

На правах рукописи

ЧИТАНОВ ДЕНИС НИКОЛАЕВИЧ

**НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ И ПЛЕНКАХ
ФЕРРИТОВ-ГРАНАТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ca^{2+}**

Специальность 01.04.10:
физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении
высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Кафедра технологии материалов электроники

Научный руководитель: Заведующий кафедрой Технологии материалов электроники
ННТУ «МИСиС»
доктор физико-математических наук, доцент,
Костишин Владимир Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор,
Звездин Анатолий Константинович
(ИОФ им. А.М. Прохорова РАН)

доктор физико-математических наук, профессор,
Степович Михаил Адольфович
(Калужский государственный университет им. К.Э.
Циолковского)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
(Институт общей и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова РАН)

Защита диссертации состоится «24» декабря 2013 г. на заседании диссертационного совета Д
212.132.06 в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по
адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. 212.

Отзывы на автореферат и диссертацию отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский
проспект, д. 4, ННТУ «МИСиС», подразделение 219

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ННТУ «МИСиС»

Автореферат разослан «24» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, профессор

Ковалев Алексей Николаевич

Общая характеристика работы

Актуальность. В последнее время наметилось новое направление – спинтроника с использованием ферритов-гранатов. Приборы нового поколения спиновой наноэлектроники на сверхвысоких частотах представляют собой гетерогенные структуры. Они характеризуются многофункциональностью (совмещают фильтрацию, задержку сигнала и другие функции), обладают высоким быстродействием при управлении параметрами прибора и легко интегрируются в радиотехнические устройства. Основным элементом спинволнового прибора – волноведущая линия, в качестве которой используется пленка железо-иттриевого граната (ЖИГ) состава $Y_3Fe_5O_{12}$.

Для управления свойствами монокристаллов и эпитаксиальных монокристаллических пленок ферритов-гранатов (ЭМПФГ) (в частности, для осуществления зарядовой компенсации ионов Me^{4+}) широко используется легирование ионами Ca^{2+} . При использовании легирования $Ca^{2+} - Me^{4+}$ в кристаллической решетке пленки сложно достичь полного равенства концентрации ионов Ca^{2+} и Me^{4+} , что приводит к нарушениям стехиометрии по составу, реализации различных механизмов зарядовой компенсации и, в результате - к понижению эксплуатационных параметров объектов исследований. Отклонение от стехиометрии при неизовалентном замещении в ферритах-гранатах, используемом для получения необходимых физических и магнитных свойств, также приводит к количественным и качественным изменениям присутствующих дефектов. Для пленок магнитных гранатов ввиду сложного химического состава и структуры, характерно наличие огромного разнообразия возможных видов дефектов, наименее изученными из которых остаются дефекты анионной подрешетки. Несмотря на наличие в научной литературе огромного количества публикаций по изучению поведения ионов Ca^{2+} в магнитных гранатах, на сегодняшний день нет единого взгляда и понимания природы зарядовой компенсации кальция, структуры и свойств дефектов, образовавшихся в результате неизовалентного замещения в номинально чистых кристаллах $Y_3Fe_5O_{12}$ и сложнзамещенных оксидах на его основе.

Несомненно, что использование магнитных гранатов, в частности эпитаксиальных пленок ферритов-гранатов в приборах микро- и наноэлектроники, предопределяет необходимость выяснения природы и понимания влияния неизовалентного замещения на кристаллохимическую структуру, энергетическое состояние дефектов и физические свойства данных материалов.

Также очень важно, что в пленках можно реализовать структурные состояния, которые трудно или невозможно получать в обычных (массивных или объемных) магнитных образцах. Это существенно расширяет возможности исследования связи между структурными характеристиками и физическими свойствами магнитных материалов. Изучение физических

свойств ферромагнитных пленок также актуально с точки зрения их практического применения в микроэлектронике и вычислительной технике. Одним из важных применений пленок остается их использование в качестве магнитной среды для записи и хранения информации.

Цели и задачи работы. Исходя из проведенного анализа литературных источников, цели диссертационной работы состояли в следующем:

1 Разработать методы наведения высококоэрцитивного состояния в плёнках магнитных гранатов для термомагнитной записи информации;

2 Изучить изменения структуры и свойств в монокристаллах и пленках ферритов-гранатов при неизовалентном замещении ионами Ca^{2+} ;

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение природы высококоэрцитивного состояния в плёнках магнитных гранатов наиболее отработанных в технологическом плане составов;
- изучение оптических, магнитных и электрофизических характеристик и процесса перемангничивания эпитаксиальных пленок висмут-содержащих ферритов-гранатов, легированных неизовалентной примесью Ca^{2+} .
- выяснение природы и структуры дефектов, в том числе образовавшихся в результате роста, в имеющихся образцах монокристаллов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+}$ и эпитаксиальных монокристаллических пленок ферритов-гранатов $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+}$, методами термоактивационной токовой спектроскопии;
- разработка установки термоактивационной токовой спектроскопии, способной фиксировать термостимулированные токи в широком диапазоне значений в режиме линейного нагрева, скорость которого можно регулировать;
- определение энергии активации и других электрофизических параметров дефектов по спектрам ТСТ и установление механизмов зарядовой компенсации сверхстехиометрических ионов Ca^{2+} в железо-иттриевом гранате $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и эпитаксиальных монокристаллических пленках ферритов-гранатов $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$.

Научная новизна работы:

- 1 Установлена природа высококоэрцитивного состояния в пленках магнитных гранатов при их легировании ионами Ca^{2+} , формировании напряжений рассогласования, а также при обработке в отрицательном коронном разряде.
- 2 Впервые методами ТСТП и ТСТП КЗ изучен энергетический спектр электрически активных центров в монокристалле железо-иттриевого граната (ЖИГ) состава $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+}$, выращенного методом управляемой кристаллизации и ЭМПФГ $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+}$, выращенных методом ЖФЭ из раствора в расплаве на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ кристаллографической ориентации $\langle 111 \rangle$ при использовании бессвинцового Bi-

содержащего флюса.

- 3 Впервые в монокристаллах $Y_3Fe_5O_{12}$: Ca^{2+} обнаружена группа пиков с температурным положением 342-422 К, что соответствует уровням захвата с энергетическим положением 0,67 – 0,83 эВ.
- 4 Впервые экспериментально установлено, что спектр термостимулированных токов феррит-гранатовых пленок $(BiTm)_3(FeGa)_5O_{12}$: Ca^{2+} формируется 36-ю локальными центрами, создающими в запрещенной зоне глубокие уровни захвата с энергетическим положением от 0,69 эВ до 1,25 эВ.

Практическая значимость работы:

Полученные в работе результаты имеют важное практическое значение для спиновой микро- и наноэлектроники, прикладной магнитооптики, СВЧ-электроники, материаловедения ферритов, магнитной микроэлектроники, физики диэлектриков. Конкретно практическая значимость заключается в следующем:

- 1 Разработана, изготовлена и используется на кафедре ТМЭ автоматизированная установка термоактивационной токовой спектроскопии для исследования электрически активных дефектов в широкозонных полупроводниках и диэлектриках.
- 2 Разработаны методы наведения высококоэрцитивного состояния в плёнках магнитных гранатов при их легировании ионами Ca^{2+} , формировании напряжений рассогласования, а также при обработке в отрицательном коронном разряде;
- 3 Разработан магнитооптический материал с содержанием 0,1 – 0,4 формульных единиц ионов Ca^{2+} (Патент РФ № 2431205) или ионов Mg^{2+} (Заявка на патент № 2012157705/090921), имеющий высокую магнитооптическую добротность (56 – 60) град/дБ при $\lambda = 0,8$ мкм, (350 – 380) град/дБ при $\lambda = 1,3$ мкм, коэрцитивную силу $\sim (2,5 - 15,3)$ Э и позволяющий получать методом термомагнитной записи высококонтрастные изображения.
- 4 Предложен способ получения наноразмерных пленок Bi-содержащих ферритов-гранатов (Заявка на патент РФ № 2013143532/067006), позволяющий повысить качество получаемых наноразмерных пленок Bi-содержащих ферритов-гранатов, а также величину удельного фарадеевского вращения.

Основные положения, выносимые на защиту:

- природа наведенного высококоэрцитивного состояния в пленках магнитных гранатов для термомагнитной записи информации;
- результаты комплексного исследования структуры и свойств монокристаллов $Y_3Fe_5O_{12}$: Ca^{2+} и эпитаксиальных монокристаллических пленок ферритов-гранатов $(BiTm)_3(FeGa)_5O_{12}$: Ca^{2+} ;
- результаты изучения энергетического спектра электрически активных центров в монокристаллах $Y_3Fe_5O_{12}$: Ca^{2+} , выращенного методом управляемой кристаллизации и

ЭМПФГ $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+}$, выращенных методом ЖФЭ из раствора в расплаве на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ кристаллографической ориентации $\langle 111 \rangle$ при использовании бессвинцового Bi-содержащего флюса;

- механизмы зарядовой компенсации сверхстехиометрических ионов Ca^{2+} в монокристаллах $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и эпитаксиальных монокристаллических пленках ферритов-гранатов $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$.

