

中能重离子在铁氧体材料中的辐照效应

熊宏齐* 夏元复

(南京大学物理系 南京 210008)

摘要 本文系统地评述了中能重离子在铁氧体材料中辐照效应的国际国内研究概况,并指出了利用兰州重离子研究装置(HIRFL)可进一步开展的工作.

关键词 中能重离子, 辐照效应, 铁氧体材料.

带电粒子与固体的相互作用常可用来改变材料的物理性质,离子注入是该领域一个令人感兴趣的课题.低能离子注入是在薄膜材料或体相材料的表层中引入杂质原子的一种方便方法,通常的穿透深度约 $0.1\mu\text{m}$ 量级.这时,带电粒子在材料中的能量损失主要是核碰撞能量损失,材料的结构变化主要是由注入离子与靶材料原子间的弹性碰撞引起的^[1].入射离子的能量在keV数量级.

在中能重离子,特别是能量为GeV量级的重离子与材料的相互作用中,有两个方面是材料科学研究领域中感兴趣的:一是这类重离子的电子能量损失 $[-dE/dX]_e$ 很大, $[-dE/dX]_e/[-dE/dX]_n$ 通常大于 10^3 ,其中 $[-dE/dX]_n$ 为离子的核碰撞能量损失,因此,这类重离子引起材料的结构及性质变化主要是电子能量损失的贡献,可研究纯的电子能量损失的影响导致材料微结构的变化;二是中能重离子在材料中的射程为 μm ,甚至mm的数量级.因此,这类离子在材料中的辐照损伤不仅是在表面一层,而且是体相的.

铁磁性或亚铁磁性的氧化物如石榴石、尖晶石型的铁氧体,适于通过高能重离子轰击来研究辐照效应.这是因为这些材料中的磁性离子间的超交换相互作用对辐照所产生的晶相有序变化十分敏感,故其磁学性质灵

敏地受到由于电子能量损失所产生的缺陷的影响^[1].

石榴石铁氧体 YIG (Yttrium Iron Garnet),因 Y^{3+} 为非磁性离子,从磁性角度考虑较单纯.另外,YIG的铁磁共振线宽非常窄,而且具有高电阻率等一些优异特性.因此,从理论角度和实际应用价值出发,人们对YIG进行了广泛而深入的研究.在此基础上制备了一系列性能优良的多元石榴石铁氧体.此类材料在微波技术领域中制成了各种类型的微波铁氧体器件.它们在磁泡、磁光技术领域也有重要应用.因此,在中能重离子轰击铁氧体材料进行一系列研究时,多采用YIG作靶材料.此外,具有六角晶系的钡铁氧体($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)亦是一种常被人们研究的体系.

80年代初,人们开始用中能重离子轰击铁氧体材料^[2].目前,国际上从事这一领域研究的主要是法国的GANIL国家实验室.该实验室可提供的中能重离子从 100MeV/u 的碳离子到 27MeV/u 的氩离子乃至 10MeV/u 的铀离子^[1],为这一研究领域提供了良好的条件,该实验室从1985年开始这一研究工作^[3].另外,德国的UNILAC加速器亦在这一领域进行了许多开拓性的工作^[2].1989年底,我国的兰州重离子研究装置(HIRFL)成功地引出了 50MeV/u 的 C^{6+} 高能离子束流,

* 现在地址:东南大学分析测试中心,南京 210018
本文1993年7月20日收到,1993年10月20日收到修改稿.

国具备了开展这一领域研究的条件. 本文综述国际国内在本领域的研究近况.

1 辐照实验

辐照实验中,靶的辐照面积由位于沿离子入射径迹方向的可调光栏决定,而辐照的均匀性利用靶前的扫描磁铁将束流进行来回扫描完成,这样, $25 \times 25 \text{mm}^2$ 的面积内辐照是均匀的. 离子束的流强利用位于靶及光栏之间的钽箔来测定,在辐照样品种,将束流经过钽箔后所形成的电流利用法拉第筒进行标定,以便实验中能实时记录束流的大小. 实验时, 3.0GeV 的 Xe、 2.9GeV 的 Kr 及 1.8GeV 的 Ar 的流强分别为 5×10^8 、 1×10^9 及 3×10^{10} ion/s. 辐照的样品为按特定方向切割下来的单晶或用通常方法烧结而成的多晶圆片. 圆片直径 2.7mm 或 8mm . 用机械抛光方法将样品减薄至 $500 \mu\text{m}$ 至 $100 \mu\text{m}$. 将样品叠起来,沿样品表面垂直于离子束流方向固定在样品托上. 定标的铝箔放入每两片样品之间,以便调整每片样品中所沉积的平均能量. 叠加的样品总厚度由计算得到的射程而定^[3].

