

В.І. Кравець, І.П. Яремій, Д.М. Червінко

Вплив точкових дефектів кристалічної ґратки на фур'є-компоненти поляризованості залізо-ітрієвого гранату

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, 76000 Івано-Франківськ, Україна, yaremiy@gmail.com

В роботі проведено аналіз кристалічної структури ферит-гранатів та показано наявність порожнин, об'єм яких співмірний з об'ємом атомів у ґратці. Показано, що зміщення деяких катіонів можуть приводити до зміни величини фур'є-компонент поляризованості на величину до 7%. Проведено розрахунок фур'є-компонент поляризованості при зміщенні різних катіонів у порожнини кристалічної ґратки.

Ключові слова: фур'є-компоненти поляризованості, гранат, дефекти кристалічної ґратки, іонна імплантація.

Стаття поступила до редакції 06.09.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

Іонна імплантація є одним з головних методів цілеспрямованої модифікації приповерхневих шарів монокристалів та плівок [1, 2]. В загальному випадку при іонній імплантації зміна властивостей поверхневих шарів відбувається в результаті дії двох факторів: введення в матрицю атомів-імплантантів та утворення радіаційних дефектів. Часто в залежності від умов експерименту основним є один із факторів, однак, внаслідок взаємодії імплантованих атомів з радіаційними дефектами, окремий розгляд обох факторів є неможливий. Як правило, в такому випадку можна незалежно розглянути іонну імплантацію та генерацію радіаційних дефектів, а потім врахувати взаємодію імплантованої домішки і дефектів.

Іонна імплантація приводить до зміни міжплощинних відстаней та утворення дефектів кристалічної структури. Це, в свою чергу, змінює фур'є-компоненти поляризованості і, відповідно, кутовий розподіл інтенсивності дифрагованої від монокристалу Х-хвилі [3]. Таким чином, експериментальні дифракційні криві містять інформацію не тільки про зміну форми і розмірів елементарної комірки, але й більш детальну – про розміщення впроваджених іонів та зміщених атомів матриці в комірці. Тому, метою даної роботи було встановлення зв'язку між структурою елементарної комірки та фур'є-компонентами поляризованості на прикладі залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ), епітаксійні плівки якого використовуються у НВЧ-пристроях, а

іонна імплантація зазначених плівок приводить до ефективнішого перетворення імпульсного НВЧ-сигналу в обмінні спінові хвилі та дає можливість генерації даних хвиль з набагато меншими втратами та довжиною [4].

I. Особливості кристалічної структури гранатів

Елементарна комірка гранату досить складна: у ній міститься 160 атомів, або 8 октантів. Структурна формула залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ): $\{Y_3^{3+}\}[Fe_2^{3+}](Fe_3^{3+})O_{12}$ [5], де { } означає додекаедричний вузол, [] – октаедричний вузол, () – тетраедричний вузол. Таким чином, елементарна комірка гранату містить 24 додекаедричні, 16 октаедричних і 24 тетраедричні позиції і складається з 64 катіонів та 96 аніонів кисню. 24 атоми Y, Gd чи інших рідкоземельних елементів займають додекаедричні (с-) позиції, кожен з цих атомів оточений 8-ма атомами кисню, які знаходяться в вершинах неправильного дванадцятигранника – додекаедра. Атоми Fe, Ga чи інші атоми, які їх заміщують, розташовуються в вузлах двох типів. 16 катіонів займають октаедричні (а-) позиції, кожен з цих атомів оточений 6-ма атомами кисню, які знаходяться в вершинах октаедра. Решта 24 катіони займають тетраедричні (d-) позиції, кожен з цих атомів оточений 4-ма атомами кисню, які знаходяться в вершинах тетраедра. Кожний атом кисню розміщений по сусідству з 4-ма катіонами,

тобто знаходиться в вершинах двох додекадрів, одного октаедра та одного тетраедра. Кристалічна ґратка гранату – кубічна об'ємноцентрована, просторова група Ia3d.

