

[УДК 538.245:539.216]:620.18

©1995

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРПЕНДИКУЛЯРНОЙ АНИЗОТРОПИИ ТОНКИХ ФЕРРИТОВЫХ ПЛЕНОК

*В.К.Карпасюк, В.С.Карташев*

Астраханский государственный педагогический институт,

Астрахань, Россия

(Поступила в Редакцию 30 сентября 1994 г.)

В окончательной редакции 1 марта 1995 г.)

Методами конверсионной мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, фотоэлектронной спектроскопии и микрорентгеноспектрального анализа изучена связь магнитной анизотропии со структурными характеристиками эпитаксиальных пленок  $Mg_pMn_qFe_rO_4$  ( $p+q+r=3$ ,  $p < r/2$ ), выращенных на подложках из оксида магния ориентации (100) при температурах 1173–1373 К. Установлено, что перпендикулярной анизотропией обладают пленки с  $q > 1$ ,  $q/r > 1$  толщиной до  $1.5 \mu\text{m}$ , полученные при скоростях роста менее  $0.2 \mu\text{m}/\text{min}$  и не содержащие двухвалентного железа. Такие пленки характеризуются наличием тетрагональных искажений кристаллической решетки, большим значением квадратного расщепления мессбауэровских линий в парамагнитной области температур и периодом решетки в направлении нормали  $0.849\text{--}0.850 \text{ nm}$ . Полученные результаты позволили заключить, что определяющую роль в формировании перпендикулярной анизотропии исследованных пленок играют тетрагональные искажения решетки ян-теллеровскими ионами  $Mn^{3+}$ , повышенная концентрация катионных вакансий и содержание магния в переходном слое и в пленке.

Эпитаксиальные пленки ферритов со структурой шпинели обладают интересными магнитными, электрическими и оптическими свойствами, делающими эти материалы привлекательными для технических приложений и физических исследований [1–5]. Однако создание управляемой технологии получения шпинельных пленок в настоящее время проблематично, поскольку зависимости их параметров от состава, структуры и условий синтеза остаются все еще малоизученными. В частности, данные о природе перпендикулярной анизотропии (ПА) нередко противоречивы, что обусловлено, вероятно влиянием множества факторов и недостаточно полной аттестацией экспериментальных образцов.

Часто ПА в пленках ферритов-шпинелей связывается с магнитоупругим эффектом [1,2,6]. При этом считается, что упругие напряжения  $\sigma$  в пленке при комнатной температуре обусловлены различием параметров решетки пленки и подложки и/или различием их коэффициентов теплового расширения. Однако ряд данных [3,5,7–9] противоречит этим представлениям и свидетельствует о вкладе в ПА дефектности

и искажений анти симметрии кристаллической решетки. В [9,10] высказано предположение о том, что причиной одноосной анизотропии пленок марганцевого феррита  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  ( $x > 1.6$ ) может быть кооперативный эффект Яна-Теллера, вызываемый ионами  $Mn^{3+}$  в октаэдрической координации. Авторам работ [11,12] наличие одноосной анизотропии эпитаксиальных кристаллов феррита марганца при  $1 \leq x \leq 1.8$  связывается с упорядочением магнитно-одноосных кластеров, содержащих пары катионов  $Mn^{3+}-Fe^{2+}$ .

Полученные нами результаты говорят о возможности существования ПА в пленках на основе марганцевого феррита, не содержащих двухвалентного железа, но имеющих в составе ионы  $Mn^{3+}$  и  $Mg^{2+}$ .

## 1. Экспериментальные образцы и методы их исследования

Пленки Mg-Mn ферритов были получены методом химических газотранспортных реакций в малом зазоре на подложках из оксида магния ориентации (100). В качестве исходного материала использовалась смесь оксидов после предварительной ферритизации, соответствующая по составу моноферриту марганца  $MnFe_2O_4$ . Для увеличения эффекта резонансного поглощения гамма-квантов исходный материал обогащался изотопом  $^{57}Fe$  до 10%. Температура синтеза пленок изменялась в диапазоне 1173-1373 К, давление газа-носителя, в качестве которого использовался хлористый водород, было равно 8 кПа, давление воздуха составляло 1-3 кПа.

Измерения состава и толщины пленок проводились на поперечных шлифах с помощью системы растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа «Камебакс». С целью обеспечения электропроводности на образцы был напылен слой алюминия толщиной около 10 нм.

