

УДК 538.975+537.534.9

© 1990

## СТЕПЕНЬ СТРУКТУРНОГО И МАГНИТНОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ В ФЕРРИТ-ГРАНАТОВЫХ ПЛЕНКАХ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ БОРА

*В. В. Немошкаленко, Б. К. Остафийчук, В. А. Олейник,  
В. Д. Федорив, А. Ю. Гринченко, Н. А. Скакун*

Обсуждаются результаты экспериментальных исследований кристаллической и магнитной структур, стехиометрии и профили концентрации бора в имплантированных феррит-гранатовых пленках, содержащих ЦМД.

В настоящее время монокристаллические феррит-гранатовые пленки (ФГП), содержащие цилиндрические магнитные домены (ЦМД), широко используются в магнитооптике и вычислительной технике. С целью корректировки параметров ФГП, в частности подавления жестких ЦМД и создания каналов их продвижения, используется ионная имплантация (ИИ). В литературе имеется множество работ, например [1, 2], посвященных исследованию магнитных характеристик ФГП, имплантированных в основном ионами благородных газов. На наш взгляд, представляет научный и практический интерес всестороннее исследование кристаллической и магнитной структур ФГП, имплантированных химически активными элементами.

Цель настоящей работы — исследование влияния дозы внедренных ионов бора на степень структурного и магнитного разупорядочения. Исследованию подвергались ФГП номинального состава  $(YSmLuCa)_3 \cdot (FeGe)_5O_{12}$ , выращенные методом жидкофазной эпитаксии на подложке из гадолиний-галлиевого граната с кристаллографической плоскостью среза [111]. Для увеличения вероятности эффекта Мессбауэра и улучшения качества спектров в исходной шихте использовался окисел  $Fe_2O_3$ , обогащенный до 8 % изотопом  $^{57}Fe$ . Образцы, вырезанные из одной ФГП, имплантировались на установке «Везувий» ионами бора с энергией 80 кэВ и дозами  $1 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{18} \text{ В}^+/\text{см}^2$  при комнатной температуре в режиме, исключающем каналирование. Исследования структурных и магнитных параметров исходных и имплантированных ФГП были выполнены методами, основанными на взаимодействии высокоэнергетических легких ионов с кристаллической решеткой твердого тела [3], рентгеновского двухкристалльного спектрометра и конверсионной мессбауэровской спектроскопии [4], электронографии и магнитооптическими методами. Электронограммы получены в геометрии отражения от поверхности исходной и имплантированной ФГП с помощью электронографа ЭМР-102 при диаметре электронного зонда  $\sim 100 \text{ мкм}$ , угле скольжения  $\sim 1^\circ$  с ускоряющим напряжением 75 кэВ.

Из таблицы следует, что увеличение дозы внедренных ионов вызывает первоначальное увеличение и дальнейшее уменьшение постоянной решетки, обуславливая аналогичные изменения напряжений сжатия. Наличие максимума напряжений и их спад с дальнейшим ростом дозы имплан-

Некоторые структурные и магнитные параметры исходной ФГП и имплантированной ионами бора с энергией 80 кэВ

Номер образца	Доза, В <sup>+</sup> /см <sup>2</sup>	N коллапса ЦМД, Э	$\Delta a/a$ , %	Эффективные магнитные поля на ядрах <sup>57</sup> Fe, кЭ	
				$H_a$	$H_d$
1	Исходный	102	0	443	376
2	1·10 <sup>14</sup>	105	0.15	442	373
3	6·10 <sup>14</sup>	175	1.41	453	385
4	8·10 <sup>14</sup>	171	1.53	453	388
5	1·10 <sup>15</sup>	160	1.68	440	378
6	5·10 <sup>15</sup>	134	0.53	442	371
7	1·10 <sup>16</sup>	106	0.51	—	—
Погрешность		±2	±0.01	±5	±5

тируемых ионов объясняются кинетикой образования дефектов в нарушенном слое и зарождением аморфных областей, что подтверждается результатами электронографии и резерфордовского обратного рассеивания (РОР) ионов гелия.

