

УДК 538.975 PACS NUMBERS: 76.80+Y

Вплив режиму епітаксії на магнітну мікроструктуру перехідних шарів плівок ЗІГ

Б.К.Остафійчук, В.М.Ткачук, В.М.Пилипів

*Прикарпатський університет ім. В. Стефаника, кафедра матеріалознавства і новітніх технологій, Україна,
76000, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57, E-mail: valeriy@pu.if.ua*

Проаналізовано вплив обертання підкладки на різних етапах епітаксії на особливості формування перехідного шару плівка-повітря. Показано, що плівки ЗІГ є неоднорідними не тільки в концентраційному а і мікромагнітному плані. Неконтрольоване входження домішкових атомів, яке є максимальним на кінцевому етапі епітаксії, призводить до виникнення неколінеарної магнітної структури. Результати, отримані методом КЕМС, знаходять опосередковане підтвердження даними індуктивно-частотних температурних вимірювань.

Ключові слова: залізо-ітрієвий гранат, КЕМС, ефективне магнітне поле, квадрупольне розщеплення, поверхневий шар.

Стаття постуила до редакції 24.04.2000; прийнята до друку 25.05.2000.

Структура гранату є досить рухливою, що зумовлює можливість конкурентного входження на етапі епітаксії в ті чи інші кристалічні позиції катіонів різного типу (як іонів основних гранатотворчих компонент, так і атомів розчинника чи матеріалу тигля). Наслідком цього є шарувата структура вирощуваних методом рідкофазної епітаксії плівок залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) та зміна їх магнітних параметрів по товщині [1]. Особливо сильні та неконтрольовані флуктуації магнітних властивостей відбуваються в області перехідних шарів повітря – плівка та плівка – підкладка.

Враховуючи те, що особливості технології суттєво впливають мікрокристалічну однорідність по товщині, методом рідкофазної епітаксії з використанням одного розчину-розплаву $PbO-V_2O_5$ на галій-гадолінієвій підкладці з орієнтацією $\langle 111 \rangle$ було вирощено та досліджено три типи плівок $Y_3Fe_5O_{12}/Gd_3Ga_5O_{12}$:

а) занурення, ріст та підйом підкладки з обертанням зі швидкістю 60 об/хв;

б) занурення і підйом підкладки без обертання, ріст плівки з обертанням зі швидкістю 60 об/хв;

с) занурення, ріст та підйом підкладки без обертання.

Ріст плівок в усіх трьох випадках відбувався в ідентичних температурно-часових умовах на горизонтально розміщену підкладку, яка могла обертатись навколо вертикальної осі із заданою швидкістю. Повний час всього епітаксійного процесу не перевищував 20с, тому виділити окремі етапи епітаксії можна тільки чисто схематично. Такі малі часи епітаксії вибрано для того, щоби товщина плівок ЗІГ була співрозмірною з товщиною інформаційного шару методу КЕМС, який для гранатових структур не перевищує 150нм [2]. Для першого та третього випадків процес епітаксії можна вважати у повній мірі стаціонарним, в той час як у другому

випадку спостерігається порушення динамічної рівноваги.

Експериментальні конверсійні електронні месбауерівські (КЕМ) спектри заліза від досліджуваних плівок, отримані з використанням джерела γ -квантів ^{57}Co активністю 90мК в хромовій матриці при кімнатній температурі на спектрометрі ЯГРС-4М, зображено на рис.1, а величини параметрів надтонкої взаємодії, отримані їх математичною обробкою, приведено в таб.

