

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ СІЛЬСЬКОГО
ГОСПОДАРСТВА ІМЕНІ ПЕТРА ВАСИЛЕНКА

Коваленко Ольга Володимирівна

УДК 669.017.3

ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ТОНКОПЛІВКОВИХ ПОКРИТТІВ ТЕРМІЧНОЮ ОБРОБКОЮ
ТА ІОННОЮ ІМПЛАНТАЦІЄЮ

Спеціальність 05.02.01 – Матеріалознавство

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна та Харківському національному технічному університеті сільського господарства імені Петра Василенка Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: Лауреат Державної премії України,
доктор технічних наук, професор
Скобло Тамара Семенівна,
Харківський національний технічний університет
сільського господарства ім. П. Василенко,
професор кафедри «Технічні системи ремонтного
виробництва»

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Роїк Тетяна Анатоліївна,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря
Сікорського», професор кафедри репрографії

кандидат технічних наук, доцент
Субботіна Валерія Валеріївна,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
доцент кафедри матеріалознавство

Захист відбудеться «22» травня 2019 р. о 14.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.832.04 при Харківському національному технічному університеті сільського господарства імені Петра Василенка за адресою: 61002, м. Харків, вул. Алчевських, 44

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка за адресою: 61002, м. Харків, вул. Алчевських, 44

Автореферат розіслано «19» квітня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Є.І. Калінін

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Монокристалічні ферит-гранати (ФГ) використовують як матеріали в пристроях на циліндричних магнітних доменах. Для створення пристроїв з високою щільністю запису в даний час використовують іонно-імплантовані плівки ферит-гранатів на підкладках із галій-гадолінієвого гранату (ГГГ). Метод іонно-променевої технології широко застосовується для отримання тонких плівок залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) і це дає змогу вирощувати їх нанорозмірними монокристалічними, що мають тонкі перехідні шари та мінливі за розміром в більш широких межах параметрів невідповідності з підкладкою. Плівки ЗІГ знайшли застосування у спінтроніці як магнітоактивні діелектричні шари. За допомогою зовнішнього магнітного поля можливо керувати транспортуванням електронів через діелектрик за рахунок ефекту тунелювання. Новим є застосування плівок та нанопорошків ЗІГ в медицині та біології, а також в сільськогосподарському виробництві при створенні нового покоління ВЧ пристроїв для зерносушильного устаткування. Гексаферити є також перспективними матеріалами для отримання магнітних носіїв інформації з високою щільністю запису та постійних магнітів, внаслідок їх сильної одноосної анізотропії, великої її константи та хімічної інертності. У зв'язку з цим, є важливим пошук ефективних матеріалів та покриттів для створення надійних магнітооптичних приладів з необхідними властивостями.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Результати, що складають основу дисертації, були отримані в ХНУ імені В. Н. Каразіна та ХНТУСГ при виконанні науково-дослідних робіт. Дослідження проводили в рамках наукових програм та планів: Координаційний план Міністерства освіти і науки України; програма «Фізика ядерних процесів і ядерно-фізическіе методы в энергетике, радиационных технологиях и экологии»; програми «Фундаментальные исследования в высших учебных заведениях»; державна програма фундаментальних та прикладних досліджень з проблем використання ядерних матеріалів та ядерних й радіаційних технологій у сфері розвитку галузей економіки на 2004–2010 рр., згідно постанов Кабінету Міністрів України № 1165 від 08.09.04 та Президії НАНУ № 691.

Мета дослідження: встановлення закономірностей формування тонких плівок феритів різного складу при іонному розпиленні мішені та їх осадженні для пошуку способу одержання таких покриттів, що здатні виконувати спеціальні умови при використанні – забезпечити однорідну кристалічну структуру та магнітні властивості.

Завдання дослідження:

- для обґрунтування параметрів комплексної технології досягнення необхідного стану та структури плівкового покриття розробити комплексний підхід до експериментальних досліджень та прогнозуючого моделювання, з використанням спеціальних програм найбільш важливих процесів, що відбуваються при одержанні необхідних експлуатаційних властивостей;

- пошук оптимальних режимів отримання та обробки плівок ЗІГ з використанням оптимальних параметрів термообробки, що стимулюють їх кристалізування та формування ефективного розподілу компонентів і структурно-фазового стану;

- виконати порівняльні дослідження плівкових покриттів, які здатні забезпечити необхідні магнітооптичні властивості;
- розробити параметри та технологію для одержання в плівках стабільного магнітного стану;
- оцінити дифузійні процеси при осадженні та відпалі тонких плівок ЗІГ, як і у шарі підкладки, який може створювати збільшену товщину перехідної зони, а також викликати суттєву неоднорідність хімічного розподілу компонентів;
- обґрунтувати склад, технологію та параметри обробки для одержання оптимального плівкового покриття, яке забезпечить мінімізацію ступеню неоднорідності кристалічного стану і стабільні властивості у експлуатації;
- виконати оцінку ефективності використання розробленої технології одержання покриттів для підвищення властивостей із забезпеченням однорідного кристалічного стану та магнітних властивостей.

Об'єкт дослідження: процес та способи зміни структури й елементного складу, формування та еволюції структури тонких плівок шляхом нанесення поверхневих шарів в умовах різних технологічних параметрів обробки.

Предмет дослідження: підвищення експлуатаційних властивостей тонкоплівкових покриттів термічною обробкою та іонною імплантацією.

Методи дослідження: в роботі використано комплексний набір експериментальних методів досліджень та комп'ютерного моделювання структуроутворення в тонких плівках при їх отриманні та додаткових обробках.

Актуальним було визначення елементного складу тонких плівок ЗІГ, гексаферитів й гранату $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$ на підкладках ГГГ з виявленням перехідного шару на межі вакуум–плівка, а також дослідження впливу імплантації на зміну орієнтації вісі легкого намагнічування (ВЛН).

Розглянуті матеріали нанометричних плівок ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$; $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$) та використані підходи до досліджень, які були спрямовані на створення нових технологій для досягнення мети.

Визначали зміни елементного складу по товщині плівок ЗІГ та досліджували дифузійні характеристики при їх осадженні й послідовних обробках, а також перехідних шарів на підкладках ГГГ. При моделюванні цих процесів аналізували вплив іонів гелію на тонкоплівкові структури. Для визначення параметрів змін, що відбуваються у тонких плівках, на кожному етапі комплексного технологічного процесу обробки вивчали на покриттях гексафериту барію та вісмут-гадолінієвого гранату після їх синтезу методом іонно-променевим осадженням та подальшого термічного відпалу, іонної імплантації. При цьому проводили пошук ефективного поєднання технологічних параметрів їх осадження та додаткової обробки для отримання даних, згідно змін їх елементного, структурно-фазового складу та магнітного стану. Досліджувані плівки формували методом іонно-променевого розпилення (ІПР) на установці з двома автономними джерелами іонів кисню та аргону при одночасному радіаційному або електронному прогріванні підкладки. Підкладку опромінювали іонами кисню з енергією не більше 300 еВ та нагрівали до 400–1000° С. Плівки ЗІГ наносили методом іонно-променевого розпилення (ІПР) мішені, збагаченої до 25% ізотопом ^{57}Fe , на підкладки ГГГ орієнтації (111). Метод ІПР здійснювали шляхом

формування пучка іонів аргону зі щільністю струму до 10 мА/см² та енергією 1–3 кеВ у вакуумній камері.

Для аналізу структури та фазового складу плівок використовували месбауєрівську спектроскопію в геометрії поглинання гамма квантів розсіювання з реєстрацією електронів внутрішньої конверсії, спектрометрію резерфордівського зворотнього розсіювання, метод рентгеноструктурного фазового аналізу, двукристалічний метод Берга-Баррета, метод нейтроно-активаційного аналізу, а також контролювали ступень їх прозорості та магнітних властивостей.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у вирішенні важливої задачі у галузі матеріалознавства, а саме: підвищенні експлуатаційних властивостей тонкопліткових покриттів термічною обробкою та іонною імплантацією. При цьому *вперше*:

– методом іонно-променевого осадження показано, що в плівки ЗІГ дифундує гадоліній з підкладки ГГГ при їх формуванні, та це підтверджується пошаровим аналізом за даними спектрометрії резерфордівського зворотнього розсіювання, що свідчить про змінний елементний й фазовий склад таких плівок і вони неоднорідні по товщині, а також встановлено залежність формування аморфних плівок ЗІГ при осадженні з композиційною та структурною неоднорідністю перехідного шару на межі між ними, при якому перехід у кристалічні магнітовпорядковані шари досягаються при подальшому відпалі вище 900 К.