Личный вклад автора:

Автор принимал участие в постановке задач и выборе объектов исследования. При его активном участии разработана, изготовлена и используется на кафедре ТМЭ автоматизированная установка термоактивационной токовой спектроскопии, а также получены и обработаны результаты исследований оптических, магнитных, электрофизических свойств железо-иттриевого граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+}$ и эпитаксиальных монокристаллических пленок ферритов-гранатов $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+}$. Читанов Д.Н. принимал непосредственное участие при обработке результатов для представления научных публикаций в печать. Отдельные результаты работы получены и опубликованы в печати в соавторстве с сотрудниками НИТУ МИСиС, Львовского ИППММ НАН Украины, Астраханского государственного университета, НПО «Карат», ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

Апробация работы:

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Eurodim 2010 11th Europhysikal Conference on Defects in Insulating Materials (PECS, Hungary, 12-16 July 2010); X Юбилейная международная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (г. Ставрополь, 17-22 октября 2010 г.); XIV Национальная конференция по росту кристаллов и IV Международная конференция по физике кристаллов «Кристаллофизика XXI века» (объединенная) (г. Москва, 17-22 октября 2010 г.); V Всероссийская конференция ФАГРАН-2010 «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (г. Воронеж, 3-8 октября 2010 г.); Труды VIII международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (г. Алматы, 9-10 июня 2011 г.); 66-ые дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции (г. Москва, 11-15 апреля 2011 г.); 67-ые дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции (г. Москва, 9-13 апреля 2012 г.); 68-ые дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции (г. Москва, 8-12 апреля 2013 г.); Труды X международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (г. Алматы, 5-7 июня 2013 г.); 19th

International Symposium on Metastable Amorphous and Nanostructured Materials ISMANAM-2012 (Moscow, 18-22 June 2012).

Результаты работы использовались при выполнении Государственного контракта № 11.519.11.4026 от 14 марта 2012 г. «Разработка нового класса наноразмерных материалов на основе пленочных магнитных электретов и мультиферроиков для сверхплотной магнитной и магнитооптической записи информации» в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»

Публикации:

По материалам диссертации опубликовано 23 научные работы, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ по специальности, 1 статья в зарубежном журнале, входящем в базы РИНЦ и WOS, 15 статей в сборниках материалов и докладов международных конференций, 2 тезисов в сборниках материалов и докладов всероссийских конференций. По теме диссертации получен 1 патент, 2 заявки на патенты находятся на рассмотрении.

Структура и объем работы:

Диссертация содержит список сокращений, введение, 5 глав, общие выводы, список публикаций по теме диссертации, список используемой литературы. Работа изложена на 181 странице машинописного текста, содержит 22 таблицы, 54 рисунка. Список используемой литературы включает 237 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы основная цель и конкретные задачи, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также основные положения, выносимые на защиту, представлена апробация работы.

Первая глава представляет литературный обзор, непосредственно связанный с тематикой диссертации. В литературном обзоре рассмотрены особенности кристаллической и магнитной структуры, а также физические свойства монокристаллов ЖИГ и эпитаксиальных монокристаллических пленок ферритов-гранатов. Отмечено, что в настоящее время жидкофазная эпитаксия является основным методом получения ЭМПФГ. Показана роль технологических параметров роста ЭМПФГ в формировании основных физических свойств и дефектности. Особое внимание уделяется вопросам, посвященным неизовалентным замещениям в катионной подрешетке для формирования требуемых свойств ЭМПФГ, влиянию некомпенсированных ионов Ca^{2+} на формирование дефектной подсистемы и свойства монокристаллического ЖИГ и ЭМПФГ разных составов, а также реализующимся механизмам зарядовой компенсации. В конце первой главы сделаны выводы по литературному обзору и

сформулирована постановка задачи исследований.

Во второй главе представлена информация об объектах исследования, особенностях их выращивания и подготовки их к исследованиям. Описаны экспериментальные методы исследования оптических, магнитных и электрофизических свойств монокристалла ЖИГ и ЭМПФГ, а также дана характеристика использованного в работе оборудования.

В качестве основных объектов исследования в работе использовались монокристалл ЖИГ ($Y_3Fe_5O_{12}: Ca^{2+}$) и ЭМПФГ системы $(BiTm)_3(FeGa)_5O_{12}: Ca^{2+}$.

В процессе выращивания объектов исследования молярные параметры изменяли в следующих пределах: R_1 : 0,137-0,140; R_2 : 0,180-0,220; R_3 : 0,0622-0,0625; R_4 : 0,149-0,160; R_5 : 0-0,169. В результате проведенной работы получены ЭМПФГ $(BiTm)_3(FeGa)_5O_{12}$ с содержанием ионов Ca^{2+} от 0,034 форм. ед. до 0,092 форм. ед. Толщина пленок составляла 1,5-33,4 микрон.

В таблице 1 представлены основные технологические характеристики полученных в работе пленок $(BiTm)_3(FeGa)_5O_{12}: Ca^{2+}$.

Таблица 1 – Основные технологические характеристики роста полученных в работе пленок $(BiTm)_3(FeGa)_5O_{12}/Gd_3Ga_5O_{12} \langle 111 \rangle$

| № п/п | Пленка | Т _{рост} , °С | h, мкм | f _{рост} , мкм/мин | Значения молярных коэффициентов | | | | |
|-------|--------|------------------------|--------|-----------------------------|---------------------------------|-------|--------|-------|-------|
| | | | | | R1 | R2 | R3 | R4 | R5 |
| 1 | 23 | 850 | 1,5 | 0,25 | 0,140 | 0,180 | 0,0625 | 0,149 | 0 |
| 2 | 26 | 839 | 30,35 | 0,51 | 0,140 | 0,180 | 0,0625 | 0,149 | 0 |
| 3 | 28 | 836,4 | 2,69 | 0,53 | 0,139 | 0,180 | 0,0625 | 0,151 | 0,028 |
| 4 | 29 | 839 | 27,3 | 0,40 | 0,139 | 0,180 | 0,0625 | 0,151 | 0,028 |
| 5 | 30 | 839,5 | 1,62 | 0,324 | 0,139 | 0,180 | 0,0624 | 0,154 | 0,056 |
| 6 | 31 | 840 | 23,9 | 0,27 | 0,138 | 0,180 | 0,0624 | 0,153 | 0,056 |
| 7 | 33 | 836,7 | 22,81 | 0,228 | 0,138 | 0,220 | 0,0624 | 0,153 | 0,084 |
| 8 | 34 | 837 | 5,68 | 0,258 | 0,138 | 0,220 | 0,0624 | 0,153 | 0,084 |
| 9 | 35 | 835 | 33,4 | 0,24 | 0,138 | 0,220 | 0,0624 | 0,154 | 0,096 |
| 10 | 36 | 833 | 6,18 | 0,206 | 0,138 | 0,220 | 0,0623 | 0,155 | 0,112 |
| 11 | 37 | 831 | 23,7 | 0,16 | 0,137 | 0,220 | 0,0623 | 0,155 | 0,112 |
| 12 | 38 | 829 | 4,56 | 0,228 | 0,137 | 0,220 | 0,0623 | 0,158 | 0,141 |
| 13 | 39 | 827 | 31,7 | 0,22 | 0,137 | 0,220 | 0,0623 | 0,158 | 0,141 |
| 14 | 40 | 828,7 | 5,3 | 0,176 | 0,137 | 0,220 | 0,0622 | 0,160 | 0,169 |

Примечание: Молярные коэффициенты, характеризующие соотношение компонент шихты:

$$R_1 = \frac{Tm_2O_3}{Fe_2O_3}, R_2 = \frac{Ga_2O_3}{Fe_2O_3}, R_3 = \frac{Bi_2O_3}{Fe_2O_3},$$

$$R_4 = \frac{Tm_2O_3 + Fe_2O_3 + Ga_2O_3 + CaO}{Tm_2O_3 + Fe_2O_3 + Ga_2O_3 + CaO + Bi_2O_3 + B_2O_3}, R_5 = \frac{CaO}{Fe_2O_3}.$$

Для изучения структурного состояния использовали спектроскопию ядерного гамма-резонанса, основанную на эффекте Мёссбауэра. Рентгеноструктурный анализ монокристалла ЖИГ и эпитаксиальных пленок ферритов-гранатов проводился на многоцелевом рентгеновском

дифрактометре D8 Discover фирмы Bruker AXS (Германия). Уточнение химического состава ЭМПФГ проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа (электронно-зондового рентгенолокального микроанализа) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 840 A (Япония) с системой анализа PGT IMIX, при ускоряющем напряжении 20 кВ, время накопления сигнала 90 с, анализ проводился в 3-4 точках, затем полученные данные усреднялись.

При изучении магнитных свойств использовались магнитооптические методики. В статическом и квазистатическом режиме и методом резонанса доменных границ были измерены основные параметры образцов: намагниченность насыщения (M_s), фактор качества материала (q), поле коллапса (H_0), поле эллиптической неустойчивости (H_2) и полупериод полосовой доменной структуры $W = P_0/2$.

Такие магнитные характеристики объектов исследования, как поле коллапса H_0 , поле эллиптической неустойчивости H_2 и температура Кюри T_K регистрировались на универсальной магнитооптической установке, собранной на базе поляризационного микроскопа NU-2E. Петли магнитного гистерезиса регистрировались с помощью вибромагнетометра PPMS-9.

Характерные линейные размеры доменной структуры измеряли с помощью фотографирования картины доменной структуры и сравнением с фотографиями масштабной линейки объект-микрометра при соответствующих значениях увеличения микроскопа.

Спектры оптического пропускания и отражения исследуемых пленок регистрировались на спектрофотометре «UV-ViS-NiR Cary 5000», фирмы «Varian» (Австралия) в диапазоне длин волн от 200 до 1500 нм. Спектры поглощения пленок рассчитывали по стандартным методикам.