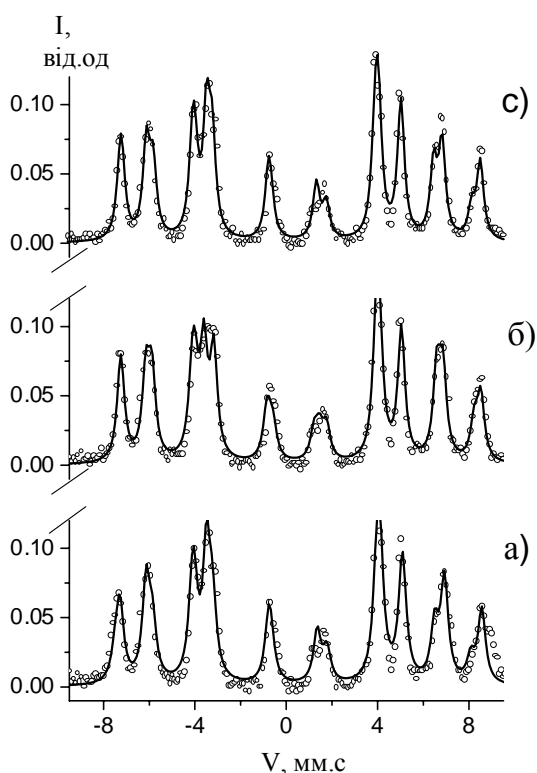


Рис.1. КЕМ спектри плівок ЗІГ, отриманих при різних умовах епітаксії. а),б),с) – відповідні режими епітаксії.

Аналіз цих результатів показує, що заселеність іонами Fe^{3+} а- та d-кристалічних позицій залежить від ростових умов та міняється по товщині плівки (результати ВІМС профілювання на рис.2). При відхиленні від традиційного режиму епітаксії (режим (а)) стехіометрія заселеності може порушуватись на користь окта-підгратки. З досліджень, проведених іншими авторами відомо, що зміна температурних умов при виході підкладки з плівкою з розчину-розплаву, коли зароджується і формується поверхневий

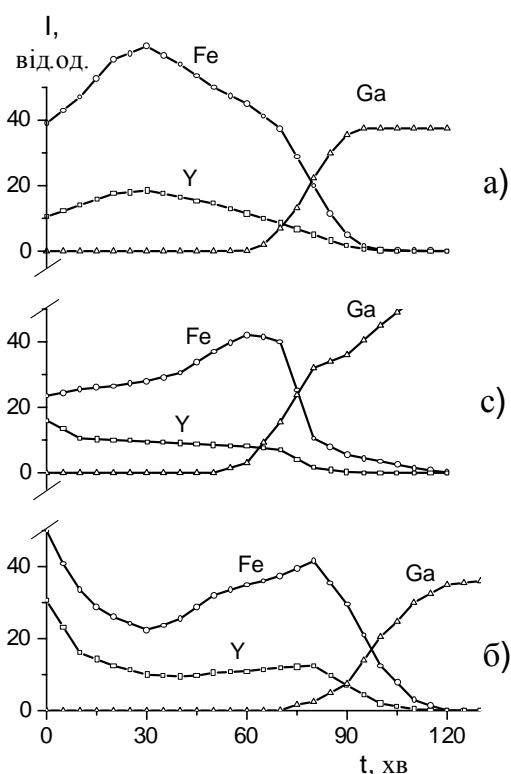


Рис.2. Залежність інтенсивності струму вторинних іонів основних компонент від часу розпилення епітаксійної плівки ЗІГ, вирощеної в різних умовах.

перехідний шар, впливає на заселеність різних кристалічних позицій. Так, за даними [3], в приповерхневому шарі товщиною до 300нм відношення n_d/n_a зменшується до 95% від об'ємного. Це підтверджується також теоретичними розрахунками, в яких проаналізовано залежність катіонного розподілу від ростової температури [4].

