

Исследования распределения катионов в поверхностном слое и объеме пленок замещенных ферритов-гранатов

© А.С. Камзин, Ю.Н. Мальцев

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 3 декабря 1996 г.)

Проведен сравнительный анализ физико-химического состояния поверхности и объема монокристаллических пленок феррита-граната состава $Y_{2.6}Sm_{0.4}Fe_{3.7}Ga_{1.3}O_{12}$, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на подложках из монокристалла гадолиний-галлиевого граната. Для исследований был использован метод одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии, позволяющий одновременно извлекать информацию из поверхностных слоев и объема образца, реализованный в сочетании с прецизионной системой движения мессбауэровского источника. Показано, что параметры сверхтонких взаимодействий в поверхностном слое и в объеме пленки различаются, причем эти отличия увеличиваются по мере приближения к поверхности. Обнаружено, что причиной этих различий является разное распределение катионов в объеме и в поверхностном слое. Объясняется это тем, что формирование поверхностного слоя происходит при извлечении из раствора-расплава подложки с синтезированной на ней пленкой, и, следовательно, температурные условия синтеза объема пленки и ее поверхностного слоя разные.

Интенсивное применение таких магнитных материалов, как эпитаксиальные пленки ферритов-гранатов, в различных областях микроэлектроники требует не только изучения свойств этих пленок, но также понимания свойств поверхности и их взаимосвязей с объемом. Дело в том, что особенности синтеза таких пленок методом жидкофазной эпитаксии из переохлажденного раствора в расплаве на подложках приводят к образованию переходных слоев на границах пленка-подложка и пленка-воздух. Так, в [1] было экспериментально показано, что ориентация магнитных моментов ионов железа, расположенных в поверхностном слое, прилегающем к границе пленка-воздух, отличается от ориентации моментов ионов в объеме пленки. В [2] было установлено, что разориентация магнитных моментов увеличивается по мере приближения к поверхности пленки. Однако в [1,2] природа возникновения различий ориентации магнитных моментов на поверхности и в объеме не обсуждалась, хотя в [3,4] было показано, что в случае антиферромагнетиков со слабым ферромагнитным моментом на поверхности макрокристаллов существует переходный поверхностный слой, ориентация магнитных моментов в котором отличается от объемной.

В работах [5,6] было исследовано распределение элементов по толщине феррит-гранатовых пленок и обнаружено существование поверхностных переходных слоев на границах пленка-подложка и пленка-воздух, отличающихся по химическому составу от объема пленки.

Таким образом, процессы кристаллизации и формирования свойств поверхности таких сложных оксидных соединений, как ферриты в виде тонких пленок, исследованы явно недостаточно. Поэтому целью данной работы было проведение сравнительного анализа физико-химического состояния поверхности и объема эпитаксиальных феррит-гранатовых пленок.

Монокристаллические пленки феррита-граната состава $Y_{2.6}Sm_{0.4}Fe_{3.7}Ga_{1.3}O_{12}$ с намагниченностью, перпенди-

кулярной плоскости поверхности, были выращены методом жидкофазной эпитаксии на подложках из монокристалла гадолиний-галлиевого граната с кристаллографической плоскостью среза (111). Для увеличения отношения сигнал/шум в мессбауэровских спектрах пленки при синтезе были обогащены ионами Fe^{57} до 22%. Толщина пленок составляла $\sim 3 \mu m$.

Для исследований был применен метод одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС), впервые предложенный и использованный в [7-9]. Метод ОГРЭМС позволяет одновременно регистрировать мессбауэровские спектры на излучениях, имеющих различные длины пробега в веществе, а именно гамма-квантах, рентгеновском характеристическом излучении, а также конверсионных и Оже-электронах. Из полученных мессбауэровских спектров извлекается информация о свойствах объема, слоя толщиной несколько микрометров и поверхностного слоя толщиной 300 нм массивного кристалла. Для изучения свойств поверхностных слоев толщиной менее 300 нм в методе ОГРЭМС проводится селекция электронов по энергиям с помощью пропорционального детектора [10].

