

## МІКРОТВЕРДІСТЬ ІМПЛАНТОВАНИХ ІОНАМИ ГЕЛІЮ МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК ЗАЛІЗО-ІТРІЄВОГО ГРАНАТУ

В.В. Куровець, В.Д. Федорів, І.П. Яремій

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника (Івано-Франківськ)  
Україна*

Надійшла до редакції 30.01.2012

Проведено вимірювання мікротвердості монокристалічних плівок залізо-ітрієвого гранату різних товщин як неімплантованих, так і модифікованих бомбардуванням іонами гелію ( $E = 100$  кеВ,  $D = 1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>). Встановлено, що мікротвердість плівок залізо-ітрієвого гранату із збільшенням товщини плівки зростає. Показано наявність мінімуму ( $D = 2 \cdot 10^{15}$  He<sup>+</sup>/см<sup>2</sup>) на залежності виміряної величини мікротвердості плівок залізо-ітрієвого гранату від дози опромінення іонами гелію.

**Ключові слова:** мікротвердість, залізо-ітрієвий гранат, іонна імплантація.

Проведены измерения микротвердости монокристаллических пленок железо-иттриевого граната разных толщин как неимплантированных, так и модифицированных бомбардированием ионами гелия ( $E = 100$  кэВ,  $D = 1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>). Установлено, что микротвердость пленок железо-иттриевого граната с увеличением толщины пленки возрастает. Показано наличие минимума ( $D = 2 \cdot 10^{15}$  He<sup>+</sup>/см<sup>2</sup>) на зависимости измеренной величины микротвердости пленок железо-иттриевого граната от дозы облучения ионами гелия.

**Ключевые слова:** микротвердость, железо-иттриевый гранат, ионная имплантация.

The results of microhardness measurements of various thicknesses nonimplanted and implanted by helium ions  $E = 100$  keV,  $D = 1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> single crystalline YIG films are represented. It is set that microhardness of YIG films increases with the increase of film thickness. The presence of a minimum ( $D = 2 \cdot 10^{15}$  He<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>) on the dose dependence of measured values microhardness of helium implanted YIG films is performed.

**Keywords:** microhardness, yttrium-iron garnet, ion implantation.

### ВСТУП

Розвиток і застосування високих технологій інженерії поверхні для модифікації поверхневих шарів плівок ферит-гранатів дозволяє формувати плівки, які володіють унікальним поєднанням властивостей, принципово відмінних від властивостей неімплантованих матеріалів. Бомбардування швидкими частинками плівок залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) використовують для створення магнітної неоднорідності в тонкому поверхневому шарі. У модифікованих імплантацією іонами гелію плівках ЗІГ виявлена висока (до 80% і більше) ефективність імпульсного перетворення обмінних спінових хвиль і звуку [1]. Встановлений ефект відкриває широкі перспективи для створення принципово нових надмініа-турних спінхвильових пристроїв аналогової обробки радіосигналів в діапазоні НВЧ аж до міліметрового і субміліметрового діапазону довжин хвиль.

Для виготовлення виробів із монокристалічних плівок ЗІГ необхідно мати дані про

їхні механічні властивості. Середня мікротвердість кристалів  $Y_3Fe_5O_{12}$  становить 12 ГПа (1230 кгс/мм<sup>2</sup>), клас твердості за шкалою Мооса дорівнює 7,5 [2]. Відомо, що при іонній імплантації мікротвердість може бути підвищена в декілька разів [3], проте ефект приповерхневого зміцнення суттєво залежить від енергії та дози бомбардуючих іонів [4]. Дослідженню фізико-механічних властивостей монокристалів та плівок із структурою гранату присвячена незначна кількість робіт [5 – 7], тому метою даної роботи було вивчення залежності мікротвердості плівок ЗІГ від товщини, а також від дози опромінення іонами гелію.