Концентраційна неоднорідність проявляється в поведінці ряду параметрів КЕМ спектрів. Характерним є те, що не просто міняються параметри надтонкої взаємодії, а проходить спотворення локального оточення месбауерівського атому як в а-, так і в d- положенні. Причиною цього є як зміна катіонного розподілу по підгратках, так і зростання входження іонів розчинника та матеріалу тигля в гранатову структуру на кінцевих етапах епітаксії при формуванні перехідного шару повітря-плівка. В цій-же області концентрація кисню на 15-20% менша від об'ємної, що викликає значну кількість

Таблиця

Основні параметри КЕМ спектрів заліза епітаксійних плівок ЗІГ, отриманих при різних умовах епітаксії

	Занурення, ріст і витягування без обертання	Занурення та витяг без, ріст з обертанням	Занурення, ріст та витяг з обертанням	Похибка
Товщина плівки (нм)	150	192	189	
β_a (град.)	82	80	81	± 2
β_d (град.)	78	76	79	
H_a , кОе	486	490	488	± 3
H_d , кОе	380	383	386	
δ_a , мм/с	0.55	0.57	0.55	± 0.03
δ_d , мм/с	0.31	0.34	0.39	
ΔE_a , мм/с	0.35	0.28	0.34	± 0.03
ΔE_d , мм/с	-0.03	-0.07	-0.19	
S_d/S_a	1.52	1.54	1.60	± 0.02
n_d/n_a	1.43	1.45	1.51	± 0.02
Γ , мм/с	4.18	4.59	4.15	± 0.03
T_c , К	517.6	520.1	523.1	± 0.3

розірваних ланцюжків надобмінної взаємодії.

З даних математичної обробки спектрів резерфордівського зворотнього розсіювання відомо [5], що стехіометричний склад плівки, вирощеної по умові (а) може бути представлений формулою $Y_{3-x}Pb_xFe_5O_{12}$, де параметр $x \approx 0.004$. Концентраційний розподіл Pb по товщині плівки в межах похибки методу ВІМС для всіх трьох режимів епітаксії приблизно однаковий, а його характерний вигляд приведено на рис.3. На поверхні спостерігається значний ріст входження в гранатову структуру як Pb, так і Gd. Таке неконтрольоване входження домішкових атомів, на наш погляд, може бути одним із факторів, що викликають неколінеарну орієнтацію магнітних моментів іонів Fe^{3+} в а- та d-підгратках в приповерхневому шарі. Входження платини,

чи інших атомів розчинника в межах чутливості методу ВІМС не зафіксовано.

Ширина лінії парціальних підспектрів Γ (найбільш структурно чутливий параметр) максимальна для умови епітаксії (б), що говорить про максимальну спотвореність локального оточення мессбауерівського атому в цьому випадку. При цьому-ж режимі епітаксії поверхневий шар плівки є найбільш неоднорідним в концентраційному плані. Заселеність Fe-іонами d-підгратки заліза спадає на 7-8% в порівнянні з об'ємним.

Ріст величини ізомерного зсуву свідчить про зростання ступеня ковалентності хімічного зв'язку $Fe_a^{3+}-O^{2-}-Fe_d^{3+}$ в перехідному шарі. Незначне зростання величини магнітного поля на ядрі як для а- так і для d-підграток, яке однак перевищує похибку його визначення, також може

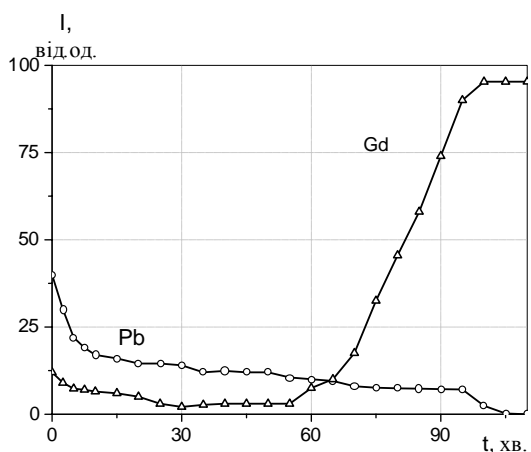


Рис.3. Характерна залежність струму вторинних іонів Pb і Gdс від часу розпалення епітаксійної плівки ЗІГ.