Для изучения электрофизических параметров, в частности электрически активных центров (дефектов) применялись методы термоактивационной токовой спектроскопии: метод термостимулированных токов проводимости (ТСТП) и ТСТП в режиме короткого замыкания (ТСТП КЗ). Термостимулированные токи проводимости в пленках регистрировались с помощью разработанной кафедрой ТМЭ и Львовским институтом прикладных проблем механики и математики НАН Украины, автоматизированной установки термоактивационной токовой спектроскопии. Исследования ТСТП проводились в интервале температур (27 – 400) °C ((300 – 673) K). Скорость линейного нагрева составляла три, шесть и девять градусов в минуту. Возбуждение образцов проводили при комнатной температуре отрицательным коронным разрядом или УФ-облучением. Время обработки образцов в отрицательном коронном разряде и УФ-облучении варьировалось от 5 до 20 минут. Параметры электрически активных центров определяли по интенсивности и температурному положению пиков ТСТ.

Особое внимание было уделено разработке оборудования для изучения электрически активных дефектов в объектах исследования методами термоактивационной токовой спектроскопии (ТАТС). Для идентификации типа примеси (дефекта) в кристалле с помощью

методов ТАТС, одной из самых ответственных задач является точное определение температурного положения пика термостимулированного тока (ТСТ), во многом определяющегося скоростью нагрева исследуемого образца. Таким образом, качественное проведение исследований методами ТАТС требует наличия автоматизированного блока регулировки температуры с высокой точностью регулировки последней. В настоящей работе представлена установка ТАТС (рис. 1) разработанная Львовским институтом прикладных проблем механики и математики НАН Украины и кафедрой ТМЭ НИТУ «МИСиС», позволяющая реализовать все виды вышеуказанной спектроскопии. В рамках сотрудничества указанных организаций нами разработан также автоматизированный блок регулировки температуры.

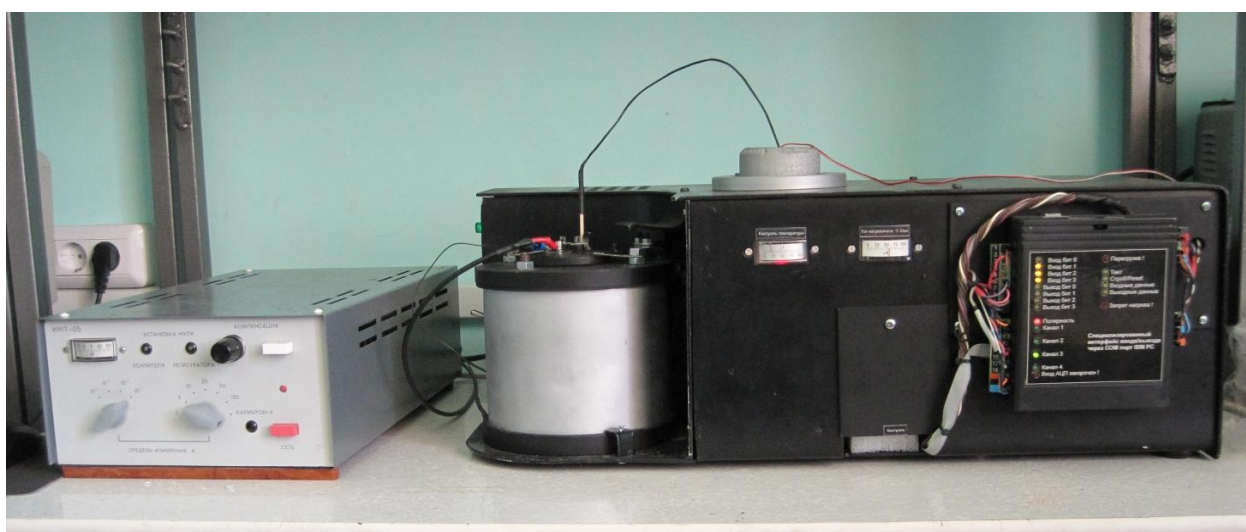


Рисунок 1 – Общий вид автоматизированной установки термоактивационной токовой спектроскопии

Установка состоит из следующих блоков: автоматизированный блок регулировки температуры (АБРТ), измерительная ячейка с образцом, измеритель малых токов, специализированный интерфейс ввода-вывода через COM-порт IBM PC (интерфейс), компьютер. Разработанная установка позволяет: а). получать в электронном виде спектры ТАТС, преобразовывать их в Origin или xls-файлы и осуществлять последующую математическую обработку; б). эффективно разделять близкорасположенные пики ТСТ, что весьма важно для материалов со сложным энергетическим спектром дефектов.

В третьей главе представлены результаты исследования коэрцитивной силы, оптического поглощения и рассогласования параметров кристаллических решеток в эпитаксиальных монокристаллических пленках ферритов-гранатов. Показано, что причиной высоких значений коэрцитивной силы и оптического поглощения являются «напряжения

несоответствия» и кислородные вакансии, компенсирующие катионы Ca^{2+} . Предложены методы индуцирования высококоэрцитивного состояния в Bi-содержащих гранатовых пленках путем легирования ионами двухвалентной примеси за счет напряжений несоответствия и с помощью обработки в отрицательном коронном разряде. Проводится сравнение предложенных методов, анализируются их достоинства и недостатки.

В качестве дополнительных объектов исследования были использованы плёнки следующих составов: $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $(\text{YLa})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$, $(\text{YSmLuCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$, $(\text{YEuTmCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$, $(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$, $(\text{YYbBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$, $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ и $(\text{YPrLuBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$. Плёнки были выращены методом ЖФЭ из раствора в расплаве на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{GdCa})_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$. Основные технологические параметры роста изученных в работе пленок представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные технологические параметры роста изученных пленок

| № п/п | Химический состав пленки | Подложка | Раствор-расплав | $T_{\text{рост}}$ (°C) |
|-------|--|---|--|------------------------|
| 1 | $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ | $\langle 111 \rangle \text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ | $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ | 960 |
| 2 | $(\text{YLa})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ | $\langle 111 \rangle \text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ | $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ | 940 |
| 3 | $(\text{YSmLuCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$ | $\langle 111 \rangle \text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ | $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ | 920 |
| 4 | $(\text{YEuTmCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$ | $\langle 111 \rangle \text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ | $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ | 920 |
| 5 | $(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ | $\langle 111 \rangle \text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ | $\text{CaCO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ | 780 |
| 6 | $(\text{YYbBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ | $\langle 111 \rangle \text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ | $\text{CaCO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ | 780 |
| 7 | $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ | $\langle 111 \rangle \text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ | $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ | 770 |
| 8 | $(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ | $\langle 111 \rangle (\text{GdCa})_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$ | $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ | 760 |
| 9 | $(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ | $\langle 210 \rangle (\text{GdCa})_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$ | $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ | 750 |
| 10 | $(\text{YPrLuBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ | $\langle 210 \rangle (\text{GdCa})_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$ | $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ | 750 |

В таблице 3 представлены некоторые свойства исследованных в работе пленок.

Обращает на себя внимание тот факт, что по значению коэрцитивной силы H_c пленки изученных 10 составов можно разделить на три основных группы:

1-я группа – пленки с невысокими значениями коэрцитивной силы (H_c находится в пределах (0,2 – 0,7) Э). К данной группе принадлежат пленки составов № 1, 2 и 7 – 10.

2-я группа – пленки с повышенными значениями коэрцитивной силы (H_c находится в пределах (1,0 – 3,0) Э). К данной группе принадлежат пленки составов № 3, 4 и 6.

3-я группа – пленки с аномально высокими значениями коэрцитивной силы (H_c находится в пределах (5,0 – 20,0) Э). К данной группе принадлежат пленки состава № 5.

Следует отметить, что данная группа пленок обладает высоким значением оптического поглощения в ближней ИК-области спектра ($\alpha = (480\text{-}670) \text{ см}^{-1}$), а также высоким значением несоответствия параметров решетки пленки и подложки ($\Delta a/a = (18\text{-}42) \cdot 10^{-4}$).

Для первой группы характерны умеренные значения оптического поглощения в ближней ИК-области спектра ($\alpha = (30 - 170) \text{ см}^{-1}$) и умеренные и повышенные значения несоответствия параметров решетки пленки и подложки ($\Delta a/a = (2,86-10) \cdot 10^{-4}$).

Для второй группы пленок характерны повышенные значения оптического поглощения в ближней ИК-области спектра ($\alpha = (180-240) \text{ см}^{-1}$) и умеренные значения несоответствия параметров решетки пленки и подложки ($\Delta a/a = (2,5-4,1) \cdot 10^{-4}$).

Таблица 3 – Некоторые свойства исследованных в работе магнитных пленок

| № п/п | Химический состав пленки | $(\Delta a/a) \cdot 10^4$ | $4\pi M_s$, Гс | H_c , Э | α , см^{-1} при $\lambda = 0,90 \text{ мкм}$ |
|-------|--|---------------------------|-----------------|-----------|--|
| 1 | $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ | 4,5 – 7,2 | 1750 – 1770 | 0,2 – 0,5 | 150 – 170 |
| 2 | $(\text{YLa})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ | 2,86 – 6,87 | 1000 – 1500 | 0,4 – 0,7 | 100 – 120 |
| 3 | $(\text{YSmLuCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$ | 2,6 – 3,8 | 200 – 350 | 1,0 – 3,0 | 180 – 230 |
| 4 | $(\text{YEuTmCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$ | 2,5 – 4,1 | 200 – 400 | 1,0 – 3,0 | 180 – 220 |
| 5 | $(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ | 18 - 42 | 150 – 200 | 5 – 20 | 480 – 670 |
| 6 | $(\text{YYbBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ | 5 - 7 | 150 – 200 | 1,0 – 1,5 | 60 – 70 |
| 7 | $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ | 8-10 | 200 – 250 | 0,5 – 0,7 | 30 – 40 |
| 8 | $(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ | 4,5 – 8,0 | 100 – 150 | 0,2 – 0,4 | 110 – 125 |
| 9 | $(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ | 4,5 – 8,0 | 100 – 150 | 0,2 – 0,4 | 110 – 125 |
| 10 | $(\text{YPrLuBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ | 4 - 7 | 100 – 150 | 0,2 – 0,3 | 120 – 130 |

Группа пиков I соответствует глубоким уровням захвата с энергией активации 0,78 – 1,00 эВ, группа пиков II – глубоким уровням захвата с энергией активации 1,2 – 1,4 эВ. Энергетическое положение обнаруженных уровней захвата позволяет связать их с кислородными вакансиями. По мнению авторов настоящей работы, группа максимумов тока I соответствует высвобождению электрона с F^+ -центра (однозарядной вакансии кислорода $V^+ \text{O}^{2-}$) в зону проводимости, а группа пиков II – высвобождению двух электронов с F-центра (нейтральной вакансии $V^0 \text{O}^{2-}$) в зону проводимости.