– виявлено максимальну сегрегацію заліза та ітрію в приповерхневому шарі на глибину ~ 500 Å у відпалених плівках ЗІГ та така неоднорідність фазового складу впливає на магнітооптичні параметри та коефіцієнти дифузії, які істотно менше наведених у літературних джерелах, характерних для масивних полікристалічних зразків, що дає змогу зробити висновок про незначний вплив цього фактору при використанні іонно-променевого методу осадження плівок.

– на основі отриманих експериментальних даних та їх теоретичного моделювання по елементному складу тонких плівок ЗІГ, осаджених на підкладках ГГГ, виявлена наявність перехідного шару на межі вакуум–плівка товщиною до 500 нм, про що також свідчать вимірювання прозорості, які задовільно узгоджуються з різними показниками параметрів неоднорідності.

Отримав подальший розвиток:

– комплексний аналіз структури, фазового складу тонких плівок та підкладок за допомогою месбауєрівської спектроскопії й спектрометрії резерфордівського зворотнього розсіювання визначено можливості їх оцінки в діапазоні товщини від 10 нм до 3 мкм та на основі такого підходу показано, що при іонно-променевого осадженні всіх досліджуваних покриттів утворюються аморфні структури.

Удосконалено:

– розглянуті різноманітні сполуки нанесених плівок, які показали, що тільки вісмут-гадолінієвий гранат $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$, який також супроводжується формуванням аморфної парамагнітної структури, відрізняється найбільш високими показниками якості після оптимальних параметрів додаткових обробок з подальшим кристалізуванням при відпалі і іонної імплантації He^+ з параметрами відпалу при 1070 К і $\tau=30$ хв та енергією 26 кеВ, дозою $\Phi=2,25 \cdot 10^{14}$ см⁻² відповідно, що забезпечило зменшення кількості дефектів кристалічної будови та поворот вісі легкого намагнічування до значення $\theta=90^\circ$ щодо такого напрямку.

Практичне значення одержаних результатів. Дослідження, які представлені в роботі спрямовані на одержання стабільності структури плівкових покриттів, що використовуються у обладнанні магнітооптичних пристроїв. Результатами дослідження процесів формування плівок залізо-ітрієвого гранату методами іонно-променевого розпилення на підкладках ГГГ показано, що в результаті такого осадження за даними месбауерівської спектроскопії конверсійних електронів (МСКЕ) на поверхні підкладок утворюються аморфні парамагнітні плівки. Крім того, на поверхню плівок ЗІГ при їх формуванні дифундує гадоліній з підкладки. Аморфні плівки ферит-гранатів трансформуються в кристалічні магнітовпорядковані шари при подальшому відпалі, що важливо, для досягнення більш однорідного структурно-фазового стану плівки ЗІГ по її товщині та це залежить від поверхні підкладки, яка формує перехідний шар. Утворення магнітовпорядкованої фази при додаткових обробках забезпечує необхідний рівень намагнічування. Важливим для забезпечення споживчих властивостей покриттів є змінний елементний склад плівок ЗІГ, який отримано на основі експериментів та розрахунків коефіцієнтів їх дифузії в зонах стаціонарного росту. Слід ураховувати і досягнення оптимальних параметрів осадження та формування структури плівок на підкладках ГГГ. До них відносяться: необхідність виключення дифузії компонентів з підкладки в плівку; досягнення рівномірного розподілу компонентів по її товщині; наявність мінімальних перехідних шарів; найбільша відповідність магнітооптичним параметрам.

В результаті комплексних досліджень обґрунтовано склад плівкового покриття та спосіб його обробки, який забезпечує необхідні експлуатаційні властивості для створення ВЧ пристроїв та використання для сушіння сільськогосподарської продукції. Експериментально доведено, що застосування спеціального матеріалу та комплексної технології отримання плівкового покриття підвищує експлуатаційну стійкість, в середньому на 18%, що забезпечить ефективність використання тільки на одну систему установки у розмірі 1126 грн, а при потребах у таких приладах до 500 шт в рік буде складати 563 тис. грн.

Використання ефективного плівкового покриття захищено патентом України (№ 124660 № а201709050; заявл. 12.09.2017; опубл. 25.04.2018. Бюл. № 8).

Розробки по даному напрямку досліджень використовуються і в лекційному курсі університету: Нанотехнології для зміцнення, відновлення деталей та покриттів у приладах різного призначення, Сучасні неметалеві матеріали, Функціональні матеріали та покриття, Дифузійні процеси в твердих тілах, за освітніми програмами магістрів.

Особистий внесок здобувача. Теоретичні та експериментальні результати досліджень, що виносяться на захист, отримані автором самостійно та викладені у 28 роботах. У наукових роботах, що опубліковані у співавторстві, здобувачу належать: визначення напрямів розробок [2, 3, 13, 16, 17, 18], дослідження структури, елементного та фазового складу тонких плівок феритів [1, 4, 6, 9, 11, 12, 19, 20, 22, 23, 26, 27], формулювання завдання та здійснення аналітичного опису дифузійних процесів в тонких плівках, одержання коефіцієнтів дифузії [7, 8, 10, 24, 25], моделювання процесів імплантації та визначення їх впливу [5, 14,

15, 21]. У отриманому патенті надані рекомендації по оптимальним параметрам одержання покриттів [28].

Апробація результатів роботи. Основні положення та результати теоретичних і експериментальних досліджень дисертаційної роботи доповідалися, обговорювалися та отримали позитивні відгуки на міжнародних науково-практичних конференціях: 3-й Науковій конференції «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур, FMMN'2009» (Харків, 21 – 23 жовтня 2009 р.); 4-й Науково-технічній конференції «Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии, БФФХ-2010». (Севастополь, 26 – 30 квітня 2010 р.); 19-й Конференції з фізики радіаційних явищ та радіаційного матеріалознавства (Алушта, 6 – 11 вересня 2010 р.); 4-й Науковій конференції «Фізико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур, ФММН-2010» (Харків, 6 – 8 жовтня 2010 р.); Конференції молодих вчених і аспірантів «ІЕФ-2011» (Ужгород, 24 – 27 травня 2011 р.); 3-rd Conference on quantum electrodynamics and statistical physics «QEDSP-2011», (Харків, 29 серпня – 2 вересня 2011 р.); 5-й Науковій конференції «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур, FMMN'2011» (Харків, 12 – 14 жовтня 2011 р.); 8-й Національній конференції «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (Москва, 14 – 18 листопаду 2011 р.); 20-й Конференції з фізики радіаційних явищ та радіаційного матеріалознавства (Алушта, 10 – 15 вересня 2012 р.); 4-th Conference for young scientists "Low Temperature Physics" (Харків, 3 – 7 червня 2013 р.); 11-й Науковій конференції «Физические явления в твердых телах» (Харків, 3 – 6 грудня 2013 р.); 5-th Conference for young scientists "Low Temperature Physics" (Харків, 2 – 6 червня 2014 р.); XII Науковій конференції «Физические явления в твердых телах» (Харків, 1 – 4 грудня 2015 р.); VII Conference for young scientists «Low Temperature Physics» (Харків, 6 – 10 червня 2016 р.); Всеукраїнській науково-технічній конференції з міжнародною участю «Лазерні технології та їх застосування» (Трускавець, 21 – 24 червня 2011 р.).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 28 наукових працях, у тому числі: 10 статей у спеціалізованих наукових виданнях України (з них 2 у виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз Scopus [8, 9]); 1 публікація у закордонному виданні; 16 тез у збірниках доповідей наукових конференцій, отримано 1 патент на винахід.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Повний обсяг дисертації складає 189 сторінок, у тому числі 4 додатка. Обсяг основного тексту дисертації становить 146 сторінки, 98 рисунків, 15 таблиць. Список використаних джерел нараховує 172 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі роботи обґрунтована актуальність проблеми, сформувані, мета та завдання досліджень, наведені основні отримані наукові результати, визначено їх практичну значимість і новизну.

