

І.М. Фодчук¹, Р.А. Заплітний¹, І.І. Гуцуляк¹, І.П. Яремій², О.Ю. Бончик³,
Г.В. Савицький³, У.О. Томин²

Характеристика дефектної структури плівок $Y_{2,95}La_{0,05}Fe_5O_{12}$ після іонної імплантації

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, 50012 Чернівці, Україна, ifodchuk@ukr.net

²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, 76025 Івано-Франківськ, Україна, inst@pu.if.ua

³Інститут прикладних проблем механіки і математики НАНУ, вул. Наукова, 3б, 79060 Львів, Україна adm@iapmm.lviv.ua

Методами високороздільної X-променевої дифрактометрії досліджено структурні зміни у приповерхневих шарах епітаксійних плівок залізо-ітрієвих гранатів $Y_{2,95}La_{0,05}Fe_5O_{12}$ після високодозової імплантації іонів азоту. Досліджено хід структурних перетворень через вибір відповідних моделей дефектної структури, що містять кілька типів домінуючих мікродефектів і певним чином розподіленого порушеного поверхневого шару. Показано, що перебудова кристалічної структури під дією високодозової імплантації іонами азоту призводить до зменшення лінії феромагнітного резонансу в епітаксійних плівках $Y_{2,95}La_{0,05}Fe_5O_{12}$.

Ключові слова: залізо-ітрієві гранати, феромагнітний резонанс, епітаксійні плівки, високодозова іонна імплантація.

Стаття постуила до редакції 12.02.2013; прийнята до друку 15.06.2013.

Вступ

Епітаксійні плівки залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) володіють унікальним набором структурних і магнітних властивостей, що дає можливість їх широкого застосування в якості активного середовища електронних пристроїв, зокрема, в якості приладів надвисокочастотної техніки, систем енергонезалежної магнітної пам'яті, планарних хвилеводних структур та лазерів, магнітооптичних пристроїв тощо [1-3]. Параметри плівок, такі як намагніченість насичення ($4\pi Ms$), ширина лінії $2\Delta H$ феромагнітного резонансу (ФМР), поле анізотропії залежить від розподілу катіонів між підгратками, присутності кисневих вакансій, іонів двовалентного заліза, механічних напружень. Структурна досконалість плівки погіршується дефектами, наявністю домішкових іонів і кисневих вакансій, неоднорідністю товщини, що призводить до уширення лінії ФМР та зростання електромагнітних втрат.

Завдяки іонній імплантації в епітаксійних плівках $Y_{2,95}La_{0,05}Fe_5O_{12}$ можна реалізувати нові структурні стани, які важко отримати в звичайних об'ємних магнітних кристалах. При аналізі процесів, що відбуваються при імплантації іонів, виникають деякі

труднощі, адже радіаційне дефектоутворення в багатокомпонентних гетероепітаксійних плівках, у порівнянні з масивними напівпровідниками має ряд характерних особливостей. Це пов'язано з наявністю у гетероструктурі пружних деформацій, зумовлених розбіжністю періодів ґраток плівки і підкладки, та існуванням кількох кристалографічних і магнітних підґраток. У ряді випадків слід також враховувати перехід елементарної комірки гранату з кубічної в ромбоєдричну за рахунок невідповідності сталих ґраток деформованого і непорушеного шарів [4].

В даній роботі для аналізу дефектної структури у поверхневих шарах ЗІГ використані у комплексі взаємодоповнюючі методи дво- та багатокристалічної високороздільної дифрактометрії X-хвиль, методи числового моделювання процесів розсіяння X-хвиль і метод локального збудження резонансного поглинання для вимірювання ширини лінії ФМР.