2 重离子的辐照效应

图1是 1.8GeV 的 Ar、 2.9GeV 的 Kr 及 3.0GeV 的 Xe 在 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 中的能量损失曲线^[4]. 电子能量损失的范围从 100eV/u 到 3keV/u . 值得注意的是电子能量损失和核能量损失的比值很高,约为 2000. 因此,在实验中可研究纯净的由于电子能量损失所产生的效应.

2.1 Xe 的辐照效应

Xe 辐照 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 的实验首先是由 Heitmann 等人进行的^[2], 通过振动样品磁强计 (VSM)、Faraday 旋转、内转换电子穆斯堡尔谱 (CEMS) 和铁磁共振 (FMR) 测量, 推断由于 Xe 辐照导致样品中产生了潜径迹. 由此解释了外延生长的 YIG 薄膜中由于 1.4MeV/u

的 Xe 离子辐照所导致的磁学性质的变化

2.1.1 体相材料中的潜径迹

3.0GeV Xe 离子辐照铁氧体 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 及尖晶石类型氧化物 AFe_2O_4 [A = Ni, Mg, Zn] 致使材料中出现潜径迹. 这些径迹是连续的, 并具有圆柱状^[2,5]. 由于电子碰撞及电离过程, 在离子入射径迹方向产生高度电离而带相当数量正电荷的离子, 这些离子间彼此相互排斥, 而且这些带正电的离子仅仅在入射粒子径迹周围狭窄的范围里产生, 彼此相互排斥的结果是这些离子

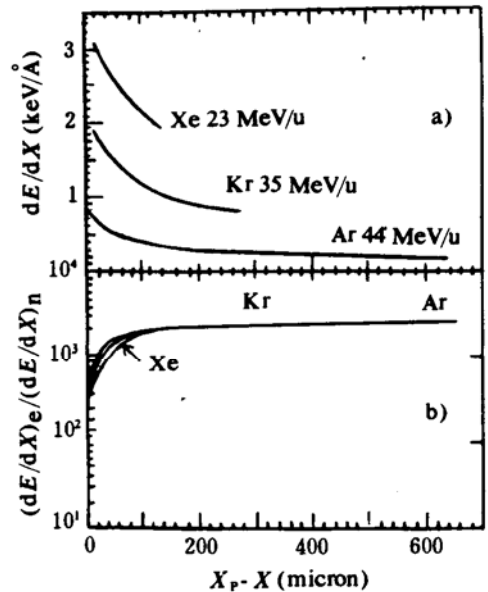


图1 a Ar、Kr、Xe 离子在 YIG 中的电子能量损失与剩余射程 $X_p - X$ 的关系, b 电子能量损失与核能量损失的比值随剩余射程 $X_p - X$ 的变化

进入到晶格的间隙位置. 从而, 这些间隙原子即位于中心无序的区域周围, 这部分晶格亦相应发生畸变, 这即为 ion explosion spike 模型^[5]. 根据 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜的饱和磁化强度和 Faraday 旋转角的温度依赖性的差别, 认为在顺磁性的径迹与没有受到影响的亚铁磁性部分之间, 存在一个相对小的过渡区域 (其厚度约为径迹直径的百分之十), 并且这一图像与

用体相材料 $Y_3Fe_5O_{12}$ 、 $BaFe_{12}O_{19}$ 及 $NiFe_2O_4$ 等获得的结果一致。潜径迹可以用高分辨电子显微镜观察。衬度较黑的部分对应于径迹与未受到影响的区域之间的过渡区,即间隙原子层区。这一区域位于几乎被完全破坏的圆形或椭圆形的区域周围。从高分辨电子显微镜图像上看,该被完全破坏的区域内没有规则的点阵成像。因此,这种图像衬度反映了电离能迅速被转化为原子运动。径迹的相互重迭,导致靶的非晶化。对于 $BaFe_{12}O_{19}$ 来说,当利用 3.0GeV 的 Xe 离子辐照时,完成非晶化的注量为 $5 \times 10^{12}\text{ions/cm}^2$ 。