Мессбауэровские спектры пленок ферритов-гранатов были получены с помощью автоматизированной системы, реализующей метод ОГРЭМС [11]. Волновой вектор распространения гамма-квантов был ориентирован перпендикулярно плоскости поверхности исследуемых пленок. Точность поддержания температуры на образце была в пределах 0.3° .

Подложки из гадолиний-галлиевого граната, на которые синтезировались исследуемые пленки, имели толщину $\sim 500 \mu m$ и поэтому не являются "прозрачными" для мессбауэровского гамма-излучения. Для получения мессбауэровских спектров в канале регистрации гамма-квантов в геометрии пропускания излучения через образец подложки шлифовались до толщин $\sim 120 \mu m$.

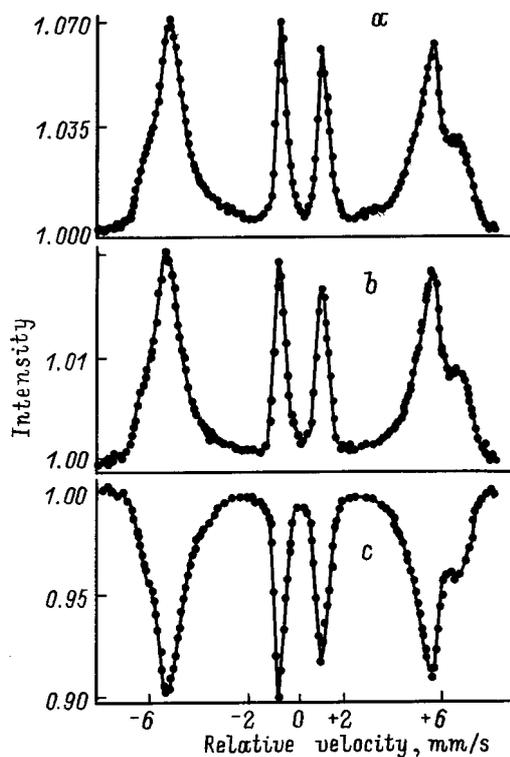


Рис. 1. Мессбауэровские спектры эпитаксиальной пленки феррита-граната $Y_{2.6}Sm_{0.4}Fe_{3.7}Ga_{1.3}O_{12}$, полученные при $T = 300$ К регистрацией конверсионных и Оже-электронов из поверхностного слоя 0–300 нм (a), рентгеновского характеристического излучения (b), и гамма-квантов (c) из объема образца.

Мессбауэровские спектры исследуемой пленки, полученные методом ОГРЭМС при комнатной температуре (рис. 1), состоят из двух зеемановских секстиплетов ионов железа, занимающих октаэдрические и тетраэдрические положения. На спектрах, полученных при регистрации гамма-квантов и рентгеновского характеристического излучения (рис. 1, c и b соответственно), отсутствуют вторые и пятые линии секстиплетов, соответствующих переходам с $\Delta m = 0$, что означает параллельность ориентации магнитных моментов ионов железа направлению волнового вектора распространения пучка гамма-излучения. На спектре, снятом при регистрации конверсионных и Оже-электронов наблюдаются вторые и пятые линии зеемановских секстиплетов, что указывает на небольшое отклонение ориентации магнитных моментов ионов железа, расположенных в поверхностном слое толщиной 300 нм, от нормали к плоскости поверхности исследуемой пленки. Подробно эти результаты обсуждались в [1].

Анализ спектров, приведенных на рис. 1, показал, что линии секстиплетов значительно уширены. Такое уширение линий указывает на распределение эффективных магнитных полей в ядрах ионов железа, наблюдаемое при статистическом распределении ионов примеси по *a*- и *d*-подрешеткам (см., например, [12] и ссылки там).