На электронограммах, полученных на отражение от исходной ФГП, наблюдаются контрастные кикучи-линии и правильная сетка точечных дифракционных рефлексов, что свидетельствует о довольно высоком структурном совершенстве неимплантированного приповерхностного слоя. По мере увеличения дозы ИИ интенсивность и контрастность кикучи-линий и дифракционных рефлексов на электронограммах, полученных от имплантированных пленок, уменьшаются, а интенсивность диффузного рассеивания увеличивается. Исходя из классификационной шкалы электронограмм [5], можно заключить, что если при дозе 1·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> в приповерхностном слое происходит только зарождение дефектов с сохранением кристаллической структуры, то при дозе 6·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> наблюдаются значительные искажения структуры имплантированного слоя с нарушением параллельности кристаллографических плоскостей и образованием, очевидно, тонкого аморфного поверхностного слоя. При достижении дозы  $\geq 1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> на электронограмме содержится только диффузное полукольцо в виде гало, что свидетельствует об аморфности поверхностного слоя толщиной  $\geq 10$  нм, в то время как структура более глубокого слоя является искаженной с нарушенной плоскопараллельностью кристаллографических плоскостей.

Результаты электронографии хорошо согласуются с результатами, полученными при исследовании спектров РОР и ядерных резонансных процессов, протекающих при взаимодействии ионов гелия с кристаллом. Из характерных спектров РОР (рис. 1) видно, что увеличение дозы внедренных ионов бора в ФГП вызывает значительные их изменения, обусловленные образованием, накоплением и трансформацией дефектов и перераспределением элементов в нарушенном вследствие ионной имплантации приповерхностном слое. Анализ спектров РОР показал, что при дозе 1·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> в ФГП имеется незначительное количество протяженных дефектов, распределенных в приповерхностном слое, в то время как при дозе 8·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> их концентрация становится существенной при значительном содержании аморфной фазы, которая практически прорастает на всю глубину имплантированного слоя при дозе  $\geq 1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

На основании анализа угловых ширин лунок по бору и катионам (рис. 2) можно сделать вывод о том, что при внедрении ионов бора с энергией 80 кэВ в ФГП происходит разрушение как анионной, так и катионной подрешетки. Однако степень их разрушения имеет селективный характер и зависит от дозы ионной имплантации. При относительно низких дозах, по-видимому, в основном разрушается анионная подрешетка вследствие особого положения кислорода в структуре граната, в то время как при дозах 8·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> наблюдается заметное разрушение катионной подре-

шетки. Из рис. 2 видно, что при этой дозе происходит также смещение дна лунки по матрице и по бору на угол порядка  $0.15^\circ$ . Однозначная физическая интерпретация наблюдаемого смещения затруднена, и можно только предположить, что оно обусловлено разворотом ионных цепочек в приповерхностном слое при достижении критических доз внедренных ионов бора. Анализ значений  $\chi_{\text{min}}$  по элементам указывает, что при имплантации ФГП бором в катионной подрешетке легче разрушаются цепочки из более тяжелых элементов и несколько медленнее из легких элементов, хотя это различие, например, для Y и Fe невелико. Вывод о различной степени

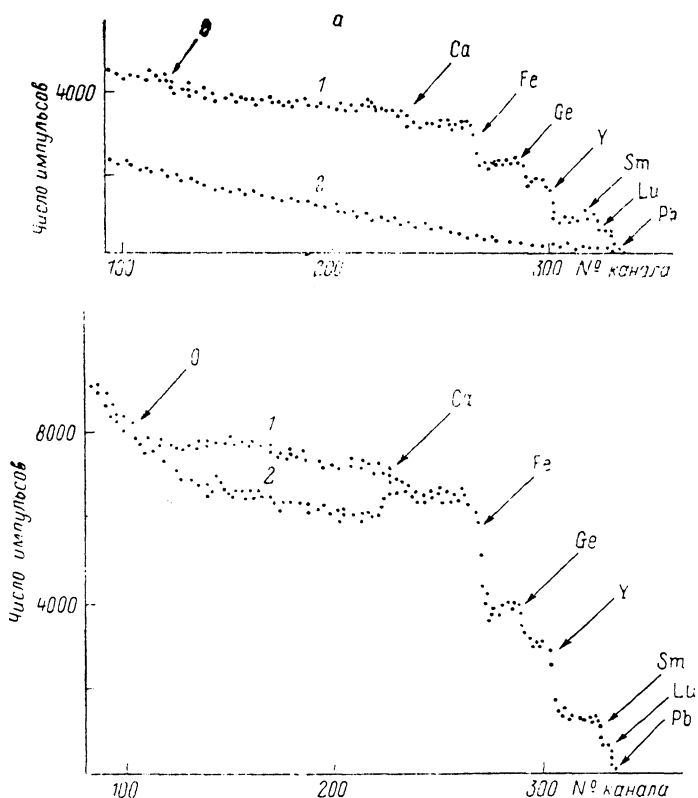


Рис. 1. Экспериментальные спектры ROP ионов германия с  $E_{\text{He}}=2$  МэВ от имплантированной ионами бора монокристаллической ФГП в случаях разориентированного состояния (1) и в оси  $\langle 111 \rangle$  (2).

