ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 2 (2004) С. 311-317

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 2 (2004) P. 311-317

УДК 548.73/.75+621.315.592
PACS NUMBER: 71.18.+Y

ISSN 1729-4428

І.М. Будзуляк, І.А. Климишин, Б.К. Остафійчук, Я.Т. Соловко

# Динаміка атомних дефектів в $(YSmCaBi)_3(FeGeSi)_5O_{12}$-плівках при лазерному опроміненні

*Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника,*
*вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна*
*e-mail:* valeriy@pu.if.ua *тел: +(03422) 59-60-75*

Досліджено динаміку дефектної підсистеми кристалічної ґратки у Bi-заміщених ферит-гранатових плівках, вирощених на підкладці галій-гадолінієвого гранату, викликаної дією імпульсного лазерного випромінювання в області їх прозорості. На основі оптичних та рентгенодифрактометричних експериментальних даних, встановлені режими і умови лазерного відпалу атомних дефектів (домішкових атомів та вакансій). При аналізі спектрів поглинання ідентифіковано домішки $Bi^{3+}$, $Pb^{2+}$, $Pb^{4+}$, $Fe^{2+}$ та $Fe^{4+}$.

**Ключові слова**: ферит-гранатові плівки, лазерне опромінення, спектри поглинання, магнітооптика, домішкові атоми, вакансії.

*Стаття поступила до редакції 12.12.2003; прийнята до друку 12.05.2004.*

## I. Вступ

Серед багаточисельного класу феритів-гранатів особливе місце займають Bi-заміщені епітаксійні плівкові структури, які є базовим функціональним матеріалом для багатьох магнітооптичних пристроїв різного призначення. Розробка нових Bi-заміщених плівкових структур для пристроїв мікроелектроніки вимагає визначення всієї сукупності їх властивостей та можливості цілеспрямованої модифікації структурних характеристик, у тому числі і зміну дефектної підсистеми кристалічної ґратки. Одним із способів такої модифікації є використання лазерного випромінювання в області прозорості для даних плівок, яке впливає на дефектну підсистему ферит-гранатових плівок не змінюючи при цьому основну матрицю.

Аналіз літературних даних [1-3] показав, що дослідження впливу лазерного випромінювання на структурні та магнітні властивості залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) носять фрагментарний характер і не дають належної характеристики змін, до яких призводить таке опромінення. В той же час вивчення природи і характеру цих змін дозволило б цілеспрямлено впливати лазерним випромінюванням на властивості ЗІГу і таким чином покращувати його фізичні властивості.

В даній роботі методами рентгеноструктурного аналізу та оптичної спектроскопії досліджувалися закономірності змін у дефектній підсистемі кристалічної ґратки ферит-гранатових плівок (ФГП) в залежності від режимів лазерного опромінювання.

## II. Експеримент

В якості зразків були вибрані Bi-заміщені плівки товщиною 0,5 мкм наступного хімічного складу $(YSmCaBi)_3(FeGeSi)_5O_{12}$, отримані методом рідко-фазної епітаксії. При вирощуванні плівок використовувався розчинник $PbO$-$Bi_2O_3$-$B_2O_3$, який характеризується низькою в'язкістю і високою здатністю до переохолодження, що забезпечувало добру відтворюваність і якість поверхні вирощених плівок. Підкладки виготовлялися із монокристалічних галій-гадолінієвих гранатів $Gd_3Ga_5O_{12}$ з кристалічною орієнтацією (111). Вплив режимів епітаксії на оптичні властивості ФГП матеріалів подані в [1,4-6].

Для опромінення зразків використовувався імпульсний неодимовий лазер ($\tau_i$ = 2 мс, $\lambda$ = 1,06 мкм). Густину енергії в імпульсі при опроміненні змінювали в інтервалі E = 10-70 Дж/см$^2$.

