ізомерних зсувів δ , тоді як при опроміненні йонами O^+ , навпаки, зафіксовано зменшення $H_{\text{еф}}$ та зменшення δ , встановлені відмінності пояснюються деформаційно індукованими змінами ступеня ковалентності зв'язку $Fe - O$ та віддалі обмінної взаємодії.

Виявлено, що концентрація дефектів, генерованих при релаксації електронної підсистеми кристалу при опроміненні O^+ , не перевищує 1% від концентрації дефектів, створених при ядерному гальмуванні. При імпантації O^+ аморфний шар зароджується на поверхні плівки ЗІГ, для випадку імпантації йонами P^+ аморфізація структури розпочинається у ділянці максимуму пружних енергетичних втрат з подальшим поширенням при зростанні дози опромінення як до поверхні, так і вглиб плівки. У плівках ЗІГ, імпантованих P^+ , домінують напрути стиску, що пояснюються локалізацією йонів P^+ при відпалі в аніонних вакансіях з посиленням ковалентної і послабленням йонної складових хемічного зв'язку $Fe - O$. Встановлено присутність в ЕФІП йонів Fe^{2+} , зумовлену заміщенням частини йонів Fe^{3+} на Pb^{4+} на фінальній стадії рідкофазної епітаксії.

Ключові слова: епітаксійні ферит-гранатові плівки, залізо-ітрієвий гранат, йонна імпантація, магнітна мікроструктура, конверсійна електронна месбауерівська спектроскопія, радіаційні дефекти.

О.О. Grygoruk

The Magnetic and Crystalline Microstructures of Yttrium-Iron Garnet Films Implanted by the Ions of Phosphorus and Oxygen

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

The thesis studies the features of epitaxial yttrium-iron garnet films (YIG) near-surface layers magnetic microstructure and its changes after implantation by P^+ ($E=65$ keV) and O^+ ($E=90$ keV) ions and the following annealing. The main accent is paid on the ascertainment of interconnection between a magnetic microstructure and parameters of radiation-disordered crystalline structure of YIG films near-surface layers. The presence of different mechanisms of YIG magnetic microstructure destruction is found and value of radiation-disordered area average volumes at implantation by the ions of P^+ and O^+ is determined. It is discovered that concentration of defects generated at relaxation of electronic crystal subsystem at irradiation of O^+ is not higher than 1% as comparing to defects concentration formed at nuclear braking. At implantation of O^+ an amorphous layer is formed on the YIG film surface, for the implantation by the ions of P^+ structure amortization begins in the areas of maximum resilient of power losses with the following distribution at growth of irradiation dose both to the surface of the film and inside the film.

Compression stress is leading in the implanted by P^+ YIG films, the reason for that is the localization of P^+ ions at annealing in anionic vacancies with strengthening of covalent and reduction of ionic compounds of $Fe - O$ chemical bonds. The presence of Fe^{2+} ions in YIG films is found that is caused by the substitution of some part of Fe^{3+} ions to Pb^{4+} on the final stage of liquid-phase epitaxy.

Key words: epitaxial ferrite-garnet films, yttrium-iron garnet, ion implantation, magnetic microstructure, conversion electronic Mössbauer spectroscopy, radiation defects.

Стаття поступила до редакції 25.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.

Вступ

Взаємозв'язок структурних та магнітних властивостей епітаксійних ферит-гранатових плівок (ЕФГП) та способи їх цілеспрямованої модифікації вивчається впродовж трьох останніх десятиліть, проте широкий спектр можливих практичних застосувань цього матеріалу в якості активного середовища електронних пристроїв зумовлює продовження наукового пошуку в цій галузі. На початковому етапі (80-ті роки ХХ ст.) основний акцент робився на розробці плівкових епітаксійних структур для пристроїв НВЧ-техніки та систем енергонезалежної магнітної пам'яті. Зокрема, епітаксійні плівки залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) $Y_3Fe_5O_{12}$, вирощені на немагнітній підкладці гадоліній-галієвого гранату (ГГ) $Gd_3Ga_5O_{12}$, є одним з найперспективніших матеріалів для створення НВЧ-пристроїв, що працюють у діапазоні частот 10^8 - 10^{11} Гц. Плівки ЗІГ характеризуються високою ефективністю перетворення імпульсного НВЧ-сигналу в магнітостатичні хвилі. Можливою стає генерація магнітостатичних хвиль з довжиною ≤ 1 мікрометра, що дозволяє зменшити розміри елементів схеми зі збереженням керованості параметрів спінових коливань зовнішніми магнітними полями. Незважаючи на відносну технологічну високоартісність цих матеріалів у порівнянні з системами, базованими на напівпровідникових структурах, ряд переваг, зокрема радіаційна стійкість, робить ЕФГП незамінними в космічній техніці. У 90-х роках ХХ ст. інтерес до плівкових гранатових матеріалів посилюється у зв'язку із створенням планарних хвилеводних структур та лазерів, магнітооптичних пристроїв (точкові модулятори, аналізатори, корелятори, дефлектори з робочими частотами 20-25 ГГц). Сьогодні велика увага приділяється розробці матеріалів для сенсорних пристроїв візуальної магнітометрії. Плівки ЗІГ з площинною анізотропією відіграють тут основну роль, оскільки їх власна доменна магнітна мікроструктура не впливає на величину фарадєєвського обертання. Необхідність контролю просторового розподілу неоднорідних магнітних полів викликала потребу детальних досліджень магнітної мікроструктури приповерхневих шарів ЗІГ, впливу на неї умов росту та обробки плівки.

Оптимізація умов отримання та постобробки (імплантація, відпал) ЕФГП відкриває можливості підвищення робочих параметрів пристроїв енергонезалежної магнітної пам'яті, які працюють на принципах керування масивами циліндричних магнітних доменів. Експлуатаційні характеристики таких пристроїв визначаються властивостями приповерхневого шару функціонального матеріалу товщиною 0,1-1 мкм, що зумовлює важливість вдосконалення методів цілеспрямованої модифікації його фізичних властивостей.

Застосування методу йонної імплантації відкриває можливості створення в ЕФГП локальних ділянок із заданими фізичними властивостями, що представляє практичний інтерес для магнітомікроелектроніки та інтегральної магнітооптики.

Незважаючи на накопичений експериментальний і теоретичний матеріал, ряд питань, що стосуються перебігу процесу йонного дефектоутворення в ЕФГП, впливу режимів імплантації на параметри магнітної та кристалічної мікроструктур, кінетики процесу відновлення радіаційних пошкоджень, залишаються відкритими. Встановлення фізичних закономірностей трансформації магнітної мікроструктури плівок ЗІГ після йонної імплантації та відпалу, дослідження її взаємозв'язку з параметрами дефектної кристалічної структури, вивчення розподілу мікромагнітних параметрів по товщині плівки є актуальним науковим завданням, вирішення якого дасть можливість розробити фізичні основи цілеспрямованої модифікації їх фізичних властивостей.

