ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 3, № 1 (1999) с. 113–116

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 3, No. 1 (1999) p. 113–116

МЕХАНІЗМ ФОРМУВАННЯ ЕФЕКТИВНИХ МАГНЕТНИХ ПОЛІВ ТА ІЗОМЕРНОГО ЗСУВУ НА ЯДРАХ Fe^{57} В ІТРІЄВОМУ ФЕРИТ–ҐРАНАТІ ПРИ ЙОННІЙ ІМПЛАНТАЦІЇ КИСНЮ

Б. К. Остафійчук, О. М. Ткачук, В. М. Ткачук, В. Д. Федорів
Прикарпатський університет
вул. Шевченка, 57, Івано–Франківськ, 284000, Україна

(Отримано 12 березня 1998 р.; в остаточному вигляді — 13 січня 1999 р.)

Методом конверсійної електронної месбауерівської спектроскопії досліджено зразки ітрієвого фероґранату, що перебувають в дефектному стані, викликаному йонною імплантацією кисню з енерґією 90 кеВ. Розглянуто вплив рівня дефектности імплантованого шару на величину ефективних магнетних полів на ядрах Fe^{57} та ступінь ковалентности зв'язку Fe–O.

Ключові слова: йонна імплантація, ферит–ґранатова плівка, ефект Месбауера, конверсійна електронна месбауерівська спектроскопія, ізомерний зсув, ефективне магнетне поле.

PACS number(s): 75.70.-i; 76.80.+y

За допомогою методу конверсійної електронної месбауерівської спектроскопії (КЕМС) ми дослідили особливості формування ефективних магнетних полів H_n та ізомерного зсуву δ на ядрах Fe^{57} в епітаксійних монокристалічних плівках $\mathrm{Y_3Fe_5O_{12}}$, підданих йонній імплантації (ЙІ) киснем з енерґією 90 кеВ. ЙІ проводили в геометрії, що виключала ефекти каналювання, а густину йонного струму підбирали так, щоб температура зразка в ході імплантації не перевищувала температур, при яких ініціюються дифузійні процеси. Для поліпшення якости конверсійних електронних месбауерівських (КЕМ) спектрів зразки збагачували ізотопом Fe^{57} до 10 ат. процентів. КЕМ спектри Fe^{57} вихідного та імплантованих зразків знімали в геометрії відбивання на типовому спектрометрі ЯГРС–4М з використанням джерела гама–квантів $^{57}\mathrm{Co}$ активністю 90 мКі в хромовій матриці при кімнатній температурі. Для реєстрації конверсійних електронів використано проточно–пропорційний лічильник, який працював на газовій суміші 96% He та 4% $\mathrm{CH_4}$. Калібрування КЕМС здійснено відносно нітропрусиду натрію.

Уходження імплантованого йону кисню в кристалічну ґратку при відносно малих дозах веде до утворення та нагромадження, як правило, точкових радіяційних дефектів, які викликають внутрішні напруги σ. Якщо знехтувати впливом ЙІ на пружні константи залізо–ітрієвого ґраната (ЗІҐ), то в напрямку нормалі до площини плівки релаксація цих напруг зумовлює когерентне зміщення атомів ґратки з їхніх положень рівноваги і викликану цим відносну зміну міжплощинної відстані $\Delta d/d$, причому:

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu}\frac{\Delta d}{d} \tag{1}$$

де ν — коефіцієнт Пуассона, E — модуль Юнґа.

Використавши результати, отримані в [1], де з кривої дифракційного відбивання на основі динамічної теорії розсіювання рентґенівських променів було обчислено величину деформації шару ЙІ, формулу (1) та провівши математичну обробку месбауерівських спектрів, ми отримали залежності $H_a(\sigma)$ та $H_d(\sigma)$ від величини наведеної напруги, які зображені на рис. 1.

Для малих доз ($< 10^{14}$йон/см^2) для баричних коефіцієнтів отримано такі значення (ділянка 1 кривих на рис. 1):

$$\frac{\Delta H_a}{H_a}\frac{1}{\Delta p} = 0.8\times10^{-3}\text{кбар}^{-1} \tag{2}$$

$$\frac{\Delta H_d}{H_d}\frac{1}{\Delta p} = 0.7\times10^{-3}\text{кбар}^{-1}. \tag{3}$$

Їхні величини в межах похибки обчислення збігаються зі значеннями, отриманими в [2] при прикладенні сторонніх тисків. Баричний коефіцієнт зміни магнетного моменту атома заліза в $\mathrm{Y_3Fe_5O_{12}}$ дорівнює [3]

$$\frac{\Delta\mu}{\mu}\frac{1}{\Delta p} = (0.96\pm0.06)\times10^{-3}\text{кбар}^{-1}, \tag{4}$$

тому для малих доз спостережувана зміна магнетних полів на ядрах Fe^{57} формується, в основному, за рахунок зміни їхніх магнетних моментів під дією створених імплантацією напруг. Аналогічну поведінку магнетних полів спостерігали в [4] при ЙІ азоту, але механізм цього явища в роботі не розглядали.

