

УДК 681.326

ИЗМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ

Г. А. Тюлиев, А. К. Чернакова, В. И. Шаповалов

Методом РФЭС исследованы изменения состава и химических связей на поверхности пленок железиттриевого граната в результате бомбардировки ионами аргона с энергией 1 кэВ. Анализ РФЭС спектров обнаружил частичную редукцию ионов железа Fe^{3+} до Fe^{2+} и Fe^0 . Состояние ионов иттрия и кислорода не меняется. Выявлен также слой с измененной стехиометрией толщиной приблизительно 40 Å.

В последнее время пленки железиттриевого граната (ЖИГ) ($Y_3Fe_5O_{12}$) приобретают все более широкое распространение как один из основных материалов функциональной электроники [1]. Для создания приборов спин-волновой электроники, магнитоэлектроники и магнитооптики во многих случаях используют ионную бомбардировку пленок ЖИГ с целью модификации свойств или получения определенных структур [2]. В результате ионной бомбардировки возможны изменения стехиометрии и химических связей на поверхности пленки ЖИГ [3]. Для обнаружения этих эффектов применим метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), позволяющий исследовать не только химический состав, но и по энергетическим сдвигам определять изменения в химических связях.

В настоящей работе изучены изменения спектров РФЭС пленок ЖИГ, наблюдаемые в процессе длительной бомбардировки ионами аргона. Эти изменения дают информацию об элементном составе и состоянии химических связей на поверхности пленок ЖИГ.

1. М е т о д ы и с с л е д о в а н и я

Исследуемые образцы представляют собой монокристаллические пленки ЖИГ толщиной 16 мкм, выращенные методом жидкофазной эпитаксии на подложке из галлий-гадолиниевого граната. Перед исследованием образцы ЖИГ подвергались тщательной химической очистке — обезжиривались кипячением в толуоле, промывались в спирте и дистиллированной воде.

РФЭС проводилась в анализирующей камере электронного спектрометра Эскалэб-II фирмы Вакуум Дженерейторс при давлении остаточных газов менее 10^{-8} Па. Источником рентгеновского излучения служил магниевый анод — линия MgK_{α} с энергией фотонов $h\nu = 1253.6$ эВ. Регистрировались линии C (1s), Y (3d), Fe (3p), O (1s) и Fe ($2p_{3/2}$). Разрешающая способность энергоанализатора составляла 0.52 эВ, а полное разрешение по энергии достигало 1.06 эВ. Атомные соотношения компонентов находили исходя из интегральных интенсивностей с учетом поправок на сечение фотоионизации, глубину свободной утечки электронов и коэффициенты пропускания анализатора для электронов различных энергий. Бомбардировка ионами аргона Ar^+ производилась ионным источником AG-21 фирмы

Вакуум Джерейторс с холодным катодом. При ионной бомбардировке давление аргона составляло $3 \cdot 10^{-4}$ Па, энергия ионов 1 кэВ, плотность ионного тока 2 мкА/см². Угол бомбардировки равнялся 40° относительно нормали к поверхности. Чтобы избежать сильной зарядки поверхности пленки ЖИГ во время рентгеновского облучения и ионной бомбардировки поверхности, на образце с помощью серебряной пасты была установлена диафрагма из тантала. Доказательством равномерного распределения за-

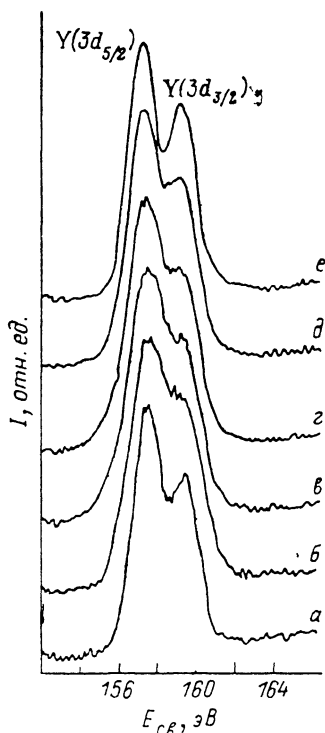


Рис. 1. РФЭС спектры линии $Y(3d)$ на поверхности пленки ЖИГ до (а) и после ионной бомбардировки в течение 1 (б), 10 (в), 26 (г), 60 (д), 120 мин (е).