2.1.2 顺磁分数及超精细场的分布

根据穆斯堡尔研究表明, $Y_3Fe_5O_{12}$ 及 $BaFe_{12}O_{19}$ 的非晶化将导致超精细场的消失,非晶化区域表现为顺磁性,同时,穆斯堡尔谱中出现双峰。双峰面积随辐照注量的增加而增加。双峰的位置处在磁分裂谱线最内二峰范围内,从谱的各吸收峰的强度可知,由于辐照产生的顺磁分数或无序分数 F_d 可表为

$$F_d = (C - A/3)/(A + B + C)$$

其中, A 是穆斯堡尔谱的最外吸收峰的强度, B 为第二、五吸收峰的强度, C 为最内吸收峰的强度。这样测得的顺磁分数 F_d 与饱和磁化强度测定所得到的 $\Delta M_s/M_{s0}$ 在 10% 的范围内是一致的^[5]。磁性的改变是由于靶中出现潜径迹引起的。顺磁分数 F_d 可表示为径迹半径 R 及辐照注量 Φt 的指数函数

$$F_d = 1 - \exp[-\pi R \Phi t]$$

由 F_d 算得的径迹半径 R 与用高分辨电子显微镜所观察的结果一致。根据 R 与高能重离子的电子能量损失的立方根的线性关系说明只有高能重离子的电子能量损失 $[-dE/dX]$ 。大于一阈值时,材料中才会产生潜径迹。对不同的材料,具有不同的 $[-dE/dX]$ 。阈值,对 $Y_3Fe_5O_{12}$ 、 $BaFe_{12}O_{19}$ 及 AFe_2O_4 ($A = Ni, Mg$ 等),该阈值分别为 $17\text{MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ 、 $22\text{MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ 及 $26\text{MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

除了上述顺磁分数 F_d 外,辐照还引起材

料内磁场方向的显著变化,在穆斯堡尔谱中表现为二、五峰强度与一、六峰强度的比值 A/B 变化十分明显。Xe 辐照铁氧体样品,导致样品的内磁场平行于径迹方向^[5]。考虑内磁场方向平行于入射粒子方向的体积因子 F_0 ,则

$$F_0 = (4/3A - 2B)/(A + B + C)$$

由 F_0 所得到的内磁场方向受到影响的柱形区的半径为径迹半径的二倍,因此这一区域的厚度远大于间隙原子层区的厚度。

2.2 Ar 和 Kr 离子的辐照效应

2.2.1 电子能量损失效应

与氙离子辐照不同,对中能氩及氪离子辐照,存在辐照损伤的不均匀性。低能区(氩: $0 \leq E \leq 0.6\text{GeV}$, 氪: $0 \leq E \leq 0.9\text{GeV}$),在样品中造成的辐照效应很明显,磁学性能变化很显著。但中能区(氩: $1.2\text{GeV} \leq E \leq 1.8\text{GeV}$, 氪: $2.1\text{GeV} \leq E \leq 3.7\text{GeV}$),只观察到饱和磁化强度及穆斯堡尔谱较弱的变化。

在低能区, X 射线衍射和电子衍射表明辐照所导致的结果主要是靶的非晶化。

如果考虑辐照所导致的无序是由于原子的弹性碰撞事件所引起的,即与中子辐照 YIG 的实验所导致非晶化的原因相同。那么,用 Ar、Kr(以及 Xe)辐照所导致的顺磁的非晶态区域的体积分数值与由于辐照所产生的每个原子的平均位移(d. p. a.)的关系相同。即不论用什么离子辐照,同样的 F_d 值应对应于同样的 d. p. a. 的数值。实际上, Fuchs 等人得到的饱和磁化强度相对变化 $\Delta M_s/\Delta M_{s0}$ 与 d. p. a. 的关系曲线对不同离子辐照时差异较明显^[6]。当用不同的重离子(Ar 和 Kr)辐照 $BaFe_{12}O_{19}$ 时,这种现象亦存在。由此可见,这种分离显然是与电子能量损失随入射离子原子序数的增大而增大相关。因此,在缺陷的产生机理中,应考虑入射离子的能量损失效应的影响^[6]。