I. Об'єкти досліджень

Епітаксійні плівки ферогранатів (ЕПФГ) номінального складу $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ вирощені в НВП "Карат" (Львів, Україна). Використано метод ізотермічної рідинно-фазної епітаксії з

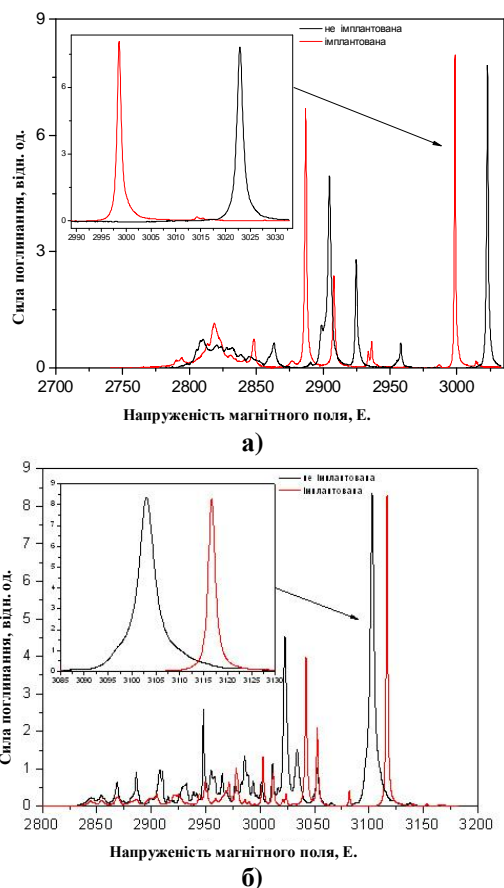


Рис. 1. Спектри ФМР плівок La:ЗГ № 2а та № 1б відповідно після високодозової імплантації іонами азоту.

переохолодженого розчину-розплаву гранатоутворюючих компонент ($\text{La}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3$ та Fe_2O_3) [5]. В якості підкладок вибрано кристали $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ з кристалографічною орієнтацією вхідної поверхні (111). Для зменшення розбіжності параметрів кристалічної ґратки плівки і підкладки ($a = 12,383 \text{ \AA}$ для $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ і $a = 12,376 \text{ \AA}$ для $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) у плівку вводилися іони La^{3+} , які володіють більшим іонним радіусом у порівнянні з іонами Y^{3+} . Товщини вирощених плівок становили 21,9 мкм (зразок № 1) і 76,4 мкм (зразок № 2). Для модифікації поверхні епітаксійних шарів $\text{Y}_{2,95}\text{La}_{0,05}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ застосована високодозова імплантація іонів азоту N^+ . Енергія імплантації іонів становила $E = 50 \text{ кеВ}$, доза опромінення зразків товщиною 21,9 мкм: $D_1 = 0,5 \cdot 10^{18} \text{ іон/см}^2$ (зразок № 1а), $D_3 = 5 \cdot 10^{18} \text{ іон/см}^2$ (зразок № 1б), та зразків товщиною 76,4 мкм – $D_2 = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ іон/см}^2$ (зразок № 2а).

Ширина лінії феромагнітного резонансу вимірювалася на ФМР спектрометрі ААЖС.468213.002 (НВП "Карат", Львів) з використанням методу локального збудження резонансного поглинання (метод "магнітної ями") на частоті 3,1 ГГц (рис. 1). Суттєвою перевагою цього методу є можливість локального вимірювання ширини лінії ФМР у повнорозмірних структурах ЕПФГ (до 3 дюймів (76,2 мм) у діаметрі) без їх руйнування, що дозволяє забезпечити експрес-контроль електромагнітних втрат плівок для їх

застосувань в НВЧ-приладах.

Після високодозової імплантації досліджуваних плівок іонами N^+ відбулося значне зменшення півширина лінії ФМР: для першої плівки більш ніж у 2 рази, для другої – на 18 %. Таке зменшення півширини лінії феромагнітного резонансу після імплантації азоту є дуже важливим при використанні плівок як елементів надвисокочастотних приладів [6].