Зазначемо особливості будови плівкових гранатових структур та умови формування і трансформації їх доменної структури. Проведена послідовна теоретична аналіза процесу радіаційного дефектоутворення в ЕФГП, аморфізації їх структури під час йонного опромінення та методів моделювання йонної імплантації дозволили здійснити порівняльний опис літературних джерел інформації в рамках проблеми, причому враховано можливість генерації дефектів у випадках як пружних, так і непружних енергетичних втрат. Зроблено акцент на висвітленні особливостей впливу енергії, дози та типу йона на перебіг процесу дефектоутворення. Окреслено шляхи цілеспрямованої модифікації приповерхневого шару ЕФГП для досягнення заданого стану його магнітної мікроструктури. Відзначено, що в рамках доступних для вивчення тематичних публікацій модифікація кристалічної та магнітної мікроструктури при імплантації йонами фосфору до цього часу не розглядалася. Виявлено, що переважна більшість робіт, присвячених розгляду впливу радіаційних дефектів на магнітну мікроструктуру ЕФГП, носить якісний, феноменологічний характер, а дані про зародження та еволюцію радіаційно розупорядкованих ділянок під час набору дози опромінення є неповними та суперечливими.

Метою і завданням дослідження були: встановлення загальних закономірностей трансформації магнітної мікроструктури приповерхневих шарів епітаксійних плівок ЗІГ після імплантації йонами фосфору та кисню, дослідження товщинної неоднорідності мікромагнітних параметрів плівок ЗІГ.

При цьому вирішувалися такі конкретні наукові завдання:

- розрахунок параметрів розпорядкування структури приповерхневого шару плівок ЗП для випадку домінування пружних (імплантація йонами фосфору) та непружних (імплантація йонами оксигену) енергетичних втрат імплантата;

- комплексні дослідження механізмів трансформації магнітної та кристалічної мікроструктур імплантованих йонами фосфору та оксигену приповерхневих шарів плівок ЗП та особливостей їх відновлення після відпалу;

- встановлення взаємозв'язку мікромагнітних характеристик імплантованих йонами фосфору та оксигену приповерхневих шарів плівок ЗП з параметрами розпорядкування кристалічної структури;

- вивчення розподілу характеристик магнітної мікроструктури по товщині приповерхневого шару епітаксійних плівок ЗП.

I. Експериментальна частина

1. Об'єктом дослідження є магнітна та кристалічна мікроструктури приповерхневих шарів епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату.

2. Предмет дослідження: зміни магнітної мікроструктури приповерхневих шарів епітаксійних плівок ЗП після імплантації йонами фосфору та оксигену і наступного відпалу; взаємозв'язок між магнітною мікроструктурою та параметрами дефектної кристалічної структури приповерхневих шарів плівок ЗП.

3. Дослідні зразки – монокристалічні плівки ЗП ($Y_3Fe_5O_{12}$) – вирощувалися методом рідкофазної епітаксії (РФЕ) на немагнітній підкладці гадоліній-галієвого гранату (ГГ, $Gd_3Ga_5O_{12}$) з кристалографічною площиною зрізу $\langle 111 \rangle$ в ізотермічних умовах за методикою Чохральського з розчину-розтопу складу $Y_2O_3 - Fe_2O_2 - PbO - B_2O_3$. Товщина підкладки становила $\sim 1,0$ мм, діаметр $\sim 76,0$ мм. Відтворюваність фізичних параметрів ЕФГП забезпечувалася підтримкою перенасичення розчину та його гомогенізацією шляхом обертання горизонтально розміщеної підкладки з частотою 1 с^{-1} під час одночасного рівномірного опускання зі швидкістю $0,04$ м/с. Отримано дві серії плівок товщиною $10,20$ та $2,44$ мкм, для яких швидкість росту становила $0,295$ та $0,331$ мкм/хв. відповідно. Температура росту становила 1237 К. Дослідні зразки вирощувалися із використанням установки "Garnet 3", НВП "Карат". Кристалографічна розорієнтація плівок не перевищувала 11° .

Отримані ЕФГП імплантувалися на установці "Везувій" йонами фосфору (енергія 65 кеВ, дози $5 \cdot 10^{14}$, $18 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) та йонами оксигену (енергія 90 кеВ, дози $1 \cdot 10^{12}$, $6 \cdot 10^{13}$, $2 \cdot 10^{14}$, $4 \cdot 10^{14}$, $5 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Саме такі режими

імплантації були вибрані для порівняння процесу радіаційного розпорядкування у випадку опромінення йонами фосфору ($E = 65$ кеВ) з переважанням ядерних енергетичних втрат ($\approx 75\%$ від загальних) та йонами оксигену ($E = 90$ кеВ) з переважанням електронних енергетичних втрат ($\approx 85\%$ від загальних).

Для попередження ефектів каналювання опромінення відбувалося під кутом 7° відносно нормалі до площини плівки. Щільність йонного струму під час імплантації не перевищувала $0,2$ мкА/см². З метою усунення утворених у результаті йонного опромінення радіаційних дефектів, підвищення термостабільності структури, часткового зняття механічних напруг та зміни магнітних характеристик при поверхневого шару проводився відпал імплантованих ЕФГП у потоці кисню за температури 1173 К впродовж 300 хв. Хемічне травлення епітаксійних плівок ЗП здійснювалося ортофосфорною кислотою за температури 388 К, швидкість травлювання плівки становила $0,015$ мкм/хв.

4. Методи дослідження. Магнітна та кристалічна мікроструктури приповерхневого шару плівок ЗП та їх зміни після імплантації йонами фосфору та оксигену та відпалу досліджувалися із застосуванням таких методів: конверсійна електронна мессбауерівська спектроскопія (КЕМС), резерфордівське зворотне розсіювання з каналюванням іонів (РЗР/К), двокристална X-промінева дифрактометрія (ДРД), математичне моделювання процесів радіаційного дефектоутворення.

Магнітна мікроструктура отриманих зразків вивчалася з допомогою методу КЕМС, що давало можливість отримати інформацію про мікромагнітні параметри тонкого (100 - 120 нм) приповерхневого шару, товщина якого співмірна з глибиною імплантаційних пошкоджень. Отримання спектрів для вихідних та імплантованих ЕФГП проводилось у режимі постійного прискорення із використанням ядерного гамма-резонансного спектрометра ЯГРС-4М. КЕМ спектри Fe^{57} отримувалися при кімнатній температурі з використанням джерела гамма-квантів Co^{57} в хромовій матриці з активністю ~ 35 мКи. Для реєстрації конверсійних електронів використовувався пропорційний газопоточний лічильник, який працював на суміші $96\%He + 4\%CH_4$. Калібрування КЕМ спектрів заліза проводилось відносно металічного $\alpha-Fe$. Аналіз спектрів здійснювався з використанням програмного забезпечення Univem MS_701.

X-проміневі структурні дослідження проводилися з використанням дифрактометра ДРОН-2,0. Прецизійні вимірювання сталих ґраток плівок та підкладок виконувалися методом Бонда. Визначення кута розорієнтації площини поверхні плівки ЗП від кристалографічної площини (111) здійснювалось із застосуванням оригінальної методики. Обертанням кристалу навколо нормалі

до його поверхні була задана кристалографічна площина, що орієнтувалася паралельно до осі гоніометра, при цьому кут між напрямками дифрагованого випромінювання і площиною зразка складав $\theta + \alpha$, (θ – кут Бреґга, α – кутове відхилення поверхні зразка від заданої кристалографічної площини). Поворот зразка на $\Delta\varphi = 180^\circ$ навколо нормалі до його поверхні ще раз орієнтував дану кристалографічну площину паралельно до осі гоніометра, при цьому для досягнення умови дифракційного відбивання кристал повертався на кут $\Delta\rho = 2\alpha$. Криві дифракційного відбивання отримувалися в симетричній геометрії Бреґга (відбиваюча площина (444), Cu-K α_1 -випромінювання).