核阻止本领只是在射程的末端几个微米的范围内增加得很显著。中能区与低能区损

伤率的差别与产生潜径迹的电子能量损失的阈值有关.对 $Y_3Fe_5O_{12}$ 及 $BaFe_{12}O_{19}$ 而言,该阈值分别为 $17MeV \cdot cm^2 \cdot mg^{-1}$ 及 $22MeV \cdot cm^2 \cdot mg^{-1}$.这两个数值与用 2.9GeV 的 Kr 辐照 $Y_3Fe_5O_{12}$ 及 0.9GeV 的 Kr 辐照 $BaFe_{12}O_{19}$ 相联系.因此,用中能 Kr 离子辐照 $BaFe_{12}O_{19}$,高损伤率只出现在低能区.而用 1.8GeV 的 Ar 离子辐照 $Y_3Fe_5O_{12}$ 及 $BaFe_{12}O_{19}$ 时,即使在低能区,Ar 在样品中的 $[-dE/dX]_e$ 亦未能超过上述阈值,因而没有潜径迹形成.但低能区的 $[-dE/dX]_e$ 比高能区的大得多,因而表现为缺陷产生效率的不均匀性.用 1.8GeV 的 Ar 离子辐照 $Y_3Fe_5O_{12}$ 及 $BaFe_{12}O_{19}$,样品的内磁场方向趋于各向同性分布,这是因辐照产生的扩展缺陷周围导致球形应力的分布所致.而利用 2.9GeV 的 Kr 辐照 $Y_3Fe_5O_{12}$ 和 $BaFe_{12}O_{19}$, $[-dE/dX]_e$ 大于产生潜径迹阈值时,辐照导致内磁场方向分布各向异性,而当 $[-dE/dX]_e$ 小于该阈值时,辐照使内磁场方向分布趋于各向同性^[5].

2.2.2 微结构变化

辐照后,样品中含有大量的缺陷、形变及一定的无序.结构变化与重离子在靶中的单位路径上的能量沉积有关.因此,在入射离子的中能区及低能区的范围内将会引起不同的缺陷.由高分辨电子显微镜可观察到辐照后的样品存在大量的位移原子、扩展型缺陷、点阵周期性消失以及非晶态的无序区域^[7].另外,在 35MeV/u 的 Kr 的低能区辐照的 $BaFe_{12}O_{19}$ 样品中,观察到了超结构的存在.超结构的形成原因可能是样品中的非晶态无序区与晶态有序区的形变不同所造成的.

2.3 C 离子的辐照效应

高能 C 离子在 $Y_3Fe_5O_{12}$ 中的电子能量损失比较小,其在铁氧体中辐照效应的研究国际上还未见报道.我们利用刚建成的兰州重离子研究装置(HIRFL)比较系统地研究了 47MeV/u 的 C^{6+} 离子在 $CaVSn:YIG(Y_{1.6}Ca_{1.4}V_{0.45}Sn_{0.5}F_{4.05}O_{12})$ 中的辐照效应.计算所

得 47MeV/u 的 C^{6+} 在样品中的电子能量损失在 0.2~1.0MeV/ μm 之间,电子能量损失与核能量损失的比值约为 1.5×10^4 .同时发现,电子能量损失也能导致样品的晶格常数变大和内磁场变小等重要结果,并详细分析了试样中结构的变化所引起的超交换场的变小是总的内磁场减小的根本原因.通过铁磁共振研究,得到了辐照后样品的磁晶格各向异性等效场变小,各向异性常数变小及铁磁共振线宽增宽等结果.

