

В.М. Пилипів<sup>1</sup>, В.О. Коцюбинський<sup>1</sup>, Б.К. Остафійчук<sup>1</sup>, О.З. Гарпуль<sup>1</sup>,  
Artur Włachowski<sup>2</sup>, Krzysztof Ruebenbauer<sup>2</sup>, Jan Żukrowski<sup>3</sup>, В.В. Прокопів<sup>1</sup>

## Порівняльний аналіз перебігу розупорядкування кристалічної та магнітної мікроструктур приповерхневих шарів плівок ЗП при імплантації іонами фтору та кремнію

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

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

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

Здійснено порівняльний аналіз процесів радіаційного розупорядкування структури приповерхневого шару епітаксійної плівки залізо-ітрієвого гранату (ЗП) та його магнітної мікроструктури при імплантації іонами  $F^+$  та  $Si^+$  з енергією 90 кеВ і дозами  $1 \cdot 10^{13}$ ,  $6 \cdot 10^{13}$  та  $1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Теоретичні результати моделювання розподілів енергетичних втрат іонів-імплантантів, ймовірностей утворення каскадів вторинних змішень, профілів структурного розупорядкування співставлено з результатами обробки експериментальних конверсійних електронних месбауерівських (КЕМ) спектрів.

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

*Стаття постуила до редакції 01.04.2012; прийнята до друку 15.09.2012.*

### Вступ

Залізо-ітрієвий гранат – поліфункціональний феромагнітний матеріал, широкі перспективи застосування якого зумовлюються унікальним поєднанням структурних та магнітних властивостей, якими можна гнучко керувати в процесі синтезу та постобробки. Плівки ЗП широко застосовуються в функціональній електроніці, зокрема, в якості активного середовища для пристроїв на спінових хвилях, що працюють в області надвисоких частот, магнітооптичних пристроїв (модуляторів, аналізаторів, дефлекторів), сенсорів візуалізації магнітних полів. Водночас, епітаксійні плівки ЗП є зручним модельним об'єктом для дослідження взаємозв'язків між кристалічною та магнітною мікроструктурами, що зумовлено наявністю трьох пов'язаних феромагнітною взаємодією катіонних підґраток. Для більшості напрямів практичного застосування плівок ЗП визначальну роль відіграють саме властивості приповерхневого шару, тому пошук і розробка методів керування його параметрами є актуальним завданням, розв'язання якого дозволить оптимізувати та покращити функціональні характеристики мікро- та наноелектронних пристроїв. Одним із найбільш перспективних методів обробки приповерхневого шару плівок ЗП є іонна

імплантація, перевагами якої є технологічна гнучкість в порівнянні з нерівноважними характеристиками процесу, що дозволяє подолати недоліки хіміко-термічних методів. Розуміння фізичної суті процесів, що відбуваються в приповерхневому шарі при його утворенні та еволюції, є необхідною передумовою для створення функціональних матеріалів з наперед заданими властивостями. Тематика радіаційного дефектоутворення в плівках ЗП, незважаючи на фундаментальні напрацювання, залишає відкритим ряд важливих питань.

### I. Експеримент

Дослідні зразки – монокристалічні плівки ЗП ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) – вирощувалися з розчину-розплаву складу  $Y_2O_3 - Fe_2O_3 - PbO - B_2O_3$  методом рідкофазової епітаксії на немагнітній підкладці гадоліній-галієвого гранату (ГГГ,  $Gd_3Ga_5O_{12}$ ) з кристалографічною площиною зрізу  $\langle 111 \rangle$  в ізотермічних умовах за методикою Чохральського із використанням установки "Garnet 3", НВП "Карат"

(м. Львів). Товщина підкладки становила 1,0 мм, діаметр 76,0 мм. Відтворюваність фізичних параметрів плівок забезпечувалася підтримкою перенасичення розчину та його гомогенізацією шляхом обертання горизонтально розміщеної підкладки з частотою 60 об/хв при одночасному рівномірному опусканні зі швидкістю 0,04 м/с. Серію досліджуваних зразків отримано із однієї епітаксійної структури ЗП/ГП з товщиною плівки ЗП 4,28 мкм. Температура росту становила 964 °С. Кристалографічна розорієнтація плівок не перевищувала 11°.

