

Б.К. Остафійчук, В.М. Пилипів, В.М. Ткачук, О.М. Ткачук,
О.О. Григорук, С.І. Яремій

Розподіл з глибиною параметрів надтонкої взаємодії в поверхневому шарі плівки залізо-ітрієвого гранату

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна*

В роботі з допомогою методу конверсійної електронної месбауерівської спектроскопії у поєднанні з хімічним травленням здійснено дослідження розподілу основних параметрів надтонкої взаємодії в поверхневому перехідному шарі епітаксійно вирощеної плівки залізо-ітрієвого гранату. Розглянуто зміну локальної симетрії в області резонансного ядра, його валентного стану і ступеня входження у гранатову структуру домішкових атомів.

Ключові слова: залізо-ітрієвий гранат, конверсійна електронна месбауерівська спектроскопія, надтонка взаємодія, квадрупольне розщеплення.

Стаття поступила до редакції 01.02.2007; прийнята до друку 15.06.2007.

Вступ

Магнітна макро- та мікроструктура плівок залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) тісно пов'язана з особливостями процесів їх епітаксійного вирощування. Неконтрольоване входження домішок на початковому і кінцевому етапах процесу епітаксії з розчину-розплаву та нерівноважність самого процесу росту є визначальними у формуванні магнітних властивостей плівок, які є важливими для створення сенсорних пристроїв візуалізації просторового розподілу неоднорідних магнітних полів чи магнітометрії ультрамалих полів. Існування перехідних шарів "плівка-повітря" та "плівка-підкладка", які іноді співрозмірні з однорідною частиною плівки, особливо гостро ставить питання вивчення особливостей формування їх магнітної мікроструктури та можливостей контрольованого впливу на них під час епітаксійного росту. Для розв'язання окреслених проблем одними з найбільш перспективних є комплексні дослідження з використанням конверсійної електронної месбауерівської (КЕМ) спектроскопії, резерфордівського зворотнього розсіювання і подальший чисельний аналіз даних експерименту та моделювання.

I. Об'єкти та методи дослідження

Розподіл основних параметрів надтонкої взаємодії в поверхневому перехідному шарі вивчався для плівки ЗІГ товщиною 10,2 мкм, вирощеної за стандартною технологією рідко-фазної епітаксії у промислових умовах на діелектричній немагнітній підкладці галій-гадолінієвого гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$ товщиною 500 мкм при температурі переохолодження розчину-розплаву $\Delta T = 10^\circ C$ (температурний режим підтримувався з точністю до $0,1^\circ C$). Стехіометрія плівки відповідає формулі $Y_{2,9907}Pb_{0,0093}Fe_3O_{12}$ при чутливості методики за $Pb \approx 5 \cdot 10^{-5}$ ат.%. Досліджувана плівка орієнтована в площині (111), кут розорієнтації не перевищував 7 мінут. Для вивчення магнітної мікроструктури застосовувався метод КЕМ спектроскопії. Спектрометр типу ЯГРС-4М працював у режимі постійних прискорень. Для покращення якості КЕМ-спектрів заліза у вихідній шихті використовувався оксид Fe_2O_3 , збагачений до 8 % ізотопом Fe^{57} . КЕМ-спектри Fe^{57} отримувалися при кімнатній температурі з використанням джерела гама-квантів Co^{57} в хромовій матриці з активністю ~ 30 мКи в режимі постійних прискорень. Для реєстрації конверсійних електронів використовувався пропорційний газопотоочний лічильник, що працював на суміші 96 % He + 4 % CH_4 . Калібрування КЕМ-спектрів заліза проводилось

Таблиця 1

Основні параметри месбауерівських спектрів заліза, розраховані для плівок ЗІГ після травлення поверхневого шару різної товщини