Спектри ІЧ-поглинання в області 4,0-25,0 мкм реєструвалися при кімнатній температурі за допомогою інфрачервоного спектрометра УР-20 зі спектральною роздільною здатністю не більше, ніж 5 cm$^{-1}$. Спектри поглинання в області 0,19-1,10 мкм були зняті за допомогою спектрофотометра СФ-46. Порівнювалися спектри до і після лазерного опромінення. Ренгенодифрактометричні дослідження проводилися двокристальним методом за схемою

(n,-n) в геометрії Брегга [7]. В якості монохроматора використовувався галій-гадолінієвий гранат з кристалографічною орієнтацією (111). Параметр ґратки визначався методом Бонда. Використовувалися 444 і 888-відбивання в симетричній геометрії Брегга для $CuK_{\alpha 1}$-випромінювання. Було отримано криві качання за схемами – ω-сканування, θ-сканування (ω-сканування з вузькою щілиною), θ/2θ-сканування. Вказані схеми дозволяють досліджувати ефекти розмиття сигналу від вузлів оберненої ґратки в напрямі паралельному і перпендикулярному до дифракційного вектора.

## III. Результати та обговорення

Спектри ІЧ-поглинання в області 5-14 мкм для досліджуваних плівок представлені на рис. 1, де окремі лінії відповідають максимумам інтенсивності поглинання. В усіх випадках враховувався вплив підкладки. Як видно з рис. 1, кількість ліній, що відповідають тим чи іншим центрам поглинання із ростом енергії зменшується. У зразків 2-4 кількість ліній зменшується вдвоє, а для 5,6 – вчетверо в порівнянні із вихідним зразком, тобто центри поглинання, що відповідають цим лініям зникають, що свідчить про лазерний відпал відповідного типу

