

**РОЗПОДІЛ З ГЛИБИНОЮ ПАРАМЕТРІВ
МАГНІТНОЇ МІКРОСТРУКТУРИ
В ЕПІТАКСІЙНІЙ ПЛІВЦІ ЗАЛІЗО-ІТРИЄВОГО ГРАНАТУ**

**В. О. Коцюбинський, В. М. Пилипів, Б. К. Остафійчук, В. Д. Федорів,
В. М. Ткачук, О. З. Гарпуль**

*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
Івано-Франківськ, Україна,*

Надійшла до редакції 25. 05. 2014

Методом конверсійної електронної месбауерівської спектроскопії, поєднаним з хімічним травленням, досліджено розподіл параметрів магнітної мікроструктури з товщиною приповерхневого шару епітаксіальних плівок залізо-ітрієвого гранату. Показано, що зміна ступеня валентності заліза $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, зумовлена ростовим входженням в кристалічну структуру ЗІГ іонів Pb^{4+} , Pb^{2+} та Pt^{4+} , має місце в приповерхневих шарах плівки товщиною 0,15—0,18 мкм. Встановлення стехіометричних значень заселеностей окта- і тетраедричних підґраток структури катіонами заліза відбувається на глибині 0,40—0,50 мкм. Доведено, що найбільш чутливими до змін ближнього оточення є октакоординовані іони заліза. Простежено зміни просторової орієнтації магнітних моментів *a*- та *d*-підґраток з товщиною приповерхневого шару плівки залізо-ітрієвого гранату.

Ключові слова: залізо-ітрієвий гранат, хімічне травлення, конверсійна електронна месбауерівська спектроскопія, магнітна мікроструктура.

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПО ГЛУБИНЕ
МАГНИТНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ
В ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ПЛЕНКЕ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА**

**В. О. Коцюбинский, В. М. Пилипов, Б. К. Остафийчук, В. Д. Федоров,
В. М. Ткачук, О. З. Гарпуль**

Методом конверсионной электронной месбауэровской спектроскопии, совмещенным с химическим травлением, исследовано распределение параметров магнитной микроструктуры по толщине приповерхностного слоя эпитаксиальных пленок железо-иттриевого граната. Показано, что изменение валентности железа $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, обусловленное входжением в кристаллическую структуру граната ионов Pb^{4+} , Pb^{2+} и Pt^{4+} , наблюдается в приповерхностных слоях пленки толщиной 0,15—0,18 мкм. Стехиометрические значения заселенностей окта- и тетраэдрических подрешеток катионами железа устанавливаются на глубине 0,40—0,50 мкм. Показано, что октакоординированные ионы железа наиболее чувствительны к изменениям симметрии ближнего окружения. Прослежены изменения пространственной ориентации магнитных моментов *a*- и *d*-подрешеток по толщине приповерхностного слоя пленки железо-иттриевого граната.

Ключевые слова: железо-иттриевый гранат, химическое травление, конверсионная электронная месбауэровская спектроскопия, магнитная микроструктура.

**PARAMETER DISTRIBUTION IN DEPTH
MAGNETIC MICROSTRUCTURE
EPITAXIALNOY FILM IN YTTRIUM IRON GRANATA
V. O. Kotsyubinsky, V. M. Pylypiv, B. K. Ostafiychuk, V. D. Fedorov,
V. M. Tkachuk, O. Z. Garpul**

The magnetic microstructure parameters distribution through the thickness of the epitaxial iron garnet films surface layer is investigated by the method of Conversion electron Mössbauer spectroscopy combined with chemical etching. It is shown that the degree of iron valence change $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ in the crystal structure of YIG, caused by ions Pb^{4+} , Pb^{2+} and Pt^{4+} entry, takes place in the surface layers of the film with thickness 0,15—0,18 mkm. Installing the stoichiometric values of octa- and

tetrahedral cation sublattice populations occurs at a depth of 0,40—0,50 mkm. It is proved that the most sensitive to changes in neighbor surroundings are octahedral coordinated iron ions. Changes in the spatial orientation of the magnetic moments of the octa- and tetra-sublattices though the thickness of the yttrium iron garnet film surface layer are traced.