Надтонке поле на ядрі Fe^{57} можна зобразити у вигляді суми трьох складових [5]:

$$H_n = H_{\text{в}}\frac{S}{S_0} + H_{\text{ков}} + H_{\text{оп}}. \tag{5}$$

Перший доданок — від'ємне контактне поле, модифіковане в результаті зменшення спіну S йона Fe^{3+} в йонно–ковалентному кристалі, яким є залізо–ітрієвий ґранат. Другий доданок — додатний ковалентний вклад, зумовлений переносом заряду в номінально незаповнену $4s$–оболонку йона Fe^{3+}. Третій доданок — від'ємне надтонке поле, зумовлене переносом спінової густини до центрального йона Fe^{3+} від сусідніх Fe^{3+} внаслідок поляризації $2p$–орбіталей йонів O^{2-}.

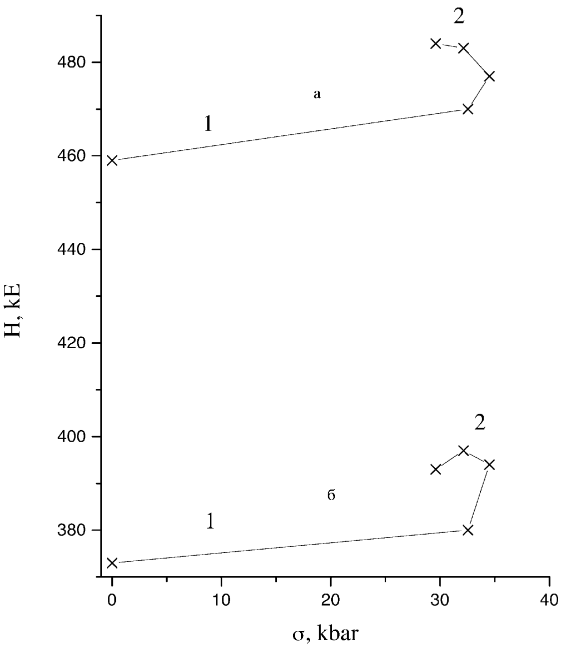

Рис. 1. Залежність ефективних магнетних полів на ядрах Fe^{57} в $Y_3Fe_5O_{12}$ від величини наведеної напруги σ в ході набору дози при ЙІ киснем з енергією 90 кеВ: а) — для окта–положень заліза; б) — для тетра–положень заліза.

Характер поведінки ефективних магнетних полів на ядрах при дозах $> 10^{14}$ йон/см^2 вказує на появу поряд з деформаційними інших механізмів їхнього росту. Свідченням цього є те, що після критичних доз (порядку 2–4 $\times 10^{14}$ йон/см^2), при яких деформація імплантованого шару частково знімається за рахунок аморфізації поверхневого шару [6], магнетні поля на ядрах не зазнають суттєвих змін (ділянка 2 кривих на рис. 1).

Для з'ясування можливих механізмів такого росту надтонкого поля на ядрі Fe^{57} проаналізуємо зміну величини ізомерного зсуву δ в процесі набору дози. Ці зміни для a– та d–підґраток, які, як відомо, пропорційні змінам густини s–електронів на ядрах Fe^{57}, зображено на рис. 2.

Згідно з калібруванням ізомерних зсувів [7], електронна конфіґурація атомів Fe^{57} в неімплантованому $Y_3Fe_5O_{12}$ для d– та a–положень має вигляд $3d^54s^{0.1}$ та $3d^5$ відповідно. Збільшення міжплощинної відстані, викликане ЙІ, веде до збільшення віддалі обмінної взаємодії в ланцюжку Fe_a–O–Fe_d та зміну її геометрії. Як показують розрахунки, зростання $\Delta d/d$ на 0.01 збільшує цю відстань з 0.2000 нм до 0.2001–0.2014 нм для a–положень та з 0.1880 нм до 0.1881–0.1898 нм для d–положень заліза залежно від положення кисню в аніонній підґратці. Це збільшення віддалі обмінної взаємодії та викликані радіяційними дефектами спотворення симетрії октаедричного та тетраедричного оточення заліза зменшують перекриття електронних оболонок Fe^{3+} та O^{2-} і ведуть до локалізації хвильової функції $4s$–електронів на ядрі Fe^{57}, що й зумовлює зростання ізомерного зсуву. Стан атомів заліза в тетра–положенні характеризується "змішаною" валентністю — величина ізомерного зсуву має проміжне значення між δ для Fe^{3+} та Fe^{2+}. Таке зменшення валентности зумовлене утворенням дефектів в аніонній підґратці [5], яка, завдяки рівності мас імплантованої частинки та аніонних атомів, руйнується найефективніше. Для d–положень заліза електронна конфіґурація має вигляд $3d^54s^x$, а параметр x міняється в межах 0.10–0.05.