Проведённые исследования позволили разработать эффективные методы индуцирования высокой коэрцитивности в эпитаксиальных пленках Vi-содержащих магнитных гранатов:

1 Так, осуществляя легирование Vi-пленок гранатов ионами Ca^{2+} концентрации 0,03 – 0,12 форм. ед., можно повысить H_c до значений 1,0-3,0 Э. Механизм роста коэрцитивной силы в данном случае состоит в следующем. Ионы Ca^{2+} компенсируются кислородными вакансиями $V^{2+} \text{O}^{2-}$, $V^+ \text{O}^{2-}$ (F^+ -центр) и $V^0 \text{O}^{2-}$ (F-центр). F-центры объединяются в кластеры (вакансионные поры) и фиксируют движение доменной стенки, что является первой причиной роста H_c . F-центры, F^+ -центры и $V^{2+} \text{O}^{2-}$ -центры существенно искажают симметрию кристаллического поля на ионах Fe^{3+} , что затрудняет вращение спинов при переманчивании и является второй причиной роста коэрцитивной силы.

2 Выращивая пленки Vi-содержащих гранатов с несоответствием параметров решетки

пленка-подложка в пределах $(15-30) \cdot 10^{-4}$, можно получить значение $H_c = 5,0-18,0$ Э, а в некоторых случаях и 20,0 Э. Повышенная коэрцитивная сила в этих случаях создается сеткой дислокаций несоответствия, служащей потенциальным рельефом для движущейся доменной стенки, а также тем, что упругие напряжения сетки дислокаций искажают симметрию кристаллического поля на ионах Fe^{3+} , чем затрудняют вращение спинов при перемангничивании.

3 Проведенные нами ранее исследования позволяют предложить третий способ индуцирования высококоэрцитивного состояния в Bi-содержащих пленках магнитных гранатов. Это – обработка в униполярном коронном разряде.

На рисунке 2 представлены зависимости коэрцитивной силы от времени обработки в отрицательном коронном разряде для гранатовых магнитных пленок для состава 10 (а) и состава 6 (б).

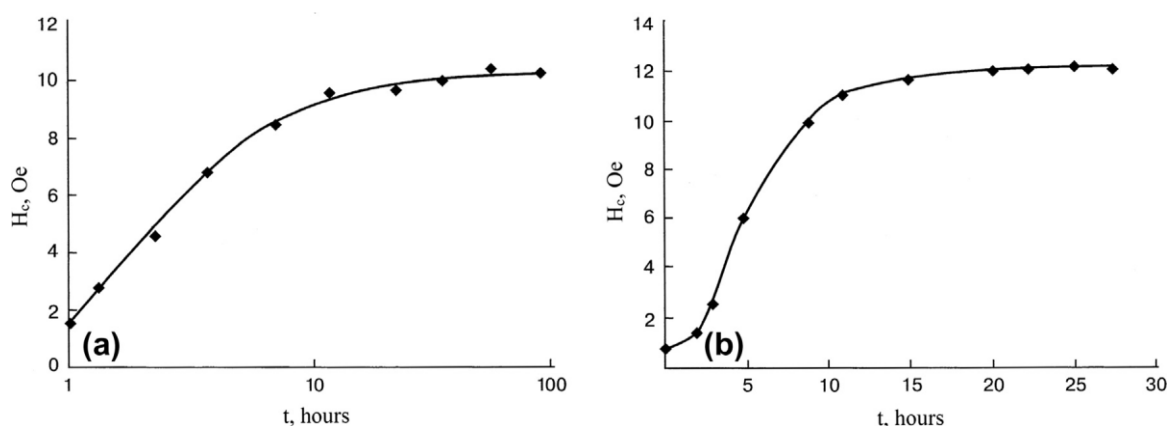


Рисунок 2 – Зависимость коэрцитивной силы от времени обработки в отрицательном коронном разряде для гранатовых магнитных пленок состава 10 (а) и состава 6 (б). Параметры образцов и условия обработки: а) толщина пленки $h = 7,0$ мкм; напряжение короны электрода $U_c = 25000$ В, ток короны $I_c = 50$ мкА, б) $h = 3,25$ мкм; $U_c = 25000$ В, $I_c = 100-120$ мкА.

Четвертая глава посвящена изучению особенностей оптических, магнитных и электрофизических характеристик и процесса перемангничивания эпитаксиальных пленок висмут-содержащих ферритов-гранатов, легированных неизовалентной примесью Ca^{2+} , определению энергии активации и других электрофизических параметров дефектов по спектрам ТСТ и установлению механизмов зарядовой компенсации сверхстехиометрических ионов Ca^{2+} в железо-иттриевом гранате $Y_3Fe_5O_{12}$ и эпитаксиальных монокристаллических пленках ферритов-гранатов $(BiTm)_3(FeGa)_5O_{12}$, выяснению природы и структуры дефектов, в том числе образовавшихся в результате роста, в имеющихся образцах монокристаллов $Y_3Fe_5O_{12}: Ca^{2+}$ и эпитаксиальных монокристаллических пленках ферритов-гранатов $(BiTm)_3(FeGa)_5O_{12}: Ca^{2+}$ методами термоактивационной токовой спектроскопии.

Полученные результаты позволили обнаружить множество уникальных свойств эпитаксиальных монокристаллических пленок ферритов-гранатов состава $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+}$. Установлено, что с увеличением концентрации ионов Ca^{2+} (молярного коэффициента R5) наблюдается рост коэрцитивной силы и намагниченности насыщения (табл. 4, рис. 3) объектов исследования.

В качестве объяснения наблюдаемым эффектам можно предложить следующий механизм. Компенсация заряда происходит за счет образования анионных вакансий, что в совокупности с высокими механическими напряжениями, вызванными рассогласованием параметров решеток пленки и подложки из-за повышенного содержания катионов с большим ионным радиусом (Ca^{2+} и Bi^{3+}) приводит к повышенным значениям коэрцитивной силы.

Таблица 4 – Изменение намагниченности насыщения ЭМПФГ от содержания нестехиометрического содержания Ca^{2+}

| Номер образца | Ca^{2+} , форм. ед. | Намагниченность насыщения $4\pi M_s$, Гс |
|---------------|---------------------------------|--|
| 26 | 0 | 217,6 |
| 30 | 0,052 | 280,9 |
| 34 | 0,068 | 363,4 |
| 36 | 0,084 | 370,9 |
| 38 | 0,088 | 381,9 |
| 40 | 0,092 | 399,5 |

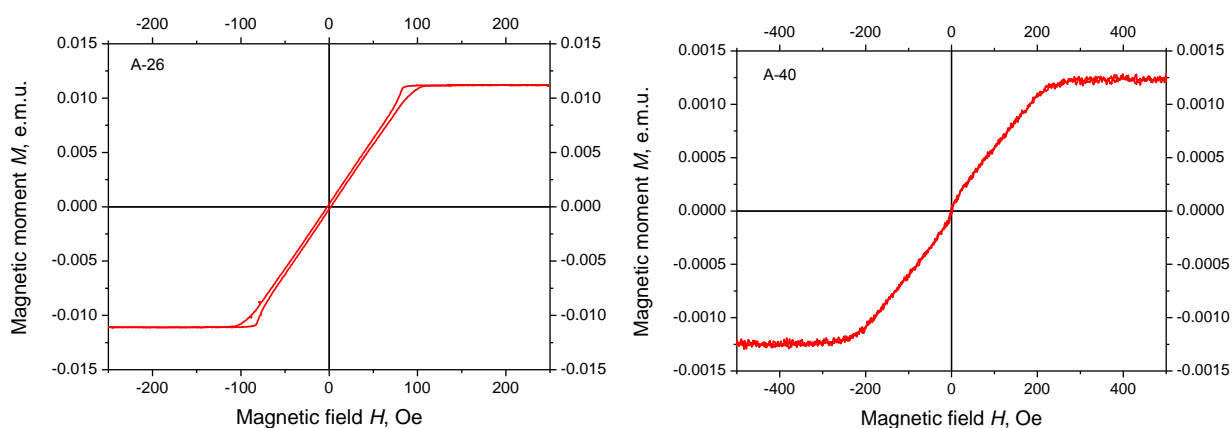


Рисунок 3 – Характерные петли магнитного гистерезиса ЭМПФГ $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+}$

В работе представлены характеристики перемагничивания образцов в подмагничивающих полях двух ориентаций, перпендикулярных плоскости пленки (Р – период доменной структуры). На рисунке 4 приведены графики зависимости периода страйп-структуры от величины поля смещения (рис. 4 а), а также зависимости значений относительной намагниченности при отрицательном и положительном направлениях поля смещения (рис. 4 б).

