

Эпитаксиальные пленки гексагональных ферритов типа Ва—М

© А.С. Камзин, Л.В. Луцев, В.А. Петров

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

E-mail: kamzin@kas.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 26 февраля 2001 г.
В окончательной редакции 5 апреля 2001 г.)

Монокристаллические пленки гексагонального феррита $\text{Ba}_{0.87}\text{Bi}_{0.13}\text{Al}_{3.96}\text{Fe}_{8.04}\text{O}_{19}$ были синтезированы методом эпитаксии из жидкой фазы на монокристаллических пластинах немагнитного материала $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$, имеющих кристаллическую структуру, аналогичную структуре выращиваемой на ней пленки. Мессбауэровскими исследованиями полученных пленок установлено, что магнитные моменты ионов железа, расположенных в объеме пленки, направлены перпендикулярно плоскости роста пленки, тогда как у ионов, занимающих позиции в поверхностном слое толщиной ~ 300 нм, наблюдается отклонение ориентации моментов от нормали к плоскости на угол $30^\circ \pm 5$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-17889).

Интенсивное применение магнитных материалов в виде эпитаксиальных пленок гексагональных ферритов в различных областях микроэлектроники требует изучения не только свойств самих пленок, но также понимания свойств поверхности и их взаимосвязей с объемными свойствами. Дело в том, что особенности метода синтеза пленок, а именно жидкофазной эпитаксии на подложках из переохлажденного раствора в расплаве, приводят к образованию переходных слоев на границах пленка–подложка и пленка–воздух. Так, в [1] было экспериментально показано, что магнитная структура поверхностного слоя, прилегающего к границе пленка–воздух, отличается от магнитной структуры объема пленки. В работе [2] было установлено, что отличия магнитной структуры увеличиваются по мере приближения к поверхности пленки. В [3–5] было обнаружено существование на границах феррит–гранатовая пленка–подложка и пленка–воздух переходных слоев, химический состав которых отличается от объема пленки, причем эти различия увеличиваются по мере приближения к границе раздела пленок. Однако природа возникновения различий магнитных структур поверхности и объема в [1,2] не обсуждалась. Следует отметить, что существование на поверхности макроскопических кристаллов переходного поверхностного слоя, магнитная структура которого отличается от структуры объема, было впервые экспериментально показано в работах [6,7] на примере антиферромагнетиков со слабым ферромагнитным моментом. Позже такой переходный слой был обнаружен также в гексагональных ферритах [8–10].

Таким образом, процессы кристаллизации и формирования свойств поверхности таких сложных оксидных соединений, как ферриты, в виде тонких пленок требуют дальнейшего изучения. В данной работе исследовались магнитные свойства объема и поверхностного слоя пленок гексагональных ферритов типа Ва—М.

Монокристаллические пленки гексагонального феррита были выращены методом жидкофазной эпитаксии из шихты состава $\text{Ba}_{0.87}\text{Bi}_{0.13}\text{Al}_{3.96}\text{Fe}_{8.04}\text{O}_{19}$. Пленки были синтезированы на подложках из монокристалла немагнитного $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$ с кристаллографической плоскостью среза (0001). Такая ориентация подложки была выбрана для получения пленки с намагниченностью перпендикулярной плоскости поверхности ее роста. Пленки синтезировались без вращения подложки при температуре расплава, равной $\sim 1040^\circ\text{C}$, время выдержки составляло 10 минут. Содержание изотопа Fe^{57} было естественным. Толщина синтезированных пленок была ~ 3 мкм.

Для изучения кристаллической и магнитной структуры синтезированных пленок использовались рентгеновский дифракционный метод и метод одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС) [11]. Мессбауэровская спектроскопия предоставляет прямые данные как о фазовом состоянии исследуемых веществ, так и об ориентации магнитных моментов в образце. Метод ОГРЭМС позволяет одновременно снимать мессбауэровские спектры с регистрацией гамма-квантов (ГК), рентгеновского характеристического излучения, а также конверсионных и Оже-электронов (КОЭ). Из полученных спектров извлекается информация о свойствах объема, слоя толщиной несколько микрометров и поверхностного слоя толщиной ~ 300 нм исследуемого объекта.

