

## РОЗПОДІЛ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ В ПОВЕРХНЕВОМУ ШАРІ ІМПЛАНТОВАНИХ ІОНАМИ $\text{Si}^+$ ПЛІВОК ЗАЛІЗО-ІТРИЄВОГО ГРАНАТУ

**В. М. Пилипів, В. О. Коцюбинський, О. З. Гарпуль, І. М. Гасюк**  
*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
Івано-Франківськ, Україна*  
Надійшла до редакції 15. 01. 2014

Представлено результати аналізу поверхні імплантованої іонами  $\text{Si}^+$  з дозою  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  та енергіями 100—150 кеВ плівок залізо-ітрієвого гранату, отримані за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, встановлено відносний вміст основних хімічних елементів в поверхневому шарі, отримано інформацію про особливості електронних станів атомів на поверхні, валентних і структурних перетворень, що відбуваються в поверхневому шарі під дією імплантації іонами кремнію з різною енергією.

**Ключові слова:** залізо-ітрієвий гранат, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, електронні рівні.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ $\text{Si}^+$ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

**В. М. Пылыпив, В. О. Коцюбинский, О. З. Гарпуль, И. М. Гасюк**

Представлены результаты анализа поверхности имплантированных ионами  $\text{Si}^+$  с дозой  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  и энергиями 100—150 кеВ пленок железно-иттриевого граната, полученные с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, установлено относительное содержание основных химических элементов в поверхностном слое, получена информация об особенностях электронных состояний атомов на поверхности, валентных и структурных преобразований, происходящих в поверхностном слое под действием имплантации ионами кремния с разной энергией.

**Ключевые слова:** железо-иттриевый гранат, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, электронные уровни.

## DISTRIBUTION OF CHEMICAL ELEMENTS IN THE SURFACE LAYER OF THE FILMS IMPLANTED IONS $\text{Si}^+$ WITH YTTRIUM IRON GARNET

**V. M. Pylypiv, V. O. Kotsyubinsky, O. Z. Garpul, I. M. Gasyuk**

We have presented an analysis surface implanted of ions  $\text{Si}^+$  with dose of  $5 \cdot 10^{13} \text{ sm}^{-2}$  and the energies of 100—150 keV of iron-yttrium garnet films obtained using X-ray photoelectron spectroscopy, established the relative content of major chemical elements in the surface layer, obtained information about the features of electronic states atoms on the surface, the valence and structural changes occurring in the surface layer under implanted silicon with different energy.

**Keywords:** iron-yttrium garnet, X-ray photoelectron spectroscopy, electron levels.

### ВСТУП

Залізо-ітрієвий гранат  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (ЗІГ) — багатофункціональний феромагнітний матеріал із широкими перспективами застосування, зумовленими унікальним поєднанням структурних і магнітних властивостей, якими можна гнучко керувати в процесі синтезу та постобробки. Для більшості напрямів

практичного застосування плівок ЗІГ визначальну роль відіграють властивості поверхневого 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 з найбільш інформативних методів дослідження електронної структури та складу поверхні твердих тіл є метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС), який дає детальну інформацію про особливості електронних станів атомів на поверхні, валентних і структурних перетворень, що відбуваються в поверхневому шарі під дією різноманітних обробок та впливів [1, 2].

### ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В якості модельних зразків досліджувались монокристалічні плівки ЗП (з параметром ґратки  $a_f = 12,3697 \text{ \AA}$  і товщиною  $h = 4,28 \text{ мкм}$ ), які вирощувалися методом рідкофазової епітаксії на підкладці гадоліній-галієвого гранату  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ( $a_s = 12,3820 \text{ \AA}$ ) в кристалографічному напрямі (111). Імплантація проводилася на установці МРВ-202 фірми «Balzers» (Швейцарія) потоком іонів  $\text{Si}^+$  з фіксованою дозою  $D = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  та енергіями в інтервалі 100—150 кеВ.

Дослідження проводилися за допомогою рентгенівського фотоелектронного спектрометра Kratos Axis Ultra X-ray, який використовує монохроматичне  $\text{Al K}_\alpha$  — джерело рентгенівського випромінювання з енергією 1486,7 еВ.