Keywords: yttrium iron garnet, chemical etching, Conversion electron Mössbauer spectroscopy, magnetic microstructure.

ВСТУП

Експлуатаційні характеристики пристроїв на основі ферит-гранатових плівок (ФГП), в тому числі і плівок залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ), визначаються, здебільшого, магнітними властивостями приповерхневого шару (ППШ), які, в свою чергу, пов'язані з його дефектністю та присутністю поля пружних деформацій. Таким чином, досягнення заданих структурних і магнітних властивостей ППШ ФГП є актуальним завданням, розв'язання якого дозволить оптимізувати функціональні можливості мікрота наноелектронних пристроїв. Зокрема, для створення пристроїв візуалізації просторового розподілу параметрів магнітного поля необхідними є детальні дослідження впливу на магнітну мікроструктуру ППШ плівок ЗІГ умов епітаксійного вирощування. Визначальними у формуванні магнітних властивостей плівок є неконтрольоване входження домішок на початковому і кінцевому етапах процесу епітаксії з розчину-розплаву та нерівноважність самого процесу росту. Існування перехідного шару «плівка-повітря», товщина якого в ряді випадків співмірна з однорідною частиною плівки, зумовлює необхідність вивчення особливостей формування його магнітної мікроструктури та можливостей контрольованого впливу на неї безпосередньо в процесі епітаксійного росту. Особливу вагу при цьому мають дослідження методом конверсійної електронної месбауерівської (КЕМ) спектроскопії, поєднані з пошаровим травленням та чисельним аналізом результатів експерименту і моделювання.

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В ряді робіт, зокрема [1, 2], відзначалася типовість формування для епітаксійних ФГП перехідних шарів «плівка-підкладка» та «плівка-повітря» при їх вирощуванні

методом Чохральського. Товщина цих шарів залежить від режимів росту, і в першу чергу — від частоти обертання підкладки та швидкості витягування її з розчину-розплаву. Збіднення дифузійного шару розплаву феритоутворюючими компонентами і входження в структуру плівки з розчинника іонів Pb^{2+} , Pb^{4+} та Pt^{4+} порушує електронейтральність, веде до появи в тетра-порожнинах іонів Fe^{2+} і, загалом, до утворення перехідного шару «плівка-повітря». В цій роботі нами вивчався розподіл параметрів магнітної мікроструктури плівок ЗІГ у ППШ та в області, де максимальною є ймовірність генерації радіаційних дефектів при типових режимах іонної імплантації. Реалізовувалося пошарове дослідження методом КЕМ спектроскопії (глибина виходу електронів конверсії менша за товщину перехідного шару «плівка-повітря»). Для цього застосовувалося хімічне травлення плівки ЗІГ (товщиною 10,2 мкм), вирощеної на підкладці гадоліній-галієвого гранату. Травлення здійснювалося за методикою [3] в ортофосфорній кислоті при температурі 388 К, що забезпечило низьку ймовірність перебігу процесів дифузійного перерозподілу елементів за підгратками. Товщина стравленого шару вважалася прямо пропорційною до часу травлення, швидкість якого складала 5 нм/хв. Спектрометр типу ЯГРС-4М працював у режимі постійних прискорень. Для покращення якості КЕМ спектрів у вихідній шихті використовувався оксид Fe_2O_3 , збагачений до 8 % ізотопом Fe^{57} . КЕМ спектри отримувалися при кімнатній температурі з використанням джерела гама-квантів Co^{57} в хромовій матриці.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При аналізі отриманих КЕМ спектрів (рис. 1) вважалася, що вони є суперпозицією

чотирьох секстетних компонент (по дві для магнітонееквівалентних окта (*a*)- і тетра (*d*)-координуваних іонів Fe^{3+}) з врахуванням ймовірності присутності в плівці іонів заліза з обірваними зв'язками в парамагнітному стані (що спричинить появу в складі спектру дублетної компоненти). Присутність в *d*-позиціях для іонів Fe^{3+} двох типів ближнього оточення зумовлена порушенням стехіометрії аніонної підґратки та неконтрольованим входженням в структуру на кінцевому етапі епітаксії домішкових атомів з розчину-розплаву [4]. Кількісні характеристики парціальних компонент спектрів наведено в табл. 1.