Для получения мессбауэровских спектров использовался спектрометр ЯГРС-4, работающий в режиме постоянных ускорений, с анализатором АИ-4096. Спектры пленок толщиной менее 4  $\mu m$  были получены в режиме регистрации электронов конверсии с использованием проточного пропорционального счетчика, предложенного в [13]. Спектры более толстых пленок снимались также и в геометрии пропускания. Направление распространения гамма-квантов от источника ( $^{57}Co$  в матрице Pd) совпадало с нормалью к образцам. Определение равновесной ориентации намагниченности пленок производилось по отношению площадей второй (пятой) и первой (шестой) линий ( $S_{2,5}/S_{1,6}$ ), зависящему от угла  $\theta$  между направлением излучения и вектором внутрискристаллического магнитного поля на ядре  $^{57}Fe$  [14],

$$R = S_{2,5}/S_{1,6} = \frac{4}{3} \frac{\sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta}. \quad (1)$$

Монокристалличность эпитаксиальных слоев подтверждалась картинками дифракции медленных электронов на поверхности пленок, а также рентгеновскими диффрактограммами. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3. Изучение дифракции медленных электронов и получение рентгеновских фотоэлектронных спектров осуществлялись на оборудовании «Микролаб МК-11».

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Данные дифракционных исследований показали, что эпитаксиальные слои являются монокристаллическими и имеют шпинельную структуру. Параметр кристаллической решетки пленок изменяется в зависимости от условий синтеза в диапазоне 0.845–0.850 нм.

В таблице приведены средние значения эффективного магнитного поля на ядрах  $H_{\text{eff}}$ , квадрупольного расщепления  $\Delta E$  и изомерного сдвига  $\delta$  при 300 К для пленок толщиной  $h$ , полученных при различных скоростях роста  $V_g$ . Как видно из этой таблицы, при повышении скорости роста параметры спектров пленок приближаются к параметрам массивных образцов марганцевого феррита [14], причем  $H_{\text{eff}}$  увеличивается. Это обусловливается изменением коэффициентов переноса железа и марганца, а также уменьшением степени легирования пленок магнием [12,15,16].

На рис. 1 показаны мессбауэровские спектры пленок, выращенных при различных  $V_g$  и имевших толщину 5.6 (а), 1 (б), 0.1  $\mu\text{m}$  (с). С уменьшением скорости роста пленок наблюдается уменьшение интенсивности второй и пятой линий спектров, а на начальной стадии роста (при толщине пленок 0.1  $\mu\text{m}$  и менее) образуется парамагнитный слой вследствие взаимной диффузии компонентов пленки и подложки.

Зависимость отношения площадей линий  $S_{2,5}/S_{1,6}$  от скорости роста пленок приведена на рис. 2. Как видно из графика, при скоростях менее 0.2  $\mu\text{m}/\text{min}$   $R = 0$ , и, следовательно, осью легкого намагничивания является нормаль к плоскости пленки.

В парамагнитной области температур ( $T = 573$  К) значение квадрупольного расщепления для октаэдрической подрешетки составляет не менее  $0.67 \pm 0.05$  мм/с у пленок с ПА и не превышает  $0.45 \pm 0.05$  мм/с у пленок, не обладающих ПА.

По данным рентгеноспектрального микроанализа, состав пленок относится к области  $p < r/2$  системы  $\text{Mg}_p\text{Mn}_q\text{Fe}_r\text{O}_4$  ( $p+q+r = 3$ ) [17] (при стехиометрическом содержании кислорода). Для пленок с ПА  $q > 1$ ,  $q/r > 1$ . Согласно спектрам рентгеновских фотоэлектронов и значениям изомерного сдвига ( $\delta = 0.01$ –0.1 мм/с), в пленках с ПА все железо находится в трехвалентном состоянии (ионы  $\text{Fe}^{2+}$  отсутствуют). Значения параметра кристаллической решетки пленок, обладающих ПА, измеренные по отражениям от плоскостей, параллельных гетерогранице, составляют 0.849–0.850 нм, причем на дифрактограммах имеются также рефлексы, соответствующие шпинельной фазе с параметром решетки 0.8466–8470 нм. Температурные коэффициенты линейного расширения для подложки и пленок в диапазоне температур 293–773 К

Параметры мессбауэровских спектров пленок ( $T = 300$  К) в зависимости от скорости роста и толщины