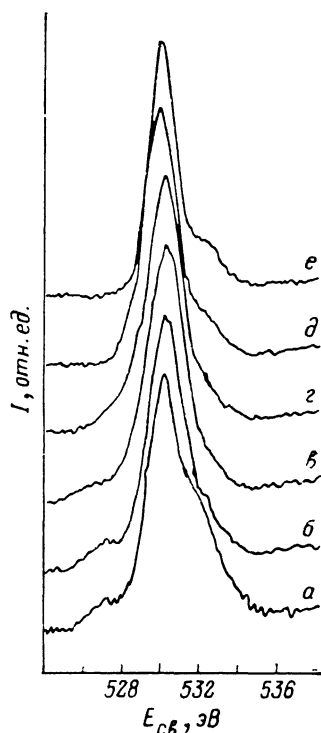


Рис. 2. РФЭС спектры линии $O(1s)$ на поверхности пленки ЖИГ до (а) и после ионной бомбардировки в течение 1 (б), 10 (в), 26 (г), 60 (д), 120 мин (е).

ряда на поверхности пленки ЖИГ является хорошее разделение линий $Y(3d_{5/2})$ и $Y(3d_{3/2})$ (рис. 1). Электронный спектрометр был откалиброван соответственно процедуре, предложенной в [4]; при этом отклонения составляли 0.05 эВ.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, 2 показаны фотоэлектронные спектры линий $O(1s)$ и $Y(3d)$ в зависимости от длительности ионной бомбардировки. Видно, что зарядка поверхности изменяется во времени. Поэтому для коррекции спектров были использованы следующие линии: сначала $C(1s)$ (285.0 эВ), а после ее исчезновения $Y(3p_{3/2})$ (300.8 эВ), $Y(3d_{5/2})$ (157.5 эВ) и $O(1s)$ (530.0 эВ).

Как видно из рис. 2, до бомбардировки у линии кислорода $O(1s)$ лучше выражен выступ области высоких энергий связи $E_{св}$. Вероятнее всего это связано с существованием OH^- групп. Выступ в области низких энергий — это кислород, связанный с диафрагмой из тантала; он постепенно исчезает под действием ионной бомбардировки.

На рис. 1 показаны аналогичные спектры для линии $Y(3d)$. Никаких изменений для линии $Y(3d)$ во время ионной бомбардировки не было обнаружено. Из этого следует, что в данном случае иттрий не меняет своей валентности.

Наибольшее изменение претерпевают спектры железа, которые снимались для линии Fe ($2p_{3/2}$) (рис. 3). В начале эксперимента наблюдался пик, характерный для Fe³⁺ (рис. 3). В результате ионной обработки пик в линии смещается в область более низких энергий. Это свидетельствует о появлении на поверхности новых состояний Fe²⁺ и Fe⁰, причем эти состояния возникают после первой минуты ионной обработки. Подобное явление наблюдается на спектрах линии Fe ($3p$) (рис. 4). Однако по этим спектрам не удастся проследить изменение химических связей вследствие

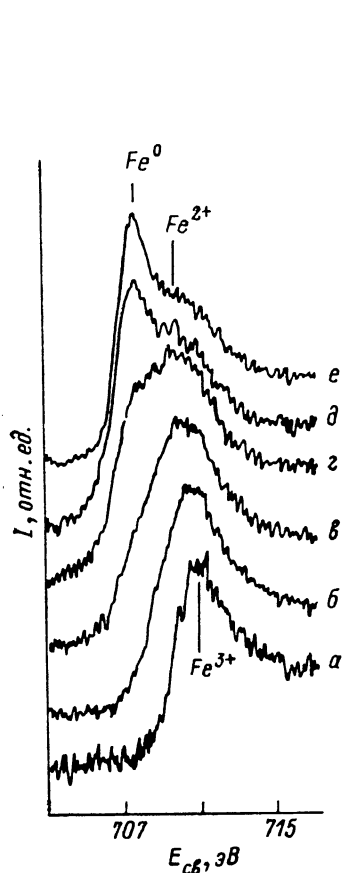


Рис. 3. РФЭС спектры линии Fe ($2p_{3/2}$) на поверхности пленки ЖИГ до (а) и после ионной бомбардировки в течение 1 (б), 10 (в), 26 (г), 60 (д), 120 мин (е).