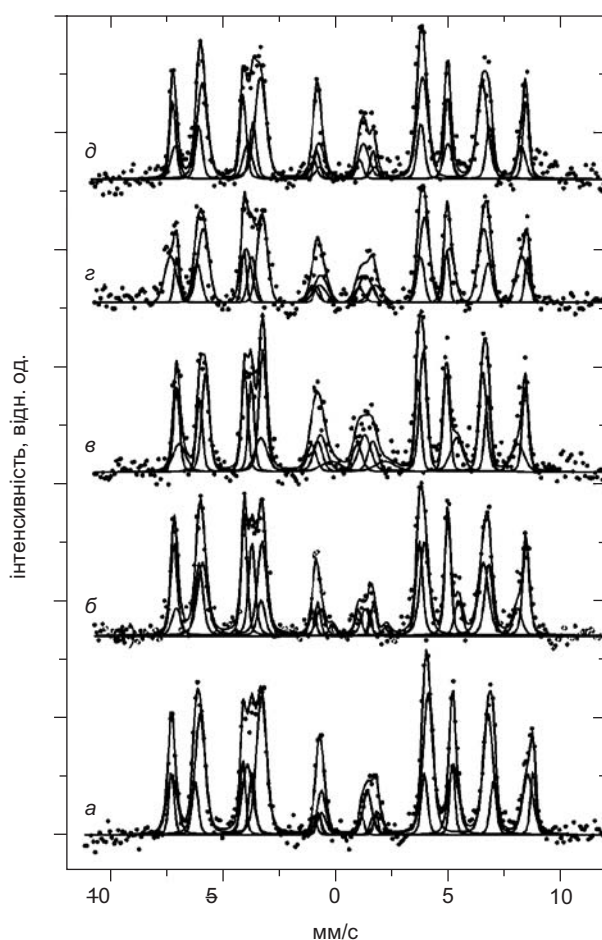


Рис. 1. Експериментальні КЕМ спектри, отримані для епітаксійних плівок ЗП після пошарового травлення, та їх складові, виділені після математичної обробки; товщина стравленого шару 0 мкм (*a*), 0,075 мкм (*б*), 0,150 мкм (*в*), 0,225 мкм (*г*), 0,00 мкм (*д*)

Наявність дублетної компоненти виявлена тільки в спектрах, отриманих для вихідного зразка та після стравлювання першого шару (товщиною 0,075 мкм). Відносний вміст іонів Fe^{2+} в парамагнітному стані різко падає

до нуля в діапазоні товщин стравленого шару 0,075—0,150 мкм, тобто максимальна концентрація неконтрольованих домішок спостерігається в приповерхневому шарі товщиною 0,15—0,18 мкм, що підтверджується даними про відносну заселеність *d*- та *a*-позицій магнітними іонами.

Виявлено, що відношення заселеностей *d*- та *a*-підґраток відхиляється від стехіометричного ($n_d / n_a = 3/2$) для всього досліджуваного діапазону глибин (рис. 2), експоненційно наближаючись до нього.