$V_g, \mu\text{m}/\text{min}$	$h, \mu\text{m}$	$H_{\text{eff}}, \text{kOe}$	$\Delta E, \text{mm/s}$	$\delta, \text{mm/s}$
0.13	1.3	$420 \pm 5$	$0.11 \pm 0.04$	$0.04 \pm 0.03$
0.25	2.0	$441 \pm 5$	$0.04 \pm 0.05$	$0.10 \pm 0.03$
0.28	2.8	$441 \pm 5$	$0.02 \pm 0.02$	$0.10 \pm 0.03$
0.50	3.0	$459 \pm 3$	$0.05 \pm 0.05$	$0.16 \pm 0.05$
1.50	3.0	$470 \pm 3$	$0.07 \pm 0.05$	$0.07 \pm 0.05$

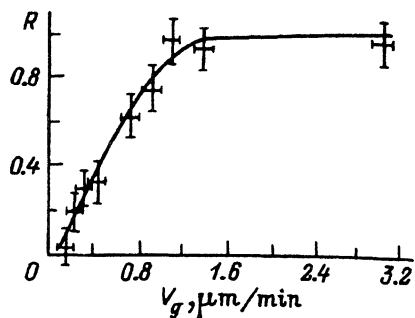
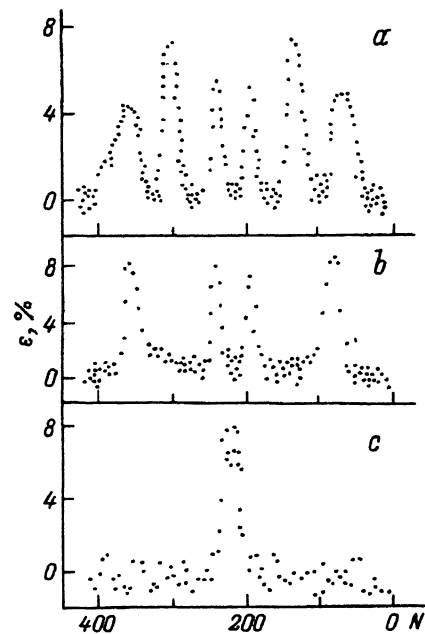


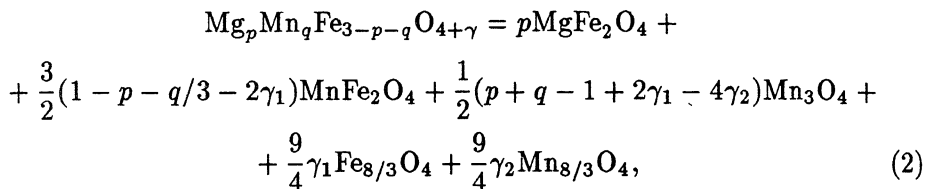
Рис. 2. Зависимость отношения площадей линий  $R = S_{2.5}/S_{1.6}$  от скорости роста пленок  $V_g$ .

Рис. 1. Конверсионные электронные мессбауэровские спектры ( $\epsilon$  — величина эффекта,  $N$  — номера каналов) ферритовых пленок, полученных при различной скорости роста  $V_g$ .

$V_g$  ( $\mu\text{m}/\text{min}$ ): а — 1, б — 0.2, в — 0.02.

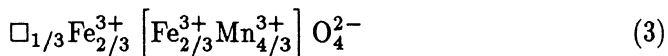
практически постоянны и равны  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $11.6\text{--}11.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  соответственно (максимальная температура измерений ограничивается диффузионными процессами в системе пленка-подложка).

Согласно [18,19], в области гомогенности ферриты полученных составов с учетом отклонения от стехиометрии по кислороду ( $\gamma$ ) могут быть представлены в виде следующих твердых растворов:



где  $\gamma_1 + \gamma_2 = \gamma$ .

Растворы (2) содержат катионные вакансии, поскольку гамма-оксиды железа и марганца являются шпинелями, имеющими дефекты в окта- и тетраподрешетке, соответственно [19]. С учетом представлений о вакансионном механизме перераспределения катионов по подрешеткам естественно считать, что ионы  $\text{Mn}^{3+}$ , обладающие большей энергией предпочтения к октаэдрическому окружению, могут заполнять вакансии в структуре гамма-оксида железа, образуя кластеры типа



с параметром решетки около  $0.840 \text{ nm}$  [19]. В (3) квадратными скобками обозначены октаэдрические позиции катионов,  $\square$  — вакансии. Повышенная концентрация таких кластеров легко реализуется в шпинельной структуре, при этом количество катионов  $\text{Mn}^{3+}$  в октаэдрических позициях увеличивается.