2.4 损伤效率的饱和

Studer 等人^[8,9]利用 GANIL 提供的 Ar、Kr、Xe 及 Pb 高能重离子以及 UNILAC 所提供的 U 离子对 $Y_3Fe_5O_{12}$ 和 $BaFe_{12}O_{19}$ 进行了辐照研究.这些中能重离子的能量从 8MeV/u 的 U 到 40MeV/u 的 Kr,在材料中的电子能量损失的数值范围很宽,从 7MeV/ μm 到 45MeV/ μm ,由顺磁分数的表达式 $F_d = 1 - \exp[-A\Phi t]$ 确定损伤截面 A,定义损伤率为 $\epsilon = A/(dE/dX)_e$,他们发现,当 $(dE/dX)_e$ 超过某一值 T_m 时,损伤效率 ϵ 的数值将达到饱和值.此外,为了定量地给出损伤效率与电子能量损失的关系,用 $\epsilon = \epsilon_{max}\{1 - \exp[-K(dE/dX)_e^n]\}$ 描述了上述 ϵ 的饱和现象. K 及 ϵ_{max} 的拟合值依赖于不同的材料,而 n 的数值对不同的材料则为同一值,即 $n=4$.它们由所得到的 n 值去拟合重离子辐照 $NiFe_2O_4$ 及非晶态金属合金 $Fe_{85}B_{15}$ 的实验数据亦能得出满意的结果.

由上述评述可得到如下结论:

1) 能量为 GeV 量级的中能重离子辐照铁氧体材料所导致的体相效应强烈地依赖于重离子通过电子阻止过程在材料中的能量沉积.当电离密度很高时,将会产生大量的核潜径迹,通过 HREM 可以观察到潜径迹的微观结构,潜径迹的形成需考虑 ion explosion spike 模型及热峰模型的存在.这两种过程依赖于在固体中局部高密度的缺陷产生时固体对缺陷的感应.辐照所引起的形变是由于 ion

explosion 的作用结果。

2)由非晶态区域的体积分数推算的辐照产生的潜径迹的半径与电子阻止本领的立方根呈线性关系.如果电子阻止本领超过一定的阈值,将出现连续的潜径迹.该电子阻止本领阈值与靶物质的原子密度及电导率有关.

3)Ar 离子和 Kr 离子的辐照效应,与基于位移峰的弹性碰撞机制相一致,和中子辐照效应相比,辐照效应强烈地增强,这是因为电子能量损失所造成的.实际上,这是高能重离子辐照效应的主要成因.

4)不论缺陷产生的机理有何区别,辐照均使石榴石及尖晶石类型的磁性氧化物的磁超精细场的方向发生变化.这种方向改变与入射粒子所造成的形变和应力的分布相联系.用 Ar 离子辐照,出现方向各向同性的磁超精细场分布.对用 Xe 离子辐照的情形,出现方向各向异性的磁超精细场的分布.在利用 Kr 离子辐照时,上述两种类型的磁超精细场的分布均可观察到,这主要依赖于 Kr 离子在靶材料中的能量沉积.

到目前为止,人们对 $Y_3Fe_5O_{12}$ 的中能重离子辐照效应的研究结果可总结为:

1)当 $[-dE/dX]_e < 8MeV/\mu m$ 时,产生单个的具有球形形状的扩展型缺陷.对应的损伤率很低.

2)在中间电子阻止本领范围内 $(8MeV/\mu m < [-dE/dX]_e < 19MeV/\mu m)$,球形的缺陷变成沿入射离子径迹方向上的圆柱形缺陷.当 $[-dE/dX]_e > 15MeV/\mu m$ 时,圆柱形的缺陷相互连接,形成长的潜径迹.这一阶段,损伤效率显著增加.

3)当电子阻止本领 $[-dE/dX]_e > 19MeV/\mu m$ 时,损伤将不会象前一阶段那样迅速增长,损伤效率达到饱和值.该范围内,所有的径迹对化学蚀刻均有相同的灵敏度.

$Y_3Fe_5O_{12}$ 在高能重离子辐照后产生的缺陷类型见图2所示. T_e 表示在缺陷产生效率中,非弹性碰撞开始胜过弹性碰撞的临界电

子能量损失的数值.当 $T_e < [-dE/dX]_e < T_s$ 时,产生球形的扩展型缺陷.当 $[-dE/dX]_e > T_e$ 时,圆柱形的缺陷变成连续的但是不均匀的径迹.当 $[-dE/dX]_e > T_m$ 时,缺陷变为圆柱形的而且均匀的径迹. T_e, T_s, T_c, T_m 的数值依赖于不同的材料,对 $Y_3Fe_5O_{12}$, 其值分别表示为 $T_s = 8MeV/\mu m, T_c = 15MeV/\mu m$ 和 $T_m = 19MeV/\mu m$,而到目前为止 T_e 尚没有比较精确的数据.