Отримані зразки імпантувалися на прискорювачі МРВ-2 фірми "Balzers" іонами  $F^+$  та  $Si^+$  з однаковими енергіями - 90 кеВ і дозами  $1 \cdot 10^{13}$ ,  $6 \cdot 10^{13}$  та  $1 \cdot 10^{14}$   $см^{-2}$ , в умовах, які виключають ефект каналювання.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Метою роботи є порівняння процесів радіаційного розупорядкування для випадків опромінення іонами  $Si^+$  з превалюванням ядерних енергетичних втрат ( $\approx 80\%$  від загальних) та іонами  $F^+$ , для яких пружні і непружні втрати при гальмуванні становлять відповідно 60 та 40% (рис. 1).

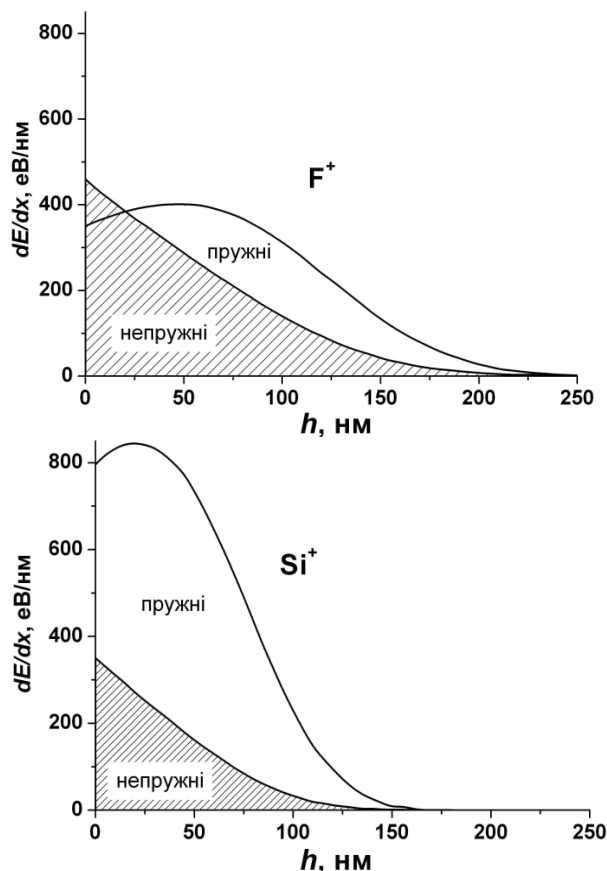


Рис. 1. Розподіл з глибиною порушеного шару пружних та непружних енергетичних втрат імпантанта на одиниці довжини пробігу для

випадків опромінення плівок ЗП іонами  $F^+$  та  $Si^+$  з енергією 90 кеВ.

Теоретичний розрахунок профілів розподілу за глибиною концентрації імпантованих іонів, зміщених іонів матриці та їх енергетичних втрат здійснювався методом Монте-Карло за допомогою програми SRIM-2003 (рис. 2).