Існування на поверхні зразків дефектного шару зумовлювало появу на отриманих для даних плівок кривих дифракційного відбивання (КДВ) додаткових напливів. Розрахунок профілів відносної зміни міжплощинної відстані здійснювався з використанням методики і програмного забезпечення, розробленого доцентом Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Кравцем В.І. та вдосконаленого доцентом Ярем'єм І.П.

Теоретичний розрахунок профілів розподілу за глибиною концентрації імпантованих йонів, зміщених йонів матриці та їх енергетичних втрат здійснювався методом Монте-Карло за допомогою програми SRIM-2003.

Для визначення координатної залежності параметрів дефектності радіаційно розупорядкованої структури ЗП використовувався метод РЗР/К. Для зондування використовувалися йони He^+ з енергією 2,0 МеВ. Поверхнево-бар'єрний детектор знаходився під кутом 160° до падаючого пучка за роздільної здатності спектрометра 5 кеВ. Обробка спектрів РЗР здійснювалася з використанням програмного забезпечення SIMNRA 6.0.

II. Результати та обговорення

1. Моделювання процесу імпантції монокристалічних плівок ЗП йонами фосфору (енергія 65 кеВ) та експериментальні дослідження постімпантційних змін магнітної і кристалічної мікроструктур приповерхневого шару цих плівок. За умов домінування пружного типу гальмування ($\approx 75\%$ інтегральних енергетичних втрат), при первинному радіаційному дефектоутворенні максимально ймовірним є процес генерації френкелівської пари – 47%; розвиток каскаду з двох атомів віддачі – 15%, трьох – 8%. Проективний пробіг йонів фосфору в структурі ЗП становить $46,2 \pm 1,6$ нм, процеси пружного дефектоутворення простягаються на глибину до 100 ± 3 нм. Дефектоутворення є ефективнішим в аніонній підґратці, для якої число зміщених йонів досягає 4,5 на 1 нм пробігу імпантанта, що

майже втричі перевищує аналогічний показник для йонів заліза. Ймовірність утворення дефекту є максимальною на глибині 35 ± 5 нм. Еволюція розупорядкування кристалічної структури передбачає перекриття каскадів вторинних зміщень і утворення розупорядкованих ділянок з лінійними розмірами 10-12 нм. Розрахункова товщина аморфізованого шару при дозі $1 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ складає 80 ± 5 нм.

Методом РЗР/К показано, що імпантція плівок ЗП йонами фосфору веде до порушення стехіометрії катіонів у шарі товщиною 100-130 нм, при цьому при очікуваному співвідношенні вмісту йонів ітрію та заліза $\frac{Y^{3+}}{Fe^{3+}} = \frac{3}{5}$, зафіксовано значення 0,479. Товщина розупорядкованого шару для дози опромінення $5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ складає 95 ± 6 нм, що корелює з даними моделювання. Для дози $1,8 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ вона зростає до 120 ± 7 нм, на поверхні плівки формується аморфізована ділянка товщиною 15-25 нм.

Отримані координатні залежності розподілу зміщених з регулярних позицій атомів у підґратках ітрію [Y] та феруму [Fe] для імпантованих зразків узгоджуються з результатами, що отримані під час моделювання. Після імпантції йонами фосфору з дозою $1,8 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ максимума профілів дефектів у катіонних підґратках плівок лежать на глибині 37 ± 2 нм, товщина порушеного шару становить 85 - 90 нм для дефектів підґратки [Y] та 95-105 нм для [Fe]. Відпал спричинює вихід максимуму концентрації дефектів на поверхню плівки, профіль дефектів простежується до глибини близько 20-30 нм (рис. 1).

Виявлено, що модель накопичення дефектів при перекритті окремих радіаційно розупорядкованих ділянок оптимально інтерпретує експериментальні дані, отримані методом РЗР/К, за припущення малої ймовірності перекриття каскадів атомних зіткнень і середній величині перерізу дефектоутворення $1,4 \cdot 10^{15}$ см 2 . Відпал (1173 К, 300 хв.) плівок ЗП, імпантованих йонами фосфору з підкритичною ($1,8 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$) дозою, не усуває повністю дефекти структури, що зумовлюється їх об'єднанням у дво- та тривимірні комплекси.

Методом ДРД зафіксовано аморфний стан приповерхневого шару плівок для всіх доз опромінення йонами фосфору ($E=65$ кеВ). На жодній з КДВ, отриманих для йонно-імпантованих зразків, не спостерігається додаткових осциляцій чи змін кутового розподілу інтенсивності дифрагованих Х-променів. Зафіксоване зменшення параметрів ґратки для імпантованих плівок ЗП не перевищувало 0,37%.

У приповерхневих шарах вихідних зразків методом КЕМ спектроскопії (рис. 2) виявлено йони Fe^{2+} ; причиною змін валентності та виключення йонів феруму з надобмінної взаємодії

є їх заміщення в октапозиціях немагнітними йонами Pb^{4+} у процесі росту плівки, що визначатиме належність Fe^{2+} до тетрапідгратки. Додатковою причиною появи йонів Fe^{2+} є порушення стехіометрії аніонної підгратки

кристалічної структури ЗП. Йони заліза у парамагнітному стані з'являються в приповерхневих шарах імплантованих плівок ЗП у результаті руйнування ланцюжків надобмінної взаємодії при генерації радіаційних дефектів.

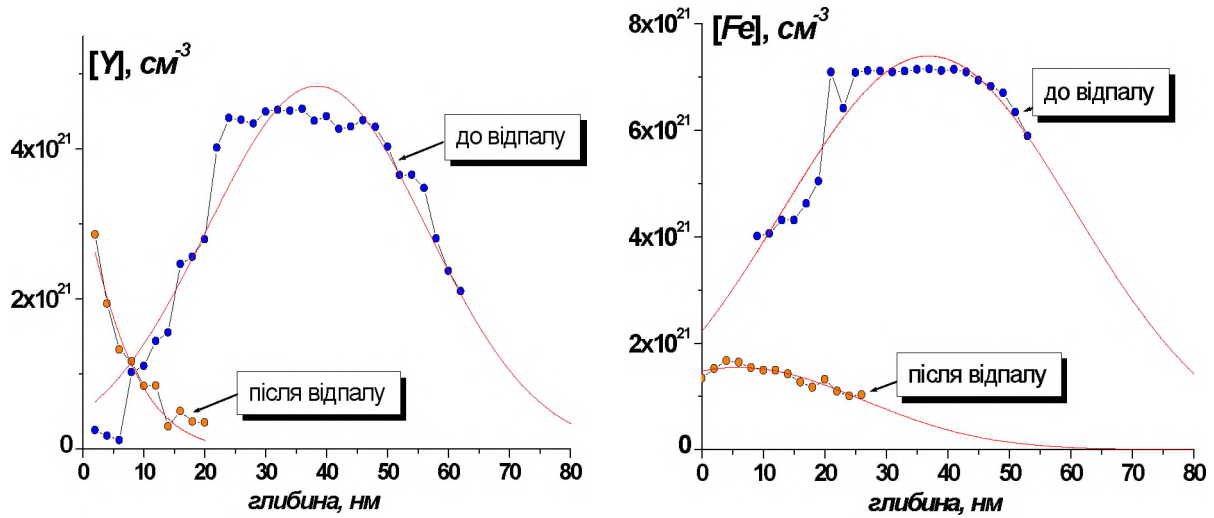


Рис. 1. Профілі розподілу зміщених з регулярних позицій йонів в підгратках ітрію $[Y]$ та феруму $[Fe]$ для плівки ЗП, імплантованої йонами фосфору ($E=65$ кеВ, $D=1,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) до та після відпалу.