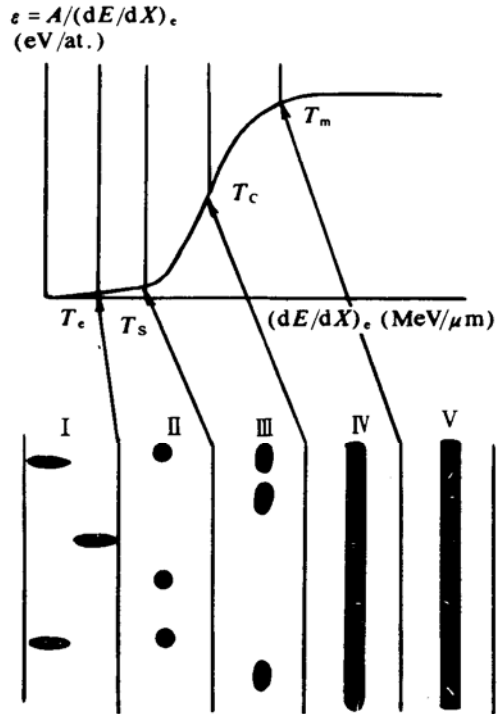


图2 $Y_3Fe_5O_{12}$ 的重离子辐照损伤的规律. 图上部分为缺陷产生效率与 $[-dE/dX]_e$ 的关系, 下图表示各电子阻止本领区域内的缺陷类型. 图中 $[-dE/dX]_e$ 的各特征值 T_e, T_s, T_c 及 T_m 的意义与数值见文中所述

3 进一步深入研究的问题

由上我们可以看到,对于由非常重的重离子如 U 离子、Xe 离子辐照生长在一定基体材料上 $Y_3Fe_5O_{12}$ 单晶薄膜,除了讨论其结构

变化外,Heitmann 等人对其磁学性能的改变如饱和磁化强度、内磁场、磁光 Faraday 效应和铁磁共振线宽等进行了初步研究^[2]. 然而,用高能重离子辐照体相的 $Y_3Fe_5O_{12}$ 等材料,除了详细讨论其微结构变化外,磁学性质的变化还涉及很少. 在 $Y_3Fe_5O_{12}$ 及与其相关的一系列材料的制备中,磁晶各向异性及铁磁共振线宽是必须考虑的物理问题,这些问题直接与微波器件的性能相关. 因此,研究这一类材料的辐照效应——磁学性能的变化,不仅对材料的改性研究具有重要的物理意义,而且对材料在辐射环境中的适用性研究亦具有实际意义.

HIRFL 是由作为注入器的能量常数为 $K=69$ 的 1.7m 扇聚焦回旋加速器(SFC)和作为主加速器的能量常数 $K=450$ 的分离扇回旋加速器(SSC)所组成. 我们已利用 HIRFL 提供的 47MeV/u 的 C^{6+} 束流进行了上述所评述的研究. 从现在开始,由于 ECR 离子源的

投入使用,可相继进行 $[dE/dX]$. 全范围的重离子辐照效应的研究.

参 考 文 献

- 1 Groult D, et al. Defect and Diffusion Forum, 1988, 391+57
- 2 Heitmann H, et al. IEEE Trans. on Magn., 1981, 17(6):2979
- 3 Fuchs G, et al. Nucl. Inst. and Meth., 1985, B12:471
- 4 Balanzat E, et al. Nucl. Inst. and Meth., 1987, B19120:120
- 5 Toulemonde M, et al. Phys. Rev., 1987, B35(13):6560
- 6 Fuchs G, et al. Europhys. Lett., 1987, 3(3):321
- 7 Hervieu M, et al. Journal of Solid State Chemistry, 1986, 62:261
- 8 Mefrah A, et al. Nucl. Inst. and Meth., 1991, B59160+605
- 9 Studer F, et al. Radiation Effects and Defects in Solids, 1991, 116:59

Irradiation Effects in Ferrite Induced by Energetic Heavy Ions

Xiong Hongqi Xia Yuanfu

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract This paper gives a systemic review on the recent progress in the study of irradiation effects in ferrite induced by energetic heavy ions, and also gives a suggestion that some experiments in this field can be carried out further by Heavy Ion Research Facility of Lanzhou (HIRFL).

Key Words energetic heavy ion, irradiation effect, ferrite.