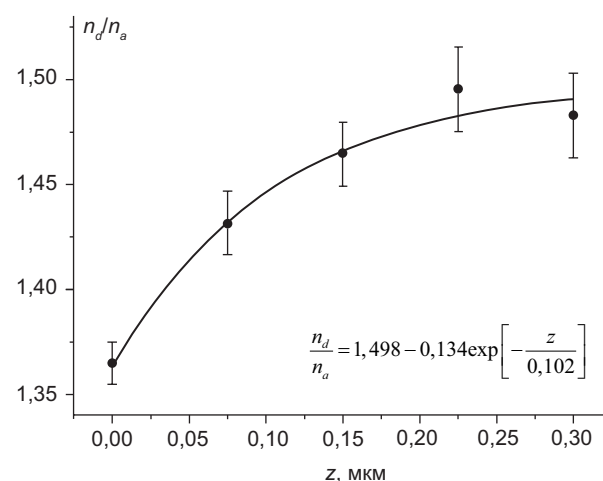


Рис. 2. Залежність відношення заселеностей тетра- та октаедричної підґраток іонами заліза від товщини стравленого шару для епітаксійної плівки ЗП (точки — експеримент, суцільна лінія — апроксимаційний розрахунок)

Таким чином, відповідно до інтерполяційної залежності, встановлення стехіометричних значень заселеності підґраток відбувається на глибині близько 0,40—0,45 мкм. Це дещо розходиться з результатами [5], отриманими методом вторинно іонної мас-спектроскопії, відповідно до яких перехідний шар, характерний катіонною неоднорідністю, має товщину 0,08—0,10 мкм, однак, вища чутливість методу КЕМ спектроскопії дає підстави стверджувати, що неоднорідності магнітної мікроструктури простягаються на глибини, в 3—4 рази більші. Отримані нами результати корелюють з даними [1], відповідно до яких товщина перехідного шару є функцією умов росту плівки, і для випадку товщини плівки 3 мкм рівна близько 1 мкм.

Встановлено, що параметри магнітної мікроструктури епітаксійних плівок ЗП є

Параметри КЕМ спектрів плівок ЗП після пошарового травлення

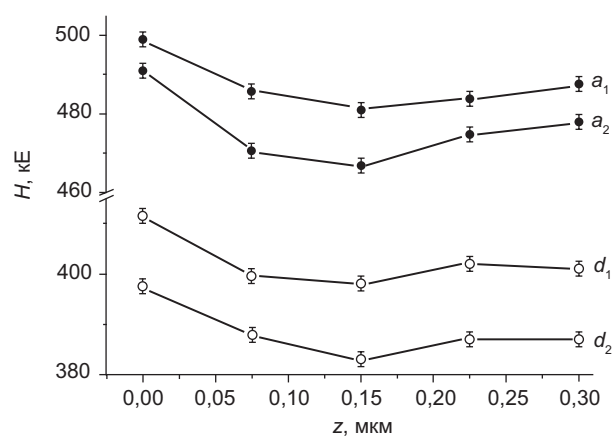
Товщина стравленого шару z , мкм	Компоненти спектру	Δ мм/с	H , кЕ	δ , мм/с	ω , мм/с	S , %	β , °
0	a_1	0,21	498	0,62	0,27	13	72
	a_2	-0,02	491	0,63	0,54	28,3	
	d_1	0,27	411	0,24	0,32	18,9	77
	d_2	-0,03	397	0,38	0,53	37,8	
	D	2,38	-	0,47	0,31	2	-
0,075	a_1	0,18	486	0,54	0,34	27,2	73
	a_2	-0,06	470	0,78	0,46	12,1	
	d_1	0,37	399	0,17	0,40	24,8	78
	d_2	-0,01	388	0,32	0,54	33,8	
	D	2,44	-	0,31	0,28	2,1	-
0,150	a_1	0,24	481	0,55	0,32	24,7	85
	a_2	-0,45	466	0,79	0,66	14,9	
	d_1	0,40	398	0,14	0,31	22,7	82
	d_2	0,05	383	0,34	0,40	37,7	
0,225	a_1	-0,06	485	0,49	0,61	27,3	71
	a_2	0,30	484	0,57	0,27	11,8	
	d_1	0,29	402	0,15	0,44	17,9	70
	d_2	0,03	387	0,34	0,59	43	
0,300	a_1	0,18	487	0,51	0,30	21,9	73
	a_2	0,02	477	0,54	0,45	17,4	
	d_1	0,32	401	0,21	0,35	17,9	72
	d_2	0,03	387	0,27	0,54	42,8	
Похибка		$\pm 0,02$	± 2	$\pm 0,03$	$\pm 0,05$	$\pm 0,3$	± 1