У першому розділі «Аналіз структури та властивостей матеріалів, що були використані для напилення» розглянуто сучасний стан проблеми встановлення закономірностей формування тонких плівок феритів різного складу при іонному розпиленні мішені та їх осадженні для пошуку одержання таких покриттів, що здатні виконувати спеціальні умови при використанні. Аналізом публікацій виявлено, що подальший розвиток магнітооптичної електроніки в пристроях управління параметрами світлового пучка є важливим науково-технічним напрямом, оскільки визначає підходи до забезпечення необхідного рівня прозорості, магнітооптичних властивостей в системах прийому, зберігання, обробки і відображення інформації. Це стимулює дослідників до пошуку нових матеріалів, оптимізації технологічних процесів і використання комплексних методологічних підходів до вирішення такої проблеми. В даний час широко використовують епітаксціальні структури ферит-гранатів, які одержують на підкладках з галій-гадолінієвого гранату, а також на гранатових, що мають високі магнітооптичні характеристики і їх ефективно використовувати для модуляторів швидкодіючих датчиків оптичного діапазону.

Розглянуто склад різних плівкових покриттів на базі з'єднань $Y_3Fe_5O_{12}$; $Bi_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$; $(Bi_{0,7}Lu_{0,3})_3(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_5O_{12}$ та фізичні характеристики, які обмежують їх використання. Вони є складними при отриманні для магнітооптичних приладів через велику деформацію кристалічної ґратки гранату. Це пов'язано з тим, що іонний радіус вісмуту $\{r(Bi^{3+})=1,132 \text{ \AA}\}$ більше ітрію $\{r(Y^{3+})=1,017 \text{ \AA}\}$. Тож входження Bi-заміщеного кристалу елементарної ланки не є термодинамічно стабільною фазою. Доцільною може виявитися спроба використання різних додаткових технологічних операцій для зміни властивостей покриттів.

Узагальнено інформацію про отримання епітаксціальних плівок ферит-гранатів (Bi:ЗІГ), які фіксують інфрачервоний діапазон хвиль та характеризуються більш низьким коефіцієнтом поглинання світла, а також високими значеннями кута повороту площини поляризації, відображеної електромагнітної хвилі від магнітооптичного середовища ($\Theta_K=1,2$ град при $\lambda=465 \text{ нм}$). Незважаючи на переваги такі матеріали не знайшли широкого застосування у магнітооптичних пристроях через складність їх отримання.

Увагу дослідників привертають способи отримання епітаксціальних плівок ферит-гранатів з похилою віссю легкого намагнічування, що забезпечують різні фізичні властивості та їх анізотропію. Таке розташування напряму легкого намагнічування перспективно для створення пристроїв магнітооптичної обробки інформації та візуалізації неоднорідних зон, порівнянних з доменною структурою епітаксціальних ферит-гранатових плівок.

Виявлено, що разорієнтація підкладки призводить до анізотропії, яка впливає на статичні та динамічні властивості плівок. Дослідженнями показано, що аномальна анізотропія, яка досягає 10 кЕ на кожен іон, відзначається при імплантації іонів дейтерію з енергією 60 кеВ і дозою $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ та це істотно менше ніж вплив водню. Дослідженнями приділено увагу вивченню коливальних систем, для яких характерні виникаючі регулярні стохастично динамічні режими для необхідності придушення хаосу з перекладом його початкових систем в необхідний регулярно динамічний стан, а також управління цим процесом при створенні інноваційних технологій. Розвиток таких процесів може бути

виконаний на основі вивчення фазових перетворень, відповідних таким як стохастичні або квазістохастичні. Такі результати досліджень мають важливе значення при вирішенні задач обробки: запису, кодування та розшифрування інформації.

Ступінь досконалості тонкоплівкових магнітних матеріалів визначається способом їх отримання, структурно-фазовим складом, станом та його стабільністю. Для досягнення цього використовують методи: іонно-променевиї, плазмовий та лазерний. Сформовані плівкові покриття за участю частинок з високими енергіями на три-чотири порядки вище ніж, нанесені в процесах термодинамічного осадження. Вони забезпечують вирощування монокристалічних плівок феритів з нанорозмірними структурами, малими перехідними шарами, більш широкими межами катіонних заміщень та граничними параметрами ґраток підкладки та плівки. Виявлено, що після синтезу плівки перебувають в аморфному стані та це призводить до збільшення товщини перехідного шару плівка–підкладка, а також в результаті дифузії до нього компонентів і сприяє формуванню неоднорідності структурно-фазового складу з порушенням магнітних властивостей, що обмежують їх застосування.

Перспективними матеріалами для отримання магнітних та постійних носіїв інформації з високою щільністю запису є магнітотверді гексаферити стронцію та барію М-типу, внаслідок їх великої константи анізотропії властивостей та хімічної інертності, що дозволяє обійтися без захисного шару на поверхні носіїв інформації з високою щільністю запису. В цьому випадку кристалізується склоподібне оксидне з'єднання, яке після термічної обробки забезпечує формування однодомених магнітних частинок розміром нано- в субмікронному діапазоні та це покриття відрізняється підвищеним рівнем коерцитивної сили.

Для забезпечення необхідного рівня властивостей рекомендується використовувати термообробку та іонну імплантацію, які будуть сприяти стабільності структури та властивостей покриттів. На основі узагальнення та аналізу виявлених проблем при формуванні та використанні плівкових покриттів, сформульовані мета та завдання досліджень.

У другому розділі «Методологія, матеріали, технологія отримання плівкових покриттів та методи досліджень» для пошуку та обґрунтування необхідних властивостей у плівкових покриттях розробили спеціальну методологію досліджень, яка була спрямована на послідовність підходів для досягнення мети та вирішальних завдань. Зв'язок етапів такого підходу відображено у діаграмі Ісікави. Досягнення кристалічного стану та необхідних магнітних властивостей порівняльно досліджували на плівкових покриттях різного складу. Це наноплівки залізо-ітрієвого гранату ($Y_3Fe_5O_{12}$), гексафериту барія ($BaFe_{12}O_{19}$) та вісмут-гадолінієвого гранату ($Bi_{2,2}Gd_{0,8}Fe_{4,4}Ga_{0,6}O_{12}$). Аналізом встановлено, що всі ці плівкові покриття при нанесенні їх на підкладку ГГГ формуються з аморфною структурою (досліджували плівки товщиною 10 нм–3 мкм), яку для отримання – кристалічної структури піддавали термічній обробці (відпалу).

Для отримання плівок використовували метод: іонно-променеве розпилення мішені. В процесі напилення покриттів одночасно здійснювали радіаційний або електронний підігрів підкладки. Її опромінювали іонами кисню з енергією до

300 eV до $t=400-1000$ °C. Нанесення плівок здійснювали в середовищі збагаченому 25% азотом.

Формування необхідної кристалічної структури плівкових покриттів досліджували термообробкою (відпалом) при різних температурах 470–1170 K для пошуку оптимальних, а зменшення схильності до дефектоутворення та досягнення стабільних магнітних властивостей подальшою імплантацією іонів гелію з енергією 26 keV та дозою $\Phi=2,25 \cdot 10^{-14}$. На всіх етапах отримання та обробки різних за складом наноплівкок порівняльно вивчали структурні зміни, що відбуваються в них: оцінювали ступінь формування неоднорідності, коефіцієнти дифузії, вісі легкого намагнічування в площину плівки, а також вплив підкладки та перехідного шару. Для аналізу покриттів використовували ядерну гамма-резонансну (месбауерівську) спектроскопію, що дозволяє оцінити параметри: ймовірність пружного випускання або поглинання (описується фактором Дебая-Валлера) ізомерний зсув хвильової функції, що залежить від створення хімічних сполук, які призводять до зсуву ліній випускання та поглинання квантів, та дають оцінку квадрупольної взаємодії електричного поля з ядром для встановлення ступеню неоднорідності та магнітної надтонкої структури. Одночасно в дослідженнях використовували Мессбауерівську спектроскопію конверсійних електронів та методи отримання диференціальних спектрів, рентгеноструктурний аналіз (метод Берга-Баррета, спектрометрію Резерфордівського зворотнього розсіювання, нейтронно-активаційний аналіз).

Обробку експериментальних даних та моделювання розподілу імплантованих іонів в тонких плівках проводили з використанням спеціального програмного забезпечення: «Diamond», «Origin», «SRIM». Це дозволило об'єднати безліч функцій (кристалічний стан та моделювання складних неорганічних сполук, кристалографію, фізику процесів, будову та склад плівок, властивості матеріалів).