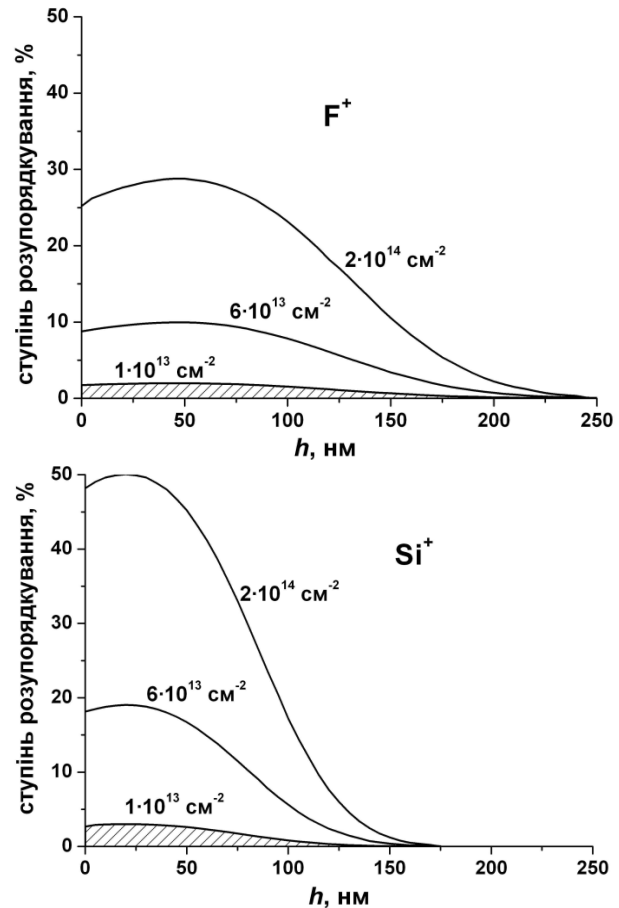


Рис. 2. Теоретично розраховані профілі ступеня структурного розупорядкування приповерхневого шару плівок ЗП для випадків їх опромінення іонами  $F^+$  та  $Si^+$  з енергією 90 кеВ і дозами  $1 \cdot 10^{13}$ ,  $6 \cdot 10^{13}$  та  $1 \cdot 10^{14}$   $см^{-2}$ .

Таким чином, для застосованих доз опромінення розупорядкування структури ЗП не перевищує 50%. Відповідно до висновків роботи [1], пружний характер порушень зберігається для діапазону ступенів розупорядкування 0,28-0,61 незалежно від енергії імпантанта та дози опромінення, тоді як релаксація механічних напруг і пластичні перетворення в кристалі спостерігаються при перевищенні значення 0,61. Водночас, при імпантації іонами  $Si^+$  профіль генерованих дефектів вузький і безпосередньо прилягає до поверхні плівки, що, враховуючи ймовірну міграцію зміщених з регулярних позицій – іонів ґратки, може призвести до формування аморфізованого шару.

Для перевірки цього припущення при діагностиці приповерхневого шару плівок ЗП нами застосовано метод конверсійної електронної месбауерівської спектроскопії (КЕМС), що дозволяє отримати

інформацію про магнітні параметри тонкого приповерхневого шару, товщина якого співрозмірна з глибиною імплантаційних пошкоджень. Отримання спектрів для вихідних та імплантованих плівок проводилось у режимі постійного прискорення із використанням ядерного гама-резонансного спектрометра ЯГРС-4М. КЕМ спектри  $Fe^{57}$  отримувалися при кімнатній температурі з використанням джерела гама-квантів  $Co^{57}$  в хромовій матриці з активністю  $\sim 35$  мКи. Для реєстрації конверсійних електронів використовувався пропорційний газопроточний 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.

Розрахунки, базовані на теорії [2], показують, що з області товщиною 100 нм емітує близько 83% конверсійних електронів, тому месбауерівський спектр несе інформацію про магнітну та кристалічну мікроструктури тонкого приповерхневого шару плівки (рис. 3). Таким чином, метод дозволяє фіксувати інтегральні характеристики практично всієї товщини радіаційно-порушеного шару при імплантації ЗП іонами  $Si^+$  і близько 75-80% дефектного шару, утвореного при опроміненні іонами  $F^+$ .

