

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ВАСИЛЯ СТЕФАНІКА»**

На правах рукопису

КУРОВЕЦЬ Валентина Василівна

УДК 538.911+544.226:539.216:544.542.122.3

**КРИСТАЛІЧНА ТА МАГНІТНА МІКРОСТРУКТУРИ
ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВОК ФЕРИТ-ГРАНАТІВ,
ІМПЛАНТОВАНИХ ІОНАМИ ГЕЛІЮ**

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

**Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

**Науковий керівник:
кандидат фізико-математичних наук,
доцент В.Д. Федорів**

*Ідентичність всіх примірників дисертації
засвідчую:*

**Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д. 20.051.06**

к. ф.-м. н., доцент

Яблонь Л.С.

_____ **2015 р.**

ІВАНО-ФРАНКІВСЬК – 2015

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ФГП – ферит-гранатова плівка;

ГГГ – гадоліній-галієвий гранат;

ЗІГ – залізо-ітрієвий гранат;

РФЕ – рідкофазна епітаксія;

КДВ – крива дифракційного відбивання;

КЕМС – конверсійна електронна месбауерівська спектроскопія;

ФМР – феромагнітний резонанс;

ГЕП – градієнт електричного поля

МСМ – магнітно-силова мікроскопія

КОП – карта оберненого простору

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ I	
ФЕРИТ-ГРАНАТИ: СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ.....	11
1.1. Кристалічна структура ферит-гранатів	11
1.2. Магнітна мікроструктура ферит-гранатів	17
1.3. Радіаційне дефектоутворення при іонній імплантації.....	24
1.4. Вплив іонної імплантації на структуру приповерхневого шару плівок ферит-гранатів та зміну його властивостей	29
Висновки до розділу I	35
РОЗДІЛ II	
ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	36
2.1. Технологія вирощування та подальшої обробки плівок ферит-гранатів .	36
2.2. X-променеве дослідження іонно-імплантованих ФГП.....	42
2.2.1. X-променева двокристална дифрактометрія: методика експерименту	42
2.2.2. Теоретичні підходи до діагностики кристалічної мікроструктури методами X-променевого дифракційного аналізу	45
2.3. Дослідження магнітної мікроструктури приповерхневих шарів іонно- імплантованих ФГП методом КЕМС	50
2.3.1. Теоретичні основи методу γ -резонансної спектроскопії.....	50
2.3.2. Особливості застосування методу КЕМС при дослідженні плівок ЗІГ	56
2.4. Магнітно-силова мікроскопія плівок ферит-гранатів	60
Висновки до розділу II	61

РОЗДІЛ III

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА МАГНІТНА МІКРОСТРУКТУРА

ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВОК ЗІГ, ІМПЛАНТОВАНИХ ІОНАМИ ГЕЛІЮ 62

3.1. Моделювання процесу дефектоутворення при імплантації ферит-гранату ітрію іонами гелію..... 62

3.2. Кристалічна мікроструктура приповерхневих шарів епітаксійних плівок ЗІГ, імпантованих іонами гелію 79

3.3. Магнітна мікроструктура приповерхневого шару імпантованих іонами гелію плівок ЗІГ 92

3.4. Зміна мікротвердості плівок ЗІГ внаслідок іонної імплантації.....107

Висновки до розділу III..... 112

РОЗДІЛ IV

ВПЛИВ ІМПЛАНТАЦІЇ ІОНІВ ГЕЛІЮ НА КРИСТАЛІЧНУ ТА МАГНІТНУ МІКРОСТРУКТУРУ ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВОК ЗІГ РІЗНОЇ ТОВЩИНИ ТА

La,Ga:ЗІГ..... 114

4.1. Кристалічна мікроструктура імпантованих іонами гелію приповерхневих шарів плівок ЗІГ різної товщини..... 114

4.2. Кристалічна та магнітна мікроструктури приповерхневих шарів плівок La,Ga:ЗІГ, імпантованих іонами гелію..... 124

4.3. Дослідження механічних властивостей плівок ЗІГ різної товщини і La, Ga: ЗІГ та їх зміни при іонній імплантації..... 139

Висновки до розділу IV 141

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ..... 143

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 146

ВСТУП

Актуальність теми. Монокристали та плівкові магнітні матеріали із структурою гранату широко використовуються в приладах сучасної мікроелектроніки, магнітооптики та оптоелектроніки. Одним із методів цілеспрямованої модифікації експлуатаційних характеристик даних матеріалів є іонна імплантація, роль якої зводиться до створення дефектного тонкого приповерхневого шару з відмінними структурними властивостями та, відповідно, магнітними параметрами. Дослідження структури іонно-імплантованих шарів у плівках ферит-гранатів представляє інтерес як з точки зору фізики утворення цих шарів із наперед заданими властивостями, так і в практичному аспекті використання іонно-імплантованих плівок у приладах з керованими дисперсійними характеристиками магнітостатичних хвиль. Тому проблему модифікації властивостей поверхні ферит-гранатових плівок можна віднести до найбільш актуальних наукових задач даної галузі.

Радіаційне дефектоутворення в багатокомпонентних епітаксійних плівках ферит-гранатів у порівнянні із масивними монокристалом має характерні відмінності, що пов'язане з наявністю у гетероструктурі полів пружних деформацій, зумовлених розходженням стали ґраток плівки і підкладки та різниці в їх термічних коефіцієнтах. Незважаючи на фундаментальні напрацювання з даної тематики, особливості перебігу багатьох процесів, що відбуваються при взаємодії іонів високих енергій з атомами плівок ферит-гранатів, цілком не розкрито. Це пов'язано, головним чином, з відсутністю систематичних експериментальних досліджень мікроструктури опромінених зразків та недостатньо повним теоретичним аналізом процесів, що відбуваються при взаємодії іонних пучків з атомами матриці. Залишаються не до кінця з'ясованими механізми дефектоутворення при імплантації іонів гелію в епітаксійні плівки ферит-гранатів та механізм аморфізації імплантованого шару; не достатньо вивчено взаємозв'язки між змінами кристалічної та магнітної мікроструктур, а також зміни механічних

характеристик матеріалу із дозою опромінення. Вирішення даних питань дасть можливість розробити фізичні основи цілеспрямованої модифікації властивостей досліджуваних матеріалів, що визначає не тільки наукову, але й прикладну актуальність теми роботи.

Таким чином, вивчення кінетики процесу радіаційного дефектоутворення у приповерхневих шарах епітаксійних плівок ферит-гранатів, підданих опроміненню іонами гелію, дозволить розширити і поглибити розуміння фізики процесу утворення радіаційних дефектів та надасть можливість прогнозувати зміну магнітних властивостей для цілеспрямованої модифікації матеріалів зі структурою гранату шляхом іонної імплантації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами. Робота виконана в рамках наукових програм Національної академії наук України та досліджень, пов'язаних із науковою тематикою Міністерства освіти і науки України «Структура та магнітні властивості приповерхневих шарів моно- і полікристалічних матеріалів, модифікованих іонною імплантацією» (№ держ. реєстр. 0102V003442), в рамках виконання проекту № М/130-2009 згідно угоди між ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» та Міністерством освіти і науки України та досліджень, що проводяться у науково-дослідних лабораторіях ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

Об'єкт дослідження: радіаційно-стимульовані зміни кристалічної та магнітної мікроструктур епітаксійних плівок ферит-гранатів.

Предмет дослідження: розупорядкування кристалічної та магнітної мікроструктур імплантованих іонами гелію епітаксійних плівок ферит-гранатів.

Мета роботи полягає у вивченні закономірностей процесу радіаційного дефектоутворення та змін кристалічної і магнітної мікроструктур приповерхневих шарів епітаксійних плівок ферит-гранатів у залежності від дози опромінення іонами гелію.

Для досягнення вказаної мети ставилися такі **завдання**.

1. Провести математичне моделювання процесу радіаційного дефектоутворення у ферит-гранаті ітрію при імплантації іонів гелію.
2. Встановити розподіли деформацій у приповерхневих шарах епітаксійних плівок ферит-гранатів, імплантованих іонами гелію різними дозами.
3. Визначити чисельні характеристики параметрів радіаційних дефектів у порушених приповерхневих шарах епітаксійних плівок ферит-гранатів.
4. Дослідити зміни магнітної мікроструктури приповерхневих шарів епітаксійних плівок ферит-гранатів, імплантованих іонами гелію.
5. Встановити залежність величини мікротвердості приповерхневих шарів плівок ферит-гранатів від дози опромінення іонами гелію.

Методи дослідження: двокристальна X -променева дифрактометрія, конверсійна електронна месбауерівська спектроскопія, магнітно-силова мікроскопія, стандартний метод для вимірювання мікротвердості та математичне моделювання процесів іонної імплантації і дифракції X -променів у реальних кристалах.

Наукова новизна отриманих результатів. Застосування сучасних методів дослідження у поєднанні з математичним моделюванням процесу іонної імплантації дало можливість встановити закономірності зміни кристалічної та магнітної мікроструктур імплантованих іонами гелію плівок ферит-гранатів, а також поглибити знання про перебіг процесів радіаційного дефектоутворення при іонній імплантації. Зокрема:

1. Вперше теоретично обґрунтовано, що при імплантації іонами гелію з енергією 100 кеВ ферит-гранату ітрію у приповерхневій зоні ≤ 200 нм ефективність дефектоутворення, внаслідок збуджень електронної підсистеми мішені, співмірна з ефективністю дефектоутворення при ядерному гальмуванні. Тому, теоретично розраховані профілі радіаційних дефектів, а, відповідно, і профілі деформацій, мають дві складові, одна з яких пов'язана з

дефектоутворенням за рахунок ядерного, а друга – електронного гальмування іонів-імплантантів.

2. Встановлено, що в епітаксійних плівках ферит-гранатів, імплантованих іонами гелію з енергією 100 кеВ у межах доз $1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16}$ см⁻², основними типами радіаційних дефектів є дислокаційні петлі з середнім розміром у максимально деформованому шарі 2 - 5 нм, розупорядковані ділянки у формі еліпсоїдів з максимальним лінійним розміром 10 нм та точкові дефекти, ефективний радіус яких становить 0,11 нм. Профілі відносної деформації приповерхневих шарів є немонотонними і корелюють із теоретично розрахованими профілями радіаційних дефектів.

3. Вперше встановлено залежність величини мікротвердості приповерхневих шарів плівок ферит-гранатів від дози опромінення іонами гелію та показано, що в межах доз $1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² вона набуває мінімальних значень при дозі $2 \cdot 10^{15}$ см⁻². Зменшення величини мікротвердості плівок ферит-гранатів у порівнянні з її значенням у неімплантованому зразку для доз опромінення $< 2 \cdot 10^{15}$ см⁻² пов'язане із переважаючим впливом руйнування кристалічної структури і зменшенням ступеня ковалентності хімічних зв'язків, а зростання величини мікротвердості при вищих дозах опромінення – із наявністю великої кількості радіаційно-індукованих в іонно-імплантованому шарі дефектів і блокуванням ними дислокаційного механізму пластичної деформації кристала.

4. Вперше встановлено, що в плівках залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ), імплантованих іонами гелію з енергією 100 кеВ в межах доз $1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16}$ см⁻², залежність максимальної деформації від товщини плівок є немонотонною, що пов'язано із різним ступенем вкладу ростових дефектів та механічних напруг у процеси радіаційного дефектоутворення при різних товщинах плівок.

5. Показано, що в плівках La,Ga:ЗІГ, імплантованих іонами гелію з енергією 100 кеВ в межах доз $1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16}$ см⁻², зростання ефективності радіаційного дефектоутворення та зниження величини мікротвердості для

неімплантованих та імплантованих плівок пов'язане із зменшенням ступеня ковалентності хімічних зв'язків, яке є наслідком заміщення в структурі плівок ЗГ іонів Y^{3+} і Fe^{3+} іонами La^{3+} і Ga^{3+} .

Практичне значення отриманих результатів. Використаний у дисертаційній роботі комплексний підхід до дослідження епітаксійних плівок ферит-гранатів розширює фізичне розуміння процесів радіаційного дефектоутворення в них, дозволяє розкрити взаємозв'язки між характеристиками структурних дефектів і деформацій та параметрами магнітної мікроструктури приповерхневих шарів плівок. Отримані в роботі результати з дослідження неімплантованих ФГП можуть бути використані для покращення вибору технологічних умов вирощування епітаксійних гетероструктур ферит-гранатів. Встановлені взаємозв'язки між параметрами дефектної кристалічної структури епітаксійних плівок ферит-гранатів, імплантованих іонами гелію, та характеристиками їх магнітної мікроструктури дають можливість вдосконалити технології цілеспрямованої модифікації магнітних властивостей даних матеріалів, що має важливе практичне значення для прогнозування поведінки ФГП у процесі їх експлуатації.

Особистий внесок здобувача: участь у постановці наукових задач та вибір способів їх вирішення, проведення X-променевих дифрактометричних досліджень та моделювання теоретичних кривих дифракційного відбивання, вимірювання мікротвердості досліджуваних зразків, моделювання процесу радіаційного дефектоутворення та статистична обробка даних, участь в аналізі та інтерпретації спектрів КЕМС та МСМ-зображень, математична обробка отриманих результатів, участь в аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написання та оформлення наукових статей.

Апробація результатів дисертації. Основні результати доповідалися та обговорювалися на міжнародних конференціях: VIII, IX, X, XI, XII Міжнародних конференціях з фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ, Україна, 2001, 2003, 2005, 2007, 2009); Міжнародній конференції

студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2009» (Львів, Україна, 2009); XIII International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems» (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2011); Fifth international Conference «Physical and Chemical Principles of Formation and Modification of Micro- and Nanostructures» (Kharkiv, Ukraine, 2011); Mediterranean – East-Europe Meeting Multifunctional Nanomaterials: NanoEuroMed 2011 (Uzhgorod, Ukraine, 2011); 4rd International Conference of Radiation Interaction with Material and Its Use in Technologies (Kaunas, Lithuania, 2012); X-th International Conference on Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons (Kazimierz Dolny, Poland, 2014).

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладені в 23 публікаціях, у тому числі в 11 статтях у фахових наукових журналах, 2 з яких опубліковані у журналах, внесених до реєстру міжнародних наукометричних баз, матеріалах 12 міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Робота викладена на 145 сторінках друкованого тексту, містить 75 рисунків і 14 таблиць. Бібліографічний список включає 140 літературних джерел.

РОЗДІЛ І

ФЕРИТ-ГРАНАТИ: СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ

1.1. Кристалічна структура ферит-гранатів

Ферити із кристалічною ґраткою, ізотипною класичному гранату андрадиту $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$, можна описати загальною формулою $\text{Me}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$, де Me – трьохвалентний іон ітрію чи одного із лантаноїдів. Перші феримагнітні гранати були синтезовані у Франції (1956 р.) та США (1957 р.), дослідження кристалічної структури яких показали, що ґратка ферит-гранатів є кубічною [1]. Просторова група O_h^{10} ($Ia\bar{3}d$), точкова $m\bar{3}m$. Незважаючи на кубічну симетрію, дана структура є досить складною (рис. 1.1); її можна розглядати як каркас із залізовмісних тетраедрів і октаедрів, у порожнинах якого розміщені іони Me .

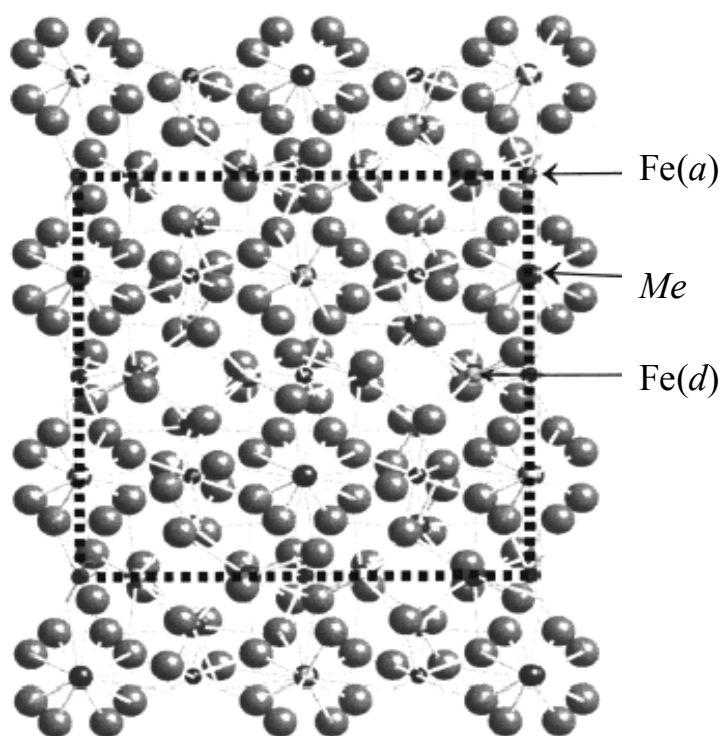


Рис. 1.1. Кристалічна структура $\text{Me}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ (вигляд вздовж напрямку $[001]$).

Штриховою лінією показано границю кубічної елементарної комірки, великі кульки – іони кисню [2]

В елементарну комірку входить вісім формульних одиниць $Me_3Fe_2(FeO_4)_3$, тобто 160 атомів: 96 іонів кисню та 64 катіона. Катіони у структурі ферит-гранату займають позиції трьох типів у порожнинах поліедрів, утворених аніонами кисню. Для позначення окремих видів позицій використовують різні типи дужок: $\{ \}$ – додекаедрична (c) позиція, оточена 8 іонами кисню, $[]$ – октаедрична (a) позиція, оточена 6 аніонами, $()$ – тетраедрична (d) позиція із координаційним числом 4. Отже, катіони у позиціях c , a і d утворюють три нееквівалентні підґратки (табл. 1) і хімічну формулу можна представити у вигляді: $\{Me_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$.

Таблиця 1

Розподіл іонів у порожнинах елементарної комірки ферит-гранату

Вид порожнини	Тип підґратки	Число іонів в елементарній комірці	Іон у порожнині
октаедрична	a	16	Fe^{3+}
тетраедрична	d	24	Fe^{3+}
додекаедрична	c	24	Me^{3+}

Іони кисню у структурі гранату розміщені у так званих h -положеннях, що володіють трьома ступенями вільності, і при цьому можлива зміна координат аніонів (x , y , z) без спотворення загальної кубічної структури кристала. При зміщенні іонів кисню з ідеальних положень виникає деформація координаційних багатогранників, що проявляється у відмінності довжин їх ребер [3]. Проте відстані від центру катіона до іонів кисню, які знаходяться у вершинах відповідного багатогранника, залишаються однаковими для a - і d -позицій, а для c -позиції є два типи вказаних відстаней.

Об'ємоцентровану елементарну комірку ферит-гранату можна розбити на вісім однакових октантів, що відповідають формульному вмісту (рис. 1.2). Вершини і центри октантів займають октаедричні катіони (a); кожна грань

ділиться навпіл лінією, на якій знаходиться d - і c -катіони на відстані четвертини параметра комірки один від одного. Кожний октант зв'язаний із сусіднім по грані поворотом на 180° навколо загальної для них лінії $c - d$. Таким чином, паралельні один одному октанти дотикаються тільки у загальній точці [4].

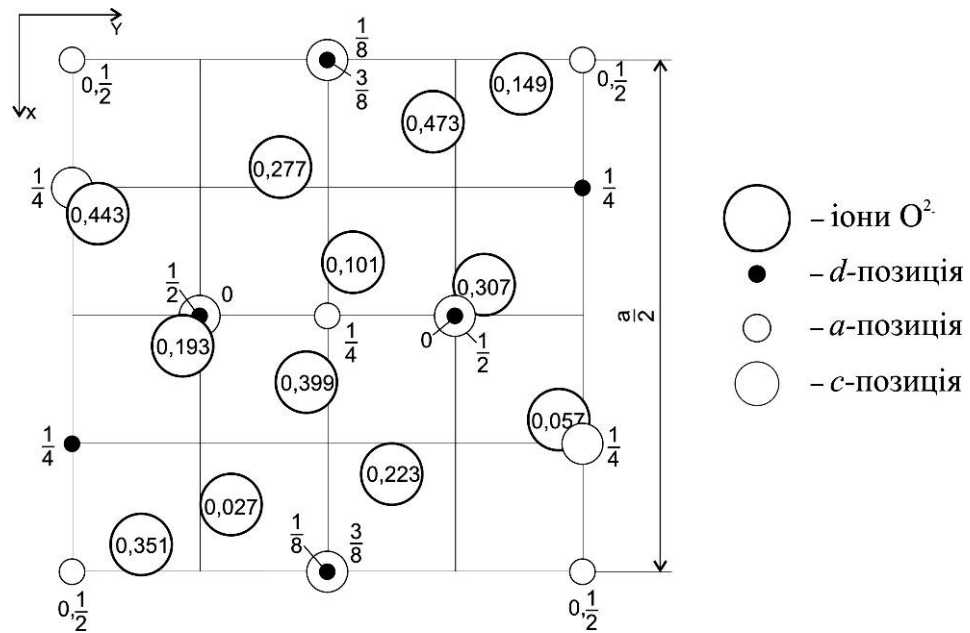


Рис. 1.2. Проекція одного октанта елементарної комірки ферит-гранату $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [4]

На рис. 1.3 представлено координаційні поліедри у структурі залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ), які формуються аніонами [3]. Кожен іон O^{2-} розміщений у вершині одного тетраедра, одного октаедра і двох додекаедрів. Таким чином, іон O^{2-} має у якості сусідів по одному іону Fe^{3+} у положеннях $24a$ і $16d$ і по два іона Me у положенні $24c$.

Симетрія локального оточення d -позицій є тетрагональною ($P\bar{4}$, S_4^1). Тетраедри розтягнуті вздовж осі $\bar{4}$ і по чергово повернуті навколо неї у різні сторони на кут $\beta = 15,4^\circ$. Відстань від аніонів до Fe^{3+} становить 0,188 нм (рис. 1.3, а) Отже, існує два типи нееквівалентних катіонних d -позицій відносно кристалографічної осі $[100]$ кристала. Тетраедри розміщені таким

чином, що ніколи не мають спільної вершини. Вздовж осі $\bar{4}$ тетраедри чергуються з додекаедрами і зв'язані з ними спільним ребром.

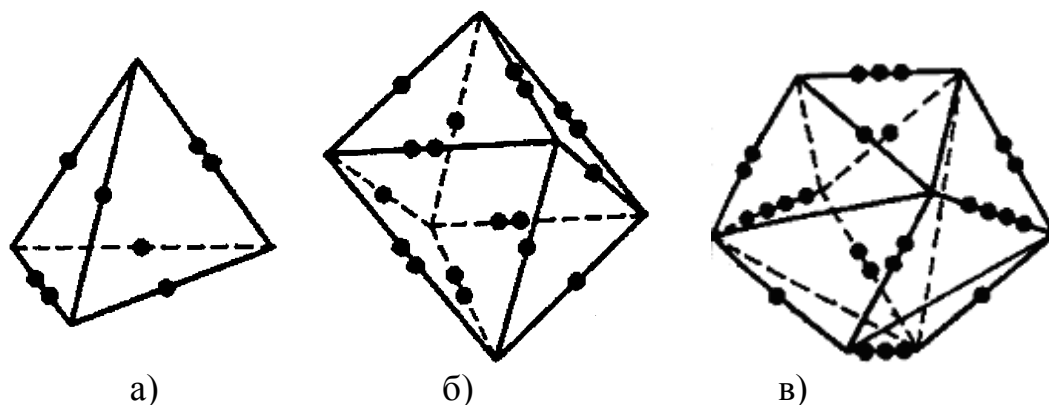


Рис. 1.3. Координаційні поліедри у структурі гранату $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$:

а – тетраедр, довжини ребер (нм) вказані у порядку зростання кількості точок: 0,268; 0,299; б – октаедр: 0,316; 0,287; в – додекаедр: 0,268; 0,281; 0,287; 0,296

Локальна симетрія для a -позицій тригональна ($P\bar{3}$, C_{3i}^1). Катіони Fe^{3+} рівновіддалені від іонів кисню на 0,201 нм. Октаедри розтягнуті вздовж осі $\bar{3}$ і повернуті навколо неї по чергово на кут $\alpha = 28,6^\circ$, тобто також утворюють два типи нееквівалентних позицій (рис. 1.3, б). Вздовж осей $\bar{3}$ октаедри зв'язані один з одним кільцями із трьох додекаедрів. Для c -позицій локальна симетрія є ромбічною ($P222$, D_2^1). Додекаедри представляють собою скручені куби з гранями, переломленими діагональними ребрами (рис. 1.3, в), і мають спільні ребра (кисень-кисень) з двома тетраедрами, чотирма октаедрами і чотирма іншими додекаедрами. Кожний поліедр має також ребра, які не належать іншим багатогранникам [4]. Стабільність гранатової структури обумовлена тим, що всі катіонні позиції заповнені іонами.

Наявність позицій трьох видів відкриває широкі можливості для повного чи часткового ізоморфного заміщення катіонів. Можливість існування визначених комбінацій іонів у структурі гранату і їх розподіл по

позиціях визначаються абсолютним і відносним розмірами катіонів, а також конфігурацією їх електронних оболонок. Характеристики іонів, що визначають можливість утворення складних гранатів, наведені в табл. 2.

Таблиця. 2

Ймовірність входження ξ в підгратку, максимальний вміст елемента $x_{i\max}$, іонний радіус r і відношення приросту сталої гратки до величини заміщення $\Delta a/\Delta x$ в $Y_3Fe_5O_{12}$ для різних іонів [5]

іон	підгратка	ξ , ф. од.	$x_{i\max}$, ф. од.	r , пм	$\Delta a/\Delta x$, пм/ф. од.
Y^{3+}	c	0,98... 1,00	3,0	101,9	0
	a	0,00... 0,02	0,06	89,2	20,3
Gd^{3+}	c	1,0	3,0	105,3	3,2
La^{3+}	c	1,0	0,7	116	12,2
Pb^{2+}	c	0,6 – 1,0	0,5	129	18,8
Pb^{4+}	c	0,0... 0,4	0,2	94	-5,6
	a	0,0... 0,3	0,2	77,5	10,7
Fe^{2+}	a	1,0	0,05	77,0	10,2
Fe^{3+}	a	0,0... 1,0	2,0	64,5	0
	d	0,0... 1,0	3,0	49	0
Ga^{3+}	a	0,05... 0,15	2,0	62	-1,8*)
	d	0,85... 0,95	3,0	47	
Ir^{4+}	a	1,0	0,05	63	...
Pt^{4+}	a	1,0	0,05	63	...

*) Залежність постійної гратки від величини заміщення нелінійна; наведено значення для заміщення 1 формульної одиниці.

Додекаедричний вузол має найбільший об'єм і в c -позиції можуть входити іони з радіусами $0,09 \div 0,12$ нм фактично незалежно від електронної конфігурації. До таких іонів належать всі рідкісноземельні і лужноземельні,

які можуть займати дану позицію. Для заповнення d - і a -позицій вирішальним є вимога сферичної симетрії основного стану електронних оболонок іонів у кристалічному полі відповідних позицій [3]. В якості заміщуючих іонів для Fe^{3+} зазвичай використовують немагнітні (Al^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , Si^{4+} і ін.) та магнітні іони (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} і т. п.). Зарядову компенсацію при заміщенні чотиривалентним іоном здійснюють, як правило, введенням у таку ж кількість двохвалентного Ca^{2+} , який, маючи великий іонний радіус, витісняє рідкісноземельні іони з c -позиції.

Сталу гратки заміщених ферит-гранатів можна розрахувати, використовуючи правило Вегарда і параметри для простих гранатів (табл. 3).

Таблиця 3

Параметри ферит-гранатів $\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при кімнатній температурі [5]

Me	a , нм	M , кА/м	$T_{\text{комп}}$, К	T_K , К	K_1 , кДж/м ³	$\lambda_{111} \cdot 10^6$	$\lambda_{100} \cdot 10^6$
Sm	1,2529	133,3	—	587	-20	-8,5	21,0
Eu	1,2498	93,3	—	566	-37	1,8	21,0
Gd	1,2471	4,5	286	564	-6	-1,3	0
Y	1,2376	140,6	—	553	-5,7	-2,4	-1,4
Ho	1,2375	70,2	140	567	-6	-4,0	-3,4
Er	1,2347	98,8	83	556	-6	-4,9	2,0
Tm	1,2323	111,1	—	549	-11	-5,2	-1,4

Таким чином, у ферит-гранатах можна здійснювати різноманітні заміщення катіонів у підгратках $24c$, $24a$, $16d$. Необмежена здатність ферит-гранатів до ізоморфних заміщень дозволяє отримувати матеріали із найрізноманітнішими властивостями, що має велике практичне значення.

1.2. Магнітна мікроструктура ферит-гранатів

Магнітні властивості ферит-гранату ітрію визначаються іонами Fe^{3+} , які знаходяться в a - і d -позиціях, та їх взаємодією із оточуючими іонами кисню. Магнітне впорядкування виникає внаслідок непрямой обмінної взаємодії через проміжний іон кисню. Найбільш сильна є надобмінна взаємодія між іонами Fe^{3+} , що знаходяться у різних підгратках, яка зумовлює антипаралельну орієнтацію їхніх векторів намагніченості, при чому $\mathbf{M}_d > \mathbf{M}_a$ [6]. Спінові магнітні моменти локалізовані на катіонах Fe^{3+} , їх значення є близькими до значень вільних іонів.

У залежності від положення в кристалі, кількості і типу оточуючих катіонів, властивостей симетрії кристалічної ґратки іони Fe^{3+} суттєво відрізняються своїми магнітними властивостями. Кожен іон Fe^{3+} a -підґратки взаємодіє із 6 найближчими іонами Fe^{3+} d -підґратки і 14 іонами Fe^{3+} a -підґратки, які утворюють першу і другу «магнітну координаційну сферу». Кожен іон Fe^{3+} d -підґратки взаємодіє із 4 найближчими іонами Fe^{3+} a -підґратки і 18 іонами Fe^{3+} d -підґратки, які утворюють аналогічні координаційні сфери.

Так як носіями магнетизму у феритах є іон Fe^{3+} , який при певних умовах володіє магнітним моментом $5 \mu_B$, розглянемо електронну будову іона заліза в залежності від зовнішнього оточення із використанням теорії кристалічного поля. Згідно цієї теорії взаємодія центрального іона Fe^{3+} і лігандів O^{2-} має електростатичний характер. Ліганди розглядаються як точкові заряди і створюють навколо іона електричне поле. Електронна оболонка центрального іона розглядається на основі квантовомеханічної теорії. Вплив електричного поля призводить до розщеплення рівнів енергії зовнішніх електронів центрального іона. Ефект розщеплення залежить не тільки від числа лігандів, але і від симетрії поля.

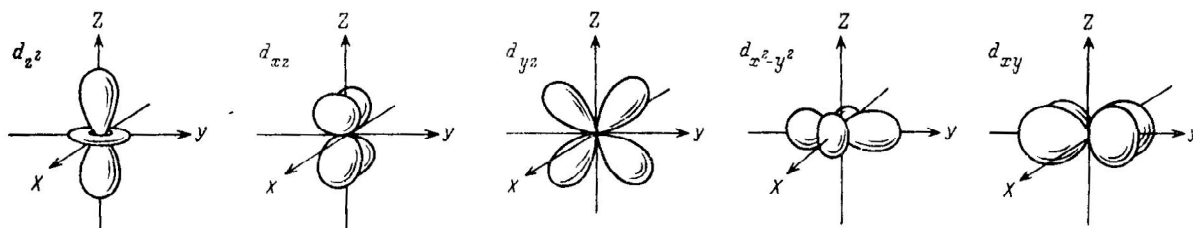


Рис. 1.4. Кутовий розподіл електронних хвильових функцій d -орбіталей

У вільному іоні заліза d -стан вироджений п'ятикратно. В октаедричному полі шести від'ємних зарядів O^{2-} дві із п'яти d -орбіталей, а саме d_z^2 і $d_{x^2-y^2}$, напрямлені в сторону розміщених лігандів (рис. 1.4). Відштовхування електронів на цих орбіталях від від'ємних лігандів значно сильніше ніж на трьох орбіталях d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} . Таким чином початковий d -рівень розщеплюється на два підрівні [7]: більш нижчий тричі вироджений t_{2g} і більш високий двічі вироджений e_g (рис. 1.5, в).

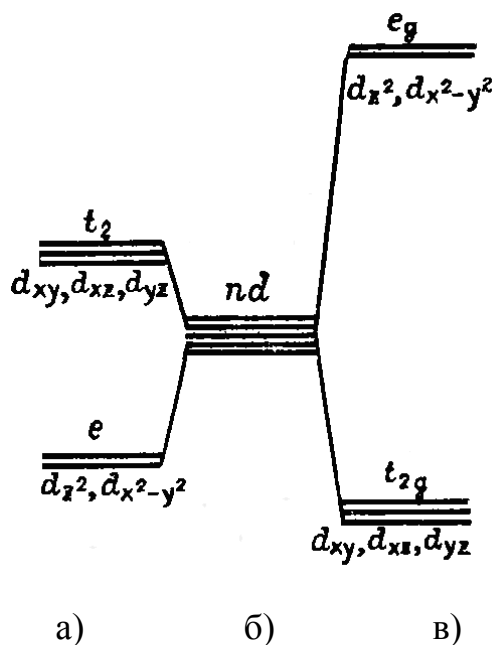


Рис. 1.5. Схема розщеплення рівнів d -орбіталей в полях різної симетрії:

а – тетраедрична; б – сферична, в – октаедрична

Відповідний аналіз геометрії розміщення d -орбіталей іона заліза в тетраедричному полі лігандів вказує на те, що в даному випадку більш сильніше електростатичне відштовхування зазнають d_{xy} , d_{yz} і d_{zx} -орбіталі. Тому d -рівень також розщеплюється на два: більш високий тричі вироджений t_{2g} та нижчий двічі вироджений e_g (рис. 1.5, а). При пониженні симетрії поля лігандів відбувається подальше розщеплення рівнів [8].

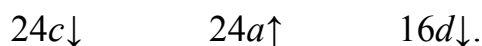
Різницю енергії t_{2g} і e_g підрівнів називають енергією розщеплення і позначають Δ . Значення Δ залежить від природи комплексоутворювача, його радіуса і заряду, а також від природи лігандів. Розрізняють слабкі і сильні поля, які створюються лігандами. Заповнення t_{2g} і e_g орбіталей електронами іона Fe^{3+} здійснюється згідно принципу Паулі та правила Хунда. Однак характер розподілу електронів на d -орбіталях комплексоутворювача залежить також від співвідношення величин енергії розщеплення Δ та енергії відштовхування електронів. У випадку лігандів слабого поля енергія міжелектронного відштовхування більша, ніж енергія розщеплення, і п'ять d -орбіталей послідовно заповнюються спочатку одним, а потім другим електроном [9]. У випадку лігандів сильного поля енергія розщеплення Δ більша за енергію міжелектронного відштовхування, тому спочатку повністю заповнюються орбіталі з меншою енергією, а потім – орбіталі з більшою. Тому комплекси сильного поля називають низькоспіновими, а комплекси слабого поля – високоспіновими.

У випадку октаедричного комплексу три валентних електрони іона Fe^{3+} розміщуються на трьох t_{2g} орбіталях з паралельними спінами, а четвертий та п'ятий може зайняти вільні e_g орбіталі. Відповідно для тетраедричного комплексу електрони з паралельними спінами розташовуються на двох e та трьох t_2 орбіталях. У сильних полях лігандів відбувається спарювання електронів: 5 електронів іона Fe^{3+} октаедричного комплексу розміщуються на t_{2g} орбіталі, а в тетраедричній симетрії відбувається повне заповнення e орбіталі та розміщення одного неспареного електрона на t_2 орбіталі.

Таким чином, у слабкому кристалічному полі іон Fe^{3+} в a -позиції структури гранату володіє 5 неспареними електронами і його спіновий магнітний момент становить $5\mu_B$. Кристалічне поле тетраедра в гранатовій структурі також відноситься до слабкого, і тому магнітний момент іона Fe^{3+} в d -позиції також $\approx 5\mu_B$.

Згідно експериментальних даних [10], у залежності від координації іонів заліза в ЗІГ, величини їх магнітних моментів на 15-20 % менші від спінових значень для вільного іона Fe^{3+} . Зменшення магнітного моменту катіона є проявом ефектів ковалентності і супроводжується виникненням магнітного моменту на аніоні. Тобто, магнітний момент заліза не є повністю локалізованим на іоні Fe^{3+} , а частина спінової густини розподілена в просторі між іонами заліза d -підґратки та аніонами. Нескомпенсований магнітний момент на кисні паралельний намагніченості d -підґратки і рівний $0,032 \mu_B$.

Магнітні властивості гранатових структур добре описуються за допомогою моделі Нееля [11], згідно якої між усіма трьома підґратками діє від'ємна обмінна взаємодія, яка намагається встановити магнітні моменти підґраток паралельно одна одній за схемою



Величина обмінної взаємодії залежить від величини кутів зв'язку між іонами, що знаходяться у різних позиціях. У ЗІГ переважаючою є надобмінна взаємодія між іонами Fe^{3+} a - і d -підґраток, яка призводить до антипаралельного розташування магнітних моментів іонів по типу $\text{Fe}_d^{3+} \uparrow - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_a^{3+} \downarrow$. Кут між взаємодіючими іонами складає $126,6^\circ$, а відстань між ними через аніони складає $3,88 \text{ \AA}$. Обмінна взаємодія між цими іонами здійснюється при перекритті t_2 орбіталей іонів тетрапозицій та e_g орбіталей іонів октапозицій через p -орбіталі кисню. Ця взаємодія залишається найбільш сильною і в тому випадку, коли іон Me володіє магнітним моментом. Кути міжіонних зв'язків у ЗІГ наведено у табл. 4.

Кути міжіонних зв'язків у ЗІГ [12]

Тип взаємодії	Кут, град.
$\text{Fe}^{3+}(a) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(d)$	126,6
$\text{Fe}^{3+}(a) - \text{O}^{2-} - \text{Y}^{3+} *$	102,8
$\text{Fe}^{3+}(a) - \text{O}^{2-} - \text{Y}^{3+} **$	104,7
$\text{Fe}^{3+}(d) - \text{O}^{2-} - \text{Y}^{3+} *$	122,2
$\text{Fe}^{3+}(d) - \text{O}^{2-} - \text{Y}^{3+} **$	92,2
$\text{Y}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Y}^{3+}$	104,7
$\text{Fe}^{3+}(a) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(a) (4,41) ***$	147,2
$\text{Fe}^{3+}(d) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(d) (3,41)$	86,6
$\text{Fe}^{3+}(d) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(d) (3,68)$	78,8
$\text{Fe}^{3+}(d) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(d) (3,83)$	74,7
$\text{Fe}^{3+}(d) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(d) (3,683)$	74,6

* Відстань $\text{Y}^{3+} - \text{O}^{2-}$ рівна 2,43 Å. ** Відстань $\text{Y}^{3+} - \text{O}^{2-}$ рівна 2,37 Å.

*** Числа в дужках означають найбільше із відстаней $\text{Fe}^{3+}(a \text{ або } d) - \text{O}^{2-}$.

Найменші відстані складають 2 Å для $\text{Fe}^{3+}(a) - \text{O}^{2-}$ і 1,88 Å для $\text{Fe}^{3+}(d) - \text{O}^{2-}$.

Непряма обмінна взаємодія між двома октаедричними іонами обумовлена перекриттям e_g орбіталей через p -орбіталі іона O^{2-} . Обмінна взаємодія між тетраедричними іонами здійснюється шляхом перекривання t_2 орбіталей через p -орбіталі кисню.

При заміщенні магнітних іонів діамагнітними часто змінюється характер обмінних взаємодій, а також тип хімічного зв'язку, валентність, з'являються локальні спотворення кристалічної ґратки – все це видозмінює магнітну мікроструктуру, а відповідно змінюються магнітні властивості ферит-гранатів.

Повна намагніченість $4\pi M_s$ ферит-гранатів, представляє собою геометричну суму намагніченостей трьох підґраток. Температурна залежність намагніченості насичення деяких ферит-гранатів показана на рис. 1.6 [13].

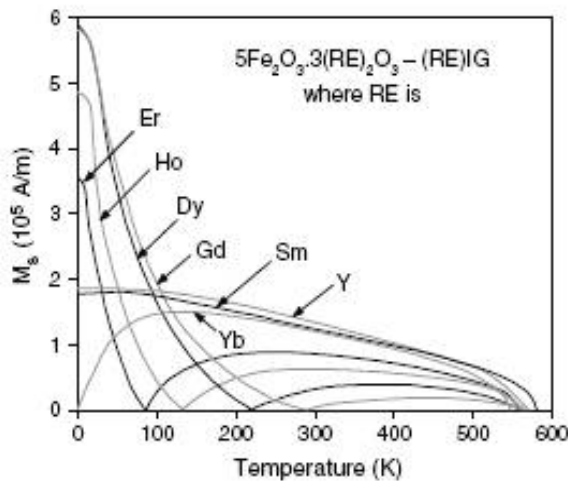


Рис. 1.6. Температурна залежність намагніченості насичення деяких ферит-гранатів [13]

Необхідно відмітити, що температура Кюрі слабо залежить від типу Me , оскільки визначається головним чином, сильною взаємодією між іонами в a - і d -позиціях. Так, як на одну формульну одиницю $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ (випадок Me – немагнітний іон) припадає чотири іона Fe^{3+} у положенні $16d$ і шість – у положенні $24a$, то магнітний момент насичення для таких гранатів буде дорівнювати

$$M = M_{24a} - M_{16d} = 10\mu_B.$$

У випадку, коли іон Me є магнітним, величина намагніченості насичення буде розраховуватися у виді $M = M_{24c} - (M_{24a} - M_{16d}) = (M_{24c} - 10)\mu_B$.

Дещо відмінні результати отримуються при утворенні змішаних ферит-гранатів ітрію з елементами церієвої підгрупи (Pr, Nd, Sm, Eu) [1]. Їхні трьохвалентні іони мають протилежний напрям спінових і орбітальних магнітних моментів. Практично це призводить до того, що іони, займаючи місце в c -підґратці, своїми спіновими магнітними моментами послаблюють результуючу намагніченість під ґраток a і d , а орбітальними – підсилюють.

При заміщенні іонів Fe^{3+} у під ґратках $16d$ і $24a$ формули для розрахунку магнітних моментів набудуть виду:

при заміщенні в a -підґратці $M = 6 M_{24c} - (6 - x) M_{24a} + M_{16d},$

при заміщенні в d -підґратці $M = 6 M_{24c} - 6 M_{24a} + (4 - x) M_{16d}.$

Необхідно також відмітити, що розбавлення d - і a -підґраток немагнітними іонами призводить до ослаблення взаємодії по типу $Fe^{3+}(a) - O^{2-} - Fe^{3+}(d)$. При заміщенні іонів Fe^{3+} немагнітними іонами в d -підґратці намагніченість насичення зменшується, а в a -підґратці – збільшується при одночасному пониженні T_K .

Так, заміщені галієм монокристали ЗІГ застосовуються для створення різноманітних магнітооптичних пристроїв. Заміщення немагнітними Ga^{3+} іонів Fe^{3+} призводить до зниження сумарної намагніченості кристала, суттєво не змінюючи при цьому величину магнітооптичних ефектів [14]. Відповідно для управління намагніченістю таких кристалів необхідні значно менші магнітні поля. Встановлено, що із збільшенням ступеня заміщення x у монокристалах $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ незважаючи на зростання коерцитивної сили,

площа петлі гістерезису зменшується, а також зростає питомий ефект Фарадея на одиницю втрат.

Іони Ga^{3+} у залежності від температури росту в кількості 90-85 % для $x = 1 \div 1,5$ заміщують Fe^{3+} в тетраедрах. При більшому значенні x процент заміщень в тетраедрах знижується (до 65 % при $x = 3$). На рис. 1.7 представлена залежність намагніченості в системі $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ від ступеня заміщення [15]. Намагніченість кристалів із зростанням x зменшується по закону близькому до лінійного. Точка компенсації по намагніченості знаходиться в межах $1,2 < x < 1,6$ у залежності від режиму високотемпературної обробки.

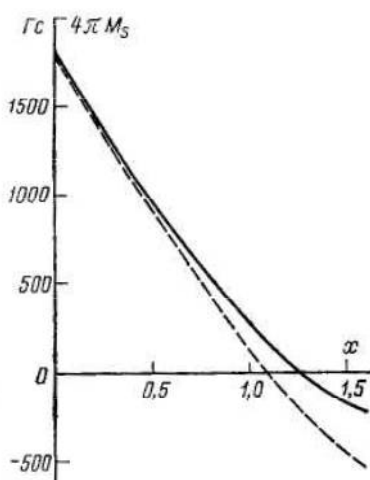


Рис. 1.7. $4\pi M_S$ при кімнатній температурі в системі $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ як функція від x . Штрихова лінія відповідає заміщенню $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$ тільки в тетраедричних позиціях [15]

Отже, можливість ізоморфного заміщення у структурі ферит-гранатів катіонів у a -, d - та c -позиціях здатна впливати на магнітні властивості матеріалів: намагніченість насичення, величину одновісної анізотропії, магнітострикції та ін. Такі заміщення у структурі ферит-гранатів мають велику цінність, оскільки дозволяють вивчати різноманітні види надобмінної взаємодії і значення окремих магнітних підґраток при цій взаємодії.

1.3. Радіаційне дефектоутворення при іонній імплантації

Іонна імплантація є потужним методом зміни властивостей поверхневих шарів матеріалів, завдяки якому практично будь-який елемент може бути впроваджений у приповерхневий шар будь-якого твердого тіла – мішені [16]. Іони проникають на глибину від 0,01 до 1 мкм, втрачаючи енергію у процесі зіткнень з атомами мішені, і займають нерегулярні положення у кристалічній ґратці. Внаслідок ядерних зіткнень і каскадів зіткнень виникає велика кількість радіаційних дефектів. У деяких випадках може відбутися повна аморфізація поверхневого шару [17].

При іонній імплантації відбуваються чотири основні процеси: впровадження іонів, радіаційне пошкодження, атомне перемішування і розширення кристалічної ґратки. Властивості приповерхневого шару кристала, порушеного внаслідок іонного опромінення, визначаються характером розподілу радіаційних дефектів та впровадженої домішки за глибиною. Профіль радіаційних дефектів у загальному випадку не збігається з профілем іонів-імплантантів, оскільки бомбардуючий іон зупиняється глибше області максимальної передачі енергії іоном атомам мішені, і, відповідно, максимум розподілу радіаційних дефектів розташований ближче до поверхні, ніж максимум розподілу іонів.

Вперше теоретичні основи методу іонної імплантації були розвинені в роботах Ліндхарда, Шарфа і Шіотта (ЛШШ), згідно якої розподіл пробігів іонів є гаусівським і характеризується середнім проекційним пробігом R_p (проекція пробігу іона R на напрям падаючих іонів) і стандартним відхиленням ΔR_p [18].

При гальмуванні частинки в твердому тілі визначальну роль відіграють ефекти, пов'язані з пружними зіткненнями з ядрами мішені (ядерне гальмування), при якому частина кінетичної енергії передається атомам мішені, та непружними зіткненнями зі зв'язаними електронами (електронне гальмування), при якому втрата енергії обумовлена збудженнями або

іонізацією атомів. Переважання ролі одного із ефектів залежить від енергії та маси бомбардуючи частинок, а також виду іонів матриці. Для розрахунку гальмування первинних іонів у речовині вводять поняття перерізу електронного і ядерного гальмування $S_{e,n}$:

$$S_{e,n} = \frac{1}{N_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{e,n}, \quad (1.1)$$

де dE/dx – втрати енергії іоном-імплантантом, N_0 – концентрація атомів мішені.