Стабільність гранатової структури зумовлена тим, що всі катіонні позиції заповнені іонами. Разом з тим структура гранату є доволі рухливою внаслідок порівняно великого об'єму на формульну одиницю (стала ґратки перевищує 12 Å). Ця рухливість структури забезпечує великі технічні переваги, оскільки є дуже широкі можливості для заміщення атомів гранату іншими різноманітними катіонами, внаслідок чого є дуже широкий діапазон регулювання магнітних та інших властивостей гранатових структур. При розрахунках та аналізі кристалічної структури використовувалися координати атомів в елементарних комірках досконалих кристалів залізо-ітрієвого гранату згідно [6].

Детальний аналіз структури гранату показав, що вищевказані геометричні фігури, тобто додекадри, октаедри, тетраедри, не заповнюють повністю весь об'єм елементарної комірки – між ними залишаються досить об'ємні порожнини, що робить можливим потрапляння в міжвузля легких катіонів і призводить до ще більшого урізноманітнення властивостей гранатів. Саме ця особливість гранатів і забезпечує такий великий інтерес до них. Розрахунки показали, що об'єм усіх тетрадрів у гранатовій структурі складає всього лише 2,2% об'єму елементарної комірки, об'єм усіх октаедрів – 8,1%, об'єм усіх додекадрів – 72%. Отже, на порожнини, розміщені між цими геометричними фігурами, припадає біля 18% всього об'єму елементарної комірки. Виявляється, що на головних діагоналях кожного з октантів міститься по 2 найбільші порожнини продовгуватої форми, отже, в елементарній комірці їх є 16. Відстань від центрів таких порожнин до найближчої аніонної позиції – більше 2 Å, що співрозмірно з відстанями від окта-Fe до вершин октаедра (сусідніх атомів кисню). У такій порожнині досить легко може поміститись катіон заліза або навіть ітрію.

II. Фур'є-компоненти поляризованості досконалих монокристалів залізо-ітрієвого гранату

Взаємодія X-променів з електронами в атомах характеризується діелектричною сприйнятливістю (поляризованістю) $\chi(r)$, яка у досконалому кристалі є періодичною функцією координат, тому для неї можна зробити розклад Фур'є. В [7] вважається, що сприйнятливість кристалу рівна сумі атомних сприйнятливостей, тобто атоми зміщуються зі своїх положень в ідеальному кристалі, не деформуючись.

При дифракції X-променів у досконалому або дефектному монокристалі, коли тільки два вузли оберненої ґратки (нульовий і \mathbf{h}) знаходяться поблизу поверхні сфери Евальда, можна використовувати двохвильове наближення. У двохвильовому

наближенні динамічної теорії вважається, що в кристалі існують тільки хвилі, відповідні двом вузлам оберненої ґратки: нульовому і \mathbf{h} -му. Враховуючи, що система фундаментальних рівнянь динамічної теорії має 2 групи розв'язків, а кожну хвилю можна розкласти на 2 стани поляризації, то в кристалі одночасно можуть існувати 8 сильних хвиль. Амплітуди хвиль тісно пов'язані з відповідними фур'є-компонентами поляризованості, тому зрозуміло, настільки важливим є правильне їх визначення для обчислення інтенсивності дифрагованої від кристалу рентгенівської хвилі. При відбиванні від досконалого монокристалу амплітуда дифрагованої хвилі на поверхні [8]:

$$A(0, y) = A_0(y) = - \left[y - iy_0 \pm \sqrt{(y - iy_0)^2 - \mathcal{C}^2} \right] / \mathcal{C},$$

$$y = -\sqrt{b} \frac{\sin 2q_B}{|c_{hr}|} \Delta q \quad \text{— приведений кут,}$$

$b = b_r + ib_i$ – комплексна кутова функція,

$$b_r = 2\Delta\Theta \sin 2\Theta + |c_{0r}| \left(1 - \frac{g_h}{g_0} \right),$$

$$b_i = |c_{0i}| \left(1 - \frac{g_h}{g_0} \right),$$

γ_0 – косинус кута між нормаллю до поверхні і падаючою хвилею,

γ_h – косинус кута між нормаллю до поверхні і дифрагованою хвилею,

Θ_B – кут Бреґга,

$\Delta\Theta$ – кутове відхилення від точного брегівського напрямку,

$$y_0 = \frac{c_{0i}}{|c_{hr}|} \frac{1+b}{2\sqrt{b}}, \quad \mathcal{C} = C \frac{\sqrt{c_h c_{\bar{h}}}}{|c_{hr}|},$$

$$C = \begin{cases} 1, & s - \text{поляризація} \\ |\cos 2q_B|, & p - \text{поляризація} \end{cases}.$$