Значення енергії зв'язку основних рівнів визначалися відносно рівня вуглецю  $\text{C1s}$  з енергією 285,0 еВ. Відносний вміст основних хімічних елементів визначався за інтенсивностями відповідних фотоелектронних ліній. Метод РФЕС є одним із найбільш ефективних методів вивчення стану хімічних елементів у поверхневому шарі ЗП товщиною до 50  $\text{ \AA}$ , який дозволяє, зокрема, встановити, в якому стані тут перебуває кисень, залізо та ітрій [3].

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Оглядовий рентгенівський фотоелектронний (РФЕ) спектр поверхні неімплантованої плівки ЗП показано на рис. 1, де чітко видно вузькі інтенсивні піки фотоемісії основних електронних рівнів  $\text{Fe}2p$ ,  $\text{Y}3d$ ,  $\text{O}1s$ . Крім рефлексів, які стосуються елементів досліджуваної сполуки, на спектрі спостерігаються також інтенсивний пік  $\text{C1s}$  та слабкий

пік  $\text{Si}2p$ , що підтверджує присутність в поверхневому шарі домішкових елементів [3]. Детальні спектри емісії фотоелектронів з основних електронних рівнів  $\text{Fe}2p$ ,  $\text{Y}3d$ ,  $\text{O}1s$  та  $\text{C1s}$  представлено на рис 2.

Наявність піку з енергією, значення якої знаходиться між 709 і 723 еВ для станів  $2p_{3/2}$  і  $2p_{1/2}$  відповідно, свідчить про присутність в поверхневому шарі плівки оксиду  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , тобто заліза в стані  $\text{Fe}^{3+}$  [4].

Характерне положення піків  $3d_{3/2}$ ,  $3d_{5/2}$  на спектрі фотоемісії з основного рівня  $\text{Y}3d$  засвідчує наявність у плівці ЗП кластерів  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Отримані результати дозволяють встановити природу основних кластерів (дрібних післяростових частинок фаз  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Y}_2\text{O}_3$  з розмірами порядку кількох десятків нанометрів), які виявлені в плівці ЗП методом високороздільної рентгенівської дифрактометрії [5].

Результати обробки оглядового РФЕ-спектру від неімплантованої плівки ЗП подано в таблиці 1. Найбільш значні варіації розподілу хімічних елементів в монокристалі ЗП до і після іонної імплантації мають місце в поверхневому шарі «плівка-повітря». Аналіз оглядових РФЕ-спектрів імплантованих іонами  $\text{Si}^+$  ( $D = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ,  $E = 100\text{—}150 \text{ кеВ}$ ) плівок ЗП дозволив отримати відносний вміст основних хімічних елементів у поверхневому шарі досліджуваних зразків, його залежність від енергії імплантації (табл. 2) та встановити наявність в цьому шарі значної нестехіометрії (номінальні відношення хімічних елементів у ЗП складають відповідно  $\text{Y/Fe} = 0,6$  і  $\text{O/Y} = 4$  [6]).

В поверхневому шарі плівки ЗП, імплантованої іонами  $\text{Si}^+$  з енергією 150 кеВ, виявлено збільшення відносного вмісту кисню, надлишок якого, ймовірно, накопичується в характерних ізольованих ділянках (порах). Іони-імплантанти  $\text{Si}^+$  в процесі опромінення, очевидно, займають такі пори, однак, експериментальна перевірка цього припущення потребує додаткових досліджень, оскільки метод РФЕС із-за невеликої інтенсивності в діапазоні 108—112 еВ для кремнію не дає можливості встановлення його зарядового стану (зміни енергії зв'язку). Найбільше інформації про процеси імплантації дають