II. Структурні дослідження епітаксійних плівок $\text{Y}_{2,95}\text{La}_{0,05}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Структурні дослідження епітаксійних плівок $\text{Y}_{2,95}\text{La}_{0,05}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ проведено із використанням взаємодоповнюючих X-хвильових методів: дво- та трикристалічної дифрактометрії та числового моделювання дифракції X-хвиль у складних кристалічних об'єктах. Експериментальні дослідження було проведено на установці XRD 3003 PTS в м. Зіген (Німеччина). Для визначення товщинного профілю деформацій з кривих дифракційного відбивання (КДВ) використано комбінацію двох підходів, перший з яких ґрунтується на чисельному знаходженні розв'язків рівнянь Такаґі [7, 8], а інший – на співвідношеннях узагальненої теорії динамічної дифракції X-хвиль [9]. Для всебічного аналізу впливу високодозової іонної імплантації на структурні зміни у плівках $\text{Y}_{2,95}\text{La}_{0,05}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ дослідження проводилися до і після іонної імплантації.

При вирощуванні ферит-гранатових плівок методом рідинно-фазної епітаксії завжди утворюються перехідні шари плівка-підкладка та плівка-повітря [10]. Якісний аналіз отриманих в режимі θ - 2θ -сканування КДВ від неімплантованих плівок (рис. 2, 3) свідчить про їх складну вихідну дефектну структуру. Асиметрична форма КДВ вказує на формування в структурі перехідного шару плівка-повітря із власною системою дефектів (зважаючи на значну товщину плівок рефлекс (444) не містить інформації про перехідний шар плівка-підкладка та саму підкладку). Для більш детального вивчення структури плівок проведено вимірювання мап оберненого простору приповерхневих шарів плівок La:ЗГ (рис. 2, б – 6, б) та проаналізовано їх перерізи розподілу інтенсивності вздовж вузлів оберненої ґратки. Отримані двовимірні розподіли інтенсивності в схемі ω і 2θ -сканування підтверджують дані двокристалічної дифрактометрії. На мапах оберненого простору чітко проявляється дифузна компонента розсіяння, що свідчить про наявність у вихідних зразках різного роду дефектів.

Кількісний аналіз отриманих даних передбачав вибір фізичної моделі переважаючих типів дефектів у неімплантованих плівках. Найкраще співпадання розрахованих і експериментальних КДВ спостерігається при використанні в моделі наявності у плівках різних за розмірами дислокаційних петель та кількох типів кластерних утворень. Оптимальні

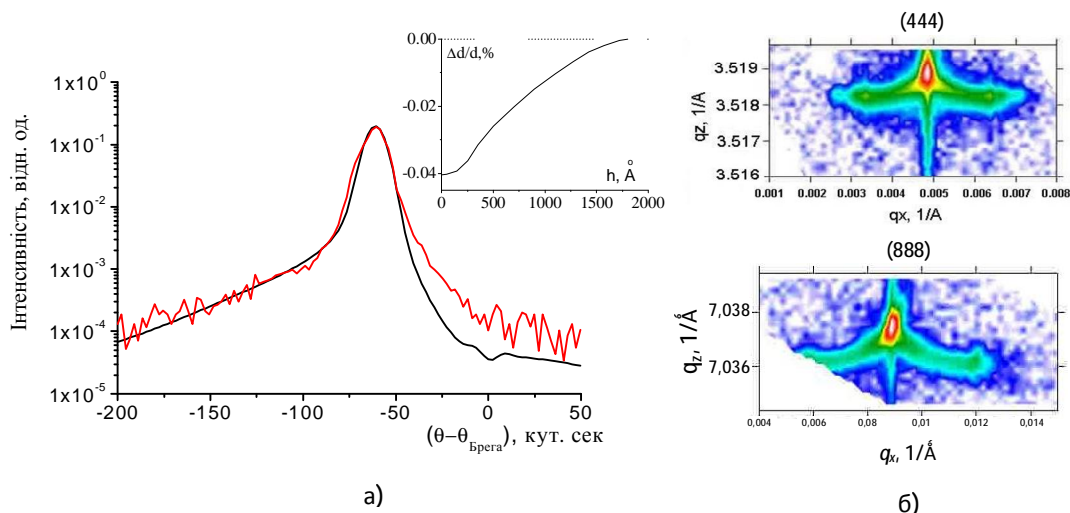


Рис. 2. Зразок №1, ($h=21,9$ мкм), відбивання (444): а) теоретична й експериментальна КДВ та розподіл деформації в приповерхневому шарі; б) мапи оберненого простору.