Фур'є-компоненти поляризованості – комплексні величини: $c_0 = c_{0r} + ic_{0i}$, $c_h = c_{hr} + ic_{hi}$.

Дійсні частини фур'є-компонент визначаються структурою елементарної комірки монокристалу, зокрема атомними факторами розсіювання атомів, які входять у її склад, а також дефектами комірки [9]. Зокрема, на їхні величини впливає так званий тепловий фактор Дебая-Валлера, пов'язаний з тепловими коливаннями атомів ґратки.

$$c_{hr} = -\frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{p\Omega} F_{hr},$$

Ω – об'єм елементарної комірки,

$F_{hr} = \sum (f_{rj} \cos f_j + if_{rj} \sin f_j)$ – дійсна частина

структурного фактора елементарної комірки,

f_j – атомні фактори розсіювання,

$$f_j = 2p(hx_j + ky_j + lz_j),$$

h, k, l – індекси Міллера відбиваючої площини,

x_j, y_j, z_j – координати атомів в елементарній комірці.

Уявні частини фур'є-компонент визначаються атомними перерізами фотоелектричного поглинання, які мають різний вигляд для двох поляризацій [9]:

$$m_a^{hs} = m_a^D + m_a^{D,o} + m_a^O |\cos 2\Theta_B|,$$

$$m_a^{hp} = (m_a^D + m_a^{D,o}) |\cos 2\Theta_B| + m_a^O |\cos 4\Theta_B|,$$

де $m_a^D, m_a^{D,o}, m_a^O$ – відповідно дипольний, дипольно-октупольний та квадрупольний вклади в перерізи фотоелектричного поглинання атома, Θ_B – кут Бреґга.

$$c_{hi} = -\frac{e^2}{mc^2} \frac{I^2}{p\Omega} \sum (f_{ij} \cos f_j + if_{ij} \sin f_j)$$

Для обчислення фур'є-компонент поляризованості ми використали відомі координати атомів в елементарних комірках досконалих кристалів залізо-ітрієвого гранату [6], а також скористалися таблицями [10, 11] для знаходження атомних факторів розсіювання. У якості поправки до фур'є-компонент поляризованості використано температурні фактори Дебая-Валлера [12]. Для монокристалу ГГГ з площиною зрізу (111) та відбиваючою площиною (444) обчислено значення фур'є-компонент для дифрагованої хвилі: $\chi_{hr} = 8,611 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{hi}^\sigma = 0,881 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{hi}^\pi = 0,554 \cdot 10^{-6}$. Вони мають суттєвий вплив на вигляд кривих дифракційного відбивання.

III. Зміна фур'є-компонент поляризованості внаслідок іонної імплантації монокристалу ЗІГ

Внаслідок іонної імплантації формується змінений шар, який визначає основні властивості іонно-імплантованих структур, зумовлені впровадженням імплантованих іонів, утворенням дефектів, селективним перемішуванням елементного складу плівки. В результаті цього утворюються профілі концентрації впроваджених і утворюючих гранат іонів і профіль радіаційних дефектів. Вивчення цього шару проводилось зокрема у [13], де наведено профіль розподілу впроваджених іонів і дефектів.

Наслідками іонної імплантації є зокрема ромбоєдризація елементарної комірки гранату з площиною зрізу (111) – вона розтягується у нормальному до поверхні напрямку, тоді як у площині зрізу розміри комірки практично не змінюються [14]. Також відбувається утворення точкових і протяжних дефектів, та аморфізація при великих дозах імплантованих іонів. Тому проаналізуємо вплив зміни форми елементарної комірки і точкових дефектів на фур'є-компоненти поляризованості.