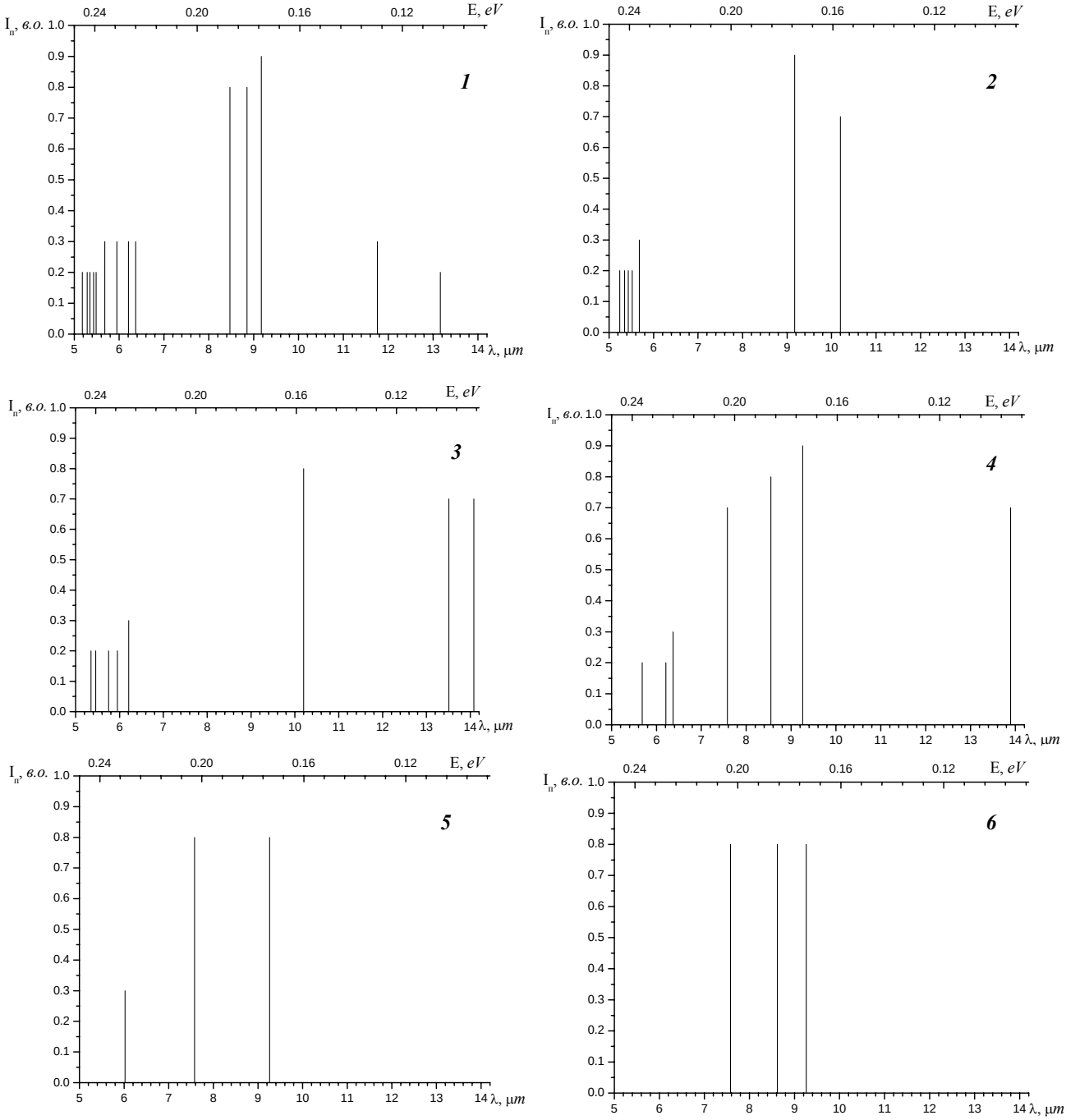


**Рис. 1.** Спектри поглинання зразків ФГП: 1 – контрольний неопромінений; 2 – опромінений з густиною енергії в імпульсі 45 Дж/см$^2$; 3 – двократне опромінення по 45 Дж/см$^2$; 4 – густина енергії в імпульсі 60 Дж/см$^2$; 5 – двократне опромінення по 60 Дж/см$^2$; 6 – трикратне опромінення по 60 Дж/см$^2$.

**Таблиця**

Відносні зміни інтегральних півширин рентгенівських кривих дифракції (ω-, θ- і θ/2θ-сканування) у порівнянні з вихідним зразком

| Зразки | W, Дж/см$^2$ | (444), ω-скан. | | (444), θ-скан. | | (444), θ/2θ-скан. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | пл. | пд. | пл. | | пл. | | пд. |
| | | | | дод. | осн. | дод. | осн. | |
| 1 | 0 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| 2 | 45 | 1,11 | 1,16 | 1,09 | 1,49 | 1,10 | 1,29 | 1,14 |
| 3 | 2×45 | 0,93 | 0,79 | 1,28 | 1,05 | 0,99 | 1,16 | 0,93 |
| 4 | 60 | 0,66 | 0,66 | 1,12 | 0,98 | 0,93 | 0,93 | 0,80 |
| 5 | 2×60 | 0,53 | 0,48 | 1,07 | 0,59 | 0,88 | 0,75 | 0,61 |
| 6 | 3×60 | 0,58 | 0,59 | 1,14 | 0,93 | 1,06 | 1,03 | 0,98 |
| Похибка | | ±0,05 | | | | | | |

дефекту. Для визначення зміни напруг в досліджуваних зразках було обчислено відносні зміни інтегральних півширин дифракційних кривих. Експериментальні дані для опромінених зразків імпульсами з густиною енергії 40-60 Дж/см$^2$ подані в таблиці.

Зменшення інтегральних півширин, а й відповідно мікронапруг в плівці пов'язане із зменшенням товщини перехідного шару між плівкою і підкладкою. Зростання інтегральної півширини для зразка опроміненого густиною енергії 45 Дж/см$^2$, може бути пов'язане із розпадом складного дефекту (наприклад, кластеру із однотипних вакансій, міжвузельних атомів, домішкових атомів) і недостатньої тривалості імпульсу для відпалу вторинних компонент [8]. Тому вже при двократному опроміненні тією ж густиною енергії спостерігається зменшення інтегральної півширини кривих качання. Зміни сталої ґратки для перших чотирьох зразків не перевищує похибку вимірювань ± 0,0005 Å. При опроміненні трьома імпульсами густиною енергії 60 Дж/см$^2$ спостерігається зростання сталої ґратки плівки на 0,0009 Å. Збільшення сталої ґратки характеризується зменшенням числа кисневих вакансій типу $V_O^{\bullet\bullet}$. Детальне пояснення змін визначених за допомогою рентгенівської дифрактометрії подано в роботі [9].