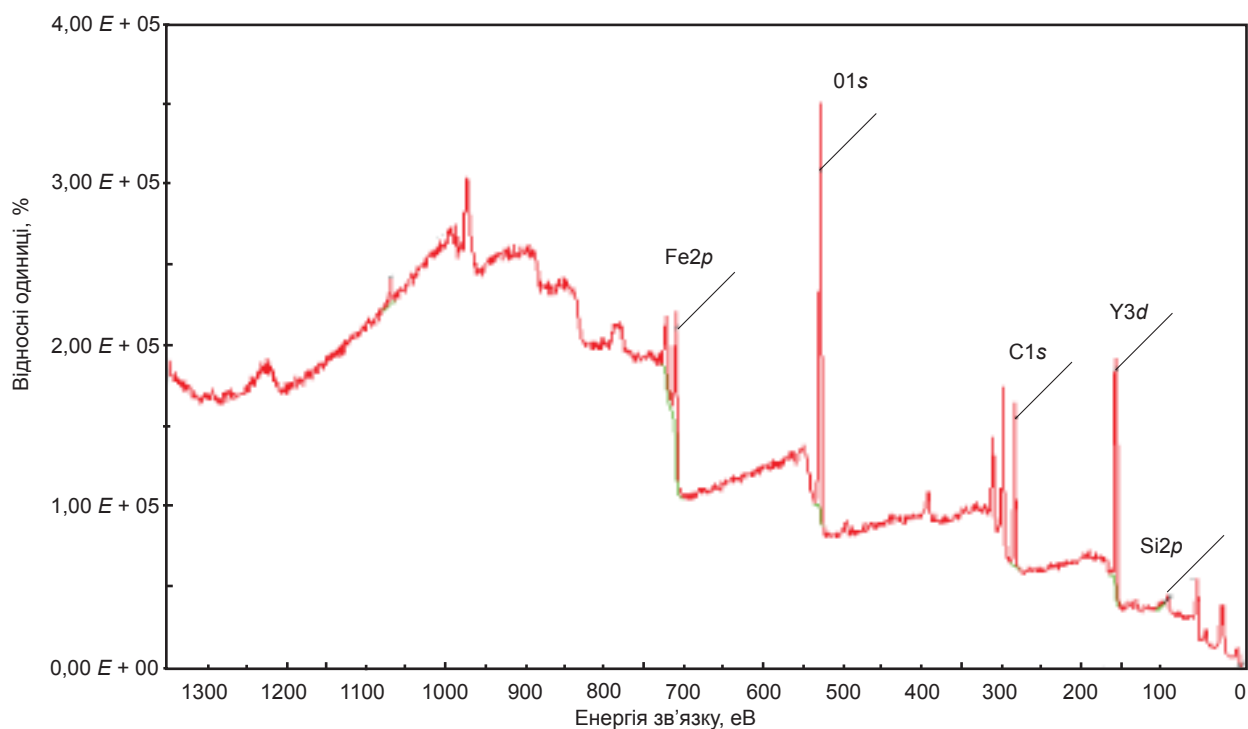


Рис. 1. Оглядний РФЕ-спектр поверхні неімплантованої плівки ЗП

спектральні характеристики стану окислення заліза. На рис. 3 представлено отримані РФЕ-спектри основного рівня  $Fe2p$  неімплантованої плівки ЗП та плівок, імплантованих іонами  $Si^+$  дозою  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  в діапазоні енергій 100—150 кеВ. Так, у поверхневому шарі імплантованих плівок ЗП залізо присутнє в основному стані  $Fe^{3+}$ , що видно із характерної властивості сателітної структури при енергії зв'язку  $E_b = 719 \text{ eV}$  [7].

Зміни, які спостерігаються на РФЕ-спектрах для енергій імплантації іонів  $Si^+$  в діапазоні 100—140 кеВ, знаходяться в межах інструментальної похибки 0,2 еВ. В той же час, ці спектри помітно відрізняються від РФЕ-спектру неімплантованої плівки ЗП, що свідчить про вплив деформації в імплантованому шарі та часткового розупорядкування в ньому на зміну енергетичного спектру

електронної системи ЗП. Пік  $Fe2p_{3/2}$  при 710,3 еВ вказує на наявність іонів  $Fe^{2+}$  (хоча ехо-сателіту в РФЕ-спектрі не спостерігається), які знаходяться в структурі у невеликій кількості, але, на відміну від  $Fe^{3+}$ , володіють сильним спин-орбітальним зв'язком, що є причиною їх значного впливу на електронну релаксацію.

Існування іонів заліза двох типів при низькій концентрації іонів-імплантантів  $Si^+$  можливе, коли ділянки делокалізації надлишкових електронів, які належать різним іонам кремнію, не перекриті [8].