Поэтому для корректного количественного анализа полученных спектров необходимы данные о распределении катионов железа по подрешеткам. Для этого были проведены измерения в области температур выше точки Нееля, где мессбауэровские спектры имеют наиболее простую структуру. Обусловлено это тем, что при таких температурах отсутствует сверхтонкое магнитное взаимодействие и, следовательно, влияние эффектов, связанных с одновременным воздействием магнитного дипольного и электрического квадрупольного взаимодействий.

На рис. 2 приведены мессбауэровские спектры, полученные при температуре выше точки Нееля ($T = 400$ К).

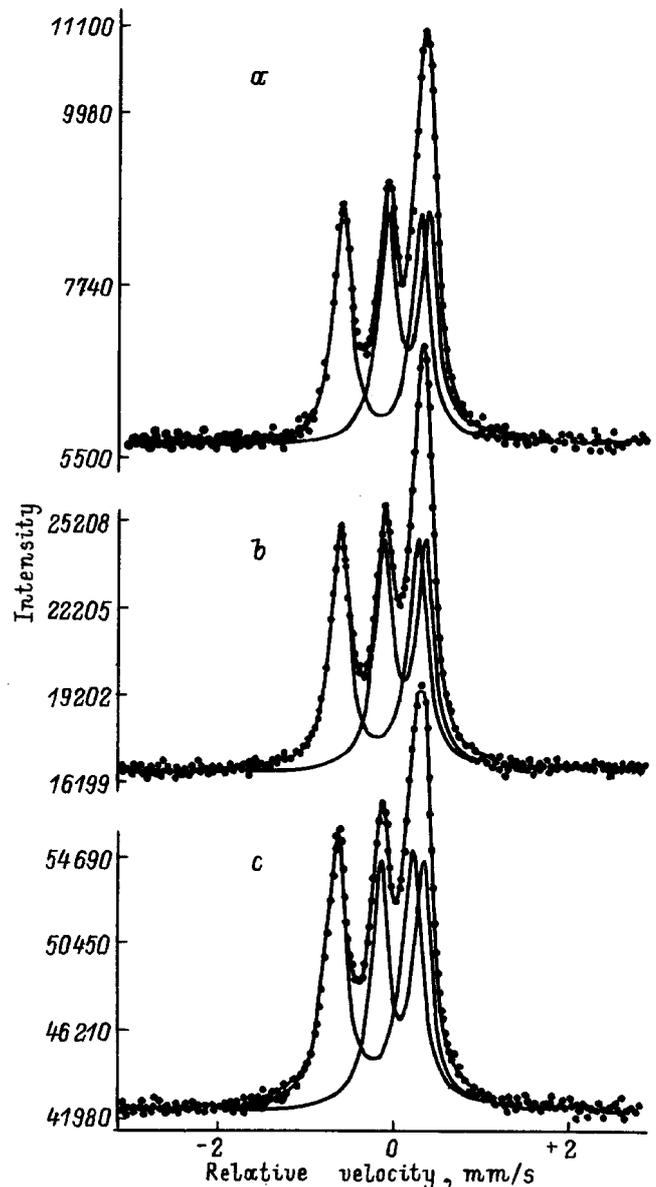


Рис. 2. Мессбауэровские спектры эпитаксиальной пленки феррита-граната $Y_{2.6}Sm_{0.4}Fe_{3.7}Ga_{1.3}O_{12}$, полученные при $T = 400$ К регистрацией конверсионных и Оже-электронов из поверхностных слоев $T = 400$ К, 0–50 (a), 0–300 нм (b) и квантов рентгеновского характеристического излучения (c) из объема образца.