### ЕКСПЕРИМЕНТ

Монокристалічні плівки залізо-ітрієвого гранату  $Y_3Fe_5O_{12}$  товщинами 2,85; 2,9; 10,3 та 30 мкм були вирощені методом рідкофазної епітаксії на немагнітній підкладці гадоліній-галієвого гранату  $Gd_3Ga_5O_{12}$  із кристалографіч-

ною площиною зрізу (111). Модифікація поверхні зразків проводилась бомбардуванням іонами гелію з енергією 100 кеВ у інтервалі доз  $1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  при кімнатній температурі на прискорювачі МРВ-202 в умовах, що виключають каналування та самовідпал.

Проведене моделювання процесу іонної імплантації за допомогою програми SRIM-2008 показало, що товщина порушеного шару імпантованих іонами гелію плівок ЗІГ становить  $\sim 600 \text{ нм}$  (рис. 1), при цьому максимум розподілу впровадженної домішки припадає на глибину 450 нм, а зміщених іонів матриці – на 400 нм.

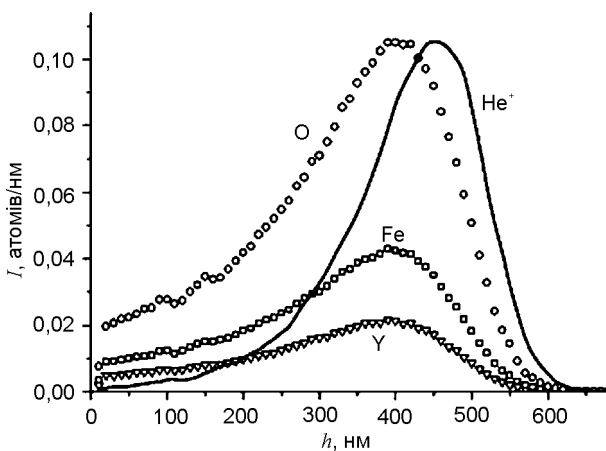


Рис. 1. Теоретичний розподіл зміщених іонів матриці та розподіл іонів гелію (без шкали) з енергією 100 кеВ, імпантованих у плівку  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

Вимірювання мікротвердості проводилося методом відновленого відбитка чотиригранної алмазної пірамідки із квадратною основою (по Вікерсу) [8] за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. Для інденування використовувалися наважки 24 – 150 г. Час інденування для всіх зразків був однаковим і становив 5 с. Вимірюючи довжину діагоналі відбитка  $d$  при різних прикладених навантаженнях  $P$ , обчислювали мікротвердість неімпантованих та імпантованих плівок за формулою  $H_v = 1854,4 \cdot P/d^2$ .

Із залежності глибини проникнення індентора від прикладеного навантаження (рис. 2) видно, що при усіх прикладених навантаженнях пірамідка повністю проколює іонно-імпантований шар. Подальші дослідження залежності мікротвердості імпантованих іонами гелію плівок ЗІГ різних товщин від дози опромінення проводилися при навантаженні 50 г. При вибраному навантаженні частка іонно-імпантованого шару займає

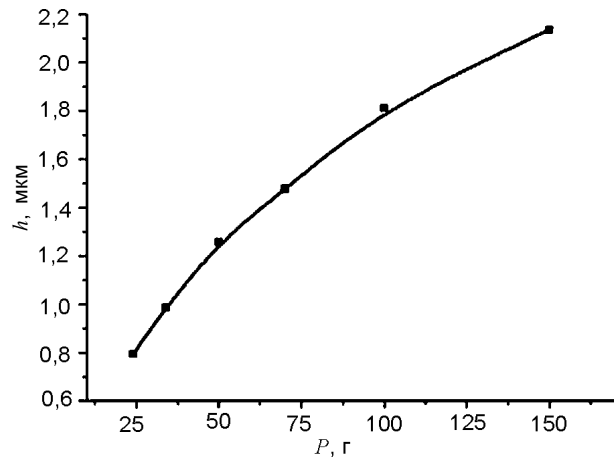


Рис. 2. Глибина проникнення індентора в залежності від прикладеного навантаження (товщина плівки ЗІГ становить 2,85 мкм).