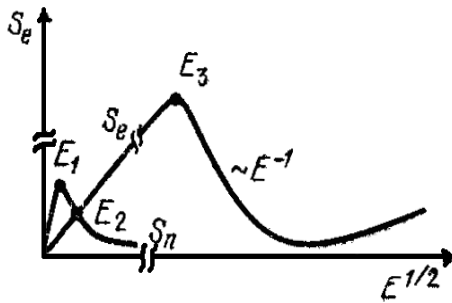


Рис. 1.8. Загальний вид залежності гальмівних перерізів S_e і S_n від енергії імплантантом на одиницю шляху:

Загальний характер залежності S_e і S_n від енергії показано на рис 1.8. У діапазоні енергій, важливих для іонної імплантації, варто розглядати обидві складові. Припущення, що обидва процеси не залежні один від одного, дає наступні вирази для втрати енергії іоном-

$$\frac{dE}{dx} = N_0 [S_n(E) + S_e(E)] \quad (1.2)$$

Втрати енергії іоном dE у шарі dx , що зумовлені ядерною взаємодією, пропорційні числу атомів в одиниці об'єму N_0 і повній енергії, яка передається всім частинкам мішені у цьому шарі:

$$S_n = \int_0^\infty T_n(E, p) 2\pi p dp = \int_0^{T_m} T_n d\sigma(E, T_n), \quad (1.3)$$

де $d\sigma$ – диференціальний поперечний переріз взаємодії ($d\sigma = 2\pi p dp$), p – прицільна відстань, T_n – енергія яка передається рухомих атомом мішені при зіткненні, T_m – максимальна енергія, яка передається при будь-якому зіткненні.

Переріз ядерних втрат S_n для легких частинок середніх енергій (10-100 кеВ) згідно з теорією ЛШШ на основі міжатомного потенціалу взаємодії Фірсова не залежить від енергії частинок і визначається виразом:

$$S_n = 2,8 \cdot 10^{-15} \frac{z_1 z_2 M_1}{\left(z_1^{2/3} + z_2^{2/3} \right)^{1/2} (M_1 + M_2)}, \quad (1.4)$$

де z_1, z_2 та M_1, M_2 – порядкові номери та маси іона-імплантанта та атома мішені відповідно.

За теорією ЛШШ переріз електронних втрат можна розрахувати:

$$S_e(E) = k \sqrt{E}, \quad \text{де} \quad k = 8\pi\hbar a_0 \sqrt{2} \frac{z_1^{7/6} z_2}{\left(z_1^{2/3} + z_2^{2/3} \right)^{3/2} \sqrt{M_1}}. \quad (1.5)$$

Розподіл пробігів імплантованих іонів визначається середнім пробігом R_p , стандартним відхиленням ΔR_p і дозою опромінення D :

$$N(x) = \frac{D}{\sqrt{2\pi} \Delta R_p} \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right] \quad (1.6)$$

Максимальна концентрація впровадженої домішки виражається співвідношенням:

$$N_{\max} = \frac{D}{\sqrt{2\pi} \Delta R_p} \quad (1.7)$$

У процесі гальмування в твердому тілі, в залежності від енергії і маси іонів-імплантів, а також маси атомів мішені, іон вибиває деяке число атомів із вузлів. Первинно вибитий з ґратки атом, якщо його енергія перевищує деяку порогову ($E \gg E_d$) також може здійснювати зміщення інших атомів кристалічної ґратки, тобто викликати каскад атомних зіткнень. Це призводить до нагромадження поблизу траєкторії іона вакансій, міжвузельних атомів, кластерів. Важкі іони при зіткненні передають більше енергії ніж легкі і, відповідно, створюють більшу кількість каскадів атомних зіткнень. Із збільшенням дози опромінення зростає ймовірність перекриття розупорядкованих ділянок, внаслідок чого у матеріалі може утворюватися аморфний шар (далекій порядок відсутній).

Число N_{zm} зміщених атомів на один падаючий іон при первинному зіткненні визначається за формулою Кінчіна-Піза:

$$N_{zm} = \frac{E}{2E_d} \quad (1.8)$$

де E – енергія іона, E_d – порогова енергія зміщення атома з вузла кристалічної ґратки.

Для лінійного каскаду число зміщених атомів як функція координати визначається співвідношенням $N_{zm}(x) = \frac{0,42}{E_d} \left(\frac{dE}{dx} \right)_n$ [19].

Механізми утворення точкових радіаційних дефектів внаслідок збуджень електронної підсистеми в іонних кристалах достатньо різноманітні [20]. Можна виділити два найбільш ймовірні шляхи генерації дефектів: електростатичний та електронно-коливний. У рамках механізму дефектоутворення, запропонованого у роботі [21], дефект утворюється у результаті іонізації високоенергетичною частинкою внутрішніх оболонок власних атомів матриці, розміщених у сусідніх вузлах ґратки. Ймовірність іонізації глибоких оболонок атомів у сусідніх вузлах ґратки визначається довжиною вільного пробігу L швидкої зарядженої частинки між послідовними актами іонізації глибоких оболонок: $L = (\sigma N_e)^{-1}$, де N_e – кількість електронів, локалізованих на даній оболонці в одиниці об'єму, σ – переріз ударної іонізації глибокої оболонки. При електронно-коливному механізмі електронне збудження трансформується в коливання мікроскопічної атомної конфігурації (локальний сильний нагрів). Для його реалізації необхідно, щоб збуджені електрони володіли енергією більшою за ширину забороненої зони кристала. Для матеріалів зі структурою гранату (ізоляторів) такий механізм менш ймовірний в порівнянні з електростатичними [102].

Для проведення моделювання процесу іонної імплантації необхідно мати дані величини порогової енергії зміщення атомів із вузлів кристалічної ґратки. Порогова енергія зміщення E_d визначається як сума енергії хімічного зв'язку та енергії, яку необхідно надати для подолання пружної міжатомної взаємодії. У роботі [22] розвинуто квантово хімічний підхід до проблеми

радіаційного дефектоутворення у складних оксидних сполуках. На основі розрахунків зонної структури та розподілу електронної густини визначено ефективні іонні радіуси та деякі інші квантово-хімічні параметри монокристалів ГГГ (табл. 5).

Таблиця 5

Квантово-хімічні параметри монокристалів ГГГ

Тип іона (позиція)	Ефективний іонний радіус, Å	Енергія хім. зв'язку, еВ	Порогова енер- гія зміщення, еВ
O (I)	1,25	33	38
O (II)	1,23	34,3	40,5
O (III)	1,23	34,6	41,2
Ga ³⁺	0,81	37,7	56
Gd ³⁺	1,31	40,1	65,7
Хімічний зв'язок		Ступінь іонності хімічного зв'язку	
(Ga – O) _{тетр}		0,64	
(Ga – O) _{окт}		0,60	
(Gd – O) _{дод}		0,77	

O (I) – кисень спільний для октаедра і додекаедра;

O (II) – кисень, який належить октаедру;

O (III) – кисень, який належить тетраедру.

За даними таблиці можна прослідкувати, що для більш легких атомів кисню переважає внесок енергії хімічного зв'язку в E_d (до 85 %), а для більш важких атомів цей внесок зменшується до 60 %.

1.4. Вплив іонної імплантації на структуру приповерхневого шару плівок ферит-гранатів та зміну його властивостей

Роль імплантації полягає у тому, щоб викликати поверхневе напруження плівки, яке за рахунок ефекту магнітострикції проявляється як додаткове поле поверхневої анізотропії. Впровадження іонів у ґратку монокристалічного залізо-ітрієвого гранату призводить до виникнення пружних напруг σ_0 у кристалі, обумовлених зміною періоду ґратки a_0

$$\sigma_0 = \frac{E}{1-\nu} \frac{\Delta a}{a_0}, \quad (1.10)$$

де $\Delta a = a_0 - a$, a_0 і a – період ґратки до і після імплантації відповідно, E – модуль Юнга, ν – коефіцієнт Пуассона (для ЗІГ $E=2 \cdot 10^5$ МПа, $\nu=0,29$ [5]).

У випадку, коли площа плівки співпадає з кристалографічною площиною (111), ці напруги викликають магнітострикційну зміну густини енергії магнітоодновісної анізотропії на величину $\frac{3}{2} \sigma_0 \lambda_{[111]}$, де $\lambda_{[111]}$ – коефіцієнт магнітострикції вздовж осі [111]. У свою чергу збільшення дози імплантації призводить до сильних локальних спотворень вихідної кубічної симетрії кристалічної ґратки плівки і, як наслідок, до зменшення кубічної анізотропії.

У процесі імплантації змінюються і інші характеристики плівки, що впливають на параметри НВЧ коливальних намагніченостей, – константа обміну, ступінь закріплення спінів на поверхні плівки і намагніченість насичення.

Магнітні властивості приповерхневого шару плівок ферит-гранатів у значній мірі залежать від типу дефектів, що виникають при іонній імплантації, їхнього розподілу за глибиною та концентрації. У залежності від режиму імплантації (маси, енергії, дози іонів-імплантантів) у приповерхневому шарі матеріалу можна отримати необхідний профіль деформації. Характер радіаційного дефектоутворення легкими та важкими

іонами відмінний: при фіксованій енергії та дозі легкі іони проникають глибше, ніж важкі, але створюють меншу густину радіаційних дефектів у максимумі профілю (рис. 1.9).

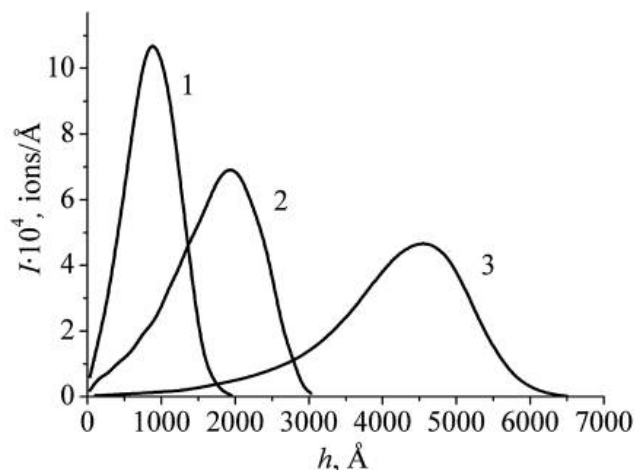


Рис. 1.9. Профіль імплантованих іонів у плівку ЗІГ: (1) Si^+ ($E = 100$ кеВ); (2) B^+ ($E = 80$ кеВ); (3) He^+ ($E = 100$ кеВ) [23]

У роботах [24, 25, 26] показано, що при імплантації епітаксійних ферит-гранатових плівок іонами H_2^+ з енергією 100 кеВ при малих дозах опромінення ($D \leq 2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) профілі поля площинної анізотропії корелюють із профілями відносної деформації. До цієї дози спостерігається лінійне зростання густини локалізованих радіаційних дефектів. Подальше збільшення дози опромінення супроводжується процесом коалесценції: скупчення вакансій, подальше зростання цих скупчень і їх можливе злиттям у пори. Автори [24] припускають, що впроваджені іони водню можуть заповнювати ці пори.

На основі аналізу форми ліній ФМР іонно-імплантованих (He^+ і Ne^+ , $E = 45\text{-}175$ кеВ, $D = 1 \cdot 10^{12}\text{-}5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) плівок ЗІГ авторами [27] зроблено висновок, що імплантований шар складається з підшарів, для кожного з яких характерний власний просторовий розподіл одновісної анізотропії та густини резонуючих магнітних моментів. При дозах $> 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ руйнується не тільки наведена магнітна анізотропія, але й магнітне і кристалографічне

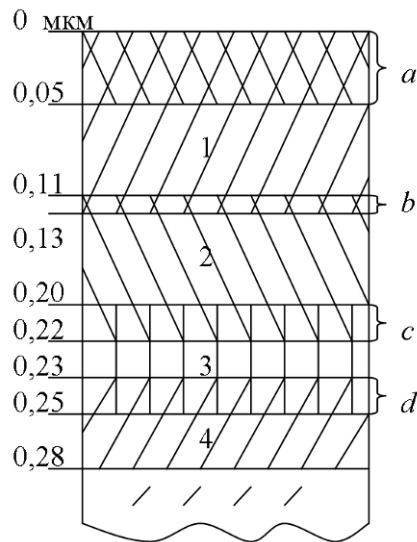


Рис. 1.10. Модель імплантованого шару.

1-4 – підшари; a – неімплантований верхній шар; b , c , d – зони перекриття підшарів

упорядкування: імплантований шар переходить у парамагнітний стан і аморфізується.

У роботі [28] за результатами характеристик спектра ФМР і зміни коефіцієнта затухання поверхневих магнітостатичних хвиль при пошаровому травленні імплантованих монокристалічних плівок ЗІГ (He^+ , $E = 175 \text{ кеВ}$, $D = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) було побудовано одну з ймовірних моделей імплантованого шару

(рис. 1.10), який у даному випадку складається із чотирьох підшарів з границями, що перекриваються, і володіють різною величиною наведеної одновісної анізотропії, густиною впроваджених іонів і радіаційних дефектів.

Чисельні параметри даної моделі суттєво залежать від величини дози імплантації, що визначає розміри підшарів, їх склад і розподіл іонів у них. При дозах опромінення $> 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ пошарова структура зникає і весь імплантований шар аморфізується та стає немагнітним.

Розбиття імплантованого шару на підшари пов'язано із наступними факторами: ефектом каналювання; наявністю декількох механізмів гальмування впроваджуваних іонів; неспівпадінням по глибині максимуму розподілу впроваджених іонів із максимумом механічних напруг; селективним перерозподілом елементного складу.

Методом ФМР було проведено дослідження впливу дози і енергії іонів He^+ на поле кубічної анізотропії H_{k1}^u плівок складу $(\text{YSmLuCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$ [29]. Був вибраний такий інтервал доз і енергій іонів, при якому при збільшенні дози опромінення магнітопружний вклад у ефективне поле одновісної анізотропії в імплантованому шарі спочатку збільшується, що викликане механічними напругами, досягає максимуму ($D = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$;

$E = 130$ кеВ), а потім зменшується, що пояснюється посиленням аморфізації. Авторами показано, що збільшення дози імплантації призводить до монотонного зменшення поля кубічної анізотропії H''_{k1} , а також обмінної константи A у всьому досліджуваному інтервалі. Зменшення A із збільшенням дози опромінення пов'язано з посиленням структурного і магнітного розупорядкування. При збільшенні енергії імплантації відбувається не тільки збільшення глибини проникнення іонів у плівку, а й уширення кривої, яка визначає густину структурних дефектів і впроваджених іонів. Це у свою чергу призводить (при незмінній дозі) до зменшення ступеня структурного і магнітного розупорядкування. Із збільшенням енергії іонів-імплантантів поле кубічної анізотропії H''_{k1} і обмінна константа A зростають. Симетрія пружних напруг у імплантованому шарі і пов'язаних з ними магнітопружних взаємодій така, що не призводить до вкладу в магнітну кубічну анізотропію. Факторами, що впливають на величину кубічної анізотропії у іонно-імплантованих шарах, є структурне і магнітне розупорядкування.

У роботі [30] експериментально підтверджено реальне існування резонансів обмінних спінових хвиль в імплантованому шарі (He^+ , $E = 120$ кеВ, $D = 10^{16} \text{ см}^{-2}$) епітаксійних плівок ЗІГ, вирощених на підкладці ГГГ з орієнтацією (111). Виявлені власні резонанси імплантованого шару спостерігались при нормальному намагнічуванні плівки ЗІГ. По вимірах резонансних частот була проведена оцінка магнітних параметрів і товщини імплантованого шару: поле одновісної анізотропії $\mathbf{H}_A = (430 \pm 80) \text{ Е}$, товщина $d_1 = (0,3 \pm 0,1) \text{ мкм}$. Висока ефективність резонансного збудження обмінних спінових хвиль в імплантованих гелієм плівках ЗІГ відкриває широкі можливості створення нового класу функціональних НВЧ-пристроїв на основі обмінних спінових хвиль.

Фізичні перетворення в імплантованих іонами He^+ ($E = 50 \div 150$ кеВ, $D = 2 \cdot 10^{15} \div 10^{16} \text{ см}^{-2}$) плівок $(\text{YSmEuCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$ та $(\text{YSmCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$ вивчалися у роботах [31, 32]. Значне руйнування кристалічної структури

плівки спостерігається при дозах $\geq 10^{15} \text{ см}^{-2}$, а концентрація дефектів збільшується із зростанням енергії впроваджуваних іонів. При менших дозах концентрація радіаційних дефектів невелика і тому опромінення при цьому режимі не впливає на одновісну анізотропію вихідного кристала. В інтервалі доз $10^{15} - 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ($E = 150 \text{ кеВ}$) із-за неоднорідності кристала, яка визначається появою великої кількості аморфних зон, у плівці виникають механічні напруги, що призводить до зміни напрямку вектора намагніченості в імплантованому шарі. При дозах $\geq 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ повністю руйнується магнітна структура поверхневого шару плівки. Автори припускають, що при імплантації іонів гелію з параметрами, при яких розраховане значення ступеня аморфізації $\Omega = 0,85$, відбувається об'єднання окремих аморфних зон у суцільний шар зон, у результаті чого виникає релаксація механічних напруг в імплантованому шарі, а сама структура плівки сильно порушується.

У роботі [33] досліджувалися плівки $(\text{YSmCa})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$, піддані іонному опроміненню іонами He^+ і Ar^+ з енергіями $E = 50 - 200 \text{ кеВ}$ і дозами $D = 10^{13} - 10^{17} \text{ іон/см}^2$. Залежність експериментально виміряного значення відносної деформації плівки як функцію дози імплантації розділяють на три ділянки: 1 – інкубаційний період, в якому не спостерігається ніяких змін у структурних і оптичних властивостях ФГП (є коротшим для важких іонів); 2 – ділянка еластичної деформації, де параметр ґратки зростає пропорційно дозі, 3 – ділянка пластичної деформації, при якій утворюються протяжні аморфні шари. Діапазон доз опромінення іонами He^+ , яким відповідає ділянка еластичної деформації, становить $8 \cdot 10^{14} \div 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, а для іонів Ar^+ – $5 \cdot 10^{13} \div 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

При іонній імплантації В^+ в епітаксійні ФГП [34] радіаційне руйнування структури гранату має селективний характер і залежить від дози опромінення. При дозі $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ в основному руйнується аніонна підґратка, тоді як при дозі $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ спостерігається помітне розупорядкування катіонної підґратки. Динамічна модель структури імплантованого шару запропонована у роботі [35]. Згідно цієї моделі в ФГП, імплантованих іонами

B^+ з енергією 80 кеВ і дозами $9 \cdot 10^{14}$ - $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, приповерхневий модифікований шар складається з підшарів: поверхневого аморфного, дефектно-деформованого кристалічного, внутрішнього аморфного та пружно-деформованого кристалічного підшару. При дозах нижчих $9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ аморфізація починається з поверхні плівки і поширюється у глибину. При дозах більших $9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ поряд з поверхневим аморфним шаром на глибині $\sim 1200 \text{ \AA}$ виникає внутрішній аморфний шар і при дозі опромінення $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ відбувається їх злиття.

За результатами досліджень провідності плівок $(Y\text{SmLu})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$ підданих опроміненню іонами Ne^+ [36] встановлено, що при збільшенні дози імплантації провідність дефектного шару зростає і стає максимальною при його аморфізації. Підвищена провідність у поверхневому шарі обумовлена розпиленням окремих іонів з поверхні і відповідно порушенням електронейтральності плівки. У першу чергу розпиленню піддаються іони кисню, що мають найбільший іонний радіус, вакансії яких стимулюють утворення іонів Fe^{2+} . У зв'язку із цим збільшується провідність дефектного шару матеріалу, що здійснюється по $3d$ зоні. Оскільки координаційне число октаедричних позицій більше, ніж тетраедричних, то кількість зруйнованих октаедрів більша, ніж кількість зруйнованих тетраедрів.

Однією із характеристик механічних властивостей матеріалу є величина мікротвердості і залежить від типу хімічного зв'язку, кристалічної структури, дефектності матеріалу тощо. Беручи до уваги взаємозв'язок між мікротвердістю і концентрацією різних дефектів можна очікувати на те, що іонна імплантатія буде впливати на мікротвердість речовини. Так, у більшості феритів мікротвердість у площині (111) при γ -опроміненні зменшується (н-д, у Ni-Fe-Cu -феритах) з подальшим виходом на насичення, а у опроміненого марганцевого фериту – зростає [37]. Тому проблему модифікації механічних характеристик поверхні матеріалів можна віднести до найбільш актуальних наукових задач і потребує подальшого вивчення.

Висновки до розділу I

У даному розділі розглянуто особливості кристалічної структури, магнітної мікроструктури ферит-гранатів та широкі можливості керування властивостями даних матеріалів шляхом катіонного ізоморфного заміщення.

Здійснено теоретичний опис процесу іонної імплантації та розглянуто механізми генерації дефектів у випадках пружних і непружних енергетичних втрат іонів-імплантантів. Показано, що властивості іонно-імплантованих шарів і плівок ферит-гранатів у цілому визначаються розподілами концентрації впровадженої домішки і радіаційних дефектів, а також профілями деформації. Проаналізовано зміну кристалічної структури та властивостей приповерхневого шару плівок ферит-гранатів в залежності від режимів імплантації.

Проведений аналіз наявних літературних даних встановив, що переважна більшість робіт присвячена вивченню впливу іонної імплантації на зміну макроскопічних магнітних характеристик даних матеріалів. Інформація про механізми радіаційного розупорядкування кристалічної структури при іонному опроміненні плівок ферит-гранатів іонами гелію є неповною. Не достатньо вивчено механічні властивості плівок ферит-гранатів та їх зміни внаслідок іонного опромінення. Тому є необхідним встановлення кількісних характеристик радіаційних дефектів та вивчення взаємозв'язків між параметрами дефектної кристалічної структури приповерхневих шарів епітаксійних плівок ферит-гранатів, імплантованих іонами гелію, та магнітною мікроструктурою і механічними властивостями матеріалу.

РОЗДІЛ II

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Технологія вирощування та подальшої обробки плівок ферит-гранатів

Відтворюваність магнітних, оптичних, резонансних та інших фізичних властивостей плівок ферит-гранатів визначається технологією виготовлення, а також подальшою обробкою. Основними етапами отримання ФГП є:

- 1) вирощування монокристалів немагнітних гранатів для підкладок по методу Чохральського;
- 2) проведення ряду технологічних операцій для отримання завершеної підкладки (визначення орієнтації монокристалічного буля із наступним розрізанням на окремі пластинки, шліфування, полірування, оцінювання якості, і т. п.);
- 3) вирощування магнітних плівок на підкладках.

При вирощуванні епітаксійних плівок ферит-гранатів велике значення має вибір підкладки. Вона повинна бути монокристалічною, немагнітною, бездефектною, володіти необхідною орієнтацією поверхні, малою електропровідністю і великою теплопровідністю. Крім того, різниця в сталих ґратки підкладки a_s і плівки a_f , що буде на ній нарощуватися, повинна бути мінімальною (0,01-0,02 Å), в іншому випадку механічні напружки, що виникають під час росту, можуть викликати руйнування плівки. Емпіричне правило: $\Delta a = a_s - a_f$ [Å] не повинна перевищувати $0,03(h[\text{мкм}])^{-1/2}$ [38]. Найкращими підкладками для нарощування плівок ЗІГ є діелектричний парамагнітний монокристал гадоліній-галієвого гранату (ГГГ) $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ із параметром сталої кристалічної ґратки $a = 12,382$ Å [39].

У процесі росту відбувається наслідування плівкою структурних дефектів підкладки, тому при епітаксійному нарощуванні необхідним є використання структурно досконалих монокристалів ГГГ. Основним типом

ростових дефектів монокристалів являються дислокації (гвинтові, крайові, гелікоїдальні) [40]. Наявність дислокацій призводить до утворення полів напруг в епітаксійній структурі, вносить зміни у фононний та електронний спектр кристала і впливає на процеси генерації, руху та анігіляції точкових радіаційних дефектів при іонному опроміненні плівки.

Найкраща відтворюваність властивостей плівок ферит-гранатів досягається при вирощуванні їх методом рідкофазної епітаксії (РФЕ) із розчину в розплаві. Метод РФЕ полягає в осадженні гранатоутворюючих компонентів із переохолодженого розчину-розплаву на орієнтуючу підкладку в ізотермічних умовах. В якості розчинника при вирощуванні плівок ЗІГ застосовують $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$. Схема установки для вирощування епітаксійних ФГП представлено на рис. 2.1.

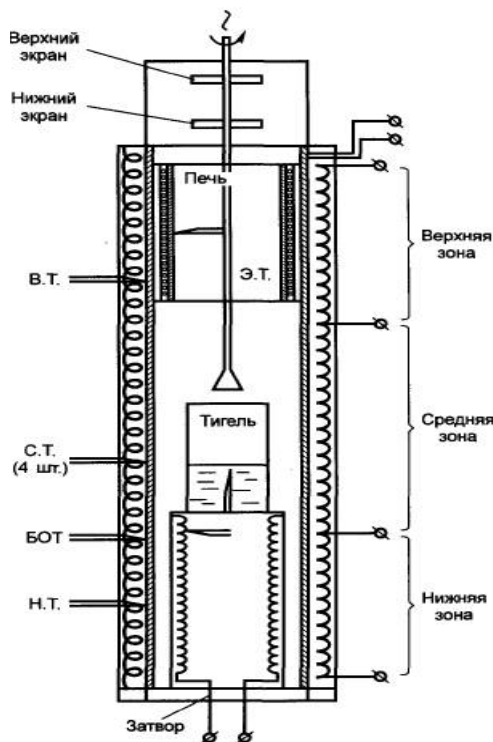


Рис. 2.1. Схема печі установки для рідкофазного вирощування епітаксійних ФГП [41]

Процес вирощування плівки включає наступні технологічні етапи: довготривала (16-20 год) гомогенізація шихти при температурі $\sim 1200^\circ\text{C}$; охолодження до температури росту t_p ; нагрівання підкладки до температури росту; занурення підкладки у розплав з одночасним обертанням; нарощування плівки до заданої товщини [41]. Обертання (80...100 об/хв) під час росту сприяє перемішуванню розплаву і підвищенню однорідності плівки. Даний цикл вирощування закінчується різким вийманням підкладки із розплаву та її швидким обертанням ($\omega > 800$ об/хв) для видалення залишків із поверхні плівки з наступним повільним вийманням епітаксійної структури з зони нагріву. Подальша обробка пластини полягає у

промиванні плівки 50 %-вим розчином HNO_3 при 80°C [42].

Вирощування бездефектних структур становить значну технічну проблему. Для отримання якісних гетероструктур кожний етап у процесі вирощування має важливе значення. Швидкість епітаксійного росту плівки є лінійною функцією ступеня переохолодження розчину-розплаву [43]. Навіть незначне відхилення температурного режиму від оптимального (0,1%) призводить до зміни швидкості росту [44], а значить і до зміни складу плівки, що в кінцевому результаті позначається на її магнітних властивостях. Для усунення дрейфу температури і забезпечення ізотермічної поверхні в розплаві у кожному випадку використовують корегування швидкості обертання.

Істотною особливістю методу РФЕ є утворення перехідних шарів плівка-підкладка та плівка-повітря, які відрізняються за хімічним складом від основного об'єму плівки. У роботі [45] встановлено, що хімічний склад плівки змінюється по товщині із-за нерівномірного входження іонів гадолінію, галію, свинцю, платини (рис. 2.2, а).

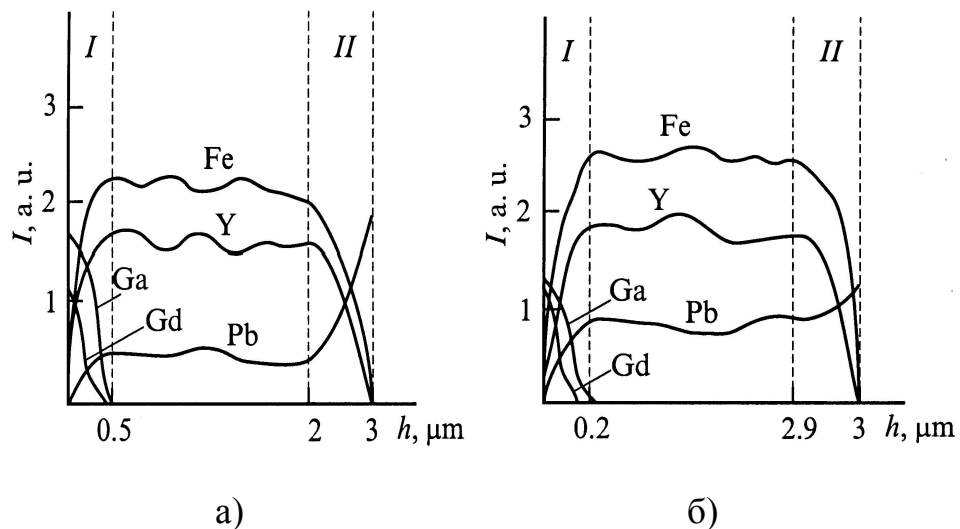


Рис. 2.2. Розподіл хімічних елементів, які входять у склад розчину-розплаву і підкладки по товщині плівки ЗІГ: *I* – плівка-підкладка, *II* – плівка-повітря; а – плівка вирощена по звичайній технології, б – при обертанні підкладки з мішалкою

Обертання тримача підкладки разом із спеціальною мішалкою з частотою 50 об/хв під час занурення підкладки і витягування (20 см/хв) епітаксійної структури дозволяє значно зменшити товщини перехідних шарів із зменшенням у них вмісту іонів домішки (рис. 2.2, б).

При зануренні підкладки ГГГ в переохолоджений розчин-розплав із гранатоутворюючих оксидів відбувається підтравлювання її поверхні агресивними компонентами розчинника. Внаслідок цього граничний дифузійний шар біля підкладки збагачується іонами Gd^{3+} і Ga^{3+} , кількість яких залежить від ступеня переохолодження розплаву [45]. Також у процесі РФЕ відбувається випаровування оксиду свинцю з поверхні розплаву, що призводить до зміни співвідношення компонентів розчинника в сторону зростання кількості оксиду бору, який стимулює подальше розчинення підкладки. Таким чином іони Gd^{3+} та Ga^{3+} вкорінюються у структуру плівки в процесі її росту, причому перші з них заміщують іони Y^{3+} у додекаедрах, а другі – переважно тетраедричні іони Fe^{3+} . Оскільки епітаксійні плівки вирощують у платиновому тиглі, то до їх складу також можуть входити іони Pt^{4+} , а також іони Pb^{2+} із розчинника. Виникненню і потовщенню цього перехідного шару сприяє також високотемпературна твердофазна дифузія катіонів між підкладкою і плівкою [46].

Утворення перехідного шару плівка-повітря відбувається за рахунок збіднення гранатоутворюючими компонентами дифузійного шару розчину-розплаву, що межує з підкладкою, внаслідок чого зростає входження в додекаедричні положення ФГП іонів Pb^{2+} із розчинника, витісняючи Y^{3+} , які у свою чергу переходять в октаедри. Вкорінення іонів Pb^{2+} у плівку призводить до порушення електронейтральності, що супроводжується появою іонів Fe^{4+} в тетраедричних, а також іонів Pb^{4+} і Fe^{2+} у октаедричних положеннях.

Крім того, формування перехідного шару плівка-повітря та його властивості визначаються зміною температурного режиму процесу епітаксії при виході плівки з розплаву, та ростом плівки після відриву від поверхні розчину-розплаву. Авторами [47] встановлено, що у приповерхневому шарі

концентрація кисню на 15-20% менша від об'ємної, що викликає значну кількість розірваних ланцюжків надобмінної взаємодії. Заселеність d -підгратки іонами заліза спадає на 7-8% у порівнянні з об'ємним, відповідно шар плівка-повітря окрім концентраційних відхилень володіє мікромагнітними відмінностями від об'єму ФГП.

Для отримання ФГП із необхідними магнітними характеристиками вирощують заміщені плівки. Так, плівки ЗІГ, заміщені галієм, володіють підвищеною температурною стабільністю намагніченості насичення і поля феромагнітного резонансу в порівнянні з чистими ЗІГ. Проте їх можна вирощувати із невисоким ступенем заміщення ($x \leq 0,63$) та невеликої товщини до 5 мкм із-за значної невідповідності параметрів кристалічної ґратки плівки і підкладки [48]. Для усунення цього недоліку і для отримання плівок товщиною до 70 мкм проводиться одночасне заміщення заліза галієм та ітрію лантаном [49]. Іони La^{3+} , що мають більш великий іонний радіус ніж Y^{3+} , компенсують зменшення сталої ґратки плівки, що виникає внаслідок введення у структуру іонів Ga^{3+} .

Досліджувані плівки ферит-гранатів були вирощені методом рідкофазної епітаксії на монокристалічних підкладках ГТГ із площиною зрізу (111) за допомогою спеціального обладнання у науково-виробничому підприємстві «Карат» м. Львів [50].

Вихідні параметри досліджуваних плівок $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ та $\text{Y}_{2,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_{4,55}\text{Ga}_{0,45}\text{O}_{12}$ подано в табл. 6.

Таблиця 6

Вихідні параметри епітаксійних плівок ферит-гранатів

Плівка	H , мкм	$V_{\text{росту}}$, мкм/хв	$t_{\text{росту}}$, °C	Fe^{57} , %	$4\pi M_s$, Гс
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	2,85	0,5	983	14	1750
$\text{Y}_{2,88}\text{La}_{0,12}\text{Fe}_{4,55}\text{Ga}_{0,45}\text{O}_{12}$	6,06	0,24	963	12	1200

Для модифікації кристалічної та магнітної мікроструктур приповерхневих шарів плівок ферит-гранатів було застосовано метод іонної імплантації. Бомбардування досліджуваних плівок іонами гелію проводилася на іонно-променевій установці МРВ-202 фірми Balzers. При іонній імплантації за допомогою даної установки неоднорідність дози легування по пластині не перевищує 1%, відтворюваність складає 98%.

Імплантація досліджуваних плівок ферит-гранатів проводилась іонами гелію з енергією 100 кеВ у дозовому інтервалі $1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16}$ см^{-2} при кімнатній температурі в режимі, що виключає каналювання (під кутом $\sim 7^\circ$ від нормалі до поверхні плівки). З метою мінімізації ефекту самовідпалу, густина іонного струму під час імплантації не перевищувала 0,2 мкА/ см^2 .

Вибрані зразки для дослідження та умови їх подальшої модифікації подано у табл. 7.

Таблиця 7

Модифікація епітаксійних плівок ферит-гранатів іонами гелію

Доза, см^{-2} H , мкм	$1 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{16}$
	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$				
2,85 мкм	+	+	+	+	+
	$\text{Y}_{2.88}\text{La}_{0.12}\text{Fe}_{4.55}\text{Ga}_{0.45}\text{O}_{12}$				
6,06 мкм	+	+	+	+	+
	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$,				
0,95 мкм		+		+	+
2,9 мкм		+		+	+
10,3 мкм		+		+	+
30 мкм		+		+	+

2.2. X-променеве дослідження іонно-імплантованих ФГП

2.2.1. X-променева двокристальна дифрактометрія: методика експерименту

X-променевий аналіз є одним із найбільш інформативних методів вивчення кристалічної структури матеріалів та дослідження їх дефектної підсистеми (встановлення типу та концентрації дефектів, а також характеру їх розподілу) [51]. Для дослідження ступеня досконалості кристалічної структури тонких плівок, а також для вивчення подальшої трансформації структури при іонній імплантації широко використовується двокристальна схема дифракції [52]. Двокристальний X-променевий спектрометр представляє собою прилад, у якому X-промені послідовно відбиваються від двох кристалів: першого – монохроматора, який має досконалу будову, і другого – досліджуваного кристала. Принципова схема ходу променів у двокристальному спектрометрі показана на рис. 2.3.

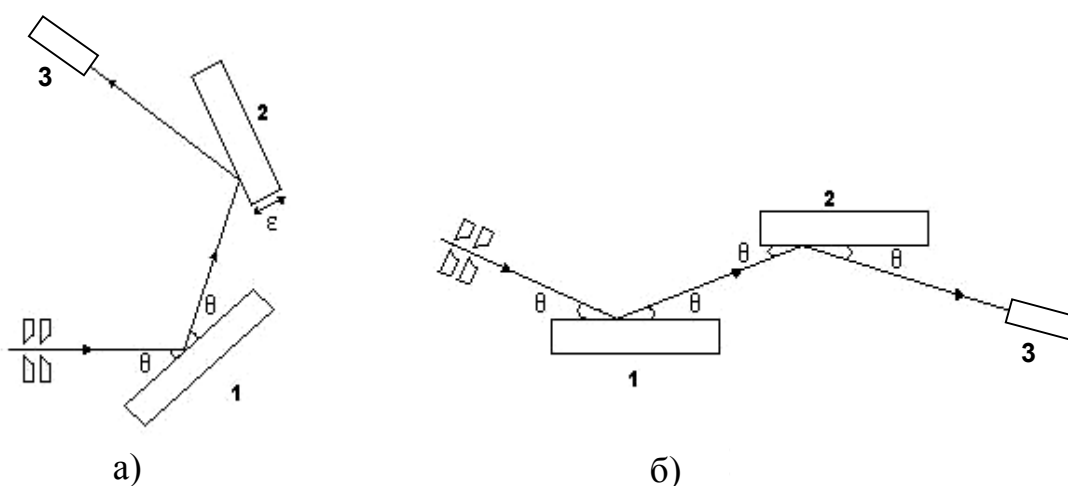


Рис. 2.3. Принципова схема двокристального спектрометра:
антипаралельне (n, n) (а) та паралельне ($n, -n$) (б) розміщення кристалів.
1 – монохроматор, 2 – досліджуваний кристал, 3 – лічильник

Із двох схем частіше застосовують схему $(n, -n)$, оскільки в цьому випадку вплив геометричних умов зйомки на півширину кривої відбивання досліджуваного кристала (інструментальне розширення) є меншим [53]. Умовою малого інструментально розширення є рівність міжплощинних відстаней відбиваючих площин досліджуваного монокристала і монохроматора, тому в якості монохроматора використовувався монокристал $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (111).

Для прецизійного визначення параметра ґратки використовується метод Бонда, схема якого представлена на рис. 2.4, що дозволяє вимірювати міжплощинні відстані з високою точністю ($\sim 1 \dots 3 \cdot 10^{-4}\%$). Особливість визначення параметра ґратки полягає у вимірюванні точного значення кута $\Delta = 180^\circ - 2\theta_B$ між двома відбиваючими положеннями від однієї і тієї ж площини (hkl) досліджуваного кристала, де θ_B – брегівський кут відбивання, пов'язаний із міжплощинною відстанню рівнянням Вульфа-Брега $2d \sin \theta_B = n\lambda$.

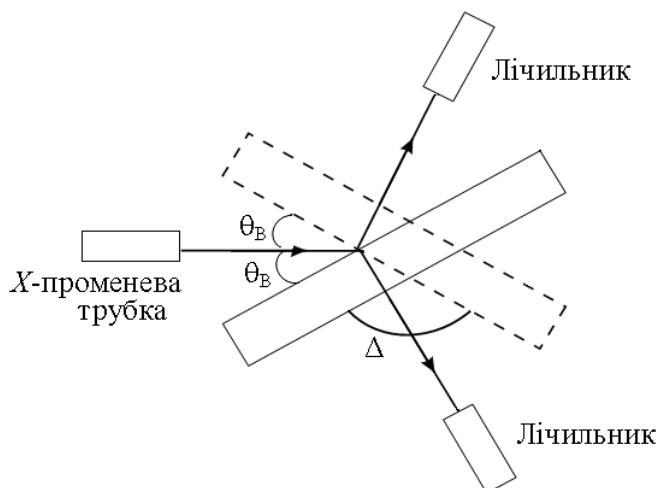


Рис. 2.4. Схема вимірювання кута відбивання X-променів при визначенні сталої ґратки методом Бонда

Така схема дозволяє позбутися складових помилки у визначенні кута θ_B , які обумовлені ексцентриситетом зразка відносно осі обертання, поглинанням X-променів речовиною зразка, неточним визначенням

нульового положення зразка, скінченою шириною характеристичної спектральної лінії X -променів і звести до мінімуму решта систематичних похибок.

Дослідження зміни кристалічної структури іонно-імплантованих плівок ферит-гранатів проводилося методом двокристалльної X -променевої дифрактометрії на установці ДРОН-3 у $\text{CuK}_{\alpha 1}$ випромінюванні ($\lambda = 0,15406$ нм).

Для отримання кривих дифракційного відбивання (КДВ) від неімплантованих та іонно-імплантованих зразків використовувався метод ω -сканування, при якому досліджуваний кристал повертається відносно відбитих кристалом-монокроматором X -променів. Навколо осі гоніометра обертається тільки зразок, а лічильник нерухомий (крім випадків, коли вимірювана частина КДВ займає великий кутовий інтервал і при нерухомому лічильнику можлива втрата частини інформації) та встановлюється під заданим подвійним кутом дифракції відносно напрямку первинного пучка.

Оскільки в сучасних умовах опрацювання експериментальних дифрактограм відбувається з використанням різного програмного забезпечення, було проведено модифікацію системи управління X -променевим дифрактометром ДРОН-3 [54] (виконання операції повороту столика зразка чи лічильника і зчитування імпульсів). Для контролю кутового положення столика зразка і лічильника була розроблена приставка, за допомогою якої здійснюється відеонагляд за екраном гоніометра, на якому відображаються кути. Це спрощує роботу оператора при виведенні у відбиваюче положення монокристалів чи підведенні до певного кута. Також передбачена можливість фотографування екрана гоніометра в процесі знімання дифрактограм через певну кількість експериментальних точок, з наступним використанням отриманих фотографій в якості реперних точок для калібрування кута повороту зразка або лічильника.

Проведена автоматизація роботи дозволяє не тільки збільшити точність отриманих даних та зменшити витрату часу, але й підвищити захист оператора від шкідливого впливу X -променів.

2.2.2. Теоретичні підходи до діагностики кристалічної мікроструктури методами X -променевого дифракційного аналізу

У випадку розсіювання X -променів на достатньо досконалих монокристалах, стають важливими процеси багатократного розсіювання з перерозподілом інтенсивності з падаючої хвилі у дифраговану і навпаки, інтерференційна взаємодія, поглинання та зміна інтенсивності падаючих хвиль із глибиною. Такий динамічний процес призводить до утворення у періодичній структурі самоузгодженого хвильового поля. Для коректного опису дифракції необхідним є застосування динамічної теорії розсіювання X -променів. В даний час найчастіше використовується теорія Евальда, модифікована Лауе [55, 56, 57].

Для опису динамічного хвильового поля у кристалі з дефектами використовують статистичну динамічну теорію розсіювання X -променів, згідно якої коефіцієнт відбивання від монокристалів з однорідно розподіленими дефектами складається з когерентної і дифузної компонент:

$$R(\Delta\theta) = R_{coh}(\Delta\theta) + R_{diff}(\Delta\theta),$$

де $\Delta\theta$ – кутове відхилення від точного положення кута θ_B .

У даній роботі для визначення параметрів дефектів у неімплантованих та імплантованих ФГП проводилося моделювання дифракції X -променів у неідеальних кристалах засобами динамічної теорії, яка ґрунтується на рівняннях Такагі [58] та засобами статистичної динамічної теорії розсіювання X -променів, яка дає можливість враховувати наявність у структурі конкретних типів дефектів та не накладає обмеження на розмір дефекта [59, 60].

Динамічна теорія розсіювання X-променів на основі рівнянь Такагі

Вважаючи, що в порівнянні з фазовими множниками амплітуди індукції електричного поля у кристалі змінюються повільно, та нехтуючи другими похідними по них, Такагі вивів фундаментальні рівняння, які подано у [61]. Для кристала, в якому структурні недосконалості є функцією тільки глибини, система рівнянь Такагі у випадку Брега зводиться до диференціального рівняння першого порядку для комплексної амплітуди дифрагової хвилі $A(z', y)$ [62]. При цьому характеристиками структури є усереднена по паралельній до поверхні кристала площині міжплощинна відстань і статичний фактор Дебая-Валлера:

$$iL_{ex} \frac{dA(z', y)}{dz'} = 2 \cdot [y - iy_o - Y(z')]A(z', y) + \tilde{C}e^{-L_H(z')} [1 + A^2(z', y)], \quad (2.1)$$

де $L_{ex} = \lambda \frac{\sqrt{\gamma_o |\gamma_h|}}{\pi |\chi_{hr}|}$ – довжина екстинкції, $z' = L - z$, L – товщина порушеного шару, z – глибина від поверхні кристала, $y = -\sqrt{\beta} \frac{\sin 2\theta_B}{|\chi_{hr}|} \Delta\theta$, $\beta = \frac{\gamma_o}{|\gamma_h|}$,

$$y_o = \frac{\chi_{oi}}{|\chi_{hr}|} \frac{1 + \beta}{2\sqrt{\beta}}, \quad Y(z') = \pi \frac{L_{ex}}{d} \left(\frac{\Delta d(z')}{d} \right), \quad \Delta d/d - \text{змiна міжплощинної відстані,}$$

$$\tilde{C} = C \frac{\sqrt{\chi_h \chi_{\bar{h}}}}{|\chi_{hr}|}, \quad C = \begin{cases} 1, & \sigma - \text{поляризація} \\ |\cos 2\theta_B|, & \pi - \text{поляризація} \end{cases}$$

$L_H(z')$ – показник статичного фактора Дебая-Валлера.

В якості граничної умови для диференціального рівняння (2.1) використовується амплітуда інтенсивності дифрагової хвилі від ідеального монокристала при умові $dA/dz' = Y = L_H = 0$:

$$A(0, y) = A_0(y) = - \left[y - iy \pm \sqrt{(y - iy)^2 - \tilde{C}^2} \right] / \tilde{C} \quad (2.2)$$

Розглянута методика розрахунку дає можливість визначити коефіцієнт відбивання як для цілого порушеного шару, так і для будь-якої його частини.

У частинному випадку бікрystalа, який складається із товстої досконалої підкладки ($Y = L_H = 0$) і шару товщиною L з постійними

значеннями $Y \neq 0$ і $L_H > 0$, тобто шар частково однорідно аморфізований і має відмінну від підкладки міжплощинну відстань, рівняння (2.1) має аналітичний розв'язок в області $0 < z < L$:

$$A(z, y) = \frac{x_1 - x_2 x_3 e^{-2\sigma(L-z)}}{1 - x_3 e^{-2\sigma(L-z)}}. \quad (2.3)$$

$$\text{де} \quad x_{1,2} = -\frac{1}{\tilde{C}e^{-L_H}} \left[b \pm \sqrt{b^2 - \tilde{C}^2 e^{-2L_H}} \right], \quad b = y - iy_o - Y, \quad x_3 = \frac{x_1 - A_o}{x_2 - A_o},$$

$$\sigma = \frac{1}{iL_{ex}} \sqrt{b^2 - \tilde{C}^2 e^{-2L_H}} = \sigma_r + i\sigma_i.$$

Експериментально вимірюваний коефіцієнт відбивання зразка пов'язаний із амплітудою (2.3) наступним чином:

$$I(y) = \frac{I^\sigma(y) + I^\pi(y) \left| \cos 2\theta_B \right|}{1 + \left| \cos 2\theta_B \right|}, \quad (2.4)$$

$$\text{де} \quad I^{\sigma,\pi}(y) = \left| \frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}} \right| \left| A^{\sigma,\pi}(0, y) \right|^2.$$

При наявності дефектів у кристалі система рівнянь Такагі відповідним чином модифікується, що дає можливість в більшій чи меншій мірі описати дефектну підсистему кристала [63, 64, 65, 66, 67]. Детальний аналіз вказаних підходів проведено в [68].