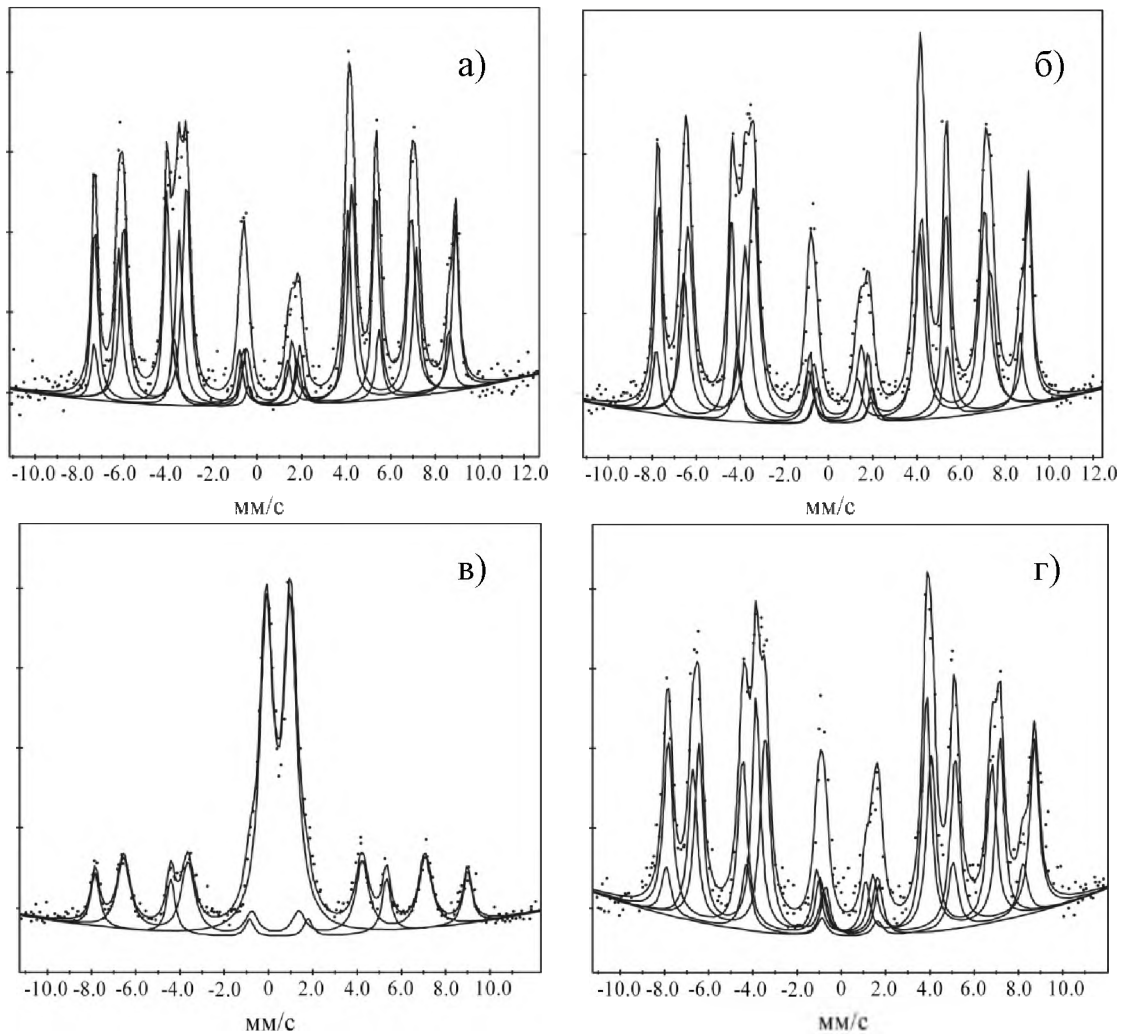


Рис. 2. КЕМ-спектри плівок ЗП: а – вихідний, б – вихідний після відпалу, в – імплантований йонами фосфору ($E = 65$ кеВ, $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), г – імплантований після відпалу.

Відношення заселеностей d - та a -позицій йонами заліза в структурі вихідного зразка рівне $n_d/n_a=1,47$ (теоретичне значення 1,50) і спадає з ростом дози імплантації, що передбачає більшу ефективність процесу дефектоутворення для октапідгратки. Для імплантованих зразків зафіксовано зміни величин ефективного магнітного поля на ядрах Fe^{57} (рис. 3, а), зумовлені деформаційно-індукованим перерозподілом спінової щільності електронів атомів Fe^{57} . На початковій стадії ($D=5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) імплантація викликає локальні зміни міжплощинної відстані – виникають напруги розтягу в напрямку, перпендикулярному до площини півки, і стиску – в напрямку, паралельному до неї. Одночасне збільшення ізомерних зсувів (рис. 3, б) свідчить про зменшення ступеня ковалентності зв'язку $Fe - O$ і пояснюється зростанням віддалі обмінної взаємодії, зменшенням перекриття електронних оболонок Fe^{3+} та O^{2-} та локалізацією хвильової функції $4s$ -електронів на ядрі Fe^{57} .

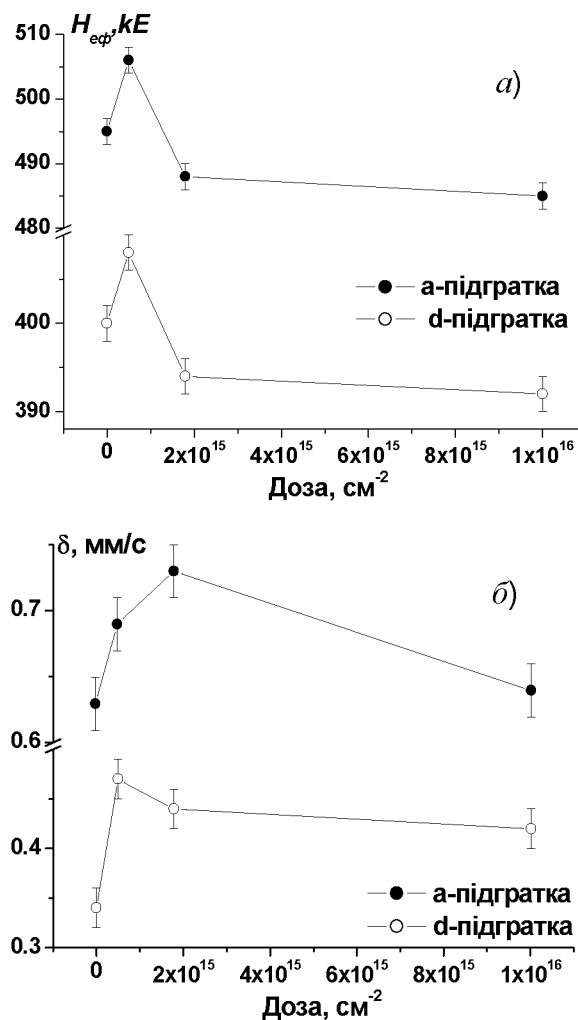


Рис. 3. Залежність ефективних магнітних полів (а) та ізомерних зсувів (б) для ядер йонів Fe^{3+} в a - і d -позиціях ЗП від дози імплантації йонами фосфору ($E = 65 \text{ кеВ}$).