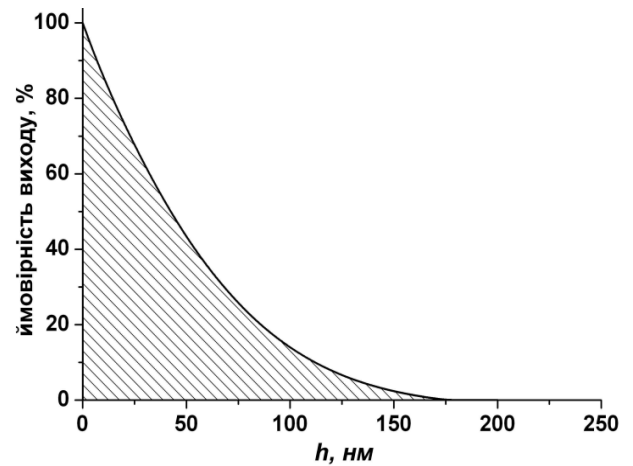
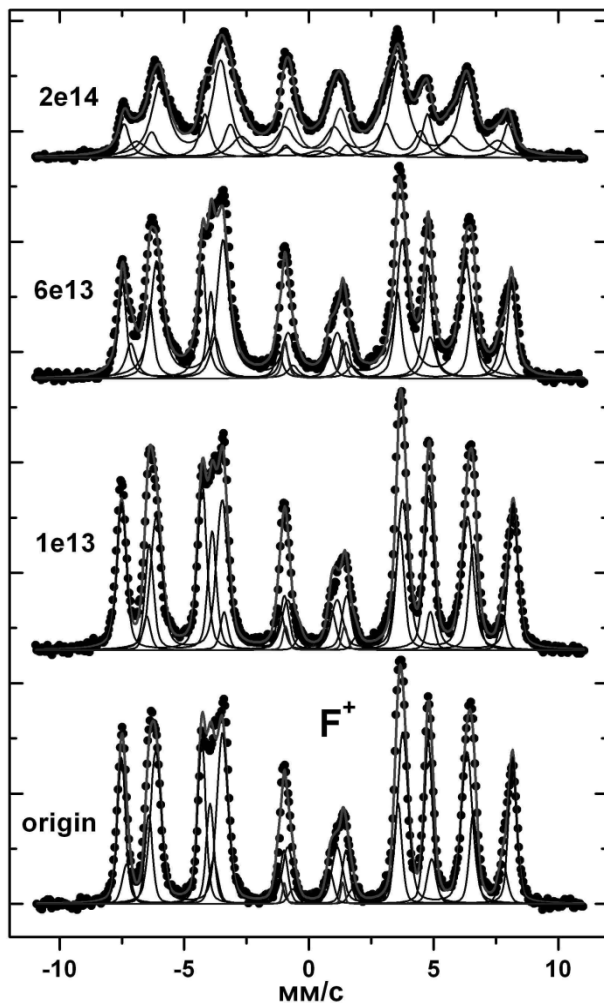


Рис. 3. Ймовірність виходу конверсійних електронів як функція глибини їх генерації.