На рис. 2 зображені спектри поглинання в області 0,19-1,10 мкм, де всі локальні мінімуми на кривій відповідають за індивідуальні вклади від поглинання окремих домішок. Домішкові вклади в ряді випадків перекриваються, що й утруднює інтерпретацію спектрів.

Враховуючи, що об'єкти досліджень є прозорими для використовуваного лазерного випромінювання, його дія в основному проявляється в зміні енергетичного і зарядового станів дефектної підсистеми. Механізми зміни дефектної підсистеми, яка складається в основному із точкових дефектів, викликані дією лазерного випромінювання в напівпровідникових матеріалах, розглянуті в роботах [8,10]. Як показано в даних публікаціях, лазерне випромінювання може приводити як до релаксації дефектів та пружних напруг, так і до генерації нерівноважних точкових дефектів, що дає можливість цілеспрямлено і вибірковим способом впливати на фізичні властивості твердих тіл. Лазерна дія призводить також до зміни швидкості дифузійних процесів домішкових атомів і навіть до зміни напряму даних процесів. Так, наприклад, дефекти можуть рухатися і до поверхні плівки, і до перехідного шару плівка-підкладка, які можуть служити місцем стоку дефектів.

Отримані нами експериментальні результати можна пояснити, враховуючи наявність великої кількості домішкових атомів і вакансій, які присутні в Bi-заміщених ФГП [11]. До числа найбільш поширених домішок у Bi-заміщених гранатах, крім вісмуту, відносять іони $Pb^{2+}$, $Pb^{4+}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{4+}$. В основному вони утворюються при вирощуванні цих монокристалів і визначаються застосованою технологією, складом шихти та розчинника, чистотою вихідних компонентів і ін.

Результати вивчення природи електро- і масопереносу в складних оксидах зі структурою гранату [12] показують, що найбільш розупорядкованими в них є підґратки компонентів a-, d-позицій і кисню. Якщо в d-позиції знаходиться p-елемент (Si, Ge), то атомні дефекти (вакантні вузли, зміщені атоми із вузла в міжвузля у вигляді домішкових атомів) домінують серед інших. При цьому природа домінуючих типів атомних дефектів не змінюється, оскільки останні є функцією кристалохімічних і енергетичних особливостей структури гранатів.

Аналіз спектрів на рис. 2 дозволяє зробити наступні висновки.

Заміщення ітрію іонами вісмуту веде до інтенсивного додаткового поглинання в області $\lambda < 0{,}6$мкм. Найбільш ймовірний вклад вісмуту в додаткове поглинання має максимум в області $\lambda = 0{,}29$-$0{,}34$ мкм (29000-34700 см$^{-1}$), який обумовлений переходом іонів $Bi^{3+}$-$^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$, а також інтенсивним переходом з переносом заряду між іонами $Bi^{3+}$ і $Fe^{3+}$ [11,13].