	Вихідн.	Перше травл.	Друге травл.	Третє травл.	Четверте травл.	Похибка
Товщина травлен. шару (нм)	0	20	40	60	80	±2
β_a (град)	77	78	82	70	72	±4
β_d (град)	72	73	87	71	73	
H_a , кЕ	495	483	480	493	489	±3
H_d , кЕ	393	385	381	385	382	
δ_a , мм/с	0,62	0,55	0,54	0,51	0,51	±0,03
δ_d , мм/с	0,40	0,33	0,35	0,35	0,26	
ΔE_a , мм/с	0,35	0,42	0,47	0,13	0,36	±0,03
ΔE_d , мм/с	-0,11	-0,04	0,08	-0,04	-0,01	
S_d/S_a	1,55	1,45	1,60	1,57	1,59	±0,02
n_d/n_a	1,46	1,36	1,51	1,48	1,49	±0,02
λ , мм/с	3,78	3,59	3,39	3,15	3,21	±0,02

відносно металічного α -Fe. Для дослідження розподілу мікрокристалічних параметрів плівок ЗІГ не тільки в тонкому поверхневому шарі, а й за глибиною всього перехідного шару “плівка-повітря”, розміри якого перевищують глибину виходу конверсійних електронів, метод КЕМ спектроскопії використовувався в роботі в поєднанні з хімічним травленням в ортофосфорній кислоті за методикою [1]. Температура травлення складала 115 °С, тому процесів, пов’язаних з дифузним перерозподілом елементів за підґратками, не відбувалося, що забезпечило мінімальний вплив хімічного травлення на властивості досліджуваних шарів.

II. Постановка задачі

Згідно результатів, отриманих в роботі [2] при вивченні орієнтаційної залежності виходу зворотньорозсіяних іонів ^4He від ядер Y, Fe, Gd, Pb , мозаїчністю кристалічної структури можна знехтувати. Вихід зворотньорозсіяних іонів гелію у випадку повної розорієнтації на порядок менший за аналогічний вихід у випадку падіння пучка вздовж кристалографічного напрямку $\langle 111 \rangle$. Поверхневий шар значно збіднений (на 17 %) ітрієм, концентрація якого приймає свої номінальні значення на глибинах ~ 45 нм. На цих же глибинах досягає свого номінального значення і концентрація заліза, поверхнєве значення якої є на 12 % меншим від об’ємного. Форма кривих нормованого виходу іонів He^+ свідчить, що практично всі атоми Pb займають ті ж місця, що й атоми Y , тобто заміщують їх (за кількісними оцінками – це не менше 80 % атомів).

Кристалічна структура ЗІГ належить до кубічної просторової групи $Ia\bar{3}d$, на елементарну ґратку припадає 16 кристалографічно еквівалентних іонів Fe в октакоординованих (a) порожнинах з точковою симетрією $\bar{3}$ та 24 еквівалентних іони Fe в тетракоординованих (d) порожнинах з точковою симетрією $\bar{4}$. Точкові групи для a - та d -позицій Fe визначають аксіальну симетрію тензорів градієнтів внутрішньокристалічних електричних полів (ГЕП), осі симетрії яких співпадають, відповідно, з кристалографічними напрямками $\{111\}$ та $\{100\}$. Месбауерівська спектроскопія дозволяє розділити вклади окремих груп іонів Fe з різними значеннями кута θ між напрямками ГЕП та вектором їх сумарного магнітного моменту, який є паралельним до напрямку ефективного магнітного поля H_{ef} на ядрах цих іонів. Таким чином, в загальному випадку месбауерівський спектр ЗІГ являє собою