монотонними функціями товщини стравленого шару. Зокрема, зміна величини ефективного магнітного поля на ядрах Fe^{57} для виділених октаедричних позицій характеризується локальним мінімумом в ділянці 0,12—0,16 мкм.

Аналогічний, дещо слабше виражений, мінімум спостерігається на залежностях H_{d1} та H_{d2} від z (рис. 3, а).

Величина зєсманівського розщеплення зумовлюється взаємодією магнітного моменту ядра з магнітним полем на ядрі, яке створюється електронами іона заліза в результаті обмінної поляризації s -електронів внутрішніх оболонок та результуючим спіновим моментом $3d$ -електронів. Зменшення H_a та H_d передбачає зменшення спінової густини

s -електронів на ядрах Fe^{57} , що знаходить відображення на координатних залежностях величини ізомерного зсуву d (рис. 3, б).



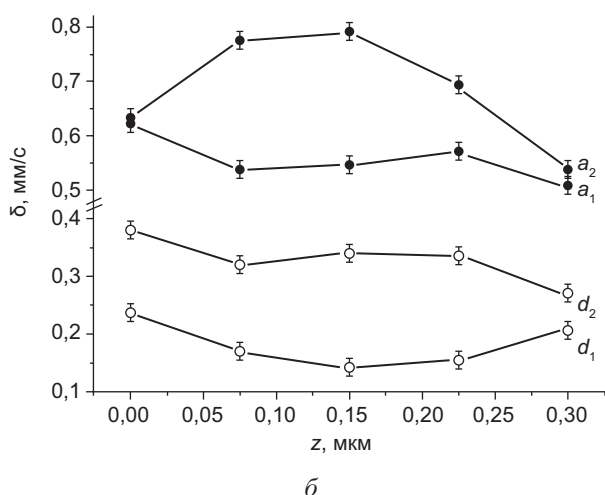


Рис. 3. Залежності величин ефективних полів на ядрах Fe⁵⁷ (а) та ізомерних зсувів (б) парціальних компонент месбауерівських спектрів для окремих магнітних підґраток епітаксійних плівок ЗП від товщини стравленого шару

Експериментально зафіксовано зміни полярних кутів β орієнтації магнітних моментів *a*- та *d*-підґраток заліза відносно напрямку поширення γ-променів з глибиною в ППШ плівки (рис. 4). Відмінності у величині цих кутів на поверхні та в глибині плівки сягають до 15°. Виявлена неколінеарність магнітних моментів в *a*- та *d*-підґратках в ППШ може виникати при заміщенні магнітоактивних іонів Fe³⁺ іонами домішкових елементів.

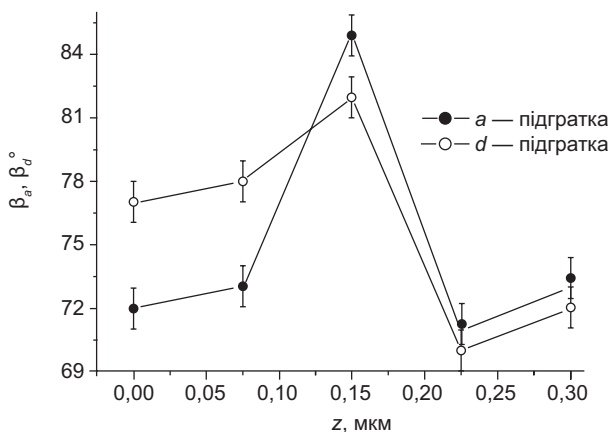


Рис. 4. Залежність полярних кутів орієнтації векторів магнітних моментів *d*- та *a*-підґраток заліза відносно напрямку поширення γ-променів від товщини стравленого шару