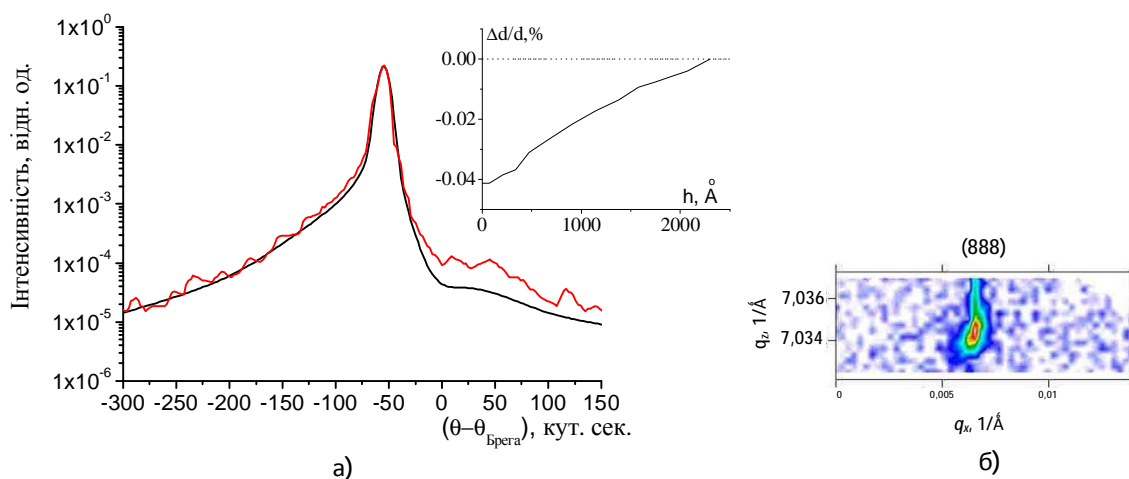


Рис. 3. Зразок №2, ($h=76,4$ мкм), відбивання (444): а) теоретична й експериментальна КДВ та розподіл деформації в приповерхневому шарі; б) мапа оберненого простору.

Таблиця 1

Концентраційні та розмірні характеристики дефектів для зразка № 2. R_l, R_d, R_s – розміри дислокаційних петель, дископодібних та сферичних кластерів відповідно, n_l, n_d, n_s – відповідні концентрації

hkl	$R_l, \text{Å}$	$n_l, \text{см}^{-3}$	$R_d, \text{Å}$	$n_d, \text{см}^{-3}$	$R_s, \text{Å}$	$n_s, \text{см}^{-3}$	$R_s, \text{Å}$	$n_s, \text{см}^{-3}$
444	42	$2 \cdot 10^{15}$	5000	$1 \cdot 10^9$	35	$5 \cdot 10^7$	1,2	$8 \cdot 10^{12}$
888	39	$1,7 \cdot 10^{15}$	4800	$1,3 \cdot 10^9$	33	$3,8 \cdot 10^7$	1,5	$8,3 \cdot 10^{12}$

параметри моделі для зразка № 2 наведені в табл. 1. Теоретичні і експериментальні КДВ для зразків № 1 і № 2 представлені на рис. 2, а і 3, а відповідно. На вставках – розраховані з експериментальних КДВ профілі деформації приповерхневих шарів плівок. Як бачимо, в досліджуваних зразках існують перехідні шари плівка-повітря товщиною близько 0,2 мкм, формування яких пройшло в термодинамічно нерівноважних умовах при витягуванні зразка з розчину-розплаву та його швидкому обертанні. Дана модель дефектної системи була застосована для аналізу структурних змін в поверхневих шарах іонно-модифікованих плівок $Y_{2,95}La_{0,05}Fe_5O_{12}$.