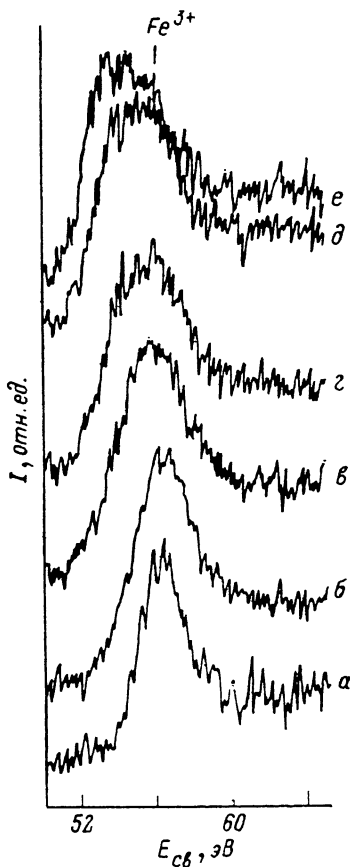


Рис. 4. РФЭС спектры линии Fe ($3p$) на поверхности пленки ЖИГ до (а) и после ионной бомбардировки в течение 1 (б), 10 (в), 26 (г), 60 (д), 120 мин (е).

неразделимости дублета Fe ($3p_{3/2}$) Fe ($3p_{1/2}$). На основе анализа приведенных спектров Fe ($2p_{3/2}$) можно утверждать, что концентрация Fe⁰ непрерывно растет и достигает насыщения при дозах не менее 10^{17} см^{-2} . По выполненной оценке после 26 мин ионной обработки (доза $2.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) на поверхности около 50 % железа находится в состоянии Fe⁰ (рис. 3). Можно заметить, что в линии Fe ($2p_{3/2}$) пик Fe⁰ выражен сильнее, чем в линии Fe ($3p$), и предположить наличие градиента концентрации Fe⁰, направленного к поверхности в слое толщиной порядка 20 Å. Этот вывод основан на различии глубин анализа при возбуждении линий Fe ($2p_{3/2}$) и Fe ($3p$). В первом случае кинетическая энергия электронов меньше и глубина анализируемого слоя не превышает 10 Å. Во втором случае глубина анализа не больше 20 Å ⁵].

По интенсивностям линий рассмотренных спектров была построена зависимость изменения относительной концентрации химических элемен-

тов пленки (рис. 5). После удаления экранирующего слоя углерода (начальный участок) наблюдается уменьшение концентрации кислорода и железа при одновременном уменьшении концентрации иттрия. Этот результат соответствует известным представлениям о преимущественном распылении более легких компонентов. Резкое нарастание концентрации железа на начальном участке до удаления слоя углерода и отсутствие такого нарастания для иттрия, по-видимому, связаны с меньшим пробегом электрона Fe ($2p_{3/2}$) (энергия 550 эВ) по сравнению с электроном Y ($3d$) (1100 эВ). Это допущение возможно, поскольку интенсивность линии Fe ($3p$) (1200 эВ) не имеет на начальном участке резкого нарастания. В остальном ее поведение аналогично линии Fe ($2p_{3/2}$). Переходный процесс изменения относительных концентраций элементов заканчивается после 26 мин ионной бомбардировки. За это время расплывается слой пленки

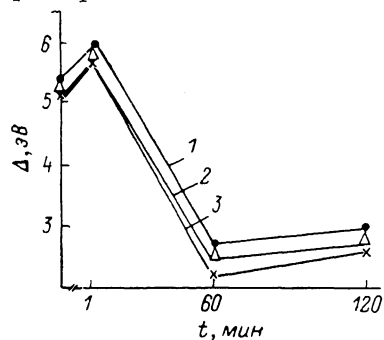
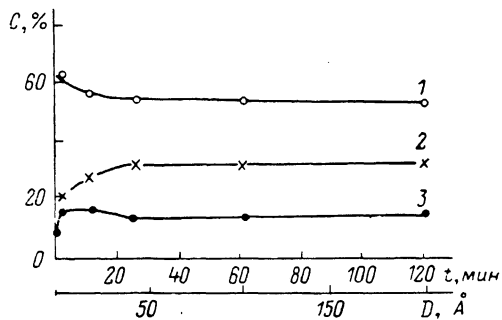


Рис. 5. Распределения элементов O, Y, Fe по глубине пленки ЖИГ, полученные по спектрам линий O ($1s$) (1), Y ($3d$) (2), Fe ($2p_{3/2}$) (3).