Оцінювали апроксимацію двійкового зіткнення іонів, що дозволило отримати тривимірний розподіл іонів в плівках та їх параметри – глибину проникнення, розсіювання, концентрацію вакансій, швидкість та енергетичні параметри розподілу та іонізації, а також швидкість їх осадження.

У третьому розділі «Структура та дифузійні характеристики нанометричних плівок залізо-ітрієвого гранату» розглянуто процеси формування плівок ЗІГ методами іонно-променевого розпилення на підкладках галій-гадолінієвого гранату. Показано, що в результаті такої обробки осадженням за даними месбауерівської спектроскопії конверсійних електронів на поверхні підкладок формуються аморфні парамагнітні плівки. Пошаровий аналіз плівок ЗІГ (рис. 1) за даними спектрометрії резерфордівського зворотнього розсіювання виявив змінний елементний їх склад, який є неоднорідний по товщині (рис. 3).

На поверхню плівок ЗІГ при їх формуванні дифундує гадоліній з підкладки. Досліджено вплив температур відпалу на розподіл компонентів та структуру. При аналізі відпалених плівок ЗІГ виявлена сегрегація заліза та ітрію у поверхневому шарі на глибині до 500 Å (рис. 2). Максимум вмісту цих компонентів, за даними СРЗР, задовільно корелює з результатами селективної оцінки, проведеної по глибині плівок з використанням методики МСКЕ.

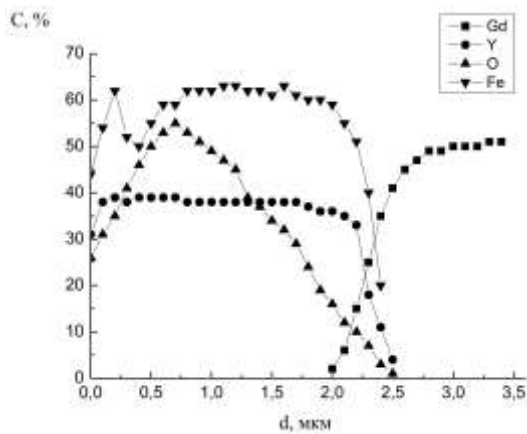


Рисунок 1 – Розподіл компонентів (мас. %) в підкладці та плівці ЗІГ, отриманих при обробці по режиму 1

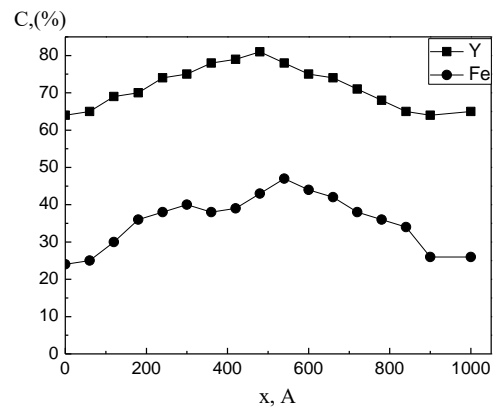


Рисунок 2 – Розподіл заліза та ітрію по товщині плівки $Y_3Fe_5O_{12}$ відпал 790 К, $t=30$ хв

Така неоднорідність фазового складу плівок впливає на їх магнітооптичні параметри. Експериментальними дослідженнями поведінки плівок при відпалі в інтервалі 470–900 К не виявлено змін у аморфній фазі. Величини резонансного ефекту розсіювання змінюються немонотонно. Спочатку відбувається збільшення інтенсивності ефекту розсіювання, а потім в інтервалі 570–670 К спостерігається її зменшення, після чого йде незначне збільшення.

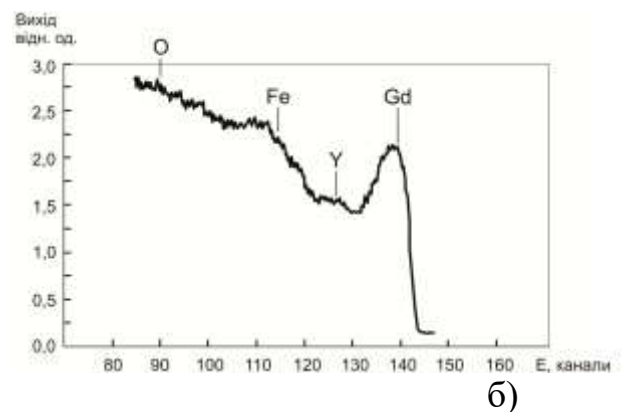
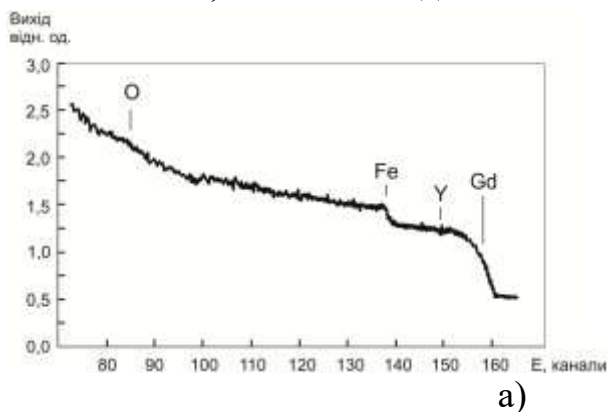


Рисунок 3 – Спектри РЗР плівок ЗІГ на підкладках ГГГ: (а) – до термообробки, (б) – після відпалу при $t=970$ К

Квадрупольне розщеплення лінійно зменшується з підвищенням температури відпалу. Це призводить до невеликого зменшення квадрупольного розщеплення та впливає на напівширину Γ_1 й Γ_2 . Такі параметри чутливі до зміни ближнього атомного порядку в локальному оточенні іонів Fe^{3+} . Слабка зміна Γ_1 й Γ_2 при відпалі, а також відсутність ліній магнітної фази свідчить про те, що кристалізування при температурах до 870 К не відбувається та можливо лише заліковування тільки деяких дефектів, за рахунок чого розподіл конфігурацій локальних оточень ядер ^{57}Fe в плівці стає менш широким. Початкове невелике збільшення інтенсивності ефекту може бути пов'язано з ущільненням плівки ЗІГ, яке починається з $T=520$ К. Подальше зростання може бути обумовлено процесами із протилежною спрямованістю. Формування аморфних плівок ЗІГ при осадженні пов'язано з композиційною та структурною неоднорідністю перехідного шару на межі плівка–підкладка. Експериментально показано, що аморфні плівки ферит-гранатів, трансформуються в кристалічні магніто-

впорядковані шари при подальшому відпалі вище 900 К. Відпал таких плівок ЗІГ в діапазоні 970–1070 К сприяє кристалізуванню аморфних шарів з переходом їх у магнітовпорядкований стан. Такий процес супроводжується газовиділенням, що призводить до утворення шпар. Ослаблення інтенсивності ЗІГ, за даними СРЗР, характеризується появою на поверхні гадолінію або галію. Уповільнення такого процесу може бути пов'язано з дефектністю плівки. Для усунення дефектів необхідно використовувати більш тривалий відпал, або підвищення його температури. Але при цьому має місце дифузія елементів підкладки в плівку, що погіршить її властивості. Для з'ясування чинників стійкості аморфного стану плівки ЗІГ при відпалі досліджували вплив межі підкладка–плівка.

Виявлено особливості поведінки параметрів спектрів МСКЕ в залежності від товщини плівок. Так, квадрупольне розщеплення зменшується з товщиною плівки, що характеризує ступінь зміни її дефектності по товщині. Встановлено, що ізомерний зсув не змінюється. Подібно квадрупольному розсіюванню змінюється відношення інтенсивностей ліній спектру та півширини ліній його дублету розсіювання. За даними пошарового аналізу МСКЕ відзначається деяка немонотонність властивостей плівок. Аналіз отриманих розпиленням плівок збільшеної товщини, починаючи з 1000 Å, не виявляє аномалії поведінки їх властивостей по глибині, що можливо пояснити досить малою зоною перехідного шару. Відносна заселеність октаедричних та тетраедричних вузлів немонотонно змінюється при малому вмісті Fe в поверхневому шарі та стабілізується при його зростанні. Використанням методики МСКЕ визначили зміну концентрації заліза при стравлюванні, що свідчить про ступінь його сегрегації у поверхневому шарі плівок. Показано залежить зміни концентрації цього компонента від режиму осадження. На основі отриманих експериментальних даних по елементному складу тонких плівок ЗІГ, осаджених на підкладках ГГГ, розраховані значення коефіцієнтів дифузії для ділянок стаціонарного їх зростання (табл. 1). Порівняння отриманих значень коефіцієнтів дифузії кисню з відомими даними показало, що дифузія компонентів виявлена вперше. Аналіз та порівняння цих значень, що істотно менше, наведених літературних джерел для масивних полікристалічних зразків, і це дозволяє зробити висновок про незначну роль дифузії за прискореними шляхами при іонно-променевому осадженні тонких плівок ЗІГ.