Для опромінених зразків на КДВ спостерігаються

незначні напливи з обох боків від головного брегівського піка "ідеальної" частини плівки, що може свідчити про наявність як додатних так і від'ємних деформацій у порушеному шарі. Поява областей від'ємних деформацій на деформаційних профілях (вставки на рис. 4, а – б, а) може бути пов'язана з вибиванням атомів матриці з поверхні плівки. Моделювання процесу іонної імплантації за допомогою програмного пакету SRIM виявило, що іони азоту взаємодіють з атомами підґратки плівки, вибиваючи значну частину (60 %) атомів кисню, і в такий спосіб збільшують частку іонів заліза Fe^{2+} , що веде до зміни магнітних властивостей [11]. При моделюванні поширення X-хвиль у іонно-

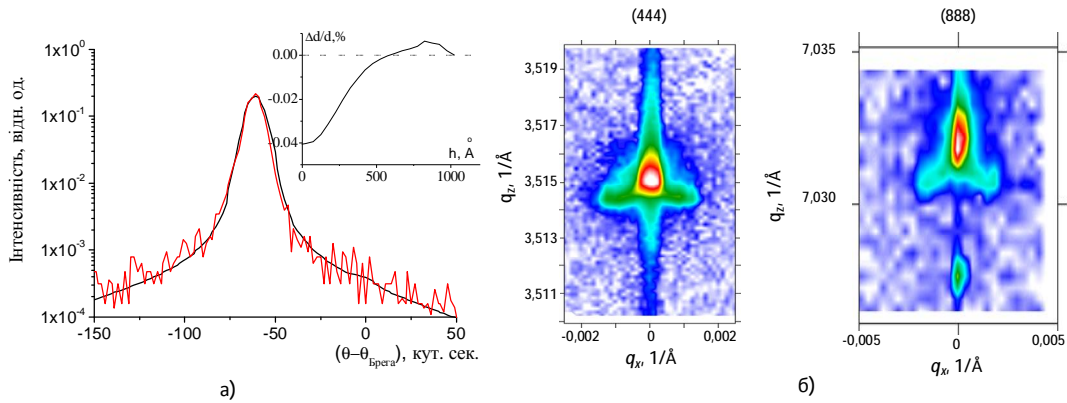


Рис. 4. Зразок № 1, а) теоретична й експериментальна КДВ та розподіл деформації в приповерхневому шарі; б) – мапи оберненого простору.