Притримуючись формалізму Като в [69, 70] побудована статистична динамічна теорія із врахуванням кутового розподілу інтенсивності когерентно і дифузно розсіяних X -променів. Даний підхід ефективно застосовується для опису дифракції X -променів на кристалах з неперервно змінним по товщині періодом ґратки [71]. Використана авторами модель, окрім середньостатистичного профілю деформації, припускає наявність дрібномасштабних флуктуаційних зміщень атомів за рахунок мікродефектів. Основними параметрами дефектного кристала в цій теорії є статичний фактор Дебая-Валлера $E(z, \Delta\theta) = \exp(-L_H(z, \Delta\theta))$, і кореляційна довжина $\tau(z, \Delta\theta)$. У роботі [72] в рамках статистичної динамічної дифракції розглянуто модель дискретно-шаруватої кристалічної структури. При цьому

кутовий розподіл некогерентно розсіяної інтенсивності у всьому порушеному шарі можна представити як суму вкладів окремих елементарних шарів:

$$I^d(\Delta\vartheta) = 2 \sum_{n=1}^N \left| \sigma_g^{(n)} \right|^2 (1 - E_n^2) \tau_n^r(\Delta\vartheta) l_n, \quad (2.5)$$

де $\tau_n^r(\Delta\vartheta)$ – дійсна частина $\tau_n(\Delta\vartheta)$, тобто кореляційної довжини в n -му підшарі.

У випадку одномірно-деформованого кристала в рамках статистичної динамічної дифракції кореляційна довжина комплексна: дійсна частина характеризує частку дифузного поглинання когерентно розсіяних хвиль і дифузного розсіяння, уявна частина – додаткове заломлення X -променів у кристалі за рахунок хаотично розподілених дефектів.

Статистична динамічна теорія розсіювання X -променів

Інший підхід до опису дифракції кристалами з дефектами є статистична динамічна теорія розсіювання X -променів, яка не потребує передбачених в рівняннях Такагі наближень, і дає можливість враховувати наявність у структурі конкретних типів дефектів та не накладає обмеження на розмір дефектів [59, 60].

Дифузна компонента коефіцієнта відбиття R у випадку наявності у кристалі кількох типів однорідно розподілених дефектів і при відсутності кореляції між ними має вигляд [73]:

$$R_{diff}(\Delta\theta) = F_{dyn}(\Delta\theta) \mu_{00}(k_0) t / \gamma_0, \quad (2.6)$$

де $\mu_{00}(\Delta\theta) = \mu_{DS}(k_0) p(\mu t)$, $\mu_{DS}(k_0) = \sum_{\alpha} \mu_{DS}^{\alpha}(k_0)$, t – товщина кристала.

Для дефектів типу α коефіцієнт поглинання внаслідок дифузного розсіювання описується виразом: $\mu_{DS}^{\alpha}(k_0) = c_{\alpha} C^2 E^2 m_0 J^{\alpha}(k_0)$,

$m_0 = \frac{\pi v_c}{4} (H |\chi_{rh}| / \lambda)^2$, де $k_0 = K \Delta\theta \sin(2\theta_B)$ і c_{α} – концентрація дефектів типу α .

Інтерференційний коефіцієнт поглинання μ має вигляд: $\mu = \frac{\mu_0}{2\gamma_0} \frac{1+b}{2} \left(1 + \frac{r_i E}{|g|} \right)$,

$$r_i = \sqrt{\frac{1}{2}(\sqrt{u^2 + v^2} - u)}, \quad u = (z^2 - g^2)E^{-2} + k^2 - 1, \quad v = 2(zgE^{-2} - p), \quad \mu_0 = 2\pi|\chi_{i0}|/\lambda,$$

$J^\alpha(k_0)$ – нормований коефіцієнт поглинання внаслідок дифузного розсіювання від дефектів типу α [74].

Із характеристиками дефектів показник статичного фактора Дебая-Валлера L_H пов'язаний наступним чином:

$$L_H \approx 0,5cv_c^{-1}R_0^3(H \cdot b)^{3/2} \text{ – для дислокаційних петель,}$$

$$L_H \approx 0,5cn_0\eta^2(1 - \eta^2/100) \text{ – для кластерів } (\eta^2 \ll 10),$$

$$L_H \approx cn_0\eta^{3/2} \text{ – для кластерів } (\eta^2 \gg 10),$$

де n_0 – кількість елементарних комірок матриці, які заміщує кластер, $n_0 = (4/3)\pi R_0^3/\nu_c$ – для сферичних кластерів, $n_0 = \pi R_0^2 h_p/\nu_c$ для дископодібних кластерів товщиною h_p , $\eta = \alpha_0 n_0^{1/3} h$, $\alpha_0 = \Gamma \varepsilon (6\pi^2/\nu_0)^{1/3}$, ν_0 – кількість атомів у кубічній ґратці матриці, $h = Ha/2\pi$, a – стала ґратки, ν_c – об'єм елементарної комірки матриці.

У випадку неоднорідно розподілених дефектів (що характерно для іонно-імплантованих шарів) неоднорідний приповерхневий шар розбивають на підшари і вважають, що усереднена по сукупності наявних дефектів деформація в кожному підшарі є сталою, а дефекти розподілені однорідно. При цьому не враховуються зміщення атомів кожного підшару за рахунок радіаційних дефектів у інших підшарах [75].

Для знаходження дифузної компоненти при розсіюванні неоднорідним шаром із врахуванням для кожного підшару кінематичного наближення тонкого кристалу дістанемо:

$$R_{diff}^L = \sum_{j=1}^M R_{diff}^j, \quad (2.7)$$

де $R_{diff}^j = a_j \mu_{DS}^j d_j / \gamma_0$, $a_j = \prod_{i=j+1}^M \beta_i$ – коефіцієнт поглинання падаючої хвилі на глибині j -го шару, d_j – товщина j -го підшару кристала. Коефіцієнт

поглинання внаслідок дифузного розсіювання в j -тому шарі μ_{DS} описується співвідношенням:

$$\mu_{DS}^{\alpha,j}(k_0^j) = c_\alpha(z_j) C^2(E_j)^2 m_0 J_j^\alpha(k_0^j), \quad (2.8)$$

де $k_0^j = K(\Delta\theta - \Delta\theta_j) \sin(2\theta_B)$, $c_\alpha(z) = c_{\alpha,m} f_{c,\alpha}(z)$ – розподіл концентрації дефектів типу α , $c_{\alpha,m}$ – максимальне значення концентрації дефектів, $f_{c,\alpha}(z)$ – нормована на одиницю функція розподілу концентрації дефектів та $J_j^\alpha(k_0^j)$ – нормований коефіцієнт поглинання внаслідок дифузного розсіювання у порушеному шарі.

У наших розрахунках амплітуда когерентної складової обчислювалася за рівняннями Такагі для дискретно-шаруватої структури, а дифузна складова від підкладки та неімплантованої частини плівки і порушеного шару – за статистичною динамічною теорією розсіювання X-променів.

2.3. Дослідження магнітної мікроструктури приповерхневих шарів іонно-імплантованих ФГП методом КЕМС

Для вивчення особливості магнітного впорядкування феримагнітних кристалів широко використовується метод гама-резонансної месбауерівської спектроскопії, який дозволяє вивчати магнітні властивості матеріалів на рівні мікроструктури, за рахунок отримання даних про однакові ядра атомів, які проявляють нееквівалентність у кристалографічному чи магнітному відношеннях.

2.3.1. Теоретичні основи методу γ -резонансної спектроскопії

Для дослідження магнітної мікроструктури ФГП було використано неруйнівний метод конверсійної електронної месбауерівської спектроскопії (КЕМС). В основі методу лежить реєстрація зворотно розсіяних електронів внутрішньої конверсії і Оже-електронів, які випромінюються у

результаті процесів, що відбуваються при переході ядра Fe^{57} із збудженого стану в основний. Чутливість методу характеризується величиною резонансного ефекту.

Схема експерименту для спостереження ефекту Мессбауера наведена на рис. 2.5, а. Основними елементами є: джерело γ -квантів, що рухається зі швидкістю $\pm V$; поглинач (чи розсіювач) γ -квантів, який є дослідним зразком, та детектор, який реєструє випромінювання, що пройшло через поглинач (чи випромінилось) [76]. Спектрометри за характером відносного руху джерела і поглинача поділяються на спектрометри зі сталою швидкістю і спектрометри зі сталим прискоренням [77]. В спектрометрах зі сталим прискоренням відносна швидкість «джерело-поглинач» періодично змінюється за лінійним або гармонічним законом, що дозволяє реєструвати досліджуваний спектр у заданому інтервалі швидкостей. Схеми розпаду ядер, які використовують в якості джерел γ -квантів при дослідженні різного типу залізовмісних сполук представлено на рис. 2.5, б [78].

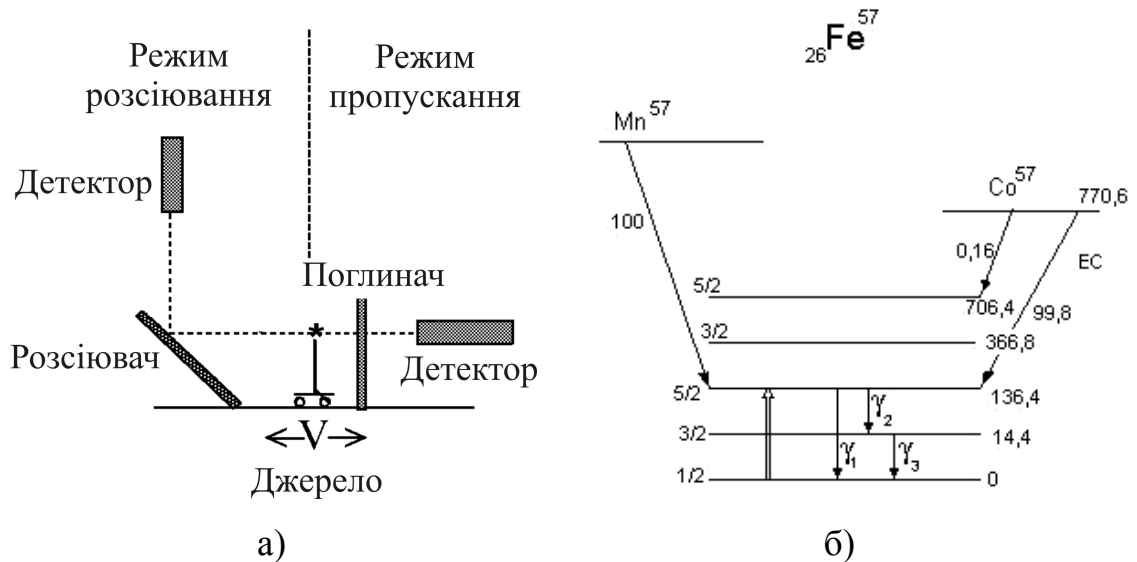


Рис. 2.5. Схема експерименту для месбауерівських досліджень (а) та схема розпаду ядер, які використовують в якості джерел резонансного випромінювання для Fe^{57} (б)

Після поглинання γ -квантів речовиною збуджене ядро може перейти в основний стан не тільки шляхом випромінювання γ -кванта, але і шляхом так званої внутрішньої конверсії [79]. Електрони конверсії виникають у процесі прямої передачі енергії від збудженого ядра до електронів однією із внутрішніх атомних оболонок. Звільнені в результаті внутрішньої конверсії місця на електронній оболонці заповнюються електронами з верхніх оболонок. Цей процес супроводжується випромінюванням X -променів або Оже-електронів (безпосередня передача енергії збудженого атома електрону того ж атома). Характеристики γ -квантів і електронів, що випромінює ядро Fe^{57} після зняття збудження, наведено у табл. 8.

Таблиця 8

Випромінювання ядер Fe^{57} після резонансного поглинання γ -квантів

Вид випромінювання	Енергія частинок, кеВ	Імовірність випромінювання, відн. од.
Резонансний γ -квант	14,4	0,09
Конверсійні електрони		
М-оболонки	14,3	0,01
L-оболонки	13,6	0,09
К-оболонки	7,3	0,81
K_{α} – γ -промені	6,4	0,24
KLM – Оже-електрони	6,3	0,53
KLL – Оже-електрони	5,4	0,57

Месбауерівський спектр, що отримується за допомогою методу КЕМС, представляє собою графік залежності інтенсивності електронів конверсії, що випромінюються з досліджуваного зразка, від відносної швидкості руху джерела і поглинач. Основними параметрами месбауерівського спектра є ширина експериментальної лінії поглинання, ізомерний (хімічний) зсув δ ,

квадрупольне розщеплення Δ , магнітне (зеєманівське) надтонке розщеплення $H_{\text{еф}}$ та імовірність ефекту f .

Енергія резонансного переходу залежить від електростатичної взаємодії ядра з електронами, що його оточують. У залежності від виду надтонких взаємодій ядра із оточуючими його полями відбувається зміщення та розщеплення ядерних рівнів Fe^{57} (рис. 2.6).

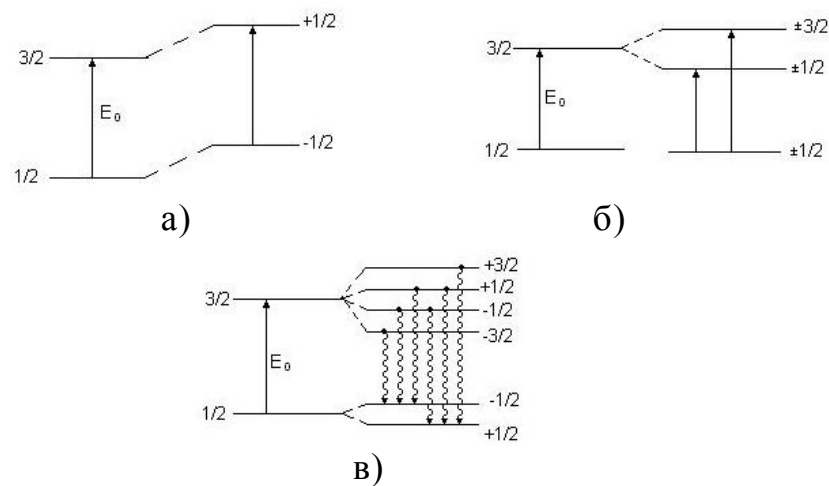


Рис. 2.6. Схеми зміщення та розщеплення ядерних рівнів Fe^{57} : ізомерний зсув (а); квадрупольне розщеплення (б), магнітне надтонке розщеплення (в)

Визначення значень ізомерних зсувів дає змогу отримати інформацію про відмінність радіусів ядра в основному і збудженому станах, ступінь ковалентності хімічного зв'язку. Величина ізомерного зсуву чутлива до змін електронної структури, пов'язаної зі зміною стану s -електронів.

Різниця енергій переходів (рис. 2.6, а) у ядрах поглиначі і джерела – ізомерний зсув δ – визначається співвідношенням

$$\delta = \frac{2}{3} \pi Z e^2 S(z) \Delta \langle R^2 \rangle \left[|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2 \right] = \alpha \left[|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2 \right], \quad (2.9)$$

де $\Delta \langle R^2 \rangle$ - середньоквадратична зміна радіусів резонансного ядра у збудженому і основному станах, вираз у квадратних дужках визначає різницю електронної густини на резонансному ядрі у поглиначі і джерелі γ -

квантів, $S(z)$ – поправочний член, що враховує релятивістські ефекти, α – стала калібрування.

Перший множник містить тільки ядерні параметри (Ze – заряд ядра, R – радіус ядра), а другий – атомні $(e|\Psi(0)|^2$ – густина електричного заряду в області ядра). Зарядова густина на ядрах створюється тільки s -електронами, хвильові функції яких мають сферичну симетрію. У сумарну зарядову густину на ядрах роблять внесок і d -електрони внаслідок екрануючого впливу на $3s$ -електрони [80].

Таким чином, при дослідженні зразків певної системи можна із достатньою точністю вважати, що ізомерний зсув у КЕМС визначається в основному множником $\left[|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2 \right]$, а враховуючи той факт, що у дослідженні використовується одне і теж джерело γ -квантів, то $\delta \sim |\Psi(0)|_a^2$. При дослідженнях ізомерний зсув визначається за зміщенням центру ваги месбауерівського спектра.

Взаємодія квадрупольного моменту ядра, що відображає відхилення форми ядра від сферично-симетричної, з градієнтом електричного поля на ядрі призводить до розщеплення рівня Fe^{57} зі спіном $3/2$ (рис. 2.6, б) і месбауерівський спектр буде складатися з двох ліній. У цьому випадку повне квадрупольне розщеплення ядерного рівня, яке визначається експериментально, описується виразом [80]

$$\Delta = \frac{1}{2} e^2 q' Q (1 - \gamma_\infty) \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}, \quad (2.10)$$

де e – заряд електрона взятий із додатнім знаком, $(1 - \gamma_\infty)$ – фактор антиекранування, який дозволяє враховувати вплив частково заповнених електронних оболонок месбауерівського атома на градієнт електричного поля q' , Q – квадрупольний момент ядра, $\eta = \frac{(V_{yy} - V_{xx})}{V_{zz}}$ – параметр асиметрії.

Величина Δ значно залежить від валентності, типу хімічного зв'язку месбауерівських атомів, від симетрії і локальних спотворень кристалічної ґратки.

Магнітна надтонка структура месбауерівського спектра виникає внаслідок взаємодії дипольного магнітного моменту ядра з магнітним полем на ядрі, яке створюється власними електронами атома. Ефективне магнітне поле на ядрі Fe^{57} , яке експериментально визначається за допомогою методу КЕМС можна представити у вигляді:

$$H_{ef} = H_s + H_o + H_D, \quad (2.11)$$

де H_s – фермі-контактний член, H_o – орбітальний і H_D – дипольний члени.

Фермі-контактний член визначається за формулою

$$H_s = \frac{8}{3} \pi g \mu_B s \left(|\Psi(0)|_{\uparrow}^2 - |\Psi(0)|_{\downarrow}^2 \right),$$

де g – фактор спектрального розщеплення, μ_B – магнетон Бора, s – повний спін. Виникнення і величину H_s прийнято пояснювати через обмінно-поляризаційний механізм s -оболонки внаслідок впливу неспарених d -електронів. Величина H_s чутлива до появи ковалентної складової хімічного зв'язку, що проявляється у зміні електронних станів $3p$ -орбіталей ліганда і частковому переносі заряду до заліза, тобто зміні електронних станів $4s$ - і $3d$ -орбіталей заліза із відповідними обмінно-поляризаційними ефектами.

Імовірність ефекту f експериментально визначається як площа спектра поглинання, тобто як інтегральна інтенсивність спектральних ліній. Величина f залежить від динаміки руху випромінюючих та поглинаючих резонансних ядер в кристалі, тобто залежить від температури джерела та поглинач.

При дослідженнях магнітної мікроструктури неімплантованих та імплантованих іонами гелію плівок ферит-гранатів спектри КЕМС були отримані з використанням промислового месбауерівського спектрометра ЯГРС-4М. Джерелом γ -квантів слугував Co^{57} активністю 100 мКи у хромовій матриці. Для реєстрації електронів конверсії використовувався

пропорційний газопротічний лічильник, що працює на суміші 96 % He + 4 % CH₄. Калібрування спектрів КЕМС проводилось відносно металічного α -Fe.

Для вимірювання месбауерівського спектра використовувався спектрометр у режимі сталого прискорення. Такий спектрометр не чутливий до невеликих нестабільностей реєструючої апаратури і дозволяє відносно легко автоматизувати вимірювання, що особливо важливо у випадку малоінтенсивних і складних спектрів з великою кількістю точок вимірювання.

2.3.2. Особливості застосування методу КЕМС при дослідженні плівок ЗІГ

Метод КЕМС завдяки високій чутливості до зміни магнітних і структурних властивостей матеріалів ефективно використовується для дослідження поверхневих шарів плівок ферит-гранатів [81, 82]. Застосування саме цього методу зумовлено особливостями досліджуваних матеріалів, а саме наявністю достатньо товстої підкладки ГГГ, яка є непрозорою для γ -квантів з енергією 14,4 кеВ. За допомогою методу КЕМС можна визначати магнітну мікроструктуру, неоднорідність магнітних властивостей з глибиною плівки, а також вплив іонної імплантації на ступінь порушення обмінних взаємодій, отримувати інформацію про заселеність катіонних позицій магнітними іонами.

У ЗІГ іони заліза із різним найближчим катіонним оточенням є магнітонеєквівалентними і характеризуються різними значеннями локального магнітного поля, тому надтонка структура месбауерівських спектрів, яка відображає як структурні, так і магнітні характеристики матеріалу, чутлива до невеликих змін складу і, особливо, до катіонного розподілу.

Деформованість кисневих поліедрів (рис. 2.7) призводить до появи на ядрах заліза в a - і d -позиціях градієнта електричного поля (ГЕП), що володіє осьовою симетрією. Головні осі симетрії ГЕП в a -підгратках співпадають з напрямком $[111]$ (чотири можливі напрямки), а для d -підграток – з напрямком $[100]$ (три можливі напрямки). У зв'язку із цим месбауерівський спектр монокристала ЗІГ повинен складатися із семи парціальних підспектрів, які відповідають сімом значенням кутів θ між напрямком ефективного магнітного поля і осями ГЕП. Для монокристалічних ферит-гранатових плівок, вирощених на підкладці з площиною зрізу (111) , реалізуються три можливих напрямки ГЕП для іонів Fe^{3+} в d -підгратці з полярними кутами $\theta_{1,2,3}^d = 54^\circ 44'$. Для $1/4$ іонів Fe^{3+} в a -підгратці $\theta_4^{a1} = 0^\circ$ (напрямок осі ГЕП збігається з напрямком $[111]$), а для $3/4$ іонів $\theta_{5,6,7}^{a2} = 70^\circ 32'$. Відповідно, спектр КЕМС буде суперпозицією трьох компонент зі співвідношенням площ $S_d : S_{a1} : S_{a2} = 6 : 3 : 1$.

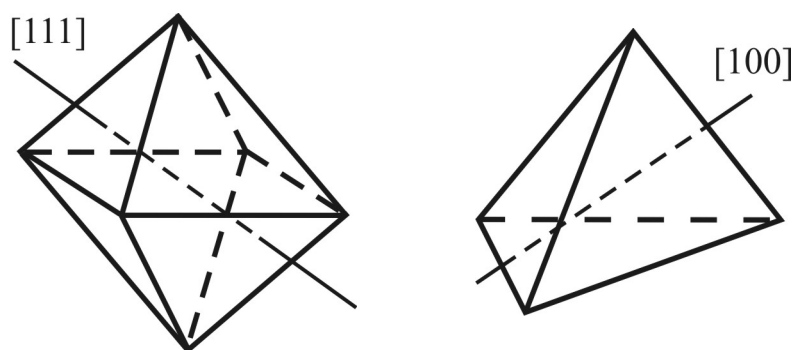


Рис. 2.7. Спотворення симетрії координаційних поліедрів у ЗІГ

У випадку залізо-ітрієвого гранату одночасно існують два види взаємодій приблизно рівних інтенсивностей: електрична квадрупольна та магнітна дипольна. Месбауерівський спектр ЗІГ складається із двох накладених зеєманівських секстиплетів від ядер заліза в a - і d -позиціях (рис. 2.8). Інтегральна інтенсивність ліній пропорційна кількості ядер, що знаходяться у даних кристалографічних позиціях, і тому інтенсивність ліній від тетраедричних ядер у 1,5 рази більша, ніж інтенсивність ліній

октаедричних ядер. На ширину ліній впливають дефекти кристалічної ґратки. Різна ступінь ковалентності хімічного зв'язку для іонів заліза в кристалічній ґратці призводить до різних значень величини надтонких магнітних полів на ядрах цих іонів, що дозволяє надійно розрізняти *a*- і *d*-підґратки. Із спектра видно, що ефективні магнітні поля $H_{\text{еф}}$ для ядер в октаедричних позиціях більші, ніж для ядер в тетраедричних позиціях [83].

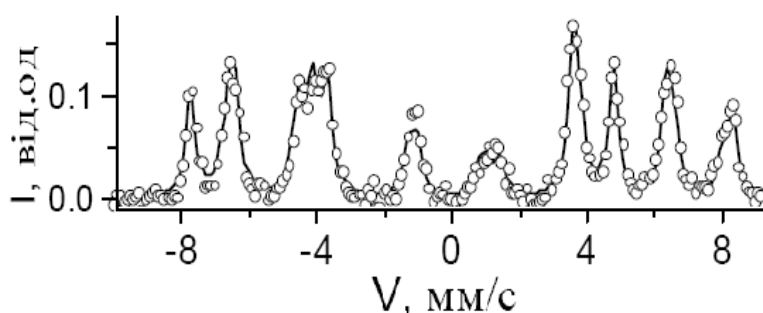


Рис. 2.8. Спектр КЕМС від плівки ЗІГ [84]

Параметри месбауерівських спектрів ЗІГ при $T = 300$ К наведено у табл. 9. Велика різниця у значеннях величин $H_{\text{еф}}$ для ядер в *a*- і *d*-позиціях пояснюється більшою ступінню ковалентності у тетраедричних позиціях, більшою дипольною взаємодією цих ядер із сусідніми.

Таблиця 9

Параметри месбауерівських спектрів ЗІГ, $T = 300$ К [77]

позиція	інтенсивність	$H_{\text{еф}}$, кЕ	δ , мм/с	Δ , мм/с
a_1	1	485	-	-
a_2	3	490	0,63	0,47
d	6	393	0,41	0,93

Виміряне експериментально значення квадрупольного розщеплення $\Delta_{\text{експ}}$ буде відрізнятися від істинного квадрупольного розщеплення $\Delta_{\text{іст}}$ ядерного рівня зі спіном $I = 3/2$ [77]: $\Delta_{\text{експ}} \approx \Delta_{\text{іст}} \cdot 1/2 \cdot (3\cos^2\theta - 1)$.

Кількість та інтенсивність парціальних підспектрів визначається заселеністю відповідних нееквівалентних кристалографічних положень резонансного ядра. Відношення заселеностей a - та d -вузлів катіонами заліза в ЗІГ структурі визначається співвідношенням [85]:

$$n_d/n_a = \left(S_d/S_a \right) \left(f_a/f_d \right), \quad (2.12)$$

де S_a, S_d – площі відповідних парціальних підспектрів, f_a, f_d – ймовірність ефекту Месбауера для a - і d -позицій відповідно.

Відношення f -факторів для катіонів заліза в a - та d -положеннях у ФГП не залежить від ступеня заміщення іонів заліза і при кімнатній температурі становить $0,94 \pm 0,02$. Тобто, знайшовши з експерименту відношення площ парціальних підспектрів, можна розрахувати розподіл іонів заліза по відповідних позиціях.

Магнітний момент атома заліза антипаралельний до ефективного магнітного поля на самому ядрі [78], тому за відношенням інтенсивностей резонансних ліній можна отримати інформацію про просторову орієнтацію магнітних моментів месбауерівських атомів по кожному з кристалографічних положень зокрема. У випадку поганого розділення парціальних підспектрів можна розраховувати кут β за відношенням площ відповідних ліній.

Відношення інтенсивностей ліній месбауерівського спектра задається співвідношенням:

$$I_{1,6} : I_{2,5} : I_{3,4} = 3 : q : 1, \quad q = \frac{4 \sin^2 \beta}{1 + \cos^2 \beta}, \quad (2.13)$$

де β – кут між орієнтацією магнітного моменту на ядрі Fe^{57} та хвильовим вектором γ -променя.

Електрони конверсії, що утворюються в об'ємі зразка у результаті резонансного поглинання γ -квантів, при русі до поверхні втрачають енергію внаслідок зіткнень із атомах матеріалу. Оскільки месбауерівській спектр формують всі електрони конверсії, що покидають поверхню зразка, у роботі [86] розраховано залежність частки виходу електронів конверсії від товщини поверхневого шару, що виникають при переході месбауерівського ядра Fe^{57}

із збудженого стану в основний для мішені $Y_3Fe_5O_{12}$ (рис. 6). Отже, основний внесок у формування спектра КЕМС дають електрони конверсії, що виходять з глибини до 150 нм.

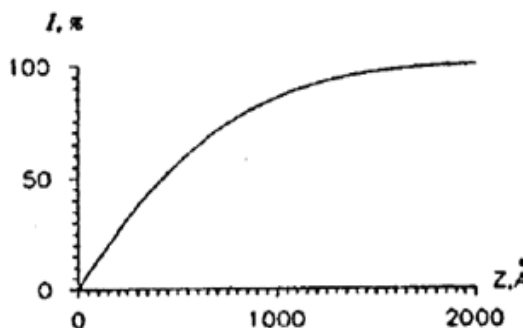


Рис. 2.9. Частка виходу електронів конверсії у залежності від товщини поверхневого шару $Y_3Fe_5O_{12}$

Таким чином, за допомогою методу КЕМС можна отримувати детальну інформацію про магнітну мікроструктуру ферит-гранатів, яка визначається сукупністю взаємодіючих між собою іонів, нееквівалентних у хімічному, магнітному чи кристалографічному відношеннях, і характеризується кількістю, інтенсивністю і положенням ліній магнітної надтонкої структури месбауерівських спектрів цих речовин.

2.4. Магнітно-силова мікроскопія плівок ферит-гранатів

Зображення доменної структури досліджуваних плівок було отримано за допомогою методу магнітно-силової мікроскопії (МСМ) [87, 88] з використанням скануючого зондового мікроскопа NanoScope IIIa Dimension 3000 у динамічному режимі. Даний прилад представляє собою атомно-силовий мікроскоп, у якого зонд покритий шаром феромагнітного матеріалу. При отриманні МСМ-зображень використовується двопрохідна методика вимірювань. Перший раз зонд рухається по поверхні зразка в контакт з ним, при цьому комп'ютер запам'ятовує його траєкторію, яка у цьому випадку відповідає профілю поверхні. Під час другого проходу зонд

рухається по тій же траєкторії, але на деякій відстані від поверхні зразка, і у даному випадку відхилення зонда будуть обумовлені магнітними взаємодіями.

Доменна структура плівок ферит-гранатів дуже чутлива навіть до слабких магнітних полів [89], тому при отриманні МСМ-зображень зонд для досліджень підбирався такий, щоб зменшити вплив зонда на зразок. Висота зонда над поверхнею досліджуваних зразків становила 40 нм.

Висновки до розділу II

У розділі розглянуто технологію вирощування досліджуваних зразків методом рідкофазної епітаксії. Відзначено важливі особливості цього методу, а саме: утворення перехідних шарів плівка-повітря та плівка-підкладка, які відрізняються за хімічним складом від основного об'єму плівки, та присутність іонів домішок, що не завжди позитивно впливають на фізико-хімічні властивості та магнітні параметри плівок.

Описано застосовані у роботі сучасні високоточні експериментальні методи дослідження структурних і магнітних властивостей приповерхневих шарів плівок ферит-гранатів: X-променева двокристальна дифрактометрія, месбауерівська спектроскопія конверсійних електронів, магніто-силова мікроскопія. Проаналізовано можливості їх застосування для дослідження неімплантованих та імплантованих плівок ФГП.

Розглянуто теоретичні підходи, за допомогою яких можна однозначно встановити профілі відносної деформації у іонно-імплантованих приповерхневих шарах плівок ферит-гранатів та параметри радіаційних дефектів.

Комплексне застосування вказаних методів дослідження, математична обробка експериментальних даних та моделювання процесів радіаційного дефектоутворення і дифракції X-променів у реальних кристалах з порушеним приповерхневим шаром є запорукою обґрунтованості та надійності отриманих результатів і висновків.

РОЗДІЛ III

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА МАГНІТНА МІКРОСТРУКТУРА ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВОК ЗІГ, ІМПЛАНТОВАНИХ ІОНАМИ ГЕЛІЮ

3.1. Моделювання процесу дефектоутворення при імплантації ферит-гранату ітрію іонами гелію

Для коректного аналізу експериментальних даних було проведено моделювання процесу радіаційного дефектоутворення при гальмуванні іонів гелію у ферит-гранаті ітрію. Вивчення механізму радіаційного розупорядкування структури ЗІГ здійснювалося у припущенні незалежного вкладу у процес дефектоутворення генерації дефектів при пружному і непружному гальмуванні іонів-імплантантів атомами матриці.

При утворенні дефекту за Френкелем, атом перейшовши з вузла в міжвузля виходить за межі першої координаційної сфери і потрапляє в потенційну яму. В нестійких парах атом зберігає зв'язок зі своєю вакансією, навколо якої утворюється зона нестійкості. Розміри зони нестійкості навколо рівноважного положення у вузлі ґратки, потрапивши в межі якої вибитий атом з мінімальними затратами енергії може рекомбінувати з власною

вакансією, визначається співвідношенням [90]: $r_0 = \sqrt{\frac{e^2 a}{4\pi\epsilon_0 U_m}}$, де a – середня

відстань між атомами кристалічної ґратки, U_m – енергія міграції міжвузельного атома. Відповідно до [91] енергія активації процесу міграції $U_m \approx 3$ еВ, і радіус зони нестійкості для вкорінених атомів у кристалічній ґратці імплантованої бором ($E = 80$ кеВ) плівки ЗІГ структурі гранату становить $r_0 = 0,35$ нм.

Первинно вибитий з ґратки атом, якщо його енергія перевищує порогову енергію зміщення ($E \gg E_d$), також може зміщувати інші атоми мішені, тобто викликати каскад зіткнень. Легкі іони створюють окремі ізольовані об'єднання дефектів, що складаються з порівняно невеликої

кількості зміщених атомів і розміщені на відстані кількох міжатомних відстаней уздовж треку налітаючого іона [18]. Із збільшенням дози імплантації відбувається взаємодія окремих дефектних зон та утворення розупорядкованого шару. Як підтверджує експеримент [92], аморфна фаза утворюється в області матеріалу, де відбувається каскад атомних зіткнень.

Моделювання процесу дефектоутворення у ферит-гранаті ітрію $Y_3Fe_5O_{12}$, підданого опроміненню іонами гелію з енергією 100 кеВ, проводилось із використанням комп'ютерної програми SRIM-2008 [93]. Програмний пакет SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter), який базується на моделюванні Монте-Карло, добре себе зарекомендував при вивченні властивостей опромінених різноманітних матеріалів [94, 95], має можливість розглядати багатошарові мішені та прослідкувати за траєкторією руху бомбардуючого іона у тривимірному форматі. Недоліком цієї програми є аморфне наближення мішені (не враховується ефект каналювання) та вплив попередніх пошкоджень, а також велика похибка $\sim 10\%$. Проте, результати обчислень дають нам можливість отримати: шлях бомбардуючого іона та усіх вибитих атомів матриці; розподіл впроваджених іонів та поелементні розподіли зміщених атомів матриці за глибиною; енергетичні втрати бомбардуючого іона та їх розподіл за глибиною; історію усіх атомів віддачі та інформацію про розпилення атомів матриці.

Значення порогових енергій зміщення E_d для атомів ітрію, заліза та кисню бралися 66, 56 та 40 еВ згідно [96]. Проведене моделювання процесу імплантації дозволило визначити профіль іонів-імплантантів, встановити переважаючий тип радіаційних дефектів та багато інших цікавих закономірностей радіаційного дефектоутворення у ферит-гранаті ітрію при бомбардуванні його поверхні іонами гелію з енергією 100 кеВ. Вплив основного недоліку програми на отримані результати – здійснення розрахунків у наближенні аморфної мішені – був зведений до мінімуму самими умовами експерименту: імплантація плівки ЗІГ іонами гелію проводилась у режимі, що виключає каналювання (під кутом $\sim 7^\circ$ відносно нормалі до площини плівки).

Декілька змодельованих каскадів атомних зіткнень, що виникають у ферит-гранаті ітрію при імплантації іонами гелію з енергією 100 кеВ, представлено на рис. 3.1, з якого видно, що при пружних зіткненнях іонів-імплантантів з атомами мішені окрім точкових дефектів можливе утворення радіаційно розупорядкованих ділянок. Виникнення каскадів вторинних зіткнень можливе по всій глибині імплантаційного профілю.

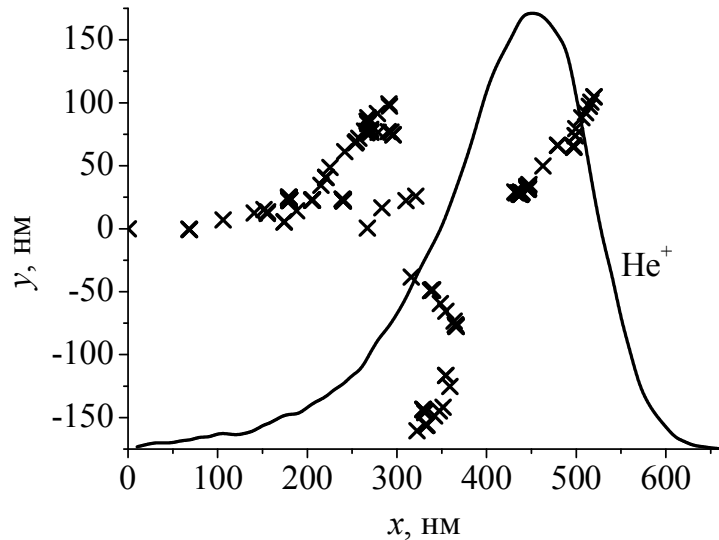


Рис. 3.1. Розподіл впроваджених іонів гелію з енергією 100 кеВ у ферит-гранаті ітрію (без шкали) та характерний вигляд для трьох каскадів атомних зіткнень. Хрестиками відмічено зміщені іони матриці

Теоретично розрахований розподіл впроваджених іонів гелію (рис. 3.1) характеризується середнім проекційним пробігом $R_p = 450$ нм і його можна описати “зшивкою” двох гаусівських розподілів з стандартними відхиленнями $\Delta R_{p1} = 100$ нм ($h \leq R_p$) і $\Delta R_{p2} = 50$ нм ($h > R_p$); максимальна глибина проникнення іонів гелію складає 650 нм.

Максимальна концентрація впровадженої домішки $N_{\max}$ лінійно залежить від дози опромінення (див. формулу 1.7) і для $D = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ становить приблизно $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Пікову атомну концентрацію іонів гелію

розраховано за співвідношенням $C(D) = \frac{N_{\max}(D)}{N_{\max}(D) + N_0}$, де N_0 – концентрація

атомів мішені ЗІГ ($N_0 = 8,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$). Отриману залежність атомної концентрації гелію з енергією 100 кеВ від дози опромінення, представлено на рис. 3.2.

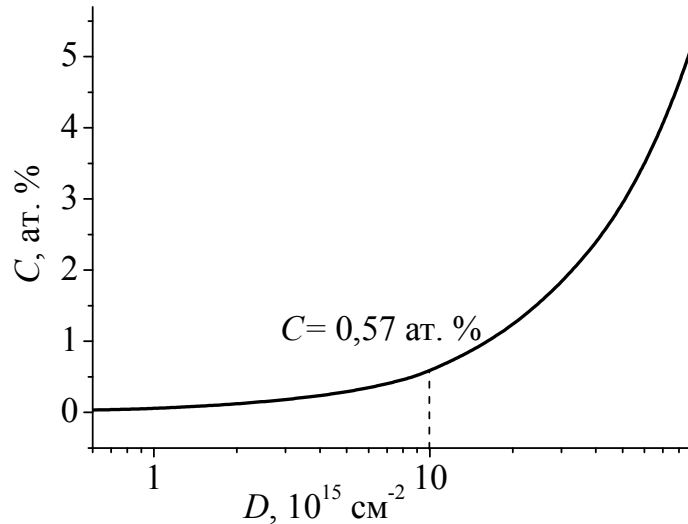


Рис. 3.2. Дозова залежність концентрації іонів-імплантантів для випадку опромінення ферит-гранату ітрію іонами гелію з енергією 100 кеВ

При досліджуваних дозах концентрація імплантанта є незначною: при $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ вона становить 0,57 ат. %. Отже, основну роль у процесі розупорядкування структури ферит-гранату ітрію будуть відігравати радіаційні дефекти, що утворюються в результаті як пружнього, так і непружнього гальмування імплантанта в мішені.

Проведене моделювання процесу іонної імплантації показало, що при гальмуванні іона гелію у ферит-гранаті ітрію найбільш інтенсивним є процес передачі енергії у електронну підсистему мішені (рис. 3.3). Електронні втрати іона-імпланта з початковою енергією 100 кеВ складають 95 % від сумарних та становлять $\approx 280 \text{ еВ/нм}$, у той час як ядерні складають $\approx 5 \text{ еВ/нм}$.

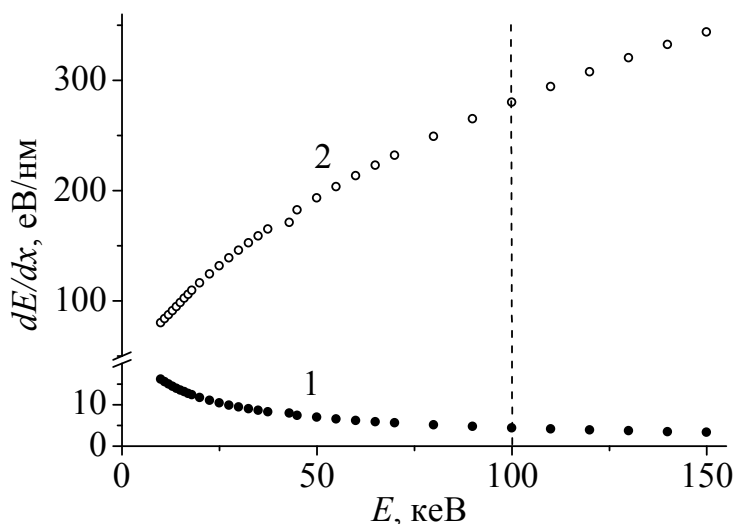


Рис. 3.3. Розрахункові залежності ядерних (1) та електронних (2) енергетичних втрат іона гелію при гальмуванні у ферит-гранаті ітрію від його початкової енергії

При бомбардуванні іонами гелію ферит-гранату ітрію відбувається незначна деструкція поверхні матеріалу. Коефіцієнт розпилення становить 0,0023, при чому значний відсоток іонів, що покинули поверхню, складають аніони (60 %). При наближеному розрахунку можна оцінити, що при дозі опромінення $1 \cdot 10^{15} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ одну елементарну комірку можуть покинути 5 атомів мішені. Проте дані значення отримані із значною похибкою ($\sim 30\%$).

Дефектоутворення при пружному гальмуванні іонів гелію

При русі у ферит-гранаті ітрію із сталою ґратки 1,2376 нм іон гелію в середньому приймає участь у 20 пружних зіткненнях із атомами мішені, проходячи при цьому середню відстань 30 нм, тобто утворення первинних радіаційних дефектів шляхом ядерного гальмування можливе у кожній двадцятій елементарній комірці матеріалу. При цьому середня кількість зміщених атомів матриці становить 50. Тому розупорядкування кристалічної структури плівки ЗІГ відбуватиметься шляхом накопичення точкових дефектів та їх комплексів у процесі зростання дози опромінення.

Розподіл по глибині ядерних втрат іона гелію ($E = 100$ кеВ) при гальмуванні у ферит-гранаті ітрію представлено на рис. 3.4, а. Максимум ядерних втрат припадає на глибину 400 нм. За даним розподілом розраховувався диференціальний переріз пружного дефектоутворення $\sigma_n(x)$ ($\overline{\sigma_n} = 8,6 \cdot 10^{-18}$ см²).

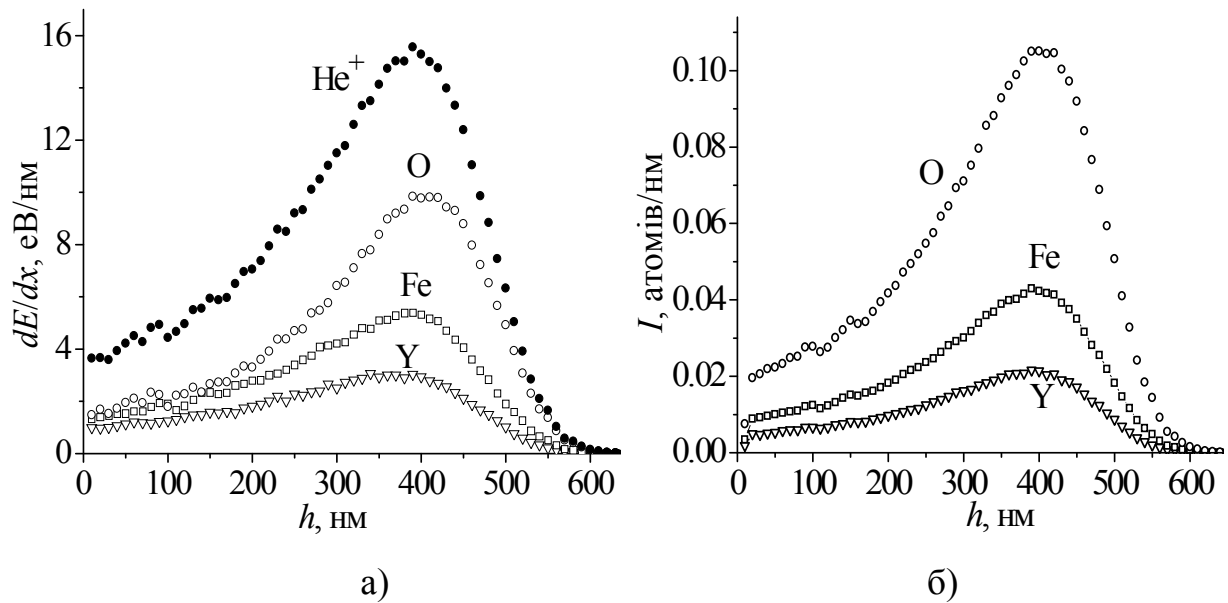


Рис. 3.4. Теоретичний розподіл ядерних втрат іона гелію ($E = 100$ кеВ) при гальмуванні у ферит-гранаті ітрію та енергій, поглинутих атомами мішені (а) та розподіли зміщених іонів матриці (б)

Як видно з рис. 3.4, б, найефективніше енергія іонів гелію передається іонам кисню (співвідношення зміщених атомів O:Fe:Y становить 15:6:3 при стехіометричному 12:5:3), тобто при імплантації плівок ЗІГ інтенсивніше буде руйнуватися аніонна підгратка. Товщина порушеного приповерхневого шару становить 600 нм. Кількість зміщених іонів кисню на 1 нм пробігу імплантанта у максимумі профілю досягає значення 0,1 і перевищує цей показник для іонів заліза та ітрію у 2,5 та 5 разів відповідно. Кисневі вакансії, що виникають у матеріалі при іонній імплантації, складають 60% від загальних. Енергетичний спектр первинно вибитих n іонів матриці при бомбардуванні ферит-гранату ітрію іонами гелію представлено на рис. 3.5, а.