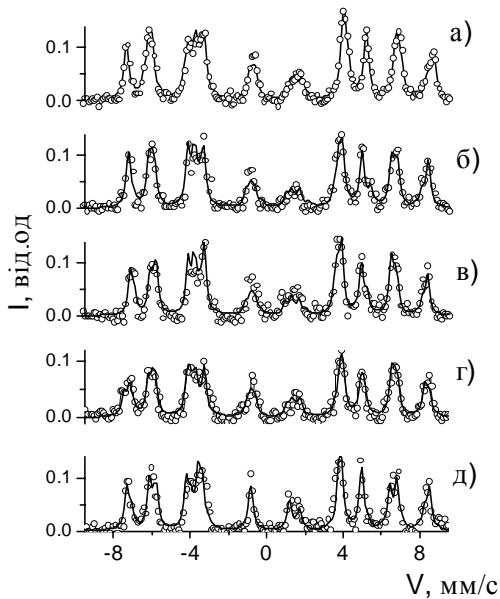


Рис. 1. КЕМ спектри плівки ЗІГ, отримані при травленні поверхневого шару різної товщини: а) вихідний; б) після першого травлення; в) після другого травлення; г) після третього травлення; д) після четвертого травлення.

суперпозицію семи парціальних секстетів. Для монокристалічних плівок $Y_3Fe_5O_{12}$ з орієнтацією в площині (111) набір кутів скорочується до трьох: $\theta_{a_1} = 0$, $\theta_{a_2} = 70^\circ 52'$, $\theta_d = 54^\circ 44'$, і месбауерівський спектр можна апроксимувати трьома компонентами зі співвідношенням інтегральних інтенсивностей $S_d : S_{a_1} : S_{a_2} = 6 : 3 : 1$. Магнітне впорядкування в структурі ЗІГ визначається величиною електростатичних полів, наведених на ядра заліза іонами ґратки і власними електронними оболонками з нецентральносиметричним розподілом заряду. Антиферромагнітне впорядкування в ЗІГ виникає як наслідок опосередкованої взаємодії між іонами Fe через іони кисню. Магнітні моменти Fe^{3+} , згідно [4], рівні: $m_{24d} = 4.2 \mu_B$, $m_{16a} = -4.0 \mu_B$.

III. Результати експерименту та їх обговорення

Результати КЕМ спектроскопічних досліджень вихідного зразка та серії з чотирьох протравлених зразків наведено на рис.1. Розрахункові значення параметрів надтонкої взаємодії подані в табл. 4.4.

Із результатів, поданих в табл.1, видно, що розподіл заліза за підґратками є неоднорідним і змінюється з товщиною приповерхневого шару плівки. Особливо значні зміни параметрів КЕМ спектрів зафіксовані після першого та другого травлень. Фактично цей об'єм плівки є неоднорідним за всіма параметрами надтонкої взаємодії, що свідчить про його шарувату структуру у валентному, мікрокристалічному та магнітному плані. Поверхневий шар приблизно такої товщини, як свідчать результати досліджень методом вторинно-іонної мас-спектрометрії, є найбільш неоднорідним у концентраційному плані та формується при виїзді підкладки з плівкою із розчину-розплаву.

По мірі просування вглиб плівки значення всіх

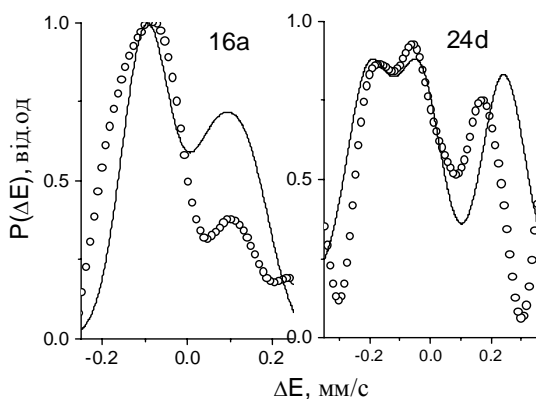


Рис. 2. Функція розподілу квадрупольного розщеплення на месбауерівському ядрі в поверхневому шарі плівки ЗІГ.