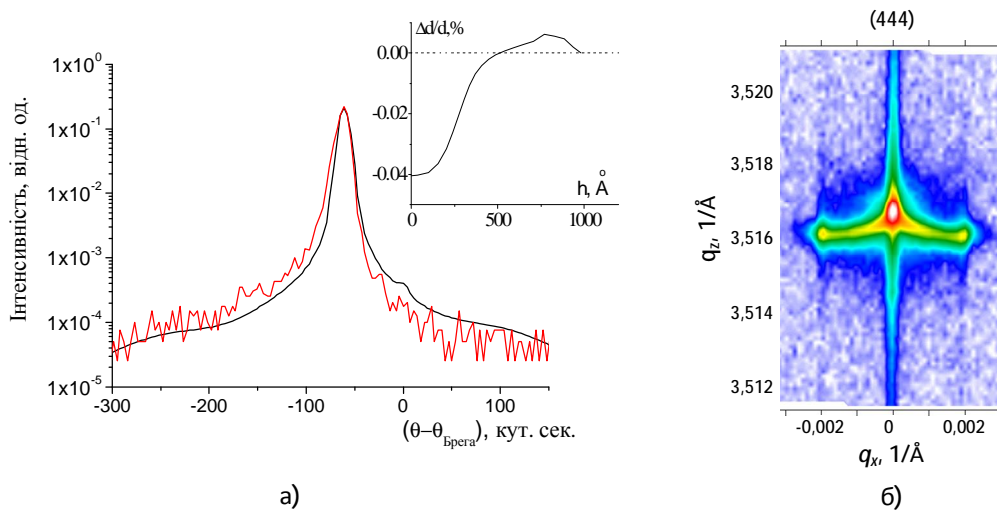


Рис. 5. Зразок № 1, б) а) теоретична й експериментальна КДВ та розподіл деформації в приповерхневому шарі; б) – мапа оберненого простору.

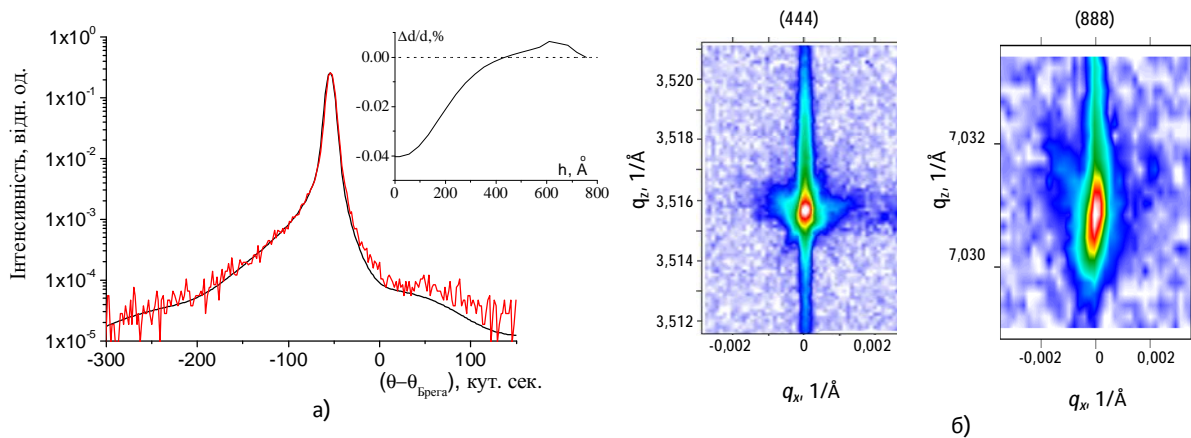


Рис. 6. Зразок № 2, а) теоретична й експериментальна КДВ та розподіл деформації в приповерхневому шарі; б) – мапи оберненого простору.

імплантованому сильно розпорядкованому шарі використовувалася кінематична теорія розсіяння, при цьому величина статичного фактора Дебая-Валлера бралася рівною $E = e^{-2W} = 0,3$.

При дозі опромінювання $D_1 = 0,5 \cdot 10^{18}$ іон/см² (зразок 1а) розпилення поверхні незначне (~ 125 Å), і, відповідно, максимально деформований шар в глибину зміщується практично на таку саму відстань,

основний вклад в деформацію вносять впроваджені іони азоту. Підтвердженням цьому є результати моделювання процесу іонної імплантації, згідно яких на глибині ≈ 900 Å (максимум розподілу іонів імплантантів) при даній дозі на кожен атом матриці припадає 0,65 іонів азоту.