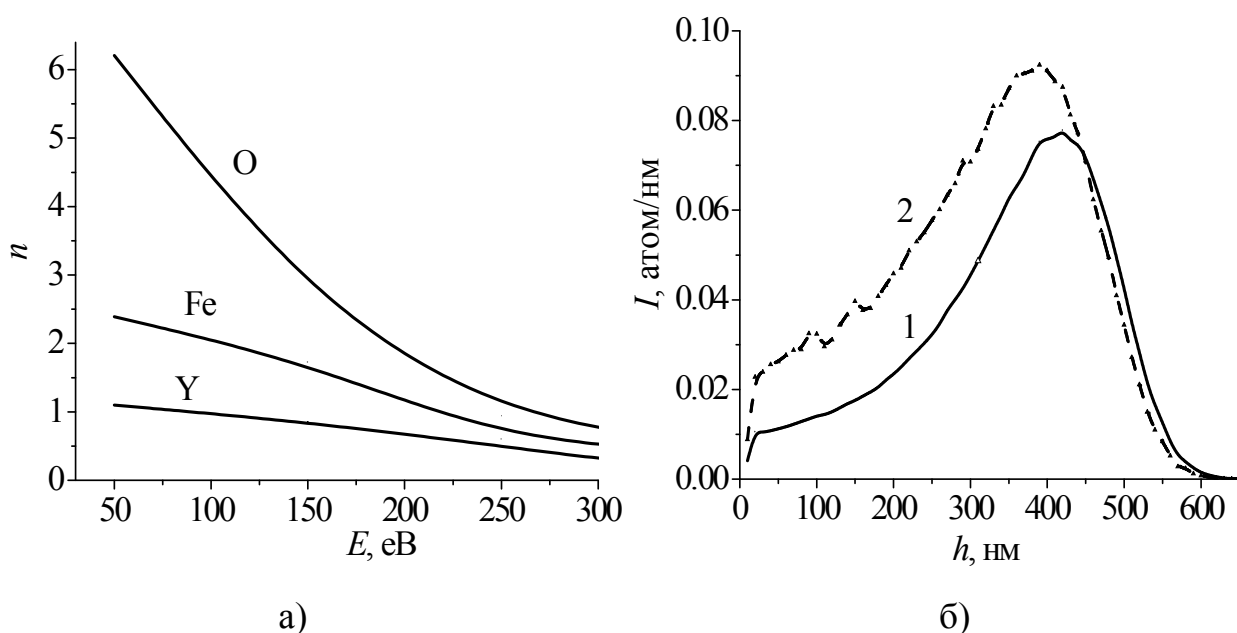


Рис. 3.5 Енергетичний спектр первинно вибитих n іонів матриці при бомбардуванні ЗІГ іонами гелію з енергією 100 кеВ (а) та теоретичний розподіл зміщених атомів матриці при первинних (1) та вторинних (2) пружних зіткненнях іона гелію (б)

Первинно вибиті імплантантом іони мішені в свою чергу створюють значну кількість вторинних дефектів, що складають 60 % від загальних (рис. 3.5, б). Максимум профілю вторинних радіаційних дефектів розміщений на 30 нм ближче до поверхні матеріалу, ніж максимум профілів первинних радіаційних дефектів, оскільки первинно вибиті іони матриці на кінцевих етапах руху мають недостатню енергію для генерації дефектів. Кількість кисневих вакансій, що виникає при вторинних зіткненнях, зростає на 30 % у порівнянні з цією величиною при утворенні первинних радіаційних дефектів.

Для детальнішого аналізу можливості утворення каскадів вторинних зміщень, які стають центрами утворення складних радіаційних дефектів, було проведено статистичну обробку інформації про утворення каскадів атомних зіткнень. Теоретично розраховано, що при бомбардуванні іонами гелію з енергією 100 кеВ матриці $Y_3Fe_5O_{12}$ найбільш ймовірним є процес

утворення пар Френкеля – 65 %; розвиток каскадів із двох атомів віддачі – 15 %, трьох – 7 %, чотирьох – 4 % і т. д. (рис. 3.6).

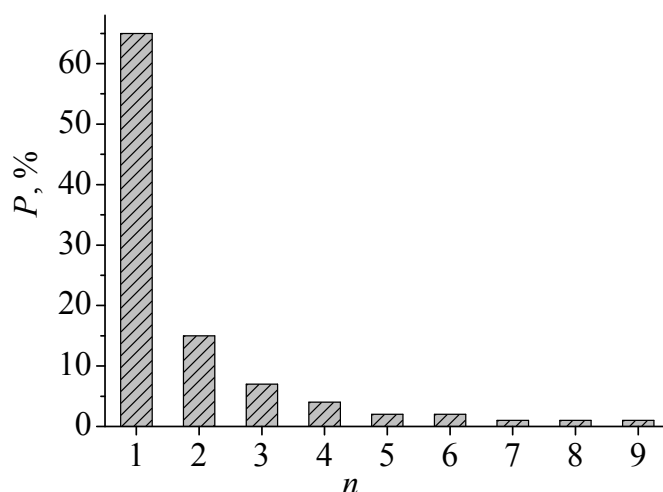


Рис. 3.6. Ймовірність утворення каскадів вторинних зміщень атомів матриці із різною кількістю іонів n при опроміненні $Y_3Fe_5O_{12}$ іонами гелію

Ймовірність виникнення каскадів вторинних зміщень із кількістю атомів у каскаді ≥ 10 становить 5 %. Кількість зміщених атомів у каскаді і лінійний розмір каскаду зростають прямо пропорційно від величини енергії, переданої іоном гелію первинно вибитому атому мішені.

Проведене математичне моделювання процесу іонної імплантації показало, що, окрім утворення великої кількості точкових дефектів, пружні зіткнення бомбардуючих іонів з атомами матриці можуть призводити до утворення каскадів атомних зіткнень із великою кількістю зміщених атомів, при чому можливе утворення скупчень із > 100 зміщених атомів. Як підтверджує експеримент [92] аморфна фаза утворюється в об'ємі матеріалу, де відбувається каскад атомних зіткнень.

У ряді теоретичних [97, 98] та експериментальних робіт [32, 99] показано, що утворення стійкої розупорядкованої ділянки можливе при передачі бомбардуючим іоном первинно вибитому атому енергії ≥ 1 кеВ. Враховуючи сказане вище, було проведено оцінку ймовірності виникнення радіаційно розупорядкованих ділянок по глибині імплантованого шару,

вважаючи, що радіаційно розупорядковані ділянки мають форму еліпсоїда. Як показали розрахунки, середній максимальний лінійний розмір каскадів становить 10 нм, тому II шар розбивали на ділянки товщиною 20 нм, щоб вміщувався цілий каскад. Отримані розподіли середньої кількості атомів у каскаді n_k та відносної кількості каскадів k на ділянці проективного пробігу $\Delta x = 20$ нм іона-імплантата представлено на рис. 3.7.

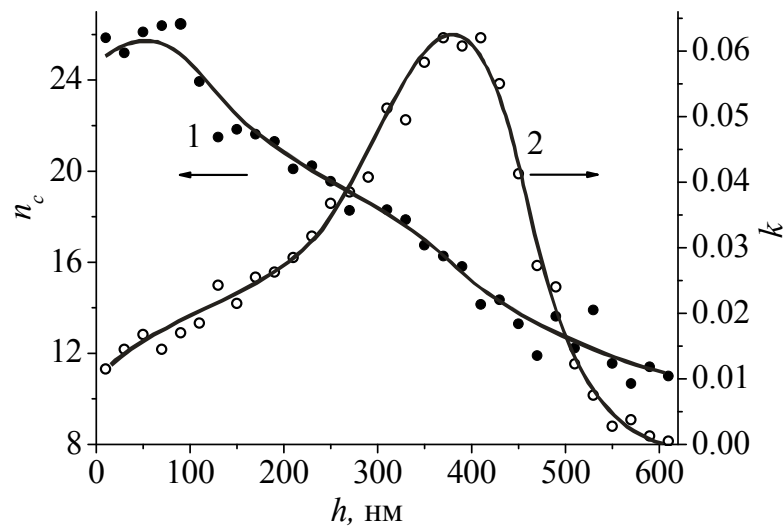


Рис. 3.7. Теоретично розраховані розподіли середньої кількості атомів у каскаді n_c (1) та відносної кількості каскадів k (2), утворених на ділянці проективного пробігу $\Delta x = 20$ нм іона гелію

Як виявилось, радіаційно розупорядковані ділянки із найбільшою кількістю атомів у каскаді утворюються у приповерхневій ділянці матеріалу, проте максимальна їх кількість знаходиться на глибині 400 нм. Отже, аморфізація буде починатися в області матеріалу, де кількість радіаційно розупорядкованих ділянок є найбільшою внаслідок їх об'єднання із наступним злиттям у суцільний аморфний шар.

Механізм аморфізації ферит-гранату ітрію

Модель аморфізації твердих тіл швидкими частинками запропоновано в праці [100], де показано, що причиною аморфізації є радіаційні дефекти, які

обумовлені хаотичним зміщенням атомів із вузлів кристалічної ґратки. У радіаційно модифікованому матеріалі має місце не класична аморфізація, а так звана аморфізації дисторсійного типу. При цьому мова йде про спотворення кристала у масштабі елементарної комірки.

Теоретичний розрахунок ступеня аморфізації ферит-гранату ітрію шляхом бомбардування іонами гелію з енергією 100 кеВ у залежності від дози опромінення було проведено наступним чином. Згідно [97, 32, 98], частка аморфізованої речовини в одиниці об'єму, що утворюється у матеріалі внаслідок іонної імплантації визначається співвідношенням:

$$\Omega = 1 - \exp\left[-\frac{D(v_0 w + q)}{N_0}\right], \quad (3.1)$$

де D – доза опромінення, w – ймовірність утворення аморфної зони на одиниці шляху іона, N – кількість атомів мішені в одиниці об'єму, q – кількість точкових дефектів на одиниці шляху іона.

Вирази для w і q мають вигляд

$$w = 2gN \left[\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1 E}} - \frac{1}{E\sqrt{\lambda}} - \frac{1}{E_1} \ln \left(\frac{1 + E_1 / \sqrt{E\varepsilon_1}}{1 + E_1 / (E\sqrt{\lambda})} \right) \right], \quad (3.2)$$

$$q = \frac{gN}{E_d} \frac{\ln \left(1 + \sqrt{\lambda} \frac{E}{E_1} \right)}{E / E_1}, \quad (3.3)$$

$$\text{де } r_1 = 0,47 \cdot 10^{-8} \text{ см; } E_1 = \frac{8e^2}{\pi r_1} z_i z_a \varphi \sqrt{\frac{M_i}{M_a}}, \quad g = \frac{\pi^2}{8} \frac{z_i z_a}{\varphi} e^2 r_1 \sqrt{\frac{M_i}{M_a}},$$

$$\varphi = \left(\sqrt{z_i} + \sqrt{z_a} \right)^{2/3}, \quad \lambda = \frac{4M_i M_a}{(M_i + M_a)^2},$$

E_d – порогова енергія зміщення, M_i , M_a – маси іона і атома мішені, z_i , z_a – атомні номери іона і атома мішені, e – заряд електрона, $\varepsilon_1 = 1000$ еВ, $v_0 = 500$.

За даними співвідношеннями було розрахованого ступінь аморфізації Ω ферит-гранату ітрію внаслідок імплантації іонів гелію з енергією 100 кеВ у залежності від дози опромінення (рис. 3.8).

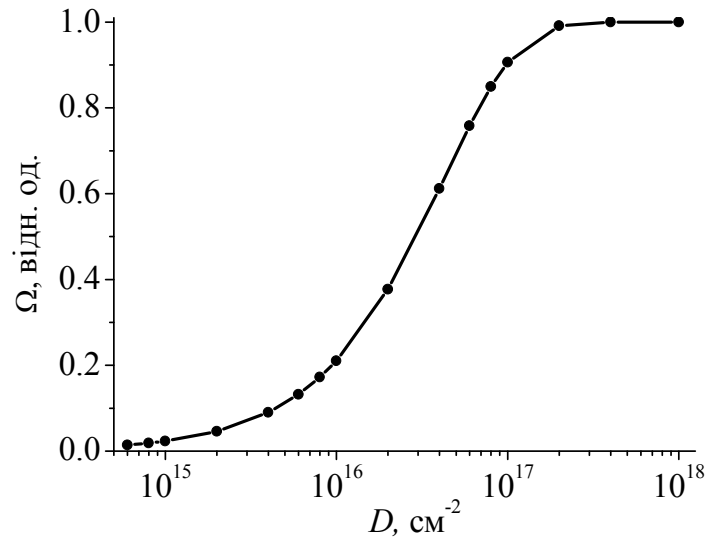


Рис. 3.8. Теоретично розрахований ступінь аморфізації ферит-гранату ітрію іонами гелію з енергією 100 кеВ у залежності від величини дози опромінення

Згідно [32] при імплантації плівки ЗП іонами гелію з параметрами, що відповідають $\Omega = 0,85$, відбувається об'єднання окремих аморфних зон у суцільний шар, тобто очікувана доза аморфізації для наших умов експерименту становитиме $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ [101]. Таке ж значення величини дози аморфізації одержується при моделюванні процесу радіаційного розупорядкування ферит-гранату ітрію іонами гелію ($E = 100 \text{ кеВ}$), застосовуючи програму SUSPRE. При цьому товщина аморфного шару складає порядку 600 нм, а концентрація впроваджених іонів гелію становить $\approx 5 \text{ ат. \%}$.

Спостерігається певна кореляція між профілями структурного розупорядкування ферит-гранату ітрію (рис. 3.9), розрахованих за допомогою програми SUSPRE, та розподілом ядерних енергетичних втрат іона-імплантанта (рис. 3.4).

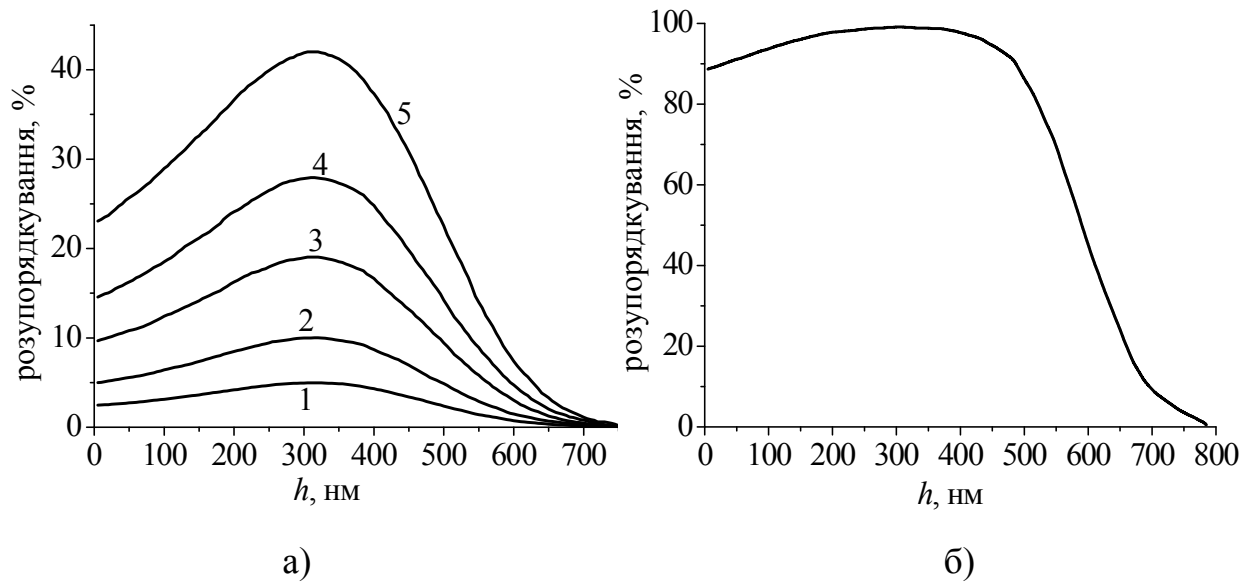


Рис. 3.9. Розраховані за допомогою програми SUSPRE профілі розподілу структурного розупорядкування ферит-гранату ітрію для випадку імплантації іонами гелію з енергією 100 кеВ різними дозами: 1 – $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 2 – $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 3 – $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 4 – $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 5 – $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (а) та $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (б)

Проаналізувавши динаміку зміни вигляду профілів структурного розупорядкування при зростанні величини дози опромінення (рис. 3.9), можна констатувати, що у випадку імплантації іонами гелію з енергією 100 кеВ плівок ЗІГ найбільш ймовірним є зародження аморфної фази у глибині матеріалу.

Отже, у досліджуваному інтервалі доз опромінення ($1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{см}^2$) теоретично розрахована ступінь аморфізації ферит-гранату ітрію лінійно зростає від 0,02 до 0,21. Імплантація плівок ЗІГ іонами гелію з енергією 100 кеВ в інтервалі доз $1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ не повинна призводити до утворення суцільного аморфного шару.

Розрахунок диференціального перерізу непружного дефектоутворення

Для розрахунку диференціального перерізу непружного дефектоутворення було використано доробок авторів [102], де в рамках електростатичного механізму показано, що при імплантації плівок ЗІГ іонами

бору високоймовірним є утворення дефекту внаслідок релаксації збудженої електронної підсистеми кристала: іонізація L -оболонки кисню може призвести до утворення короткоживучого іона O^+ і наступний викид його у міжвузля за першу координаційну сферу.

Даний механізм реалізується у випадках, коли енергія електростатичної взаємодії заряджених електронних збуджень з іншими зарядами ґратки перевищує енергію взаємодій у кристалі. Необхідною умовою при цьому є локалізація енергії непружної взаємодії у мікроскопічному об'ємі, що виконується при іонізації імплантантом внутрішніх електронних оболонок іона ґратки. Очевидно, що цей механізм з максимальною ймовірністю реалізується при непружній взаємодії імплантанта з аніонами ґратки, оскільки саме іони кисню у структурі гранату, на відміну від катіонів, не володіють сферичносиметричним ближнім оточенням [102].

Для електростатичного механізму дефектоутворення необхідне одночасне виконання двох критеріїв: енергетичного і часового. Енергія кулонівської взаємодії багатократно іонізованого іона з ефективним зарядом ґратки повинна перевищувати порогову енергію зміщення іона. Авторами [102] було здійснено розрахунок кулонівської енергії міжіонної взаємодії в модельному кластері для випадку зміни заряду статистично випадкового аніона в межах $-2 \div 1$ у залежності від відстані для площини, що містить цей аніон та найближчі до нього аніон та катіон, і виявлено, що для більшості нееквівалентних положень аніонів енергетичний критерій виконується. Ймовірність утворення дефекту за часовим критерієм, при якому необхідною умовою є перевищення часу існування заряду на іонізованому атомі τ_d за час виходу його у міжвузля τ_{dis} , теж може наближатися до одиниці. Отже, внаслідок іонізації L -оболонки іона кисню, утворення дефекту шляхом електростатичного виштовхування може реалізуватися із високою ймовірністю.

Максимальна енергія, яка передається при непружному гальмуванні іонів гелію атомами мішені, не перевищує 280 еВ, є недостатньою для

іонізації K -оболонки кисню (потенціали іонізації для електронів I_{K8} та I_{K7} становлять 871 та 739 еВ). Тому, як і у проаналізованій роботі, при розрахунках вважалося, що збуджується тільки L -оболонка. Припускалося, що енергія збудження оболонок розподілена рівномірно між електронами L -оболонки і витрачається на іонізацію безпосередньо після зіткнення.

Вираз для залежності диференціального перерізу іонізації i -го атома мішені від координати іона-імплантанта має вигляд:

$$\sigma_e(x) = \sum_{a=\Delta a}^{R_{\max}} \sigma_0 \left(\left[\frac{V_0 - (V_0 - U_0)x/a}{U_0} \right]^{1/5} - 1 \right)^2 \cdot \frac{I_a}{I}, \quad (3.4)$$

де
$$U_0 = \left[\frac{23 \cdot 10^6 E_i}{(z_1 + z_2)^{5/3}} \right] \text{ см/с}, \quad \sigma_0 = \left[\frac{33 \cdot 10^{-16}}{(z_1 + z_2)^{2/3}} \right] \text{ см}^2,$$

$$\frac{I_a}{I} = \frac{\int_{a-\Delta a}^{a+\Delta a} \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{\Delta R^2} \right] dx}{\int_0^{R_{\max}} \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{\Delta R^2} \right] dx},$$

E_i – енергія іонізації глибокої електронної оболонки; z_1, z_2 – порядкові номери іона і атома мішені; V_0 – початкова швидкість іона; x – глибина, що відраховується від поверхні зразка; a – глибина, на якій енергія імплантуючого іона стає меншою E_i ; V_0 – початкова швидкість іона; $R_{\max}, R_p$ – максимальний та проєктивний пробіги іона; стандартне відхилення $\Delta R = \Delta R_{p1}$, коли $x < \Delta R$, $\Delta R = \Delta R_{p2}$ при $\Delta R > x$. Для врахування статистичного розподілу пробігів іонів-імплантів у мішені вводився множник I_a/I , який визначає відносну кількість імплантуючих іонів, що осіли в межах шару $[a - \Delta a, a + \Delta a]$, іонізуючи мішень на відрізку проєктивного пробігу $[0, a]$. При розрахунках значення параметрів $R_{\max}, R_p$ та ΔR бралися із результатів математичного моделювання процесу імплантації.

Середня ймовірність $\psi_i(n, \Delta x)$ іонізації електронних оболонок n іонів ґратки на елементі проєктивного пробігу Δx задається розподілом [21]:

$$\psi_I(n, \Delta x) = \exp(-\Delta x/L) (\Delta x/L)^n / n! , \quad (3.5)$$

що визначається середньою довжиною L вільного пробігу імплантата між двома послідовними актами іонізації $L = (\sigma_e(x) \cdot N_e)^{-1}$, де N_e – число електронів, локалізованих на оболонці, в одиниці об'єму мішені. Розраховані залежності середньої ймовірності іонізації електронних оболонок аніонів ґратки на 1 нм проективного пробігу та середньої довжини вільного пробігу іона гелію між двома послідовними процесами іонізації представлено на рис. 3.10.

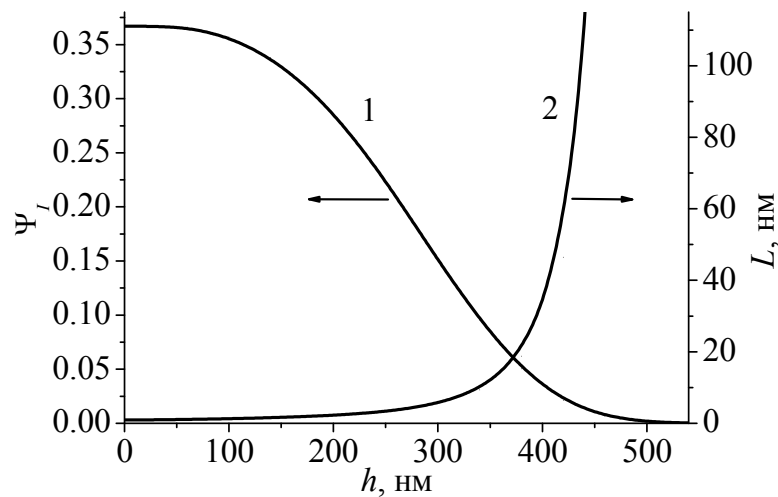


Рис. 3.10. Розподіл по глибині порушеного шару середньої ймовірності іонізації одного атома мішені на 1 нм проективного пробігу (1) та середньої довжини вільного пробігу (2) імплантата між двома послідовними процесами іонізації

Таким чином, розрахована ймовірність іонізації L -оболонки одного атома мішені на 1 нм проективного пробігу іона гелію в приповерхневій ділянці $0 \leq x \leq 200$ нм становить ≈ 30 %. Середній вільний пробіг імплантата між двома послідовними процесами іонізації електронних оболонок аніонів ґратки на цій ділянці складає 1,4 нм.

Розподіл концентрації радіаційних дефектів, утворених внаслідок пружних та непружних взаємодій налітаючих іонів з атомами матриці, розраховано за співвідношенням [103]:

$$n_{e,n} = \sigma_{e,n}(x) N_0^{e,n} D, \quad (3.6)$$

де D – доза опромінення, $N_0^{e,n}$ – концентрація аніонів та атомів мішені. Для $n_e(x)$ вираз додатково домножували на ймовірність $\psi_I(n, \Delta x)$.

На рис. (3.11) представлено теоретично розрахований профіль концентрації радіаційних дефектів, утворених внаслідок імплантації іона гелію з енергією 100 кеВ для $D = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ у ферит-гранаті ітрію, який утворений двома складовими, одна з яких пов'язана з ядерними, а друга – з електронними втратами іона-імплантанта.

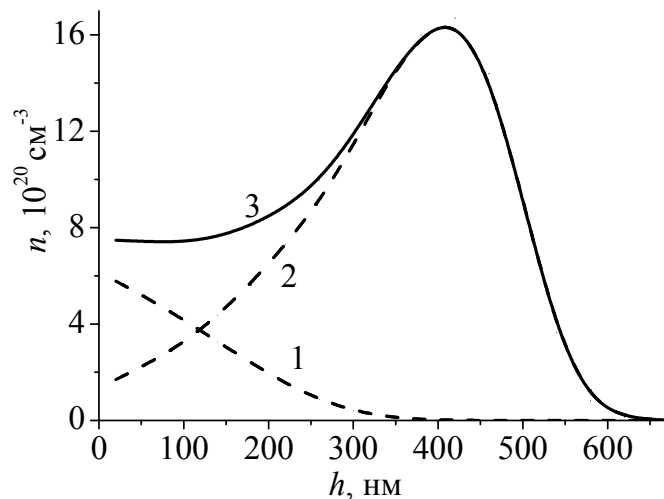


Рис. 3.11. Теоретично розрахований профіль концентрації радіаційних дефектів у ферит-гранаті ітрію, імпантованого іонами гелію ($E = 100 \text{ кеВ}$, $D = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) та його складові, пов'язані з електронними (1) та ядерними (2) енергетичними втратами іона-імплантанта [104]

Отже, у приповерхневій ділянці $\leq 200 \text{ нм}$ ефективність дефектоутворення внаслідок збуджень електронної підсистеми мішені співмірна з ефективністю дефектоутворення при ядерному гальмуванні. На більших глибинах

радіаційні дефекти ймовірніше будуть утворюватися внаслідок пружних втрат енергії іона-імплантанта.

Згідно [19], швидкість генерації радіаційних дефектів визначатиметься як: $\frac{dN}{dD} = N_{zm}(x) \left[1 - \frac{N'}{N_0} \right]$, де $N_{zm}(x) = \frac{0,42}{E_d} \left(\frac{dE}{dx} \right)_n$ – кількість зміщень, що створює імплантант на одиниці пробігу; N' – концентрація дефектів; D – доза опромінення; N_0 – гранична концентрація зміщених атомів (атомна густина матеріалу); $[1 - N'/N_0]$ – множник, що враховує зменшення швидкості генерації дефектів внаслідок пошкодження кристала попередніми іонами. Таким чином, вираз для концентрації дефектів набуде вигляду:

$$N' = N_0 \left(1 - \exp \left[- \frac{0,42}{E_d N_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)_n D \right] \right).$$

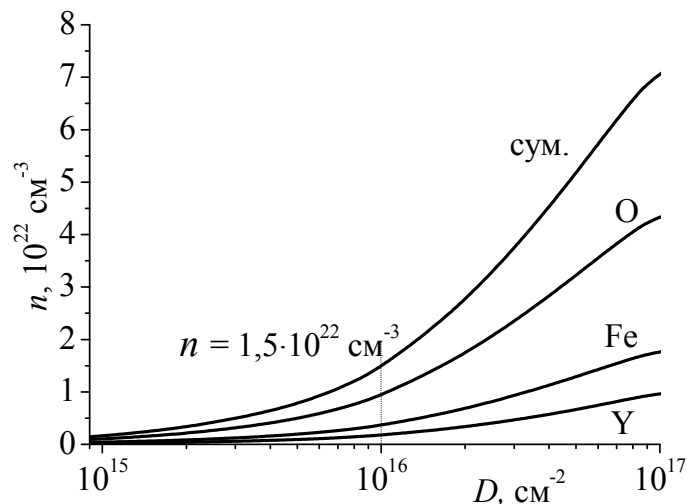


Рис. 3.12. Зміна концентрації дефектів у катіонних та аніонній підгратках ЗІГ та їх сумарне значення при імплантації іонами гелію з енергією 100 кеВ

При наближених розрахунках можна вважати, що аморфізація матеріалу починається при концентрації дефектів близько $0,1 N_0$ [18]. Згідно проведених розрахунків, при бомбардуванні ферит-гранату ітрію іонами гелію з енергією 100 кеВ (рис. 3.12) при дозі опромінення $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ можливе

зародження заглибленого аморфного шару. Застосована модель не враховує взаємодії між дефектами та їх анігіляції.

3.2. Кристалічна мікроструктура приповерхневих шарів епітаксійних плівок ЗІГ, імплантованих іонами гелію

Вивчення закономірностей перебудови кристалічної структури приповерхневого шару плівки ЗІГ в процесі іонної імплантації є важливим практичним завданням для науково обґрунтованого керування структурними і магнітними властивостями плівок ферит-гранатів. Встановлення профілів відносної деформації плівки ЗІГ після її модифікації імплантацією іонами гелію є необхідною умовою для коректного аналізу змін у магнітній мікроструктурі даного матеріалу. Даній проблематиці у літературі приділено мало уваги [105, 106]. Для встановлення загальних закономірностей було проведено дослідження кристалічної мікроструктури неімплантованої плівки, а тоді проведено іонну імплантацію та подальші дослідження.

У залежності від характеристик матеріалу підкладки і плівки, умов вирощування, товщини гетероструктури, плівка може перебувати у напруженому стані або частково чи повністю релаксованому [111]. Плівка буде перебувати у повністю релаксованому стані тоді, коли її кристалічна ґратка не є спотвореною і не змінила своєї симетрії, у порівнянні з кристалічною структурою, характерною для матеріалу плівки (рис.3.13, а). У повністю нерелаксованому стані плівка буде перебувати тоді, коли параметр ґратки в площині, паралельній поверхні плівки (латеральний параметр), є рівним відповідному параметру ґратки підкладки (рис.3.13, б). Часто зустрічається проміжний стан, який називають частково релаксованим або частково напруженим. Для отримання інформації про напружений стан досліджуваних плівок, проводилося вимірювання карт оберненого простору (КОП), які зображають розподіл розсіяної зразком інтенсивності як функцію координат в оберненому просторі [107]. Вимірювання розподілу напруг у

шаруватих кубічних структурах проводилося із використанням КОП у [108, [109, 110].

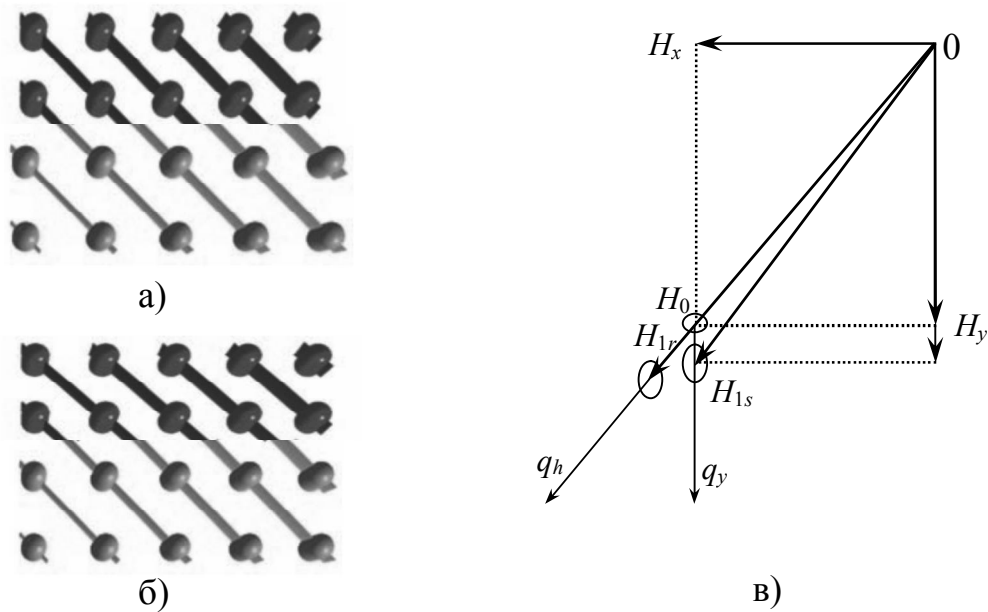


Рис. 3.13. Схематичне зображення двошарової структури у повністю релаксованому (а) та повністю нерелаксованому (б) станах; положення вузлів оберненої ґратки підкладки H_0 і плівки в повністю релаксованому (H_{1r}) та повністю нерелаксованому (H_{1s}) станах – (в)

Для визначення ступеня релаксації шаруватих структур використовують асиметричні відбивання, для яких вектор дифракції становить деякий кут з нормаллю, одним з яких для структури гранату є рефлекс (880). КОП розглядають у системі осей q_y , q_h – по нормалі до поверхні підкладки і вздовж вектора оберненої ґратки підкладки, відповідно. Схематичне представлення у випадку гетероструктури положень вузлів оберненої ґратки підкладки H_0 і плівки у повністю нерелаксованому H_{1s} та повністю релаксованому H_{1r} станах подано на рис. 3.13 [107].

На КОП [111] інтенсивність когерентного розсіяння від нерелаксованих гетероструктур розподілена в напрямку, паралельному нормалі до поверхні – вздовж осі q_y (рис. 3.13). У випадку релаксованих гетероструктур інтенсивність когерентного розсіяння розподілена в напрямку вздовж

вектора оберненої ґратки підкладки (вздовж осі q_h). Часткова релаксація буде тоді, коли максимум інтенсивності когерентного розсіяння від плівки буде займати проміжне положення (в секторі, який утворений осями q_y і q_h з центром у H_0).

При отриманні КОП на установці ДРОН-3 застосовувалося 2θ -сканування з вузькою щілиною перед лічильником із поступовим зсувом по ω . Вимірювання КОП при дослідженні напруженого стану плівки ЗІГ було проведено біля вузла оберненої ґратки (880), що відповідає асиметричному брегівському відбиванню. Отримана КОП представлена на рис. 3.14, з якого видно, що лінія n , яка позначає напрям нормалі до поверхні зразка в точці падіння X -променів, проходить через вузли оберненої ґратки плівки і підкладки. Це є свідченням псевдоморфного росту плівки ЗІГ, тобто вона знаходяться у нерелаксованому стані.

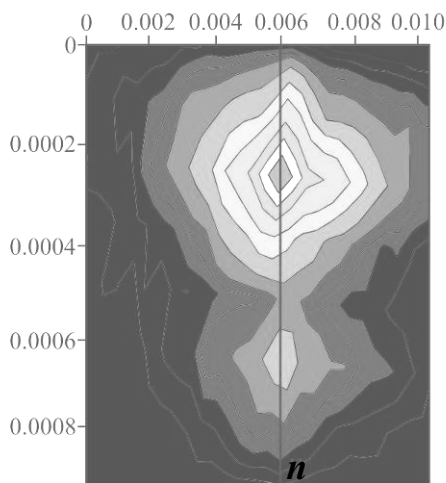


Рис. 3.14. КОП плівок ЗІГ поблизу вузла (880). Лінія n – нормаль до поверхні плівки

Повністю напружений стан плівки проявляє себе у зміні їх сингонії з кубічної в ромбоєдричну з віссю симетрії третього порядку в напрямку перпендикулярному до площини плівки. Значення сталої ґратки ромбоєдрично деформованої елементарної комірки плівки становить $a_p = 1,23791$ нм, а кут при вершині ромбоєдра – $90,036^\circ$. Обчислена за міжплощинною відстанню у напрямку [111] стала ґратки плівки (вважаючи, що форма елементарної комірки залишається кубічною) $a_k = 1,23713$ нм.

З експериментальних КДВ від досліджуваної плівки, враховуючи, що основними типами дефектів у підкладці є малі дислокаційні петлі радіусом 5 нм та великі з середнім радіусом 600 нм [116], було визначено параметри

основних типів дефектів плівки: малі дислокаційні петлі радіусом 5 нм та великі з середнім радіусом 500 нм. Експериментальні КДВ та змодельовані з використанням статистичної динамічної теорії дифракції X -променів теоретичні КДВ з врахуванням апаратного уширення, а також їх складові (дифузна від підкладки і плівки та когерентна) представлені на рис. 3.15.

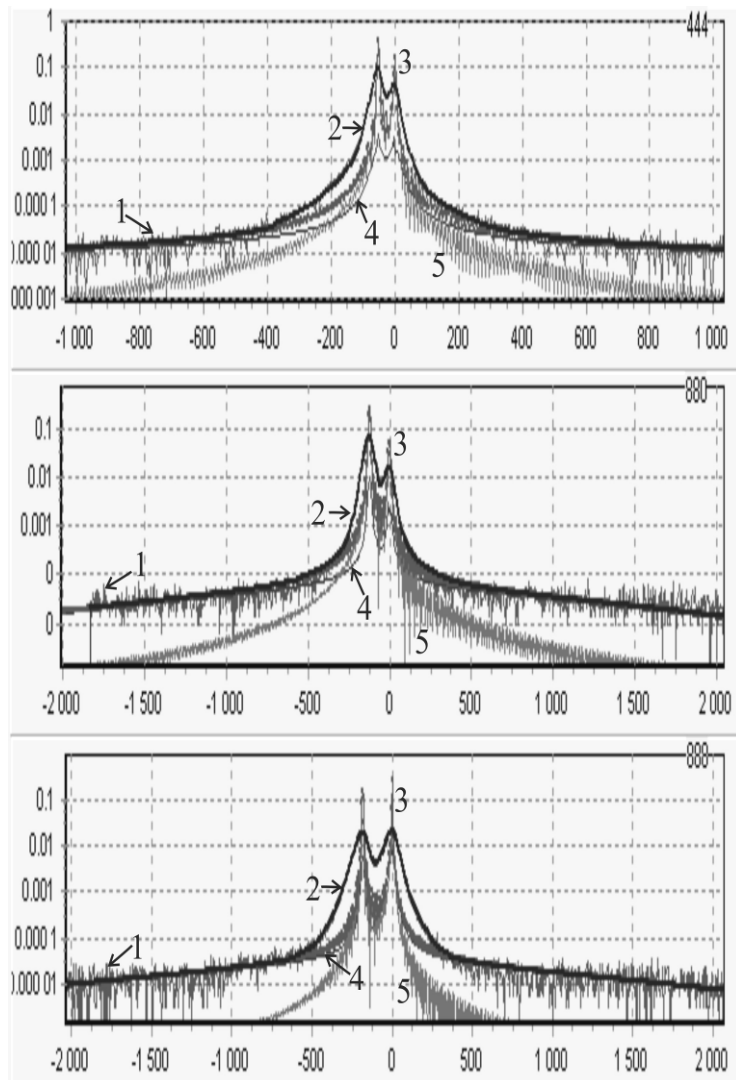


Рис. 3.15. КДВ (444), (880), (888), отримані від неімплантованої плівки ЗІГ: 1 – експериментальна; 2 – теоретична з урахуванням апаратного уширення; 3 – теоретична та її складові: дифузна від плівки та підкладки(4) і когерентна (5)

Як бачимо, хороше співпадіння теоретичних та експериментальних КДВ для різних відбивань як в області головних брегівських піків плівки та

підкладки, так і далеко від них, свідчить про правильність вибраної дифракційної моделі для неімплантованої плівки ЗІГ.

Кристалічна структура іонно-імплантованих шарів плівок ЗІГ

На експериментальних КДВ, отриманих від плівок ЗІГ, імплантованих іонами He^+ з енергією 100 кеВ різними дозами (рис. 3.16), спостерігається додаткова осциляційна структура, що пояснюється дифракцією X -променів на деформованому приповерхневому шарі.

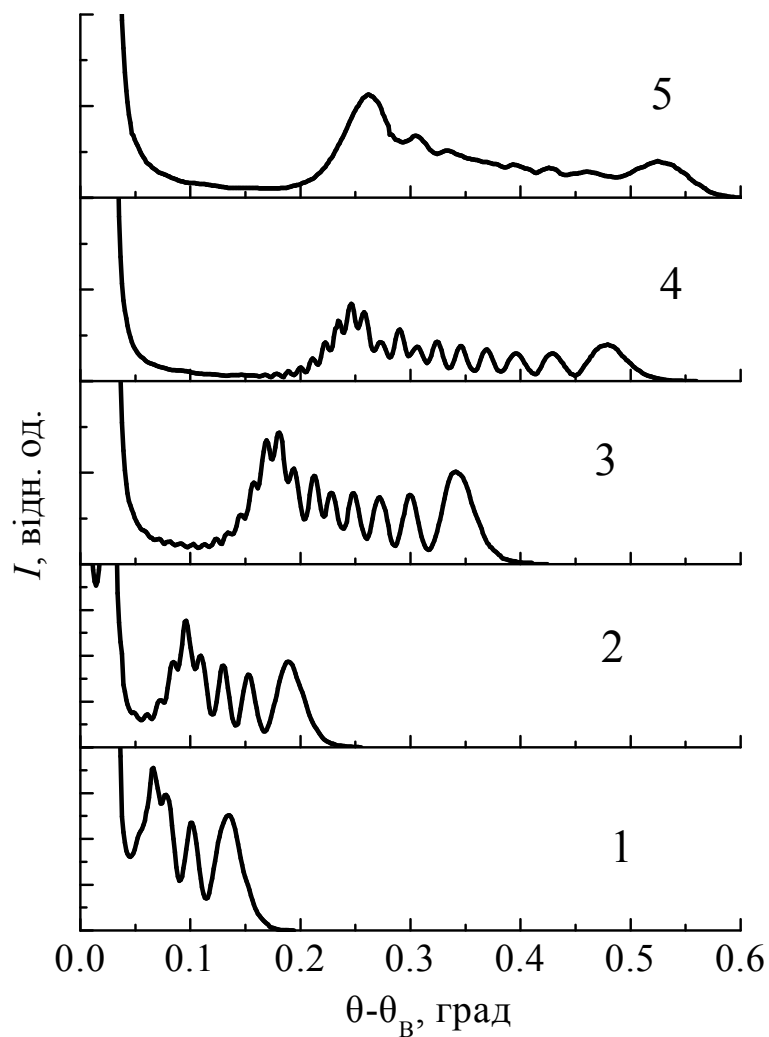


Рис. 3.16. Фрагменти експериментальних КДВ (444), отриманих від імплантованих іонами гелію епітаксійних плівок ЗІГ з енергією 100 кеВ дозами: 1 – $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 2 – $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 3 – $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 4 – $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 5 – $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Аналіз додаткової осциляційної структури дозволяє отримати інформацію про пружньодеформований стан іонно-імплантованого шару плівки і, відповідно, про характеристики та глибинний розподіл радіаційних дефектів, що зумовлюють зміни в міжплощинній відстані приповерхневого шару матеріалу.

Відновлення профілю відносної деформації у приповерхневому шарі імплантованих іонами гелію плівок ЗІГ із експериментальних кривих дифракційного відбивання здійснювалося за допомогою програмного забезпечення, яке базується на рівняннях статистичної динамічної теорії розсіювання X -променів. Загальний вигляд даних профілів задавався функціонально, з наступним поділом приповерхневої деформованої частини плівки на підшари, в кожному із яких відносна деформація вважалася сталою.

Як показано вище, теоретично розрахований профіль концентрації радіаційних дефектів має дві складові (рис. 3.11), одну з яких можна описати асиметричною гаусіаною [112], а другу – частиною вітки спадної гаусіани. Зважаючи на те, що при невеликих дозах опромінення профіль деформації прямопропорційний профілю дефектів, профіль відносної деформації задавався у вигляді суми асиметричної та спадної гаусіан [113]:

$$\frac{\Delta d}{d}(h) = \begin{cases} D_{n\max} \exp \left[(h - R_{pn})^2 / w_{n1}^2 \right], & \text{при } h < R_{pn} \\ D_{n\max} \exp \left[(h - R_{pn})^2 / w_{n1}^2 \right], & \text{при } h \geq R_{pn} \end{cases} + \\ + D_{e\max} \exp \left[(h - R_{pe})^2 / w_e^2 \right], \quad (3.7)$$

де h – відстань, яка відраховується від поверхні у глибину кристала, R_{pn} – точка “зшивки” асиметричної гаусіани, w_{n1} , w_{n2} і w_e – півширини гаусіан. Індеси n і e означають, що вказані параметри характеризують складові профілю, пов’язані з ядерними та електронними енергетичними втратами іонів гелію.

На рис. 3.17 продемонстровано розрахований із експериментальних КДВ профіль відносної деформації у

приповерхневому шарі імпантованої іонами гелію плівки $Y_3Fe_5O_{12}$ ($E = 100$ кеВ, $D = 1 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$) та його складові, пов'язані з електронними та ядерними енергетичними втратами іонів-імпантантів [104].

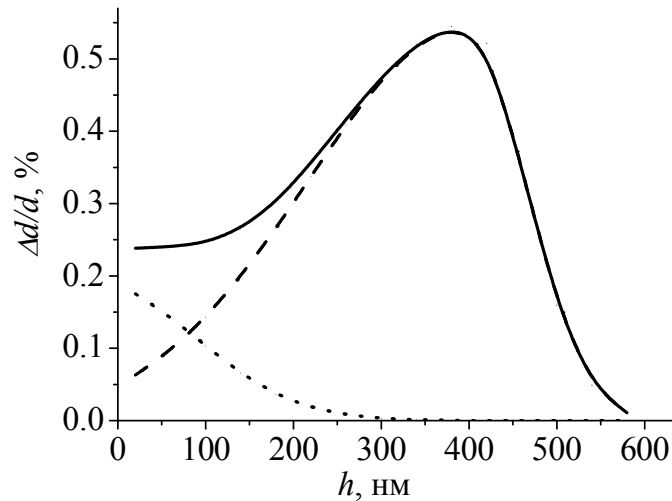


Рис. 3.17. Розрахований із експериментальних КДВ профіль відносної деформації у приповерхневому шарі імпантованої іонами гелію плівки ЗІГ ($E = 100$ кеВ, $D = 1 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$), та його складові: (---) — ядерна, (···) — електронна

Порівняльний аналіз теоретично розрахованого профілю радіаційних дефектів (рис. 3.11) та експериментального профілю відносної деформації у приповерхневому шарі (рис. 3.17) підтверджує коректність застосованих модельних уявлень про процес радіаційного розупорядкування кристалічної структури плівки ЗІГ при бомбардуванні поверхні досліджуваного зразка іонами гелію з енергією 100 кеВ. Невідповідність у положеннях максимумів цих профілів (~ 50 нм) пояснюється тим, що при моделюванні процесу іонної імпантациї не враховувалась можливість міграції та рекомбінації радіаційних дефектів. Як відомо, в утворенні стійких радіаційних пошкоджень можна умовно виділити дві стадії: динамічну (10^{-10} - 10^{-12} с) і квазіхімічну або дифузійну (10^{-5} - 10^{-8} с) [114]. Друга стадія полягає в еволюції первинного кластера із-за дифузії вакансій і міжвузлових атомів та їхньої

взаємодії між собою та іншими структурними порушеннями (атомами домішки, дислокаціями та ін.), що призводить до утворення деякого нового просторового розподілу стійких радіаційних дефектів, стабільних у широкому інтервалі температур і практично нерухомих.