При імплантації плівок ЗІГ іонами бору вони частково заміщують кисень в аніонній підґратці, та, як показали розрахунки, це практично не впливає на значення фур'є-компонент. Але при цьому відбувається суттєва ромбоєдризація елементарної комірки: при дозі імплантованих іонів $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ розтяг відбувається на 1,5% [13, 15]. Оскільки при такій деформації комірки змінюються координати атомів, це призводить до зменшення фур'є-компонент поляризованості приблизно на 0,5% ($\chi_{hr} = 8,577 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{hi}^\sigma = 0,876 \cdot 10^{-6}$, $\chi_{hi}^\pi = 0,550 \cdot 10^{-6}$).

Під час імплантації катіони зміщуються зі своїх положень і можуть переміщатись у порожнини кристалічної ґратки. У багатьох випадках достатньо

Table. 1

Crystallographic and X-ray diffraction parameters of Yttrium-Iron garnet (reflex (444) $Cu_{K\alpha 1}$ - radiation)

Cation	Initial coordinates			Final coordinates			Cation displacement distance	$\chi_{hr} \cdot 10^{-6}$	Fourier component change, %	$\chi_{hi}^\sigma \cdot 10^{-6}$	Fourier component change, %	$\chi_{hi}^\pi \cdot 10^{-6}$
	x	y	z	x	y	z						
o-Fe	0	0	0	0,129	0,244	0,264	0,382	8,903	3,8	0,945	7,9	0,594
t-Fe	0,5	0,375	0,25	0,396	0,396	0,396	0,180	8,351	-2,6	0,827	-5,6	0,519
o-Fe	0,5	0,5	0,5	0,355	0,355	0,355	0,251	8,794	2,5	0,923	5,4	0,579
o-Fe	0,5	0	0	0,395	0,105	0,105	0,182	8,893	3,7	0,943	7,6	0,592
o-Fe	0	0	0	0,105	0,105	0,105	0,182	8,769	2,2	0,918	4,8	0,576
o-Fe	0,25	0,25	0,25	0,105	0,105	0,105	0,251	8,765	2,2	0,917	4,7	0,576
t-Fe	0	0,125	0,25	0,105	0,105	0,105	0,180	8,425	-1,8	0,844	-3,7	0,530
o-Fe	0,25	0,25	0,25	0,145	0,145	0,145	0,182	8,743	1,9	0,911	4,0	0,572
t-Fe	0	0,125	0,25	0,145	0,145	0,145	0,180	8,402	-2,0	0,838	-4,3	0,526
Y	0	0,375	0,25	0,145	0,145	0,145	0,291	8,289	-3,4	0,851	-2,9	0,534

переміщення навіть одного катіона на відстань 0,18–0,30 в одиницях сталої ґратки (або 2-3 Å), щоб досить суттєво змінити фур'є-компоненти (до 7%). Причому, зміщення атомів заліза змінює фур'є-компоненти значно сильніше, ніж зміщення атомів ітрію. В табл. 1 наведено деякі результати переміщення катіонів.

Всі координати і відстані дано в одиницях сталої ґратки. Обчислення проведено для рефлекса (444) залізо-ітрієвого гранату, $Si_{K\alpha 1}$ - випромінювання.

Досить велике значення має також і те, в яке саме місце порожнини перемістився катіон. Наприклад, при переміщенні окта-Fe з початковими координатами (0; 0; 0) у два різні положення однієї й тієї ж порожнини, відстань між якими складає всього лиш 0,06 сталої ґратки (0,7 Å), зміна фур'є-компонент порівняно з випадком, коли переміщення катіона не відбулось, відрізняється більше ніж у 2 рази.

При переміщенні 2-х катіонів відхилення Фур'є-компонент від початкових значень додаються, а якщо знаки змін протилежні – то частково взаємно компенсуються.

При відбиванні від інших кристалографічних площин (<880>, <888>) процентна зміна Фур'є-компонент при переміщенні катіонів практично не відрізняється від випадку <444>.