На основі експериментальних досліджень по елементному складу тонких плівок ЗІГ, осаджених на підкладках ГГГ, виявлено наявність перехідного шару на межі вакуум–плівка. Результати, отримані за допомогою методів СРЗР, МСКЕ та вимірювання прозорості, які задовільно узгоджуються між собою та свідчать про суттєву неоднорідність плівок ЗІГ, що формуються. Оцінка енергетичних спектрів розсіювання зразків показала, що ширина перехідного шару в плівках $Y_3Fe_5O_{12}-Gd_3Ga_5O_{12}$ при будь-яких умовах їх отримання не перевищує 0,5 мкм. Дифузія компонентів пов'язана з процесами формування спінових хвиль у плівках ЗІГ. Встановлено, що концентрація заліза в тонкому поверхневому шарі, що виявлена в порівнянні з величиною ефекту розсіювання, максимальна для режиму 1 (нанесення плівки на підкладку відразу після іонно-термічної обробки) та мінімальна при використанні режиму 3 (іонне джерело з холодним катодом). Виходячи з того, що величини ефекту розсіювання пропорційні вмісту заліза у при поверхневому шарі товщиною до 0,5 мкм, то це означає, що плівки ЗІГ

розрізняються за вмістом цього компонента. Використання попередньої витримки у камері з послідуною обробкою, згідно режиму 2 (іонна-термічна обробка розпилення проведена протягом 30 хв), а після цього обробку підкладки ГГГ. Це знижує схильність до дифузії заліза на 11%, а при напиленні в режимі 3 – на 70%. Таке зниження може бути пов'язане з формуванням на поверхні плівки ЗІГ шару, що не містить атоми цього компонента. За даними СРЗР, використання параметрів напилення у режимі 3 на поверхні плівки ЗІГ формується тонкий шар гадолінію, який може дифундувати до поверхні крізь аморфну плівку ЗІГ за час процесу напилення (до 6 годин), що суттєво більше, ніж в інших варіантах (до 2 годин). Пошаровий аналіз плівок ЗІГ показав, що параметри спектрів МСКЕ помітно не змінюються в області 1–2 мкм та менше.

Таблиця 1 – Зміна коефіцієнтів дифузії компонентів плівок ЗІГ від їх товщин

Режим	Елемент	Товщина x , см	Час T , с	Коефіцієнт дифузії D , $\text{см}^2/\text{с}$
1	Y	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^4$	$0,93 \cdot 10^{-12}$
	Fe	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^4$	$0,6 \cdot 10^{-12}$
	Gd	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^4$	$0,01 \cdot 10^{-12}$
	O	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^4$	$0,75 \cdot 10^{-12}$
2	Y	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^4$	$0,08 \cdot 10^{-12}$
	Fe	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^4$	$0,06 \cdot 10^{-12}$
	Gd	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^4$	$0,01 \cdot 10^{-12}$
3	Y	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^4$	$0,08 \cdot 10^{-12}$
	Fe	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^4$	$0,06 \cdot 10^{-12}$
	Gd	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^4$	$0,23 \cdot 10^{-12}$
4	Y	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^4$	$0,15 \cdot 10^{-12}$
	Fe	$0,75 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^4$	$0,13 \cdot 10^{-12}$
	Gd	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^4$	$0,15 \cdot 10^{-12}$

Температурні залежності питомої намагніченості плівок ФГ з різним типом структур виявили, що при температурах $T < 200$ К як в магнітному полі при $H \perp$, так й $H \parallel$ спостерігається мінімум питомої намагніченості. Таку поведінку температурної залежності $s=f(T)$ можливо пояснити утворенням в процесі епітаксiального росту перехідного шару, за рахунок процесів дифузії, при якому відбувається збагачення рідкоземельної (додекаедричної) підгратки ферит-гранату іонами Gd^{3+} . В такому випадку у додекаедричній підгратці створюється магнітний момент, який протилежний результуючому для заліза в тетраедричних та октаедричних міжвузловинах. Внаслідок цього спостерігали розмитий мінімум в області низьких температур з утворенням перехідного шару. Отримані результати підтверджені також дослідженнями СРЗР та магнітооптичними, які дозволили виявити «розшарування» доменної структури (ДС). Спостерігається співіснування ДС типу А та В при накладенні навіть слабкого магнітного поля в 40 Е.

У четвертому розділі «Модифікування структури нанометричних шарів плівок феритів» досліджували плівки різних сполук та товщин, що піддавали відмінним способам обробки (відпалу при різних температурах та часу витримки, опроміненню іонами гелію та водню). Спільним в отриманих покриттях після їх нанесення є формування аморфної структури. Показано, що гексаферит Ba переходить в магнітний стан в широкій температурній області. Відзначається

формування аморфних частинок, розміром до 200 Å, в області температур 920–970 К. Експериментально методом МСКЕ отримано характер дублетного спектру розсіювання (рис. 4), який підтверджує, що спочатку при напиленні формується аморфна плівка гексафериту в парамагнітному стані. Показано, що відпал при $T=1070$ К протягом 30 хв сприяє кристалізації аморфного шару. Це підтверджується заміною дублету шестилінійчастим спектром, характерним для магнітовпорядкованої фази (рис. 5). Показано, що відпал сприяє й збільшенню перехідних шарів. Коефіцієнти дифузії компонентів плівок для Y та Fe практично однакові, отриманим при осадженні, а для O та Gd – помітно вищі.

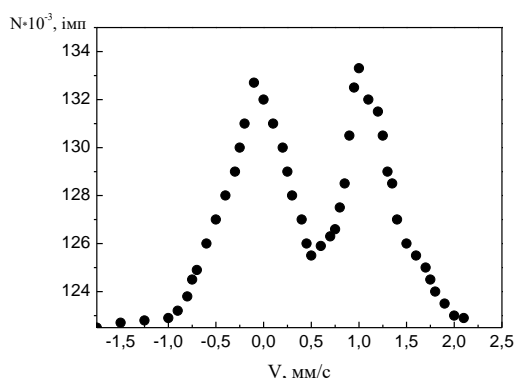


Рисунок 4 – Спектри МСКЕ плівок $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$ після напилення

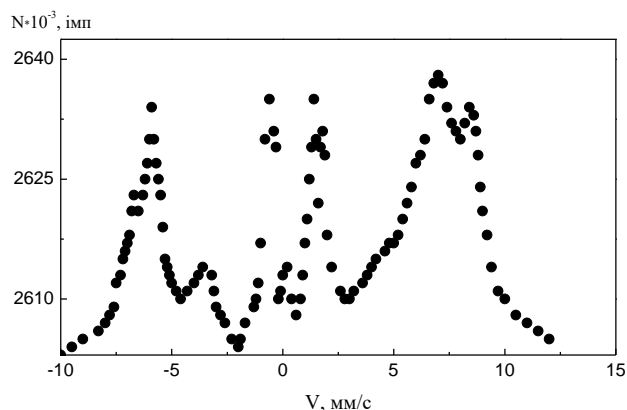


Рисунок 5 – Спектри МСКЕ плівок $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$ після відпалу при 1070 К; 30 хв

Для ідентифікації складу отриманих плівок гексафериту барію оцінено параметри формування ймовірних фаз при іонно-променевому їх осадженні з комплексних мішеней. Параметри дублетного спектру розсіювання (ізомерний зсув $\delta=0,35$ мм/с відносно α -Fe квадрупольне розщеплення $\Delta=1,05$ мм/с відповідає стану іона Fe^{+3} та напівширині ліній дублету $\Gamma_1=\Gamma_2=0,7$ мм/с) показали, що гексаферит знаходиться в стані, при якому локалізуються іони Fe^{+3} , що відрізняються широким набором не еквівалентних положень. Порівняння квадрупольного розщеплення ΔE_Q гранатів та стехіометричної суміші кисневих сполук виявило їх відмінність. Це може бути викликано розпиленням у вигляді кластерів розміром в декілька ангстрем, що формуються при рекомбінації іонів, та вилучаються з поверхні. Кластери об'єднують до 20% загального потоку іонів. Це змінює характер формування тонкопліткових структур при осадженнях та на першому етапі існує загальне явище появи плівок аморфних шарів.