Розраховані профілі відносної деформації порушеного шару плівок $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, опромінених іонами гелію з енергією 100 кеВ у межах доз $1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ є однотипними (рис. 3.18, а). Товщина деформованого шару при досліджуваних режимах опромінення плівки практично не змінюється і становить $\sim 600 \text{ нм}$ та співпадає з товщиною порушеного шару, отриманого із моделювання процесу іонної імплантації. Глибина, на якій спостерігається максимальна деформація структури також залежить від дози опромінення, зокрема, із ростом дози опромінення вона зменшується від 380 до 340 нм.

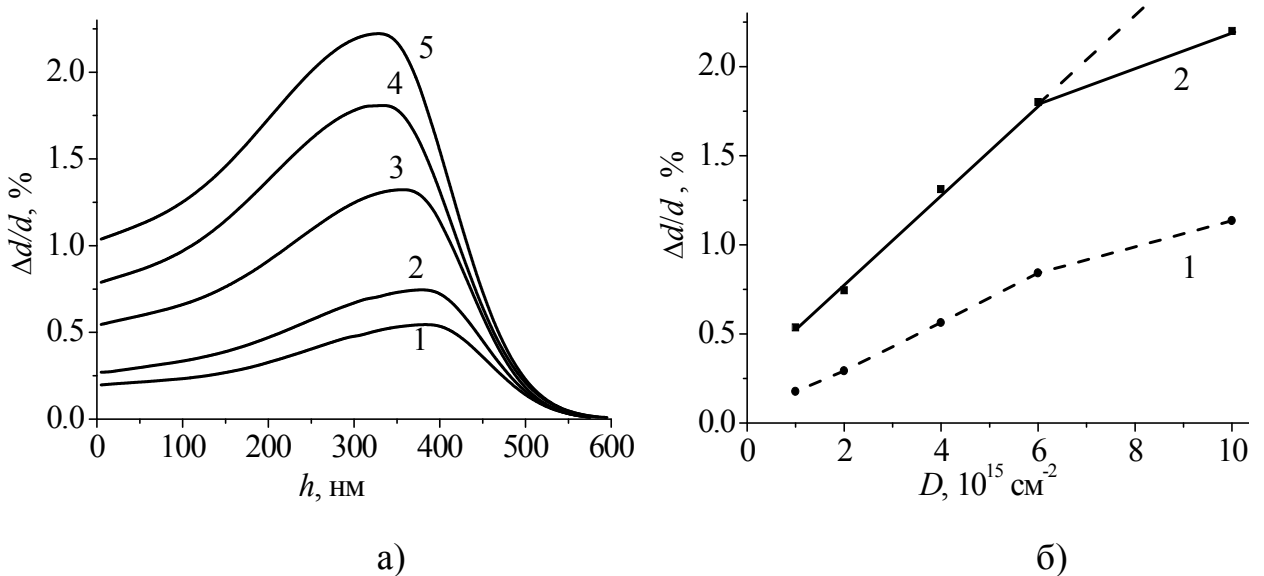


Рис. 3.18. Профілі відносної деформації у приповерхневих шарах епітаксійних плівок ЗІГ, імплантованих іонами гелію з енергією 100 кеВ різними дозами: 1 – $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 2 – $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 3 – $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 4 – $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 5 – $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (а) та залежності максимальної відносної деформації (2) та деформації на поверхні (1) від дози опромінення (б)

Аналіз профілів відносної деформації (рис. 3.18, а) та профілю радіаційних дефектів (рис. 3.11), отриманого на основі моделювання процесу

дефектоутворення у ферит-гранаті ітрію вказує на те, що відносна деформація обумовлена, в основному, зміщеними у процесі імплантації іонами матриці. При цьому, в основному руйнується аніонна підгратка, оскільки енергія від іонів гелію найефективніше передається саме аніонам.

Встановлено, що швидкість зростання відносної деформації на поверхні із збільшенням величини дози опромінення є дещо меншою у порівнянні із даним параметром для залежності величини максимальної відносної деформації порушеного шару (рис. 3.18, б), що підтверджує припущення зародження аморфної фази у глибині матеріалу.

Профіль відносної деформації приповерхневого шару імплантованих плівок ЗІГ співпадає з теоретично розрахованим розподілом зміщених іонів матриці F при високоенергетичних зіткненнях іонів-імплантантів з атомами мішені (рис. 3.19), отриманим із добутку розподілів середньої кількості атомів у радіаційно розупорядкованих ділянках та відносної кількості каскадів, які будуть виступати центрами аморфізації матеріалу (рис. 3.7).

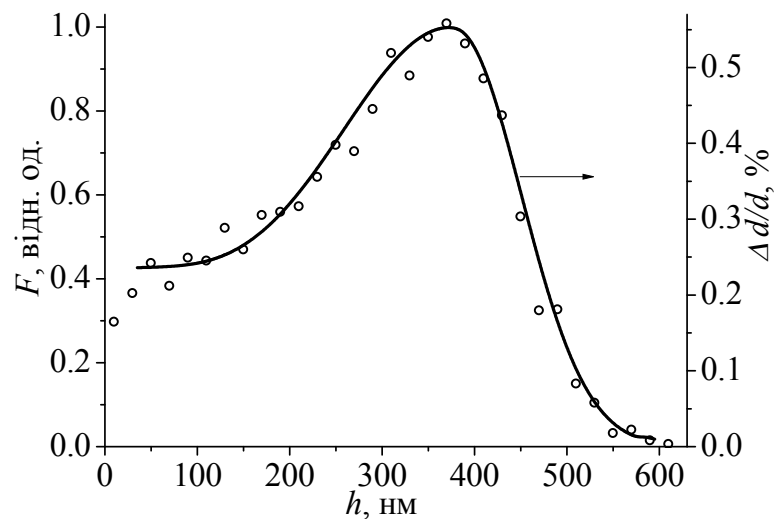


Рис. 3.19. Розрахований із експериментальних КДВ профіль відносної деформації $\Delta d/d$ (суцільна лінія) приповерхневого шару плівки ЗІГ ($D = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) та теоретичний розподіл зміщених іонів матриці F при високоенергетичних зіткненнях іона-імплантанта (точки) з атомами матриці

Звідси, можна сказати, що розподіл зміщених атомів, з яких формуються складні радіаційні дефекти, має залежність відмінну від профілю радіаційних дефектів, утворених внаслідок ядерних енергетичних втрат іонів гелію. Також це означає, що при розрахунках можна вважати, що кількість точкових дефектів, які не об'єдналися у складні, пропорційна загальній кількості точкових дефектів, а також, що деформація ґратки відбувається саме за рахунок ізольованих точкових дефектів.

В інтервалі $1 \cdot 10^{15}$ - $6 \cdot 10^{15}$ см^{-2} дозова залежність величини максимальної відносної деформації має лінійний характер (рис. 3.18). Вище дози $6 \cdot 10^{15}$ см^{-2} лінійність цієї залежності порушується, що пояснюється зменшенням концентрації радіаційних дефектів, обумовленої збільшенням ймовірності анігіляції зміщених атомів на вже існуючих вакансіях, що описується рівнянням [115]:

$$n_d(D) = \frac{1}{V_H} \left(1 - \exp \left[-N_0 \sigma V_H D \right] \right), \quad (3.8)$$

де V_H – об'єм зони нестійкості, σ – середній диференціальний переріз дефектоутворення.

Виходячи з того, що деформація кристалічної ґратки обумовлюється введенням радіаційних дефектів і при малих дозах опромінення прямо-пропорційна кількості дефектів, можна записати

$$\left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{\max} = \overline{V_d} n_d(D), \quad (3.9)$$

де $\overline{V_d}$ – ефективний об'єм дефекта, усереднений по дефектах усіх типів.

Апроксимація експериментальної залежності величини максимальної відносної деформації плівки $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ від дози опромінення іонами гелію (рис. 3.20) дозволила отримати значення ефективного радіуса дефекта $r_d = 0,11$ нм та радіуса зони нестійкості $r_H = 0,36$ нм, що добре узгоджується із результатами робіт [115] та [102].

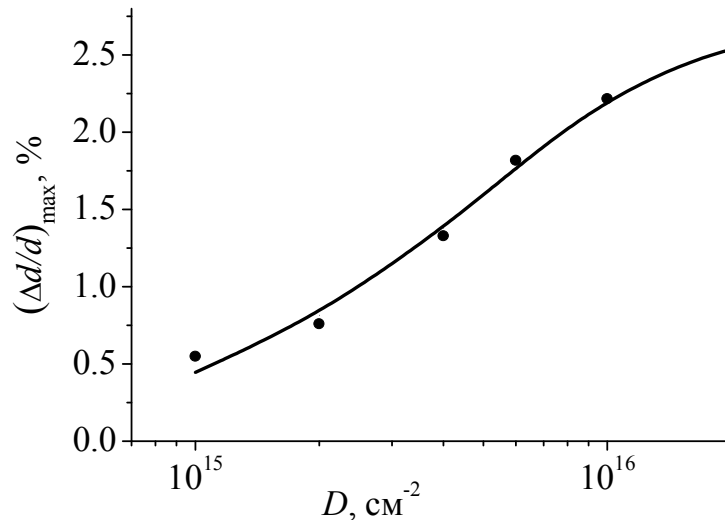


Рис. 3.20. Залежність максимальної відносної деформації плівок ЗІГ від дози опромінення (точки – експеримент, суцільна лінія – апроксимація)

Визначена величина ефективного радіуса дефекту співмірна з іонним радіусами елементів, які входять в склад гранату, що підтверджує висновок, що деформація плівки обумовлена, в основному, точковими радіаційними дефектами.

Дислокаційні петлі та кластери в іонно-імплантованому шарі

Присутність великої кількості точкових дефектів дає змогу припустити утворення їх асоціацій – мікродефектів – з різною формою та розмірами, а також знаком дилатації. Зокрема, радіаційно розупорядковані ділянки можуть еволюціонувати шляхом утворення як дислокаційних петель, так і кластерів.

Для детального аналізу даних X -променевої дифрактометрії було запропоновано модель дефектної підсистеми іонно-імплантованого шару, яка містить точкові дефекти та кластери – розупорядковані ділянки у формі еліпсоїда з максимальним лінійним розміром 10 нм (згідно результатів моделювання процесу іонної імплантації), а також дислокаційні петлі (як результат об'єднання точкових дефектів). Радіус і концентрація дислокаційних петель вважалися пропорційними профілям дефектів.

Зважаючи на те, що при ω -скануванні з широкою щілиною перед лічильником у всій області додаткової осциляційної структури КДВ фіксується як когерентне, так і дифузне розсіювання від приповерхневого порушеного шару, і їх коректне розділення є практично неможливим, для аналізу дефектної підсистеми використовувалася частина КДВ, яка розміщена за додатковою осциляційною структурою [116], і в якій вклад когерентної складової є мінімальним.

Інтенсивність розсіювання X -променів дислокаційними петлями є значно вищою, ніж кластерами, тому, отримана з дифузної складової інформація буде в значній мірі стосуватися дислокаційних петель; зокрема, за кутом нахилу експериментальних КДВ за межами додаткової осциляційної структури було визначено радіус дислокаційних петель. Розрахунок засобами статистичної динамічної теорії розсіювання X -променів [59] показав, що із збільшенням дози опромінення відбувається зростання концентрації та зменшення радіуса дислокаційних петель: радіус дислокаційних петель змінюється від 5 нм для дози опромінення $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ до 2 нм для дози $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Причиною цього є збільшення кількості великих розупорядкованих ділянок (які стають центрами виникнення дислокаційних петель) із ростом дози опромінення, а розмір утворених з них дислокаційних петель зменшується за рахунок зростання кількості можливих стоків для одиничних дефектів.

При розрахунках теоретичних КДВ (рис. 3.21) від іонно-імплантованих плівок ЗІГ враховувалося розсіювання X -променів на дефектах підкладки (малі дислокаційні петлі радіусом 5 нм та великі з середнім радіусом 600 нм [116]) та непорушеної частині плівки (розраховані з експериментальних КДВ від неімплантованої плівки ЗІГ: малі дислокаційні петлі радіусом 5 нм та великі з середнім радіусом 500 нм).

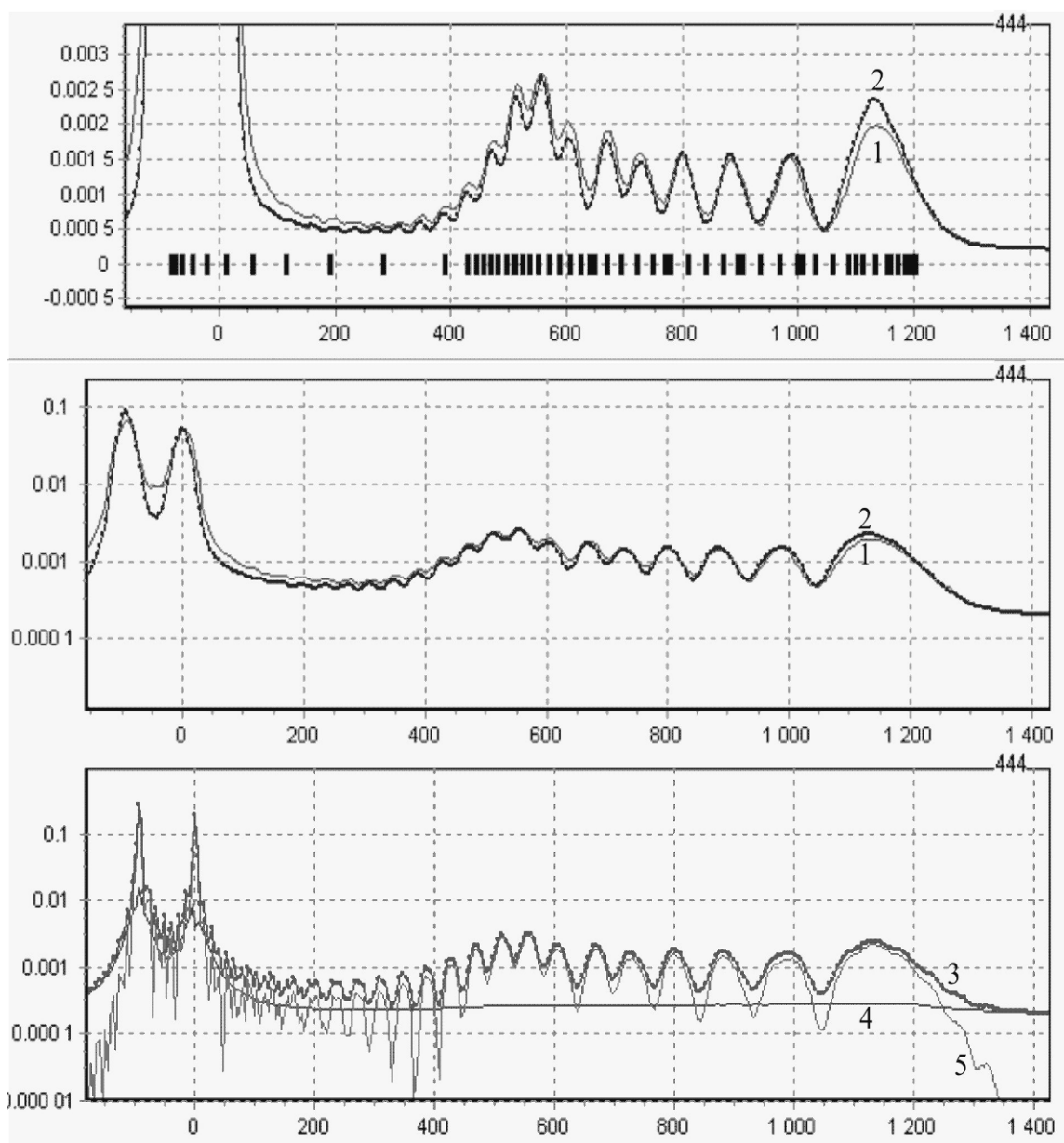


Рис. 3.21. Наближення експериментальної (1) КДВ (444) від імплантованої іонами гелію з енергією 100 кеВ і дозою $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ плівки ЗІГ теоретичною з врахуванням апаратного уширення (2) та теоретична (3) із розділенням на складові: дифузна від підкладки, непорушеної частини плівки та порушеного шару (4), когерентна (5)

Варто зауважити, що наявність у дифракційній моделі багатьох типів дефектів із невідомими параметрами приводить до неоднозначності у визначенні характеристик дефектів. Зокрема, відсутні достовірні характеристики інших типів дефектів (крім дислокаційних петель) у структурі гранату. Тому, для оцінки дефектної підсистеми застосовувався

підхід [72], в якому не розглядаються конкретні типи дефектів, а вводяться загальні характеристики дефектної підсистеми: статичний фактор Дебая-Валлера $E = \exp(-L_H)$ та кореляційна довжина τ . Шляхом підгонки теоретичних КДВ до експериментальних встановлено, що в межах доз $1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ значення статичного фактора Дебая-Валлера для відбивання (444) у максимально деформованому шарі змінюється від 0,95 до 0,80, а кореляційна довжина – від 10 нм до 3 нм, що свідчить про зростання дефектності приповерхневих шарів плівок ЗІГ.

3.3. Магнітна мікроструктура приповерхневих шарів імплантованих іонами гелію плівок ЗІГ

Порушення кристалічної структури плівок ЗІГ при іонній імплантації обумовлює суттєві зміни їх магнітної мікроструктури, які можна прослідкувати при аналізі месбауерівських спектрів. Іонне бомбардування призводить до ослаблення обмінної взаємодії та появи ряду магнітонееквівалентних позицій для тетра- та октакоординованих іонів заліза, що обумовлює наявність великої кількості слаборозділених секстетів у структурі спектрів КЕМС. Це зумовлює значні труднощі при апроксимації експериментальних спектрів КЕМС від іонно-імплантованих плівок. Вважаючи розподіл ефективних магнітних полів на ядрах атомів заліза квазінеперервним, його можна охарактеризувати деякою функцією густини $P(H_{\text{ef}})$. Аналіз цієї функції, отриманої при обробці експериментальних спектрів, дозволяє проаналізувати стан окремих позицій. Спектр КЕМС при цьому представляє собою лінійну суперпозицію підспектрів. Таким чином, застосування методики відновлення функції розподілу ефективних магнітних полів на ядрах [117] відкриває можливість отримати нову достовірну інформацію про перебіг генерації радіаційних дефектів у плівках ЗІГ. Експериментальні спектри КЕМС, отримані від неімплантованої епітаксійної

плівки ЗІГ та опромінених іонами гелію з енергією 100 кеВ у межах доз $1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16}$ см^{-2} , представлено на рис. 3.22.

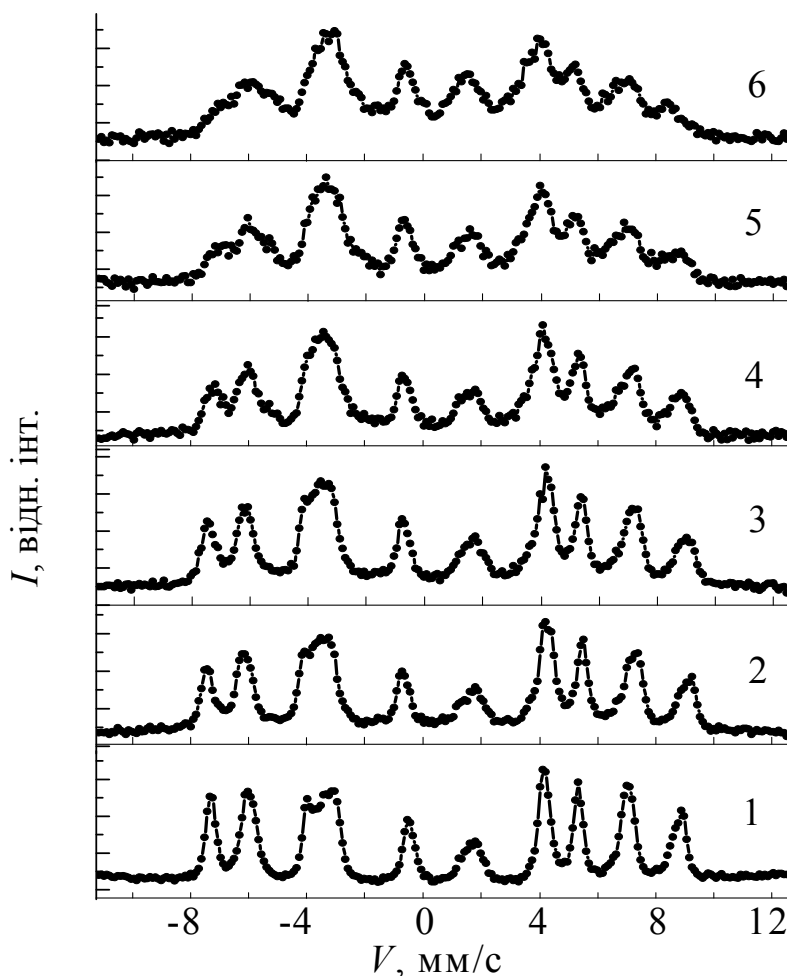


Рис. 3.22. Експериментальні спектри КЕМС від неімплантованої (1) та імплантованих іонами гелію плівок ЗІГ: 2 – $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 3 – $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 4 – $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 5 – $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 6 – $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Із зростанням величини дози опромінення спостерігається розширення ліній спектрів КЕМС, що вказує на збільшення кількості магнітонееквівалентних положень іонів заліза, обумовлене варіаціями локального оточення ядер Fe^{57} в *a*- та *d*-позиції внаслідок радіаційного дефектоутворення. Вказані зміни можна пояснити зростанням дефектності і структурного розупорядкування плівки внаслідок іонного опромінення.

Наявність у експериментальних спектрах КЕМС 2 і 5 лінії вказує на відхилення вектора результуючого магнітного моменту плівки від

кристалографічного напрямку [111], що є результатом ефектів розмагнічування поверхні [6]. Згідно [118], типові значення кута α між вектором намагніченості та нормаллю до поверхні плівки ЗІГ становить $71^\circ \pm 5^\circ$.

Апроксимація спектрів КЕМС від неімплантованої та імплантованих іонами гелію плівок ЗІГ проводилася двома компонентами, що відповідають магнітовпорядкованому стану іонів заліза в *a*- і *d*-підгратках та дублетною компонентою, що відповідає іонам заліза у парамагнітному стані (рис. 3.23).

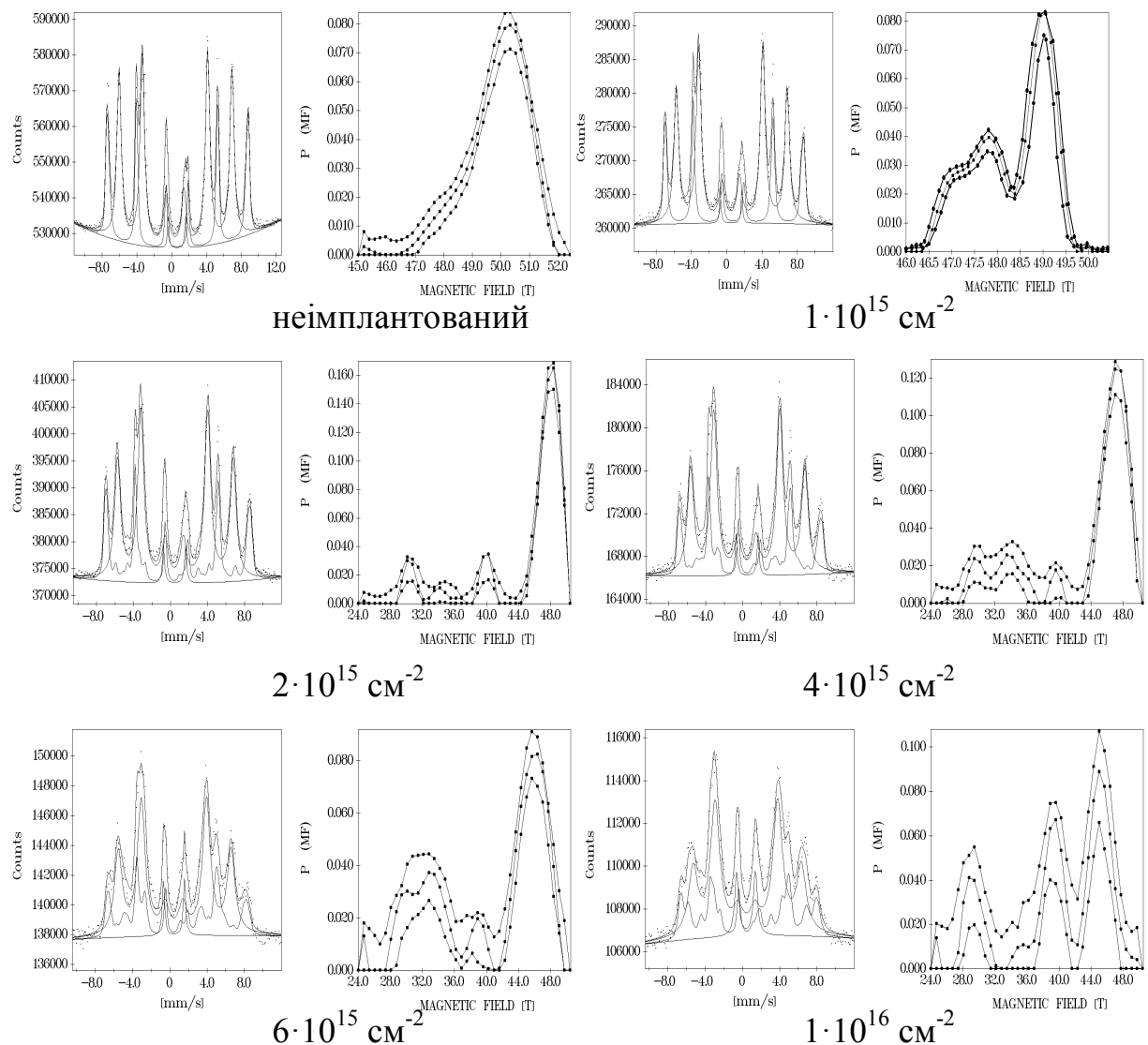


Рис. 3.23. Результати обробки спектрів КЕМС від неімплантованої та імплантованих іонами гелію плівок ЗІГ різними дозами

Результати розрахунку спектрів КЕМС вихідного та іонно-опромінених зразків наведено у табл. 10.

Таблиця 10

Параметри спектрів КЕМС від імплантованих іонами гелію плівок ЗІГ

Доза, 10^{15} см^{-2}	Позиція	$H_{\text{эф}}$, кЕ	δ , мм/с	Δ , мм/с	S , %
0	<i>a</i>	498	0,64	0,07	31,8
	<i>d</i>	401	0,4	0,06	66,1
	<i>D</i>		0,6	2,00	2
1	<i>a</i>	483	0,75	0,125	31,1
	<i>d</i>	388	0,48	0,11	66,9
	<i>D</i>		0,47	2,43	2,1
2	<i>a</i>	450	0,65	0,116	31,6
	<i>d</i>	386	0,475	0,11	65,7
	<i>D</i>		0,45	2,37	2,8
4	<i>a</i>	431	0,63	0,074	31,0
	<i>d</i>	382	0,47	0,1	66,0
	<i>D</i>		0,45	2,36	3,0
6	<i>a</i>	404	0,57	0,029	31,0
	<i>d</i>	375	0,46	0,082	64,4
	<i>D</i>		0,43	2,27	4,7
10	<i>a</i>	399	0,57	-0,07	29,4
	<i>d</i>	360	0,45	0,09	62,8
	<i>D</i>		0,37	2,01	7,8
Похибка		± 1	$\pm 0,02$	$\pm 0,01$	$\pm 0,3$

Отримані експериментальні дані дозволили прослідкувати з набором дози опромінення зміну кута α між вектором результуючого магнітного моменту досліджуваної плівки ЗІГ та нормаллю до площини плівки, яка

співпадає з напрямком поширення γ -квантів. Розраховано, що в неімплантованій плівці ЗІГ кут α становить 73° . Зростання величини деформації із ростом дози опромінення повинно призводити до збільшення планарної складової вектора намагнічення, що і було зафіксовано експериментально. При початковій дозі опромінення ($1 \cdot 10^{15} \text{ He}^+/\text{см}^2$) кут α орієнтації магнітного моменту зростає на 10° у порівнянні з неімплантованою плівкою, а при подальшому збільшенні дози опромінення зростає незначно.

Для оцінки впливу деформації та радіаційного пошкодження плівки ЗІГ при імплантації на значення ефективного поля на ядрі Fe^{57} для a - і d -позицій було розраховано залежності відносної зміни $H_{\text{еф}}$ від величини наведених напруг.

При іонній імплантації внаслідок зміни міжплощинної відстані з'являються напруги стиску у напрямку нормалі до площини плівки, величину яких можна розрахувати за формулою $\sigma_0 = \frac{E}{1-\nu} \frac{\Delta d}{d}$. Оскільки за допомогою методу КЕМС ми отримуємо інформацію з глибини порядку 150 нм [86], а на профілях деформації (рис. 3.18), розрахованих за даними X -променевої дифрактометрії у зазначеному діапазоні глибин відносна деформація змінюється незначно, то інформативний для КЕМС шар можна вважати однорідно деформованим. При збільшенні дози опромінення від $1 \cdot 10^{15} \text{ He}^+/\text{см}^2$ до $2 \cdot 10^{15} \text{ He}^+/\text{см}^2$ відносна деформація на цій ділянці зростає від 0,2 до 1 %.

Згідно [119] для полікристалічного ЗІГ ефективні магнітні поля на ядрах Fe^{57} при всесторонньому стисненні матеріалу лінійно зростають: значення баричних коефіцієнтів для окта- та тетрапідграшок становлять

$$\frac{\Delta H_{\text{еф}}^a}{H_{\text{еф}}^a \Delta p} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ кбар}^{-1} \quad \text{та} \quad \frac{\Delta H_{\text{еф}}^d}{H_{\text{еф}}^d \Delta p} = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ кбар}^{-1}.$$

Розраховане значення відносної зміни $H_{\text{еф}}$ від величини наведених напруг для окта- та тетрапідграшок становлять, відповідно, $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ кбар}^{-1}$ і $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ кбар}^{-1}$. Дана

розбіжність свідчить про те, що більший вплив на величину магнітних полів на ядрах Fe^{57} чинить саме розупорядкування кристалічної ґратки.

Додаток до надтонкого поля на ядрах вільного іона Fe^{3+} , враховуючи взаємодії із найближчими сусідами, у кристалічній ґратці ЗІГ можна записати у вигляді суми трьох складових [79]:

$$\Delta H_{\text{еф}} = H_{\text{ков}} + H_{\text{red}} + H_{\text{нтт}}, \quad (3.10)$$

де $H_{\text{ков}}$ – внесок, який є результатом різного радіального розподілу ns -електронів іона Fe^{3+} зі спінами «вверх» і «вниз» та різного перекриття їхніх орбіталей з $2p$ -електронами кисню, зумовлений в основному переносом електрона в спін-поляризовану номінально незаповнену $4s$ -оболонку іона Fe^{3+} ; H_{red} – внесок, викликаний перенесенням $2p$ -електрона іона O^{2-} в номінально порожні $3d$ -орбіталі наполовину заповненої $3d$ -оболонки іона Fe^{3+} , що зменшує $3d$ -спінову густину; $H_{\text{нтт}}$ – внесок від непрямої надтонкої взаємодії, зумовлене переносом спінової густини до центрального іона Fe^{3+} в a - чи d -позиції від оточуючих іонів Fe^{3+} . Як і два перші доданки, $H_{\text{нтт}}$ залежить від відстані катіон-аніон, а також значно залежить від кута зв'язку у ланцюжку $\text{Fe}^{3+}(a) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(d)$ [120]. Таким чином, внески H_{red} і $H_{\text{ков}}$, які є результатом безпосереднього домішування $2p$ -електронів іона O^{2-} в s - і d -орбіталі іона Fe^{3+} призводять до зменшення $H_{\text{еф}}$, а внесок $H_{\text{нтт}}$, який опосередковано індукує $3d$ -електрон сусідніх магнітних іонів, збільшує його.

У структурі гранату ковалентна домішка електронів кисню в $4s$ -орбіталі іонів Fe^{3+} у d -позиціях є більшою, ніж для a -іонів Fe^{3+} , внаслідок різниці у відстанях $\text{Fe} - \text{O}$ цих позицій, що знаходить своє відображення у значних відмінностях величин ефективних полів на ядрах $H_{\text{еф}}$ (рис. 3.24) та ізомерних зсувів δ (3.26, а).

У результаті іонної імплантації відбувається локальне збільшення міжплощинної відстані, а, відповідно, і зростання відстаней $\text{Fe} - \text{O}$, в напрямку нормальному до поверхні плівки та виникають напруги стиску; утворюються кисневі, а також катіонні вакансії. Все це призводить до зміни віддалі і кута зв'язку непрямої обмінної взаємодії, а також обриву обмінних

зв'язків, що проявляється у конкуруючому внеску складових додатку до надтонкого поля на ядрах Fe^{57} у зміну результуючого значення H_{ef} .

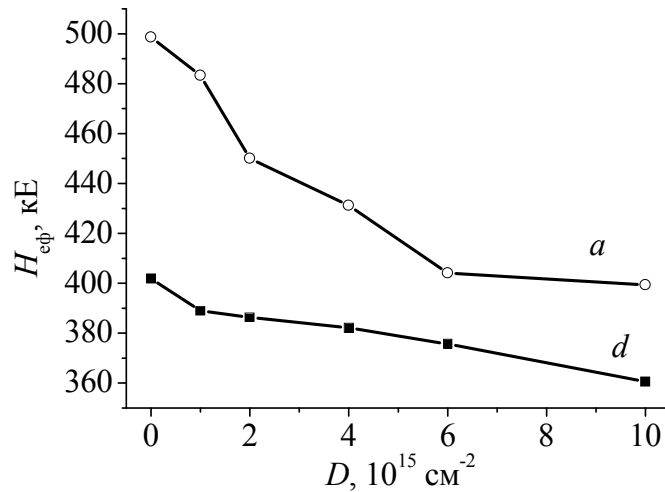


Рис. 3.24. Зміна величин ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} H_{ef} для октапозицій a і тетрапозицій d іонів заліза у плівці ЗІГ із дозою опромінення

Із збільшенням дози опромінення спостерігається зменшення ефективних магнітних полів H_{ef} на ядрах Fe^{57} як в d -, так і в a -позиціях, що пов'язано з руйнуванням кристалічної ґратки і відповідно обривом обмінних зв'язків $\text{Fe}(a) - \text{O} - \text{Fe}(d)$ (рис. 3.24). При чому спостерігається стрімкіше зменшення H_{ef} для a -позицій, ніж для d -позицій іонів Fe^{3+} . Обрив та зміна геометрії непрямих обмінних зв'язків призводить до зменшення вкладу в H_{ef} від $H_{\text{нтт}}$, а виникнення кисневих вакансій та збільшення відстаней $\text{Fe} - \text{O}$ призводить до зменшення вкладу $H_{\text{ков}}$ та H_{red} . Відповідно конкуруючий вклад внаслідок деформаційно індукованих змін густини електронів на ядрі, обривання обмінних зв'язків та утворення кисневих вакансій викликає дані залежності H_{ef} від дози опромінення. Більш різке зменшення H_{ef} для a -позицій можна пов'язати з більшим координаційним числом для даної позиції та виникненням більшої кількості катіонних вакансій у тетрапідґратці при іонній імплантації, у результаті чого зменшується вклад магнітоактивних іонів d -підґратки у $H_{\text{нтт}}^a$.

Різкіше зменшення площі під спектром для d -позиції із збільшенням дози опромінення вказує на те, що при іонній імплантації тетрапідгратка підлягає більшому руйнуванню, ніж октапідгратка (рис. 3.25).

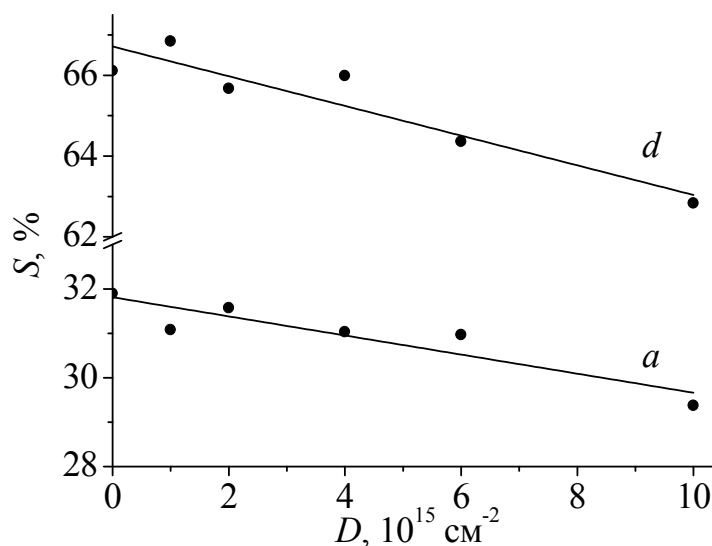


Рис. 3.25. Залежності інтегральних інтенсивностей компонент месбауерівського спектра, що відповідають ядрам Fe^{57} в d - та a -підгратках кристалічної структури плівки ЗІГ, від дози опромінення іонами гелію

При початковій дозі опромінення спостерігається зростання значень ізомерних зсувів δ (рис. 3.26, а) для іонів заліза в a - та d -позиціях, тобто відбувається зменшення ступеня ковалентності зв'язку $Fe-O$ у цих підгратках. Оскільки δ безпосередньо визначається хвильовими функціями s -електронів на ядрах Fe^{57} , то бомбардування плівки ЗІГ іонами гелію призводить до зменшення ковалентного вкладу в $4s$ -оболонки заліза в результаті зменшення перекриття електронних оболонок іонів заліза і кисню внаслідок зростання віддалі між ними. Із подальшим набором дози опромінення дана величина лінійно зменшується. Збільшення електронної густини на резонансному ядрі із ростом дози опромінення можна пояснити деформаційно індукованим впливом [121], при чому тетраедрична катіонна підгратка є більш стійкою до наведених напруг.

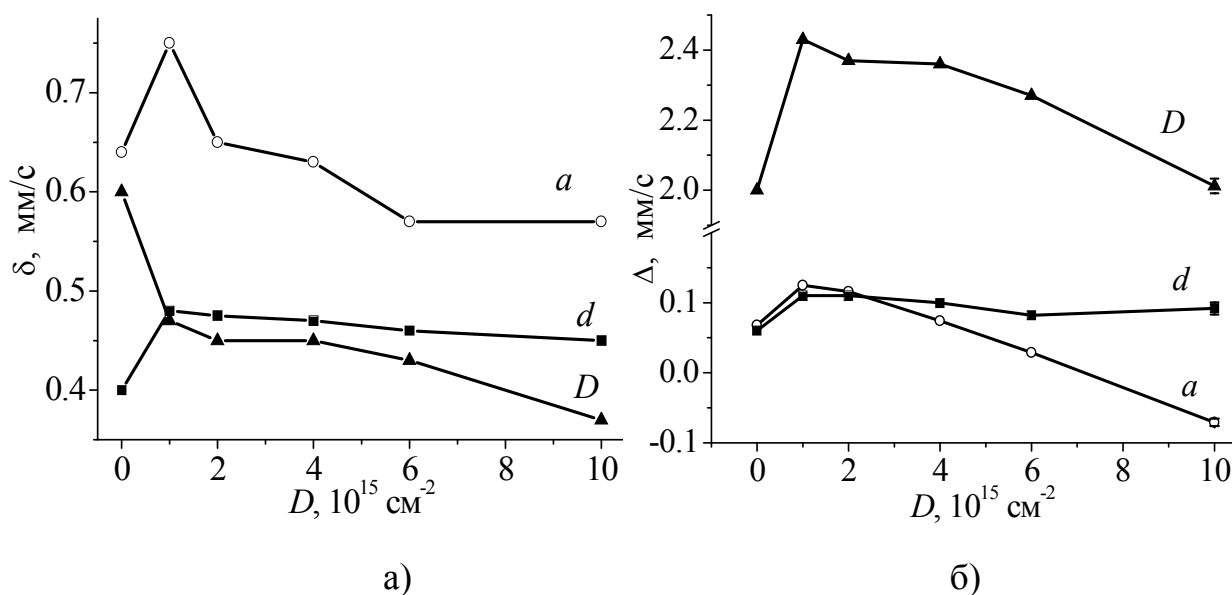


Рис. 3.26. Дозові залежності величин ізомерного зсуву δ (а) та квадрупольного розщеплення Δ (б) для октапозицій a і тетрапозицій d іонів заліза та дублетної D компоненти месбауерівських спектрів від епітаксійних плівок ЗІГ, імплантованих іонами гелію

Зростання значень квадрупольного розщеплення при початковій дозі імплантації свідчить про спотворення симетрії ближнього оточення атомів заліза як в a -, так і d -позиціях внаслідок іонного опромінення (рис. 3.26, б). Виникнення кисневих вакансій при іонній імплантації зумовлює утворення іонів Fe^{2+} , магнітний момент яких менший ніж іонів Fe^{3+} . Значення квадрупольного розщеплення парамагнітного дублету при початковій дозі імплантації зростає, що однозначно вказує на зміну валентного стану заліза $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Із подальшим збільшенням дози опромінення значення квадрупольного розщеплення дублетної компоненти у месбауерівських спектрах лінійно зменшується, що свідчить про збільшення відносного вмісту іонів Fe^{2+} у низькоспіновому стані. На це вказують і значення ізомерних зсувів дублетної компоненти.

В d - і a -позиціях іони Fe^{3+} у високоспінових станах володіють сферично-симетричною напівзаповненою електронною $3d$ -оболонкою, а в октаедричних позиціях іони Fe^{2+} у низькоспінових станах володіють

сферично-симетричною заповненою t_{2g} -підоболонкою. Відповідно, валентний ГЕП відсутній і квадрупольне розщеплення месбауерівських спектрів обумовлене градієнтом електричного поля, створюваного іонами ґратки [76]. Спостерігається подібний хід дозових залежностей квадрупольного розщеплення для a -позиції іонів Fe^{3+} та дублетної компоненти месбауерівського спектра.

Додатково було застосовано зйомку у зовнішньому магнітному полі, яке створювалось системою постійних магнітів і було прикладене перпендикулярно поверхні зразка. Месбауерівські спектри, отримані від вихідної та імплантованих іонами гелію плівок ЗІГ у магнітному полі напруженість 2,8 кЕ, представлено на рис. 3.27.

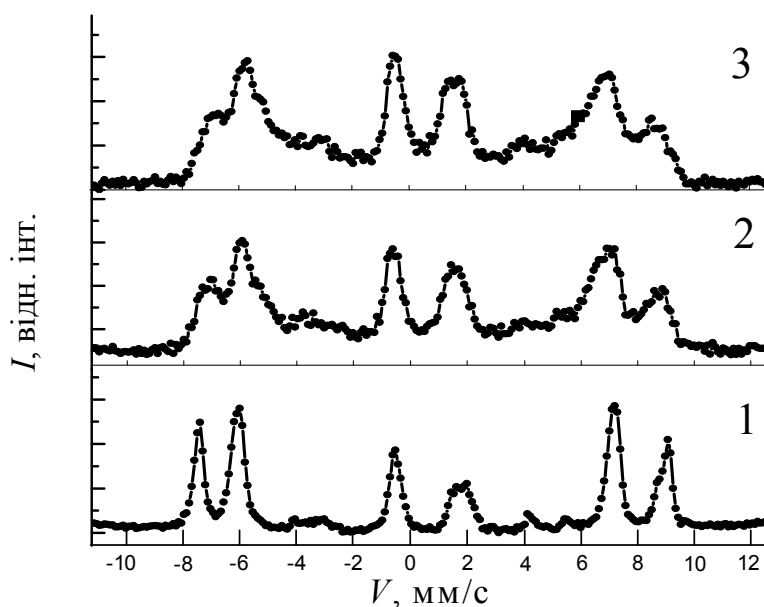


Рис. 3.27. Експериментальні спектри КЕМС, зняті у магнітному полі напруженістю 2,8 кЕ, від неімплантованої (1) та імплантованих іонами гелію плівок ЗІГ дозами $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (2) та $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (3)

Апроксимація спектрів КЕМС, знятих у магнітному полі напруженістю 2,8 кЕ, від імплантованих іонами гелію плівок ЗІГ та отримані параметри спектрів КЕМС представлено відповідно на рис. 3.28 та у табл. 11.

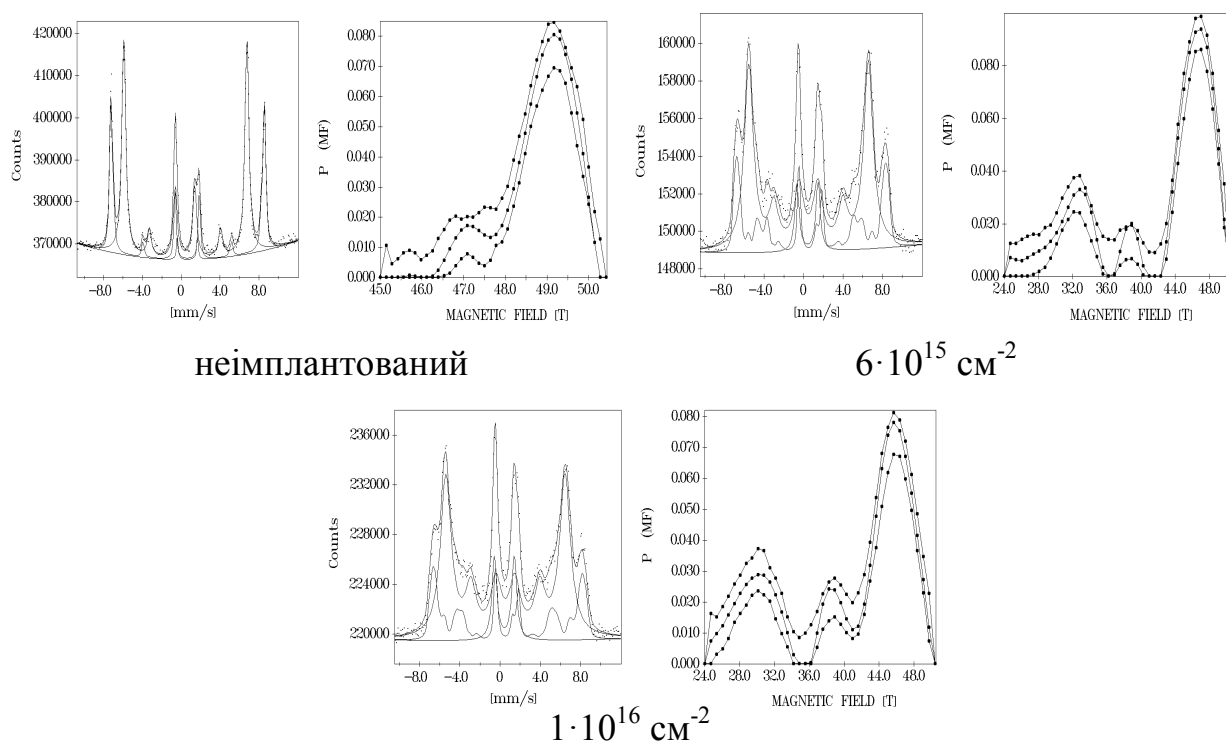


Рис. 3.28. Результати обробки спектрів КЕМС, знятих у магнітному полі напруженістю 2,8 кЕ, від імпантованих іонами гелію плівок ЗІГ

Таблиця 11

Параметри спектрів КЕМС, отриманих від плівок ЗІГ у магнітному полі напруженістю 2,8 кЕ

Доза, 10^{15} cm^{-2}	Позиція	$H_{\text{эф}}$, кЕ	δ , мм/с	Δ , мм/с	S , %
0	<i>a</i>	488	0,64	0,04	32,9
	<i>d</i>	393	0,41	0,04	65,0
	<i>D</i>		0,6	2,07	2,1
6	<i>a</i>	420	0,64	0,10	27,0
	<i>d</i>	375	0,48	0,02	65,7
	<i>D</i>		0,37	2,14	7,3
10	<i>a</i>	405	0,64	0,11	23,9
	<i>d</i>	366	0,51	0,01	66,7
	<i>D</i>		0,40	1,97	9,4
Похибка		± 1	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,3$

Прикладене зовнішнє магнітне поле спричинює зміну напрямків магнітних моментів атомів заліза у *a*- та *d*-підградках, що проявляється у зменшенні інтенсивності 2 та 5 ліній у месбауерівському спектрі (рис. 3.28). Розраховане значення кутів орієнтації намагніченості сумарного магнітного моменту становить 30 °.