Виміряне експериментально значення квадрупольного розщеплення Δ_{експ} відрізняється від істинного квадрупольного розщеплення Δ ядерного рівня зі спіном I = 3/2:

$$\Delta_{\text{експ}} = \Delta \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}$$

Істинне значення квадрупольного розщеплення розраховується як

$$\Delta = \frac{eV_{zz}Q}{2} \sqrt{\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)},$$

де $eV_{zz}Q$ — константа квадрупольної взаємодії ядра,

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

— параметр асиметрії градієнта електричного поля (ГЕП) в області ядра, V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} — компоненти ГЕП, $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$. Параметр асиметрії рівний нулю для кристалів, що містять вісь третього і вище порядків.

Оскільки і ізомерний зсув і квадрупольне розщеплення (рис. 5) визначаються електронною структурою месбауерівського атома та впливом іонів ближнього оточення, то можна очікувати кореляції між цими величинами для окремих магнітонееквівалентних позицій епітаксійних плівок ЗП.

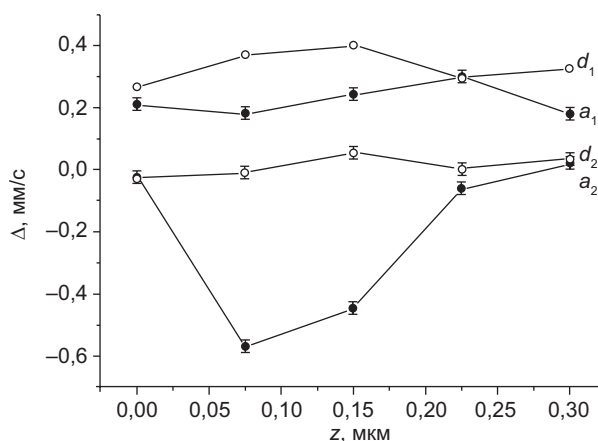


Рис. 5. Залежності величини квадрупольного розщеплення парціальних компонент КЕМ спектрів епітаксійних плівок ЗП від товщини стравленого шару

Діаграма взаємозалежності між значеннями величин ізомерного зсуву та квадрупольного розщеплення для епітаксійних плівок ЗП, отриманих після пошарового травлення, містить окремі групи, які відповідають парам значень (Δ-δ) для окремих підґраток в дослідженому діапазоні глибин (рис. 6). Виявлено, що мінімальним є розкид значень для пар (Δ-δ), які характеризують зміну з глибиною електронної конфігурації атомів Fe в *d*-позиціях. Для *a*₁-позиції (з максимальними значеннями ефективного поля на ядрі)

розкид значень для пар $(\Delta-\delta)$ порівняно зростає, проте найбільших значень він набуває для випадку a_2 -позиції. Таким чином, встановлено, що найчутливішими до ближнього оточення є іони заліза в октаедричному оточенні.

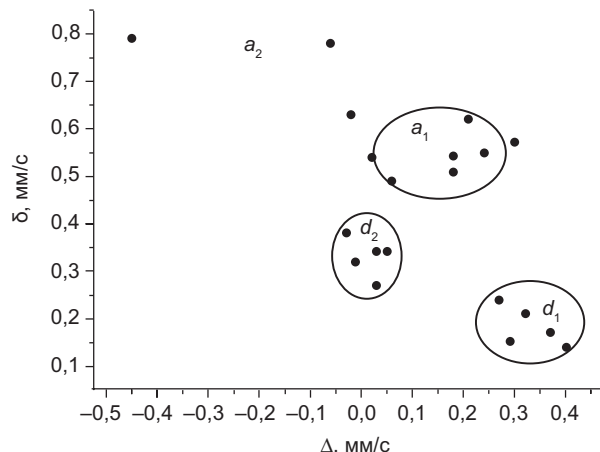


Рис. 6. Взаємозв'язок між значеннями величин ізомерного зсуву та квадрупольного розщеплення для епітаксійних плівок ЗП, отриманими після пошарового травлення