Іони  $Fe^{3+}$  при цьому приймають участь у «внутрішньо-молекулярному» електронному обміні  $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ , і якщо  $n$  — їх кількість, то в результаті усереднення за часом для іонів  $Fe^{3+}$  реалізується стан з проміжною валентністю  $Fe^{(3-1/n)+}$ . Зі зростанням енергії

Таблиця 1

## Спектральні характеристики поверхні неімплантованого зразка

Елемент	Енергія зв'язку, кеВ	Півширина піку, еВ	Площа піку, еВ	Відносний вміст, %
O1s	528,98	3,68	878946,23	41,50
Y3d	156,48	4,17	603994,63	11,47
Fe2p	709,37	4,16	564732,56	5,39
C1s	283,45	3,19	306571,88	36,98

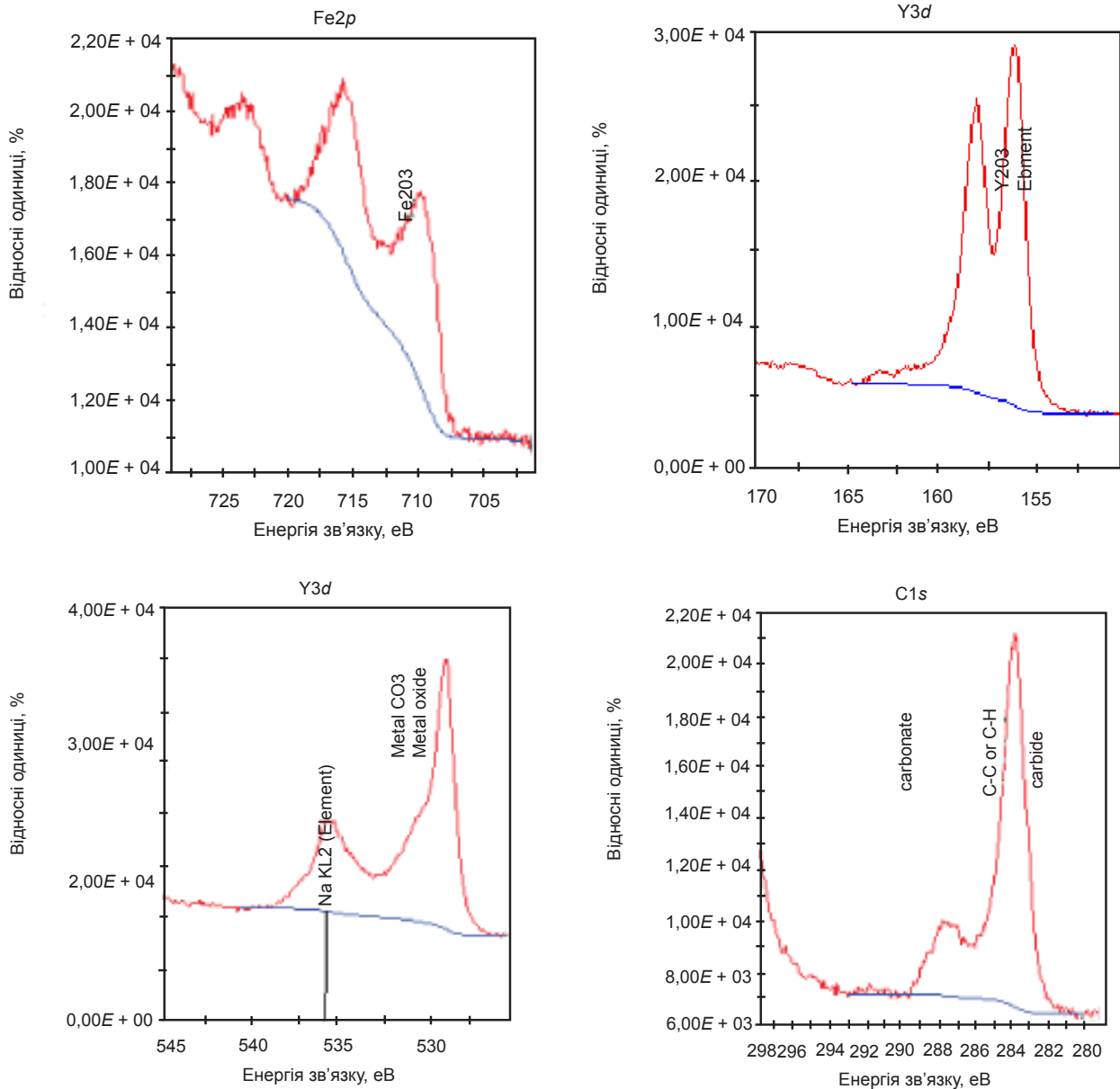


Рис. 2. Поелементні РФЕ-спектри фотоемісії основного рівня

імплантації спостерігається зменшення рівня інтенсивності ехо-сателіту до рівня інтенсивності основної лінії, а його зникнення