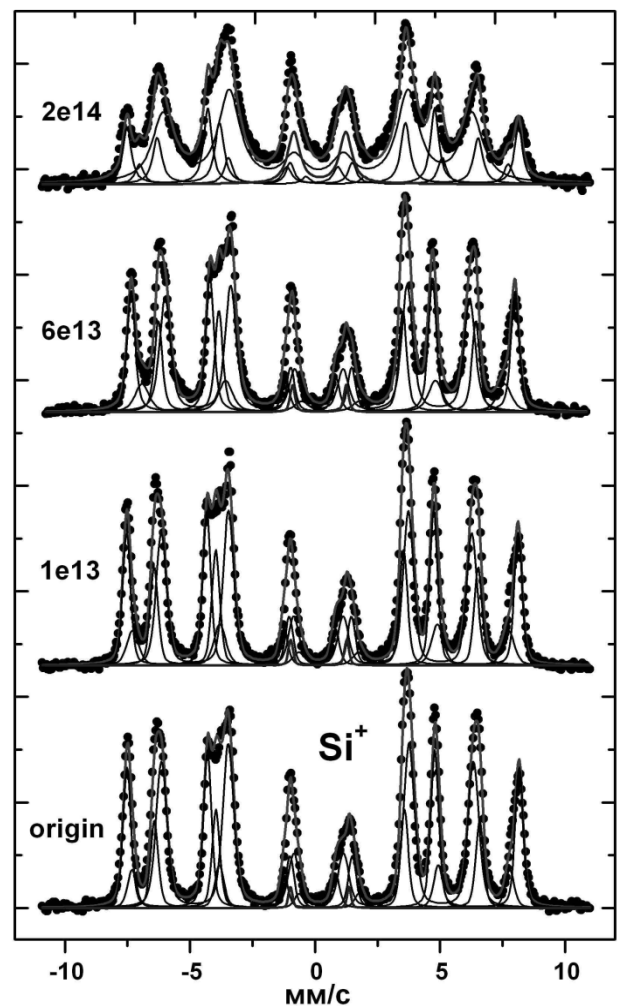
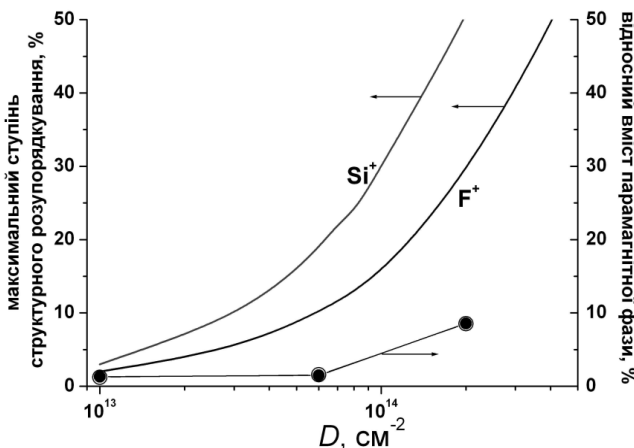


Рис. 4. Конверсійно-електронні месбауерівські спектри плівок ЗП для випадків їх опромінення іонами  $F^+$  та  $Si^+$  з енергією 90 кеВ і дозами  $1 \cdot 10^{13}$ ,  $6 \cdot 10^{13}$  та  $1 \cdot 10^{14}$   $cm^{-2}$ .

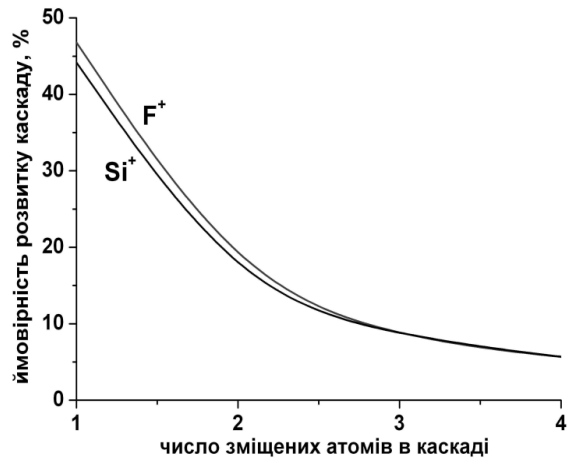
Аналіз експериментальних конверсійно-електронних месбауерівських спектрів, отриманих для плівок ЗП, імплантованих  $F^+$  і  $Si^+$  з енергією 90 кеВ в одному діапазоні доз (рис. 4), базувався на наступних положеннях. Незважаючи на те, що експериментальний спектр плівки ЗП, відповідно до кристалографічних передумов, повинен складатися із трьох зєсманівських секстетів, які відповідають ядрам  $Fe^{57}$  в  $d$ -підгратці (полярний кут між напрямком ГЕП на ядрі та напрямком поширення  $g$ -променів  $q_{1,2,3}^d = 54^\circ 44'$ ) та  $a$ -підгратці (кути  $q_4^a = 0$  і  $q_{5,6,7}^a = 70^\circ 32'$ ), адекватний результат було отримано тільки за умови припущення про наявність двох магнітонееквівалентних тетракоординованих позицій іонів  $Fe^{3+}$ . Причиною цього є порушення аніонної стехіометрії приповерхневого шару плівки ЗП внаслідок нерівноважності процесу її росту та входженням в гранатову структуру домішкових атомів з розчину-розплаву на завершальних етапах епітаксії. Водночас, навіть у спектрі неімплантованого зразка зафіксовано наявність дублетної компоненти, що, зважаючи на величини квадрупольного розщеплення компоненти, пояснюється присутністю в приповерхневому шарі плівки ЗП іонів  $Fe^{2+}$  у парамагнітному стані, причому можна відмітити значний ріст енергії розщеплення енергетичних рівнів  $3d$ -електронів кристалічним полем порівняно з енергією їх спарювання на одній орбіталі і про перехід заліза у високоспіновий стан.