Таблица 1. Параметры мессбауэровских спектров (mm/s) эпитаксиальной пленки замещенного феррита-граната состава $Y_{2.6}Sm_{0.4}Fe_{3.7}Ga_{1.3}O_{12}$

Параметр	Слой		Объем (0–3000 nm)
	0–50 nm	0–300 nm	
δ_a	0.070 ± 0.005	0.071 ± 0.005	0.072 ± 0.005
$\delta_a - \delta_d$	0.300 ± 0.005	0.297 ± 0.005	0.308 ± 0.005
Δ_a	0.477 ± 0.002	0.474 ± 0.002	0.493 ± 0.002
Δ_d	0.891 ± 0.005	0.894 ± 0.002	0.874 ± 0.002
Γ	0.242 ± 0.004	0.247 ± 0.003	0.265 ± 0.004
S_d/S_a	1.04 ± 0.01	1.06 ± 0.01	1.089 ± 0.006
n_d/n_a	0.95 ± 0.02	0.97 ± 0.02	1.00 ± 0.04

Как видно из рис. 2, спектры имеют простую структуру и состоят из трех линий. Такие спектры типичны для ферритов-гранатов при температурах выше точки Кюри (см., например, [12–14]).

Анализ спектров, приведенных на рис. 2, показал, что они хорошо описываются линиями двух перекрывающихся квадрупольных дублетов, соответствующих ионам железа в a - и d -подрешетках. Из этих спектров можно определить отношение заселенностей a - и d -узлов катионами железа, воспользовавшись соотношением

$$n_d/n_a = (S_d/S_a)(f_a/f_d), \quad (1)$$

где S_i — площади дублетов, f_i — вероятность безотраженного поглощения гамма-квантов для октаэдрических ($i = a$) и тетраэдрических ($i = d$) положений.

Отношение f -факторов для катионов железа в a - и d -положениях иттриевых ферритов-гранатов в широком температурном интервале было исследовано в [13]. В результате было показано, что отношение f_a/f_d не зависит от степени замещения ионов железа и составляет 0.94 ± 0.02 при комнатной температуре и 0.91 ± 0.02 при температуре 400 К [13]. Поэтому, зная отношение f_a/f_d и определив из экспериментальных спектров величину S_d/S_a , можно рассчитать распределение ионов железа по подрешеткам.

Результаты обработки мессбауэровских спектров по методу наименьших квадратов и полученные величины S_d/S_a и n_d/n_a представлены в табл. 1. Значения изомерных сдвигов δ_i и квадрупольных расщеплений Δ_i , приведенные в табл. 1, находятся в хорошем согласии с данными, полученными другими авторами (см., например, [14–19]), но отличаются значительно меньшей погрешностью. Следует отметить, что полученные нами ширины спектральных линий Γ (табл. 1) заметно меньше, чем ширины линий, обычно приводимые в литературе [14–19]. Столь небольшие ширины линий были получены благодаря высокой точности работы системы доплеровской модуляции [11] мессбауэровского источника, практически не вносящей аппаратного вклада в уширение спектральных линий. Кроме того, использование геометрии обратного рассеяния устраняет уширение

спектральных линий, связанные с эффектами насыщения, неизбежно появляющиеся при измерениях на реальных объектах и геометрии пропускания излучения через образец потому, что "толщина" кристаллов по Fe^{57} практически всегда больше оптимальной величины. Малая ширина спектральных линий способствовала надежному разделению дублетов в процессе обработки спектров по методу наименьших квадратов и снижению погрешности определения параметров линий.

Сравнение данных, приведенных в табл. 1, показывает, что заселенность ионами Fe^{3+} a - и d -узлов меняется с глубиной. В объеме пленки заселенности равны, а по мере приближения к поверхности отношение заселенностей меняется в пользу a -подрешетки. Так, в поверхностном слое 0–300 nm отношение заселенностей n_d/n_a составляет $97 \pm 1\%$ от объемного значения и понижается до $95 \pm 1\%$ в слое толщиной 0–50 nm.