Дослідження тонкої магнітної мікроструктури приповерхневого шару неімплантованої плівки ЗІГ показало наявність парамагнітної фази, яка формується іонами Fe^{2+} , зумовлену нестехіометрією аніонної підґратки перехідного шару плівка-повітря, що утворюється на завершальному етапі епітаксії при вирощуванні плівки ЗІГ, а також входженням у кристалічну структуру іонів Pb^{2+} , Pb^{4+} , Pt^{4+} . Руйнування кристалічної структури ґратки під дією іонного бомбардування призводить до зростання у плівці парамагнітної складової у спектрах КЕМС із збільшенням дози імплантації (рис. 3.29). До доз опромінення $\leq 1 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{см}^2$ спостерігається лінійний ріст відносної інтегральної інтенсивності дублетної компоненти у спектрі КЕМС.

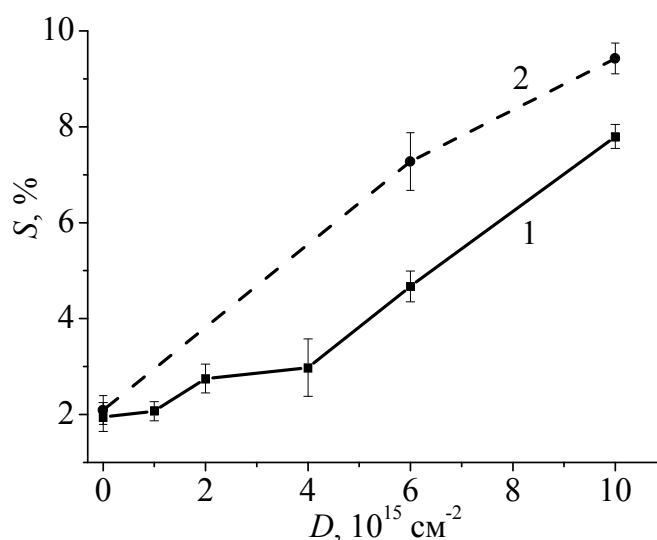


Рис. 3.29. Відносна інтегральна інтенсивність парамагнітного дублету у спектрах КЕМС, отриманих у магнітному полі напруженістю 2,8 кЕ (2) та без поля (1), від імплантованої іонами гелію епітаксійних плівок ЗІГ у залежності від дози опромінення

Збільшення відносної інтегральної інтенсивності парамагнітного дублету у спектрі КЕМС від імплантованих іонами гелію плівки ЗІГ при прикладенні зовнішнього магнітного поля можна пояснити зменшенням ефективної товщини виходу електронів конверсії, а відповідно до проведеного моделювання радіаційно розупорядковані ділянки із більшим числом атомів у каскаді утворюються ближче до поверхні.

Згідно із [122] при кімнатній температурі радіаційно розупорядковані ділянки представляють собою парамагнітні включення в феримагнітній матриці. Оскільки месбауерівський спектр формується шляхом інтегральної реєстрації електронів конверсії з глибин ~ 150 нм [86], було зроблено перерахунок ступеня аморфізації плівки ЗІГ іонами гелію у приповерхневому шарі товщиною 150 нм, враховуючи наявність парамагнітної фази у неімплантованому зразку.

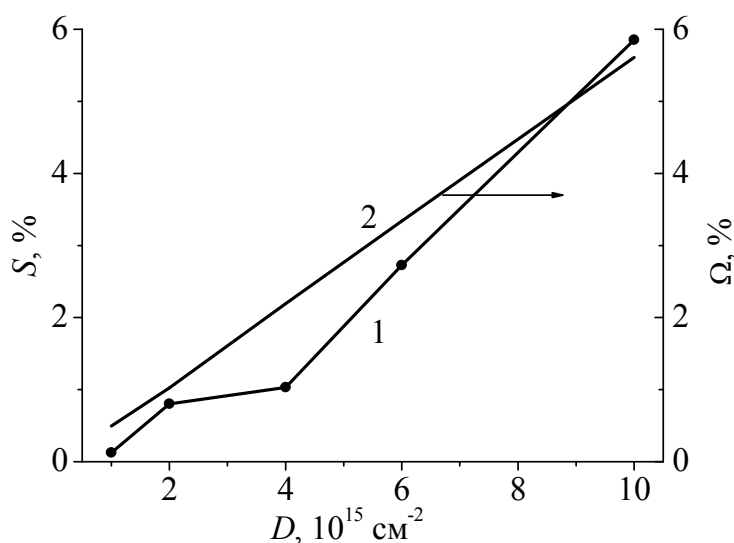


Рис. 3.30. Дозова залежність відносної інтегральної інтенсивності парамагнітного дублету у спектрі КЕМС (1) та теоретично розрахований ступінь аморфізації імплантованої іонами гелію з енергією 100 кеВ епітаксійної плівки ЗІГ у приповерхневому шарі товщиною 150 нм (2)

Порівняльний аналіз залежностей відносної інтегральної інтенсивності парамагнітного дублету у месбауерівському спектрі від імплантованої епітаксійної плівки ЗІГ та теоретично розрахованого ступеня аморфізації

плівки у залежності від дози опромінення іонами гелію (рис. 3.30) показує на узгодженість теоретичних розрахунків із експериментальними даними.

Отже, результати мебауерівських досліджень підтверджують утворення у плівках ЗІГ при їх модифікації бомбардуванням іонами гелію радіаційно розупорядкованих ділянок. Із збільшенням дози опромінення від $1 \cdot 10^{15} \text{ He}^+/\text{см}^2$ до $1 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{см}^2$ у приповерхневому шарі плівки ЗІГ товщиною 150 нм кількість радіаційно розупорядкованих ділянок зростає пропорційно до дози опромінення.

Таким чином, іонна імплантація призводить до руйнування магнітного впорядкування як внаслідок виникнення окремих радіаційно розупорядкованих ділянок, так і за рахунок спотворення локального оточення магнітовпорядкованих положень іонів Fe^{3+} , викликаного точковими радіаційними дефектами.

Зміни магнітної мікроструктури матеріалу проявлятимуться у зміні макромагнітних параметрів, зокрема будуть впливати на параметри доменної структури плівок. Тому було проведено дослідження доменної структури даних плівок методом МСМ. Використовуючи скануючий зондовий мікроскоп NanoScope IIIa Dimension 3000, у динамічному режимі було отримано зображення доменної структури неімплантованої та імплантованих плівок ЗІГ (рис. 3.31). Всі зображення отримані при однакових налаштуваннях МСМ.

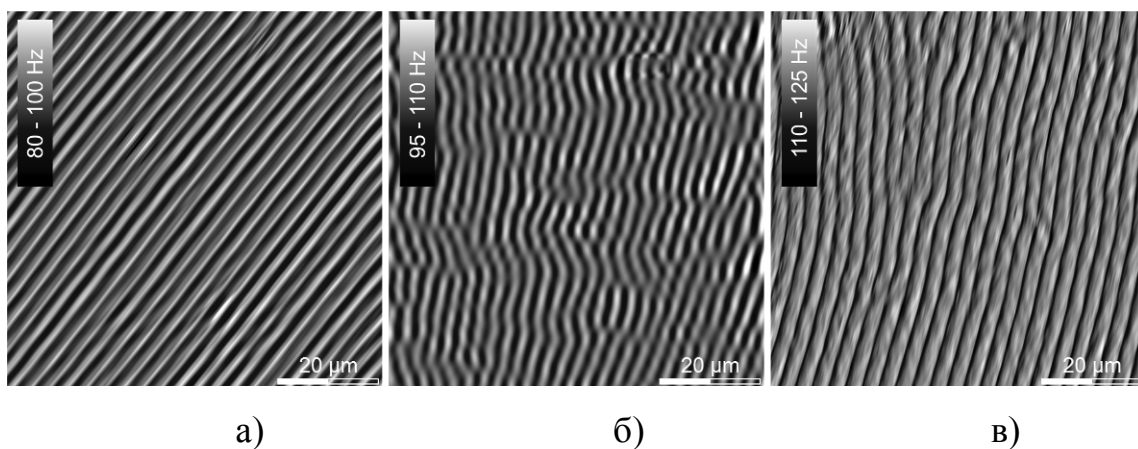


Рис. 3.31. МСМ зображення доменної структури плівок ЗІГ:

а) неімплантована, б) $1 \cdot 10^{15} \text{ He}^+/\text{см}^2$, в) $1 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{см}^2$

На зображенні, що відповідає неімплантованій плівці ЗІГ, спостерігається чітка паралельна доменна структура. Характер доменної структури після проведення процесу імплантації змінюється. Порушений приповерхневий шар, в якому стала ґратки збільшена після опромінення, знаходиться у стисненому стані. Оскільки досліджувані плівки володіють від'ємним коефіцієнтом магнітострикції, то напруги стиску у порушеному шарі можуть призвести до виникнення площинної анізотропії, яка може перевищити індуковану у процесі росту одновісну анізотропію [15] і, відповідно, до зміни напрямку результуючого магнітного моменту.

Імплантація дозою $1 \cdot 10^{15} \text{ He}^+/\text{см}^2$ призводить до викривлення смуг доменів, яке характеризується частими зламами прямолінійних ділянок та їх розгалуженнями. Зростання дози опромінення до $1 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{см}^2$ призводить до плавного викривлення доменних смуг, а також до зростання періоду доменної структури. Аналогічні зміни доменної структури плівок ферит-гранатів при імплантації іонів гелію спостерігалися у роботі [32].

Значне уширення смуг доменів можна пояснити поворотом вектора намагніченості у площину плівки, а також зменшенням H_{ef} із дозою опромінення. До зламів смуг доменної структури, очевидно, призводить наявність складних радіаційних дефектів. Із збільшенням дози опромінення зменшується кількість слабо пошкоджених ділянок плівки, що призводить до зростання кількості зламів і при дозі опромінення $1 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{см}^2$ проявляється у вигляді плавно викривлених доменних смуг.

3.4. Зміна мікротвердості плівок ЗІГ внаслідок іонної імплантації

Для виготовлення виробів із монокристалів ферит-гранатів та оцінки їх стійкості до зношування необхідно мати дані про механічні властивості. Мікротвердість є структурно-чутливою мікромеханічною характеристикою матеріалу [123], тобто зміна мікротвердості виступає індикатором модифікації структури. Середня мікротвердість (H_c) кристалів $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

становить 12062 МПа (1230 кгс/мм²). Звідси клас твердості $H_0 = 0,7\sqrt[3]{H_c}$ за 15-ти бальною шкалою дорівнює 7,5 [4].

Відомо, що при іонній імплантації мікротвердість може бути підвищена в декілька разів [18], проте ефект приповерхневого зміцнення суттєво залежить від енергії та дози бомбардуючих іонів [124]. Дослідженню фізико-механічних властивостей монокристалів та плівок із структурою гранату присвячена незначна кількість робіт [125, 126, 127], тому було проведено вивчення залежності величини мікротвердості плівок ЗІГ від дози опромінення іонами гелію.

Вимірювання мікротвердості проводилося методом відновленого відбитка чотиригранної алмазної пірамідки із квадратною основою (по Вікерсу) [128] за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 [129]. Даний метод полягає у нанесенні на досліджувану поверхню зразка відбитка (рис. 3.32) під дією статичного навантаження, прикладеного до індентора протягом певного часу, після чого проводиться вимірювання лінійної величини діагоналі отриманого відбитку.

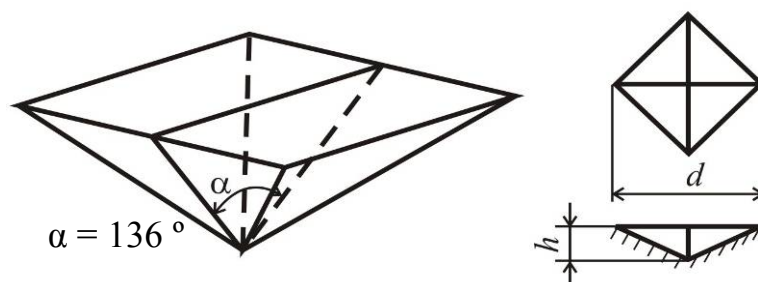


Рис. 3.32. Параметри чотиригранної алмазної пірамідки та її відбитка

Мікротвердість H_V визначається як відношення навантаження P на бокову поверхню S відбитка у припущенні, що кути відбитка відповідають кутам піраміди: $H_V = \frac{P}{S}$. Оскільки кут при вершині алмазної пірамідки становить $\alpha = 136^\circ$, то число твердості можна розрахувати за формулою

$H = \frac{1854,4P}{d^2}$, де H – число твердості в кг/мм²; P – навантаження у г; d – діагональ відбитку в мкм. Мікротвердість монокристалічних плівок ЗІГ визначалась по відбитках від алмалної пірамідки Вікерса при різних навантаженнях. Для індентування використовувалися наважки 24-150 г. Час індентування для всіх зразків був однаковим і становив 5 с. Для підвищення точності й достовірності результатів під час визначення мікротвердості плівок наносилось не менше 10 відбитків. Похибка вимірювань не перевищувала 5%. Отримано типову залежність величини мікротвердості від навантаження (рис. 3.33), характерну для твердих кристалів із структурою гранату [125].

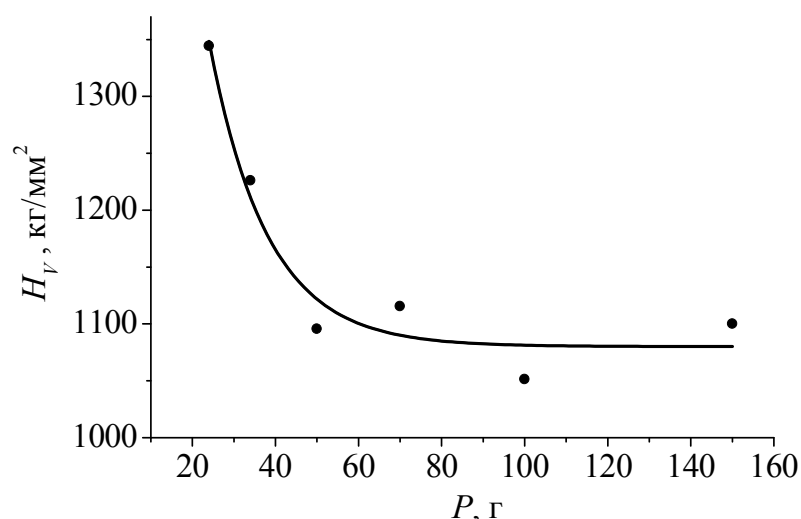


Рис. 3.33. Залежність мікротвердості неімплантованої плівки ЗІГ в від величини прикладеного навантаження

Із залежності глибини проникнення індентора ($d = 2\sqrt{2} \cdot \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \cdot h \cong 7h$) від прикладеного навантаження (рис. 3.34) видно, що при всіх прикладених навантаженнях пірамідка буде повністю проколувати іонно-імплантований шар, товщина якого згідно моделювання становить 600 нм.

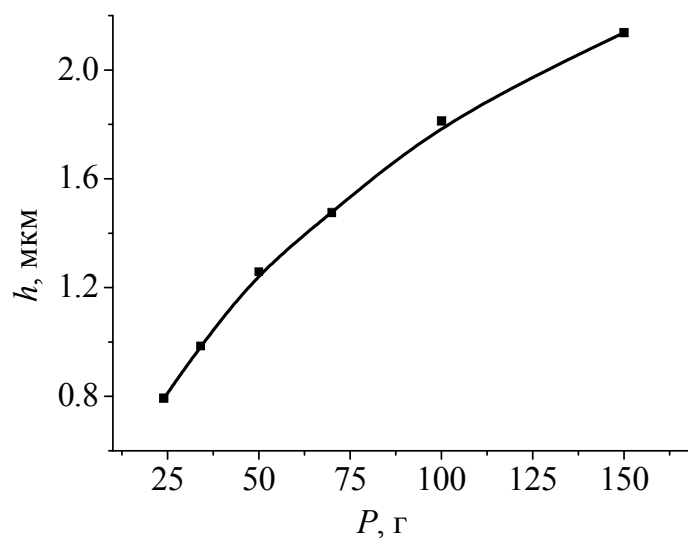


Рис. 3.34. Глибина проникнення індентора у плівку ЗІГ в залежності від величини прикладеного навантаження

При подальших дослідженнях, вимірювання мікротвердості імплантованих іонами гелію плівок ЗІГ від дози опромінення проводили при навантаженні 50 г (рис. 3.35), що дозволило забезпечити достатню точність результатів.

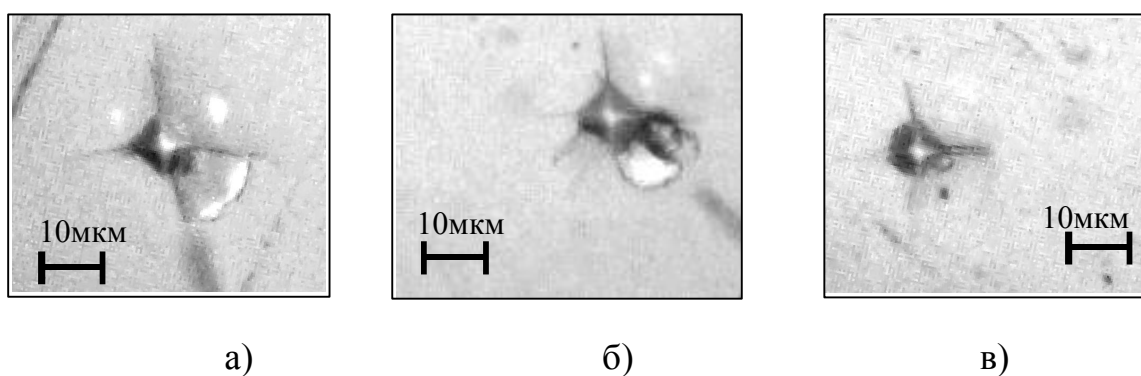


Рис. 3.35. Фотографії відбитків індентора:

а – неімплантований; б – $1 \cdot 10^{15} \text{ He}^+/\text{см}^{-2}$; в – $6 \cdot 10^{15} \text{ He}^+/\text{см}^{-2}$

Згідно теоретичних розрахунків, при вибраному навантаженні частка іонно-імплантованого шару займає $> 80 \%$ загального об'єму відбитка

пірамідки і обчислену мікротвердість можна розглядати як інтегральну характеристику порушеного шару досліджуваних матеріалів.

На вимірній залежності величини мікротвердості приповерхневого шару плівок ЗІГ від дози опромінення (рис. 3.36) спостерігається першочергове зменшення даного параметра при дозах $< 2 \cdot 10^{15} \text{ He}^+/\text{см}^2$ із наступним зростанням.

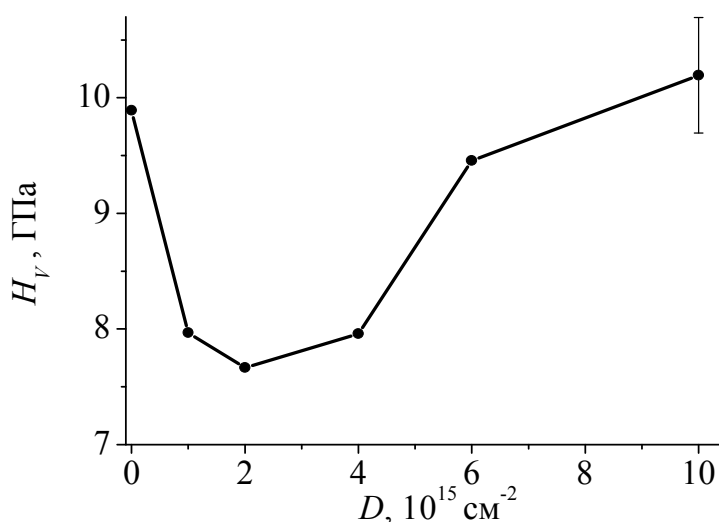


Рис. 3.36. Залежність величини мікротвердості плівок ЗІГ від дози опромінення іонами гелію [130]

Отриману дану дозову залежність величини мікротвердості плівок ЗІГ можна інтерпретувати наступним чином. За допомогою X-променевого дослідження встановлено, що в інтервалі доз $1 \cdot 10^{15} - 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ залежність величини максимальної відносної деформації від дози опромінення має лінійний характер (рис. 3.18), тобто кристалічна решітка плівки деформується пружно шляхом накопичення радіаційних дефектів. Під час іонної імплантації за рахунок накопичення радіаційних дефектів і введеної домішки у мішені виникають напруги, які сприяють протіканню процесів пластичної деформації і зростанні густини дислокацій.

За даними досліджень розупорядкування магнітної мікроструктури імплантованих у даному режимі плівок ЗІГ 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 знижується [131]; із подальшим набором дози опромінення значення величини ізомерних зсувів лінійно зменшується.

Впроваджені атоми гелію ефективно взаємодіють з вакансіями, запобігаючи рекомбінації останніх із дефектами міжвузельного типу [132], і, як наслідок, відбувається накопичення домішки у глибині плівки. А, як відомо, присутність газової фази знижує твердість матеріалу. Наявність впроваджених іонів гелію у плівці ЗІГ підтверджується авторами роботи [133], 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 ЗІГ як впроваджені іони гелію, так і дифундуючі з поверхні атоми дейтерію концентруються у сильно деформованій радіаційними дефектами ділянці.

Отже, дозова залежність мікротвердості імплантованих іонами гелію плівок ЗІГ формується внаслідок двох взаємо конкуруючих ефектів: з одного боку – руйнування структури та накопичення газової фази, що призводить до зменшення мікротвердості матеріалу, а з другого – накопичення із ростом дози опромінення радіаційних дефектів, що перешкоджають руху дислокацій при пластичній деформації плівки. При дозі імплантації $\geq 6 \cdot 10^{15} \text{ Ne}^+/\text{см}^2$, з початком взаємодії радіаційних дефектів, відбувається зростання величини мікротвердості. Спостерігається кореляція між зміною ковалентності хімічних зв'язків матеріалу та величини мікротвердості із дозою опромінення.

Подібна залежність зміни величини мікротвердості плівок ЗІГ із дозою опромінення іонами Ne^+ спостерігалася у роботі [127], де показано, що із ростом дози імплантації мікротвердість імплантованих шарів дещо зменшується, а з початком аморфізації порушеного шару відбувається зростання значення величини мікротвердості.

Висновки до розділу III

На основі математичного моделювання процесу радіаційного дефектоутворення у ферит-гранаті ітрію при імплантації іонів гелію з енергією 100 кеВ встановлено, що:

- середній проекційний пробіг іонів гелію становить 450 нм, максимальна глибина їх проникнення сягає 650 нм, а максимальне дефектоутворення при пружному гальмуванні іона-імплантанта відбувається на глибині 400 нм;

- при радіаційному дефектоутворенні найбільш імовірним є процес утворення пар Френкеля – 65 %; ймовірність розвитку каскаду із двох атомів віддачі становить 15 %, трьох – 7 %, чотирьох – 4 % і т.д. Імовірність утворення каскадів атомних зіткнень, при яких можливе зміщення > 100 атомів матриці, складає 5 %. Радіаційно розупорядковані ділянки з найбільшою кількістю зміщених атомів утворюються у приповерхневій зоні (≤ 100 нм), а їх максимальна кількість знаходиться на глибині 400 нм. Середній лінійний розмір радіаційно розупорядкованих ділянок становить 10 нм;

- теоретично розрахований профіль концентрації радіаційних дефектів має дві складові, одна з яких пов'язана з ядерними, а друга – з електронними втратами іона-імплантата. У приповерхневій ділянці ≤ 200 нм ефективність дефектоутворення внаслідок збуджень електронної підсистеми мішені співмірна з ефективністю дефектоутворення при ядерному гальмуванні;

- теоретично розраховано, що у досліджуваному інтервалі доз опромінення ($1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16}$ $\text{He}^+/\text{см}^2$) ступінь аморфізації ферит-гранату ітрію лінійно зростає від 0,02 до 0,21. Утворення суцільного аморфного шару очікується за умови $D \geq 8 \cdot 10^{16}$ $\text{He}^+/\text{см}^2$.

Експериментально встановлено, що в епітаксійних плівках ЗІГ, імплантованих іонами гелію з енергією 100 кеВ у межах доз $1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16}$ см^{-2} :

- профілі відносної деформації приповерхневих шарів, є немонотонними і корелюють із теоретично розрахованими профілями радіаційних дефектів. Товщина деформованого шару становить близько 600 нм і співпадає із

значенням товщини порушеного шару, отриманого із моделювання процесу іонної імплантації. В інтервалі доз $1 \cdot 10^{15}$ - $6 \cdot 10^{15}$ см⁻² залежність величини максимальної відносної деформації від дози опромінення має лінійний характер, який із подальшим набором дози порушується, що свідчить про початок взаємодії радіаційних дефектів між собою;

- деформація плівок ферит-гранатів обумовлена точковими радіаційними дефектами, ефективний радіус яких становить 0,11 нм, радіус зони нестійкості – 0,36 нм. Основними типами радіаційних дефектів є дислокаційні петлі, середній розмір яких у максимально деформованому шарі зменшується від 5 нм для дози $1 \cdot 10^{15}$ см⁻² до 2 нм для дози $1 \cdot 10^{16}$ см⁻², розупорядковані ділянки у формі еліпсоїда з максимальним лінійним розміром 10 нм та точкові дефекти. Із ростом дози імплантації кореляційна довжина зменшується від 10 нм до 3 нм;

- із збільшенням дози опромінення спостерігається зростання дублетної компоненти КЕМ-спектра, і при максимальній дозі опромінення становить 8 %. Величини ефективних полів на ядрах окта- і тетракоординованих іонів заліза зменшуються із збільшенням дози опромінення, при чому інтенсивніше розупорядковується катіонна тетрапідгратка;

- імплантація дозою $1 \cdot 10^{15}$ He⁺/см² призводить до викривлення смуг доменів, яке характеризується частими зламами прямолінійних ділянок та їх розгалуженнями. Зростання дози опромінення до $1 \cdot 10^{16}$ He⁺/см² призводить до плавного викривлення доменних смуг, а також до зростання періоду доменної структури.

- на залежності величини мікротвердості плівок ЗІГ від дози опромінення спостерігається локальний мінімум при дозі $2 \cdot 10^{15}$ He⁺/см², що пов'язано із переважаючим впливом руйнування кристалічної структури і зменшенням ступеня ковалентності хімічних зв'язків при нижчих дозах опромінення, та наявністю радіаційних дефектів в іонно-імплантованому шарі і блокуванням ними дислокаційного механізму пластичної деформації кристала при вищих дозах.

РОЗДІЛ IV

ВПЛИВ ІМПЛАНТАЦІЇ ІОНІВ ГЕЛІЮ НА КРИСТАЛІЧНУ ТА МАГНІТНУ МІКРОСТРУКТУРУ ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВОК ЗІГ РІЗНОЇ ТОВЩИНИ ТА La,Ga:ЗІГ

4.1. Кристалічна мікроструктура імпантованих іонами гелію приповерхневих шарів плівок ЗІГ різної товщини

Навіть при вирощуванні плівок ЗІГ в однакових умовах, при різних товщинах гетероструктур у них будуть виникати механічних напруги різної величини, результатом чого буде відмінна структурна досконалість, механічні та магнітні характеристики плівок. Відповідно, на інтенсивність процесу радіаційного дефектоутворення буде впливати товщина плівки при її імплантації. Тому, було проведено дослідження впливу товщини плівок ЗІГ на структуру і властивості їх приповерхневих шарів після імплантації іонами гелію. Спочатку, для встановлення загальних закономірностей було проведено дослідження неімпантованих плівок, а тоді проведено іонну імплантацію та подальші дослідження деяких з них.

Кристалічна структура епітаксійних плівок ЗІГ різної товщини

При епітаксійному вирощуванні плівки ЗІГ утворюються з обидвох боків підкладки (товщина підкладки близько 0,5 мм). Товщини досліджуваних плівок становлять 0,5-30 мкм, тому вигином гетероструктури можна знехтувати, а підкладку вважати недеформованою. Для забезпечення мінімуму внутрішньої енергії кристалічна ґратка плівки деформується таким чином, щоб параметр кристалічної ґратки плівки у площині росту повторював параметр кристалічної ґратки підкладки. Оскільки параметри ґратки матеріалу плівки і підкладки відрізняються, параметр ґратки плівки у напрямку по нормалі до поверхні змінюється. При такому рості зі збільшенням товщини плівки його надлишкова внутрішня енергія

збільшується і при досягненні деякої критичної товщини відбувається релаксація, шляхом утворення дислокацій [15].

Так, як ріст плівки відбувається при температурах близько 1000 °С, то ґратка плівки «пристосована» до ґратки підкладки саме при цій температурі. Оскільки параметри термічного розширення матеріалів плівки та підкладки можуть суттєво відрізнятися, при охолодженні гетероструктури ґратка плівки може суттєво деформуватись. Внаслідок цього можуть виникати структури з різним ступенем релаксації: повністю напружений, релаксований, перенапружений, перерелаксований.

Для вивчення ступеня напруженості епітаксійних плівок ЗІГ та отримання інформації про характеристики ростових дефектів у них були проведені *X*-променеві структурні дослідження.

Встановлення ступеня релаксації ґратки досліджуваних плівок проводилося шляхом отримання КОП поблизу вузла (880). Для досліджуваних гетероструктур це є асиметричний рефлекс, який містить інформацію про зміни міжплощинної відстані як по нормалі до площини плівки, так і в латеральному напрямку. КОП деяких із досліджених плівок ЗІГ представлені на рис. 4.1.

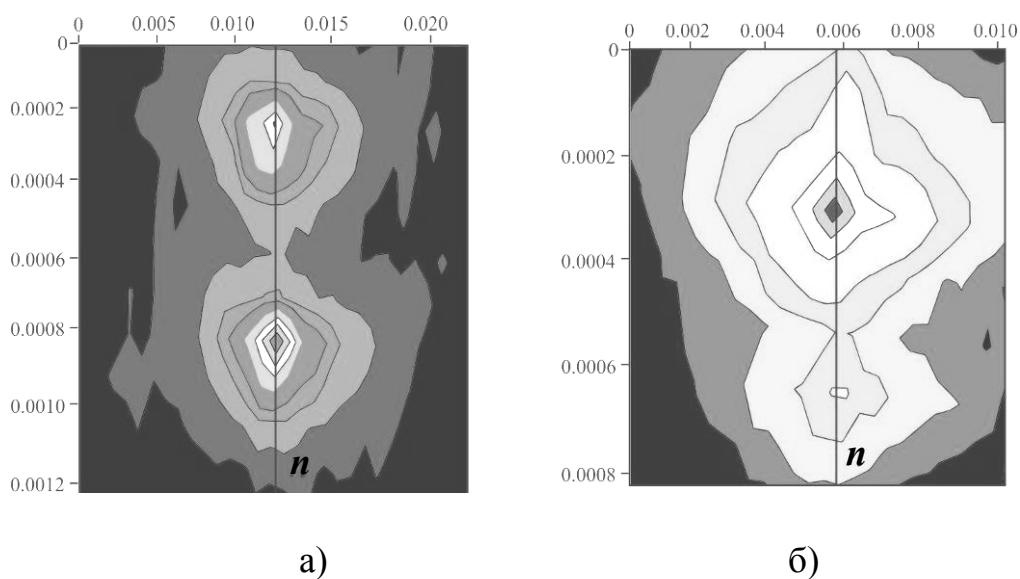


Рис. 4.1. КОП плівок ЗІГ поблизу вузла (880): а) – товщина плівки 0,95 мкм; б) – 2,9 мкм. Лінія *n* – нормаль до поверхні плівки

З аналізу КОП встановлено, що плівки ЗІГ, вирощені в напрямку $[111]$, знаходяться у нерелаксованому стані (зображення вузлів оберненої ґратки плівки та підкладки на КОП розміщені вздовж напрямку нормалі n до поверхні плівки), результатом чого є ромбоєдрична деформація їх елементарних комірок із віссю симетрії 3 порядку вздовж перпендикулярної площині плівки осі. З отриманих методом X -променевого структурного аналізу експериментальних КДВ було визначено параметри ґратки плівок ЗІГ:

– за міжплощинною відстанню в напрямку $[111]$, вважаючи, що форма елементарної комірки залишається кубічною – a_k ;

– з огляду на напружений стан досліджуваних плівок (вважаючи елементарну комірку ромбоєдрично деформованою) розраховувалися сталі ґратки ромбоєдричної елементарної комірки a_p та кути α при вершинах ромбоєдра.

Залежності параметрів елементарних комірок плівок ЗІГ від їх товщини та розраховані значення кутів при вершині ромбоєдра представлені на рис. 4.2.

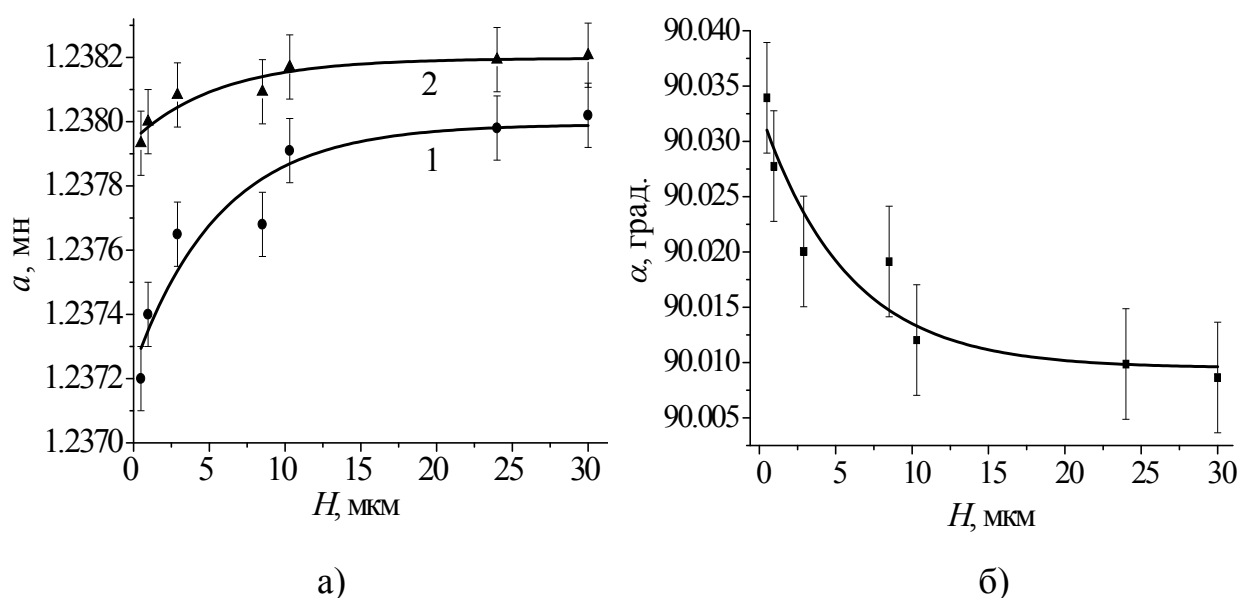


Рис. 4.2. Сталі ґратки (1 – a_k , 2 – a_p) плівок різної товщини (а) та кути при вершині ромбоєдра (б)

Як бачимо, із ростом товщини плівки міжплощинна відстань в перпендикулярному напрямку площині росту напрямку зростає із виходом на насичення при 1,2380 нм. Аналогічно чином поводить себе і залежність сталих ґраток ромбоєдрично деформованих елементарних комірок від товщини плівки – виходить на насичення при 1,2382 нм. Варто зауважити, що сталі ґратки ромбоєдрично деформованих елементарних комірок плівок мають значно менший розкид у своїх величинах. Кут при вершині ромбоєдра зменшується від $90,030^\circ$, наближаючись до 90° .

Таким чином, плівки ЗІГ є розтягнутими у площині росту, а розраховані значення величини механічних напруг, що в них виникають, із збільшенням товщини плівок – зменшуються (рис. 4.3). Із збільшенням товщини плівок ЗІГ відбувається зменшення ступеня деформованості їх елементарних комірок та зростання параметрів ґратки до параметра ґратки підкладки.

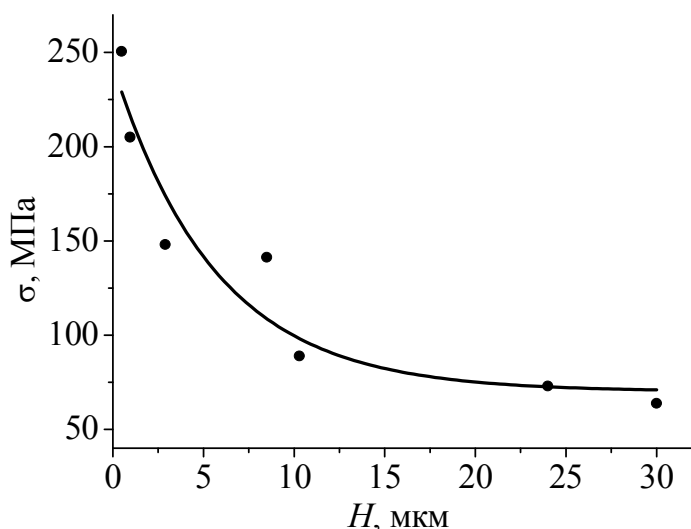


Рис. 4.3. Залежність розрахованих механічних напруг у плівках ЗІГ від їх товщини

Причиною вище вказаної залежності параметрів ґраток плівок є особливості вирощування товстих плівок, головними з яких є випаровування свинцю та збіднення на гранатоутворюючі компоненти розчину-розплаву в

процесі росту. Це призводить до зниження температури росту, в зв'язку з чим змінюється склад вирощуваних плівок за рахунок зростання в них концентрації іонів свинцю Pb^{2+} [134]. Плівки, які містять свинець, є нестехіометричними. Внаслідок порушення електронейтральності, в них виникають іони Fe^{4+} в тетраедричних і Pb^{4+} та Fe^{2+} в октаедричних позиціях, а також утворюються кисневі вакансії. Крім іонів свинцю в плівку вкорінюються також іони Pt^{4+} з матеріалу тигля. Розподіл іонів між підґратками гранату в плівках ЗІГ, що містять іони Pb^{2+} і Pt^{4+} може бути записаний у вигляді $\{Y_{3-x}Pb_x\}[Fe_{2-x-y}Pt_y](Fe_3)O_{12}$ [135]. Входження домішкових іонів свинцю та платини призводить до зростання параметра кристалічної ґратки матеріалу плівки [136].

Використовуючи наявні експериментальні КДВ було визначено параметри дефектів у плівках ЗІГ шляхом моделювання дифракції Х-променів у реальних кристалах засобами статистичної динамічної теорії [59]. Для узгодження теоретично розрахованих КДВ з експериментальними як біля головного брегівського піка плівки, так і далеко від нього, в модель вводилися дислокаційні петлі двох розмірів – великі і малі. Параметри дефектів у підкладках ГГГ бралися згідно [116], відповідно враховувалося наявність у них дислокаційних петель: малі з середнім радіусом 5 нм та великі з середнім радіусом 600 нм.

Експериментальні КДВ (444), (888) та (880), а також розрахункові теоретичні КДВ із розкладенням на складові, від неімплантованих епітаксійних плівок ЗІГ для товщини 0,95 мкм та 30 мкм представлено на рис. 4.4.

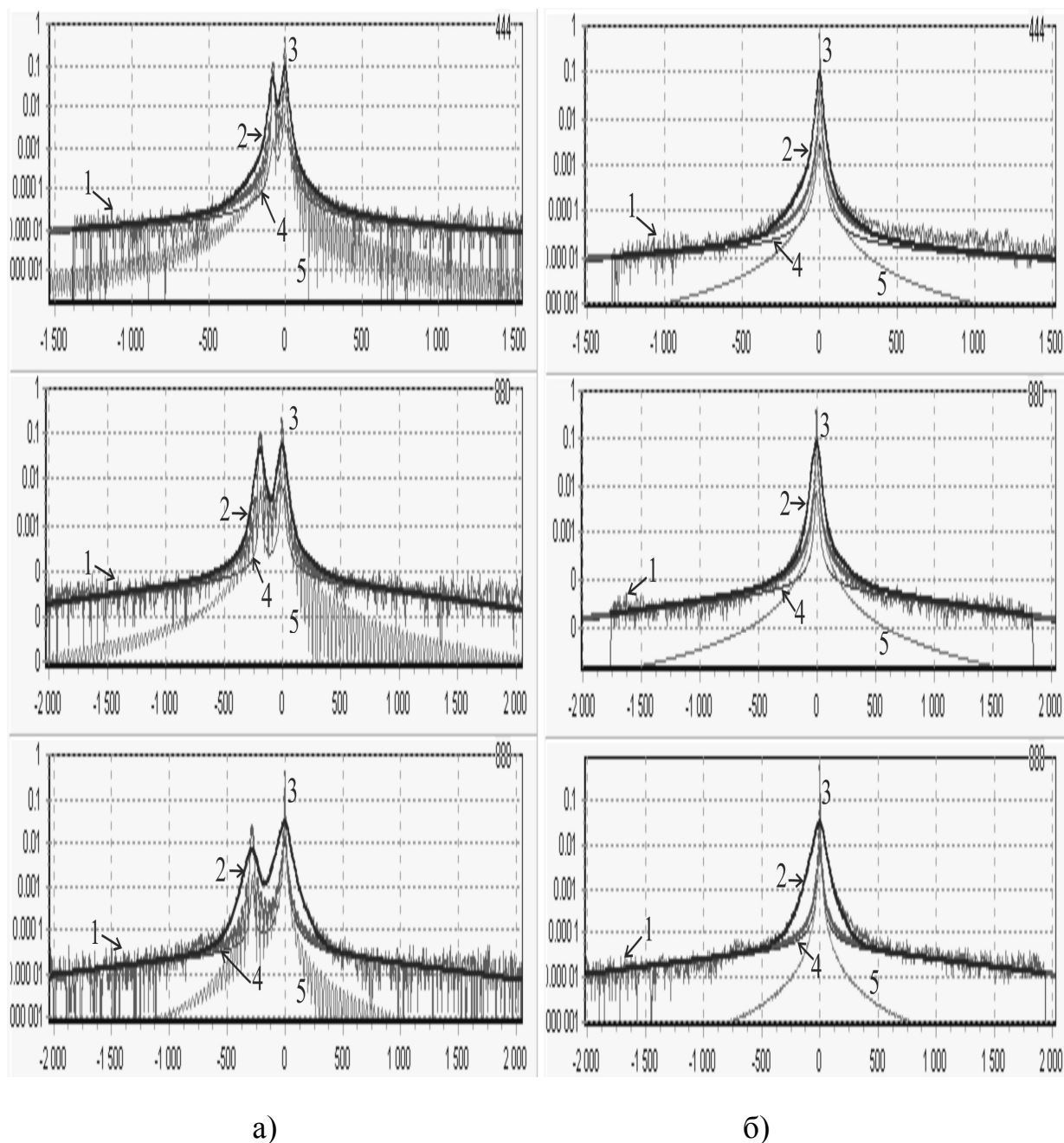


Рис. 4.4. КДВ (444), (888) та (880) від плівок ЗІГ товщиною $H = 0,95$ мкм (а) і $H = 30$ мкм (б): 1 – експериментальна; 2 – теоретична з урахуванням апаратного уширення; 3 – теоретична та її складові: дифузна від підкладки та плівки (4) і когерентна (5)

Встановлено, що у досліджуваних плівках наявні великі дислокаційні петлі із середнім радіусом ≈ 500 нм, концентрація яких становить $1 \cdot 10^8$ см $^{-3}$, а також малі дислокаційні петлі із середнім радіусом ≈ 5 нм, концентрація яких із ростом товщини плівки зменшується і виходить на плато (рис. 4.5).

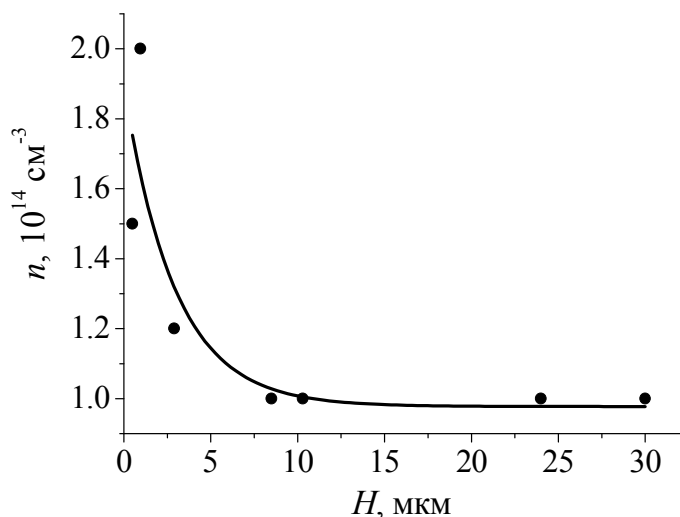


Рис. 4.5. Концентрація малих дислокаційних петель в плівках ЗІГ у залежності від їх товщини

Поясненням отриманих експериментальних даних є наявність у досліджуваних плівках перехідних шарів плівка-повітря та плівка-підкладка, що утворюються під час епітаксійного вирощування, з відмінною від основної частини плівки структурою, в якій концентрація дислокацій є більшою. У плівках малої товщини перехідні шари займають значний відсоток об'єму [45] і, відповідно, на X -променевих дифрактограмах спостерігається зростання інтенсивності дифузного розсіяння для вказаних плівок, що при розшифруванні КДВ описується як збільшення концентрації малих дислокаційних петель. Крім того, під час вирощування плівки у повній мірі відтворюють дефекти, які існують на поверхні підкладки [40].