Параметр x , що визначає електронну конфігурацію $3d^5 4s^x$ йонів Fe^{3+} , для d - та a -підграток вихідного зразка, дорівнює 0,10 та 0,03 відповідно. Збільшення дози опромінення на початковому етапі веде до зменшення x , що передбачає зменшення віддалі $Fe - O$. При збільшенні дози імплантації спостерігається тенденція до зростання x , зумовлена релаксацією напруг внаслідок появи в півці аморфізованих ділянок.

Аморфні кластери розглядалися як парамагнітні включення в феримагнітній матриці, концентрація c яких залежить від дози опромінення D як $c(D) = A \cdot (1 - \exp[-\beta D])$, де $\beta = N_0 \sigma_n V_0$, N_0 – концентрація йонів мішені, σ_n – переріз пружного дефектоутворення ($\sigma_n = 0,3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$), V_0 – середній об'єм аморфного кластера, A – нормуючий множник, та є прямо пропорційною відносному вмісту дублетної компоненти КЕМ спектру S_D (рис. 4). Розраховане усереднене значення об'єму розупорядкованої ділянки становить $(1,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$, що відповідає лінійним розмірам $12 \pm 2 \text{ нм}$.

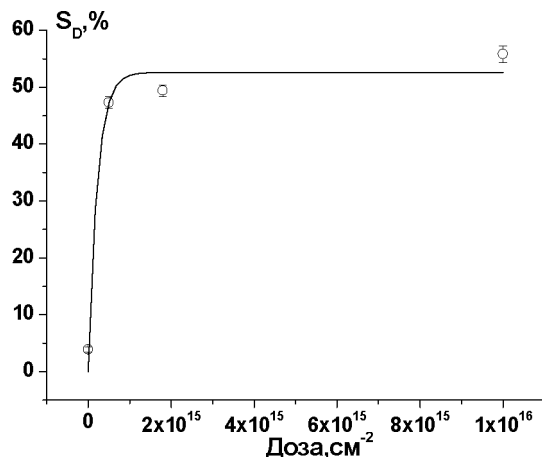


Рис. 4. Залежність відносного вмісту дублетної компоненти месбауєрівських спектрів півок ЗП від дози імплантації йонами фосфору ($E = 65 \text{ кеВ}$) (точки) та апроксимаційна крива $c(D)$.

Після відпалу півок ЗП, імплантованих йонами фосфору з дозою $D = 1,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ відношення n_d/n_a стає рівним $1,510 \pm 0,015$. Опромінення з дозою $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ призводить до невідновлюваних для застосованої температури відпалу процесів кристалічного і магнітного розупорядкування ($n_d/n_a = 1,340 \pm 0,018$).

Виявлено зменшення ефективних магнітних полів $H_{\text{эф}}$ на ядрах Fe^{57} для вихідного неімплантованого зразка після відпалу. Для відпалених імплантованих зразків типово спостерігається спадання $H_{\text{эф}}$ для мінімальної дози імплантації з подальшим зростанням. Зафіксовано симбатну зміну $H_{\text{эф}}$ для всіх підграток заліза відпалених зразків, що пояснюється величиною температури відпалу (1173 K), при якій

відновлюється як аніонна (до 673 К), так і катіонна (973-1173 К) геометрія.

X-проміньвим дифрактометричним методом виявлено домінування напруг стиску у приповерхневих шарах відпалених плівок ЗП, імпантованих йонами фосфору, яке пояснюється локалізацією імпантованих йонів при відпалі в аніонних вакансіях з посиленням ковалентної і послабленням йонної складових хемічного зв'язку. Профілі відносної зміни міжплощинної відстані для всіх відпалених імпантованих зразків є монотонно спадними (рис. 5). Інтегральна інтенсивність профілів і товщина порушеного шару зростають зі збільшенням дози імпантації.

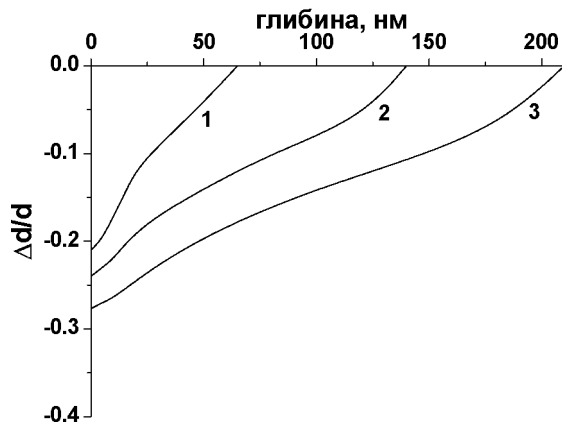


Рис. 5. Профілі відносної зміни міжплощинної відстані у приповерхневому шарі відпалених плівок ЗП, імпантованих йонами фосфору ($E=65$ кеВ) з дозами $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (1), $1,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (2), $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (3).

Відпал неімпантованого зразка викликає зменшення ізомерних зсувів для ядер Fe^{57} у всіх підгратках заліза, що пояснюється температурно-стимульованою релаксацією напруженого стану епітаксійної структури і збільшенням ступеня ковалентності хемічного зв'язку $Fe - O$. Тенденція до зростання ізомерних зсувів зі збільшенням дози опромінення для всіх магнітонееквівалентних позицій відпалених зразків визначається ростом ступеня спотворення симетрії аніонного оточення йонів феруму і зменшенням перекриття електронних оболонок Fe^{3+} та O^{2-} . Виявлено лінійний характер залежності величин ізомерних зсувів від наведених в епітаксійній структурі напруг стиску.

Встановлено, що магнітні моменти йонів феруму в a - та d -підгратках відпалених зразків близькі до колінарного стану. Спостережувана незначна неколінарність пояснюється входженням домішкових атомів у ланцюжки надобмінної взаємодії як на етапі епітаксійного росту плівки, так і в процесі відбудови радіаційно порушеного шару на її поверхні.

2. Вивчення змін магнітної і кристалічної мікроструктур приповерхневих шарів плівок ЗП після імпантації йонами кисню (енергія

90 кеВ). В цьому випадку домінуючими є непружні енергетичні втрати імпантанта при гальмуванні, інтегральне значення яких становило $\approx 85\%$ загальних.

Здійснювалось моделювання дефектоутворення як при пружному, так і непружному гальмуванні імпантанта в структурі ЗП. У першому випадку йон кисню передає атомам мішені в середньому 100-150 еВ на 1 нм пробігу. Встановлено, що $\sim 81\%$ активіт зіткнень призводять до формування первинних дефектів "зміщений атом – вакансія". Профіль енерговиділення в ядерну підсистему мішені при гальмуванні імпантанта за цих умов володіє максимумом у ділянці глибин 75-110 нм. Втрати енергії зміщених йонів мішені становлять до 10% величини пружних втрат імпантанта.