Для зразка № 2а характерне розпилення порушеного шару товщиною ≈ 400 Å, зміщення

Таблиця 2

Концентрації та розміри дефектів для зразка № 1а ($D = 0,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$). R_l, R_d, R_s – розміри дислокаційних петель, дископодібних та сферичних кластерів відповідно, n_l, n_d, n_s – відповідні концентрації

<i>HKL</i>	$R_l, \text{Å}$	$n_l, \text{см}^{-3}$	$R_d, \text{Å}$	$n_d, \text{см}^{-3}$	$R_s, \text{Å}$	$n_s, \text{см}^{-3}$
444	47	$2,7 \cdot 10^{15}$	4500	$0,72 \cdot 10^9$	20	$4,5 \cdot 10^6$

Таблиця 3

Концентрації та розміри дефектів для зразка № 1б ($D = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$). R_l, R_d, R_s – розміри дислокаційних петель, дископодібних та сферичних кластерів відповідно, n_l, n_d, n_s – відповідні концентрації

<i>HKL</i>	$R_l, \text{Å}$	$n_l, \text{см}^{-3}$	$R_d, \text{Å}$	$n_d, \text{см}^{-3}$	$R_s, \text{Å}$	$n_s, \text{см}^{-3}$
444	50	$2,85 \cdot 10^{15}$	4400	$0,75 \cdot 10^9$	18	$4,4 \cdot 10^6$

максимально деформованої області у ділянку із максимальною концентрацією азоту і майже повна аморфізація деформованого порушеного шару (вставка рис. 6, а). При дозах більших $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, просування максимуму розподілу іонів N^+ та генерованих ними дефектів відбувається послідовно, в міру розпилення поверхні.

У зразку № 1б (рис. 5, а) відбувається повне розпилення порушеного шару на глибину до 1300 Å і зміщення максимально деформованої області на дану відстань вглиб плівки.

Визначена за X-променевими структурними даними товщина порушеного шару при мінімальній дозі опромінення дещо менша товщини іонно-імплантованого шару, отриманого при моделюванні процесу іонної імплантації. Наявність вказаної різниці, а також її зростання при вищих дозах імплантації пов'язане із повною аморфізацією приповерхневих областей плівки, і, відповідно, зменшенням товщини деформованих шарів.

Оптимальні параметри дефектів у іонно-імплантованих шарах плівок ЗІГ наведені в таблицях 2 і 3. Під впливом високодозової імплантації у приповерхневих шарах опромінених кристалів відбувається певна зміна розмірів та концентрацій дефектів різних типів. Зокрема, згідно даних, що наведені в таблицях 1-3, спостерігається незначне зростання (~ 20 %) розмірів малих дислокаційних петель та збільшення їх концентрації майже у півтора рази. Натомість для великих дислокаційних петель спостерігається незначне зменшення їх розмірів та концентрацій, що свідчить про перерозподіл розмірноконцентраційних характеристик дислокаційних петель під впливом імплантації. Дископодібні та сферичні кластери суттєво зменшуються в розмірах (~ 30 – 50 %), а концентрації їх зменшуються на один та два порядки відповідно.

Достовірність вибраних моделей дефектної підсистеми для вказаних доз імплантації іонів підтверджується відповідною кореляцією кількісних характеристик дефектів, отриманих з аналізу одно- та двовимірних розподілів інтенсивності відбитих X-хвиль. З отриманих товщинних розподілів

деформації випливає, що на формування КДВ значно впливає характер розподілу легуючої компоненти за товщиною, а також деформації в перехідних шарах.

Висновки

1. Іонна імплантація плівок ЗІГ приводить до значної зміни магнітних властивостей досліджуваних матеріалів. Півширина ліній феромагнітного резонансу після імплантації зменшилась для першої серії плівок більш ніж у 2 рази, для другої – на 18 %.

2. Методами високороздільної X-хвильової дифрактометрії проведені дослідження структурних змін у приповерхневих шарах епітаксійних плівок $\text{Y}_{2,95}\text{La}_{0,05}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, до і після високодозової імплантації іонів азоту. Шляхом комбінованого аналізу вимірювань КДВ з використанням співвідношень узагальненої теорії динамічної дифракції X-хвиль встановлено кількісні характеристики дефектної структури в досліджуваних плівках La:ЗІГ, а саме розміри та концентрації дислокаційних петель, дископодібних та сферичних кластерів.