Порівняння теоретично розрахованих дозових залежностей максимального ступеня розупорядкування ґратки ЗП при імплантації  $F^+$  і  $Si^+$  з енергією 90 кеВ та відносного вмісту парамагнітної фази в спектрах цих плівок (рис. 5) виявило, що швидкість руйнування структури є меншою за очікувану. Водночас, очікувалася певна відмінність в швидкостях проходження процесу аморфізації для  $F^+$  і  $Si^+$ , в той час як експериментально показано, що для застосованого діапазону доз цей параметр практично не залежить від маси іона-імплантанта.



**Рис. 5.** Дозові залежності максимального ступеня структурного розупорядкування ґратки ЗП для випадків імплантації іонами  $F^+$  та  $Si^+$  з енергією 90 кеВ та відносного вмісту парамагнітної фази в месбауерівських спектрах цих плівок.

Спостережувані факти пояснюються подібним механізмом дефектоутворення при імплантації  $F^+$  і  $Si^+$ . Відповідно до [3], при опроміненні іонами середньої маси ( $10 \text{ а.о.м.} < M < 30 \text{ а.о.м.}$ ) в монокристалі формуються каскади атом-атомних зіткнень, причому максимальною для ЗП є дефектоутворення саме в аніонній підгратці (кількості іонів мішені, зміщених на 1 нм пробігу імплантанта, становить 1,6 та 3,1 для  $F^+$  і  $Si^+$  відповідно). Водночас, для обох випадків максимально ймовірним є процес утворення френкелівської пари – 46 та 44% для  $F^+$  і  $Si^+$  відповідно, причому залежності ймовірності розвитку каскаду від кількості зміщених іонів в ньому слабо залежить від типу іона-імплантанта для застосованих експериментальних доз (рис. 6). Очевидно, що саме цей факт буде визначати однакову залежність росту вмісту парамагнітної фази від дози імплантації (рис. 5).



**Рис. 6.** Ймовірності утворення каскадів вторинних зміщень з різною кількістю атомів в каскаді для випадків імплантації плівки ЗП іонами  $F^+$  та  $Si^+$  з енергією 90 кеВ.

Компоненти френкелівських пар “зміщений атом-вакансія” мігруватимуть в полі пружних напруг епітаксійної структури, взаємодіючи між собою, аніглюючи, утворюючи кластери, дислокаційні петлі та комплекси, причому найімовірнішим є їх стікання до поверхні [4]. Вплив на перебіг процесу зміни концентрації дефектів з часом, ймовірно, чинить і автовідпал зразка безпосередньо в процесі опромінення. Опосередковано критерієм ступеня дефектності кристалічної ґратки є ймовірність ефекту Месбауера, яка несе інформацію про фононний спектр кристалу, жорсткість міжатомних зв'язків та анізотропний характер коливань, і зменшується з ростом розупорядкування структури при іонній імплантації. Виявлено, що для випадків імплантації іонами  $F^+$  та  $Si^+$  залежності ймовірностей ефекту від дози підлягають однаковим закономірностям (рис. 7). В обох випадках спостерігається незначне зростання ймовірності при мінімальній дозі опромінення ( $1 \cdot 10^{13} cm^{-2}$ ) з наступним спаданням. Характерно, що

для максимальної застосованої дози імплантації ( $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ) ймовірність ефекту Месбауера для опромінення іонами  $Si^{+}$  порівняно з  $F^{+}$  є майже вдвічі нижчою, що узгоджується з уявленнями про розподіл структурного розупорядкування по товщині плівки (рис. 2).