У процесі набору дози відбувається накопичення точкових дефектів із наступним їх зв'язуванням у комплекси. Радіус зони нестійкості, в межах якої ймовірність рекомбінації пари "вакансія - вкорінений йон" максимальна, для випадку йонів кисню становить $\approx 0,35$ нм. Найімовірнішим механізмом розупорядкування структури є гомогенне зародження аморфної зони як результат взаємодії дифундуючих простих дефектів з наступним утворенням нерухомого зародка нової фази, на якому накопичуватимуться інші дефекти (коагуляційний механізм).

Аналізувалась можливість генерації точкових дефектів при релаксації збудженої електронної підсистеми кристалу. Розраховано ймовірність електростатичного викиду утвореного в результаті оже-каскаду короткоживучого йона в міжвузля після йонізації імпантантом внутрішніх оболонок двох атомів гратки, розмішених у сусідніх вузлах. Показано, що концентрація дефектів, утворених за таким механізмом після ударної йонізації атомів кисню при опроміненні йонами кисню ($D = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) у шарі $x \leq 50$ нм, не перевищуватиме 1% від концентрації дефектів, генерованих при ядерному гальмуванні.

Аналіза спектрів РЗР / К показала, що вже при дозі $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ порушений шар стає повністю аморфним. Для дози опромінення $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ товщина аморфного шару становить 140 нм, що узгоджується з результатами теоретичних розрахунків. Після відпалу (1173 К, 300 хв., киснева атмосфера) радіаційні дефекти релаксують. Залишкова деформація у відпалених плівках ЗП зумовлюється наявністю у міжвузлях надстехіометричного кисню.

За даними КЕМС швидкість руйнування октапідгратки при імпантації йонами кисню ($E = 90$ кеВ) є вищою порівняно з тетрапідграткою. Як і для імпантації йонами фосфору, спостерігається симбатний характер зміни H_{ef} на ядрах йонів феруму в a - і d -підгратках з ростом дози опромінення. Проте, в даному випадку для малих доз імпантації спостерігається локальний

мінімум, як для величин H_{ef} , так і для значень ізомерних зсувів (рис. 6, а, б).

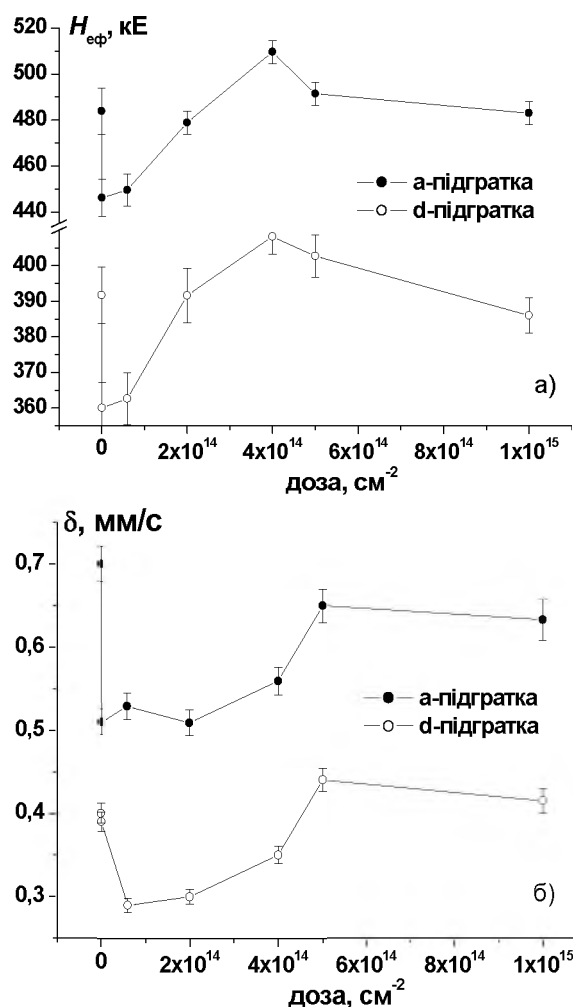


Рис. 6. Залежність ефективних магнітних полів (а) та ізомерних зсувів (б) для ядер йонів Fe^{3+} в a - і d -позиціях структури ЗП від дози імплантації йонами оксигену ($E = 90$ кеВ).

Спостережувана зміна параметрів месбауєрівських спектрів означає збільшення ступеня ковалентності хемічного зв'язку $Fe-O$, зменшення віддалі обмінної взаємодії і збільшення перекриття електронних оболонок Fe^{3+} та O^{2-} . Для опромінених плівок, приповерхневий шар яких перебуває в пружно деформованому стані ($D \leq 4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), спостерігається ріст величини H_{ef} зі збільшенням дози імплантації йонів оксигену з одночасною тенденцією до збільшення величин ізомерних зсувів. Ймовірно, імплантація з $D = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ призводить до релаксації ростових напруг в епіструктурі. Подальше збільшення дози опромінення веде до зростання напруг розтягу в напрямку нормалі до площини плівки, що відображається у збільшенні H_{ef} . Руйнування ґратки призводить до припинення цього росту і для доз $> 4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ – до початку спаду ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} як в a -, так і в d -позиціях, що зумовлюється порушенням обмінних зв'язків $Fe-O$.

Таким чином, зафіксовано наявність різних механізмів руйнування магнітної мікроструктури ЗП при імплантації йонами фосфору та оксигену. Причиною зафіксованих відмінностей є локалізація йонів фосфору в аніонних вакансіях кристалічної ґратки ЗП.

Вважаючи, що концентрація утворених у процесі каскадів атом-атомних зіткнень аморфних ділянок кристалу прямо пропорційна відносному вмісту дублетної компоненти месбауєрівських спектрів (рис. 7), визначено усереднений об'єм розупорядкованих кластерів – $(8,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3$, що відповідає лінійним розмірам $4,3 \pm 0,3$ нм. Мікроділянка кристалу після каскаду атом-атомних зіткнень складається з аморфного ядра і дефектної кристалічної зони, що його оточує. При низьких дозах опромінення йонні треки не перекриваються, дефектність структури мінімальна. При дозах імплантації $D = (4 \div 6) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ починається поступове накопичення точкових дефектів з наступним зв'язуванням їх у прості комплекси, що відображається зростанням швидкості зміни $c(D)$ у діапазоні $D = 10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (рис. 7). Подальше збільшення дози призводить до появи комплексів, здатних приєднувати до себе рухливі точкові дефекти, утворення аморфних ділянок та їх злиття, що зумовлює поступовий вихід залежності $S(D)$ на плато ($D \geq 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) (рис. 7).

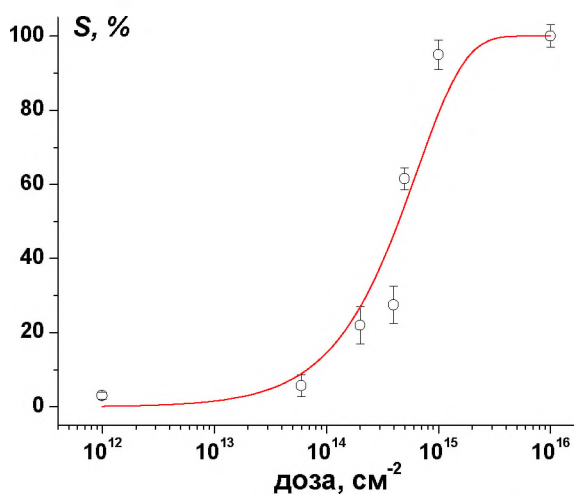


Рис. 7. Залежність відносного вмісту дублетної компоненти месбауєрівських спектрів плівок ЗП від дози імплантації йонами оксигену ($E = 90$ кеВ) (точки) та апроксимаційна крива функції $c(D)$.