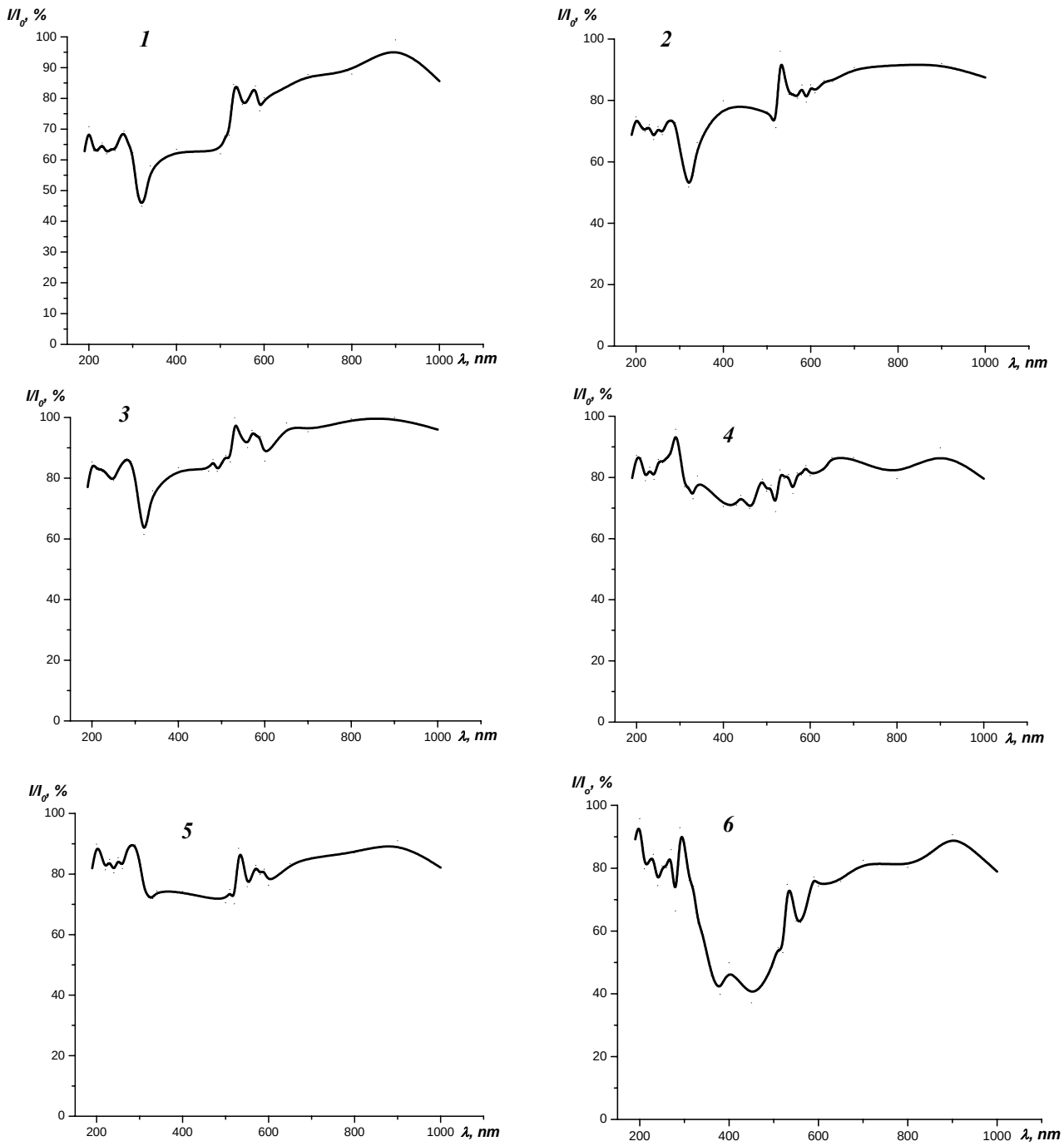


**Рис. 2.** Спектри пропускання зразків ФГП: 1 – контрольний неопромінений; 2 – опромінений з густиною енергії в імпульсі 45 Дж/см$^2$; 3 – двократне опромінення по 45 Дж/см$^2$; 4 – густина енергії в імпульсі 60 Дж/см$^2$; 5 – двократне опромінення по 60 Дж/см$^2$; 6 – трикратне опромінення по 60 Дж/см$^2$.

Наявні локальні мінімуми при $\lambda = 0{,}55$ мкм (18000 см$^{-1}$) і 0,31 мкм (32000 см$^{-1}$), очевидно, відповідають за додаткове поглинання, обумовлене інтенсивними переходами типу $Pb^{2+} + Pb^{4+} + h\nu \rightarrow Pb^{3+} + Pb^{3+}$, які з'являються тільки при великих концентраціях свинцю ($\geq$ 0,05 на формульну одиницю). Аномально велика концентрація свинцю могла появитися в результаті переохолодження зразків при їх вирощуванні методом рідкофазної епітаксії [14], що й призвело до значного входження Pb, де PbO використовувався в якості розчинника. Оскільки свинець займає в гранаті додекаедричні положення, то частина його розміститься в с-позиції, а частина буде виступати у вигляді міжвузельних атомів. Врахувавши сказане, хімічний склад правильніше було б записати $(YSmCaBi)_{3-x}Pb_x(FeGeSi)_5O_{12}$, де $x \geq 0{,}01$.