Як вже згадувалося, порушення катіонної та аніонної стехіометрії ППШ епітаксійної структури зумовлюються, в першу чергу, входженням в ЗП домішкових атомів з розчину-розплаву, що повинно призвести до порушень в другій координаційній сфері для тетра-координованих іонів Fe^{3+} . Відомо, що величина V_{zz} залежить від координат як r^{-3} , тому максимальний вплив на неї чинитимуть саме зміни в першій координаційній сфері ближнього оточення, яка складається з кисневих аніонів. Для близької до ідеальної ґратки епітаксійних плівок ЗП, які, відповідно до рентгеноструктурних досліджень, є досконалими монокристалами, можлива реалізація «сферично-симетричної» конфігурації, при якій кристалічний ГЕП, зумовлений ближнім іонним оточенням, дорівнює нулю.

Якщо припустити, що кисневий октаедр витягнутий вздовж осі 4-го порядку, то в цьому випадку два коаксіальні аніони O^{2-} знаходяться на порівняно більшій відстані від месбауерівського атома, ніж інші чотири компланарних аніони, що передбачає зменшення їх вкладу у величину кристалічного ГЕП. В цьому випадку V_{zz} матиме додатній

знак. Якщо деформація октаедра зумовлена стиском вздовж осі 4-го порядку, то сформується ГЕП з негативним знаком: $V_{zz} < 0$.

Іон Fe^{3+} у високоспіновому стані в тетраедричному кисневому оточенні володіє напівзаповненою сферичносиметричною $3d$ -оболонкою, а в октаедричному оточенні — заповненою сферичносиметричною електронною підоболонкою t_{2g} , тобто ГЕП, зумовлений несферичними валентними оболонками месбауерівського атома, для обох випадків відсутній. Для модельної структури ЗП розраховано величину та знак компонент V_{zz} кристалічного ГЕП в місці локалізації атомів Fe для нееквівалентних a - та d -позицій: $(V_{zz})_a^{\text{np}} = -5,8 \cdot 10^{20} \text{ В/м}^2$ та $(V_{zz})_d^{\text{np}} = 1,5 \cdot 10^{21} \text{ В/м}^2$. Порівнянням знаків експериментально встановлених і теоретично розрахованих компонент ГЕП на ядрі Fe^{57} виявлено, що для аніонних октаедрів, які формуватимуть a_2 -позиції, характерними є деформації як стиску, так і розтягу. В той же час для октаедрів, які формуватимуть a_1 -позиції, характерними є тільки деформації розтягу, причому їх величина відносно менша і змінюється з глибиною в ППШ порівняно незначно.

ВИСНОВКИ

1. В приповерхневих шарах плівки товщиною 0,15—0,18 мкм виявлено зміну валентності іонів $\text{Fe}(\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+})$, спричинену входженням при епітаксії в кристалічну структуру плівки ЗП домішкових іонів Pb^{4+} , Pb^{2+} та Pt^{4+} . Для дослідженого діапазону глибин (до 0,3 мкм) відношення заселеностей тетра- і октаедричної підґраток експоненційно наближається до стехіометричного значення, досягаючи його на глибині близько 0,45 мкм.
2. Ефективні магнітні поля $H_{\text{еф}}$ на ядрах Fe^{57} в окта-позиціях структури ЗП набувають мінімального значення після стравлювання шару плівки товщиною 0,15 мкм. Подібний мінімум виявлено на залежностях $H_{\text{еф}}$ на ядрах Fe^{57} в тетра-позиціях, що передбачає зменшення спінової густини електронів на цих ядрах. Встановлений факт знаходить відображення на залежностях