Мы полагаем, что изменение катионного распределения при переходе из объема к поверхности пленки вызывается изменением температурных условий при извлечении подложки с синтезированной пленкой из раствора-расплава, когда формируется поверхностный слой пленки. Этот факт подтверждается результатами

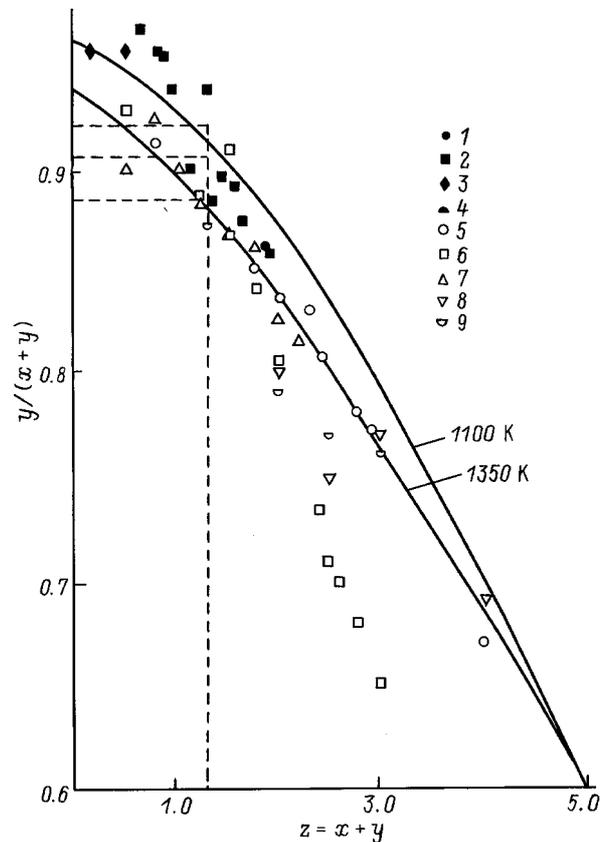


Рис. 3. Зависимость доли ионов галлия в тетраэдрической подрешетке $y/(x+y)$ от степени замещения железа галлием в железо-иттриевом гранате $\{Y_3\}[Fe_{2-x}Ga_x](Fe_{3-y}Ga_y)O_{12}$ (по данным [20]). Цифрами обозначены величины, взятые из различных работ: 1 — [14], 2 — [22], 3 — [23], 4 — [24], 5 — [25], 6 — [26], 7 — [27], 8 — [28], 9 — [29].

работ [20,21], в которых теоретически исследовались процессы роста галлий-замещенных гранатов и определялась зависимость катионного распределения от температуры роста кристалла. На рис. 3, где по оси абсцисс отложена степень замещения железа галлием, а по оси ординат — доля галлия в *d*-подрешетке, приведен график [20], а также экспериментальные данные, полученные различными авторами с применением разных методик [14,22–29]. Кривые описывают теоретические расчеты процесса эпитаксии при различных температурах раствора-расплава. Штриховыми линиями на рис. 3 показаны результаты, полученные в настоящей работе. Температура Кюри исследуемой пленки была найдена нами из мессбауэровских спектров, она равна 390.0 ± 0.5 К. Используя концентрационную зависимость точки Кюри иттриевого граната $\{Y_3\}[Fe_{2-x}Ga_x](Fe_{3-y}Ga_y)O_{12}$ с галлиевым замещением, приведенную в работе [23], мы получили величину параметра $z = x + y$, которая оказалась равной 1.3. Это хорошо совпадает с концентрацией ионов галлия взятой шихты. Верхняя точка, показанная для $z = 1.3$ на рис. 3, соответствует слою 0–50 нм, средняя — слою 0–300 нм, а нижняя — объему пленки. Из графика видно, что полученные значения катионного распределения соответствуют одной и той же степени замещения, но расположены на различных изотермах кристаллизации.

Полученные экспериментальные значения заселенностей ионами железа *a*- и *d*-узлов были использованы для обработки спектров, показанных на рис. 1, с целью определения эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа. Поскольку в процессе синтеза ионы галлия занимают октаэдрические и тетраэдрические узлы статистически, вероятность образования каждого из неэквивалентных состояний может быть описана биномиальным распределением [30]

$$P_z^{(n)} = \frac{z!}{n!(z-n)!} k^{(z-n)} (1-k)^n, \quad (2)$$

где *z* — координационное число иона (для ионов в тетраэдрической позиции $z = 4$, для ионов в октаэдрической позиции $z = 6$), *n* — число ближайших магнитных соседей ($0 < n < z$), *k* — относительное количество галлия в соответствующей подрешетке. Следовательно, мессбауэровский спектр в магнитоупорядоченном состоянии является наложением нескольких зеемановских секстиплетов, отвечающих набору эффективных магнитных полей, величины которых зависят от числа ионов железа в первой координационной сфере. Интенсивность линий каждого секстиплета определяется вероятностью образования каждой конфигурации.