служити опосередкованим підтвердженням цього факту.

месбауерівському ядрі. Якщо для випадків епітаксії (а) та (с) її вигляд відповідає кристалічній заселеності відповідних нееквівалентних положень в гранатовій структурі, то для умови (б) на ній для 16а-позиції експериментальні піки зсунуті відносно теоретично розрахованих (рис.4). Для d-положення характерним є поява порушення заселеності різних нееквівалентних положень. Така поведінка $P(\Delta E)$ може бути викликана спотвореним локальним оточенням в області месбауерівського ядра.

З даними КЕМС корелюють результати індуктивно-частотних температурних вимірювань. Розраховані за ними значення температури Кюрі T_c плівок ЗІГ, вирощених при різних умовах епітаксії, приведено в таблиці.

Температура Кюрі магнітного окислу

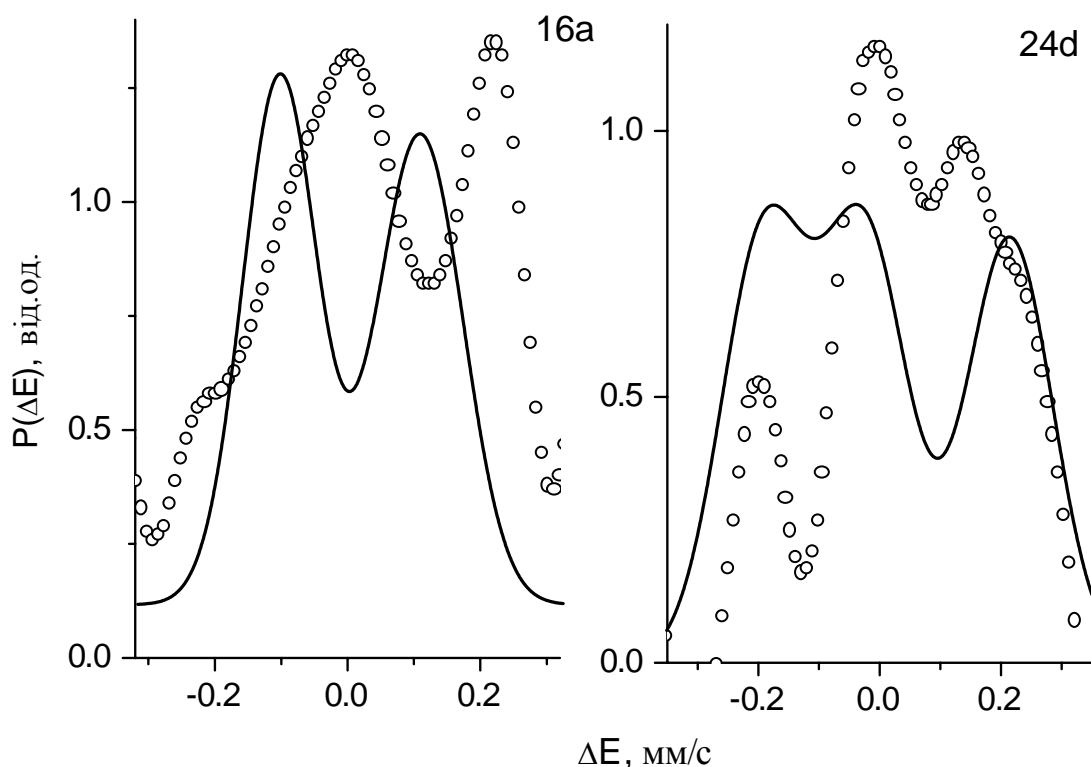


Рис.4. Функція розподілу квадрупольного розщеплення $P(\Delta E)$ на месбауерівському ядрі в плівці ЗІГ, вирощеній по умові (б). Суцільна лінія – теоретичний розрахунок; точки – розрахунок за експериментальним КЕМ спектром.