$E_{\text{He}}=80$  кэВ, доза  $1 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  (а); 80 кэВ,  $8 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  (б). Стрелками отмечены каналы, соответствующие рассеянию с поверхности на указанных элементах.

разупорядочения элементов, образующих катионную подрешетку исследованных ФГП, согласуется с результатами работы [6], в которой проведены аналогичные исследования эпитаксиальных пленок, имплантированных ионами неона с энергией 80 кэВ и дозой  $3.7 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$ .

Характерно, что местоположение внедренного бора зависит от дозы имплантации. При дозе  $1 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  около 40 % внедренных ионов бора занимают узлы подрешетки, в то время как остальные хаотически распределены по объему решетки, а при дозе  $8 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  в узлах находится всего около 25 % бора. По-видимому, внедренные ионы бора предпочитают занимать анионные узлы и данный эффект должен усилиться при последующем отжиге.

Указанные нарушения структуры имплантированных ФГП находят свое отражение в изменении статических и динамических параметров ЦМД. Из приведенных в таблице значений величины поля коллапса ЦМД видно, что наблюдаются первоначальный рост величины поля коллапса с достижением максимума в области доз  $\sim 8 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  и дальнейший

спад с увеличением дозы внедренных ионов бора. Как уже отмечалось нами в работе [4], зависимость изменения величины поля коллапса ЦМД от дозы ИИ объясняется первоначально ростом планарной составляющей вектора намагниченности вследствие наведения значительных напряжений сжатия и снижения константы одноосной анизотропии приповерхностного имплантированного слоя ФГП и ее дальнейшим уменьшением в результате увеличения концентрации структурных дефектов и аморфной фазы. Отмеченные изменения планарной составляющей вектора намагниченности с дозой ИИ наблюдаются при исследовании эффекта Мессбауэра.

Поскольку исследованные ФГП имеют ось легкого намагничивания (ОЛН) в направлении вектора нормали к кристаллографической плоскости [111], в нашем случае совпадающую с ходом  $\gamma$ -лучей, то в конверсионных электронных мессбауэровских спектрах (КЭМС) железа (рис. 3), полученных от исходного образца, интенсивности второй и пятой линий, пропорциональные синусу угла между вектором намагниченности и хо-

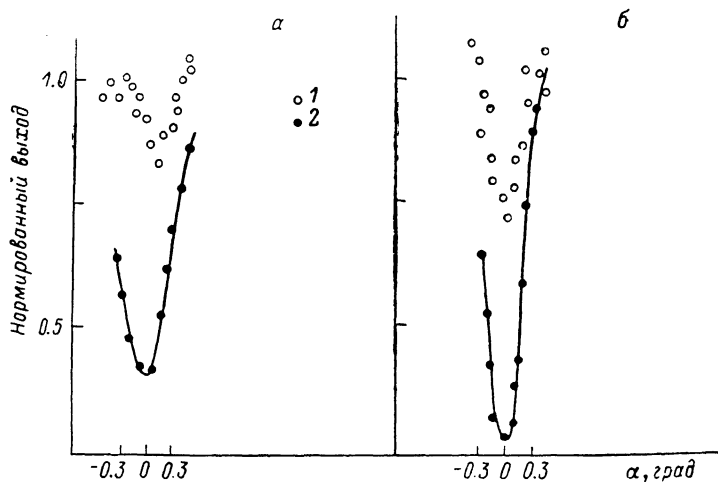


Рис. 2. Угловые зависимости выхода реакции  $^{11}\text{B}$  ( $p$ ,  $\alpha$ ) (1) и обратно рассеянных протонов (2) в окрестности оси  $\langle 111 \rangle$  от монокристаллической ФГП, имплантированной ионами бора с  $E_p = 80$  кэВ и дозой  $8 \cdot 10^{14}$  (а) и  $1 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  (б).