$> 80\%$  загального об'єму відбитка пірамідки і обчислену мікротвердість можна розглядати як інтегральну характеристику порушеного шару досліджуваних матеріалів.

## РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При вирощуванні епітаксійних структур із ненульовою різницею значень параметрів ґратки підкладки і плівки останні отримуються деформованими таким чином, що трансляція її ґратки у площині росту повторює трансляцію структури підкладки. Враховуючи співвідношення їхніх товщин, плівку можна розглядати як деформовану в напрямку перпендикулярному площині росту. При охолодженні вирощених плівок у них крім напруг, викликаних розходженням сталих ґраток плівки і підкладки, виникають напруги, пов'язані із відмінністю їхніх термічних коефіцієнтів. Часткова релаксація наведених напруг відбувається шляхом утворення дислокацій невідповідності.

У роботі [10] показано, що елементарна комірка плівок ЗІГ є ромбоєдрично деформована, а ступінь деформації суттєво залежить від товщини плівки. В інтервалі товщин 2,9 – 10,3 мкм параметр ґратки плівки незначно зростає, а кількість дислокацій невідповідності є сталою – у плівках даних товщин енергетично вигіднішим є деформація кристалічної ґратки. При подальшому зростанні товщини плівки спостерігається різке зростання густини дислокацій невідповідності, релаксація механічної напруги, а також зменшення параметра ґратки плівки.

Під час іонної імплантації за рахунок накопичення радіаційних дефектів і впроваджені домішки у мішені виникають напруги, які сприяють протіканню процесів пластичної деформації і зростанні густини дислокацій. Ступінь деформації плівок ЗП при іонній імплантації впливає на ефективність процесу дефектоутворення [10]: на залежності величини максимальної відносної деформації від товщини імплантованої іонами бору плівки ЗП спостерігається мінімум при товщині плівки 2,9 мкм. Дане явище пояснюється тим, що неімплантовані плівки  $Y_3Fe_5O_{12}$  товщинами  $\sim 2-3$  мкм є найбільш структурно досконалі і характеризуються відсутністю факторів, які стимулюють ріст кількості радіаційних дефектів. Аналогічна залежність величини максимальної відносної деформації від товщини плівки виявлена при імплантації плівок ЗП іонами гелію [11].

Залежність мікротвердості плівок ЗП як функцію товщини представлено на рис. 3. Розраховане значення величини мікротвердості із збільшенням товщини плівки зростає як для неімплантованої, так і для опромінених різними дозами іонів гелію, що пов'язано із зменшенням параметра ґратки матеріалу та ростом густини дислокацій у процесі вирощування плівок.

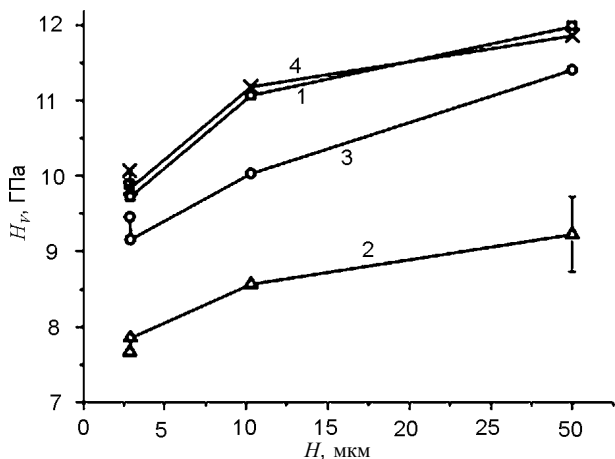


Рис. 3. Мікротвердість як функція товщини для неімплантованих плівок ЗП (1) та опромінених іонами гелію різними дозами: 2 –  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>, 3 –  $6 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>, 4 –  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

На вимірній залежності величини мікротвердості приповерхневого шару плівок ЗП товщиною 2,85 мкм від дози опромінення (рис. 4) спостерігається першочергове зменшення даного параметра при дозах  $< 2 \cdot 10^{15}$  He<sup>+</sup>/см<sup>2</sup> із наступним відновленням до свого початкового значення. Такий вигляд даної

залежності – із мінімумом при початкових дозах імплантації – характерний для всього досліджуваного діапазону товщин плівок ЗП.