Аморфний шар на поверхні плівки ЗП при вибраних умовах імплантації на початковій стадії його формування (об'єднання розупорядкованих ділянок) має товщину 90-100 нм (доза $(1 \div 2) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), після чого його ріст продовжується в напрямку від поверхні, досягаючи при значенні дози $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ товщини 180-190 нм. Сумарна концентрація первинних дефектів у аніонній та катйонній підґратках ЗП при

опроміненні йонами оксигену ($E=90$ кеВ) для дози опромінення $5 \cdot 10^{14}$ см⁻², при якій за даними КЕМС, починається аморфізація структури плівки, становить $2,2 \cdot 10^{22}$ см⁻³. Відпал імплантованих зразків у потоці кисню за 1173 К призводить до часткового відновлення кристалічної та магнітної підґраток ЗП, ступінь якого обернено пропорційна величині дози попередньої імплантації.

3. Розподіл параметрів магнітної мікроструктури за товщиною приповерхневого шару, неімплантованих епітаксійних плівок ЗП методом КЕМС з використанням поширеного травлення в ортофосфорній кислоті.

Виявлено, що дублетна компонента спостерігається в месбауерівських спектрах, отриманих для вихідного зразка та після травлювання приповерхневого шару товщиною 0,075 мкм, після чого в межах похибки вимірювання та апроксимації не виділяється. Перехід йонів феруму в парамагнітний стан відбувається, якщо число їх магнітних сусідів не перевищує двох. Додатковим чинником, що вносить вклад у величину концентрації йонів є ростові дефекти аніонної підґратки структури ЗП в приповерхневому шарі плівки. Зміна ступеня валентності феруму $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ зумовлюється заміщенням йонів феруму в першій катйонній координаційній сфері на немагнітні йони Pb^{4+} з розчину - розтопу на фінальній стадії рідкофазної епітаксії. Зважаючи на те, що з приповерхневого шару плівки ЗП товщиною 100 нм емітують близько 83% кількості конверсійних електронів, можна зробити висновок, що товщина перехідного шару, збагаченого йонами плумбуму, становить 0,15-0,18 мкм.

Виявлено, що відношення заселеностей тетра- та октаедричної підґраток йонами феруму відхиляється від стехіометричного для всього досліджуваного діапазону глибин, наближаючись до нього за законом:

$$\frac{n_d}{n_a} = 1,498 - 0,134 \exp\left[-\frac{z}{0,102}\right],$$

де z – товщина стравленого шару.

Встановлення стехіометричних значень заселеності підґраток відбувається на глибині 0,40-0,50 мкм.

Ефективні магнітні поля на ядрах Fe^{57} в октаедричних магнітнееквівалентних позиціях структури ЗП набувають мінімального значення після травлювання шару плівки товщиною 0,15 мкм. Аналогічний мінімум, хоча й порівняно слабше виражений, спостерігається за величинами ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} у тетраедричних позиціях, що передбачає зменшення спінової щільності електронів на ядрах Fe^{57} . Цей факт знаходить відображення на залежностях величин ізомерних зсувів для всіх підґраток від товщини стравленого шару.

Йон Fe^{3+} у високоспіновому стані в тетраедричному кисневому оточенні володіє напівзаповненою сферичносиметричною $3d$ -оболонкою, а в октаедричному оточенні – заповненою сферичносиметричною електронною підоболонкою t_{2g} , тобто градієнт електричного поля (ГЕП), зумовлений несферичними валентними оболонками месбауерівського атома, для обох випадків відсутній. Для модельної структури ЗП було розраховано величину та знак компонент V_{zz} кристалічного ГЕП в місці локалізації атомів Fe для нееквівалентних a -та d -позицій: $(V_{zz})_a^{cp} = -5,8 \cdot 10^{20}$ В/м² та $(V_{zz})_d^{cp} = 1,5 \cdot 10^{21}$ В/м². Порівнюючи знаки експериментально встановлених та теоретично розрахованих компонент ГЕП на ядрі Fe^{57} , виявлено, що для аніонних октаедрів, які формуватимуть a_2 -позиції, характерними є деформації як стиску, так і розтягу, в той час як для октаедрів, які формуватимуть a_1 -позиції, характерними є тільки деформації розтягу, причому їх величини відносно менші та порівняно незначно змінюються за товщиною приповерхневого шару.

Часткова неколінеарність магнітних моментів a - та d -підґраток структури ЗП зумовлюється ростовими заміщеннями йонів Fe^{3+} немагнітними йонами і є максимальною в приповерхневому шарі товщиною 0,15-0,18 мкм.

Висновки

1. Встановлено, що при імплантації плівок ЗП йонами фосфору ($E = 65$ кеВ) з дозами, при яких зберігається пружно-деформований стан приповерхневого шару, спостерігається зростання ефективних магнітних полів H_{ef} на ядрах Fe^{57} з одночасним збільшенням ізомерних зсувів δ , тоді як для випадку опромінення йонами оксигену виявлено зменшення величин H_{ef} та δ . Виявлені відмінності пояснюються деформаційно-індукованими змінами ступеня ковалентності зв'язку $Fe - O$ та віддалі обмінної взаємодії.

2. Вперше зафіксовано домінування напруг стиску в напрямку нормалі до площини поверхні імплантованих йонами фосфору та відпалених за 1173 К епітаксійних плівок ЗП, вирощених на підкладках ГГ з площиною зрізу (111), що пояснюється локалізацією йонів фосфору в аніонних вакансіях ґратки з посиленням ковалентної і послабленням йонної складових зв'язку $Fe - O$. Виявлено лінійний характер залежності величин ізомерних зсувів від наведених у півці напруг стиску для відпалених плівок ЗП, імплантованих йонами фосфору.

3. Встановлено симбатний характер зміни ефективних магнітних полів на ядрах йонів феруму в окта- і тетраедричних позиціях кристалічної ґратки ЗП з ростом дози опромінення йонами фосфору та оксигену.

4. Значення середніх об'ємів радіаційно-розупорядкованих ділянок, утворених при імплантації плівок ЗП йонами фосфору ($E = 65$ кеВ) та кисню ($E = 90$ кеВ), становлять $(1,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-18}$ см³ та $(8,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-20}$ см³ відповідно.

5. Показано, що механізми руйнування кристалічної структури приповерхневого шару плівок ЗП при опроміненні йонами фосфору ($E = 65$ кеВ) та кисню ($E = 90$ кеВ) є близькими внаслідок малої ймовірності генерації точкових дефектів при релаксації збудженої електронної підсистеми кристалу.