дом  $\gamma$ -лучей, практически равны нулю, что указывает на коллинеарность хода лучей и ОЛН. Мессбауэровский спектр железа представляет собой суперпозицию двух секстетов, отвечающих магнитоупорядоченному состоянию ионов железа в  $a$ - и  $d$ -подрешетках [7] при комнатной температуре. В КЭМС железа, полученных от имплантированного приповерхностного слоя, четко проявляются вторая и пятая линии, интенсивности которых возрастают с увеличением дозы внедренных ионов бора до тех пор, пока в приповерхностном слое ФГП увеличивается планарная составляющая вектора намагниченности и не начинает превалировать влияние структурного разупорядочения, обуславливающее ослабление степени сверхобменного взаимодействия между ионами железа в  $a$ - и  $d$ -подрешетках. Ослабление сверхтонкого взаимодействия вызывает частичный переход ионов железа в парамагнитное состояние в приповерхностном слое ФГП, которое доминирует при дозах  $\geq 6 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$ . Это находит выражение в росте интенсивности центрального квадрупольного дублета в КЭМС железа (рис. 3).

В работах [8, 9] уменьшение степени магнитного упорядочения в имплантированном слое авторы связывают с деформацией угла сверхобменной связи в цепочке  $\text{Fe}_a^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_d^{3+}$ , обусловленной смещением ионов кислорода при низких дозах имплантации. Полученные в настоящей работе результаты при исследовании спектров РОР подтверждают данные предположения, однако уменьшение степени магнитного упорядочения

в имплантированном слое ФГП, очевидно, обусловлено также разупорядочением катионной подрешетки. С дальнейшим ростом концентрации внедренных ионов бора происходит, как указывалось выше, накопление радиационных дефектов в катионной подрешетке по всем элементам, при

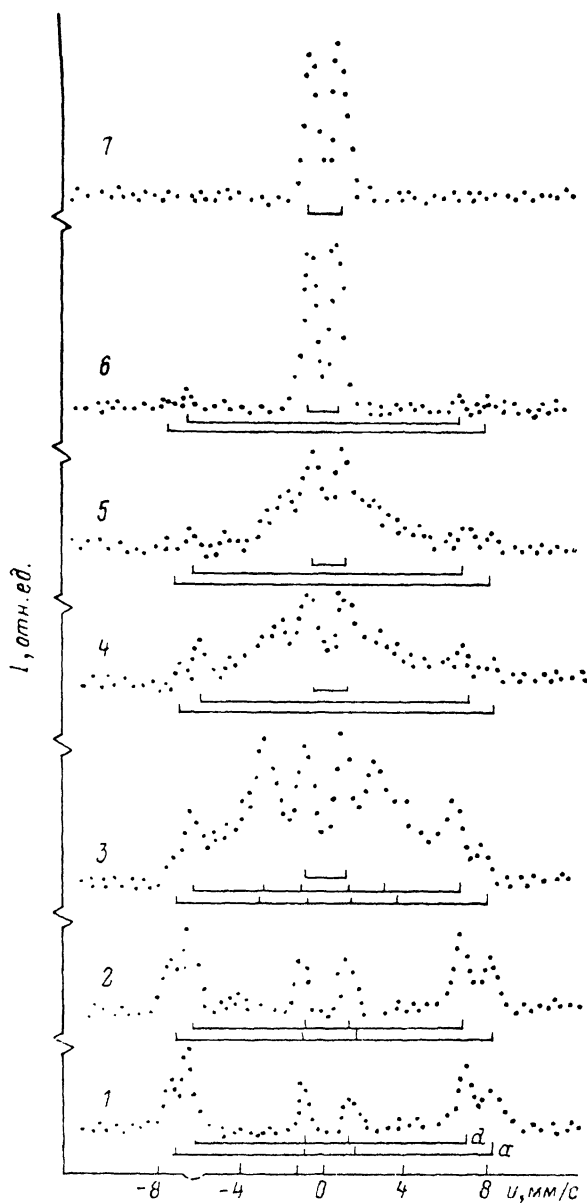
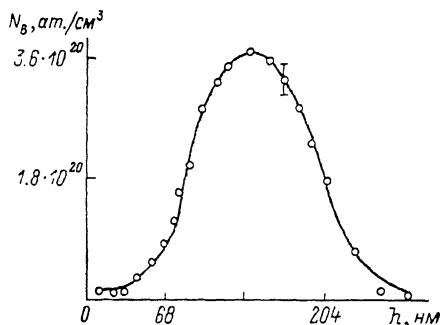


Рис. 3. КЭМС железа от исходной и имплантированной ионами бора ФГП с  $E_0 = 80$  кэВ и различных дозах.