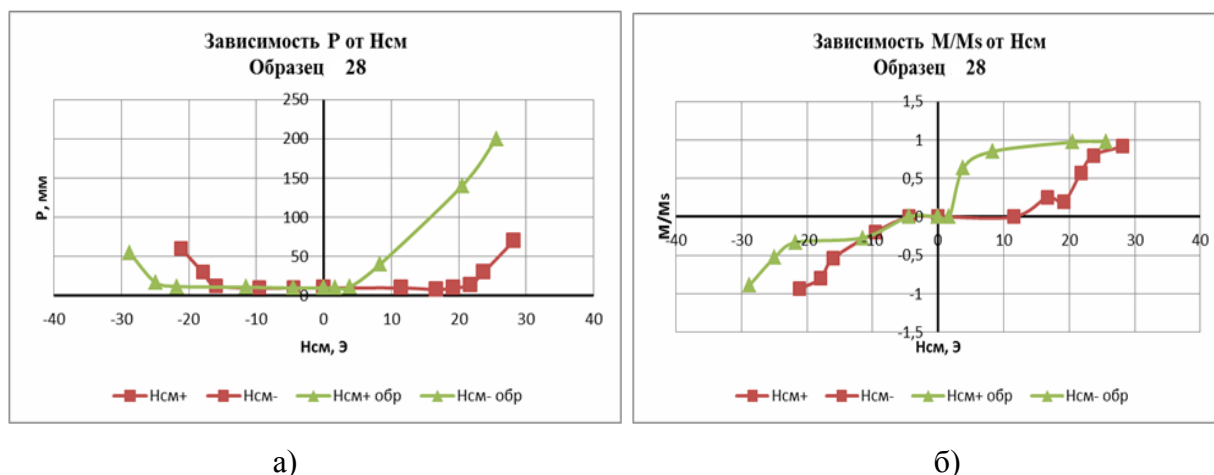


Рисунок 4 – Зависимость: а) Р от Нсм, б) М/Мs от Нсм, образец 28

Из графиков для образца 28 видно, что пленки образца имеют различную зависимость параметров от поля. Особенно различия заметны на графиках зависимостей относительной намагниченности от поля смещения. Также различия прослеживаются и при зарождении ЦМД. Для рабочей поверхности использовалась частота повторений импульсного поля $1,25 \cdot 10^2$ Гц, и при снятии поля ЦМД растягивались и перестраивались в лабиринтную доменную структуру. А в то же время на другой стороне для зарождения ЦМД потребовалась частота $1,25 \cdot 10^3$ Гц, и при снижении поля смещения оставалась плотноупакованная структура ЦМД.

В таблице 5 приведены основные статические параметры образцов.

Таблица 5 – Основные параметры образцов со структурой ЦМД

| Образец | Но, Э | Н ₂ , Э |
|---------|--------|--------------------|
| 23 | 61,44 | 81,28 |
| 26 | 74,69 | 58,75 |
| 28 | 43,40 | 21,76 |
| 30 | 47,80 | 41,60 |
| 33 | 150,61 | 110,52 |
| 34 | 118,72 | 106,24 |
| 36 | 143,52 | 110,33 |

С помощью мёссбауэровской спектроскопии было изучено 10 образцов иттриевых ферритов-гранатов. Съёмка велась как на тонких кристаллических пластинах, так на растертых пробах при 300 К, и при 78 К.

Мессбауэровские спектры ферритов-гранатов состава $Y_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{2,7}Ca_{0,3})Fe_5O_{12}$ с изоморфным вхождением в структуры Ca^{2+} в количестве 0,3 формульных единиц приведены на рис. 5, а их параметры в таблице 6.

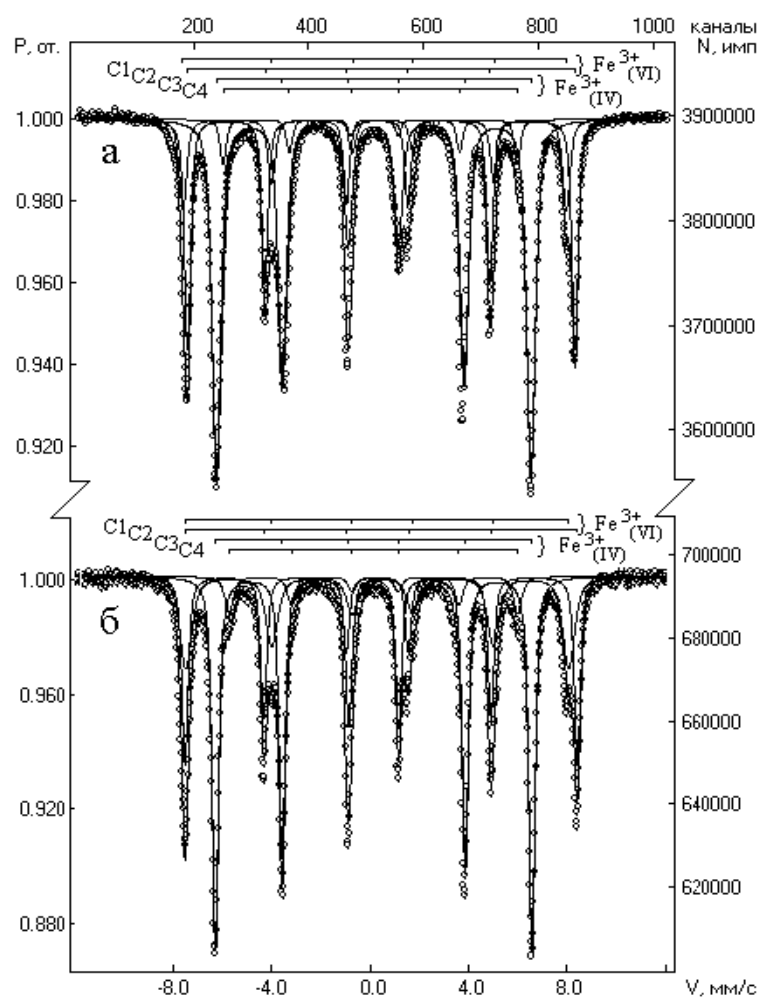


Рисунок 5 – Мёссбауэровские спектры иттриевых ферритов-гранатов состава: а – монокристалл $Y_3Fe_5O_{12}$; б – $(Y_{2,7}Ca_{0,3})Fe_5O_{12}$

Таблица 6 – Мёссбауэровские параметры ферритов-гранатаов $Y_3Fe_5O_{12}$ и $(Y_{2,7}Ca_{0,3})Fe_5O_{12}$

| Образец | Компоненты спектра | Изомерный химический сдвиг δ , мм/с | Квадрупольное расщепление Δ , мм/с | Эффективное магнитное поле на ядрах Fe^{57} Н, кЭ | Площади к компонент S, % |
|-------------------------------|--------------------------------|--|---|---|--------------------------|
| $Y_3Fe_5O_{12}$ | C1(Fe^{3+}) _{VI} | 0,339 | -0,237 | 479 | 9,0 |
| | C2 (Fe^{3+}) _{VI} | 0,380 | 0,112 | 489 | 31,5 |
| | C3 Fe^{3+}) _{IV} | 0,147 | 0,020 | 396 | 52,6 |
| | C4 (Fe^{3+}) _{IV} | 0,122 | -0,125 | 369 | 6,9 |
| $(Y_{2,7}Ca_{0,3})Fe_5O_{12}$ | C1(Fe^{3+}) _{VI} | 0,374 | -0,409 | 477 | 13,0 |
| | C2 (Fe^{3+}) _{VI} | 0,384 | 0,179 | 484 | 30,9 |
| | C3 Fe^{3+}) _{IV} | 0,154 | -0,002 | 391 | 51,3 |
| | C4 (Fe^{3+}) _{IV} | 0,174 | -0,083 | 356 | 4,8 |

Зарядовый баланс при замещении ионов Y^{3+} ионами Ca^{2+} возможно обеспечивается вакансиями O^{2-} , что должно сказаться на мессбауэровских параметрах и в первую очередь на величине резонансного эффекта. Из таблицы 6 видим, что квадрупольное расщепление секстетов октаэдрических позиций (C1 и C2) увеличивается: для C1 с -0,237 до -0,409 мм /с;

для секстета С2 с 0,112 до 0,179 мм/с. Поскольку компонента градиента электрического поля V_{zz} в этих случаях отрицательна (октаэдр сжат), то появление кислородных вакансий усиливает тетрагональные искажения октаэдров. Изменения квадрупольного расщепления наблюдаются и для тетраэдрических ионов железа. Наличие кислородных вакансий приводит и к уменьшению магнитных полей на ядрах Fe^{57} как октаэдрических, так и тетраэдрических ионов железа (табл. 6). Таким образом, вакансионный механизм зарядовой компенсации в ферритах-гранатах с кальцием подтверждается результатами мёссбауэровских исследований.

С помощью мёссбауэровской спектроскопии было также изучено влияние отрицательного коронного разряда на структурное состояние ионов железа и их электронную конфигурацию в иттриевых ферритах-гранатах состава $(Y_{2,7}Ca_{0,3})Fe_5O_{12}$ (рис. 6).

При 20 минутном возбуждении в отрицательном коронном разряде и последующей съемке при температуре 78 К можно отметить увеличение изомерного сдвига для основного секстета от ионов Fe^{3+} шестерной координации с 0,46 до 0,48 мм/с при ошибке 0,002 мм/с, указывающей на увеличение ионности связи. При этом V_{zz} компонента градиента электрического поля этого октаэдра изменяется с – 50 до –24, а менее интенсивного октаэдра с –90 до –72, что указывает на некоторое уменьшение сжатия октаэдров вдоль оси Z. Приведенные результаты по выяснению влияния коронного разряда на электронную структуру ферритов-гранатов показывают, что мёссбауэровские измерения при температуре жидкого азота после воздействия на них коронного разряда являются более информативными.

