

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОСЛОЕВ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗОИТТРИЕВЫХ ГРАНАТОВ

Н.А. Азаренков, В.Г. Кириченко, О.В. Коваленко

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

E-mail: val_kir48@mail.ru; тел. +38(057)335-37-55

С помощью методов резерфордского обратного рассеяния, мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов и измерения прозрачности исследована структура поверхностных нанослоев при их формировании, термическом отжиге и имплантации.

ВВЕДЕНИЕ

Анализу магнитооптических эффектов в тонкопленочных структурах ферромагнетиков, которые широко используются в приборах накопления и обработки информации, и описанию методов измерения параметров тонких пленок прозрачных ферромагнитных материалов посвящено значительное число работ, например [1-4]. Магнитные свойства пленок железиттриевого граната (ЖИГ) достаточно хорошо исследованы и характеризуются общими параметрами для пленок, полученных разными способами. Особенностью тонких пленок ферритов-гранатов является неоднородность магнитных свойств по толщине за счет неоднородного распределения элементов вдоль оси роста пленок [5]. С другой стороны, оптическое поглощение показывает, что зависимость коэффициента поглощения α от длины волны в основном одинакова для всех гранатов [6]. Кроме того, тонкие пленки ЖИГ являются перспективными объектами для создания генераторов магнитного хаоса [7, 8]. Основные параметры хаоса в пленках обусловлены образованием дополнительной магнитной подсистемы и зависят от намагниченности насыщения (1700...2000 Гс), поля одноосной анизотропии (до 1000 Э) и ширины линии ферромагнитного резонанса (до 0,3 Э).

В структуре феррита-граната (рис. 1) ионы кислорода образуют кубическую упаковку. На рис. 2 показано, что катионы Fe^{3+} располагаются в октаэдрических a -узлах, окруженных шестью ионами O, и в тетраэдрических d -узлах, окруженных четырьмя ионами O. Ионы Y располагаются в додекаэдрических c -узлах и окружены восемью ионами O. Магнитные моменты ионов Fe^{3+} в тетраэдрических узлах параллельны друг другу и антипараллельны магнитным моментам ионов железа в октаэдрических узлах. Введение в ферриты-гранаты примесей замещения основано на наличии трех координаций (см. рис. 2, а, б, в). Это определяет изменение оптических свойств и рост концентрации дефектов. Известно, что в области длин волн < 1 мкм поглощение зависит от электронных переходов между состояниями ионов Fe. Край оптического поглощения кристалла ЖИГ находится на уровне 9000 см^{-1} , вследствие электронного перехода между расщепленными d-уровнями ионов Fe^{3+} в октаэдрических узлах. Ниже края поглощения, вплоть до 2300 см^{-1} , ЖИГ прозрачен. От 2300 до 1300 см^{-1} поглощение

значительно растет, и ниже 1300 см^{-1} ЖИГ не прозрачен [6]. Важной задачей является смещение границы пропускания в область видимого света.

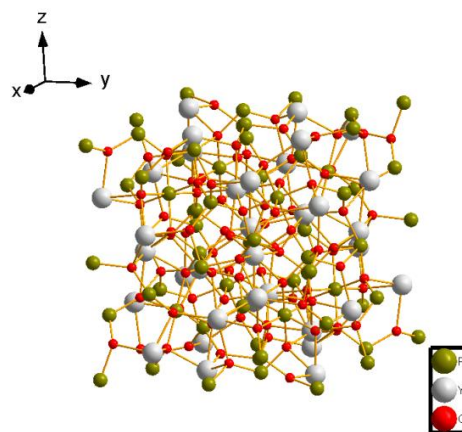


Рис. 1. Моделированная структура $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с применением программы «Diamond»