Чутливим до локального оточення є також функція $P(\Delta E)$ – імовірність розподілу квадрупольного розщеплення на

визначається кількістю надобмінних зв'язків на одну формульну одиницю [6], тому за її зміною при переході від одного зразка до

іншого можна судити про зміну їх кількості. Така зміна може відбуватися як внаслідок заміщення іонів Fe^{3+} домішковими атомами, розриву ланцюжків надобмінної взаємодії $\text{Fe}_a^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}_d^{3+}$, зміни кута чи відстані цієї взаємодії, обумовленому дефектністю гранатової структури та нестехіометричним по кисню станом плівки. Виділити якийсь конкретний механізм зміни T_c є проблематично. Можна відзначити, що найбільше з усіх трьох випадків значення T_c є у плівки, вирощеної по умові (а) і зумовлене воно, на наш погляд, її стехіометричним складом по товщині (див рис.5).

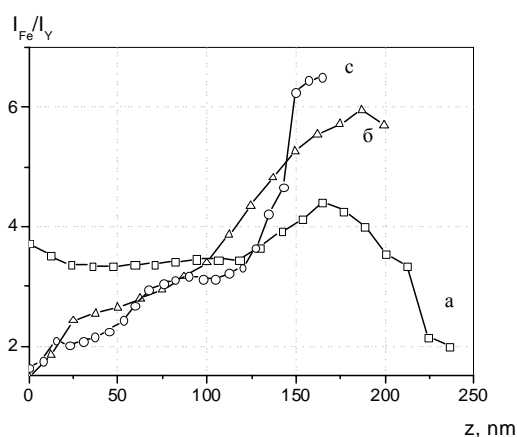


Рис.5. Співвідношення інтенсивностей струму вторинних іонів заліза та ітрію по товщині плівок $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, отриманих при різних умовах епітаксії.

При режимі (с) спостерігається початкове зростання концентрації елементів з виходом на максимум та подальшим спадом і виходом майже на однорідний розподіл. Така поведінка може бути пояснена конкуренцією в ході епітаксії двох процесів: з одного боку виходом кристалотворчих компонент із ростової зони та утворенням епітаксійної плівки; з другого боку – підживленням зони росту за рахунок дифузійних процесів із об'єму розчину-розплаву. Лімітуюча дія цих процесів призводять до обмеження швидкості росту плівки, про що свідчить товщина отримуваної плівки, яка з усіх трьох режимів є найменшою. Не останнє значення відіграє наявність в ростовій зоні певної кількості розчинених іонів підкладки,

концентрація яких по мірі росту спадає до нуля. Внаслідок мінімального механічного перемішування розчину-розплаву при епітаксії у відсутності обертання товщина перехідного шару по гадолінію (рис.3.) є мінімальною і складає ~ 40 нм. За перехідний шар ми приймали область, де інтенсивність мас-спектральної лінії Gd спадає з 85% до 15%.

Режим (а) – вихід ВІМС сигналу від основних компонент на максимум є досить пологим. Така його поведінка зумовлена впливом обертання підкладки на перемішування розчину –розплаву в ростовій зоні. Це призводить до гомогенізації входження компонент в епітаксійну плівку та формування її стехіометричного складу по товщині (за виключенням початкових етапів епітаксії) (рис.5). Товщина перехідного шару по гадолінію в цьому випадку складає ~ 50 нм, а плівка по всій товщині є стехіометрично неоднорідна.

Відношення інтенсивностей мас-спектральних ліній більш коректне для оцінки однорідності розподілу компонент. Абсолютна інтенсивність мас-спектрального сигналу, крім самої концентрації елементу, залежить від присутності інших неконтрольованих домішок. Так, флуктуації концентрації кисню суттєво (на порядок) впливають на коефіцієнт виходу та зарядовий стан розпилених іонів.