В результаті лазерного опромінення поглинання, що обумовлене $Bi^{3+}$ зменшується, а те, яке відповідає за свинець залишається незмінним (рис. 2), тобто

лазерне опромінення з вказаними параметрами не може змінити енергетичного стану домішкового свинцю.

Іони $Si^{4+}$ і $Ca^{2+}$, а також нестехіометрія по кисню призводить до появи іонів $Fe^{2+}$ та $Fe^{4+}$. Додаткове поглинання іонів $Fe^{2+}$ складається із інтенсивної смуги в області $\lambda < 0{,}6$ мкм і пологого хвоста, який закінчується в ІЧ області. Сильне поглинання в області $\lambda < 0{,}6$ мкм викликано підсиленням парних переходів іонів $Fe^{3+}$ в октаедричних і тетраедричних позиціях гратки гранату, за рахунок змішування хвильових функцій збуджених станів іонів $Fe^{3+}$ і $Fe^{2+}$. Пологий хвіст додаткового поглинання в області $\lambda > 0{,}6$ мкм пов'язаний з перескоковим механізмом Вервея в парах $Fe^{3+}$-$Fe^{2+}$ [11].

Додаткове поглинання іонами $Fe^{4+}$, поряд з широкою смугою поглинання в області $\lambda = 0{,}6$мкм, має додатковий максимум з центром в області $\lambda \approx 1{,}0$мкм (10000 см$^{-1}$). Іони $Fe^{4+}(d^4)$ мають дозволений по спіну перехід в кристалічному полі $^5T_2 \rightarrow {}^5E$ [11]. Поява глибокого мінімуму поглинання в області $\lambda < 0{,}6$мкм для зразка № 6 найімовірніше пов'язана з появою іонів $Fe^{4+}$. За цю область відповідає і $Fe^{2+}$ [13], але оскільки змін в ближній ІЧ області, де він себе проявляє не виявлено, можна стверджувати, що вкладу в поглинання для даного зразка він не дає (рис. 2). Природу додаткового поглинання в області 0,19 - 0,25 мкм встановити не вдалося. Ймовірно, воно пов'язане з іншими іонами, які входять до складу Bi-заміщеного гранату.

Наявність атомних дефектів призводить до утворення локальних енергетичних рівнів в забороненій зоні кристалу. Для отриманих ІЧ-спектрів будемо мати випадок зображений на рис. 3.

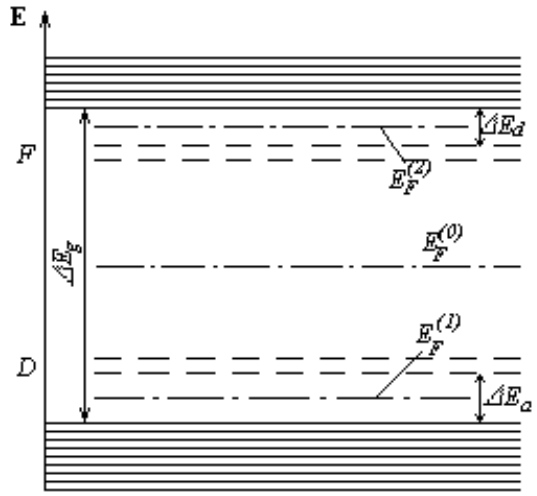


**Рис. 3.** Зображення енергетичних зон досліджуваних плівок за енергетичною схемою (F-донорні рівні, D – акцепторні, $\Delta E_a$ і $\Delta E_d$ – енергії іонізації акцепторних і донорних рівнів, що виникають внаслідок утворення чи зміщення додаткових рівнів).