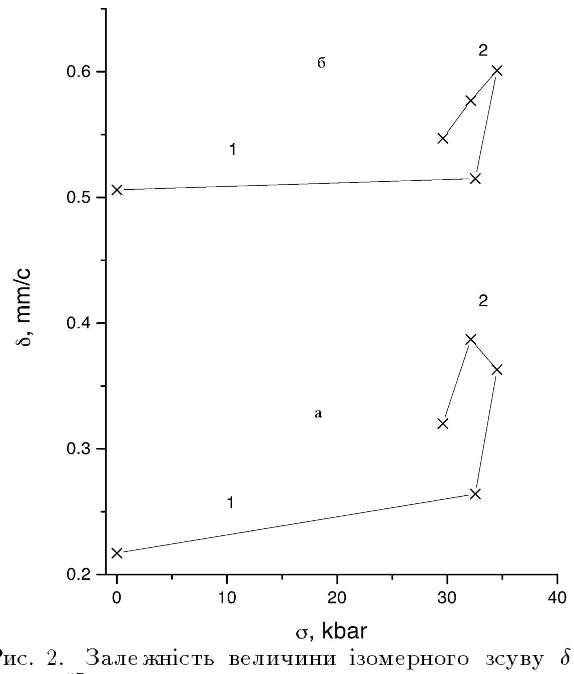

Рис. 2. Залежність величини ізомерного зсуву δ на ядрах Fe^{57} в $Y_3Fe_5O_{12}$ від величини наведеної напруги σ в ході набору дози при імплантації киснем з енергією 90 кеВ: а) — для окта–положень заліза; б) — для тетра–положень заліза.

Як показали розрахунки, виконані методом Монте–Карло за описаною в [8] методикою, імплантація ферит–гранату при високих дозах веде до суттєвого перерозподілу компонент матриці по товщині імплантованого шару. За рахунок такого селективного перемішування в області "хвоста" імплантації формується ділянка з надстехіометричним киснем, який, очевидно, і зумовлює пониження ступеня ковалентности зв'язку Fe–O при частковому знятті деформації імплантованого шару. Саме ця область імплантованого шару і формує ту частину КЕМ спектра, яка відповідає магнетовпорядкованому залізу.

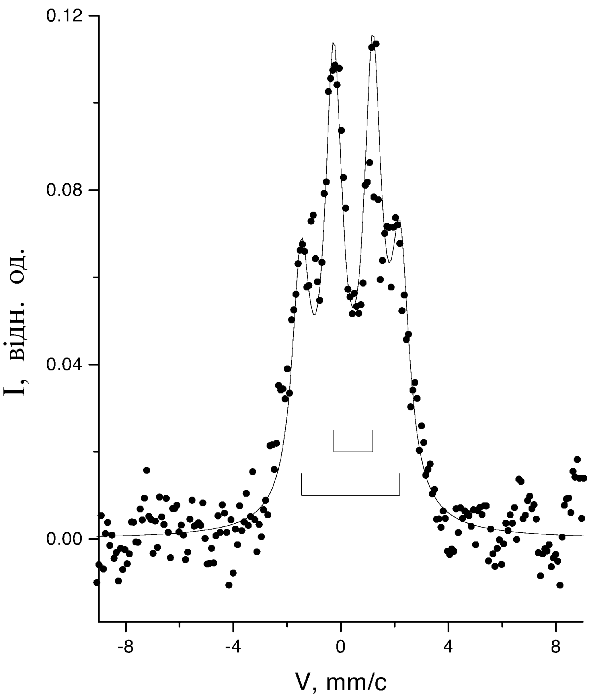

Рис. 3. КЕМ спектр заліза плівки $Y_3Fe_5O_{12}$, імплантованої киснем з енергією 90 кеВ та дозою 1×10^{16} йон/см^2: точки–експеримент; суцільна лінія–теоретичний розрахунок сумарного спектра.

Проведений вище аналіз поведінки величини ізомерного зсуву дає підстави припустити, що зниження ступеня ковалентности зв'язку Fe–O при високих дозах ЙІ веде до зменшення додатного ковалентного вкладу $H_{\text{ков}}$ в надтонке поле і росту його абсолютного значення H_n навіть при незмінних кутах та відстанях обмінної взаємодії ($H_{\text{оп}} = \text{const}$).