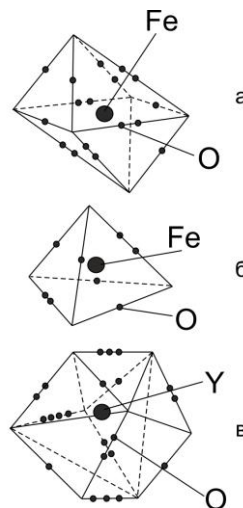


Рис. 2. Октаэдрические (а), тетраэдрические (б) и додекаэдрические (в) узлы в кристаллической решетке ферритов-гранатов

Модификация слоя ЖИГ при ионной имплантации приводит к образованию планарной компоненты намагниченности. Влияние имплантации на одноосную магнитную анизотропию связано с увеличением межплоскостных расстояний в направлении, перпендикулярном поверхности. Возможно это связано с увеличением толщины магнитоактивной части имплантированного слоя и ростом магнитного заряда доменной стенки. Поэтому необходим выбор режима имплантации, соответствующего получению

контролируемой толщины имплантированного слоя с равномерным профилем распределения плотности радиационных дефектов при поддержании однородности ионного пучка. Толщина имплантированного слоя обычно выбирается около 1/3 толщины пленки.

Целью данной работы являлось исследование элементного состава переходных слоев в пленках ЖИГ на подложках галлий-гадолиниевого граната (ГГГ), моделирование и анализ влияния облучения ионами гелия на тонкопленочные структуры.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пленки ЖИГ получали двумя способами: 1) методом ионно-лучевого распыления (ИЛР) мишени ЖИГ, обогащенной до 25% изотопом ^{57}Fe , ионами аргона с плотностью тока до 10 mA/cm^2 и энергией 1...3 кэВ на подложки ГГГ и 2) методом импульсного лазерного осаждения также на подложки ГГГ ориентации (111). В методе ИЛР использовали несколько режимов нанесения пленки, отличающихся степенью стабилизации процесса осаждения. Первый заключался в нанесении пленки на подложку сразу после ионно-термической обработки (O^{2+} ; $E = 0,3 \text{ кэВ}$; $T = 570 \text{ К}$; 30 мин). При втором режиме после ионно-термической обработки распыление проводилось в течение 30 мин на затвор и лишь после этого – на подложку ГГГ.

Во втором методе осаждение тонких слоев ЖИГ с добавками ^{57}Fe на поверхность ГГГ проводили с использованием лазера АИГ: Nd^{3+} с длительностью импульса 30 нс. Толщина нанесенных пленок ЖИГ составляла 1...2 мкм. Отжиг тонкопленочных структур проводился в печи сопротивления на воздухе в диапазоне температур 470...1170 К. Элементный анализ приповерхностных слоев пленок ЖИГ производили с использованием спектрометрии резерфордского обратного рассеяния (СРОР) на пучках протонов ($E = 1 \text{ МэВ}$) или α -частиц ($E = 2,2 \text{ МэВ}$). Глубина анализируемого слоя составляла до 3 мкм.

Фазовый состав поверхностных слоев тонких пленок ЖИГ определяли с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe в геометрии обратного рассеяния при регистрации электронов внутренней конверсии (МСКЭ). Глубина анализируемого с помощью МСКЭ слоя составляла до 0,3 мкм. Для проведения послойного анализа производилось стравливание пленок ортофосфорной кислотой. Толщина пленки при стравливании контролировалась измерением оптической прозрачности подложек с пленкой. Облучение тонкопленочных структур проводилось протонами (с энергией 1,5 МэВ) и ионами гелия (с энергией 26 кэВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведена качественная схема формирования пленок ЖИГ с переходными слоями (ПС). На рис. 4 показан типичный спектр РОР пленки ЖИГ на подложке ГГГ. Видно, что уже в процессе напыления на границу подложка–пленка ЖИГ выходит Gd, что подтверждается сдвигом сигнала от гадолиния в область меньших значений энергии.