- від товщини стравленого шару величин ізомерних зсувів для всіх підгруп.
3. Діаграма взаємозалежності між величинами ізомерного зсуву та квадрупольного розщеплення для пошарово стравлених епітаксійних плівок ЗІГ містить групи, які відповідають парам значень (Δ - δ) для окремих підгруп в дослідженому діапазоні глибин. Мінімальний розкид значень виявлено для пар (Δ - δ), що характеризують зміну з глибиною електронної конфігурації атомів Fe в d -позиціях. Для a_1 -позиції розкид значень для пар (Δ - δ) збільшується, проте максимальних значень він набуває для випадку a_2 -позиції. Таким чином, найчутливішими до змін ближнього оточення є іони заліза в октаедричному оточенні.
 4. Для структури ЗІГ розраховано величину та знак компонент тензора V_{zz} ГЕП в місці локалізації кристалічно нееквівалентних іонів Fe. Порівнянням знаків експериментально встановлених та розрахованих компонент тензора ГЕП на ядрі Fe⁵⁷ встановлено, що для кисневих октаедрів, які формуватимуть a_2 -позиції, характерними є деформації як стиску, так і розтягу, причому їх величина неоднорідна з глибиною в плівці. Для кисневих октаедрів, які формуватимуть a_1 -позиції, характерними є деформації розтягу, причому їх величина відносно менша порівняно з деформаціями стиску, а зміна з глибиною в плівці порівняно незначна.

ЛІТЕРАТУРА

1. Юшук С. И. Слоистая структура эпитаксиальных пленок железо-иттриевого граната // ЖТФ. — 1999. — Т. 69, вып. 12. — С. 62—64.
2. Ломако И. Д., Дутов А. Г. Влияние нарушения стехиометрии и технологических примесей на структурные свойства и поглощение в ИК диапазоне кристаллов Y₃Fe₅O₁₂ // Кристаллография. — 2002. — Т. 47, № 1. — С. 128—132.

3. Сангвал К. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение. — М.: Мир, 1990. — 492 с.
4. Остафійчук Б. К., Федорів В. Д., Коцюбинський В. О., Мокляк В. В. Месбауерівські дослідження магнітних та електричних надтонких взаємодій в епітаксійних плівках Y₃Fe₅O₁₂ // Фізика і хімія твердого тіла. — 2005. — Т. 6, № 1. — С. 60—64.
5. Остафійчук Б. К., Ткачук В. М., Пилипів В. М. Вплив режиму епітаксії на магнітну мікроструктуру перехідних шарів плівок ЗІГ // Фізика і хімія твердого тіла. — 2000. — Т. 1, № 2. — С. 319—334.

LITERATURA

1. Yuschuk S. I. Sloistaya struktura epitaksial'nyh plenok zhelezo-ittrievogo granata // ZhTF. — 1999. — Vol. 69, vyp. 12. — P. 62—64.
2. Lomako I. D., Dutov A. G. Vliyanie narushenij stehiometrii i tehnologicheskikh primesej na strukturnye svojstva i pogloschenie v IK diapazone kristallov Y₃Fe₅O₁₂ // Kristallografiya. — 2002. — Vol. 47, No. 1. — P. 128—132.
3. Sangval K. Travlenie kristallov: teoriya, eksperiment, primenenie. — M.: Mir, 1990. — 492 p.
4. Ostafijchuk B. K., Fedoriv V. D., Kocyubins'kij V. O., Moklyak V. V. Mesbauerivs'ki doslidzhennya magnitnih ta elektrichnih nadtonkih vzaemodij v epitaksijnih plivkah Y₃Fe₅O₁₂ // Fizika i himiya tverdogo tila. — 2005. — Vol. 6, No. 1. — P. 60—64.
5. Ostafijchuk B. K., Tkachuk V. M., Pilipiv V. M. Vpliv rezhimu epitaksii na magnitnu mikrostrukturu perehidnih shariv plivok ZIG // Fizika i himiya tverdogo tila. — 2000. — Vol. 1, No. 2. — P. 319—334.