Мессбауэровские спектры синтезированных пленок $\text{Ba}_{0.87}\text{Bi}_{0.13}\text{Al}_{3.96}\text{Fe}_{8.04}\text{O}_{19}$ были сняты с использованием автоматизированной системы, реализующей метод ОГРЭМС [12]. Волновой вектор гамма-излучения был ориентирован перпендикулярно плоскости поверхности исследуемых пленок. Подложки из $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$, на которые синтезировались исследуемые пленки, были толщиной ~ 500 мкм и поэтому не являлись "прозрачными" для мессбауэровского излучения энергии 14.4 кеВ. Для получения мессбауэровских спектров с регистра-

Эффективные магнитные поля H_{eff} для ионов железа, находящихся в объеме кристаллов гексаферритов типа М ($\text{MeAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$) при комнатной температуре

Подрешетки	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ из [10]	$\text{SrAl}_{1.8}\text{Fe}_{10.2}\text{O}_{19}$ из [10]	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ из [9]	Данная работа: пленка $\text{Ba}_{0.87}\text{Bi}_{0.13}\text{Al}_{3.96}\text{Fe}_{8.04}\text{O}_{19}$
12k	413 ± 1	415 ± 1	416 ± 1	325 ± 5
4f ₁	498 ± 1	482 ± 2	493 ± 1	390 ± 7
4f ₂	519 ± 2	518 ± 2	520 ± 3	471 ± 7
2a	510 ± 2	510 ± 2	508 ± 3	457 ± 7
2b	405 ± 4	405 ± 4	403 ± 5	312 ± 8

цией гамма-квантов в геометрии пропускания излучения через пленку подложки сошлифовывались до толщины $\sim 100 \mu\text{m}$.

Мессбауэровские спектры синтезированных пленок, полученные при комнатной температуре, показаны на рисунке. Как видно, они состоят из нескольких зеемановских секстиплетов, соответствующих ионам железа, занимающим неэквивалентные положения. Компьютерный анализ спектральных данных по методу наименьших квадратов показал, что они являются спектрами гексагонального феррита. Из экспериментальных спектров были рассчитаны величины параметров сверхтонких взаимодействий. Полученные значения эффективных полей (H_{eff}) на ядрах для ионов железа, занимающих положения в поверхностном слое толщиной 300 nm и в объеме пленки, совпадают в пределах ошибки их определения. Значения эффективных полей приведены в таблице в сравнении с данными для массивных кристаллов гексагональных ферритов. Как видно из таблицы, эффективные поля в исследуемых пленках, концентрация диамагнитных ионов Al в которых составляет $x = 3.96$, существенно меньше значений H_{eff} в незамещенных ферритах Ba–M, хотя введение ионов Al в случае ферритов Sr–M в концентрациях $x = 1.8$ не приводит к заметному понижению H_{eff} [10].

На спектрах, полученных при регистрации ГК (см. рисунок, а), отсутствуют вторые и пятые линии секстиплетов, соответствующих переходам с $\Delta m = 0$, что указывает на параллельность ориентации магнитных моментов ионов железа, занимающих положения в объеме пленки, направлению волнового вектора распространения пучка гамма-квантов. На спектре, полученном при регистрации КОЭ, наблюдаются линии небольшой интенсивности, соответствующие вторым и пятым линиям зеемановских секстиплетов. Это означает, что магнитные моменты ионов железа, занимающих положения в поверхностном слое толщиной $\sim 300 \text{ nm}$, отклонены от нормали к поверхности пленки.

Из соотношения интенсивностей линий экспериментальных спектров можно рассчитать угол θ , определяющий ориентацию магнитных моментов в кристалле относительно волнового вектора гамма-излучения. Для

этих целей используется формула (см., например, [13])