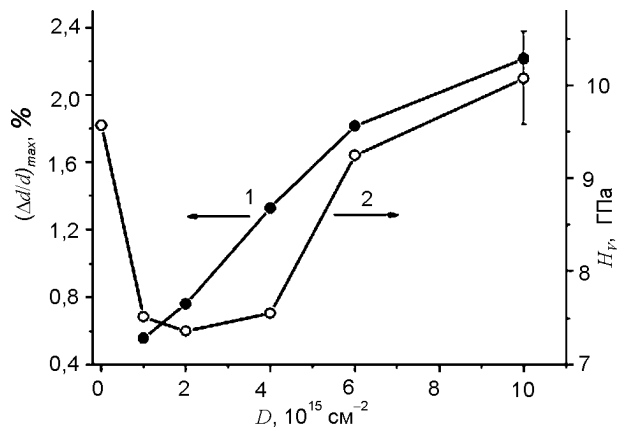


Рис. 4. Залежність відносної максимальної деформації (1) та мікротвердості (2) плівок ЗП товщиною 2,85 мкм від дози опромінення іонами гелію.

Для визначення ступеня деформації плівок ЗП товщиною 2,85 мкм іонами гелію було проведено X-променеове дослідження [9]. Встановлено, що в інтервалі доз  $1 \cdot 10^{15} - 6 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> залежність величини максимальної відносної деформації від дози опромінення має лінійний характер (рис. 4), тобто кристалічна решітка плівки деформується пружно шляхом накопичення радіаційних дефектів, а з подальшим набором дози лінійність порушується. Із початком взаємодії радіаційних дефектів між собою ( $D \geq 6 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>) швидкість деформації решітки зменшується.

Отримані результати можна інтерпретувати наступним чином. У роботі [12], в якій досліджували розупорядкування магнітної мікроструктури імплантованих у даному режимі плівок ЗП методом месбауерівської спектроскопії, показано, що при початковій дозі імплантації спостерігається першочергове зростання ізомерних зсувів, яке є свідченням зменшення ступеня ковалентності хімічних зв'язків, відповідно до чого мікротвердість матеріалу понижується; із подальшим набором дози опромінення значення величини ізомерних зсувів лінійно зменшується. З іншого боку спостерігається лінійний ріст парамагнітної фази, яка вказує на наявність радіаційно-розупорядкованих областей.

Впроваджені атоми гелію ефективно взаємодіють з вакансіями, запобігаючи рекомбінації останніх із дефектами міжвузельного ти-

пу [13], і, як наслідок, відбувається накопичення домішки у глибині плівки. А, як відомо, присутність газової фази знижує твердість матеріалу. Наявність впроваджених іонів гелію у плівці ЗП підтверджується авторами роботи [14], в якій досліджувався розподіл іонів гелію по глибині методом реєстрації атомів пружної віддачі із використанням іонів аргону. Там же показано, що у імплантованих іонами гелію з енергією 90 кеВ до дози  $1,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , а потім відпалених у атмосфері дейтерію плівках ЗП як впроваджені іони гелію, так і дифундуючі з поверхні атоми дейтерію концентруються у сильно деформованій радіаційними дефектами ділянці.