З рис. 3 видно, що

$$\begin{cases} E_F^{(0)} + \dfrac{\Delta E_g}{2} = E_F^{(2)} + \dfrac{\Delta E_d}{2}, \\ E_F^{(0)} - \dfrac{\Delta E_g}{2} = E_F^{(1)} - \dfrac{\Delta E_a}{2}, \end{cases} \qquad (1)$$

де $E_F^{(0)}$ – енергія Фермі для ФГП, $\Delta E_g$ – величина забороненої зони, $E_F^{(2)}$ – енергія Фермі для домішкового атома (донор) чи відповідної вакансії утвореної негативним іоном $O^-$, $\Delta E_d$ – відповідна енергія іонізації цього рівня, $E_F^{(1)}$ – енергія Фермі для домішкового атома (акцептор) чи відповідної вакансії утвореної позитивним іоном ($Si^{4+}$, $Ge^{4+}$), $\Delta E_a$ - відповідна енергія іонізації акцепторних рівнів. В даному випадку $\Delta E_a$ і $\Delta E_d$ – відповідають за інтенсивність піків поглинання на ІЧ-спектрах.

Зменшення піків поглинання для зразків 2-5 на ІЧ-спектрах (рис. 1) при врахуванні рентгенодифрактометричних даних (табл.), свідчить про зміну стану домішкових атомів при відповідних густинах енергій в лазерному імпульсі і відповідному режимі опромінення. Переконливий в цьому доказ – це зростання майже в два рази інтенсивності відбитого рентгенівського випромінювання для зразка 5 в порівнянні із неопроміненим зразком. Оскільки стала ґратки не змінюється, то істотного впливу при таких режимах лазерної обробки на дефекти типу вакансій немає.

В роботі [15] за допомогою рівняння $kT \ln C = E_{ef}$, (2), де $k$ – стала Больцмана, $T$ - температура рівноваги, $C$ – константа рівноваги реакції, $E_{ef}$ – ефективна енергія стабілізації катіона, було показано, що ефективна енергія стабілізації катіона становить кілька десятих еВ (для $Al^{3+}$ в алюмогранатах E(Al) = 0,132 еВ). Застосувавши даний результат до домішкових атомів, можна стверджувати, що енергія їх стабілізації також не перевищує кількох десятих еВ.

Для зміни стану вакансій необхідно надати достатньої енергії оточуючим атомам плівки на відміну від зміни стану домішкового атома, коли для його релаксації достатньо передати енергію тільки цьому атому. Збільшення сталої ґратки на 0,0009 Å при трикратному опроміненні густиною енергії в імпульсі 60 Дж/см$^2$ очевидно характеризує зменшення числа вакансій.

## IV. Висновки

Таким чином, за результатами оптичних та рентгенодифрактометричних досліджень епітаксійних Bi-заміщених ФГП ідентифіковано локальні мінімуми на спектрах поглинання в області 0,19 - 1,10 мкм відповідним домішковим атомам і інтерпретовано зміну їх стану в результаті опромінення; засвідчено великий вміст свинцю ($\geq$ 0,05 на формульну одиницю) в досліджуваних

структурах; виявлено, що при одно- і двократному імпульсному лазерному опроміненні з густинами енергій 45 та 60 Дж/см$^2$ в імпульсі змінюють свій енергетичний стан в основному домішкові атоми, а при густині енергії 60 Дж/см$^2$ в імпульсі і трикратному опроміненні відбувається відпал дефектів типу вакансій та істотно проявляють себе іони $Fe^{4+}$.

Одержані зміни засвідчують той факт, що при опроміненні важливим є не тільки величина густини енергії в імпульсі, а й спосіб опромінення, тобто застосування багатократного опромінення. Розглянуті механізми поглинання дозволяють не тільки модифікувати структуру Bi-заміщених гранатів за допомогою лазерного опромінення, але корелювати властивості плівок.