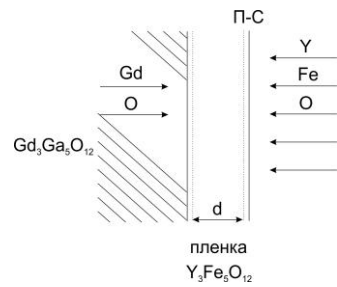


Рис. 3. Схема формирования ПС на поверхности пленки ЖИГ

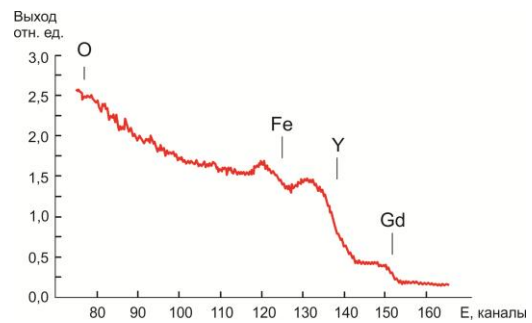


Рис. 4. Спектр РОР пленки ЖИГ на подложке ГГГ

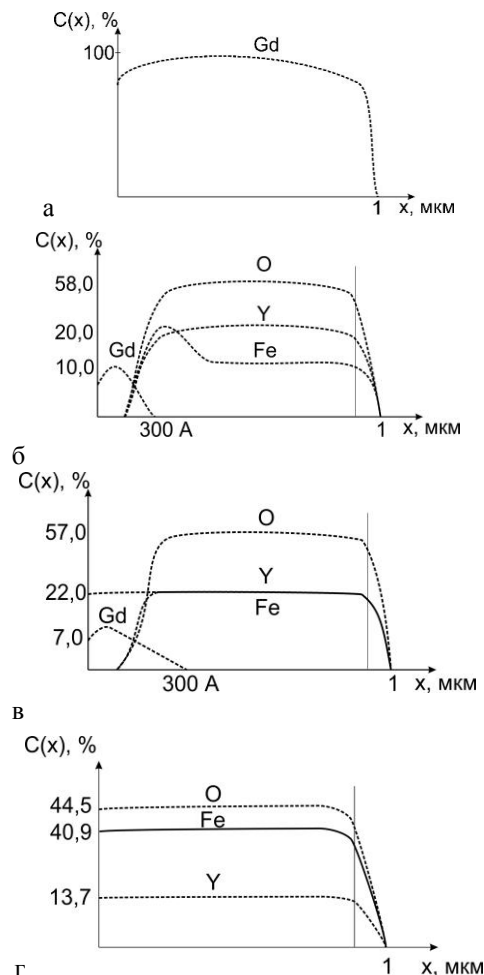


Рис. 5. Концентрационные зависимости компонент ГГГ и ЖИГ в слоях структур: а – подложка ГГГ, отжиг при 800 °С; б – пленка ЖИГ, отжиг при 780 °С, 0,5 ч; в – пленка ЖИГ, отжиг при 790 °С, 0,5 ч; г – пленка ЖИГ, отжиг при 790 °С, 1,5 ч

Температурный диапазон выхода Gd по данным рис. 5,б,в равен 780...790 °С. Присутствие гадолиния в слое со стороны подложки не помешало переходу пленки в магнитоупорядоченное состояние при отжиге. Обращает на себя внимание различие в содержании Fe и других компонентов ЖИГ в исходном состоянии после приготовления пленок ферритов-гранатов разными способами. Причиной этого может быть сегрегация железа по глубине слоя ЖИГ.

Видно, что наиболее существенно отличаются по составу ПС пленка-подложка и ПС на поверхности пленки. По данным рис. 5 толщина ПС доходит до 0,1 мкм (граница ПС выделена вертикальной линией).