Обертання підкладки тільки на етапі росту дає найбільш неоднорідний розподіл компонент по товщині як в концентраційному, так і в стехіометричному плані. Включення обертання підкладки вже після формування перехідного шару плівка-підкладка призводить до порушення дифузійної рівноваги, яка починає виникати. Для її встановлення в цих нових умовах потрібен додатковий час. Це в повній мірі відноситься і для моменту виключення обертання підкладки перед завершенням процесу епітаксії. Перехідний шар плівка-підкладка (по гадолінію) в цьому випадку є максимально широким і досягає ~ 80 нм.

Виходячи з всього вищесказаного можна запропонувати наступну модель процесу епітаксії. У відсутності обертання підкладки

визначальними у формуванні плівки є дифузні процеси перерозподілу компонент. Концентраційний максимум формується на початковому етапі епітаксії, а далі іде зменшення концентрації елементів до встановлення дифузної динамічної рівноваги в ростовій зоні.

При обертанні підкладки на протязі всього етапу епітаксії така рівновага встановлюється значно пізніше внаслідок додаткового механічного перемішування прилеглих до зони епітаксійного росту областей розчину-розплаву. Існує також достатньо тонкий перехідний граничний шар в ростовій зоні, де визначальними є дифузні процеси переміщення гранатотворчих компонент.

По третій умові, внаслідок включення обертання вже на етапі епітаксії

(формування перехідного шару плівка-підкладка відбувається при нерухомій підкладці), спостерігається досить складна концентраційна залежність: на розподілі виникають два максимуми, які відповідають динамічній рівновазі епітаксійних процесів при наявності та відсутності обертання.

Характерним і спільним для всіх трьох випадків є наявність поверхневого перехідного шару товщиною 20-30нм, властивості якого, однак, визначаються передісторією самого процесу рідкофазної епітаксії. На це вказує злом кривих в цій області на рис.5. Можна припустити, що його поява викликана як зміною температурного режиму процесу епітаксії при виході плівки з розплаву, так і її формуванням вже після відриву від поверхні розчину-розплаву.

- [1] С.И.Ющук. Слоистая структура эпитаксиальных пленок железо-иттриевого граната// *ЖТФ*, **69(12)**, с.62-64 (1999).
- [2] О.М.Ткачук, В.М.Ткачук. Мессбауерівські дослідження залізо-ітрієвого гранату, імплантованого важкими іонами// *УФЖ*, **44(3)**, с.391-393 (1999).
- [3] А.С.Камзин, Ю.Н.Мальцев. Исследование распределения катионов в приповерхностном слое и объеме пленок замещенных ферритов-гранатов// *ФТТ*, **39(7)**, с.1248-1252 (1997).
- [4] *Технология производства материалов магнитoeлектроники*. Под ред Л.М.Летюка. М.: Металлургия (1994).
- [5] В.М.Пылыпив. Влияние ионной имплантации и отжига на формирование кристаллической и магнитной структуры эпитаксиальных пленок железо-иттриевого граната. *Диссертация на соиск. кандидата физ.-мат. наук*. Киев, институт металлофизики (1990).
- [6] M.A.Gilleo. Ferromagnetic insulators: garnets-ferromagnetic materials, v.2. Ed. by Wohlfarth, Nort-Holland Publishing Company (1980).

The influence of the epitaxy regime on magnetic microstructure YIG film transition layers

В.К.Остафійчук, В.М.Ткачук, В.М.Пилипів

Precarpathian University, Department of the material science and newest technology Shevchenko Str.57, 76000 Ivano-Frankivsk, Ukraine, E-mail: valeriy@pu.if.ua

The influence of substrate rotation during different stages of epitaxy on the peculiarities of the surface layer formation has been analyzed. In this article have been show that YIG films are not homogeneous in concentration and micromagnetic viewpoint. Noncontrolled inculcation of the impure atoms at the epitaxy final stage is maximum and are resulting in formation the noncollinear magnetic structure. The results have been obtained by CEMS method and confirmed by dates of inductive-frequency temperature measurements.