спостерігається зменшення півширини піку  $2p_{3/2}$  спектру фотоемісії з основного рівня Fe $2p$  (рис. 4), яке свідчить про вплив деформації

Таблиця 2

**Відносний вміст хімічних елементів в поверхневому шарі плівок ЗП неімплантованої та імплантованих іонами Si<sup>+</sup> дозою  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  при різних енергіях**

Відносний вміст	Вихідний	100 кеВ	120 кеВ	130 кеВ	150 кеВ
Y/Fe	0,46	0,56	0,51	0,57	0,46
O/Y	3,62	3,18	3,06	2,94	4,28

для випадку  $E = 150 \text{ кеВ}$  свідчить про парамагнітний стан заліза [9] (наявність великої кількості немагнітних сусідів) на поверхні зразка. Із збільшенням енергії імплантації

в імплантованому шарі на енергетичний спектр електронної системи ЗП, що проявляється у зниженні сили осцилятора переходу для резонансних ліній при зменшенні

середньої величини деформації в шарі.

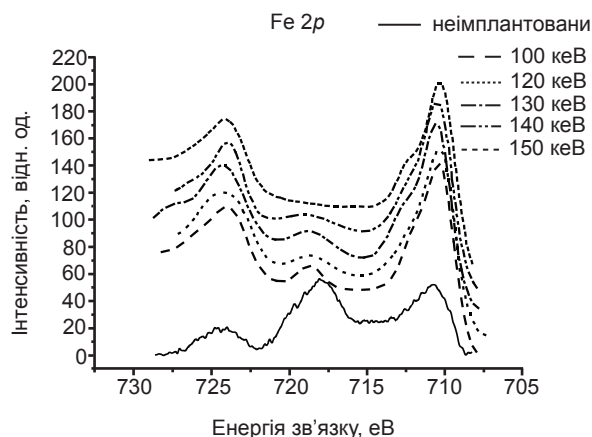


Рис. 3. РФЕ-спектри Fe2p монокристалічних плівок  $Y_3Fe_5O_{12}$  для різних енергій імплантації  $Si^+$

Таке зменшення деформації в імплантованому шарі зі збільшенням енергії імплантованих іонів однозначно фіксується в рентгенівських дифракційних вимірюваннях.

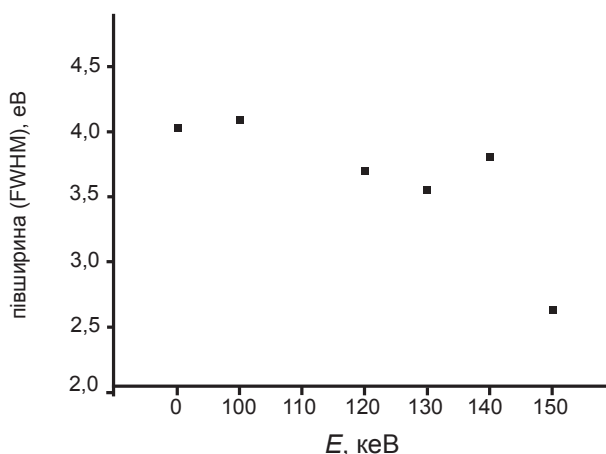


Рис. 4. Залежність півширини піку  $Fe2p_{3/2}$  плівки ЗП від енергії імплантації

Наявності технологічних домішок Pb і Pt у всьому діапазоні енергій на оглядових РФЕ-спектрах зразків не виявлено.

## ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу за допомогою РФЕС спектрів емісії фотоелектронів з основних електронних рівнів з поверхні імплантованих іонами  $Si^+$  дозою  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  та енергіями 100—150 кеВ плівок ЗП встановлена присутність у поверхневому шарі, поряд із  $Fe^{3+}$ , заліза в стані  $Fe^{2+}$  і відсутність ростових домішок Pb і Pt.
2. При імплантації  $Si^+$  з енергією 150 кеВ

зростає відносний вміст кисню, надлишок якого, ймовірно, накопичується в характерних областях.