Кількість зміщених внаслідок іонної імплантації катіонів, а отже і фур'є-компоненти, є функцією глибини, причому, значення фур'є-компонент дуже чутливі навіть до незначних змін координат зміщених катіонів. Вони, у свою чергу, сильно впливають на вигляд дифракційних кривих, а також на розраховану форму профілю деформації за відомою експериментальною кривою дифракційного відбивання. Отже, є необхідність враховувати такі

поправки до фур'є-компонент при розрахунку профілів. Це також дає можливість точного визначення координат зміщених катіонів.

Висновки

За результатами проведених досліджень можна зробити такі висновки:

- близько 18 % об'єму елементарної комірки ЗІГ припадає на порожнини;

- найбільші порожнини продовгуватої форми розміщені на головних діагоналях кожного з октантів (всього 16 порожнин), а відстань від центрів таких порожнин до найближчої аніонної позиції більше 2 Å, тобто в зазначені порожнини легко може поміститись катіон Fe чи навіть Y;

- деформація елементарної комірки гранату з кубічної в ромбоєдричну приводить до зменшення фур'є-компонент поляризованості ЗІГ на $\approx 0,5\%$;

- в ряді випадків зміщення навіть одного катіона на відстань 2 - 3 Å приводить до зміни фур'є-компонент поляризованості ЗІГ на величину до $\approx 7\%$.

Кравець В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Яремій І.П. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Червінко Д.М. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] M. Goorsky, Ion Implantation (Published by InTech Janeza Trdine, Rijeka, Croatia, 2012).
- [2] H. Rissel, I. Ruge, Ionnaia implantacija (Nauka, Moskva, 1983).
- [3] A.P. Shpak, M. V. Koval'chuk, V. B. Molodkin, Uspehi fiziki metallov, 10, 229 (2009).
- [4] V.V. Tihonov, A. V. Tolkachev, B. K. Ostafijchuk, Pis'ma v ZhTF, 17(15), 49 (1991).
- [5] S. Krupichka, Fizika ferritov i rodstvennyh im magnitnyh okislov (T.1) (Mir, Moskva, 1976).
- [6] H. Sawada, J.Sol.Stat.Chem. – 132, 300 (1997).
- [7] L.I. Dacenko, V. B. Molodkin, M. E. Osinovskij, Dinamicheskoe rassejanie rentgenovskih lucnej real'nymi kristallami (Naukova dumka, Kiev, 1988).
- [8] V.G. Kohn, M. V. Kovalchuk, Phys. stat. sol. A, 64(2), 359 (1981).
- [9] Z.G. Pinsker, Rentgenovskaja kristaloptika (Nauka, Moskva, 1982).
- [10] L.I. Mirkin, Spravochnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov (Fizmatgiz, Moskva, 1961).
- [11] M.A. Blohin, I. G. Shvejcer, Rentgenospektral'nyj spravochnik (Nauka, Moskva, 1982).
- [12] V.M. Pylypiv, S. I. Olihovskij, T. P. Vladimirova i dr., Metallofizika i novejschie tehnologii, 33(9) 1147 (2011).
- [13] B.K. Ostafijchuk, V. D. Fedoriv, I. P. Yaremij et al., Physica Status Solidi A, 208(9), 2108 (2011).
- [14] I.P. Jaremij, U. O. Tomin, M. M. Umanciv, V. I. Kravec', Fizichna inzhenerija poverhni, 11(2), 237 (2013).
- [15] V.I. Kravec, B. K. Ostafijchuk, S. I. Olihovskij, Metallofizika, 13(6), 102 (1991).

V.I. Kravets, I.P. Yaremiy, D. M. Chervinko

The Influence of Point Defects in the Crystal Lattice on Fourier Components of Polarizability of Yttrium-Iron Garnet

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The paper analyzed the crystal structure of ferrite-garnets and it shows the presence of cavities, volume of which is comparable with the volume of the atoms in the lattice. It is shown that the displacement of some cations can lead to changes in the Fourier components of polarizability values by up to 7%. The calculation of Fourier components of polarizability with the displacement of various cations in the crystal lattice cavities conducted in the paper.

Keywords: Fourier component of polarizability, garnet, crystal lattice defects, ion implantation.