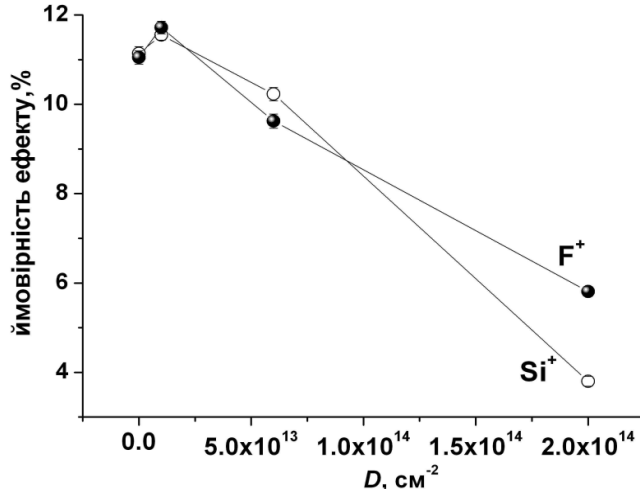


Рис. 7. Дозові залежності ймовірності ефекту Месбауера в плівках ЗІГ для випадків імплантації іонами  $F^{+}$  та  $Si^{+}$  з енергією 90 кеВ.

Дозові залежності ефективних магнітних полів  $H_{ef}$  на ядрах іонів заліза як в  $a$ -, так і в  $d$ - позиціях плівки ЗІГ для обох імплантантів характеризуються близькістю ходу. Зокрема, якщо при імплантації іонами  $F^{+}$  ці залежності є монотонно спадними, то для плівки, опроміненої іонами  $Si^{+}$  при дозі імплантації  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , в усіх випадках спостерігається зростання  $H_{ef}$  (рис. 8).

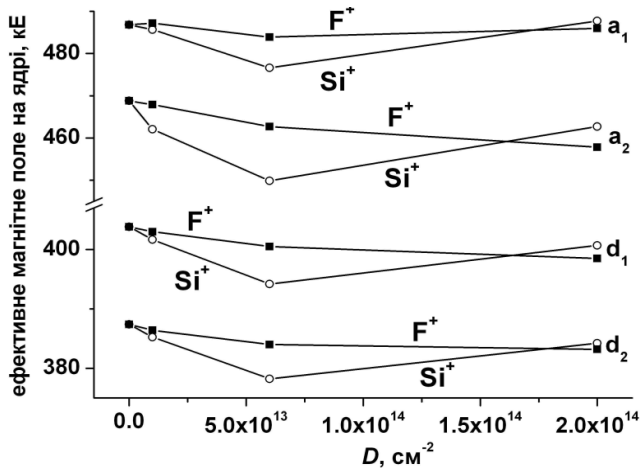


Рис. 8. Дозові залежності ефективних магнітних полів на ядрах  $Fe^{57}$  для випадків імплантації плівки ЗІГ іонами  $F^{+}$  та  $Si^{+}$  з енергією 90 кеВ

Подібний ефект фіксувався в роботі [5]. Зміни  $H_{ef}$  зумовлюються деформаційно-індукованим перерозподілом спінової густини електронів оболонки атома  $Fe^{57}$ . На цій стадії відбувається утворення протяжних радіаційно-розупорядкованих областей, що викликає локальні зміни міжплощинної відстані – виникають напрути розтягу в напрямку, перпендикулярному до площини плівки, і стиску – в напрямку, паралельному до неї. Прояви цього ефекту тільки при імплантації важчим іоном ( $Si^{+}$ ) узгоджуються з попередніми даними про дозову залежність ймовірності ефекту Месбауера.