При анализе сложных мессбауэровских спектров целесообразно использовать процедуру дифференцирования для получения дифференциальных спектров по доплеровской скорости [9]. В данной работе для получения спектров производных по доплеровской скорости использовалась программа *origin 8.5* и экспериментальные дублетные спектры тонкопленочных структур ЖИГ, полученных по режиму 2 (рис. 6) и отличающихся относительной интенсивностью линий дублета по сравнению с режимом 1 (рис. 8). На рис. 7 приведен дифференциальный спектр пленки (спектр ее приведен на рис. 6) с нанесенной на график горизонтальной прямой при $dN/dV = 0$. Значения, при которых горизонтальная прямая пересекает дифференциальный спектр, позволяют определить положение линии рассеяния с более высокой точностью. Это дало возможность повысить точность определения изомерных сдвигов (положения центра тяжести спектров) и значений квадрупольного расщепления (расстояния между линиями дублета).

Анализ спектров мессбауэровского рассеяния трех групп приготовленных тонкопленочных структур (1 – $Y_3Fe_5O_{12}$ ИЛР мишени $Fe_2O_3-Y_2O_3$ по режиму 1 и осаждение на подложку ГГГ (см. рис. 8); 2 – импульсное лазерное осаждение $Fe_2O_3-Y_2O_3$ на подложку ГГГ (рис. 9); 3 – импульсное лазерное осаждение Fe_2O_3 на подложку ГГГ (рис. 10)) дает различающиеся результаты. Вариант 1 характеризуется спектрами рассеяния со средними значениями изомерного сдвига (относительно матрицы Сг), равными 0,4 мм/с, и квадрупольного расщепления – 1,25 мм/с. Варианты 2 и 3 характеризуются спектрами рассеяния со средними значениями изомерного сдвига, равными 0,25 и 0,2 мм/с, и квадрупольного расщепления – 0,5 и 0,6 мм/с соответственно. Сопоставление этих данных свидетельствует о формировании пленок в случае вариантов 2 и 3 с ионами железа с повышенной s-электронной плотностью на ядрах [10]. Наблюдается различие в интенсивности линий дублета (см. рис. 9, 10). Данные по изомерным сдвигам спектров пленок $Y_3Fe_5O_{12}$ и Fe_2O_3 , характеризующим распределение электронной плотности атомов в области ядра, удовлетворительно коррелируют с результатами оптического поглощения тонких пленок. Например, пленки Fe_2O_3 со структурой типа корунда конденсируются в октаэдры FeO_6 и имеют полосы оптического поглощения в

диапазоне 400...500 cm^{-1} . Это отличается от случая $Y_3Fe_5O_{12}$ с двумя хорошо разрешенными полосами в диапазонах 600 и 400 cm^{-1} .

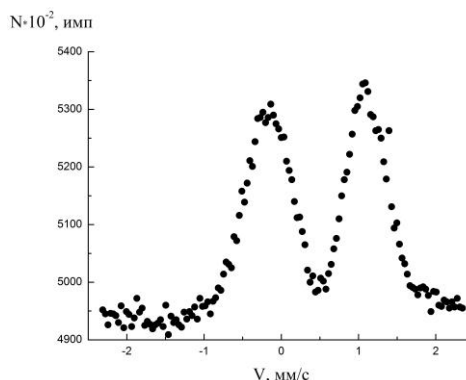


Рис. 6. МСКЭ-спектр феррита-граната, полученного методом ИЛР (режим 2)

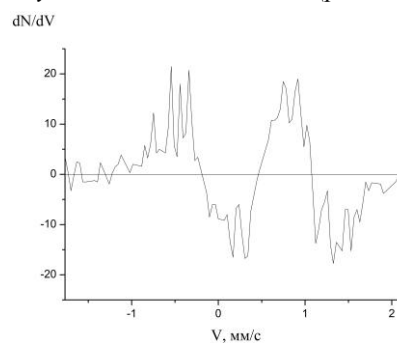


Рис. 7. Производные МСКЭ-спектра (см. рис. 6) по доплеровской скорости (дифференциальный спектр)