Модифікація кристалічної структури плівок ЗІГ різної товщини шляхом імплантації іонами гелію

Для вивчення впливу товщини плівок ЗІГ на ефективність процесу радіаційного дефектоутворення у їх приповерхневих шарах було проведено дослідження імплантованих іонами гелію ($E = 100 \text{ кеВ}$, $D = 1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) епітаксійних плівок $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, вирощених методом рідкофазної епітаксії на

немагнітній підкладці $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ з кристалографічною площиною зрізу (111) товщинами 0,95; 2,9; 10,3 і 30 мкм.

Експериментальні КДВ, отримані методом двокристалльної X -променевої дифрактометрії від імплантованих іонами гелію плівок ЗІГ різної товщини, представлені на рис. 4.6. На кривих дифракційного відбивання крім інтенсивних піків від недеформованої частини плівки та монокристала, спостерігаються малоінтенсивні осциляції розсіяних X -променів, які є результатом дифракції X -променів на порушених приповерхневих шарах плівки.

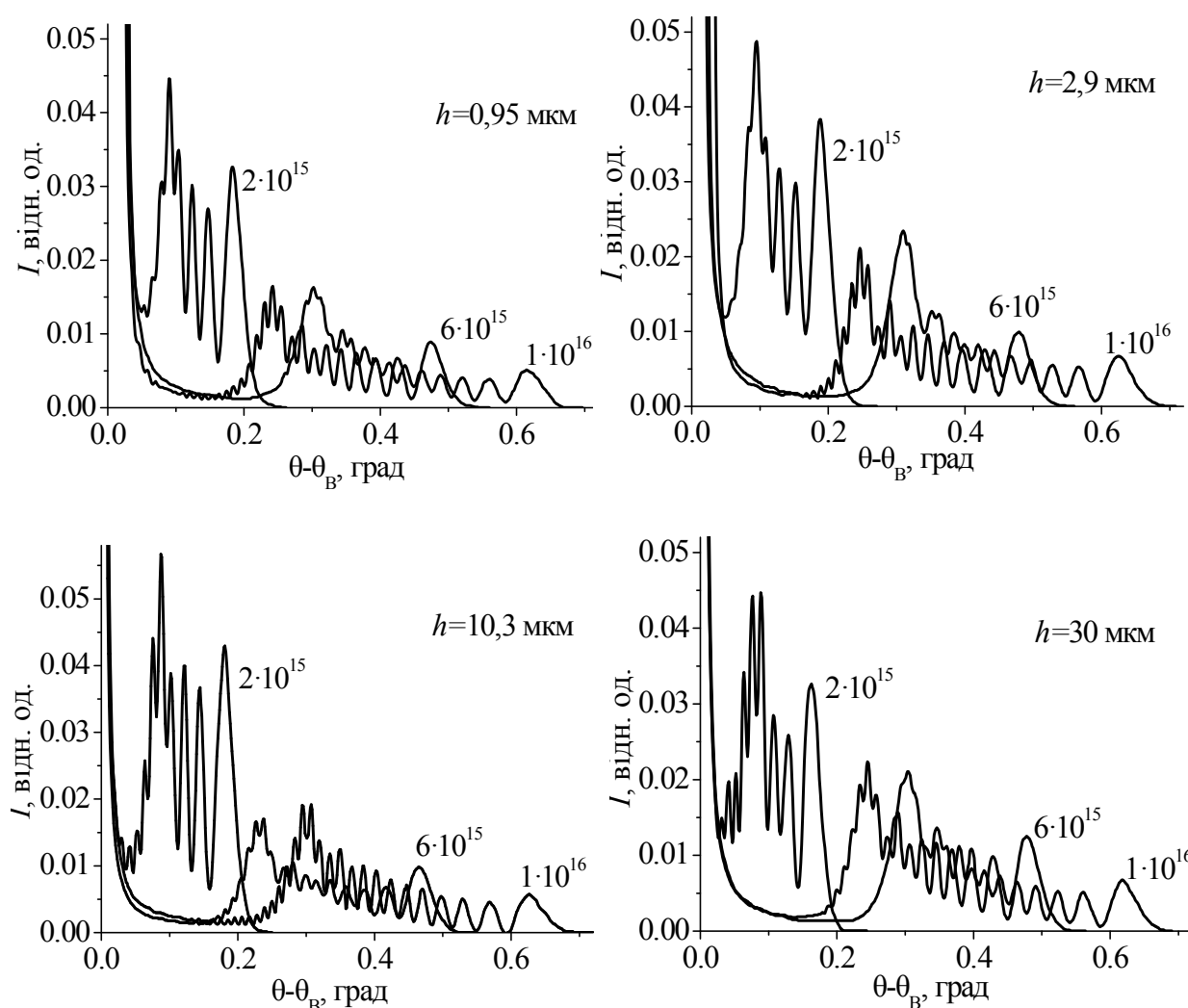


Рис. 4.6. Фрагменти експериментальних КДВ (444), отриманих від плівок ЗІГ різної товщини, імплантованих іонами гелію з енергією 100 кеВ дозами $2 \cdot 10^{15}$ см⁻², $6 \cdot 10^{15}$ см⁻² та $1 \cdot 10^{16}$ см⁻²

Із зазначених КДВ розраховано профілі відносної деформації (рис. 4.7, а). Залежність від дози опромінення величини максимальної відносної деформації при різних товщинах плівок є однотипною, з відхиленням від лінійної при дозі $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (рис. 4.7, б).

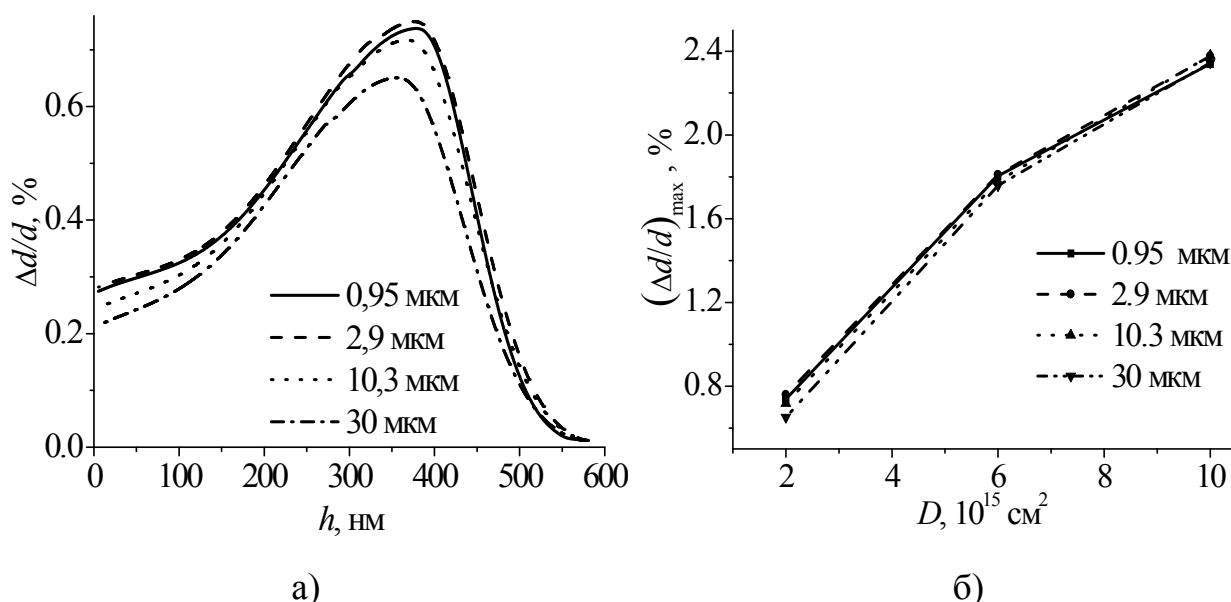


Рис. 4.7. Профілі відносної деформації в приповерхневих шарах епітаксійних плівок ЗІГ різних товщин, імплантованих іонами гелію з енергією 100 кеВ дозою $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (а) та залежність максимальної відносної деформації плівок ЗІГ різних товщин від дози опромінення (б)

Спостерігаються певні відмінності у характеристиках профілів відносної деформації плівок ЗІГ під час бомбардування їх поверхні іонами гелію. На рис. 4.8 показано залежність величини максимальної відносної деформації від товщини плівки при різних дозах опромінення. На даних кривих спостерігається невеликий локальний максимум величини максимальної відносної деформації при товщині плівки 2,9 мкм.

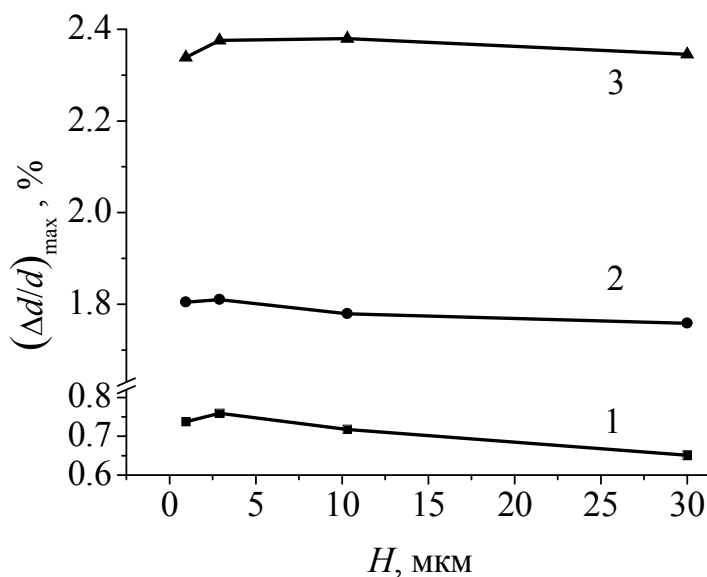


Рис. 4.8. Залежність максимальної відносної деформації плівок ЗІГ від їх товщини для різних доз опромінення: 1 – $2 \cdot 10^{15} \text{ He}^+/\text{cm}^2$, 2 – $6 \cdot 10^{15} \text{ He}^+/\text{cm}^2$, $1 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$

Вказаний експериментальний факт можна пояснити наступним чином. Як було показано на рис. 4.5, при товщинах плівок менше 3 мкм спостерігається збільшення концентрації дрібних дислокаційних петель, які можуть слугувати стоками радіаційних дефектів, що і проявиться у зменшенні максимальної деформації. При товщинах плівки більше 2,9 мкм, згідно рис. 4.3, величина ростових механічних напруг у плівках ЗІГ, які слугують додатковим стимулюючим фактором для радіаційного дефектоутворення, зменшується, що і проявляється у зменшенні деформації, спричиненої іонною імплантацією.

Параметри дефектів кристалічної структури приповерхневих іонно-імплантованих шарів плівок ЗІГ різної товщини в межах точності експерименту співпадають із параметрами, отриманими в підрозділі 3.2.

4.2. Кристалічна та магнітна мікроструктури приповерхневого шару плівок La,Ga:ЗІГ, імплантованих іонами гелію

Як аналізувалося вище, введення у структуру плівок ЗІГ немагнітних іонів La^{3+} і Ga^{3+} дає можливість значно покращити температурну стабільність основних параметрів матеріалу без суттєвого збільшення ширини лінії ФМР [49]. Заміщення немагнітними іонами Ga^{3+} іонів Fe^{3+} призводить до зменшення намагніченості насичення ферит-гранатової плівки [45], а введенням іонів La^{3+} , що володіють більш великим іонним радіусом ніж іони Y^{3+} , компенсують зменшення сталої кристалічної ґратки, викликану заміщенням іонів Fe^{3+} у структурі малими за розміром іонами Ga^{3+} . Наявність в структурі крім Y^{3+} та Fe^{3+} іонів з іншими масами та іонними радіусами, а також очевидна зміна енергії зв'язку, а, відповідно, і енергії зміщення атомів із своїх положень, приведуть також і до зміни результатів іонної імплантації даних ФГП, в порівнянні із незаміщеними ЗІГ. Тому, було проведено дослідження зміни кристалічної структури та магнітної мікроструктури приповерхневого шару імплантованих плівок La,Ga:ЗІГ.

Для дослідження були вибрані плівки товщиною 6,06 мкм, розрахований з коефіцієнтів Бленка-Нільсена прогнозований склад La,Ga:ЗІГ має вигляд $\text{Y}_{2.88}\text{La}_{0.12}\text{Fe}_{4.55}\text{Ga}_{0.45}\text{O}_{12}$.

Кристалічна структура епітаксійних плівок La,Ga:ЗІГ

Дослідження кристалічної структури плівок La,Ga:ЗІГ було проведено методом *X*-променевої дифрактометрії, який включав аналіз КДВ та карт оберненого простору. КОП LaGa-заміщених ЗІГ представлена на рис. 4.9. Лінія *n*, яка позначає нормаль до поверхні плівки, на представлений КОП проходить чітко через вузли оберненої ґратки плівки і підкладки, що є свідченням нерелаксованого стану плівки.

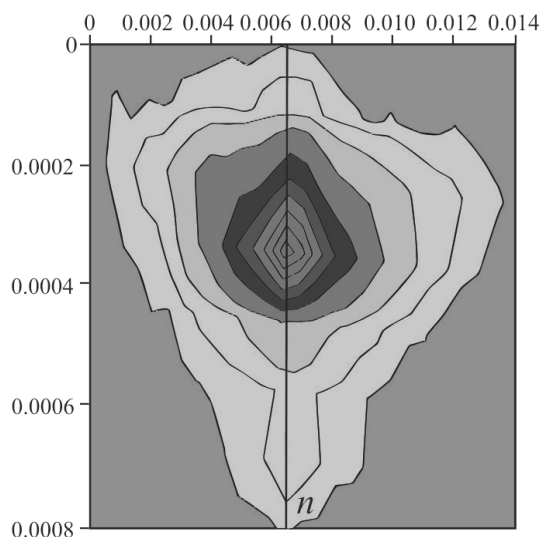


Рис. 4.9. КОП поблизу вузла оберненої ґратки (880) плівки La,Ga:ЗІГ

Результатом напруженого стану плівки є зміна її сингонії з кубічної в ромбоєдричну. Значення сталої ґратки ромбоєдрично деформованої елементарної комірки плівки $a_p = 1,2381$ нм, а кут при вершині ромбоєдра становить $90,02^\circ$. Обчислена за міжплощинною відстанню в напрямку $[111]$ стала ґратки плівки (вважаючи, що форма елементарної комірки залишається кубічною) $a_k = 1,2377$ нм.

За результатами досліджень встановлено наявність у досліджуваних плівках La,Ga:ЗІГ великих дислокаційних петель, що характеризуються середнім радіусом 600 нм, а їх концентрація становить $1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$. Середній радіус малих дислокаційних петель ≈ 5 нм.

Кристалічна структура приповерхневих шарів епітаксійних плівок La,Ga:ЗІГ імплантованих іонами гелію

На кривих дифракційного відбивання, отриманих від імплантованих іонами гелію La,Ga:ЗІГ, крім інтенсивних піків від недеформованої частини плівки та підкладки, спостерігаються малоінтенсивні осциляції розсіяних X -променів (рис. 4.10), що свідчить про структурні порушення в приповерхневих шарах плівки. Збільшення дози опромінення супроводжується зростанням міжплощинної відстані в імплантованому шарі, що проявляється у більшому кутовому інтервалі частини КДВ, яка відповідає відбиванню X -променів від порушеного шар.

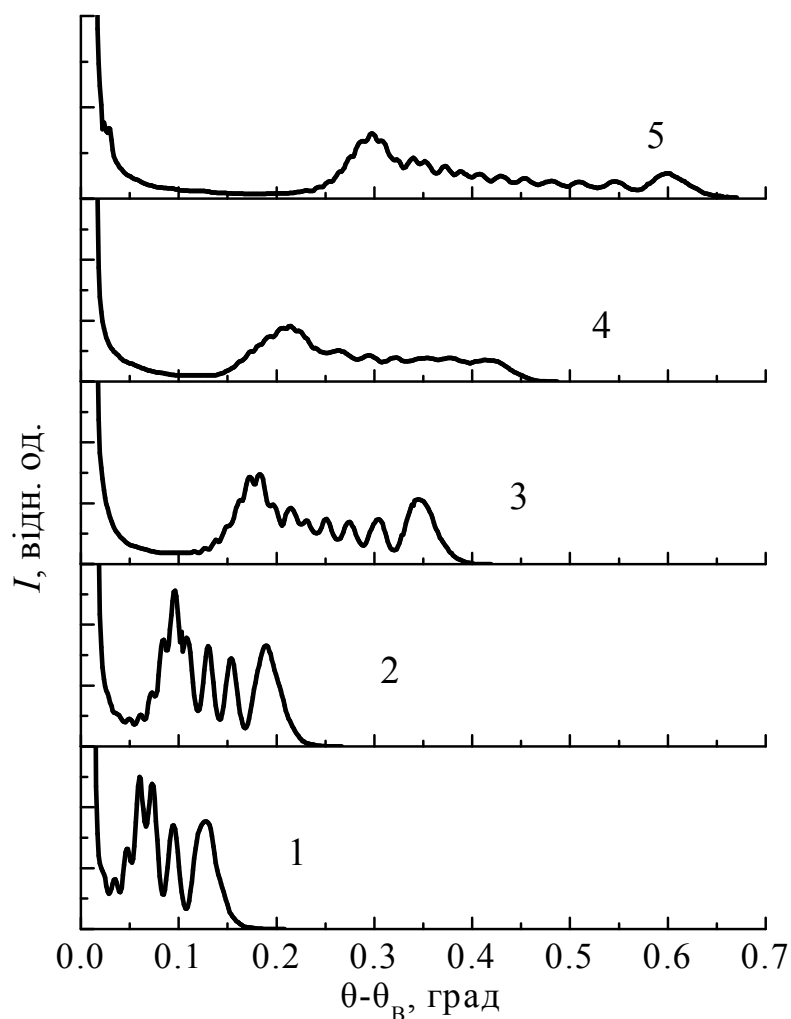


Рис. 4.10. Фрагменти експериментальних КДВ (444), отриманих від плівок La,Ga:ЗІГ, імплантованих іонами гелію з енергією 100 кеВ та дозами: 1) – $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 2) – $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 3) – $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 4) – $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 5) – $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Розраховані з експериментальних КДВ профілі відносної деформації імплантованих іонами гелію плівок La,Ga:ЗІГ представлені на рис. 4.11, а. У порівнянні із відповідними профілями незаміщених плівок ЗІГ, вказані профілі деформації зміщені в глибину. Зростання проекційного пробігу іонів гелію та зміщення положення максимуму ядерних енергетичних втрат іонів-імплантатів, а відповідно і положення максимуму профіля радіаційних дефектів, спостерігалось при моделюванні процесу імплантації структури складу $\text{Y}_{2.88}\text{La}_{0.12}\text{Fe}_{4.55}\text{Ga}_{0.45}\text{O}_{12}$.

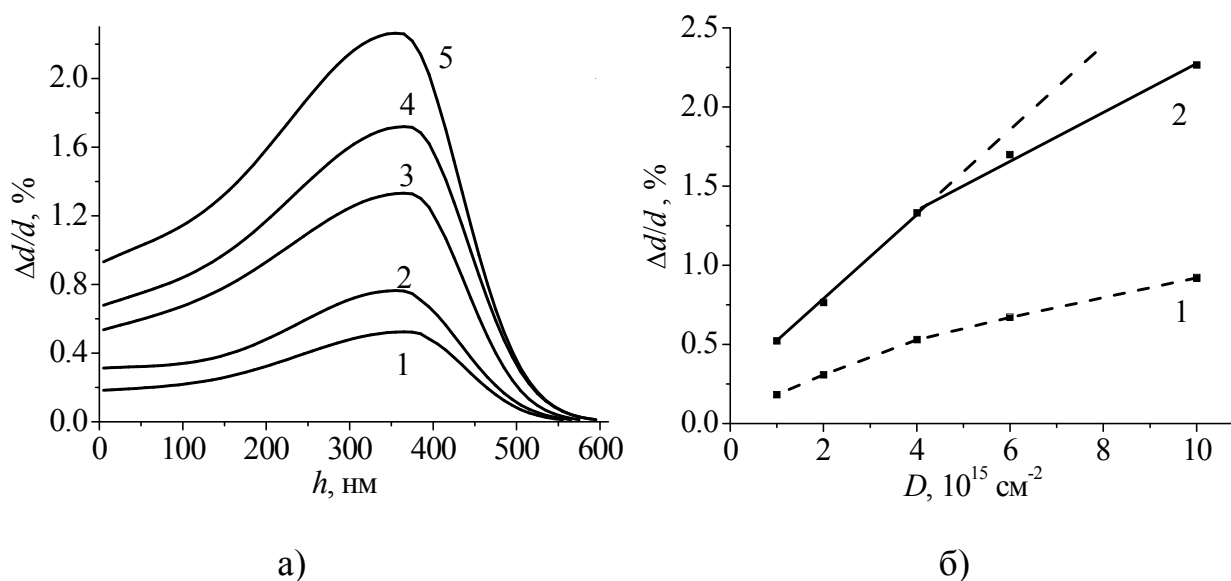


Рис. 4.11. Профілі відносної деформації в приповерхневих шарах епітаксійних плівок La,Ga:3IG , імплантованих іонами гелію з енергією 100 кеВ різними дозами: 1 – $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; 2 – $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; 3 – $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; 4 – $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; 5 – $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (а) та дозова залежність максимальної відносної деформації (2) та деформації на поверхні (1) імплантованих іонами гелію плівок La,Ga:3IG (б)

Із збільшенням дози опромінення величина відносної максимальної деформації лінійно зростає (рис. 4.11, б), однак, вказане лінійне зростання, на відміну від плівок незаміщених ЗІГ, спостерігається тільки до дози $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Порушення зазначеної лінійності при вищих дозах свідчить про початок взаємодії радіаційних дефектів між собою, а зниження вказаної перехідної дози про зростання інтенсивності дефектоутворення при заміщенні чистих ЗІГ іонами галію та лантану, тобто про зменшення енергії зміщення атомів матриці із своїх положень у ґратці.

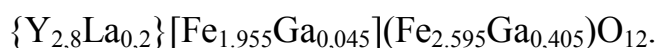
Параметри дефектів кристалічної структури приповерхневих іонно-імплантованих шарів плівок La,Ga:3IG в межах точності експерименту співпадають із параметрами, отриманими в підрозділі 3.2 для незаміщених плівок ЗІГ.

Магнітна мікроструктура приповерхневого шару плівок La,Ga:ЗІГ, імплантованих іонами гелію

Входження немагнітних іонів La^{3+} , які заміщують немагнітні катіони Y^{3+} у додекаедричних позиціях, у структуру гранату не призводить до зміни магнітних властивостей плівок. Відповідно значним чинником впливу на магнітну мікроструктуру в системі La,Ga:ЗІГ буде входження немагнітних іонів Ga^{3+} , що витісняють іони Fe^{3+} з магнітних підґраток, та їх розподіл по кристалографічних позиціях. Як відомо, розбавлення магнітних підґраток заліза іонами Ga^{3+} призводить до ослаблення обмінних взаємодій, утворення неколінеарної магнітної структури і, відповідно, до парапроцесу [137].

Інформацію про зміни магнітного впорядкування в приповерхневому шарі епітаксійних плівок $\text{Y}_{2.88}\text{La}_{0.12}\text{Fe}_{4.55}\text{Ga}_{0.45}\text{O}_{12}$, імплантованих іонами гелію, було отримано використовуючи метод КЕМС. Застосована методика особливо цінна тим, що дає можливість отримати інформацію про симетрію ближнього оточення ядер Fe^{57} у різних кристалографічних позиціях.

Зважаючи на те, що іони Ga^{3+} займають тетраедричні та октаедричні порожнини в структурі гранату статистично із середньою ймовірністю відповідно 0,9 та 0,1 [5] склад досліджуваної плівки $\text{Y}_{2.88}\text{La}_{0.12}\text{Fe}_{4.55}\text{Ga}_{0.45}\text{O}_{12}$ можна записати у наступному вигляді:



Ймовірності утворення нееквівалентних положень іонів Fe^{3+} з різною кількістю найближчих магнітних сусідів у результаті статистичного розподілу немагнітних іонів по підґратках визначається біноміальним

розподілом [77]: $P_z^{(n)} = \frac{z!}{n!(z-n)!} k^{(z-n)} (1-k)^n$, де z – координатне число,

n – число найближчих магнітних сусідів Fe^{3+} ($0 \leq n \leq z$), k – відносна кількість немагнітних іонів заміщення у сусідніх підґратках. Результати розрахунку ймовірності існування магнітнекеквівалентних станів іонів Fe^{3+} у структурі досліджуваних плівок La,Ga:ЗІГ наведено в табл. 12.

Таблиця 12

Ймовірності формування магнітонекеквівалентних станів іонів Fe^{3+} у структурі ФГП складу $\{\text{Y}_{2,8}\text{La}_{0,2}\}[\text{Fe}_{1,955}\text{Ga}_{0,05}](\text{Fe}_{2,595}\text{Ga}_{0,405})\text{O}_{12}$

z	n	$P_z^{(n)}$
4	0	0,0000
	1	0,0000
	2	0,0029
	3	0,0841
	4	0,9130
6	0	0,0000
	1	0,0002
	2	0,0037
	3	0,0318
	4	0,1530
	5	0,3923
	6	0,4189

Відповідно, месбауерівський спектр має складатися із зееманівських секстиплетів, інтенсивність ліній кожного з яких визначатиметься ймовірністю утворення кожної конфігурації. Оскільки при числі магнітних сусідів ≤ 2 месбауерівський атом фіксуватиметься як парамагнітний [138], можна очікувати наявності дублетної компоненти в спектрі КЕМС досліджуваних плівок La,Ga:ЗІГ .

Заміщення іонів Fe^{3+} немагнітними іонами (в нашому випадку Ga^{3+}), веде до порушення обмінної взаємодії та появи ряду магнітонекеквівалентних положень атомів заліза в структурі матеріалу, що проявляється на месбауерівських спектрах в розширенні ліній спектрів КЕМС у порівнянні із незаміщеною плівкою ЗІГ та формуванні складної спектральної структури (рис. 4.12). Зростання кількості дефектів із збільшенням дози опромінення та їх неоднорідний розподіл по товщині приповерхневого порушеного шару призводить до різного ступеня послаблення обмінної взаємодії чи обриву обмінних зв'язків, у результаті чого з'являється велика кількість нееквівалентних положень іонів заліза, що проявляється в зростанні розширення ліній месбауерівських спектрів із дозою опромінення.

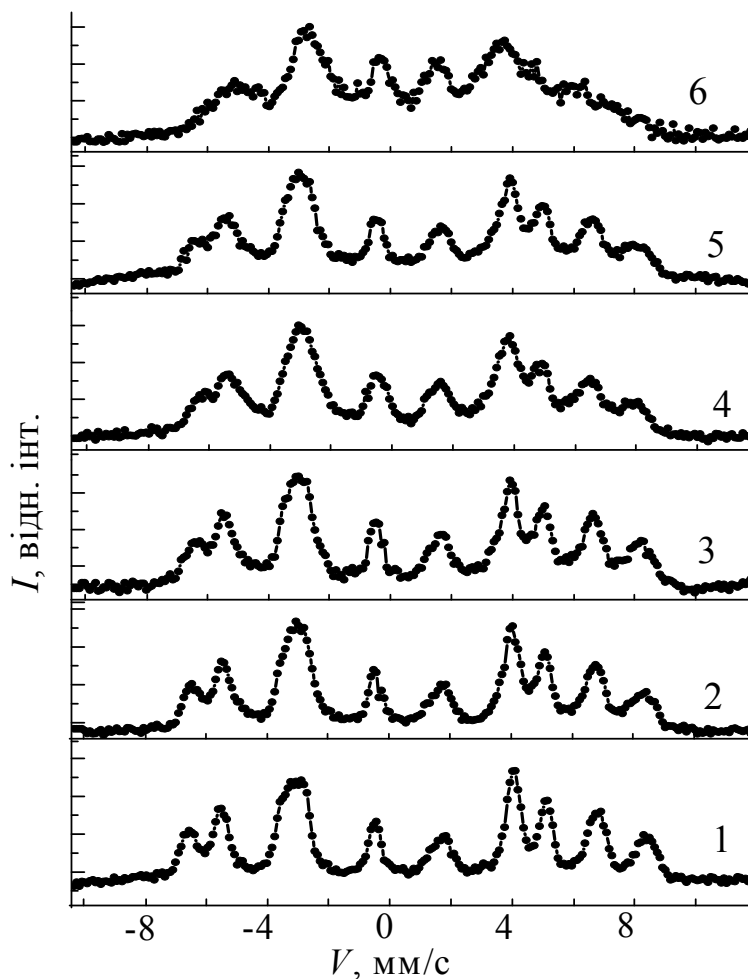


Рис. 4.12. Експериментальні спектри КЕМС від неімплантованої (1) та імплантованих іонами гелію з енергією 100 кеВ епітаксійних плівок La,Ga:ЗІГ дозами: 2 – $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 3 – $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 4 – $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 5 – $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 6 – $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Як і у попередніх дослідженнях, обробка спектрів КЕМС проводилася із застосування методики відновлення функції розподілу ефективних магнітних полів на ядрах, у зв'язку із високою чутливістю поля H_{ef} до ближнього оточення ядер Fe^{57} . При обробці месбауерівський спектр апроксимувався двома компонентами, що відповідають магнітовпорядкованому стану іонів заліза в a - і d -підґратках та дублетною компонентою, що відповідає іонам заліза у парамагнітному стані.

Результати апроксимації спектрів КЕМС наведено на рис. 4.13. та у табл. 13.

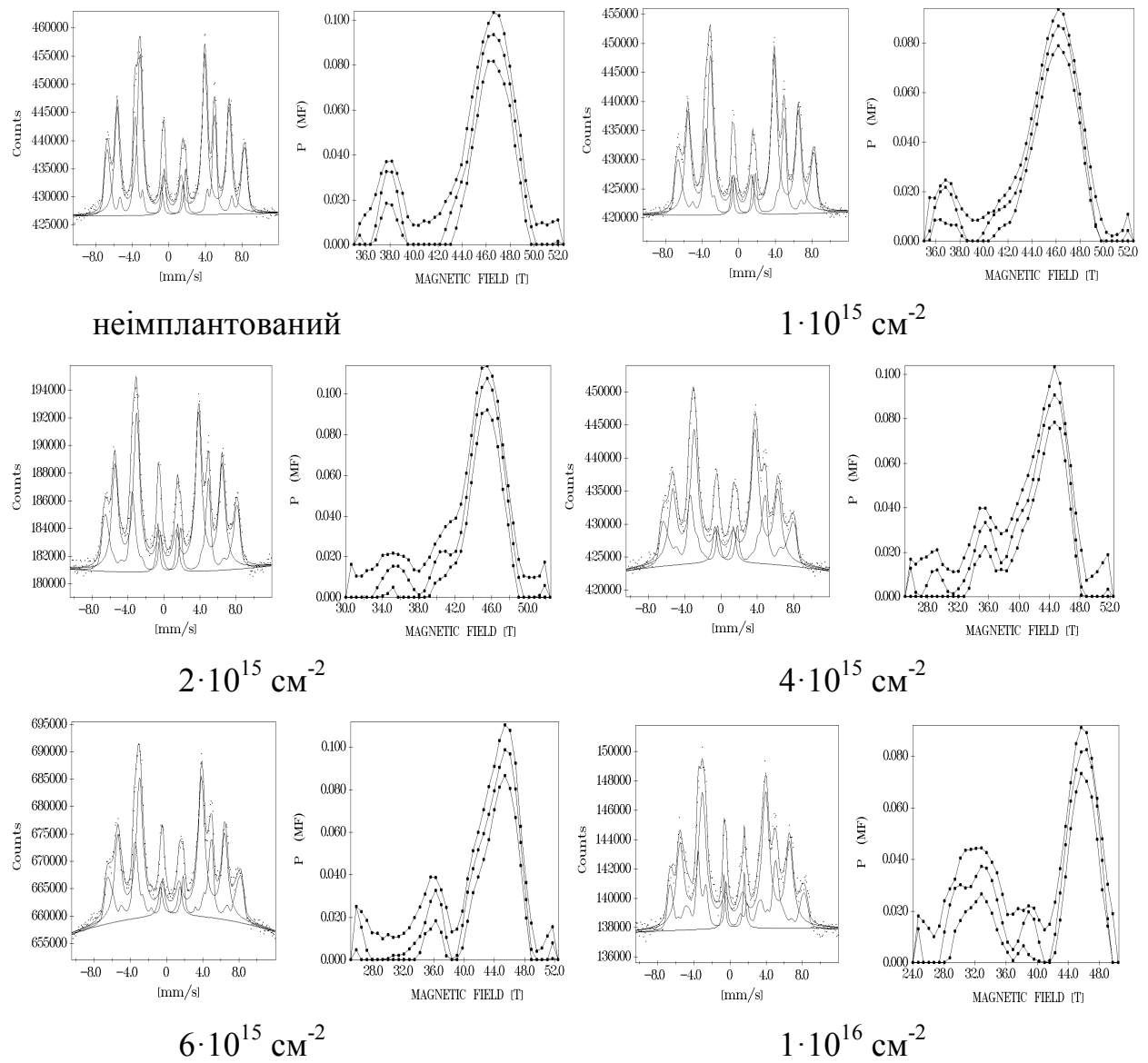


Рис. 4.13. Результати обробки спектрів КЕМС від епітаксійних плівок La, Ga: ЗІГ, імпантованих іонами гелію різними дозами

У експериментальних спектрах КЕМС спостерігається присутність 2 і 5 ліній, що вказує на відхилення вектора результуючого магнітного моменту плівки від напрямку [111]. Співвідношення інтенсивності ліній в секстетах можна представити як $3 : x : 1 : 1 : x : 3$, де $x = 4/(1+2\text{ctg}^2\alpha)$. Розраховане значення кута відхилення вектора результуючого магнітного моменту від

перпендикуляра до площини неімплантованої досліджуваної плівки становить 76° , що узгоджується із даними роботи [139]. Інтенсивність вказаних ліній із ростом дози імплантації зростає, що вказує на повертання вектора намагніченості у площину плівки.

Таблиця 13

Параметри спектрів КЕМС від епітаксійних плівок La,Ga:ЗІГ

Доза, см ⁻²	Позиція	$H_{\text{эф}}$, кЕ	δ , мм/с	Δ , мм/с	S , %
0	<i>a</i>	453	0,73	0,11	34,7
	<i>d</i>	380	0,44	0,07	62,2
	<i>D</i>		0,39	2,29	3,1
$1 \cdot 10^{15}$	<i>a</i>	448	0,76	0,09	33,2
	<i>d</i>	374	0,45	0,04	63,3
	<i>D</i>		0,41	2,27	3,6
$2 \cdot 10^{15}$	<i>a</i>	442	0,769	0,10	31,5
	<i>d</i>	370	0,445	0,09	63,8
	<i>D</i>		0,41	2,18	4,7
$4 \cdot 10^{15}$	<i>a</i>	431	0,77	0,12	32,1
	<i>d</i>	359	0,445	0,08	62,2
	<i>D</i>		0,385	2,14	5,7
$6 \cdot 10^{15}$	<i>a</i>	413	0,77	0,08	31,9
	<i>d</i>	360	0,435	0,07	61,9
	<i>D</i>		0,35	2,04	6,2
$1 \cdot 10^{16}$	<i>a</i>	370	0,72	0,05	29,1
	<i>d</i>	342	0,45	-0,18	59,9
	<i>D</i>		0,38	1,75	10,9
Похибка		± 1	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,3$

Відношення заселеностей *a*-і *d*-позицій іонами Fe^{3+} у неімплантованій плівці, визначене з експериментальних спектрів КЕМС, становить 1,7 при

розрахованому з номінального складу $n_d/n_a = 1,3$. Невідповідність катіонного розподілу викликане наявним у матеріалі перехідним шаром плівка-повітря. У цьому перехідному шарі спостерігається порушення стехіометрії аніонної підґратки та неконтрольоване входження у гранатову структуру домішкових атомів з розчину-розплаву на завершальних етапах епітаксії, що спричинює появу іонів Fe^{2+} [45]. Так, у катіонну підґратку входять іони свинцю Pb^{2+} та Pb^{4+} , витісняючи іони Fe^{3+} у октаедричній позиції з імовірністю 0,3, а також іони Pb^{4+} , які займають виключно a -позиції. Катіони заміщення перехідного шару суттєво не впливають на кристалічне впорядкування, але навіть незначні спотворення локального оточення спричиняють зміну величини ГЕП та порушення надобмінної взаємодії. Відповідно порядку 10 % іонів Fe^{3+} у приповерхневому шарі досліджуваних плівок, витіснених з октапозицій, можуть перейти у d -позиції, на що вказує більше значення експериментально визначеного відношення заселеностей a -і d -позицій від теоретично розрахованого.

Для неімплантованої плівки La, Ga: ЗІГ спостерігаються нижчі значення величини ефективних магнітних полів $H_{\text{еф}}$ на ядрах Fe^{57} для a - і d -позицій у порівнянні з незаміщеною плівкою, що пов'язано із присутністю у підґратках заліза немагнітних іонів Ga^{3+} та, відповідно, ослабленням обмінної взаємодії між підґратками заліза. При ступені заміщення іонів Fe^{3+} іонами Ga^{3+} $x = 0,45$ для a -позицій величина $H_{\text{еф}}$ зменшується на ≈ 45 кЕ, а для d -позицій – на 20 кЕ. Дану відмінність можна пояснити переважаючою схильністю іонів Ga^{3+} до зайняття тетраедричних порожнин, що зумовлює відповідні зміни локального оточення для резонансних ядер в октакоординаціях.

Із збільшенням дози опромінення так, як і для незаміщених плівок ЗІГ, спостерігається зменшення величин $H_{\text{еф}}$ на ядрах Fe^{57} як для a -, так і для d -позицій (рис. 4.14), при чому різниця $\Delta H_{\text{еф}}$ для d -позицій незаміщеної та заміщеної плівок ЗІГ із збільшенням дози імплантації зберігається на рівні 20 кЕ. Спостережувані зміни пояснюються збільшенням відстані між

атомними площинами у напрямку перпендикулярному до площини плівки, що веде до росту відстаней Fe_a-O та Fe_d-O та радіаційним дефектоутворенням, при чому більш чутливими до змін ближнього оточення є іони Fe^{3+} в a -позиціях. Повільне спаданням залежності $H_{\text{ef}}(D)$ для a -позиції, у порівнянні із даною залежністю для незаміщеної плівки ЗІГ, зумовлене інтенсивнішим утворенням катіонних вакансій у d -позиціях і пов'язано з розподілом немагнітних іонів Ga^{3+} по кристалографічних підгратках.

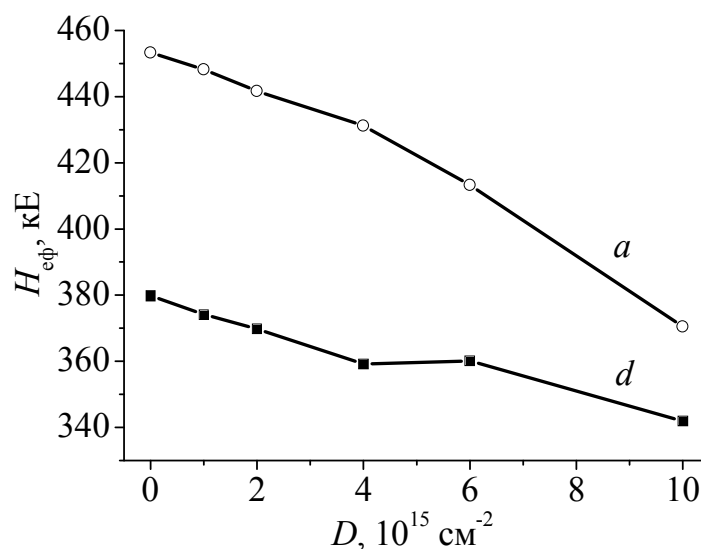


Рис. 4.14. Залежність величин ефективного магнітного поля H_{ef} на ядрах Fe^{57} для октапозицій a і тетрапозицій d іонів заліза епітаксійних плівок La, Ga: ЗІГ від дози опромінення іонами гелію

Водночас при імплантації спостерігається незначне збільшення ізомерних зсувів (рис. 4.15, а), що свідчить про зменшення ступеня ковалентності хімічного зв'язку $\text{Fe}-\text{O}$ і пояснюється ростом віддалі обмінної взаємодії та зміною оточення атомів заліза, зменшенням перекриття електронних оболонок Fe^{3+} та O^{2-} . При цьому величина ізомерного зсуву δ ядер Fe^{57} d -підгратки епітаксійних плівок La, Ga: ЗІГ менша, ніж a -підгратки, що вказує на частково ковалентний характер хімічного зв'язку для іонів Fe^{3+} у тетрапозиціях. Залежність величини ізомерного зсуву δ для d -позицій практично не залежить від дози опромінення – коливання значень даної

величини знаходиться в межах похибки експерименту. Можна стверджувати, що при даних дозах опромінення імплантація іонів гелію чинить незначний вплив на хвильову функцію s -електронів ядер тетракоординованого заліза і, відповідно, тетрапідгратка є менш чутливою до наведених напруг.

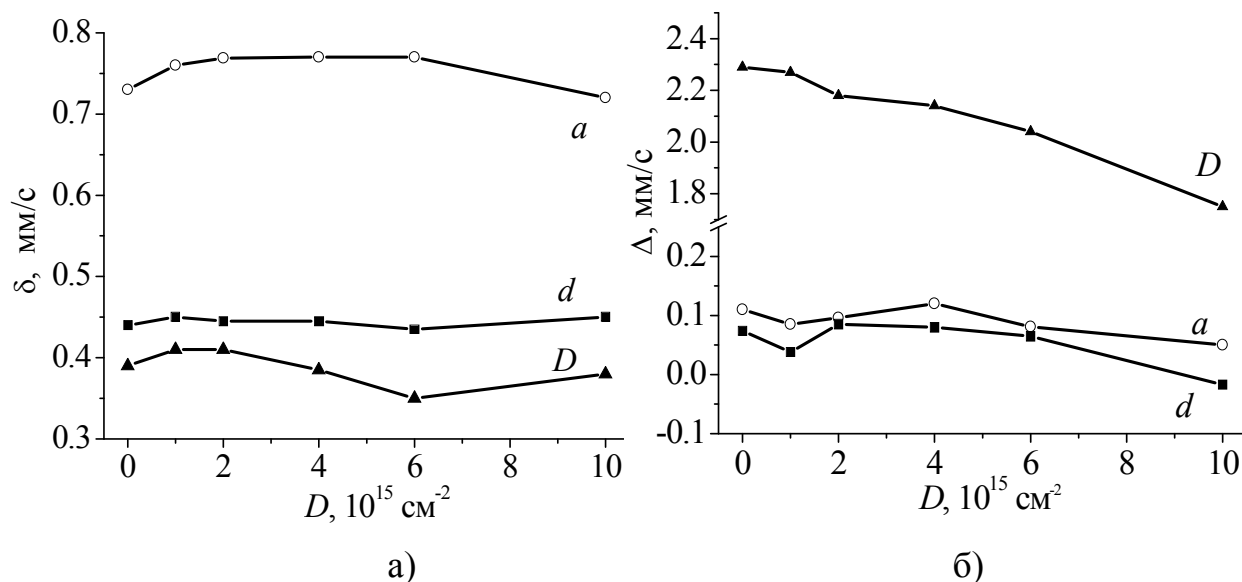


Рис. 4.15. Дозові залежності величини ізомерного зсуву δ (а) квадрупольного розщеплення Δ (б) та для октапозицій a і тетрапозицій d іонів заліза та дублетної D компоненти спектрів КЕМС від імпантованих іонами гелію епітаксійних плівок La,Ga:3ІГ

Спотворення симетрії ближнього оточення атомів заліза при бомбардуванні поверхні плівки La,Ga:3ІГ іонами гелію проявляється на дозовій залежності величини квадрупольного розщеплення дублетної компоненти спектра (рис. 4.15, б). Значення величини Δ для дублетної компоненти у неімпантованій плівці La,Ga:3ІГ вказує на присутність іонів Fe²⁺. Із збільшенням дози опромінення квадрупольне розщеплення дублетної компоненти месбауерівських спектрів лінійно зменшується, що свідчить про збільшення відносного вмісту іонів Fe²⁺ в низькоспіновому стані. Про це свідчать і значення ізомерних зсувів дублетної компоненти. Величини квадрупольного розщеплення Δ для ядер Fe⁵⁷ a - і d -позиціях не мають чіткої залежності від дози опромінення.

Із зростанням дози опромінення від $1 \cdot 10^{15}$ до $1 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{см}^2$ спостерігається лінійний ріст відносної частки парамагнітної складової у спектрі КЕМС приповерхневого шару плівок La,Ga:ЗІГ (рис. 4.16). При чому відсоток парамагнітної фази для всіх доз опромінення є дещо вищим у порівнянні із даними значеннями для незаміщеної плівки ЗІГ, що також пов'язано із наявністю у структурі досліджуваних плівок немагнітних іонів галію. Очевидно, що концентрація радіаційно розупорядкованих ділянок пропорційна відносній частці парамагнітної складової месбауерівського спектра, проте застосований діапазон величин доз імплантації не дозволяє отримати інформацію про процес їх об'єднання в суцільний аморфний шар.

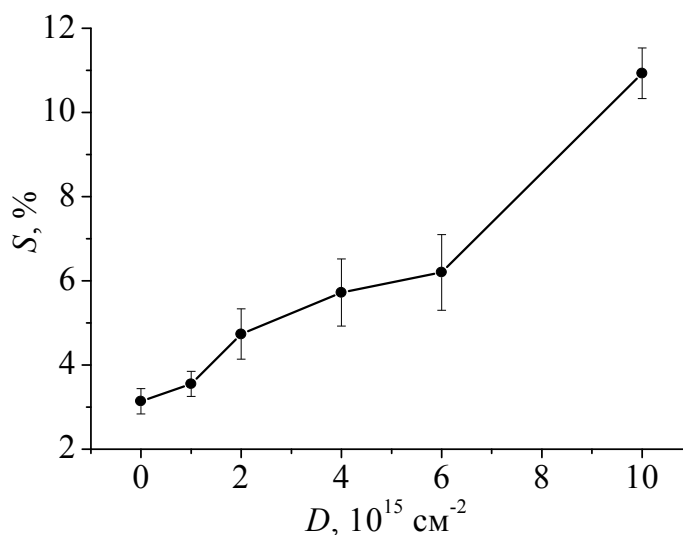


Рис. 4.16. Відносна частка парамагнітної складової у спектрі КЕМС плівок La, Ga: ЗІГ у залежності від дози опромінення іонами гелію

Додатково було знято спектр КЕМС (рис. 4.17, а) від епітаксійної плівки La, Ga: ЗІГ, імплантованої іонами гелію дозою $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, в зовнішньому магнітному полі напруженістю 2,8 кЕ. Магнітне поле, що створювалося системою постійних магнітів, було прикладено перпендикулярно поверхні зразка. Результати апроксимації даного спектра наведено у табл. 14.