параметрів надтонкої взаємодії наближаються до своїх номінальних величин. Так, наприклад, відно-

шення n_d/n_a заселеностей d - та a -підґраток катіонами заліза прямує до відношення кристалографічних заселеностей відповідних позицій, яке згідно стехіометричної формули $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$, рівне 1,5. Ширина месбауерівської лінії λ (найбільш структурно-чутливий параметр), значення якої максимальне на поверхні зразка, також зменшується до мінімуму по мірі просування вглиб плівки.

Зростання кута орієнтації магнітних моментів атомів Fe^{3+} в приповерхневому шарі плівки свідчить про зміну тут параметрів надтонкої взаємодії. Різниця у величині кутів магнітної орієнтації на поверхні та в глибині плівки досягає величини $\sim 10^\circ$. Така її величина не може бути пояснена тільки особливостями магнітної мікроструктури перехідного шару. Крім концентраційної та магнітної неоднорідності, характерним для епітаксійних плівок є значне зменшення сталої ґратки [3], викликане значною входженням гранатозаміщуючих компонент внаслідок зменшення швидкості росту при отриманні достатньо товстих плівок (товщина такого перехідного шару збільшується з ростом товщини вирощуваних епітаксійних плівок).

В поверхневому шарі спостерігається також неколінеарність магнітних моментів в a - та d -підґратках, яка, як відомо, може виникати при заміщенні магнітоактивних іонів Fe^{3+} іонами домішкових елементів. Так, значно зростає в цих областях концентрація іонів Pb (як за нашими даними, так і за даними інших джерел). При цьому іони Pb можуть як займати додекаедричні вузли, так і, в значній мірі, заміщувати магнітоактивні іони. Така неколінеарність, як показують дослідження, взагалі є характерною для приповерхневих шарів плівок ЗІГ, отриманих методом рідкофазної епітаксії.

Глибина залягання перехідного шару, як впливає з даних таблиці 1, може бути оцінена величиною близько 40-60 нм, що корелює із даними ВІМС – досліджень. Така неоднорідність плівки може бути пояснена складною ростовою динамікою епітаксії поверхневих шарів, які формуються в момент виїзду підкладки з розплаву при зміні температурного режиму та дифузних ростових умов.

Аналіз поведінки функції імовірності квадрупольного розщеплення $P(\Delta E)$ на месбауерівському ядрі показав, що розподіл заліза є неоднорідним не тільки за підґратками, але і за нееквівалентними кристалографічними положеннями всередині кожної з підґраток зокрема. На поверхні зразка $P(\Delta E)$ приблизно відповідає теоретично розрахованому (рис. 2), що є не зовсім зрозумілим, якщо прийняти до уваги максимальну концентраційну неоднорідність цієї області. Можна припустити, що одним із визначальних факторів при цьому є те, що мікрокристалічний стан в поверхневому шарі формується вже після відриву плівки з підкладкою від поверхні розчину-розплаву.

Вигляд $P(\Delta E)$ в області перехідного шару (рис. 3) свідчить про значне спотворення симетрії локального оточення резонансного ядра. При цьому більшого спотворення зазнає $24d$ -підґратка заліза. Це може

бути поясненим меншою кількістю атомів у першій координаційній сфері, а, значить, і більшою чутливістю до її спотворення, з одного боку, та селективним характером заміщення – з другого. Функція $P(\Delta E)$ наближається до свого розрахункового вигляду тільки після стравлення всього перехідного шару “плівка-повітря”.