Необхідно відзначити характерну особливість формування порушеного шару ЙІ при дозі 1×10^{16} йон/см^2. КЕМ спектр заліза для цієї дози зображено на рис. 3, і він є суперпозицією двох дублетів, що відповідають парамагнетному станові атомів заліза з квадрупольним розщепленням $\Delta E = 1.82$ мм/с та 0.72 мм/с, що корелює з експериментальними квадрупольними розщепленнями, наведеними в [9]. Відношення площ парціяльних дублетів S_a/S_d дорівнює 0.62, що є близьким до формульного відношення заселеностей a– та d–підґраток у неімплантованій структурі (2/3). На підставі цього можна було б припустити, що залізо з a–положень у результаті високодозової ЙІ знижує свою валентність з 3 до 2 і формує дублет з $\Delta E = 1.82$ мм/с, а залізо з d–положень залишається тривалентним і формує дублет з ΔE=0.82 мм/с. Однак отримані значення ізомерних зсувів (рис. 2) є меншими від загальноприйнятих значень для Fe^{2+} [9]. Це може бути зумовлене, на нашу думку, додатковими ефектами, пов'язаними зі сортом імплантованого йона (кисень формує аніонну підґратку) і вимагає подальшого експериментального та теоретичного дослідження. Зокрема, відомо, що поява катіонів зі зниженою валентністю в ЗІГ може бути викликана великою концентрацією точкових дефектів в аніонній підґратці та їхнього міґрацією [5]. На відміну від ЙІ кисню, при високодозовій ЙІ бором [1] спостерігають два парамагнетні дублети з різними величинами ізомерних зсувів ($\delta = 1.09$ мм/с та 0.76 мм/с), які однозначно відповідають Fe^{2+} та Fe^{3+}.

При ЙІ важкими йонами типу P, As високодозова імплантація не приводить до розщеплення парамагнетного дублета [1]. Це, очевидно, пов'язано з тим, що перехід кристалічної ґратки в аморфний стан у цьому випадку відбувається не в результаті нагромадження та взаємодії окремих точкових дефектів, а в результаті утворення локальних аморфних зон в області кожного треку, зокрема внаслідок теплових піків [8].

[1] Б. К. Остафийчук, В. А. Олейник, В. М. Пылыпив и др., препринт И-та металлофизики АН УССР, No 1.91, Киев, (1991).

[2] И. Н. Николаев, Л. С. Павлюков, В. П. Марьин, Физ. тверд. тела **17**, 1548 (1975).

[3] R. C. Wajne, G. A. Samara, R. A. Lefever, J. Appl. Phys. **41**, 633 (1970).

[4] Б. К. Остафийчук, В. М. Пылыпив, В. А. Олейник и др., Письма журн. тех. физ. **16**, 82 (1990).

[5] Ю. Г. Чукалин, В. Р. Штирц, Физ. тверд. тела **32**, 3306 (1990).

[6] В. І. Кравець, *Дослідження структури імплантованих ферит–гранатових плівок рентгеноструктурним методом. Автореф. дисерт. канд. фіз.-мат. наук* (Київ, 1998).

[7] Г. Вертхейм, *Эффект Мессбауера* (Мир, Москва,1966).

[8] Б. К. Остафийчук, В. М. Ткачук, О. М. Ворончак, Б. И. Яворский, Металлофиз. нов. технол. **16**, 51 (1994).

[9] *Химические применения мессбауэровской спектроскопии*, под ред. В. И. Гольданского (Мир, Москва, 1970).

Б. К. ОСТАФІЙЧУК, О. М. ТКАЧУК, В. М. ТКАЧУК, В. Д. ФЕДОРІВ

FORMATION MECHANISM OF THE EFFECTIVE MAGNETIC FIELDS AND OF THE ISOMER SHIFT ON THE Fe^{57} NUCLEI IN YTTRIUM–FERRIT GARNET AT OXYGEN ION IMPLANTATION

B. K. Ostafiychuk, O. M. Tkachuk, V. M. Tkachuk, V. D. Fedoriv
Precarpathian University,
57 Shevchenko Str., Ivano–Frankivsk, UA–284000, Ukraine
E–mail: valeriy@pml-lab.pu.if.ua

The yttrium–ferrit garnet samples in the defect state produced by the 90 keV oxygen ion implantation has been investigated by the conversional electron Mösbauer spectroscopy methods. The influence of the defect level of the implantation layer disturbed by the ion upon the effective magnetic field values on the Fe nuclei and covalent bond degree Fe–O has been considered.