Параметры кристаллической решетки твердых растворов (2) для пленок с ПА, вычисленные по правилу аддитивности с использованием параметров компонентов, приведенных в [19], находятся в интервале 0.847–0.848 nm, т.е. превышают удвоенный параметр решетки MgO (0.8432 nm). Оценки знака упругих напряжений на основе теории [6] показали, что  $\sigma < 0$ , поэтому в пленках должны действовать напряжения сжатия, приводящие к их тетрагональной деформации с увеличением межплоскостного расстояния в направлении, перпендикулярном гетерогранице [20] (при отсутствии релаксации с образованием дислокаций несоответствия). Снижение упругой энергии пленок может обеспечиваться за счет тетрагональных искажений кубической шпинельной решетки яв-теллеровскими ионами  $Mn^{3+}$  [9,10,21]. Такое предположение подтверждается тремя факторами: 1) ПА наблюдается только в пленках с отношением at.% Mn/Fe > 1; 2) у пленок с ПА значение параметра решетки в направлении нормали превышает максимальную величину параметра неискаженной решетки (0.848 nm); 3) квадрупольное расщепление, чувствительное к изменению симметрии кристаллической решетки, имеет большую величину у пленок с ПА. Следствием эффекта Яна–Теллера, как указано в [22], может быть поворот оси кристаллографической магнитной анизотропии шпинелей из направления [111] в направление [100].

Следует также отметить существенное влияние ионов магния на формирование ПА [16]. Поскольку в процессе синтеза пленок наблюдается интенсивная диффузия магния в пленку, то при скоростях роста менее 0.2  $\mu\text{m}/\text{min}$  образуется протяженный переходной слой с достаточно высокой концентрацией магния, что приводит к уменьшению параметра решетки, упругих напряжений и намагниченности насыщения. При повышении скорости роста концентрация магния уменьшается, напряжения сжатия возрастают, могут возникнуть дислокации несоответствия, а сохранение скорости роста при увеличении времени синтеза приводит также к генерации дислокаций несоответствия вплоть до сдвига кристаллографических плоскостей [20]. Поэтому ПА наблюдается в пленках с толщиной, не превышающей 1.5  $\mu\text{m}$ , а с увеличением толщины величина тетрагональной деформации уменьшается. Подобные закономерности возникновения дислокаций несоответствия и поведения тетрагональной деформации являются достаточно общими для гетероэпитаксиальных слоев [20]. Пленки с отношением  $q/r > 1$ , но толщиной более 2  $\mu\text{m}$  не обладают ПА при указанных выше режимах синтеза и значениях параметра решетки. С повышением ростовой температуры до 1473 K концентрация магния в переходном слое и толщина последнего существенно возрастают, параметр решетки уменьшается и оказывается возможным возникновение одноосной анизотропии в пленках толщиной до 6  $\mu\text{m}$  [16] (соотношение  $q/r > 1$  при этом по-прежнему выполняется).

Относительно природы рефлексов шпинельной фазы с параметром решетки 0.8466–0.8470 nm можно предположить, что их происхождение обусловлено эффектом стабилизации состава эпитаксиального слоя, близкого к изопериодному с подложкой [20], в условиях спинодального распада. Образующаяся при этом одномерная модулированная структура представляет собой систему пластин шпинельных фаз с различной степенью тетрагональности [23]. Одна из таких фаз и имеет параметры  $c \approx 0.8468$  nm,  $a \approx 2a_{MgO} = 0.8423$  nm.

Полученные результаты позволяют выделить три наиболее существенных фактора, влияющих на формирование ПА тонких ферритовых (100)-пленок, выращенных на подложке из оксида магния и не содержащих двухвалентного железа: 1) концентрация ян-теллеровских ионов  $Mn^{3+}$ , определяющая возникновение тетрагональных искажений кристаллической решетки; 2) концентрация магния в пленке, влияющая на величину упругих напряжений и намагниченность насыщения  $M_s$ , от которых зависит фактор качества  $Q = H_a/4\pi M_s$  ( $H_a$  — поле ПА) [24]; 3) концентрация вакансий, которая определяет скорость диффузии магния в пленку, содержание ионов  $Mn^{3+}$  в октаэдрической подрешетке твердого ферритообразующего раствора и образование кластеров (не исключена также роль возможного упорядочения вакансий [25]).