1 — исходная пленка, 2 —  $1 \cdot 10^{14}$ , 3 —  $6 \cdot 10^{14}$ , 4 —  $8 \cdot 10^{14}$ , 5 —  $1 \cdot 10^{15}$ , 6 —  $5 \cdot 10^{15}$ , 7 —  $1 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ .

дозе  $\geq 1 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$  имплантированный приповерхностный слой ФГП становится аморфным по всей глубине и переходит в парамагнитное состояние при комнатной температуре (рис. 3). Возможно, что при высоких дозах ИИ сильное разупорядочение кристаллической структуры происходит в результате ускоренной радиационной диффузии [10]. Что касается анионной подрешетки, то, очевидно, она чувствительна к радиационному разрушению начиная с относительно низких доз [11, 12].

Судя по электронограммам, полная аморфизация поверхностного слоя толщиной порядка 0.01 мкм, как уже отмечалось ранее, происходит при дозе  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>. Из рис. 3 следует, что в данном случае в имплантированном слое наряду с парамагнитным состоянием наблюдается значительная степень магнитоупорядоченного состояния ионов железа и только при дозе  $\geq 1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> в имплантированном слое происходит полное магнитное разупорядочение. Исходя из того, что формирование дифракционной картины электронов происходит в приповерхностном слое толщиной порядка 0.01 мкм, а выход электронов конверсии в исследуемых материалах составляет  $\approx 0.2$  мкм [12, 13], можно предположить, что при имплантации ФГП ионами бора зарождение аморфных областей происходит с поверхности или по крайней мере в приповерхностном слое толщиной  $\sim 0.01$  мкм и по мере увеличения дозы внедренных ионов аморфизированный слой как бы прорастает в глубь имплантированного слоя [14]. Это предположение согласуется с результатами анализа спектров РОР, согласно которым



при ИИ бора в ФГП первоначально зарождаются протяженные дефекты, и их концентрация максимальна у поверхности и при дозе  $\sim 8 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> становится

Рис. 4. Зависимость концентрации ионов бора, внедренных в монокристаллическую ФГП с  $E_{\text{и}} = 80$  кэВ и дозой  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, от глубины на основании выхода реакции  $^{10}\text{B} (^4\text{He}, p) ^{13}\text{C}$  при  $E_{\text{рез He}} = 1.501$  МэВ.

критической, обуславливая, по-видимому, разворот катионных цепочек на угол порядка  $0.15^\circ$  и интенсивный рост концентрации аморфной фазы.

На основании анализа экспериментальных результатов можно предположить следующий механизм зарождения протяженных дефектов. Несмотря на высокую степень совершенства структуры, в ФГП образуются упругие деформации за счет рассогласования постоянных решетки пленки и подложки ( $\sim 0.005$  нм) и различия их термических коэффициентов, что обуславливает повышение потенциальной энергии. Высокотемпературные прецизионные измерения постоянных решеток, выполненные нами на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с использованием высокотемпературной камеры УРВТ-2000ВП, показали, что термические коэффициенты пленки и подложки действительно отличаются и данные различия особенно существенны в интервале температур  $840\text{--}1000^\circ\text{C}$ , т. е. в области температур жидкофазной эпитаксии ФГП. Очевидно, что различие постоянных решеток пленки и подложки будет играть существенную роль в случае очень тонких пленок (порядка десятка монослоев), в то время как упругие деформации, вызванные различием термических коэффициентов, будут, наоборот, возрастать с толщиной ФГП. Упругое состояние эпитаксиальной пленки должно понижать энергию образования протяженных дефектов и способствовать их зарождению при ионной имплантации. Зарождение и рост указанных дефектов должны происходить преимущественно вдоль нормали к поверхности ФГП, т. е. перпендикулярно растягивающему напряжению, поскольку в этом случае напряжения, создаваемые такими дефектами, минимальны. С дальнейшим увеличением дозы ИИ рост плотности дефектов приводит к повышению упругой энергии приповерхностного слоя, и при некотором критическом значении происходит взаимодействие дефектов с образованием дислокаций и аморфных областей, выходящих на поверхность. При дальнейшем увеличении дозы имплантируемых ионов бора происходит в основном накопление и рост областей аморфной фазы вплоть до полной аморфизации имплантированного слоя. Характерно, что подрешетка, образованная ионами кальция,

является наиболее устойчивой против радиационного разрушения при ионной имплантации бором.