Висновки

1. Внаслідок нерівноважності процесу епітаксії хімічний склад та катіонний розподіл елементів за підгратками є неоднорідним і суттєво змінюється з товщиною приповерхневого шару плівки. Поверхневий об'єм плівки товщиною до 40 нм (знятий після перших двох травлень) є неоднорідним за всіма параметрами КЕМ-спектрів, що підтверджує результати роботи [2] про найбільшу неоднорідність поверхневого шару аналогічної товщини в концентраційному відношенні, отриману нами із досліджень методом вторинно-іонної мас-спектрометрії і пояснену формуванням цього шару при виїзді підкладки із розчину-розплаву.
2. Виявлена різниця величин кутів магнітної орієнтації на поверхні та в глибині плівки ($\sim 10^0$) пояснюється як концентраційною та магнітною неоднорідностями, так і характерним для епітаксійних плівок значним зменшенням сталої гратки, викликаним зміною входження гранатозаміщуючих компонент внаслідок зменшення швидкості росту при отриманні достатньо товстих плівок (товщина перехідного шару збільшується з ростом товщини вирощуваних епітаксійних плівок).
3. Товщина перехідного шару сягає величини ~ 40 - 60 нм, що корелює з даними роботи [2].

4. Функція ймовірності квадрупольного розщеплення $P(\Delta E)$ в області перехідного шару свідчить про суттєвіше спотворення $24d$ -підгратки заліза, що пояснюється меншою кількістю атомів у

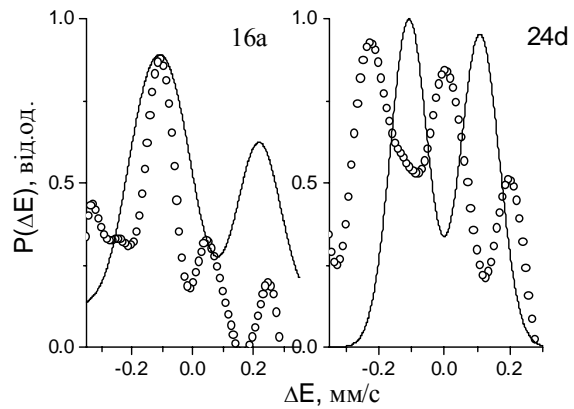


Рис. 3. Функція розподілу квадрупольного розщеплення на месбауерівському ядрі в плівці ЗІГ після другого травлення

першій координаційній сфері та селективним характером заміщення.

Остафійчук Б.К. – д.ф.-м.н., професор;
Пилипів В.М. – к.ф.-м.н., доцент;
Ткачук В.М. – к.ф.-м.н., доцент;
Ткачук О.М. – к.ф.-м.н., доцент;
Григорук О.О. – аспірант;
Яремій С.І. – аспірант.

- [1] В.В. Рандошкин, А.Н. Шапошников, Г.В. Шапошникова, А.В. Ширков. Исследование пленок железо-иттриевого граната методом рентгенофотозлектронной спектроскопии // *Письма в ЖТФ*, **10(4)**, сс. 224-227 (1984).
- [2] Б.К. Остафійчук, В.М. Ткачук, В.М. Пилипів. Вплив режиму епітаксії на магнітну мікроструктуру перехідних шарів плівок ЗІГ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1(2)**, сс. 319-334 (2000).
- [3] С.П. Конаков, А.К. Ткалич, М.Л. Шунегин. Структурные неоднородности эпитаксиальных магнитных гранатов, содержащих ионы висмута // *Межвузовский сборник: Материалы электронной техники*. Москва, сс. 83-88 (1989).
- [4] С.В. Вонсовский, *Магнетизм*. М., Наука, 1032 с (1971).

В.К. Ostafiychuk, V.M. Pylypiv, V.M. Tkachuk, О.М. Tkachuk,
 О.О. Grygoruk, S.I. Jaremiy

The Distribution of Superfine Interaction's Parameters in Superficial Layers of Epitaxial Yttrium Iron Garnet Films

Vasyl Stefanyk Prekarpathion National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The distribution of superfine interaction's parameters in superficial layers of epitaxial yttrium iron garnet films on the base of Mössbauer spectroscopy data and layered etching are investigated. The local symmetry changes in the resonance nucleus regions, nucleus valency state and grade of impurity atoms insertion into garnet structure are discussed.

Key words: yttrium iron garnet, conversion electron mössbauer spectroscopy, superfine interaction, quadrupole splitting.