***Будзуляк І.М.*** – кандидат фізико-математичних наук, докторант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
***Климишин І.А.*** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної та експериментальної фізики;
***Остафійчук Б.К.*** – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, проректор з наукової роботи;
***Соловко Я.Т.*** – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

[1] В.В. Рандошкин, А.Я. Червоненкис. *Прикладная магнитооптика*. Энергоатомиздат. М. 208 с. (1990).
[2] Л.И. Кошкин, И.П. Федулова. Влияние лазерного отжига на эффект Фарадея и магнитные свойства пленок феррита $Lu_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.8}Ga_{1.2}O_{12}$ // *Микроэлектроника,* **17**(4), сс. 373-377 (1988).
[3] К.М. Мукимов, О.О. Очилов, М.Г. Халмуратов. Температурныее и полевые зависимости фотоиндуцированого изменения намагниченности в иттриевом феррите-гранате // *ФТТ*, **39**(7), сс. 1263-1266 (1997).
[4] В.В. Рандошкин. Рост и оптическое поглощение эпитаксиальных пленок, выращенных из раствора-расплава $PbO$-$B_2O_3$ на подложках $Gd_3Ga_5O_{12}$ // *ФТТ*, **43**(9), сс. 1594-1599 (2001).
[5] В.Д. Федорів, В.Д. Костишин, Т.П. Владімірова. Вплив режимів епітаксії ферит-гранатових плівок на їх оптичні і магнітні характеристики // *Вісник Прик. ун-ту. Серія природничо-математичних наук*, **1**(1), сс. 106-111 (1995).
[6] А.Н. Агеев, Н.В. Малых, О.Г. Руткин, Е. Шер. Влияние свинца на оптические свойства эпитаксиальных пленок ферритов-гранатов // *ЖТФ*, **53**(11), сс. 2249-2252 (1983).
[7] С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ*. МИСИС. М. 328 с. (1994).
[8] Ф.Х. Мирзоев, В.Я. Панченко, Л.А. Шелепин. Лазерное управление процессами в твердом теле // *УФН*, 166(1), сс.3-32(1996).
[9] Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Я.Т. Соловко. Вплив лазерного опромінення на структуру Bi-заміщених плівок ферит-гранатів // *ФХТТ*, **4**(2), сс. 401-403 (2003).
[10] И.Б. Хайбулин, Л.С. Смирнов. Импульсный отжиг полупроводников. Состояние и нерешенные вопросы // *ФТП*, 19(4), сс. 569-581 (1985).
[11] А.Л. Балбашов, В.Е. Бахтеузов, А.А. Цветкова и др. Влияние примесей на спектры поглощения пленок Bi-содержащих гранатов // *Журнал прикладной спектроскопии,* **34**(3), сс. 537-539 (1981).
[12] А.Я. Нейман, Е.В. Ткаченко, В.М. Жуковский. Природа дефектообразования в сложных оксидах состава $Me_3Э_5O_{12}$ со структурой граната // *Доклады Академии наук СССР*, **240**(4) (1978).
[13] G.B. Scott., D.E. Lacklison. Magnetic properties and applications of bismuth substituted iron garnets // *IEEE Trans. Magn.,* **12**(4), pp. 292-311 (1976).
[14] В.М. Пылыпив Влияние ионной имплантации и отжига на формирование кристаллической и магнитной структуры эпитаксиальных пленок железо-иттриевого граната // *Автореферат дис..канд. физ.-мат. наук*. Ин-тут металлофизики. Киев, 18с. (1990).
[15] Ю.П. Воробьев, О.Ю Гончаров. Точечные дефекты и конкуренция ионов в твердых растворах $R_3Fe_{5-t}Ga_tO_{12}$ $R^{3+} \equiv$ Y, Nd, Pr // *Информационный сборник научных трудов: Оксиды. Физико-химические свойства и технология.* Изд. УрО РАН. Екатеринбург, сс. 22–28 (1995).

I.M. Budzulyak, I.A. Klymyshyn, B.K. Ostafiychuk, Y.T. Solovko

# Atomic Defects Dynamics in Laser Pulsed $(YSmCaBi)_3(FeGeSi)_5O_{12}$-Films

*Precarpathion University named after V. Stefanyk, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*
*e-mail: valeriy@pu.if.ua , phone: +(03422) 59-60-75*

Defect subsystem dynamics of crystal lattice of laser pulsed Bi-substituted ferrite-garnet films is investigated. Conditions of atomic defects (interstitial atom and vacancies) laser annealing are determined on the base of optic and X-ray diffractometry data and some impurity atoms are identified ($Bi^{3+}$, $Pb^{2+}$, $Pb^{4+}$, $Fe^{2+}$ and $Fe^{4+}$).