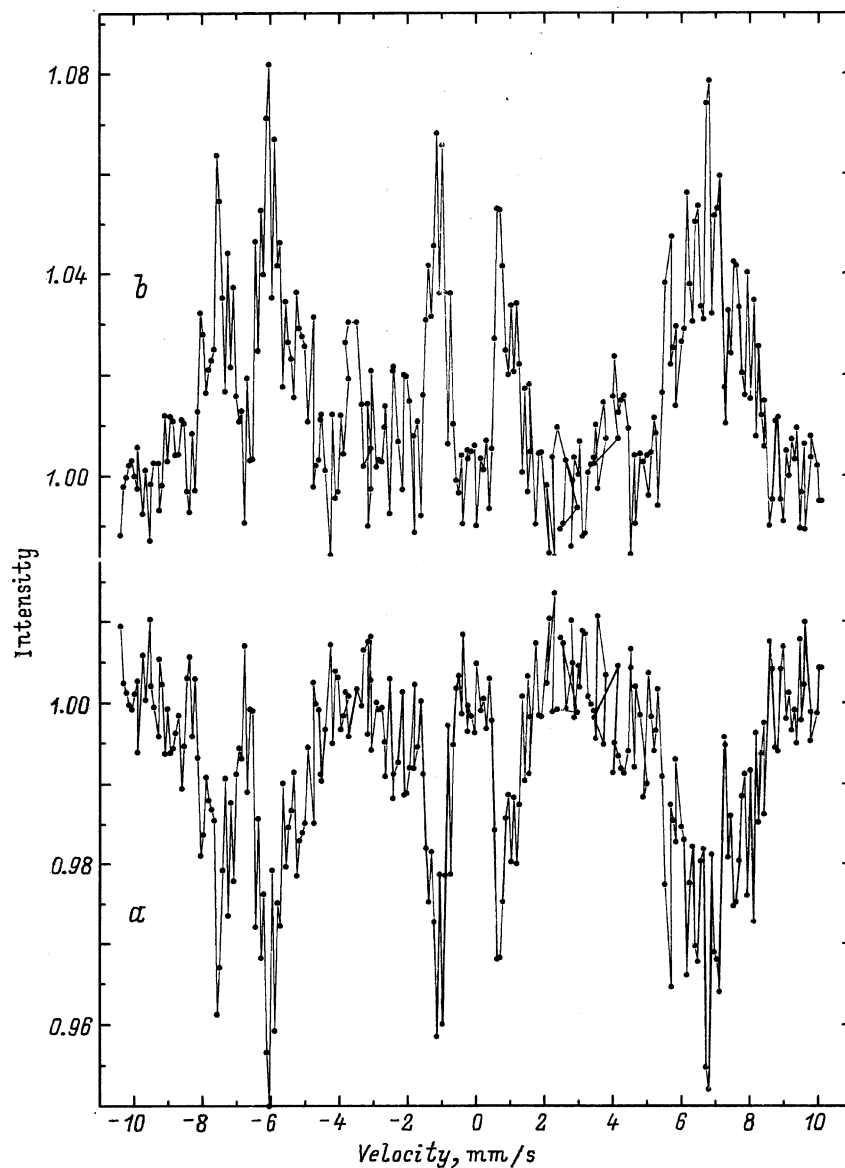
$$\theta = \arccos\left(\frac{4A_{1,6} - 3A_{2,5}}{4A_{1,6} + 3A_{2,5}}\right)^{1/2} \\ = \arcsin\left(\frac{(3/2)A_{2,5}/A_{1,6}}{1 + (3/4)A_{2,5}/A_{1,6}}\right)^{1/2}, \quad (1)$$

где $A_{1,6}$ — интенсивность первой и шестой линий, а $A_{2,5}$ — второй и пятой. Расчеты по формуле (1) интенсивностей линий спектра, снятого с регистрацией гамма-квантов и КОЭ, дали для угла θ значения, равные 0 и $\sim 30 \pm 5^\circ$ соответственно. Из этих результатов следует, что магнитные моменты ионов железа, занимающих положения в объеме исследуемой пленки, ориентированы перпендикулярно плоскости пленки и параллельно кристаллографической оси С.

Известно, что в случае замещения ионов Fe^{3+} диамагнитными катионами Al, Ga, Cr или Mn вводимые ионы размещаются по всем подрешеткам гексаферрита типа М равномерно [14]. Исключение составляет подрешетка 2b, ионы железа в которой остаются незамещенными вплоть до величин $x = 4-6$. Поэтому при таких замещающих ионах в гексаферритах типа М не наблюдается резкого изменения магнитных свойств по мере увеличения концентрации диамагнитного замещения, как это имеет место в случае замещения ионов железа ионами Sc, In или Zn [9,14]. Нарушение коллинеарности магнитной структуры при комнатной температуре в гексаферритах с замещающими ионами Al, Ga, Cr или Mn происходит при $x \geq 3$ (см. [10] и ссылки там). Магнитное упорядочение в таких ферритах разрушается при концентрациях $x \geq 6-8$.

В объеме исследуемых нами пленок не было обнаружено нарушения коллинеарности ориентации магнитных моментов оси С. По-видимому, концентрации диамагнитных катионов, замещающих ионы железа, недостаточна для возникновения неколлинеарной структуры в объеме пленки.