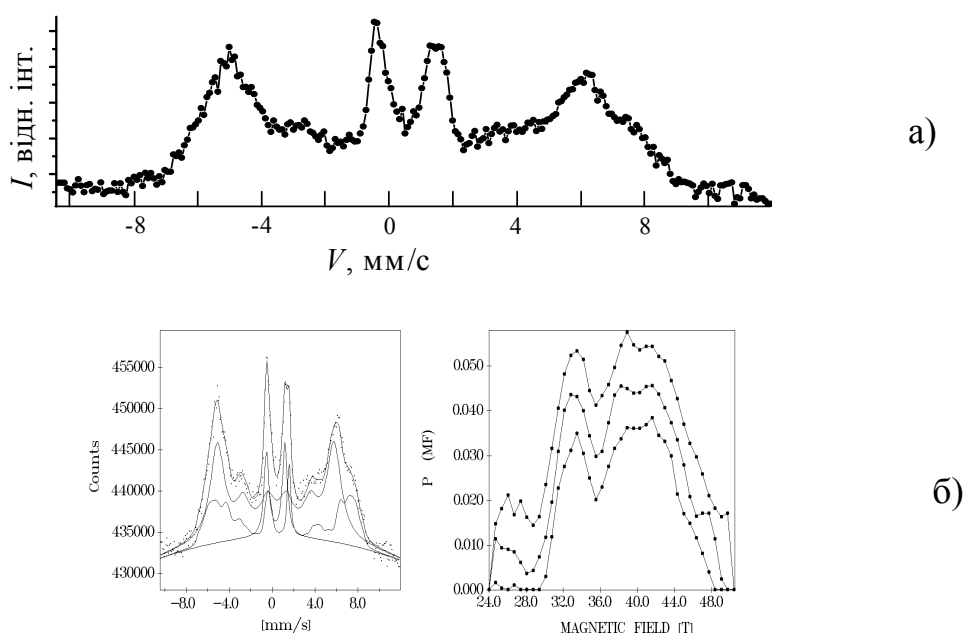


Рис. 4.17. Експериментальний спектр КЕМС у магнітному полі напруженістю 2,8 кЕ (а) від епітаксійної плівки La,Ga:ЗІГ, імплантованої іонами гелію дозою $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, та результат його обробки (б)

Таблиця 14

Параметри спектра КЕМС від імплантовані плівки La,Ga:ЗІГ для дози опромінення $1 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{см}^2$, знятого магнітному полі напруженістю 2,8 кЕ

Позиція	$H_{\text{еф}}$, кЕ	δ , мм/с	Δ , мм/с	S , %
<i>a</i>	381	0,80	0,34	28,6
<i>d</i>	338	0,39	-0,11	59,8
<i>D</i>		0,35	1,72	11,5
Похибка	± 1	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,3$

Проводячи аналіз параметрів спектрів КЕМС, отриманих від імплантованої ($1 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{см}^2$) епітаксійної плівки La,Ga:ЗІГ (табл. 13 та табл. 14) приходимо до висновку, що прикладання зовнішнього магнітного поля напруженістю 2,8 кЕ призводить до незначного збільшення величини ефективного магнітного поля $H_{\text{еф}}$ (порядку 10 кЕ) ядрі Fe^{57} для *a*-позицій, що узгоджується з даними роботи [140], обумовлене зміною орієнтації вектора намагніченості відносно кристалографічної осі $\langle 111 \rangle$. Величина $H_{\text{еф}}$ на

резонансних ядрах d -позицій практично залишається незмінною. Прикладення зовнішнього магнітного поля величиною 2,8 кЕ призводить до встановлення кута нахилу $\alpha = 32^\circ$ вектора результуючого магнітного моменту плівки від нормалі до поверхні зразка.

Як і при месбауерівських дослідженнях незаміщеної плівки ЗІГ, у зовнішньому магнітному полі для зразка, імплантованого дозою $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, спостерігається зростання інтегральної інтенсивності парамагнітного дублету в спектрі КЕМС.

Для вивчення впливу умов імплантації іонів гелію на доменну структуру епітаксійної плівки La,Ga:ZnO було проведено МСМ-дослідження плівок. Всі зображення (рис. 4.18), отримані при однакових налаштуваннях МСМ. Контраст МСМ-зображень визначається величиною складової вздовж осі (111) вектора намагніченості і залежить як від величини вектора намагніченості, так і від його нахилу.

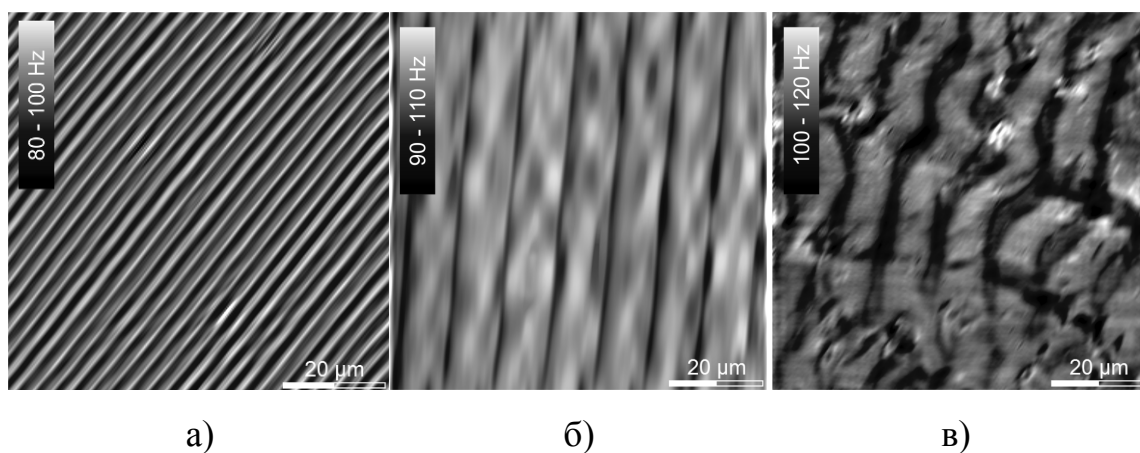


Рис. 4.18. МСМ-зображення доменної структури плівок ЗІГ (а) та La,Ga:ZnO : б) неімплантована, в) $1 \cdot 10^{15} \text{ He}^+/\text{см}^2$

З МСМ-зображень поверхні неімплантованої плівки La,Ga:ZnO видно, що на відміну від незаміщеної плівки ЗІГ (рис. 4.18, а), доменна структура характеризується широкими слабкоконтрастними смугами з періодом $\approx 10 \text{ мкм}$ (рис. 4.18, б). Імплантація іонами гелію призводить до порушення

впорядкованої доменної структури і частій зміни напрямку та вигинів доменних смуг (рис. 4.18, в).

4.3. Дослідження механічних властивостей плівок ЗІГ різної товщини і La, Ga: ЗІГ та їх зміни при іонній імплантації

Неконтрольоване входження іонів свинцю в плівку ЗІГ при епітаксії, зміна хімічного складу за глибиною плівки буде призводити і до зміни механічних властивостей досліджуваних матеріалів. Тому було проведено вимірювання мікротвердості плівок ЗІГ різної товщини і La, Ga: ЗІГ та прослідковано зміни величини мікротвердості плівок у залежності від дози опромінення іонами гелію.

Вимірювання величини мікротвердості по Вікерсу проводили при навантаженні 50 г. Отриману залежність величини мікротвердості від товщини плівок ЗІГ представлено на рис. 4.19. Експериментально виміряні значення величини мікротвердості із збільшенням товщини плівки зростають як для неімплантованої, так і для опромінених різними дозами іонів гелію плівок ЗІГ.

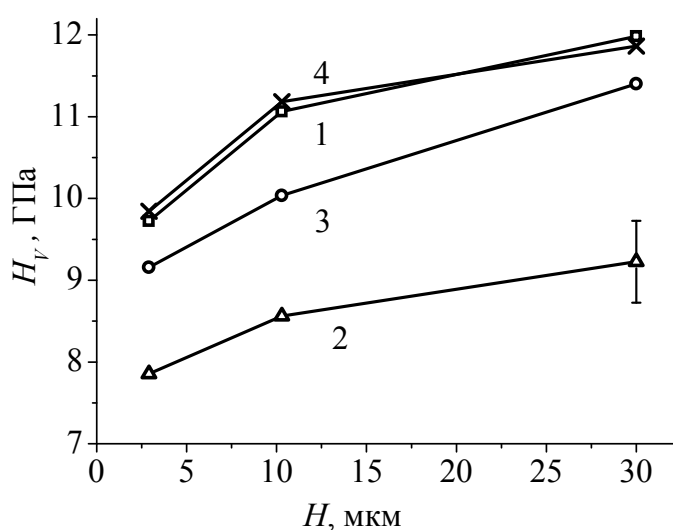


Рис. 4.19. Мікротвердість як функція товщини для неімплантованих плівок ЗІГ (1) та опромінених іонами гелію різними дозами: 2 - $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 3 - $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, 4 - $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Зменшення із ростом товщини плівки величини механічних напруг у гетеросистемі, які сприяють пластичній деформації структури, призводить до зростання мікротвердості плівок ЗІГ. Також зростання величини мікротвердості із збільшенням товщини плівок можна пов'язати із зростанням вмісту домішкових іонів свинцю, які блокують рух дислокацій, при вирощуванні плівок [45].

Іонна імплантація плівок ферит-гранатів призводить до зміни мікротвердості їх приповерхневих шарів. Твердість досліджуваних плівок при цьому змінюється в результаті двох взаємно конкуруючих ефектів: порушення зв'язків між атомами кристала, що призводить до зменшення величини мікротвердості та накопичення радіаційних дефектів, які перешкоджають руху дислокацій та розвитку процесів руйнування структури. Залежність величини мікротвердості епітаксійних плівок ЗІГ різних товщин та La,Ga:ЗІГ від дози опромінення представлена на рис. 4.20.

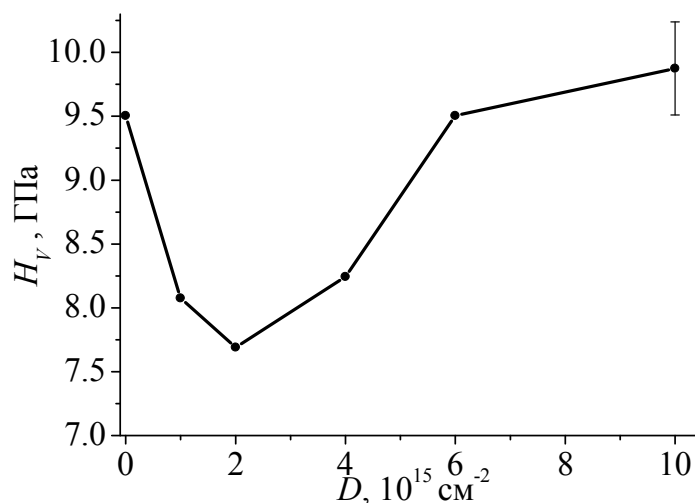


Рис. 4.20. Залежність величини мікротвердості епітаксійних плівок La,Ga:ЗІГ від дози опромінення іонами гелію

Наявність локального мінімуму на дозовій залежності величини мікротвердості при дозі опромінення $2 \cdot 10^{15} \text{ He}^+/\text{см}^2$ (рис. 4.20) можна пояснити переважаючим впливом руйнування кристалічної структури та

зменшенням ступеня ковалентності хімічних зв'язків, що підтверджується даними КЕМС. Подальше зростання величини мікротвердості пояснюється накопиченням радіаційних дефектів в іонно-імплантованому шарі та блокуванням ними дислокаційного механізму пластичної деформації кристала.

Дещо менші значення величини мікротвердості La,Ga:ЗІГ у порівнянні із цими ж значеннями для незаміщеної плівки ЗІГ пов'язано із збільшенням частки іонної складової хімічних зв'язків у досліджуваній плівці, що виявлено при дослідженнях методом КЕМС.

Висновки до розділу IV

При дослідженні приповерхневих шарів плівок ЗІГ різної товщини імплантованих іонами гелію з енергією 100 кеВ та дозами $1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² встановлено, що:

- плівки ЗІГ є розтягнутими в площині росту; із збільшенням товщини плівки міжплощинна відстань в напрямку перпендикулярному до площини росту зростає із виходом на насичення при товщинах < 10 мкм, а кут при вершині ромбоєдра зменшується від 90,03 °, наближаючись до 90 °; із збільшенням товщини плівки ростові механічні напруги та ступінь деформованості елементарних комірок зменшуються; концентрація малих ростових дислокаційних петель радіусом 5 нм із збільшенням товщини плівки зменшується і виходить на плато;

- залежність максимальної відносної деформації плівок ЗІГ від їх товщини для всіх доз опромінення характеризується максимумом величини максимальної відносної деформації при товщині плівки 2,9 мкм. Зменшення максимальної деформації при товщинах плівок менше 3 мкм пов'язано із наявністю в них вищої концентрації дрібних ростових дислокаційних петель, які можуть виступати стоками радіаційних дефектів, а при товщинах плівки більше 2,9 мкм – із зменшенням величини ростових механічних напруг, які

служать додатковим стимулюючим фактором для радіаційного дефектоутворення;

– 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 ростових напруг у гетеросистемі, які сприяють пластичній деформації структури, а також входженням іонів свинцю, які блокують рух дислокацій.

За результатами дослідження змін в приповерхневих шарах плівок складу $\text{Y}_{2.88}\text{La}_{0.12}\text{Fe}_{4.55}\text{Ga}_{0.45}\text{O}_{12}$, імплантованих іонами гелію з енергією 100 кеВ та дозами $1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16}$ см^{-2} встановлено, що:

– епітаксійні плівки La, Ga: ЗІГ є розтягнутими у площині росту: стала ґратки становить 1,2377 нм, а кут при вершині ромбоєдра $90,02^\circ$. Основним типом ростових дефектів є дислокаційні петлі радіусом 5 нм і 600 нм. У порівнянні із незаміщеними плівками ЗІГ, у плівці La, Ga: ЗІГ значення величини ефективних магнітних полів $H_{\text{еф}}$ на ядрах Fe^{57} є меншим для *a*-позицій на 45 кЕ і для *d*-позицій на 20 кЕ, що свідчить про переважаюче входження діаманітних іонів галію у тетрапідґратку, а відсоток парамагнітної фази, яка формується іонами Fe^{2+} , вищий у 1,5 рази;

– профілі відносної деформації в порівнянні із відповідними профілями незаміщених ЗІГ зміщені в глибину. Із ростом дози опромінення відносна максимальна деформація плівок зростає, однак, лінійне зростання, порушення якого свідчить про початок взаємодії радіаційних дефектів між собою, на відміну від плівок незаміщених ЗІГ, спостерігається тільки до дози $4 \cdot 10^{15}$ см^{-2} . Зниження вказаної перехідної дози призводить про зростання інтенсивності дефектоутворення при заміщенні чистих ЗІГ, тобто до зменшення порогової енергії зміщення атомів матриці, що підтверджується КЕМС даними про більший ступінь іонності хімічних зв'язків у цих плівках.

– значення величини мікротвердості для неімплантованих та імплантованих плівок La, Ga: ЗІГ є дещо нижчими, ніж для незаміщених плівок ЗІГ, що пов'язано із меншим ступенем ковалентності хімічних зв'язків.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі представлено результати досліджень кристалічної та магнітної мікроструктур епітаксійних плівок ферит-гранатів, імплантованих іонами гелію; теоретично обґрунтовано співмірність ефективності дефектоутворення при ядерному та електронному гальмуванні іонів-імплантантів; встановлено закономірності радіаційного дефектоутворення у плівках ферит-гранатів. Зокрема:

1. На основі математичного моделювання процесу радіаційного дефектоутворення у ферит-гранаті ітрію при імплантації іонів гелію з енергією 100 кеВ встановлено, що:

- середній проекційний пробіг іонів гелію становить 450 нм, максимальна глибина їх проникнення сягає 650 нм, а максимальне дефектоутворення при пружному гальмуванні іона-імплантанта відбувається на глибині 400 нм. Максимум профілю вторинних радіаційних дефектів зміщений на 30 нм ближче до поверхні матеріалу, ніж максимум профілю первинних радіаційних дефектів, оскільки первинно вибиті іони матриці на кінцевих етапах руху мають недостатню для генерації дефектів енергію;

- найбільш імовірним є процес утворення пар Френкеля – 65 %, ймовірність розвитку каскаду із двох атомів віддачі становить 15 %, трьох – 7 %, чотирьох – 4 %. Імовірність утворення каскадів атомних зіткнень, при яких можливе зміщення > 100 атомів матриці, складає 5 %. Радіаційно розупорядковані ділянки з найбільшою кількістю зміщених атомів утворюються у приповерхневій зоні (≤ 100 нм), а їхня максимальна кількість знаходиться на глибині максимальних ядерних енергетичних втрат (400 нм); середній лінійний розмір радіаційно розупорядкованих ділянок становить 10 нм;

- теоретично розрахований профіль концентрації радіаційних дефектів має дві складові, одна з яких пов'язана з ядерними, а друга – з електронними енергетичними втратами іона-імплантанта. У приповерхневій ділянці

≤ 200 нм ефективність дефектоутворення внаслідок збуджень електронної підсистеми мішені співмірна з ефективністю дефектоутворення при ядерному гальмуванні.

2. Встановлено, що в епітаксійних плівках ферит-гранатів, імплантованих іонами гелію з енергією 100 кеВ у межах доз $1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16}$ см⁻²:

– профілі відносної деформації приповерхневих шарів є немонотонними і корелюють із теоретично розрахованими профілями радіаційних дефектів. Основними типами радіаційних дефектів є дислокаційні петлі, середній розмір яких у максимально деформованому шарі зменшується від 5 нм для дози $1 \cdot 10^{15}$ см⁻² до 2 нм для дози $1 \cdot 10^{16}$ см⁻², розупорядковані ділянки у формі еліпсоїдів з максимальним лінійним розміром 10 нм та точкові дефекти, ефективний радіус яких становить 0,11 нм;

– залежність величини мікротвердості приповерхневого шару плівок ферит-гранатів від дози опромінення має мінімум при дозі $2 \cdot 10^{15}$ см⁻². Зменшення величини мікротвердості плівок ферит-гранатів у порівнянні з її значенням у неімплантованому зразку для доз опромінення $< 2 \cdot 10^{15}$ см⁻² пов'язане із переважаючим впливом руйнування кристалічної структури і зменшенням ступеня ковалентності хімічних зв'язків, а зростання величини мікротвердості при вищих дозах опромінення – із наявністю великої кількості радіаційно-індукованих в іонно-імплантованому шарі дефектів і блокуванням ними дислокаційного механізму пластичної деформації кристала.

3. Встановлено, що в плівках ЗІГ, імплантованих іонами гелію з енергією 100 кеВ в межах доз $1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16}$ см⁻², залежність максимальної відносної деформації плівок від їх товщини характеризується максимумом при товщині плівки 2,9 мкм. Зменшення значення максимальної деформації при товщинах плівок менше 3 мкм пов'язано із наявністю в них вищої концентрації дрібних ростових дислокаційних петель, які можуть виступати стоками радіаційних дефектів, а при товщинах плівки більше 3 мкм – із зменшенням величини ростових механічних напруг, які слугують додатковим стимулюючим фак-

тором для радіаційного дефектоутворення. Зменшення із ростом товщини плівки величини механічних напруг, які сприяють пластичній деформації структури, приводить до зростання мікротвердості приповерхневих шарів плівок ЗІГ.

4. За результатами дослідження змін в приповерхневих шарах плівок La,Ga:ЗІГ складу $\text{Y}_{2.88}\text{La}_{0.12}\text{Fe}_{4.55}\text{Ga}_{0.45}\text{O}_{12}$, імплантованих іонами гелію з енергією 100 кеВ та дозами $1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ встановлено, що:

- із ростом дози опромінення відбувається повільніший спад величини ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} для октапозицій, що зумовлено інтенсивнішим утворенням катіонних вакансій у тетрапозиціях і пов'язано з розподілом немагнітних іонів Ga^{3+} по кристалографічних підгратках;

- в порівнянні з незаміщеними плівками ЗІГ, у плівках La,Ga:ЗІГ спостерігається зростання інтенсивності радіаційного дефектоутворення, зміщення профілів відносної деформації в глибину та зниження значення величини мікротвердості для неімплантованих та імплантованих плівок, що пов'язано із зменшенням ступеня ковалентності хімічних зв'язків при заміщенні в структурі плівок ЗІГ іонів Y^{3+} і Fe^{3+} іонами La^{3+} і Ga^{3+} .

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов / Г.И. Журавлев. – Л. : Химия, 1970. – 192 с.
2. Xu Y.-N. Electronic structure of yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) / Y.-N. Xu, W.Y. Ching // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59, № 16. – P. 530-535.
3. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов : в 2 т. / С. Крупичка ; пер. с нем. под ред. А.С. Пахомова. – М. : Мир, 1976. –Т. 1. – 354 с.
4. Яковлев Ю.М. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике / Ю.М. Яковлев, С.Ш. Генделев ; под ред. Г.А. Матвеева. – М. : Сов. радио, 1975. –360 с.
5. Элементы и устройства на цилиндрических магнитных доменах: Справочник / А. М. Балбашов [и др.] ; под. ред. Н. Н. Евтихеева, Б. Н. Наумова. – М. : Радио и связь. – 1987. – 488 с.
6. Вонсовский С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – М. : Наука, 1971. – 1032 с.
7. Смоленский Г.А. Ферриты и их техническое применение / Г.А. Смоленский, В.В. Леманов. – Л. : Наука, 1975. – 219 с.
8. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию / И.Б. Берсукер. – Л. : Химия, 1976. – 219 с.
9. Левин Б.Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк. – М. : Металлургия, 1979. – 472 с.
10. Чукалкин Ю.Г. Эффекты ковалентности в дефектном $Y_3Fe_5O_{12}$ / Ю.Г. Чукалкин, В.Р. Штирц // ФТТ. – Т. 32, № 11. – С. 3306-3313.
11. Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь / Д. Гуденаф. – М. : Металлургия, 1963. – 325 с.

12. Башкиров Ш. Ш. Магнитная микроструктура ферритов / Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, В.И. Синявский. – К. : Изд-во Казанского ун-та, 1978. – 184 с.
13. Özgür Ü. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties / Ümit Özgür, Yahya Alivov, Hadis Morkoç // J. Mater. Sci. : Mater Electron. – 2009. – № 20. – P. 789-834.
14. Бабко В.А. Потери при перемагничивании в монокристаллах замещенных феррит-гранатах $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ / В.А. Бабко // Изв. высш. уч. зав. Физика. – 1974. – № 7. – С. 140-141.
15. Балбашов А. М., Червоненкис А. Я. Магнитные материалы для микроэлектроники. – М. : Энергия, 1979. – 216 с.
16. Ионная имплантация и лучевая технология / Под ред. Дж.С. Вильямса, Дж.М. Поута. – Киев: Наук. думка, 1988. – 360 с.
17. Ионная имплантация / Под ред. Дж.К. Хирвонена ; пер. с англ. под ред. докт. техн. наук О.П. Елютина. – М. : Металлургия, 1985. – 392 с.
18. Риссел Х. Ионная имплантация / Х. Риссел, И. Руге. – М. : Наука, 1983. – 320 с.
19. Комаров Ф.Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела / Ф.Ф. Комаров, А.Ф. Комаров. – Минск, 2001. – 392 с.
20. Лущик Ч.Б. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах / Ч.Б. Лущик, И.К. Витол, М.А. Элапго // УФН. – 1977. – Т. 122, В. 2. – С. 223-251.
21. Двуреченский А.В. Механизм дефектообразования в кристаллах при неупругом торможении высокоэнергетичных ионов / А.В. Двуреченский, А.А. Каранович, А.В. Рыбин // ЖЭТФ. – 1995. – Т. 107, В. 2. – С. 493-503.
22. Квантовохимический подход к образованию дефектных состояний в гадолиний-галлиевых гранатах / Я.О. Довгый [и др.] // ФТТ. – 1992. – Т. 34, № 4. – С. 1078-1087.

23. Implantation of He^+ , B^+ and Si^+ Ions in Single Crystalline Iron Garnet Thin Films / B.K. Ostafiychuk [et al.] // Phys. Stat. Sol. A. – 2011. – V. 208, № 9. – P. 2108-2114.
24. Дефекты ионно-имплантированного слоя феррит-гранатовых пленок / Д.Е. Линкова [и др.] // ФТТ. – 1982. – Т. 24, В. 5. – С. 1308-1312.
25. Магнитная анизотропия ионно-имплантированного слоя феррит-гранатовых пленок / В.Э. Осуховский [и др.] // ФТТ. – 1983. – Т. 25, В. 3. – С. 662-666.
26. Распределение плоскостной анизотропии по глубине имплантированного слоя феррит-гранатовых пленок / В.Э. Осуховский [и др.] // ФТТ. – 1984. – Т. 26, В. 5. – С. 1533-1534.
27. Ферромагнитный резонанс в ионно-имплантированных пленках железо-иттриевого граната / А.Р. Бердюх [и др.] // ФТТ. – 1987. – Т. 29, В. 6. – С. 1799-1802.
28. Особенности структуры ионно-имплантированных слоев в пленках железо-иттриевого граната / А.Р. Бердюх [и др.] // ФТТ. – 1989. – Т. 31, В. 7. – С. 63-66.
29. Зюзин А.М. Магнитная кубическая анизотропия в ионно-имплантированных слоях пленок феррит-гранатов / А.М. Зюзин, Ал.М. Зюзин // ФТТ. – 1987. – Т. 29, В. 10. – С. 3128-3131.
30. Тихонов В.В. Наблюдение резонансов обменных спиновых волн в имплантированном слое пленки ЖИГ / В.В. Тихонов, А.В. Толкачев, Б.К. Остафийчук // Письма в ЖТФ. – 1991. – Т. 17, В. 15. – С. 49-52.
31. Маркеллис А.В. Влияние радиационных повреждений в имплантированных феррогранатовых пленках на свойства ЦМД / А.В. Маркеллис, А.В. Антонов, Л.И. Пранявичюс // ФТТ. – 1978. – Т. 20, В. 2. – С. 368-370.
32. Маркеллис А.В. О механизме подавления “жестких” цилиндрических доменов в ионноимплантированных ферритгранатовых пленках /

- А.В. Маркелис, Л.И. Пранявичюс // Литовский физ. сб. – 1978. – Т. 18, № 5. – С. 647-652.
33. Pranevičius L. The influence of ion-implantation-induced stress on the properties of magnetic bubble garnets / L. Pranevičius, A. Markelis // Thin Solid Films. – 1979. – V. 60. – P. 109-111.
34. Магнитное и структурное разупорядочение феррит-гранатовых пленок, имплантированных ионами бора / В.В. Немошкаленко [и др.] // ФТТ. – 1990. – Т. 32, № 3. – С. 707-713.
35. Структура приповерхностного слоя феррит-гранатовой пленки, имплантированной ионами бора / Б.К. Остафийчук [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 1995. – Т. 17, № 2, С. 67-72.
36. Электрическая гетерогенность ионно-имплантированных феррит-гранатовых структур / В.Н. Брежанский [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1988. – Т. 14, № 1. – С. 80-82.
37. Улманис У.А. Радиационные явления в ферритах / У.А. Улманис. – М. : Энергоатомиздат, 1984. – 160 с.
38. Эшенфельдер А. Физика и техника цилиндрических магнитных доменов / А. Эшенфельдер. – М. : Мир. – 1983. – 496 с.
39. Rezlescu E. Garnet films for storage applications: growth and properties / E. Rezlescu, N. Rezlescu // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – V. 193. – P. 140-142.
40. Дефекты в монокристаллах гадолиний-галлиевого граната / В.Н. Гаврилюк [и др.] . – К. : Ин-т металлофизики, 1989. – 31 с. – (Препринт / АН УССР, Ин-т металлофизики ; № 28.89).
41. Летюк Л.М. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники / Л.М.Летюк, В.Г. Костишин, А.В. Гончар. – М. : МИСИС, 2005. – 352 с.
42. Дуров В.М. Синтез и физические свойства монокристаллических пленок редкоземельных ферритов-гранатов / В.М. Дуров, В.В. Рандошкин, Р.В. Телесин // УФН. – 1977. – Т. 122, № 9. – С. 253-293.

43. Вирощування епітаксійних плівок заміщеного залізо-ітрієвого гранату з наперед заданими властивостями / В.В. Немошкаленко [та ін.] // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2002. – Т. 24, № 5. – С. 727-732.
44. Mark H. Liquid phase epitaxial growth of magnetic garnets / H. Mark, I. Rendless // *Cryst. Magn. Appl.* – 1978. – V. 1. – P. 71-96.
45. Ющук С.И. Слоистая структура эпитаксиальных пленок железо-иттриевого граната / С.И. Ющук // *ЖТФ*. – 1999. – Т. 69, № 12. – С. 62-64.
46. Взаимная диффузия катионов в системе $Gd_3Ga_5O_{12} - Y_3Fe_5O_{12}$ / В.В. Паньков [и др.] // *ДАН СССР*. – 1981. – Т. 256, № 2. – С. 417-421.
47. Остафійчук Б.К. Вплив режиму епітаксії на магнітну мікроструктуру перехідних шарів плівок ЗІГ / Б.К. Остафійчук, В.М. Ткачук, В.М. Пилипів // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2000. – Т. 1, № 2. – С. 319-324.
48. Ющук С.И. Феррогранатовые пленки с повышенной термостабильностью магнитных параметров / С.И. Ющук, П.С. Костюк, И.Е. Лопатинский // *ЖТФ*. – 1998. – Т. 68, № 9. – С.46-50.
49. Ющук С.И. Монокристаллические пленки феррогранатов с повышенной термостабильностью намагниченности и поля ферромагнитного резонанса / С.И. Ющук, П.С. Костюк // *Письма в ЖТФ*. – 2001. – Т. 27, № 3. – С. 49-53.
50. Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1998. – № 3-4. – С. 3-6.
51. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М. : МИСИС. – 1994. – 328 с.
52. Афанфсьев А.М. Рентгеновская структурная диагностика в исследовании приповерхностных слоев монокристаллов / А.М. Афанфсьев, П.А. Александров, Р.М. Имамов. – М. : Наука, 1986. – 94 с.
53. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум : учеб. пособие ; под ред. Л.С. Палатника. – К. : Вища школа. – 1983. – 264 с.

54. Система автоматизованого керування рентгенівським дифрактометром типу ДРОН / В.Д. Федорів [та ін.] // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. – № 1. – 2011. – С. 90-93.
55. Authier A. Dynamical theory of X-ray diffraction / A. Authier. – New York : Oxford Press, 2001. – 661 p.
56. Пинскер З.Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах / З.Г. Пинскер. – М. : Наука, 1974. – 368 с.
57. Zachariasen W. H. Theory of X-ray diffraction in crystals / W.H. Zachariasen. – N.Y. : Dover Publications, Inc., 1967. – 280 p.
58. Takagi S. Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortion / S. Takagi // Acta Cryst. – 1962. – V. 15. – P. 1311-1312.
59. Bragg diffraction of X-rays by single crystals with large microdefects. I. Generalized dynamical theory / V.B. Molodkin [et al.] // Phys. Stat. Sol. B. – 2001. – V. 227, № 2. – P. 429-447.
60. Bragg diffraction of X-rays by single crystals with large microdefects. II. Dynamical diffuse scattering amplitude and intensity / S.I. Olikhovskii [et al.] // Phys. Stat. Sol. B. – 2002. – V. 231, № 1. – P. 199-212.
61. Takagi S. Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortion / S. Takagi // Acta Cryst. – 1962. – V. 15. – P. 1311-1312.
62. Ковальчук М.В. Измерение малых деформаций в тонких эпитаксиальных пленках кремния методом фотоэлектронной эмиссии, возбужденной стоячей рентгеновской волной / М.В. Ковальчук, В.Г. Кон, Э.Ф. Лобанович // ФТТ. – 1985. – Т. 27, № 11. – С.3379-3387.
63. Kato N. A statistical dynamical theory of diffraction in crystals / N. Kato // Indian J. Phys. A. – 1982. – V. 56, № 2. – P. 127-138.
64. Каганер В.М. Анализ диффузного рассеяния при наличии эффектов динамической дифракции / В.М. Каганер, В.Л. Инденбом // Металлофизика. – 1986. – Т. 8, № 1. – С. 25-34.

65. Экспериментальное исследование методом наклона особенностей динамического рассеяния при лауэвском отражении рентгеновских лучей от монокристаллов с микродефектами / С.Н. Воронов [и др.] // ЖЭТФ. – 1987. – Т. 92, № 4. – С. 1099-1109.
66. Holy V. X-ray reflection curves of crystals with randomly distributed microdefect in the Bragg case / V. Holy // Acta Cryst. A. – 1983. – V. 39, № 5. – P. 642-646.
67. Петрашень П.В. Рентгеновское диффузное рассеяние в кристаллах со слоистой неоднородностью. 1. Уравнение для амплитуд / П.В. Петрашень // Металлофизика. – 1986. – Т. 8, № 1. – С. 35-43.
68. Даценко Л.И. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами / Л.И. Даценко, В.Б. Молодкин, М.Е. Осинковский. – К. : Наукова думка, 1988. – 200 с.
69. Бушуев В.А. Теория неупругого рассеяния в условиях брэгговской дифракции рентгеновских лучей в кристаллах с нарушенным поверхностным слоем / В.А. Бушуев, Т. Чен. – М., 1987. – 24 с. – Деп. в ВИНТИ, № 5123-B87.
70. Бушуев В.А. Угловое распределение интенсивностей динамической дифракции рентгеновских лучей в кристаллах с микродефектами в геометриях Лауэ и Брегга / В.А. Бушуев. – М., 1988. – 51 с. – Деп. ВИНТИ, № 486-B88.
71. Пунегов В.И. Статистическая динамическая теория дифракции рентгеновских лучей на кристаллах с непрерывно изменяющимся по толщине параметром решетки / В.И. Пунегов // Кристаллография. – 1990. – Т. 35, В. 3. – С. 576-583.
72. Пунегов В.И. Длина корреляции в статистической теории рентгеновской дифракции на одномерно искаженных кристаллах с дефектами. I. Модель дискретно-слоистой структуры / В.И. Пунегов // Кристаллография. – 1996. – Т. 41, № 1. – С. 23-30.

73. Визначення рентгенографічних параметрів монокристалів гранатів по кривих дифракційного відбиття / Є.М. Кисловський [та ін.] // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2005. – Т. 27, № 2. – С. 217-231.
74. Многопараметрическая кристаллография на основе многообразности картины многократного рассеяния брэгговских и диффузных волн (метод стоячих диффузных волн) / В.Б. Молодкин [и др.] // *УФН*. – 2011. – Т. 181, № 7. – С. 681-712.
75. Ефекти дифузного розсіяння від дефектів у багат шарових структурах з квантовою ямою / С.Й. Оліховський [та ін.] // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2005. – Т. 27, №2. – С. 197-216.
76. Серегин П.П. Физика. Физические основы мессбауэровской спектроскопии : учеб. пособие / П.П. Серегин. – СПб. : Изд-во СПбГПУ, 2002. – 168с.
77. Башкиров Ш. Ш. Магнитная микроструктура ферритов / Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, В.И. Синявский. – К. : Изд-во Казанского ун-та, 1978. – 184 с.
78. Шпинель В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах / В.С. Шпинель. – М. : Наука, 1969. – 408 с.
79. Ющук С.І. Магнітні поля на ядрах атомів у феритах : монографія / С.І. Ющук, С.О. Юр'єв, В.А. Труханов. – Львів : Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2009. – 156 с.
80. Вертгейм Г. Эффект Мессбауэра / Г. Вертгейм. – М. : Мир, 1996. – 172 с.
81. Исследование имплантированных магнитных пленок методом конверсионной мессбауэровской спектроскопии / Ш.Ш. Башкиров [и др.] // *ФТТ*. – 1979. – Т. 21, №. 11. – С. 3470-3472.
82. Конверсионные мессбауэровские исследования эпитаксиальных пленок смешанных ферритов-гранатов / Ш.Ш. Башкиров [и др.] // *ФТТ*. – 1982. – Т. 24, №. 9. – С. 2641-2647.

83. Левин Б.Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк. – М. : Металлургия, 1979. – 472 с.
84. Розподіл з глибиною параметрів надтонкої взаємодії в поверхневому шарі плівки залізо-ітрієвого гранату / Б.К. Остафійчук [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 513-516.
85. Камзин А.С. Исследование распределения катионов в приповерхностном слое и объеме пленок замещенных ферритов-гранатов / А.С. Камзин, Ю. Н. Мальцев // ФТТ. – 1997. – Т. 39, № 7. – С. 1248-1252.
86. Ткачук О.М. Мессбауерівські дослідження залізо-ітрієвого гранату, імплантованого важкими іонами / О.М. Ткачук, В.М. Ткачук // УФЖ. – 1999. – Т. 44, № 3. – С. 391-393.
87. Hubert A. Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures / A. Hubert, R. Schäfer. – Berlin – Heidelberg – New-York : Springer-Verlag, 1998. – 696 p.
88. Anand D.K. Introduction to Control Systems / D.K. Anand. – Oxford : Pergamon Press, 1984. – 273 p.
89. Hartmann U. Magnetic force microscopy / U. Hartmann // Annual Rev. of Mater. Sci. – 1999. – V. 29. – P. 53-87.
90. Бургуен Ж. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты / Ж. Бургуен, М. Ланно. М. : Мир, 1985. – 304 с.
91. Кінетика відпалу радіаційних дефектів в епітаксійних плівках залізо-ітрієвого гранату / В.О. Коцюбинський [та ін.] // Металлофізика и новейшие технологии. – 2001, Т. 23, № 11, С. 1455-1464.
92. Дубинин С.Ф. Радиационные повреждения никелида титана, облученного быстрыми нейтронами при 80К / С.Ф. Дубинин, В.Д. Пархоменко С.Г. Теплоухов // Физика металлов и металоведение. – 1998. – Т. 85, № 3, С.119-124.

93. Ziegler J.F. The stopping and range of ions in solids / J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. – New York : Pergamon Press, 1985. – 321 p.
94. Угловые распределения ионов легких элементов после прохождения тонкой углеродной пленки / П.Ю. Бабенко [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27, № 19. – С. 44-48.
95. Моделювання та діагностика пошкоджень і деформацій у кристалі $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ після імплантації йонів F^+ / В.О. Коцюбинський [та ін.] // Успехи физ. мет. – 2014. – Т. 15. – С. 121-143.
96. Displacement Defect Formation in Complex Oxide Crystals under Irradiation / S.B. Ubizski [et al.] // Phys. Stat. Sol. A. – 2000. V. 177, № 2. – P. 349-366.
97. Мартыненко Ю.В. О радиационном повреждении кристаллов при облучении атомными частицами / Ю.В. Мартыненко // ФТТ. – 1969. – Т. 11, № 7, С. 1968-1972.
98. Гусев В.М. Об аморфизации кристаллов кремния при облучении быстрыми ионами / В.М. Гусев, Ю.В. Мартыненко, К.В. Старинин // Кристаллография. – 1969. – Т. 14, № 6. – С. 1050-1054.
99. Остафійчук Б.К. Процеси дефектоутворення в залізо-ітрієвому гранаті при імплантації важкими іонами / Б.К. Остафійчук, В.М. Ткачук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 1. – С. 81-87.
100. Аморфизация твердых тел быстрыми нейтронами / С.Ф. Дубинин [и др.] // ФТТ. – 1998. – Т. 40, №9, С. 1584-1588.
101. Куровець В.В. Механізм аморфізації монокристалічних плівок залізо-ітрієвого гранату іонами гелію / В.В. Куровець, В.Д. Федорів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 3. – С. 649-653.
102. Механізми дефектоутворення в монокристалічних плівках залізо-ітрієвого гранату при іонній імплантації легкими іонами / Б.К. Остафійчук [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 1, С. 63-70.
103. Джафаров Т.Д. Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках / Т.Д. Джафаров. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 288 с.

104. 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.
105. Determination of strain distributions in ion-implanted magnetic bubble garnets applying x-ray dynamical theory / T. Takeuchi [et al.] // J. Appl. Phys. – 1983. – V. 54, № 2. – P. 715-721.
106. Superiosu V.S. Comparison of magnetic and crystalline properties in He^+ -implanted Gd,Tm,Ga:YIG / V.S. Superiosu, C.H. Wilts // J. Appl. Phys. – V. 53, № 3, P. 2516.
107. Рентгенодифракционная диагностика упруго-напряженного состояния наногетероструктур ; под.ред. Б.С. Карамурзова, Ю.П. Хапачева // Нальчик : Каб.-Балк. ун-т, 2008. – 205 с.
108. Nesterets Ya.I. The statistical kinematical theory of X-ray diffraction as applied to reciprocal space mapping / Ya.I. Nesterets, V.I. Punegov // Acta Cryst. A. – 2000. – V. 56. – P. 540-548.
109. X-ray diffraction peaks due to misfit dislocations in heteroepitaxial structures / V.M. Kaganer [et al.] // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 55, № 55. – P. 1793-1810.
110. Relaxation and mosaicity profiles in epitaxial layers studied by high resolution X-ray diffraction / H. Heinke [et al.] // J. Cryst. Growth. – 1994. – V 135, № 1-2. – P. 41-52.
111. Динамічна дифракція Х-променів у багатошарових структурах / О.М. Єфанов, В.П. Кладько, В.Ф. Мачулін, В.Б. Молодкін. – К. : Наукова думка, 2008. – 220 с.
112. Reconstruction mechanism in ion implanted yttrium iron garnet films / G. Balestrino [et al.] // J. Appl. Phys. – 1988. – V. 63, №8. – P. 2751-2755.
113. Яремій І.П. Рентгенодифрактометричне дослідження приповерхневих шарів монокристалічних плівок ЗІГ, імплантованих іонами B^+ / І.П. Яремій // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 1. – С. 112-117.

114. Виннецкий Л.В. Рекомбинация вакансий и межузельных атомов в первичном кластере радиационных дефектов / Л.В. Виннецкий, А.В. Кондрачук // УФЖ. – 1978. – Т. 23, №9. – С. 1528-1534/
115. Остафійчук Б.К. Кристалічна і магнітна мікроструктура приповерхневих шарів монокристалічних плівок LaGa-заміщеного залізо-ітрієвого гранату, імплантованих іонами F^+ / Б.К. Остафійчук, Л.С. Яблонь, В.О. Коцюбинський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 4. – С. 744-749.
116. Вплив опромінення іонами He^+ на дефектну структуру монокристалів ГГГ. / С.І. Яремій [та ін.] // Науковий вісник Чернівецького національного університету. Фізика. Електроніка : збірник праць. – Чернівці : Рута, 2009. Випуск 438. – С. 89-94.
117. Распределение сверхтонких полей в сплавах системы железо-марганец / Г.Г. Амигуд [и др.] // Физика металлов и металоведение. – 1981. – Т. 51, № 5. – С. 955-961.
118. K.E.M.S. and X-Ray Standing Waves Study of Surface Layers in Magnetic Garnets / G. Balestrino [et al.] // IEEE Transaction on Magnetics. – 1984. – V. 20, № 5. – P. 1864-1866.
119. Николаев И.Н. Влияние давления на эффективные магнитные поля и изомерные сдвиги на ядрах Fe^{57} в иттриевом феррите-гранате / И.Н. Николаев, Л.С. Павлюков, В.П. Марьин // ФТТ. – 1975. – Т. 17, № 5. – С. 1548-1550.
120. Особенности сверхтонкого взаимодействия в ферритах-гранатах иттрия при высоких давлениях / Дорошов В.Д. [и др.] // ФТТ. – 1989. – Т. 31, № 3. – С. 252-258
121. Kuzmann E. Critical review of analytical applications of mossbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples / E. Kuzmann, S. Nagy, A. Vertes // Pure Appl. Chem. – 2003. – V. 75, No. 6. – P. 801-858.

122. Бережанский В.Н. Спин-волновой резонанс в ионно-имплантированных феррит-гранатовых структурах / В.Н. Бережанский, В.Е. Петров, В.Л. Кокоз // ФТТ. – 1991. – Т. 33, № 11. – С. 3372-3377.
123. Черняев А.П. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом / А.П. Черняев. – М. : Физматлит, 2004. – 152 с.
124. Приповерхностное упрочнение пластин кремния, имплантированных высокоэнергетичными ионами бора / С.А. Вабищевич [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 1. – С. 78-81.
125. Systematic hardness measurements on some rare earth garnet crystals / D. B. Sirdeshmukh [et al.] // Bull. Mater. Sci. – 2001. – V. 24, № 5. – P. 469-473.
126. Pardavi-Horvath M. Microhardness and brittle fracture of garnet single crystals / M. Pardavi-Horvath // J. Mater. Sci. – 1984. – V. 19. – P. 1159-1170.
127. Бережанский В.Н. Влияние ионной имплантации на микротвердость эпитаксиальных и объемных кристаллов редкоземельных гранатов / В.Н. Бережанский, В.Е. Петров, Ю.Н. Коробий // Письма в ЖТФ. – 1990. – Т. 16, № 21. – С. 89-91.
128. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников : ГОСТ 9450-76. – М. : Издательство стандартов, 1993. – 33 с.
129. Микротвердомер ПМТ-3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – Л. : Оптико-механическое объединение им. В.И. Ленина, 1972 г. – 28 с.
130. Куровець В.В. Мікротвердість імплантованих іонами гелію монокристалічних плівок залізо-ітрієвого гранату / В.В. Куровець, В.Д. Федорів, І.П. Яремій // Фізична інженерія поверхні. – 2012. – Т. 10, № 1. – С. 47-51.
131. Раранський М.Д. Фізичні основи матеріалознавства / М.Д. Раранський, П.М. Ткаук. – Чернівці : Рута, 2002 – 158 с.

132. Реутов В.Ф. Аморфизация кристаллов Si ионами He^+ / В.Ф. Реутов, А.С. Сохацкий // Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28, № 14. – С. 83-87.
133. Simultaneous depth analysis of deuterium and helium in He^+ -implanted YIG annealed in D_2 / K. Matsushita [et al.] // RIKEN Accel. Progr. Rept. – 1993. – V. 27. – P. 125.
134. Chez R. The temperature dependence of garnet liquid phase epitaxial growth kinetics / R. Chez, E.A. Giess // J. Cryst. Growth. – 1974. – V. 27, № 2. – P. 221-226.
135. Воробьев Ю.П. Метод определения нестехиометрии оксидных эпитаксиальных пленок со структурой граната / Ю.П. Воробьев // Металлофизика и новейшие технологии. – 2004. – Т. 2, № 1. – С. 27-34.
136. Glass H.L. Accomodation of Pb in yttrium iron garnet films grown by liquid phase epitaxy / H.L. Glass, M.T. Elliott // J. Cryst. Growth. – 1974 – V. 27. – P. 253-260.
137. Намагниченность ферритов-гранатов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ / Р.Ф. Альмухаметов [и др.] // ФТТ. – 1987. – Т. 29, № 6. – С. 1906-1908.
138. Gilleo M.A. Ferromagnetic insulators: garnets / M.A. Gilleo // Ferromagnetic materials. – 1980. – V.2. – P. 1-53.
139. Smit P.H. Effect of ion-implantation on magnetic properties of a garnet, as studied by Mossbauer spectroscopy / P.H. Smit, H.A. Alga, J.M. Robertson // J. Appl. Phys. – 1980. – V. 22. – P. 299-302.
140. Мессбауерівські дослідження монокристалічних плівок залізо-ітрієвого гранату у зовнішньому магнітному полі / Б.К. Остафійчук [та ін.] // Металлофизика и новейшие технологии – 2000. – Т. 22, № 11. – С. 11-16.