Таким чином, зменшення величини мікротвердості, у порівнянні з її значенням для неімплантованих плівок ЗП, обумовлене наявністю дефектів, які утворюються при іонному опроміненні і, відповідно, порушенням зв'язку між атомами кристалу. Із початком взаємодії радіаційних дефектів у порушеному шарі відбувається зростання мікротвердості, яке пояснюється наявністю радіаційно розупорядкованих областей в іонно-імплантованому шарі та блокуванням ними дислокаційного механізму руйнування кристалу.

Подібна залежність зміни величини мікротвердості плівок ЗП із дозою опромінення іонами  $\text{Ne}^+$  спостерігалася у роботі [7], де показано, що із ростом дози імплантації мікротвердість імплантованих шарів дещо зменшується, а з початком аморфізації порушеного шару відбувається зростання значення величини мікротвердості.

## ВИСНОВКИ

Із збільшенням товщини плівки ЗП мікротвердість зростає, що пов'язано із зменшенням параметра ґратки матеріалу та ростом густини дислокацій у процесі вирощування плівок. Дозова залежність мікротвердості імплантованих іонами гелію плівок ЗП формується внаслідок двох взаємо конкуруючих ефектів: з одного боку – руйнування структури та накопичення газової фази, що призводить до зменшення мікротвердості матеріалу, а з другого – зародження і накопичення із ростом дози опромінення радіаційно розупорядкованих ділянок. При дозі імплантації  $\geq 6 \cdot 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{см}^2$ , з

початком взаємодії радіаційно-розупорядкованих областей, відбувається зростання величини мікротвердості.

Робота виконана за підтримки CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08) та МОН України (М/130-2009).

## ЛІТЕРАТУРА

1. Тихонов В.В. Резонансный механизм возбуждения обменных спиновых волн в слоистых монокристаллических феррит-ферритовых структурах // Известия Саратовского университета. Сер. Физика – 2009. – Т. 9, № 1. – С. 17-32.
2. Яковлев Ю.М., Генделев С.Ш. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике/Под ред. Матвеева Г.А. – М.: Сов. радио, 1975. – 360 с.
3. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. – М.: Наука, 1983. – 320 с.
4. Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Янковский Ю.Н. Приповерхностное упрочнение пластин кремния, имплантированных высокоэнергетичными ионами бор//Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 1. – С. 78-81.
5. Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G. et.al. Systematic hardness measurements on some rare earth garnet crystals//Bull. Mater. Sci. – 2001. – Vol. 24, № 5. – P. 469-473.
6. Pardavi-Horvath M. Microhardness and brittle fracture of garnet single crystals//Journal of Materials Science. – 1984. – Vol. 19. – P. 1159-1170.
7. Бережанский В.Н., Петров В.Е., Коробий Ю.Н. Влияние ионной имплантации на микротвердость эпитаксиальных и объемных кристаллов редкоземельных гранатов//Письма в ЖТФ.– 1990.– Т. 16, Вып. 21.– С. 89-91.
8. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. ГОСТ 9450-76.
9. Куровець В. В. Радіаційне дефектоутворення в імплантованих іонами гелію монокристалічних плівках залізо-ітрієвого гранату//Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 884-888.
10. Остафійчук Б.К., Яремій І.П., Кравець В.І., Клюка С.Я., Яремій С.І. Вплив кристалічної структури епітаксійних плівок ЗП на профілі деформації//Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 3. – С. 436-441.
11. Куровець В. Вплив товщини імплантованих плівок на ефективність процесу радіаційного дефектоутворення//Тези доповідей Міжнародної конференції студентів та молодих на-

- уковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2009. (Львів). – 2009. – С. С24.
12. Федорів В.Д., Коцюбинський В.В., Куровець В.В., Мокляк В.В. Мессбауерівські дослідження розупорядкування магнітної мікроструктури плівок ЗІГ, імплантованих іонами  $\text{He}^+$ //Матеріали XI Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ). – 2007. – Т. 2. – С. 149-150.
  13. Реутов В.Ф., Сохацкий А.С. Амorfизация кристаллов Si ионами  $\text{He}^+$ //Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28, Вып. 14. – С. 83-87.
  14. Matsushita K., Kikuchi T., Furuya K. et. al. Simultaneous depth analysis of deuterium and helium in  $\text{He}^+$ -implanted YIG annealed in  $\text{D}_2$ //RIKEN Accel. Progr. Rept. – 1993. – Vol. 27. – P. 125.
  6. Pardavi-Horvath M. Microhardness and brittle fracture of garnet single crystals//Journal of Materials Science. – 1984. – Vol. 19. – P. 1159-1170.
  7. Berezhanskij V.N., Petrov V.E., Korobij Yu.N. Vliyanie ionnoj implantacii na mikrotverdost' epitaksialnyh i obemnyh kristallov redkozemel'nyh granatov//Pis'ma v ZhTF. – 1990. – Т. 16, Vyp. 21. – С. 89-91.
  8. Izmerenie mikrotverdosti vdavlivanіem almaznyh nakonechnikov. GOST 9450-76.
  9. Kurovec V.V. Radiacijne defektoutvorennja v implantovanih ionami geliyu monokristalichnih plivkah zalizo-itrievogo granatu//Fizika i himiya tverdogo tila. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 884-888.
  10. Ostafijchuk B.K., Yaremij I.P., Kravec V.I., Klyuka S.Ya., Yaremij S.I. Vpliv kristalichnoї strukturi epitaksijnih plivok ZIG na profili deformacii//Fizika i himiya tverdogo tila. – 2006. – Т. 7, № 3. – С. 436-441.
  11. Kurovec V. Vpliv tovschini implantovanih plivok na effektivnist' procesu radiacijnogo defektoutvorennja//Tezi dopovidej Mizhna-rodnoї konferencii studentiv ta molodih na-ukovciv z teoretichnoї ta eksperimental'noї fiziki EVRIKA-2009. (Lviv). – 2009. – С. S24.
  12. Fedoriv V.D., Kocyubinskij V.V., Kurovec V. V., Moklyak V.V. Messbauerivski doslidzhennja rozuporyadkuvannja magnitnoї mikrostrukturi plivok ZIG, implantovanih ionami  $\text{He}^+$ //Materiali HI Mizhnarodnoї konferencii z fiziki i tehnologii tonkih plivok (Ivano-Frankivsk). – 2007. – Т. 2. – С. 149-150.
  13. Reutov V.F., Sohackij A.S. Amorfizacija kristallov Si ionami  $\text{He}^+$ //Pisma v ZhTF. – 2002. – Т. 28, Vyp. 14. – С. 83-87.
  14. Matsushita K., Kikuchi T., Furuya K. et. al. Simultaneous depth analysis of deuterium and helium in  $\text{He}^+$ -implanted YIG annealed in  $\text{D}_2$ //RIKEN Accel. Progr. Rept. – 1993. – Vol. 27. – P. 125.

## LITERATURA

1. Tihonov V.V. Rezonansnyj mehanizm vozbuzhdeniya obmennyh spinovyh voln v sloistyh monolitnyh ferrit-ferritovyh strukturah//Izvestiya Saratovskogo universiteta. Ser. Fizika. – 2009. – Т. 9, № 1. – С. 17-32.
2. Yakovlev Yu.M., Gendelev S.Sh. Monokristally ferritov v radioelektronike//Pod red. Matveeva G.A. – М.: Sov. radio, 1975. – 360 s.
3. Rissel H., Ruge I. Ionnyaya implantaciya. – М.: Nauka, 1983. – 320 s.
4. Vabishevich S.A., Vabishevich N.V., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S., Yankovskij Yu.N. Pri-poverhnostnoe uprochnenie plastin kremniya, implantirovannyh vysoko'energetichnymi ionami bor//Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya. – 2010. – № 1. – С. 78-81.
5. Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G. et.al. Systematic hardness measurements on some rare earth garnet crystals//Bull. Mater. Sci. – 2001. – Vol. 24, №5. – P. 469-473.