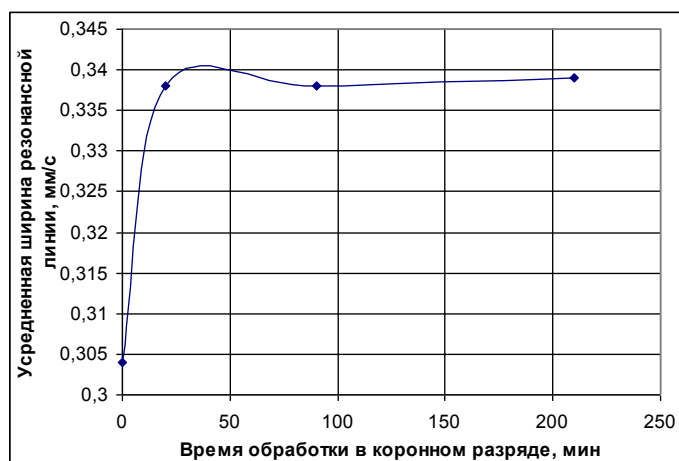


Рисунок 6 – Зависимость усредненной ширины резонансной линии в мёссбауэровских спектрах от времени обработки коронным разрядом

Изучение оптических свойств эпитаксиальных монокристаллических пленок ферритов-гранатов (ЭМПФГ), с целью выяснения природы дополнительного поглощения света, обнаружило особенности спектров поглощения эпитаксиальных монокристаллических пленок

ферритов-гранатов $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ с различным содержанием ионов кальция.

В спектрах поглощения $\alpha=f(\lambda)$ ЭМПФГ $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+}$ на всех образцах выделяются пять четких пиков: при $\lambda=600$ нм, $\lambda=685$ нм, $\lambda=780$ нм, $\lambda=930$ нм и $\lambda=1206$ нм (рис.7).

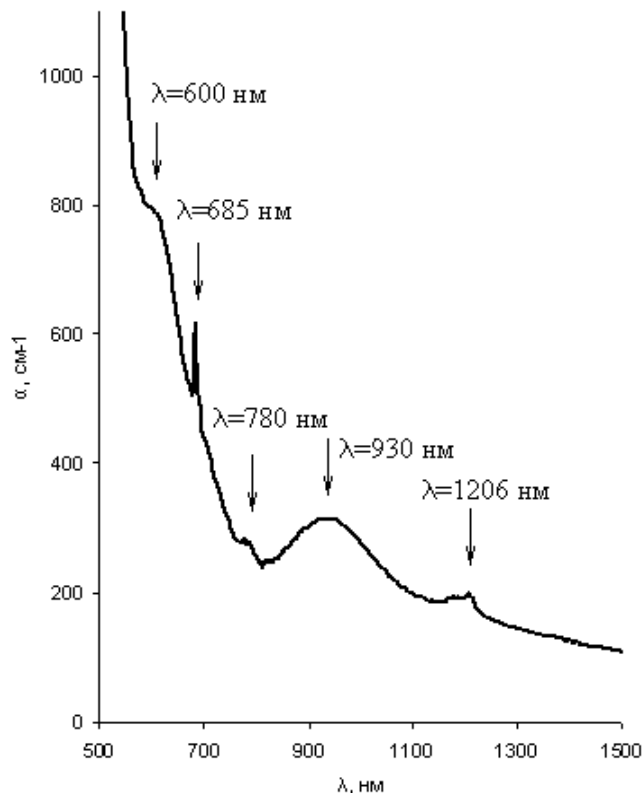


Рисунок 7 – Характерный спектр оптического поглощения исследуемого образца № 26

Анализ спектров оптического поглощения Bi-содержащих ЭМПФГ показал наличие двух типов спектров.

Первый тип характеризуется слабым поглощением в ИК-области спектра с наличием относительного окна прозрачности в области длин волн 780-880 нм и окном прозрачности в области $\lambda > 1500$ нм, где коэффициент оптического поглощения α практически равен нулю. Такой тип спектров наблюдался для ЭМПФГ состава $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$, с содержанием кальция (0-0,052) ф.е..

Второй тип характеризуется интенсивным поглощением во всей измеряемой области спектра. Такой тип спектров поглощения наблюдался для образцов $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$, с содержанием кальция (0,068-0,092) ф.е.

Спектрофотометрия ЭМПФГ $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ позволила обнаружить, что значение молярного коэффициента R_5 оказывает существенное влияние на оптическое поглощение. Коэффициент оптического поглощения α линейно растет с увеличением концентрации ионов кальция во всем диапазоне длин волн, что видно на рисунке 8.

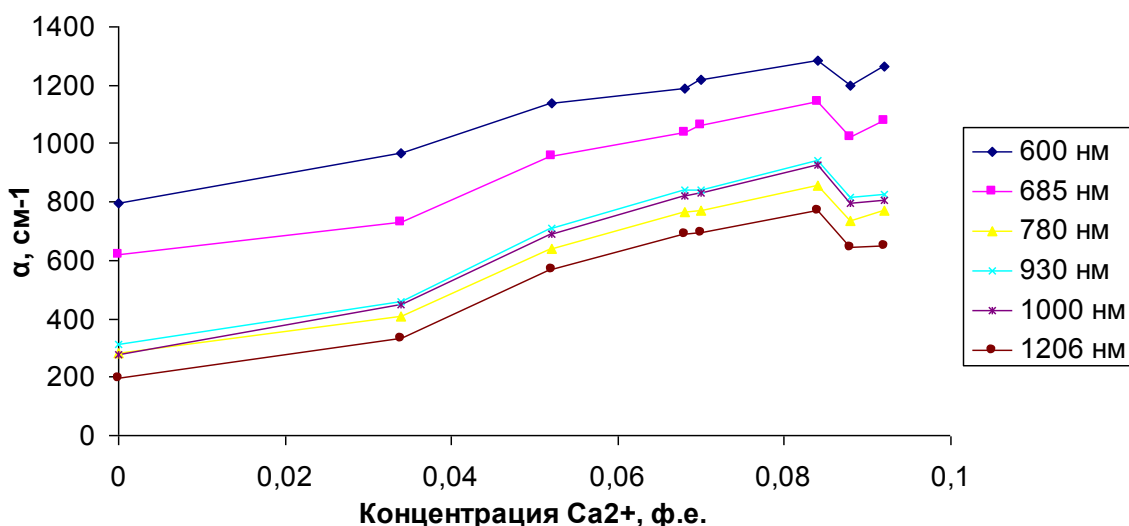


Рисунок 8 – Зависимость оптического поглощения от концентрации ионов Ca^{2+}

Исходя из вышесказанного можно сделать вывод, что в основе особенностей дополнительного оптического поглощения лежит наличие в составе пленок ионов Ca^{2+} и индуцируемые ими кислородные вакансии. Также предполагается, что причиной тех же особенностей могут быть нормальные напряжения, обусловленные несоответствием параметров решетки пленки и подложки.

Кроме того, из изучения оптических спектров пленок можно получить информацию об их качестве. Размытие штарковской структуры спектров $4f - 4f$ переходов иона Tm^{3+} (неоднородное уширение) свидетельствует об увеличении степени поликристалличности пленки, т.е., из рассмотрения оптических спектров следует, что образец №26 имеет более совершенную структуру.

С целью идентификации электрически активных дефектов и выяснения природы наблюдаемых изменений магнитных параметров объектов исследования, были проведены исследования методом ТСТ изучаемых пленок как в исходном состоянии, так и возбужденных в отрицательном коронном разряде и ультрафиолетовом облучении от 5 до 20 минут. Спектры регистрировались в режиме ТСТП и ТСТП КЗ (короткого замыкания).

Следует отметить, что в режиме ТСТП удавалось получить спектры только при незначительном напряжении измерения (1,0-50 мВ). При превышении измерительного напряжения спектр ТСТ представлял собою экспоненциальную зависимость тока от температуры, что обусловлено интенсивным нарастанием «темнового» тока, существенно превышающего по значению ток, обусловленный высвобождением носителей с уровней захвата.

Для образца монокристалла $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} : \text{Ca}^{2+}$ на температурной зависимости были получены пики в исходном состоянии, при различных возбуждениях и различных скоростях

нагрева. Характерные спектры ТСТ приведены на рисунке 9.

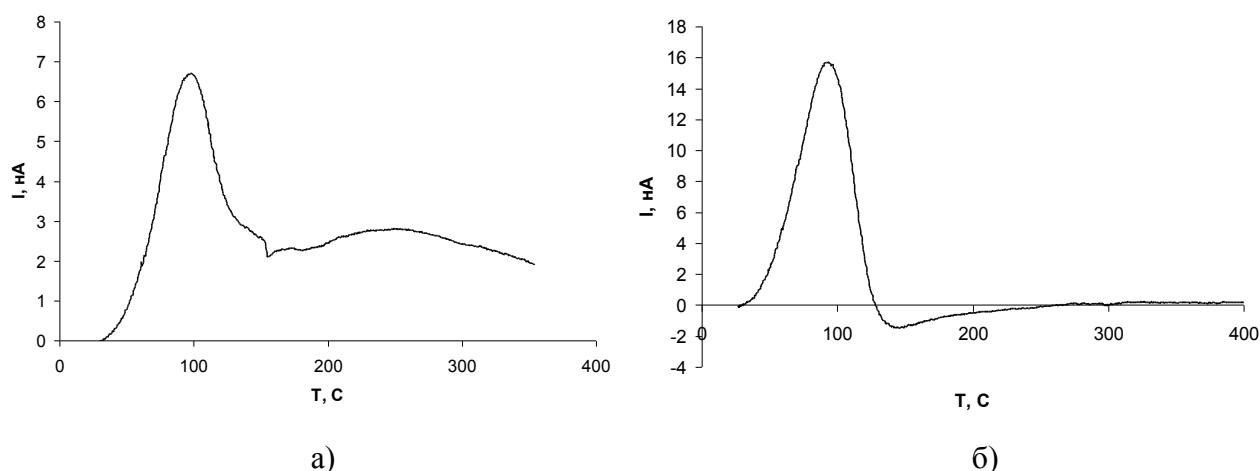


Рисунок 9 – Спектр образца монокристалла ЖИГ после обработки в коронном разряде:

а) 5 минут; б) 10 минут

В монокристаллах ЖИГ наблюдается группа пиков с температурным положением 342-422 К, что соответствует уровням захвата с энергетическим положением 0,67-0,83 эВ соответственно (табл. 7).