Рассчитанные по формуле (2) относительные интенсивности секстиплетов использовались в программе подгонки теоретических спектров к экспериментальным, что позволило существенно уменьшить число варьируемых параметров. Результаты обработки спектров и полученные при этом распределения эффективных магнитных полей в объеме и на поверхности эпитаксиальной пленки

Таблица 2. Распределения эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа в *a*- и *d*-положениях в поверхностном слое и объеме эпитаксиальной пленки $Y_{2.6}Sm_{0.4}Fe_{3.7}Ga_{1.3}O_{12}$

Слой 0–300 nm		Объем пленки	
Вероятность конфигурации	H_{ef}, Oe	Вероятность конфигурации	H_{ef}, Oe
<i>a</i> -узлы			
$P_6^{(6)} = 0.0471$	412 (5)	$P_6^{(6)} = 0.0550$	420 (5)
$P_6^{(5)} = 0.1876$	393 (5)	$P_6^{(5)} = 0.2051$	398 (5)
$P_6^{(4)} = 0.3115$	370 (5)	$P_6^{(4)} = 0.3187$	377 (5)
$P_6^{(3)} = 0.2759$	347 (5)	$P_6^{(3)} = 0.2642$	356 (5)
$P_6^{(2)} = 0.1373$	318 (5)	$P_6^{(2)} = 0.1232$	323 (5)
$P_6^{(1)} = 0.0041$	285 (5)	$P_6^{(1)} = 0.0306$	291 (5)
$P_6^{(0)} = 0.0041$	–	$P_6^{(0)} = 0.0032$	–
<i>d</i> -узлы			
$P_4^{(4)} = 0.8101$	335 (5)	$P_4^{(4)} = 0.7321$	341 (5)
$P_4^{(3)} = 0.1752$	297 (5)	$P_4^{(3)} = 0.2374$	307 (5)
$P_4^{(2)} = 0.0142$	251 (5)	$P_4^{(2)} = 0.0289$	265 (5)
$P_4^{(1)} = 0.0005$	–	$P_4^{(1)} = 0.0016$	–
$P_4^{(0)} = 0.0000$	–	$P_4^{(0)} = 0.0000$	–

для тетраэдрических и октаэдрических положений ионов железа приведены в табл. 2.

Из сравнения данных, приведенных в табл. 2, видно, что распределение эффективных магнитных полей на поверхности образца отличается от соответствующего распределения в объеме пленки, причем эти отличия заключаются не только в значениях магнитных полей, но и в вероятностях соответствующих конфигураций, что объясняется различием в распределениях немагнитных ионов галлия по *a*- и *d*-подрешеткам на поверхности и в объеме пленки.

Таким образом, в работе исследованы эпитаксиальные пленки ферритов-гранатов методом одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии, позволяющим одновременно исследовать поверхность и объем образца при одних и тех же условиях. При реализации метода была применена прецизионная система движения мессбауэровского источника. В результате установлено, что параметры сверхтонких взаимодействий в поверхностном слое и в объеме пленки различаются, причем эти отличия увеличиваются по мере приближения к поверхности. Обнаружено, что причиной этих различий является разное распределение катионов в объеме и в поверхностном слое. Объясняется это тем, что формирование поверхностного слоя происходит при извлечении, и, следовательно, температурные условия синтеза объема пленки и ее поверхностного слоя разные.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-02-04069).