Отримані результати добре доповнюють попередні дослідження радіаційного розупорядкування плівки ЗІГ немоноенергетичними іонами  $Si^{+}$  [6].

## Висновки

1. Встановлено, що для випадків імплантації плівки ЗІГ іонами  $F^{+}$  та  $Si^{+}$  ( $E = 90 \text{ кеВ}$ ) з ідентичними дозами, при яких зберігається пружно-деформований стан приповерхневого шару, характер еволюції розупорядкування кристалічної ґратки не залежить від маси імплантанта.
2. Для обох іонів-імплантантів ймовірності утворення френкелівської пари при гальмуванні є максимальними та дуже близькими між собою. Ймовірність ефекту Месбауера при низьких дозах імплантації є структурно-чутливим параметром, який дозволяє оцінити ступінь розупорядкування структури плівки.
3. Для плівки ЗІГ, імплантованих іонами  $Si^{+}$  при дозі  $D = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , внаслідок появи пружних напруг стиску в площині плівки спостерігається зростання величин ефективних магнітних полів на ядрах  $Fe^{57}$ , що пояснюється деформаційним перерозподілом спінової густини  $s$ -електронів

**Пилипів В.М.** – канд. фіз.-мат. наук, доцент, декан факультету математики та інформатики.  
**Коцюбинський В.О.** – доктор. фіз.-мат. наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

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

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

**Artur Blachowski** – Moessbauer Spectroscopy Laboratory, Pedagogical University.

**Krzysztof Ruebenbauer** – Moessbauer Spectroscopy Laboratory, Pedagogical University.

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

**Проконів В.В.** – кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] A. Markjalis, L. Pranjavichus . Lit. fiz. sb. V XVIII(5), 647 (1978).
- [2] F. Salvat, J. Parellada. Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B1, 70 (1984).
- [3] V.N. Berzhanskij, V.E. Petrov, V.L. Kokoz. FTT 33(11), 3372 (1991).
- [4] V.O. Kocjubins'kij, V.V. Nemoskhalenko, B.K. Ostafijchuk, Ja.P. Salij, V.D. Fedo-riv. Metallofizika i novejsie tehnologii 23(11), 1455 (2001).
- [5] B.K. Ostafijchuk, L.S. Jablon', V.O. Kocjubins'kij. Fizika i himija tverdogo tila 5(4), 744 (2004).
- [6] V.M. Pylypiv, O.Z. Garpul, V.O. Kotsyubynsky, B.K. Ostafijchuk, V.V. Mokliak, Michal Kopcewicz, I.I. Syvorotka. Physical surface engineering 13(3), 303 (2012).

V.M. Pylypiv<sup>1</sup>, V.O. Kotsubynskii<sup>1</sup>, B.K. Ostafijchuk<sup>1</sup>, O.Z. Garpul<sup>1</sup>, Artur Błachowski<sup>2</sup>,  
Krzysztof Ruebenbauer<sup>2</sup>, Jan Żukrowski<sup>3</sup>, V.V. Prokopiv<sup>1</sup>

## **Comparative Analysis of Disordering of the Crystal and Magnetic Microstructures Surface Layers of YIG Films Implanted by Ions Fluorine and Silicon**

<sup>1</sup>*Precarpathion national University named after Vasyl Stefanyk,  
57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

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

<sup>3</sup>*Solid State Physics Department, Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology  
PL-30-059 Kraków, Al. Mickiewicza 30, Poland, [ogorishna@ukr.net](mailto:ogorishna@ukr.net)*

The comparative analysis of the processes of radiation disordering the structure of the surface layer epitaxial iron-garnet (YIG) and its magnetic microstructure Implanted F<sup>+</sup> and Si<sup>+</sup> with an energy of 90 keV and doses of  $1 \cdot 10^{13}$ ,  $6 \cdot 10^{13}$  and  $1 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>. The theoretical results modeling the distributions of energy losses ions implants probability of formation of secondary displacement cascades, profiles of structural disorder compared with the results of processing the experimental conversion electron of mossbauer (CEM) spectra.

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