3. Зафіксоване зменшення рівня інтенсивності ехо-сателіту свідчить про присутність на поверхні зразка іонів заліза в парамагнітному стані.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Кендзиро Оура, Лифшиц В. Г., Саранин А. А., Зотов А. В. и др. Введение в физику поверхности: Пер. с англ. — М.: Наука, 2006. — 490 с.
2. De Roode W. H., Algra H. A. Annealing effects on the crystalline and magnetic properties of neon implanted garnet layers // *J. Appl. Phys.* — 1982. — Vol. 53(3). — P. 2507—2509.
3. Бриггс Д., М. Сих М. П. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. — М.: Мир, 1987. — 374 с.
4. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: справочник — М.: Химия, 1984. — 256 с.
5. Dynamical X-ray Diffractometry of the Defect Structure of Garnet Crystals / Pylypiv V. M., Vladimirova T. P., Fodchuk I. M., Ostafiychuk B. K., Kyslovskyy Ye. M., Molodkin V. B., Olikhovskii S. I., Reshetnyk O. V., Skakunova O. S., Lizunov V. V. and Garpul O. Z. // *Phys. Status Solidi A.* — 2011. — Vol. 208, No. 11. P. 2558—2562.
6. Watts J. F., Wolstenholme J. An introduction to surface analysis by XPS and AES. — Wiley, 2003. — 148 p.
7. Рентгенівська динамічна дифрактометрія структури монокристалів гранатів / Пилипів В. М., Остафійчук Б. К., Владімірова Т. П., Кисловський Є. М., Молодкін В. Б., Оліховський С. Й., Решетник О. В., Скакунова О. С., Лізунова С. В. // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* — 2011. — Т. 9, № 2. — С. 375—408.
8. Hesse R. Unifit for Windows, Spectrum processing, analysis and presentation software for Core Level Photoelectron Spectra. — Leipzig, 2007. — 284 p.
9. Вонсовский С. В. Магнетизм. — М.: Наука, 1971. — 1031 с.

## LITERATURA

1. Kendziro Oura, Lifshic V. G., Saranin A. A., Zotov A. V. i dr. Vvedenie v fiziku poverhnosti: Per. s angl. — М.: Nauka, 2006. — 490 p.

2. De Roode W. H., Algra H. A. Annealing effects on the crystalline and magnetic properties of neon implanted garnet layers // *J. Appl. Phys.* — 1982. — Vol. 53(3). — P. 2507—2509.
3. Briggs D. M. Sih M. P. Analiz poverhnosti metodami Ozhe- i rentgenovskoj fotoelektronnoj spektroskopii. — M.: Mir, 1987. — 374 p.
4. Nefedov V. I. Rentgenoelektronnaya spektroskopiya himicheskikh soedinenij: spravochnik — M.: Himiya, 1984. — 256 p.
5. Dynamical X-ray Diffractometry of the Defect Structure of Garnet Crystals / Pylypiv V. M., Vladimirova T. P., Fodchuk I. M., Ostafijchuk B. K., Kyslovskyy Ye. M., Molodkin V. B., Olikhovskii S. I., Reshetnyk O. V., Skakunova O. S., Lizunov V. V. and Garpul O. Z. // *Phys. Status Solidi A.* — 2011. — Vol. 208, No. 11. P. 2558—2562.
6. Watts J. F., Wolstenholme J. An introduction to surface analysis by XPS and AES. — Wiley, 2003. — 148 p.
7. Rentgenivs'ka dinamichna difraktometriya strukturi monokristaliv granativ / Pilipiv V. M., Ostafijchuk B. K., Vladimirova T. P., Kislovsk'ij Є. M., Molodkin V. B., Olihovs'kij S. J., Reshetnik O. V., Skakunova O. S., Lizunova S. V. // *Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii.* — 2011. — Vol. 9, No. 2. — P. 375—408.
8. Hesse R. Unifit for Windows, Spectrum processing, analysis and presentation software for Core Level Photoelectron Spectra. — Leipzig, 2007. — 284 p.
9. Vonsovskij S. V. Magnetizm. — M.: Nauka, 1971. — 1031 p.