Експериментальні дослідження елементного складу плівок ЗІГ після відпалу показали, що концентрація гадолінію зберігається по глибині шару та після відпалу. Відзначаються зміни концентрації кисню. При цьому вона знижується по глибині плівки, а потім різко зростає, що пов'язано з процесом дифузії. Отримані значення зміни концентрацій. На фоні оцінки дифузійних процесів та концентраційних змін на міжфазній межі виникають додаткові напруги, обумовлені кристалографічною невідповідністю фаз та відмінністю коефіцієнтів їх лінійного розширення при охолодженні. З різних боків межі напруги мають відмінний знак, тому в цій зоні вони компенсуються. Крім цього, вони можуть релаксуватися за рахунок створення приповерхневих дислокацій, гранична

щільність яких дорівнює $\rho_H = \frac{\Delta a}{a^2}$. Присутні напруги розтягнення викликають одноосьову магнітну анізотропію по нормалі до площини плівки з орієнтацією (111). Напруги виникають за рахунок різниці в параметрах ґратки: для ЗІГ $a=12,376 \text{ \AA}$, а підкладки ГГГ $a=12,382 \text{ \AA}$. Отримання низьких значень тангенціальних напружень при намагнічуванні плівки гарантує відсутність анізотропії властивостей.

Для розрахунку концентрації введених іонів He^+ та оцінки їх зміщень, створюваних ними, оцінювали інтегральну щільність струму пучка. На основі розрахунків визначили дозу по формулі $D=p \cdot n/\rho$, де p – щільність утворення вакансій, n – щільність пучка іонів, ρ – щільність матеріалу мішені. У ЗІГ в 1 см^3 міститься $5,0 \times 10^{22}$ іонів кисню (в тому числі $2,1 \times 10^{22}$ іонів в октаедричній та тетраедричній позиціях та $1,3 \times 10^{22}$ іонів в додекаедричній). Залежність змін щільності утворення вакансій по глибині шару відповідає змінам енергії віддачі, розглянутої в моделі Кінчіна-Піза. Розрахунками показано, що доза змінюється в діапазоні 0,018–0,027 зна. Комп'ютерне моделювання (програма SRIM-2006) впливу імплантації на структуру плівок ЗІГ з оцінкою введених іонів гелію в її поверхневі шари, дозволило отримати залежність зміни профілю по глибині шару та визначити положення піку, відповідного глибині 2154 \AA . Аналіз пробігів іонів та атомів показав, що пік останніх зміщений в сторону поверхні. При цьому число атомів віддачі кисню значно більше, ніж атомів заліза та ітрію (рис. 6).

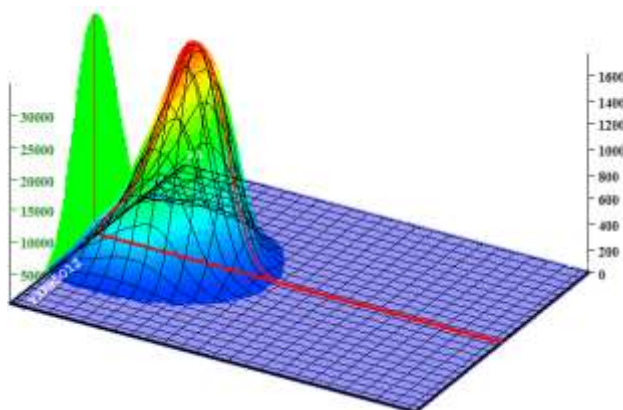


Рисунок 6 – Розподіл іонів гелію по глибині шару до 1 мкм

Виявлено, що іонізація, обчислена у втратах енергії на ангстрем для іонів гелію значно перевищує іонізацію атомів віддачі мішені. Порівняльно аналізували вплив попереднього відпалу підкладки на формування структури плівок $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$ та ЗІГ. Встановлено, що в першому випадку така операція меншою мірою позначається на зміні властивостей (кут θ значно менший ніж у ЗІГ після протонного опромінення). Опромінення іонами He^+ з $E_2=26 \text{ кеВ}$ плівки ЗІГ та подальше протонне її опромінення з параметрами $E=1 \text{ МеВ}$, $\Phi=10^{17} \text{ см}^{-2}$, потім відпалом при 1070 К, 1 год сприяють збільшенню кута $\bar{\theta}$ до 78° , проте вектор вісі легкого намагнічування (ВЛН) в площину не вписується. Це пов'язано з тим, що в такій структурі при наявності значного числа заміщуючих позицій, іони гелію досить рівномірно розподіляються по імплантованому шарі.

Інакша картина характерна для плівок $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$. Їх опромінення при обробках He^+ з параметрами $E = 26 \text{ кеВ}$ та $n = 1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ сприяє розмиттю

спектрів МСКЕ та повороту ВЛН в площину плівки $\bar{\theta} = 90^\circ$. Переведення цих плівок в магнітопружний стан здійснювали відпалом при 1070 К, після чого опромінювали іонами гелію з тією ж енергією, що й ЗІГ. Така обробка забезпечує необхідні магнітооптичні властивості. Якість плівок оцінювали вимірами прозорості. Показано, що більш високий рівень показників досягається зі зменшенням товщини плівки, що пов'язано як з методом вимірювання, так і параметрами ґратки матеріалу, щільністю дислокацій при формуванні плівки.

У п'ятому розділі «Практичне застосування ферогранатових плівок» розглянуто дослідження, які встановили, що магнітні властивості ферит-гранатів характеризуються загальними параметрами для плівкових покриттів, отриманих різними методами. Особливістю тонких плівок ЗІГ є складності в забезпеченні необхідних властивостей через їх початково сформований аморфний стан та неоднорідний розподіл компонентів уздовж вісі росту. Тому були проведені дослідження із пошуку параметрів, які забезпечать кристалізування покриття, формування більш однорідної структури.

Узагальнено результати виконаних в роботі теоретичних та експериментальних досліджень, які показали перспективність використання плівкових покриттів ЗІГ в створенні магнітного хаосу. Основні параметри хаосу в таких плівках визначаються формуванням кристалічної структури, додатковою магнітною підсистемою, яка досягається намагніченістю насичення до 1700–2000 Гс, створенням поля одноосної анізотропії до 1000 Е та ширини лінії феромагнітного резонансу до 0,3 Е. З огляду на розвиток нових наукових напрямів спітроніки, використання ферит-гранатів буде ефективно при використанні прогресивних поколінь приладів, в тому числі, для ВЧ випромінювань, які використовуються для сушіння зернових сільськогосподарських культур, а також магнітооптичних, оскільки вони переносять інформацію, яка може здійснюватися і шляхом переміщення електронів за допомогою спінових хвиль. При константі загасання, що дорівнює $d=3 \cdot 10^{-5}$ мінімізуються втрати при поширенні хвиль та діелектричні властивості зменшують оптичні втрати. Існують і труднощі, які позначили нові напрями наукових розробок. До них відносяться: мінімізація шорсткості поверхні при нанесенні наноплівки, досягнення їх однорідної будови по периметру та глибині шару зі зменшенням ширини лінії феромагнітного резонансу. Спосіб одержання плівкових покриттів, які забезпечують найбільш стабільні магнітооптичні властивості та економічну ефективність використання захищено патентом України. Експериментально доведено, що застосування спеціального матеріалу та комплексної технології отримання плівкового покриття підвищує експлуатаційну стійкість, в середньому на 18%, що забезпечить ефективність використання тільки на одну систему установки у розмірі 1126 грн, а при потребах у таких приладах до 500 шт в рік буде складати 563 тис. грн.

ВИСНОВКИ

В роботі представлені нові науково та експериментально обґрунтовані результати одержання магнітокристалічної структури нанопокриттів, які спрямовані на забезпечення необхідних вимог до матеріалів, що

використовуються для оптичних пристроїв та магнітних носіїв з суттєво збільшеною можливістю запису щільності інформації.