3. Характерним для отриманих із аналізу КДВ товщинних розподілів деформацій є наявність у приповерхневих шарах плівок від'ємних деформацій, що пояснюється вибиванням із поверхневих шарів плівок $\text{Y}_{2,95}\text{La}_{0,05}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ іонів кисню та появою значних концентрацій дефектів вакансійного типу.

Фодчук І.М. - доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики твердого тіла;

Заплітний Р.А. - кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Гуцуляк І.І. - аспірант, кафедра фізики твердого тіла;

Яремій І.П. - кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Бончик О.Ю. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, відділ фізико-механічного моделювання;

Савицький Г.В. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, відділ фізико-механічного моделювання;

Томин У.О. - аспірант, кафедра матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] А.Г. Гуревич, Г.А. Мелков, Магнитные колебания и волны (Наука, Москва, 1994).
- [2] Х.Л. Глас, Труды института инженеров по электронике и радиоэлектронике 76(2), 64 (1988).
- [3] А.М. Прохоров, Г.А. Смоленский, А.Н. Агеев, УФН 143(1), 33 (1984).
- [4] Б.К. Остафійчук, І.П. Яремій, В.І. Кравець, С.Я. Клюка, С.І. Яремій, Фізика і хімія твердого тіла 7(3), 436 (2006).
- [5] С.О. Юр'єв, В.Й. Ніколайчук, С.І. Ющук, П.С. Костюк, Вісник ДУ "Львівська політехніка". Елементи теорії та приклади твердотільної електроніки 393, 37 (2000).
- [6] В.В. Рандошкин, А.Я. Червоненкіс, Прикладная магнитооптика (Энергоатомиздат, Москва, 1990).
- [7] A. Authier, Dynamical theory of X-ray diffraction (Science Publications, Oxford, 2001).
- [8] S. Takagi, J.Phys.Soc.Japan 26(5), 1239 (1969).
- [9] V.V.Molodkin, S.I.Olikhovskii, and E.N.Kislovskii et al., Phys.stat.sol. (b) 231, 199 (2002).
- [10] С.І. Ющук, ЖТФ 69 (12), 62 (1999).
- [11] І.М. Фодчук, І.І. Гуцуляк, Р.А. Заплітний, І.П. Яремій, А.Ю. Бончик, І.І. Сыворотка, Металлофізика и новейшие технологии 35(7), 999 (2013).

І.М. Fodchuk¹, R.A. Zaplitnyy¹, I.I. Gutsuliak¹, I.P. Yaremiy² O.Yu. Bonchyk³,
G.V. Savitskiy³, U.O.Tomyn²

Investigation of the $Y_{2.95}La_{0.05}Fe_5O_{12}$ Films Properties after Ion Implantation

¹Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Kotsubinskiy Str. 2, 58012, Chernivtsi, Ukraine, ifodchuk@ukr.net

²V.Stefanyk Prykarpatsky University, Shevchenko Str. 57, 76025, Ivano-Frankivsk, Ukraine, adm@iapmm.lviv.ua

³Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics of NASU, Naukova Str. 3-b, 79601, Lviv, Ukraine, inst@pu.if.ua

The structure changes in the surface layers of $Y_{2.95}La_{0.05}Fe_5O_{12}$ iron-yttrium garnets (YIG) after high-dose ion implantation by nitrogen ions were investigated by means of methods of high-resolution X-ray diffractometry. The course of structural changes in $Y_{2.95}La_{0.05}Fe_5O_{12}$ crystals caused by irradiation of nitrogen ions was established by selecting appropriate models of defective structure that contain several types of dominant microdefects and damaged surface layer distributed in specific way. It is shown that rearrangement of the crystal structure under the action of high-dose nitrogen ion implantation leads to decreasing of the FMR lines of $Y_{2.95}La_{0.05}Fe_5O_{12}$ epitaxial films.

Keywords: iron-yttrium garnet, ferromagnetic resonance, epitaxial films, high-dose ion implantation.