Отметим, что наши представления обобщают предположения работы [26] о том, что эпитаксиальная структура марганцевого феррита является твердым раствором гамма-оксидов железа и марганца, а также что взаимодействие с подложкой влияет на распределение катионов по подрешеткам и стабилизирует кристаллическую структуру пленки (в частности, тетрагональные искажения).

#### Список литературы

- [1] Baszyński J., Szymański B., Sulkowska S. Proc. Int. Conf. on Ferrites. Japan (1980). P. 494–496.
- [2] Van der Straten P.J.M., Metselaar R. J. Appl. Phys. **51**, 6, 3236 (1980).
- [3] Van der Straten P.J.M., Bondarenko V.V., Metselaar R. J. Cryst. Growth. **51**, 1, 119 (1981).
- [4] Карпасюк В.К., Картышев В.С., Лебедев А.В., Орлов Г.Н., Пимонов П.Я., Шепеткин А.А. Изв. АН СССР. Неорг. материалы **23**, 9, 1531 (1987).
- [5] Жигалов В.С., Фролов Г.Н., Вершинина Л.И. Изв. АН СССР. Неорг. материалы **28**, 5, 1077 (1992).
- [6] Besser P.J., Mee J.E., Elkins P.E., Heinz D.M. Mat. Res. Bull. **6**, 11, 1111 (1971).
- [7] Карташев В.С., Карпасюк В.К., Орлов Г.Н., Шепеткин А.А. Тез. науч. сообщений I Уральской конф. «Поверхность и новые материалы». Свердловск (1984). Ч. 1. С. 123–124.
- [8] Карпасюк В.К., Карташев В.С. Тез. докл. Всерос. совещ. вузов по физике магнитных материалов. Астрахань (1989). С. 33–34.
- [9] Кичмаренко Ф.С., Кашаев А.А., Ивайловская Л.И., Бондаренко Г.В. Сб. Пленочные монокристаллы магнитно-упорядочивающихся веществ. Красноярск (1975). С. 57–60.
- [10] Šimša Z., Šimšova J., Suk K., Kratochvilova E., Maryško M. Phys. Stat. Sol. **34**, 2, 639 (1976).
- [11] Бабкин Е.В. Сб. Физика магнитных пленок. Иркутск (1979). С. 88–92.
- [12] Бабкин Е.В. Автореф. канд. дисс. Красноярск (1980).
- [13] Немощкаленко В.В., Галушко Ю.В., Разумов О.Н., Томашевский Н.А. ПТЭ, 9, 39 (1983).
- [14] Башкиров Ш.Ш., Либерман А.Б., Синявский В.И. Магнитная микроструктура ферритов. Казань (1978). 182 с.
- [15] Карташев В.С., Карпасюк В.К., Орлов Г.Н., Шепеткин А.А. Сб. Получение и свойства ферритов. Свердловск (1987). С. 51–53.
- [16] Карташев В.С., Карпасюк В.К., Орлов Г.Н., Шепеткин А.А. Изв. АН СССР. Неорг. материалы **22**, 12, 2072 (1986).
- [17] Osmond W.P. Proc. Phys. Soc. **69**, Pt. 12, 444 B, 1319 (1956).
- [18] Карпасюк В.К., Орлов Г.Н., Шепеткин А.А., Чуфаров Г.И. ДАН СССР **254**, 3, 648 (1980).

- [19] Карпасюк В.К., Киселев В.Н., Орлов Г.Н., Шепеткин А.А. Электромагнитные свойства и нестехиометрия ферритов с прямоугольной петлей гистерезиса. М. (1985). 149 с.
- [20] Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников. М. (1985). 160 с.
- [21] Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М. (1976). Т. 1.
- [22] Greifer A.P. IEEE Trans. Magn. Mag-5, 4, 774 (1969).
- [23] Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М. (1974). 384 с.
- [24] Балбашов А.М., Червоненкис А.Я. Магнитные материалы для микроэлектроники. М. (1979). 216 с.
- [25] Takei H., Chiba S. J. Phys. Soc. Jap. 21, 7, 1255 (1966).
- [26] Паршин А.С., Чистяков Н.С. Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 17, 2, 346 (1981).