Таблица 7 – Значение энергии активации ловушек, соответствующих пикам ТСТ монокристалла $Y_3Fe_5O_{12}: Ca^{2+}$ с температурным положением 342-422 К

| № п/п | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| T_m, K | 342 | 357 | 361 | 365 | 373 | 376 | 384 | 388 | 402 | 404 | 413 | 416 | 422 |
| $E_t, эВ$ | 0,67 | 0,70 | 0,71 | 0,72 | 0,73 | 0,74 | 0,76 | 0,77 | 0,79 | 0,80 | 0,81 | 0,82 | 0,83 |

В ЭМПФГ наблюдается группа пиков с температурным положением 349-636 К, что соответствует уровням захвата с энергетическим положением 0,69-1,25 эВ соответственно (табл. 8).

Таблица 8 – Значение энергии активации ловушек, соответствующих пикам ТСТ ЭМПФГ $(BiTm)_3(FeGa)_5O_{12}: Ca^{2+}$ с температурным положением 349-636 К

| № п/п | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| T_m, K | 349 | 355 | 363 | 388 | 413 | 423 | 462 | 468 | 482 | 489 | 499 | 507 | 520 |
| $E_t, эВ$ | 0,69 | 0,70 | 0,72 | 0,77 | 0,81 | 0,83 | 0,91 | 0,92 | 0,95 | 0,96 | 0,98 | 1,00 | 1,03 |
| № п/п | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| T_m, K | 530 | 550 | 554 | 574 | 576 | 587 | 588 | 590 | 598 | 609 | 614 | 615 | 636 |
| $E_t, эВ$ | 1,04 | 1,08 | 1,09 | 1,13 | 1,14 | 1,16 | 1,165 | 1,17 | 1,18 | 1,20 | 1,21 | 1,21 | 1,25 |

Ионы Ca^{2+} являются электроотрицательными по отношению к катионной подрешетке, вследствие чего для соблюдения электронейтральности должен работать один (или несколько) из следующих механизмов зарядовой компенсации:

- 1) Переход части ионов железа в состояние Fe^{4+} ;
- 2) Образование дырочных центров O^{\cdot} ;
- 3) Образование кислородных вакансий $\text{V}(\text{O}_{2-})^{2+}$; $\text{V}(\text{O}_{2-})^+$ (F^+ -центр) и $\text{V}(\text{O}_{2-})^0$ (F-центр).

Используя данные оптических исследований, можно сделать вывод, что ионы Fe^{4+} должны создавать в магнитных гранатах уровень захвата с максимумом в области 0,2 эВ, что соответствует температуре порядка 100 К.

Обнаруженные же нами центры для ЖИГ и ЭМПФГ имеют минимальное значение температурного положения 342 К и 349 К соответственно. Поэтому, обнаруженные центры следует связывать с дефектами по кислороду и реализацией 2-го и 3-го механизмов зарядовой компенсации из вышеуказанных.

Такое многообразие обнаруженных центров следует связывать со сложной структурой граната. Тот факт, что, скажем, центру $\text{V}(\text{O}_{2-})^+$ (F^+ -центр) соответствует в решетке граната $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ большое количество глубоких уровней захвата, объясняется большим количеством вариантов возможных ближайших соседей в первой и второй координационных сферах.

Предполагается, что обнаруженные центры обусловлены глубокими уровнями захвата, соответствующими кислородным вакансиям $\text{V}(\text{O}_{2-})^+$ (F^+ -центр) и $\text{V}(\text{O}_{2-})^0$ (F-центр).

В пятой главе представлены значимые с практической точки зрения результаты работы, в частности выполненные разработки.

Проведенные в настоящей работе исследования и полученные результаты дали понимание природы высококоэрцитивного состояния в пленках магнитных гранатов, выращенных на подложках $(\text{GdCa})_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3(\text{NbLi})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3(\text{NbMg})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3(\text{NbZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, что позволило разработать новые высокоэффективные материалы на основе Bi-содержащих пленок ферритов-гранатов для термомагнитной записи информации.

Магнитооптический материал.

Разработан магнитооптический материал (Патент № 2431205 от 10.10.2011), представляющий собой ЭМПФГ $(\text{YBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+}$ ($N_{\text{Ca}^{2+}} = 0,1 - 0,4$ форм. ед.), выращенную на подложке немагнитного граната $(\text{GdCa})_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3(\text{NbLi})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3(\text{NbMg})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ или $\text{Ca}_3(\text{NbZr})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, обладает следующими магнитными параметрами: поле эффективной магнитной кристаллографической анизотропии $H_k = 4500 - 4675$ Э, коэрцитивная сила $H_c = 2,5 - 15$ Э, температура Кюри-Нееля $T_N = 408 - 400$ К, магнитооптическая добротность $\Psi = 52 - 53,5$ град/дБ при $\lambda = 0,8$ мкм, $\Psi = 310 - 325$ град/дБ

при $\lambda = 1,3$ мкм (рис. 10). Указанные характеристики материала позволяют получать методом термомагнитной записи высококонтрастные изображения.

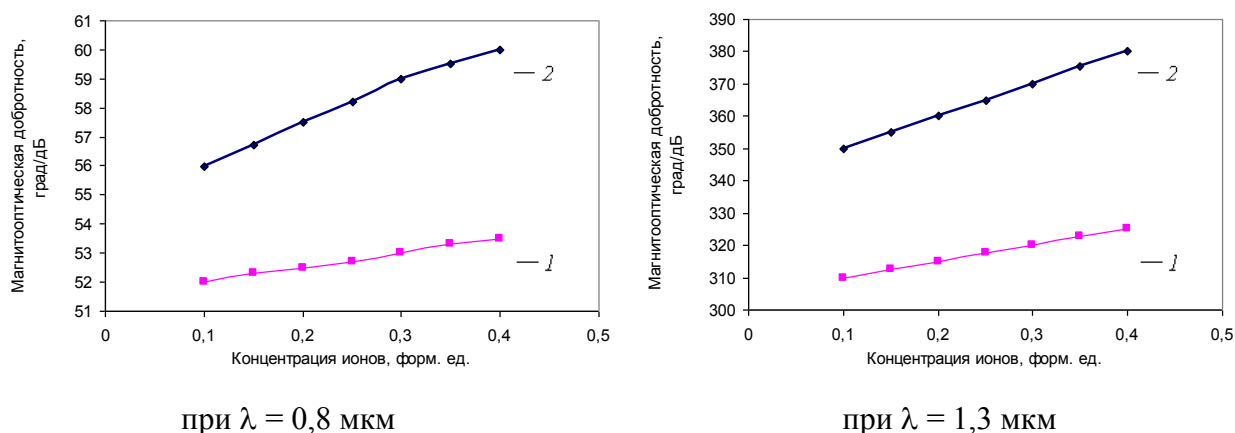


Рисунок 10 – Зависимость магнитооптической добротности Ψ ЭМПФГ $(YBi)_3(FeGa)_5O_{12}$, выращенных на подложках $(GdCa)_3(GaMgZr)_5O_{12}$ (параметр решетки $a = 12,490$ Å) кристаллографической ориентации (111) от концентрации ионов: 1 – легирование ионами Ca^{2+} ; 2 – легирование ионами Mg^{2+}

Разработан магнитооптический материал (Заявка на патент № 2012157705/090921 от 28.12.2012), представляющий собой ЭМПФГ $(YBi)_3(FeGa)_5O_{12}: Mg^{2+}$ ($N_{Mg^{2+}} = 0,1 - 0,4$ форм. ед.), выращенную на подложке немагнитного граната $(GdCa)_3(GaMgZr)_5O_{12}$, $Ca_3(NbLi)_2Ga_3O_{12}$, $Ca_3(NbMg)_2Ga_3O_{12}$ или $Ca_3(NbZr)_2Ga_3O_{12}$, обладает следующими магнитными параметрами: поле эффективной магнитной кристаллографической анизотропии $H_k = 4520 - 4700$ Э, коэрцитивная сила $H_c = 2,5 - 15,3$ Э, температура Кюри-Нееля $T_N = 408 - 400$ К, магнитооптическая добротность $\Psi = 56 - 60$ град/дБ при $\lambda = 0,8$ мкм, $\Psi = 350 - 380$ град/дБ при $\lambda = 1,3$ мкм (рис. 10). Указанные характеристики материала позволяют получать методом термомагнитной записи высококонтрастные изображения.

Способ получения наноразмерных пленок Vi-содержащих ферритов-гранатов.

В предлагаемом способе получения наноразмерных пленок Vi-содержащих ферритов-гранатов, включающем изготовление мишени заданного состава, обработку монокристаллической подложки галлиевого граната ионами аргона, распыление мишени на подложку с дальнейшим отжигом полученной пленки, в соответствии с предлагаемым техническим решением используется подложка сложнзамещенного галлиевого граната с высоким значением параметра решетки, ионное распыление и подогрев подложки в процессе напыления пленки до $800-850$ °С, подача в зону подложки контролируемого потока кислорода и отжиг полученных пленок кислорода на протяжении $0,5-1,0$ час в атмосфере кислорода при

температуре 700-750 °С при нормальном атмосферном давлении. Использование сложнзамещенного галлиевого граната в качестве подложки за счет высоких значений параметра решетки позволяет получить высокую концентрацию ионов Bi^{3+} (2,5-2,8 форм. ед.) в кристаллической решетке и за счет этого достичь высоких значений удельного фарадеевского вращения.