1. Виконано аналіз публікацій літературних джерел, який визначив подальший розвиток магнітооптичного приладобудування, виявляє нові підходи до використання та отримання нанопокриттів в системах прийому, зберігання та відображення інформації, забезпечення необхідних властивостей. Узагальнено результати досліджень щодо формування структур магнетиків на прикладі залізо-ітрієвого гранату, розглянуто чинники їх нестабільної роботи, які визначаються неоднорідністю розподілу компонентів у покриттях та перехідному шарі з підкладкою та це призводить до мінливості фазового складу за перерізом. Встановлено, що разорієнтація підкладки призводить до розвитку анізотропії властивостей покриття та це впливає на його властивості.

Виявлено підходи, з використанням яких можуть бути забезпечені досконалість кристалічної структури покриттів та методи додаткових обробок на ступінь формування неоднорідності, коефіцієнтів дифузії, забезпечення необхідного кута легкого намагнічування.

2. Методологічно роботу виконано нанесенням плівкових покриттів методом іонно-променевого розпилення мішені. Одночасно здійснювали радіаційний або електронний підігрів підкладки, яку опромінювали іонами кисню до $t=400\text{--}1000^{\circ}\text{C}$. Нанесення плівок проводили в середовищі, збагаченого до 25% азотом. Досліджували плівки товщиною 10 нм–3 мкм. Для формування кристалічної структури, нанесених аморфних плівок, проводили відпал при $t=470\text{--}1170^{\circ}\text{K}$, для пошуку оптимальних параметрів обробки, зменшення схильності до дефектів та отримання необхідних магнітних властивостей. Для обробки експериментальних даних та моделювання процесів, що відбуваються в покриттях, використовували різні математичні програмні забезпечення.

3. Для формування кристалічного стану та забезпечення оптимальних магнітних властивостей порівняльно аналізували плівкові покриття наступних композицій: залізо-ітрієвий гранат ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), гескаферит барію ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), вісмут-гадолінієвий гранат ($\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$) та підкладку галій-гадолінієвий гранат ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$). Встановлено, що найбільш ефективним для формування необхідних властивостей може бути вісмут-гадолінієвий гранат, який в подальшому піддавали додатковим обробкам.

4. Виконано аналіз ролі підкладки в формуванні перехідної зони з покриттям різних композицій. Комплексними дослідженнями виявлено вплив підкладки на дифузію компонентів у покриття та формуванням аморфних плівок ферит-гранатів. Показано, що це визначається композиційною неоднорідністю та ступенем структурної неоднорідності перехідного шару, що ускладнює перехід покриття у магнітокристалічний стан.

5. На основі оцінки коефіцієнтів дифузії у відпаленому стані плівок ЗІГ виявлена максимальна сегрегація (неоднорідність) на глибину 500 Å заліза та ітрію. Це формує їх неоднорідний фазовий склад та недостатні магнітооптичні параметри. Одночасно встановлено, що іонно-променево осадження з неоднорідністю плівок істотно знижує внесок цих чинників у формування кристалічного стану. Теоретичним моделюванням по елементному складу плівок ЗІГ, осаджених на підкладках ГГГ, виявлено перехідний шар вакуум-плівка

товщиною до 500 нм, що підтверджується вимірами прозорості та свідчить про ступінь їх неоднорідності.

6. Обґрунтування параметрів комплексної технології оптимальної структури плівкового покриття з переведенням аморфного стану в кристалічний виконували порівняльними комплексними дослідженнями, які виявили, що тільки плівки вісмут-гадолінієвого гранату $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$, нанесені на ГГГ підкладку при додаткових обробках забезпечують найбільш якісне покриття. Воно відрізняється формуванням кристалічної будови при відпалі 1070 К, $\tau=30$ хв та подальшої імплантації іонами He^+ з енергією 26 кеВ та дозою $\Phi=2,25 \cdot 10^{-14}$ см⁻². Завершальна іонна обробка, крім зменшення дефектів, забезпечує й оптимальний поворот вісі легкого намагнічування до значення кута $\theta=90^\circ$ в площині покриття.

7. На основі нових наукових напрямів розвитку магнітооптичного приладобудування використання ферит-гранату $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$ буде ефективним для створення приладів прогресивних поколінь, оскільки вони здатні передавати інформацію не за допомогою переміщення електронів, а шляхом спінових хвиль. Нова технологія забезпечить мінімізацію втрат та необхідні діелектричні властивості. Вирішення цієї проблеми буде досягтися за рахунок мінімальної шорсткості поверхні підкладки при нанесенні наноплівки, однорідності їх кристалічної будови в усіх напрямках зі зменшенням ширини лінії феромагнітного резонансу. Така композиція ферит-гранатового покриття пройшла випробовування у приладах ВЧ печей для сушіння зерна в сільському господарстві. Розроблена технологія отримання оптимальних споживчих властивостей такого ферит-гранату захищена патентом України.

Експериментально доведено, що застосування спеціального матеріалу та комплексної технології отримання плівкового покриття підвищує експлуатаційну стійкість, в середньому на 18%, що забезпечить ефективність використання тільки на одну систему установки у розмірі 1126 грн, а при потребах у таких приладах до 500 шт в рік буде складати 563 тис. грн.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Список публікацій, в яких наведені основні наукові результати:

1. Коваленко О.В., Кириченко В.Г., Машкаров Ю.Г. Структура нанометрических пленок железо-иттриевого граната. *Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна*. № 868. – 2009. – Вип. 3/43/. – С. 75 – 82.

2. Коваленко О.В., Кириченко В.Г. Формирование тонких пленок ферритов при ионно-лучевом осаждении. *Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна*. № 899. – 2010. – Вип. 2/46/. – С. 74–79.

3. Коваленко О.В., Кириченко В.Г. Ядерно-физический анализ феррогранатов. *Науковий вісник Ужгородського університету*. – Сер. "Фізика". – 2011. – Вип. 29. – С. 102–106.

4. Kovalenko O.V., Kirichenko V.G. Structural inhomogeneity of a garnet's thin films. *Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна*. № 969. – 2011. – Вип. 3/51/. – С. 67 – 71.

5. Kovalenko O.V., Kirichenko V.G. The structure of nanometric ferrite's films after ion implantation. *Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна*. № 1001. – 2012. – Вип. 2/54/. – С. 121 – 124.

6. Коваленко О.В., Кириченко В.Г. Структурные особенности и спиновые волны в тонких пленках железо-иттриевых гранатов. *Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна*. № 1025. – 2012. – Вип. 4/56/. – С. 85 – 97.

7. Коваленко О.В., Кириченко В.Г. Исследование переходных слоев и диффузии компонент в тонкопленочных структурах ЖИГ. *Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна*. № 1075. – 2013. – Вип. 18. – С. 80 – 84.

8. Коваленко О.В., Кириченко В.Г. Исследование элементного состава и диффузии компонент тонких пленок железо-иттриевого граната. *ВАНТ. – Сер.: ФРП и РМ*. – 2014. – № 1 (89). – С. 133 – 140.

9. Коваленко О.В., Азаренков Н.А., Кириченко В.Г. Особенности структуры поверхностных нанослоев пленок железоиттриевых гранатов. *ВАНТ. Сер.: ФРП и РМ*. – 2014. – № 4 (92). – С. 66 – 71.

10. Коваленко О.В. Разработка материала для пленочных покрытий оптического приборостроения. *Агротехника и энергообеспечение*. – 2017. – № 3 (16). – С. 71 – 78.

11. Коваленко О.В. Формирование пленочного покрытия с необходимыми эксплуатационными свойствами *Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів*. – 2018. – №13. – С 253 – 257.

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

12. Коваленко О.В., Кириченко В.Г. Структура тонких пленок железо-иттриевого граната. *Матеріали Міжнародної наукової конференції «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур»*. Харків. 2009. С. 533–536.

13. Коваленко О.В., Кириченко В.Г. Формирование тонких пленок железо-иттриевого граната. *IV Международная научно-техническая конференция «Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии»*. Севастополь. 2010. С. 56–58.

14. Влияние имплантации на структуру пленок феррогранатов / Н.А. Азаренков, В.Г. Кириченко, С.В. Литовченко, О.В. Коваленко. XIX Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. Алушта, Крым. 2010. С. 414.

15. Коваленко О.В., Кириченко В.Г. Модификация тонких пленок ферритов при ионной имплантации. *Матеріали V Міжнародної наукової конференції «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур»*. Харків. 2010. С. 397–400.

16. Коваленко О.В., Кириченко В.Г. Формирование тонких пленок ферритов при ионно-лучевом осаждении. *Всеукраїнська науково-технічна конференція з міжнародною участю «Лазерні технології та їх застосування»*. Трускавець. С. 132.