6. З'ясовано, що імплантація плівок ЗП йонами фосфору ($E = 65$ кеВ) з дозами $5 \cdot 10^{14}$ та $1,8 \cdot 10^{15}$ см⁻² викликає формування розупорядкованого шару товщиною 95 ± 6 та 120 ± 7 нм відповідно. Аморфна ділянка зароджується в зоні максимуму пружних енергетичних втрат (глибина 35 ± 5 нм) та розширюється при рості дози опромінення як до поверхні, так і вглиб плівки.

7. Виявлено, що імплантація плівок ЗП йонами кисню ($E = 90$ кеВ) з дозою опромінення $5 \cdot 10^{14}$ см⁻² викликає появу аморфних ділянок; при дозі $2 \cdot 10^{15}$ см⁻² спостерігається формування приповерхневого аморфного шару товщиною 90-100 нм, який при дозі $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² розширюється до 180-190 нм.

8. Показано, що зміна ступеня валентності феруму $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, зумовлена ростовим входженням у кристалічну структуру ЗП йонів Pb^{4+} , Pb^{2+} та Pt^{4+} , має місце в приповерхневих шарах плівки товщиною 0,15-0,18 мкм. Встановлення стехіометричних значень заселеностей окта- і тетраедричних підґраток структури катйонами феруму відбувається на глибині 0,40-0,50 мкм.

Наукова новизна отриманих результатів

Застосування комплексного підходу до вивчення властивостей приповерхневих шарів вихідних та модифікованих йонною імплантацією і відпадом епітаксійних плівок ЗП дозволило встановити загальні закономірності формування при епітаксійному рості та трансформації при імплантації і відпаді їх магнітної мікроструктури. При цьому вперше отримано такі наукові результати:

1. Встановлено, що внаслідок деформаційно індукованих змін ступеня ковалентності зв'язку $Fe - O$ при імплантації плівок залізо-ітрієвого гранату йонами фосфору для доз, при яких зберігається пружно-деформований стан при-

поверхневого шару, спостерігається ріст величин ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} , тоді як при опроміненні йонами кисню зафіксовано їх зменшення.

2. Виявлено симбатну зміну ефективних полів на ядрах йонів феруму як в a -, так і в d -підґратках кристалічної структури приповерхневого шару плівок ЗП із ростом дози опромінення йонами фосфору та кисню.

3. Отримано дані про просторову орієнтацію векторів магнітних моментів окремих підґраток феруму кристалічної структури епітаксійних плівок ЗП, імплантованих йонами фосфору.

4. Виявлено домінування напруг стиску в напрямку нормалі до площини поверхні імплантованих йонами фосфору та відпалених за 1173 К епітаксійних плівок ЗП, вирощених на підкладках ПТ з площиною зрізу (111).

5. Показано, що зміна ступеня валентності феруму $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, зумовлена ростовим входженням у кристалічну структуру ЗП йонів Pb^{4+} , Pb^{2+} , Pt^{4+} та порушеннями стехіометрії аніонної підґратки, має місце в приповерхневих шарах плівки товщиною 0,15-0,18 мкм.

Практичне значення отриманих результатів

1. Дослідження взаємозв'язків між параметрами дефектної кристалічної структури приповерхневого шару плівок ЗП та характеристиками його магнітної мікроструктури поглиблює розуміння особливостей радіаційного дефектоутворення в складних оксидних сполуках і відкриває можливості вдосконалення технологій цілеспрямованої локальної модифікації магнітних властивостей таких монокристалічних епіструктур.

2. Розвинуті в роботі методологічні підходи до аналізу електронно-ядерних взаємодій у антиферомагнітних монокристалічних плівках, в яких резонансні ядра знаходяться в різних кристалографічно- та магнітонееквівалентних положеннях, можуть знайти широке практичне застосування, забезпечуючи точність, достовірність та інформативність отриманого наукового результату. Вивчення змін мікромагнітних параметрів радіаційно порушеного шару епітаксійних плівок ЗП після відпаду має важливе практичне значення при прогнозуванні часостабільності експлуатаційних параметрів пристроїв на основі таких функціональних матеріалів.

Література

1. Остафійчук Б.К. Механізм формування магнітної макроструктури $Y_3Fe_5O_{12}$ при імплантації легкими та важкими йонами / Б.К. Остафійчук, В.М. Ткачук, О.М. Ткачук, В.М. Пилипів, В.І. Кравець, О.О. Григорук // Фізика і хімія твердого тіла – 2006. – Т. 7, № 4 – С. 629-633.

2. **Остафійчук Б.К.** Особливості радіаційного дефектоутворення в приповерхневих шарах епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату при імплантації іонами фосфору / Б.К. Остафійчук, В.М. Пилипів, В.Д. Федорів, В.О. Коцюбинський, О.О. Григорук // Фізика і хімія твердого тіла – 2007. – Т. 8, № 1 – С. 41-47.
3. **Остафійчук Б.К.** Трансформація магнітної мікроструктури приповерхневих шарів епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату після імплантації іонами фосфору та відпалу / Б.К. Остафійчук, В.М. Пилипів, В.О. Коцюбинський, В.Д. Федорів, О.О. Григорук // Фізика і хімія твердого тіла – 2007. – Т. 8, № 2 – С. 273-280.
4. **Остафійчук Б.К.** Розподіл з глибиною параметрів надтонкої взаємодії в поверхневому шарі плівки залізо-ітрієвого гранату / Б.К. Остафійчук, В.М. Пилипів, В.М. Ткачук, О.М. Ткачук, О.О. Григорук, С.І. Яремій // Фізика і хімія твердого тіла – 2007. – Т. 8, № 3 – С. 513-516.
5. **Остафійчук Б.К.** Моделювання радіаційних та релаксаційних процесів в імплантованих іонами кисню плівках залізо-ітрієвого гранату / Б.К. Остафійчук, В.М. Ткачук, О.М. Ткачук, В.М. Пилипів, О.О. Григорук // Доповіді Національної академії наук України. – 2008. – №7. – С.82-85.
6. **Пилипів В.М.** Термостимульоване відновлення магнітної мікроструктури приповерхневого шару епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату імплантованих іонами фосфору / В.М. Пилипів, В.О. Коцюбинський, О.О. Григорук // Матеріали XI Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок. – Івано-Франківськ, 2007р.: тези доп. – Т.1. – С.95-96.
7. **Пилипів В.М.** Математичне моделювання процесу радіаційного дефектоутворення в приповерхневому шарі епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату при імплантації іонами фосфору / В.М. Пилипів, О.О. Григорук // Матеріали XI Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок. – Івано-Франківськ, 2007р.: тези доп. – Т.2. – С.29-30.
8. **Пилипів В.М.** Моделювання радіаційних та релаксаційних процесів в поверхневих шарах плівок ЗП, імплантованих іонами кисню / В.М. Пилипів, В.М. Ткачук, О.М. Ткачук, О.О. Григорук // Матеріали XII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок, 18-23 травня 2009 р.: тези доп. – Т.2. – Івано-Франківськ, 2009. – С.238-239.
9. **Григорук А.О.** Структурное разупорядочение в приповерхностных слоях эпитаксиальных пленок железо-иттриевого граната имплантированных ионами фосфора / А.О. Григорук, В.М. Пыльпив // Материалы II Международной научной конференции Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина, 19-22 октября 2010.: тезисы докл., – Киев, 2010. – С.562.

Григорук О.О. – інженер II категорії Науково-дослідного інституту ВАТ «Укрнафта».

Рецензент

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