Способ позволяет повысить качество получаемых наноразмерных пленок Bi -содержащих ферритов-гранатов, а также величину удельного фарадеевского вращения.

Основные результаты и выводы

- 1 Изучена природа и разработаны методы наведения высококоэрцитивного состояния в пленках магнитных гранатов при их легировании ионами Ca^{2+} , формировании напряжений рассогласования, а также при обработке в отрицательном коронном разряде. Экспериментально показано, что для пленок Bi -содержащих гранатов, выращенных на подложках $(\text{GdCa})_3(\text{GaMgZr})_5\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3(\text{NbLi})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3(\text{NbMg})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3(\text{NbZr})_5\text{O}_{12}$, для наведения высококоэрцитивного состояния результативными способами будут легирование ионами Ca^{2+} и обработка в коронном разряде.
- 2 Разработана, изготовлена и используется на кафедре ТМЭ автоматизированная установка термоактивационной токовой спектроскопии для исследования электрически активных дефектов в широкозонных полупроводниках и диэлектриках и автоматизированный блок регулировки температуры с высокой точностью регулировки последней.
- 3 Методами ТСТП и ТСТП КЗ изучен энергетический спектр электрически активных центров в монокристалле железо-иттриевого граната (ЖИГ) состава $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: Ca^{2+} , выращенного методом управляемой кристаллизации и ЭМПФГ $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$: Ca^{2+} , выращенных методом ЖФЭ из раствора в расплаве на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ кристаллографической ориентации $\langle 111 \rangle$ при использовании бессвинцового Bi -содержащего флюса. Обнаружена в монокристаллах ЖИГ группа пиков с температурным положением 342-422 К, что соответствует уровням захвата с энергетическим положением 0,67 – 0,83 эВ.
- 4 Установлено, что при увеличении концентрации ионов Ca^{2+} в пленках $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$, энергетический спектр электрически активных центров сдвигается в зону высоких температур.
- 5 Впервые экспериментально установлено, что спектр термостимулированных токов объектов исследования формируется 36-ю центрами, создающими в запрещенной зоне $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$: Ca^{2+} глубокие уровни захвата с энергетическим положением от 0,69 эВ до 1,25 эВ. Предполагается, что обнаруженные локальные центры соответствуют однозарядным $\text{V}(\text{O}_2)^+$ (F+-центр) и нейтральным $\text{V}(\text{O}_2)^0$ (F-центр) кислородным

вакансиям, находящимся в разном окружении в первой координационной сфере.

- 6 Разработаны высокоэффективные магнитооптические материалы на основе Bi-содержащих пленок ферритов-гранатов с высоким значением коэрцитивной силы H_c и магнитооптической добротности Ψ для термомагнитной записи информации (1. Патент № 2431205 от 10.10.2011 г., 2. Заявка на патент № 2012157705/090921 от 28.12.2012).
- 7 Разработан способ получения наноразмерных пленок Bi-содержащих ферритов-гранатов, позволяющий повысить качество указанных пленок, а также величину удельного фарадеевского вращения (Заявка на патент № 2013143532/067006 от 26.09.2013.)

Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

- 1 Костишин В.Г., Кожитов Л.В., Морченко А.Т., Медведь В.В., Читанов Д.Н. Магнитооптический материал. Патент № 2431205 от 10.10.2011 г.
- 2 Костишин В.Г., Читанов Д.Н. Магнитооптический материал. Заявка на патент № 2012157705/090921 от 28.12.2012 г.
- 3 Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Комлев А.С., Юданов Н.А., Трухан В.М., Шелковая Т.В. Способ получения наноразмерных пленок Bi-содержащих ферритов-гранатов. Заявка на патент № 2013143532/067006 от 26.09.2013.
- 4 Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Булатов М.Ф., Сыворотка И.И., Сыворотка И.М. Термоактивационная токовая спектроскопия электрически активных центров в эпитаксиальных феррогранатовых гетерокомпозициях $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+}$ // Электронный научный журнал. «Инженерный вестник Дона», 2012, №4/2, www.ivdon.ru.
- 5 Костишин В.Г., Морченко А.Т., Читанов Д.Н., Трухан В.М. О некоторых методах индуцирования высококоэрцитивного состояния в эпитаксиальных плёнках магнитных гранатов для термомагнитной записи информации // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники, – 2012, – № 3, с. 29-34.
- 6 Kostishyn V.G., Morchenko A.T., Chitanov D.N. Design of high-coercivity epitaxial magnetic garnet films for thermomagnetic recording and nanotechnology // Journal of Alloys and Compounds, 2013.09.05. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.058>
- 7 Kostishin V.G. Chitanov D.N., Morchenko A.T., Shipko M.N. About a nature of a high-coercivity state in epitaxial films of magnetic garnets // Eurodim 2010 11th Europhysikal Conference on Defects in Insulating Materials PECS, Hungary 12-16 July 2010, A36.
- 8 Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Медведь В.В. Особенности электрофизических свойств и спектров термоактивационной токовой спектроскопии эпитаксиальных Bi-содержащих феррогранатовых гетерокомпозиций с содержанием «паразитных» ионов Ca^{2+} // X

- Юбилейная международная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» 17-22 октября, Ставрополь 2010, с. 191-194.
- 9 Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Савицкий Г.В., Бончик А.Ю. Автоматизированная установка термоактивационной токовой спектроскопии для исследования электрически активных дефектов в диэлектрических оксидных пленках // X Юбилейная международная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» 17-22 октября, Ставрополь 2010, с. 194-196.
- 10 Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Морченко А.Т., Савицкий Г.В. Установка термоактивационной токовой спектроскопии для исследования электрически активных дефектов в феррогранатовых гетерокомпозициях // XIV Национальная конференция по росту кристаллов, IV Международная конференция по физике кристаллов «Кристаллофизика XXI века» (объединенная), 17 - 22 октября 2010 г, т. 2, с. 361-362.
- 11 Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Медведь В.В. Особенности электрофизических свойств и спектров термоактивационной токовой спектроскопии эпитаксиальных феррогранатовых гетерокомпозиций с содержанием сверхстехиометрических и «паразитных» ионов Ca^{2+} // XIV Национальная конференция по росту кристаллов, IV Международная конференция по физике кристаллов «Кристаллофизика XXI века» (объединенная), 17 - 22 октября 2010 г, т. 2, с. 114.
- 12 Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Савицкий Г.В., Бончик А.Ю. Автоматизированная установка термоактивационной токовой спектроскопии // V Всероссийская конференция ФАГРАН-2010 «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж 3 - 8 октября 2010 г.), с. 107-109.
- 13 Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Медведь В.В. Термоактивационная токовая спектроскопия эпитаксиальных пленок Bi -содержащих гранатов // V Всероссийская конференция ФАГРАН-2010 «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж 3-8 октября 2010 г.), с. 170-173.
- 14 Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Савицкий Г.В., Бончик А.Ю. Автоматизированный блок регулировки температуры для установки термоактивационной токовой спектроскопии // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: Труды VIII международной конференции. Алматы 9-10 июня 2011 года, с. 533-542.
- 15 Читанов Д.Н., Гомарева Е.А., Величкина Н.С. Термоактивационная токовая спектроскопия эпитаксиальных пленок Bi -содержащих гранатов // 66-е дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции, Москва 2011, с. 585.

- 16 Читанов Д.Н., Гомарева Е.А., Величина Н.С. Получение и свойства высокодобротных эпитаксиальных пленок Bi-содержащих гранатов для термомагнитной записи информации // 66-е дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции, Москва 2011, с. 586.
- 17 Читанов Д.Н., Кислякова Е.И., Дедюра М.А., Гумурова Р.Н. Оптические свойства эпитаксиальных пленок ферритов-гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$ с различным содержанием ионов Pb // 67-е дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции, Москва 2012, с. 530.
- 18 Читанов Д.Н., Колесникова А.Н., Гомарева Е.А. Электрически активные центры в эпитаксиальных пленках $(BiTm)_3(FeGa)_5O_{12}: Ca^{2+}$ // 67-е дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции, Москва 2012, с. 528.
- 19 Читанов Д.Н., Гомарева Е.А., Колесникова А.Н., Гумурова Р.Н. Выращивание монокристаллов $Y_3Fe_5O_{12}: Ca^{2+}$ из раствора-расплава // 67-е дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции, Москва 2012, с. 529.
- 20 Читанов Д.Н., Башкин М.А., Нуриев А.В., Юданов Н.А. Поиск эффективных магнитных сред для высокоплотной перпендикулярной магнитной записи // 67-е дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции, Москва 2012, с.529.
- 21 Kostishyn V.G., Morchenko A.T., Chitanov D.N. Effect of charge state and cation sizes on magnetic, electric and optical properties of thin epitaxial magnetic garnet films // 19th International Symposium on Metastable Amorphous and Nanostructured Materials ISMANAM-2012, 18-22 June 2012 Moscow, PO-162, P. 209.
- 22 Морченко А.Т., Костишин В.Г., Панина Л.В., Читанов Д.Н., Корниенков Ю.В. Альтернативные способы приготовления ферритовых и композиционных материалов и изделий // Труды X Международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Алматы, 5-7 июня 2013, том 2, с. 182-184.
- 23 Мирошин С.В., Морченко А.Т., Читанов Д.Н. Влияние катионных замещений на свойства эпитаксиальных пленок ферритов-гранатов // 68-е дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции. Москва 2013, с. 96.