17. Коваленко О.В., Кириченко В.Г., Кирдин А.И. Ядерно-физический анализ феррогранатов. *Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів, ІЕФ-2011*. Ужгород. 2011. С. 126–127.

18. Коваленко О.В., Кириченко В.Г., Леонов В.М. Універсальний мессбауерівський спектрометр. *Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів, ІЕФ-2011*. Ужгород. 2011. С. 133.

19. Kovalenko O.V., Kirichenko V.G., Leonov V.N. The influence of surface nanolayers structure on chaos in YIG films. *3-rd International conference on quantum electrodynamics and statistical physics, QEDSP2011*. Kharkov. 2011. P. 224–225.

20. Коваленко О.В., Кириченко В.Г. Структура имплантированных нанометрических слоев феррогранатов. *VIII Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии»*. Москва. 2011.

21. Исследование влияния облучения ионами гелия поверхности ферритов / Н.А. Азаренков, В.Г. Кириченко, С.В. Литовченко, О.В. Коваленко *XX Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*. Алушта. 2012.

22. Коваленко О.В., Кириченко В.Г. Фазовая неоднородность в тонких пленках феррит-гранатов. *Матеріали VI Міжнародної наукової конференції «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур»*. Харків. 2012. С. 291.

23. Kovalenko O.V. Structural inhomogeneity of near-surface layers of single-crystal wafers made on gadolinium gallium garnet. *IV International Conference for young Scientists "Low Temperature Physics"*. Kharkov. 2013. P. 123.

24. Коваленко О.В. Исследование элементного состава и диффузии компонент нанометрических пленок железо-иттриевого граната. *XI Международная научная конференция «Физические явления в твердых телах»*. Харьков. 2013. С. 24.

25. Kovalenko O.V., Kirichenko V.G. Diffusion of components of yttrium iron garnet nanometric films. *V International Conference for young Scientists "Low Temperature Physics"*. Kharkov. 2014. P. 156.

26. Коваленко О.В. Особенности структуры поверхностных слоев тонких пленок железо-иттриевого граната. *XII Международная научная конференция «Физические явления в твердых телах»*. Харьков. 2015. С. 167.

27. Kovalenko O.V. Structural features of surface layers thin films of yttrium iron garnet. *VII International Conference for young Scientists "Low Temperature Physics"*. Kharkov. 2016. P. 131.

Праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

28. Патент України на корисну модель № 124660 МПК (2018.01) G01G 29/00, B82Y 25/00. Спосіб одержання кристалічного стану плівкового покриття для забезпечення магнітопорядкованого стану / Т.С. Скобло, В.Г. Кіриченко, О.І. Сідашенко, О.В. Коваленко – № а201709050; заявл. 12.09.2017; опубл. 25.04.2018. – Бюл. № 8.

АНОТАЦІЯ

Коваленко О.В. Підвищення експлуатаційних властивостей тонкоплівкових покриттів термічною обробкою та іонною імплантацією. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство. – Харківський національний технічний університет сільського господарства імені Петра Василенка, Міністерство освіти і науки України, Харків, 2019.

Дисертація присвячена дослідженню структури утворення поверхневих наночарів, що сформовані іонно-плазмовим методом за допомогою комплексного підходу для досягнення необхідних магнітооптичних властивостей приладів різного призначення. Вони одержані на основі фізичних методів досліджень з використанням резерфордівського зворотнього розсіювання, месбауерівської спектроскопії конверсійних електронів та вимірювання прозорості при їх формуванні, а також з використанням технологічних процесів термічного відпалу та імплантації іонами. На всіх етапах отримання та обробки різних за складом наноплівочок, порівняльно вивчали структурні зміни, що відбуваються у них: оцінювали та корегували ступінь формування неоднорідності та прозорості, коефіцієнти дифузії, вісі легкого намагнічування у площину плівки, а також вплив підкладки та перехідного шару. В роботі надані рекомендації по оптимальним параметрам одержання таких покриттів для потреб промислового використання.

Ключові слова: тонкі плівки, елементний та фазовий склад, дифузія, термообробка, імплантација, фізичні, магнітооптичні, експлуатаційні властивості.

АННОТАЦИЯ

Коваленко О.В. Повышение эксплуатационных свойств тонкопленочных покрытий термической обработкой и ионной имплантацией. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. – Харьковский национальный технический университет сельского хозяйства имени Петра Василенка, Министерство образования и науки Украины, Харьков, 2019.

Диссертация посвящена исследованию структуры поверхностных нанослоев, сформированных ионно-плазменным методом с помощью комплексного подхода для достижения необходимых магнитооптических свойств приборов различного назначения. Степень совершенства тонкопленочных магнитных материалов определяется способом их получения, структурно-фазовым составом, состоянием и его стабильностью при эксплуатации. Для получения пленок использовали метод ионно-лучевого распыления мишени. На всех этапах получения и обработки различных по составу нанопленок сопоставительно исследовали структурные изменения, происходящие в них: оценивали степень формирования неоднородности и прозрачности, коэффициенты диффузии, оси легкого намагничивания в плоскость пленки, а также влияние подложки и переходного слоя. В результате ионно-лучевого осаждения по данным месбауэровской спектроскопии конверсионных электронов на поверхности подложек образуются аморфные парамагнитные пленки. Для обеспечения потребительских свойств покрытий исследовали переменный элементный состав пленок ЖИГ, который оценивали на основе экспериментов и расчетов изменения коэффициентов их диффузии в зонах стационарного роста. В работе даны рекомендации по оптимальным параметрам получения таких покрытий для нужд промышленности.

Ключевые слова: тонкие пленки, элементный и фазовый состав, диффузия, термообработка, имплантација, магнитооптические, эксплуатационные свойства.

ABSTRACT

Kovalenko O.V. Increase of operational properties of thin-film coatings by thermal treatment and ion implantation. – Manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Technical sciences by specialty 05.02.01 – Materials science. – Petro Vasylenko Kharkiv National Technical University of Agriculture, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2019.

The thesis is devoted to the study of the structure of surface nanolayers formed by the ion-plasma method with the help of an integrated approach to achieve the necessary magneto-optical properties of devices for various purposes. As a result of ion-beam deposition, amorphous paramagnetic films are formed on the surface of substrates based on the data of the Conversion electron Mössbauer spectroscopy. The results of the research of formation of magnets structures for devices on the example of iron yttrium garnet are considered. Theoretical and experimental results on the causes of development in magneto-ordered environments, with their obtaining, of parametric instability, which are characterized by chemical heterogeneity and structural-phase state on the thickness of the film and the transition layer with it to the substrate, are given.

In addition, the substrate gadolinium diffuses on the surface of yttrium iron garnet (YIG) films when they are formed. The formation of a magneto-ordered phase with additional processing improves the level of magnetization from the normal to the surface. The perfection degree of thin-film magnetic materials determines by the method of their obtaining, the structural-phase composition, by the state and its stability during operation. To have it done, should be used methods: ion beam, plasma and laser. The formed film coatings, by participating of the particles with high energies, are three to four orders higher than those deposited in the processes of thermodynamic deposition. They can provide monocrystalline ferrite films growing with nano-sized structures, small transition layers, wider limits of cation substitutions, and boundary parameters of substrate and film grids. To obtain films, the method of ion-beam spraying of the target was used. In sputtering process at the same time radiation or electronic heating of substrate was used. At all stages of production and processing, different in composition of nanofilms, the structural changes taking place in them were comparatively studied: the degree of formation of heterogeneity and transparency, the diffusion coefficients, the easy magnetization axes in the film plane, and the effect of the substrate and the transition layer were evaluated and corrected.

In order to ensure the consumer properties of the coatings, an alternating elemental composition of YIG films was explored, which was evaluated on the basis of experiments and calculations of changes in the coefficients of their diffusion in the zones of stationary growth. The comparison of the obtained values of the diffusion coefficients was significantly lower than those given in the literature sources typical for massive polycrystalline samples. The necessity of annealing of the substrate in the oxygen-containing atmosphere is shown for elimination of the amorphous layer formed after cutting the plates of GGG. In addition, the need for heat treatment of the substrate-film systems is due to get magneto-ordered state of ferrites. The paper gives recommendations on the optimal parameters for obtaining such coatings for industrial needs.

Keywords: thin films, element and phase composition, diffusion, heat treatment, implantation, physical, magneto-optical, operational properties.