В поверхностном слое толщиной $\sim 300 \text{ nm}$ исследуемых пленок наблюдается другая ситуация, а именно магнитные моменты в этом слое ориентированы под углом к кристаллографической оси С. Возникновение такой разориентации моментов можно объяснить следующим образом. В ряде работ экспериментально было



Мессбауэровские спектры эпитаксиальной пленки гексагонального феррита $\text{Ba}_{0.87}\text{Bi}_{0.13}\text{Al}_{3.96}\text{Fe}_{8.04}\text{O}_{19}$, полученные при температуре 300 К с регистрацией гамма-квантов в геометрии пропускания их через образец (а), конверсионных и Оже-электронов, вылетевших из поверхностного слоя толщиной ~ 300 нм (b).

показано, что на поверхности слабоферромагнитных кристаллов [6,7], а также гексагональных ферритов [8–10] существует переходный поверхностный слой, ориентация магнитных моментов в котором отличается от направления моментов в объеме образца. Образуется этот переходный слой из-за понижения обменных взаимодействий вследствие присутствия поверхности. Другим фактором, влияющим на ориентацию магнитных моментов в поверхностном слое, может быть незначительное изменение состава по мере приближения к поверхности пленок, полученных методом эпитаксии из жидкой фазы. Дело в том, что при извлечении подложки с синтезированной на ней пленкой из раствора-расплава изменение температурных условий формирования поверхностного слоя пленки может привести к изменению свойств этого

слоя. В данной работе не ставилась задача изучения состава поверхностного слоя. Однако в [3–5] при исследованиях пленок железо-иттриевых гранатов были получены экспериментальные подтверждения изменения состава в поверхностном слое.

Таким образом, в настоящей работе с использованием метода одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии исследованы магнитные свойства объема и поверхностного слоя толщиной ~ 300 нм пленок гексагональных ферритов состава $\text{Ba}_{0.87}\text{Bi}_{0.13}\text{Al}_{3.96}\text{Fe}_{8.04}\text{O}_{19}$, синтезированных эпитаксией из жидкой фазы. Установлено, что магнитные моменты ионов железа, расположенных в объеме пленки, ориентированы по нормали к поверхности пленки и параллельно кристаллографической оси C , тогда как

моменты ионов железа, занимающих положения в поверхностном слое, отклонены от направления моментов в объеме пленки на угол $30^\circ \pm 5$. Возможно, что такое различие возникает как из-за присутствия поверхности, так и из-за изменения катионного распределения в поверхностном слое при переходе из объема к поверхности пленки.

Список литературы

- [1] А.С. Камзин, В.А. Боков, Е.С. Шер, Т. Катила, К. Риски, П. Хелисто. ФТГ **24**, 7, 2016 (1982).
- [2] K. Saneiyoshi, T. Toriyama, J. Itoh, K. Hisatake, S. Chikazumi. J. Magn. Magn. Mater. **31–34**, 705 (1983).
- [3] В.В. Рандошкин, А.Н. Шапошников, Г.Н. Шапошникова, А.В. Широков. Письма в ЖТФ **19**, 4 (1984).
- [4] Н.А. Грошенко, А.М. Прохоров, В.В. Рандошкин, М.Н. Тимошечкин, А.Н. Шапошников, А.В. Ширков, Ю.И. Степанов. ФТГ **27**, 2, 6 (1985).
- [5] А.С. Камзин, Ю.Н. Мальцев. ФТГ **39**, 7, 1248 (1997).
- [6] Г.С. Криничик, В.Е. Зубов. ЖЭТФ **69**, 2, 707 (1975).
- [7] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. ЖЭТФ **104**, 3489 (1993).
- [8] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум. Письма в ЖЭТФ **67**, 4, 798 (1998).
- [9] А.С. Камзин. ЖЭТФ **116**, 5, 1648 (1999).
- [10] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик. ФТГ **41**, 10, 1806 (1999).
- [11] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖТФ **16**, 16, 38 (1990).
- [12] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖТФ **19**, 8, 38 (1993).
- [13] Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Сб. статей под ред. В.И. Гольданского, Л.И. Крижанского, В.В. Храпова. Мир, М. (1977).
- [14] Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, В.И. Синявский. Магнитная микроструктура ферритов. Изд-во Казан. ун-та (1978).