Соизмеримость толщин имплантированного и анализируемого с помощью конверсионных мессбауэровских спектров железа слоев исследуемых ФГП вытекает из вида и параметров профиля концентрации внедренного бора, полученного из анализа выхода протонов из ядерной реакции  $^{10}\text{B}(^4\text{He}, p)^{13}\text{C}$  при резонансной энергии  $E_{\text{рез}}^{\text{He}} = 1.501$  МэВ. Для увеличения разрешения по глубине угол наклона мишени по отношению к направлению анализируемого пучка протонов составлял  $70^\circ$ . Из рис. 4 видно, что профиль распределения внедренного в результате ИИ бора в ФГП имеет колоколообразный вид с величиной проективного пробега  $R_p = 145.3$  нм и дисперсией пробега  $\Delta R_p = 119.7$  нм. Некоторое уширение кривой профиля концентрации ионов бора, имплантированного в исследуемую пленку с энергией 80 кэВ и дозой  $1 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ , связано с относительно высокой дозой ионов бора [12], а ее асимметрия обусловлена, по-видимому, диффузионными процессами в ходе ИИ. Очевидно, характер образования и накопления радиационных дефектов при ИИ таких сложных объектов, как ФГП, в значительной мере будет определяться механизмами динамического отжига повреждений, производимого отдельными ионами, или объемного отжига нарушенного слоя вследствие локального повышения температуры при ИИ [10].

На основании выполненных исследований установлено также, что исходная ФГП имеет следующий стехиометрический состав:  $\text{Y}_{1.76}\text{Lu}_{0.25}\text{Sm}_{0.17}\text{Ca}_{0.78}\text{Pb}_{0.04}\text{Fe}_{4.24}\text{Ge}_{0.76}\text{O}_{12}$ . Наличие ионов свинца в составе пленки объясняется их вхождением в кристалл во время роста из расплава, поскольку окислы металлов были растворены в расплаве  $\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$ . Присутствия бора в исходном образце в пределах чувствительности методов исследования ( $\leq 10^{-5}$  ат.%) не обнаружено.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность В. Г. Барьятару, В. Б. Молодкину, А. П. Кирилюку и Е. И. Зубко за полезные обсуждения результатов настоящей работы.

#### Список литературы

- [1] Okada O., Honda H. // *Jap. Appl. Phys.* 1986. V. 25. N 8. P. 1203—1205.
- [2] Тихонов А. И., Федичкин Р. И., Юрченко С. Е. // *Микроэлектроника.* 1985. Т. 14. № 3. С. 252—261.
- [3] Скакун Н. А., Дикий Н. П., Матяш П. Г., Страшинский А. Г. // *ПТЭ.* 1973. № 4. С. 49—50.
- [4] Остафийчук Б. К., Пыльшив В. М., Шевчук П. И., Федоров В. Д., Петров В. Е. // *Металлофизика.* 1987. Т. 9. № 4. С. 75—78.
- [5] Жукова Л. А., Гуревич М. А. *Электронография поверхностных слоев и пленок полупроводниковых материалов.* М., 1971. 173 с.
- [6] Battisting G., Kennedy E., Revesr P. // *Nucl. Instr. and Met.* 1986. V. 15. P. 372.
- [7] Башкиров Ш. Ш., Ивойлов Н. Г., Романов Е. С. // *ФГТ.* 1985. Т. 27. № 9. С. 2853—2856.
- [8] Picone P. J., Morrish A. H. // *Sol. St. Comm.* 1982. V. 34. N 9. P. 743—747.
- [9] Maartense A., Scarle C. // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. N 11. P. 5919—5923.
- [10] Вильмса Д. С., Подга Д. М. *Ионная имплантация и лучевая технология / Пер. с англ. под ред. О. В. Снитко.* Киев: Наукова думка, 1988. 538 с.
- [11] Бержанский В. Н., Евстафьев И. И., Козок В. Л., Петров В. Е. // *Письма в ЖТФ.* 1988. Т. 14. № 1. С. 80—82.
- [12] Немошкаленко В. В., Остафийчук Б. К., Пыльшив В. М., Сенкевич А. Й., Федорив В. Д., Торчун М. М. // *ДАН УССР, сер. А.* 1988. № 6. С. 45—48.
- [13] Skrimshire C. P., Longworth G. // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 1979. V. 12. N 11. P. 1951—1961.
- [14] Зайончковский В. С., Ринас Э. П., Николаев Е. И., Борисов Б. Г. // *ЖТФ.* 1982. Т. 52. № 1. С. 57—60.

Ивано-Франковский государственный  
педагогический институт  
им. В. С. Стефаника  
Ивано-Франковск

Поступило в Редакцию  
4 июля 1989 г.