Список литературы

- [1] А.С. Камзин, В.А. Боков, Е.С. Шер, Т. Катилла, К. Риски, П. Хелосто. ФТТ **24**, 7, 2016 (1982).
- [2] K. Saneiyoshi, T. Toriyama, J. Itoh, K. Hisatake, S. Chikazumi. J. Magn. Magn. Mater. **31–34**, 705 (1983).
- [3] Г.С. Кринчик, А.П. Хребтов, А.А. Аскоченский, В.Е. Зубов. Письма в ЖЭТФ **17**, 9, 466 (1973).
- [4] Г.С. Кринчик, В.Е. Зубов. ЖЭТФ **69**, 2, 707 (1975).
- [5] В.В. Рандошкин, А.Н. Шапошников, Г.Н. Шапошникова, А.В. Ширков. Письма в ЖТФ **10**, 4, 244 (1984).
- [6] Н.А. Грошенко, А.М. Прохоров, В.В. Рандошкин, М.Н. Тимошечкин, А.Н. Шапошников, А.В. Широков, Ю.И. Степанов. ФТТ **27**, 2, 1712 (1985).
- [7] A.S. Kamzin, V.P. Rusakov, L.A. Grigoriev. Physics of Transition Metals. Proc. Int. Conf. USSR (1988). Pt 2. P. 271.
- [8] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Тез. Всесоюз. конф. "Физика магнитных явлений". Калинин (1988). С. 521.
- [9] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖТФ **16**, 16, 38 (1990).
- [10] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖТФ **19**, 8, 50 (1993).
- [11] А.С. Камзин, С.М. Иркаев, Ю.Н. Мальцев, Л.А. Григорьев. ПТЭ, **1**, 80 (1993).
- [12] В.А. Боков, Г.В. Попов, С.И. Ющук. ФТТ **11**, 3, 593 (1969).
- [13] G.A. Sawatsky, F. van der Woude, A.H. Morrosh. Phys. Rev. **183**, 1, 383 (1969).
- [14] E.R. Chermilnsky. Phys. Stat. Sol. **34**, 483 (1969).
- [15] C. Alff, G.K. Wertheim. Phys. Rev. **122**, 5, 1414 (1961).
- [16] W.J. Nicholson, G. Burns. Phys. Rev. Lett. **6**, 5, 98 (1964).
- [17] Г.Н. Белозерский, В.Н. Гитцович, А.М. Мурын, Ю.П. Химич, Ю.М. Яковлев. ФТТ **12**, 9, 2878 (1970).
- [18] V.N. Belogurov, V.A. Bilinkin. Nucl. Instrum. Meth. **173**, 495 (1980).
- [19] P. Kohler, G. Amthayer. J. Sol. Stat. Chem. **28**, 329 (1979).
- [20] P. Roschmann. J. Phys. Chem. Sol. **41**, 569 (1980).
- [21] В.Б. Фетисов, М.А. Двинина, Ю.П. Воробьев, А.Н. Мень. В сб.: Кристаллографическое и магнитное упорядочение ферритов. Свердловск (1983). С. 4.
- [22] B. Luthi, T. Henigsen. Proc. Int. Conf. Magn. Nottingham (1964). P. 668.
- [23] P. Hansen, P. Roschmann, W. Tolksdorf. J. Appl. Phys. **45**, 6, 2728 (1974).
- [24] Le Dang Khoi, P. Veilett, R. Krishnan. Phys. Rev. **B8**, 3218 (1973).
- [25] S. Geschvind. Phys. Rev. **121**, 363 (1961).
- [26] J.M.D. Coey. Phys. Rev. **B6**, 3240 (1972).
- [27] S. Geller, J.A. Cape, G.P. Espinosa, D.H. Leslie. Phys. Rev. **148**, 522 (1966).
- [28] R.L. Streever, G.A. Urriano. Phys. Rev. **139**, A305 (1965).
- [29] P. Fischer, W. Halg, E. Stoll. Acta. Cryst. **21**, 765 (1966).
- [30] M.A. Gilleo. J. Phys. Chem. Sol. **13**, 33 (1960).