Рис. 6. Изменение энергетического сдвига линий Y ($3d_{3/2}$) (1), Y ($3p_{3/2}$) (2), O ($1s$) (3) во время ионной бомбардировки пленки ЖИГ.

толщиной порядка 40 Å. Согласно [3], можно утверждать, что толщина слоя с измененной стехиометрией вследствие преимущественного распыления имеет тот же порядок.

Можно отметить еще одну особенность, которая следует из рис. 5. В анализируемом поверхностном слое, толщина которого не превышает 20 Å, в установившемся режиме в результате ионной бомбардировки стехиометрический состав пленки граната $Y_3Fe_5O_{12}$ сильно изменяется. Этот результат может быть связан не только с эффектом преимущественного распыления. В немалой степени это, вероятно, обусловлено следующими причинами.

Иттрий, содержащийся в сложных соединениях, способен к образованию не только оксида Y_2O_3 , но и гидроксида $Y(OH)_3$ [6, 7]. Причем если поверхность находится в гидроксидной среде, что вполне возможно в подготовительной камере установки, где вакуум существенно ниже, то возможна интенсивная миграция иттрия из объема к поверхности.

Особенности спектра линий Fe ($2p_{3/2}$) таковы, что в области высоких энергий существует фон, обусловленный спутными структурами и процессом упругих потерь в твердом теле. В связи с этим в результаты вносятся систематическая ошибка, занижающая интенсивность линий железа.

На рис. 6 показано изменение энергетического сдвига для различных линий спектра РФЭС, которое возникает в результате ионной обработки. Уменьшение сдвига связано с уменьшением зарядки поверхности. Вероятнее всего это связано с возрастанием поверхностной проводимости из-за увеличения концентрации атомарного железа. Этот результат соответствует работе [8], где исследовано влияние изменения поверхностной проводимости пленок ЖИГ в результате ионной обработки.

На основе изложенного можно сделать выводы.

1. Ионная бомбардировка пленок ЖИГ ионами аргона Ar^+ с энергией 1 кэВ вызывает изменение состояния ионов железа. После окончания

ионной обработки на поверхности пленки обнаружено железо в состояниях Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe^0 . Относительная доля атомарного железа на поверхности (после дозы $2.7 \cdot 10^{16}$ см⁻²) составляла величину порядка 50 %. Отмечен также градиент концентрации в слое толщиной порядка 20 Å.

2. Состояние ионов иттрия и кислорода заметно не изменяется.

3. Ионная обработка приводит к возникновению поверхностного слоя с измененной стехиометрией, в котором повышается содержание иттрия и снижается содержание железа и кислорода.

4. На поверхности пленок ЖИГ возможно присутствие соединений типа $Y_2O_3 + YOON$, которые приводят к увеличению поверхностной концентрации кислорода и иттрия.

5. С увеличением дозы ионной обработки возрастает поверхностная проводимость пленки.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Гласс Х. Л. // ТИИЭР. 1988. Т. 76. № 2. С. 64—85.
- [2] Исход В. С. // ТИИЭР. 1988. Т. 76. № 2. С. 86—98.
- [3] Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. Р. Берisha. М.: Мир, 1986. С. 78.
- [4] Seah M. P., Anthony M. T. // Surf. Interface Anal. 1984. V. 6. P. 230—234.
- [5] Tanuma S., Powell C. J., Penn D. R. // Surf. Sci. 1987. V. 192. P. L849—L854.
- [6] Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. С. 151.
- [7] Barr T. L. // J. Physical Chemistry. 1978. V. 82. P. 1801—1806.
- [8] Боржонский В. Н., Евстафьев И. Г. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 1. С. 80—82.

Ленинградский электротехнический
институт им. В. И. Ульянова (Ленина)
Ленинград

Поступило в Редакцию
7 февраля 1989 г.