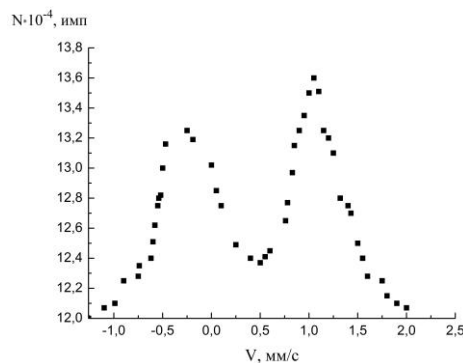


Рис. 8. МСКЭ-спектр феррита-граната, полученного методом ИЛР (режим 1)

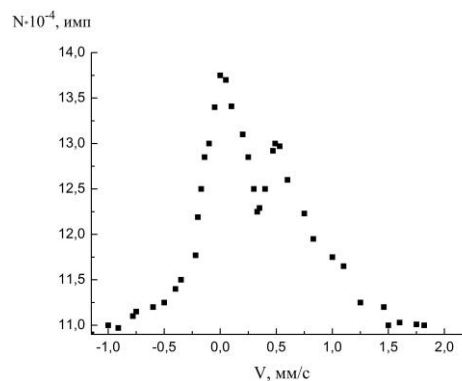


Рис. 9. МСКЭ-спектр феррита-граната, полученного методом импульсного лазерного осаждения

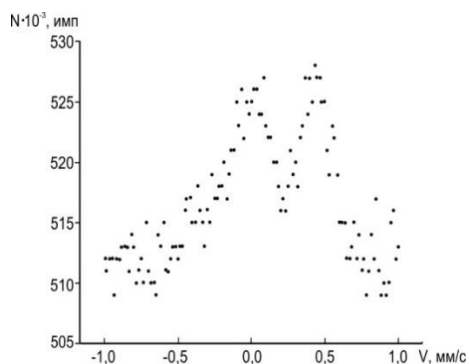


Рис. 10. МСКЭ-спектр слоя Fe_2O_3 толщиной 1500 Å

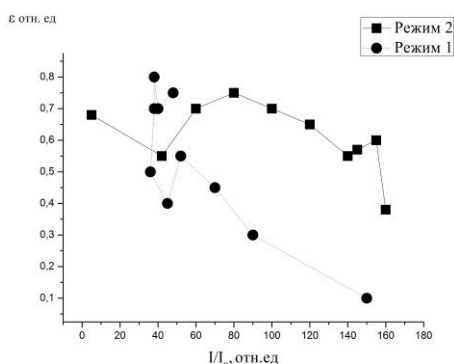


Рис. 11. Зависимость относительной величины эффекта рассеяния от относительной прозрачности пленок

На рис. 11 приведена зависимость относительной величины эффекта рассеяния от относительной прозрачности пленок. Величина эффекта рассеяния

$$\varepsilon = \frac{N_{\text{пик}} - N_{\text{фоновое}}}{N_{\text{фоновое}}}, \text{ где } N_{\text{пик}} - \text{интенсивность пиков}$$

рассеяния; $N_{\text{фоновое}}$ – интенсивность фона для полученных спектров рассеяния, характеризующая относительное содержание железа в слое глубиной до 0,3 мкм. Относительная прозрачность пленок характеризует уменьшение толщины пленок при сравнении. Видно, что эти зависимости для двух режимов нанесения пленок отличаются, и в каждом отдельном случае являются существенно немонотонными. По методике МСКЭ эти зависимости определяют изменение концентрации железа при сравнении. Уменьшение концентрации железа в результате стравливания свидетельствует о возможной сегрегации железа в приповерхностном слое пленок, зависящей от режима осаждения пленок.

Рассмотрим результаты моделирования с помощью программы SRIM. По расчетной зависимости профиля внедренных ионов гелия от глубины слоя определено положение пика, соответствующее глубине 2154 Å. Параметры остановившихся ионов в виде проективного пробега и радиального сечения в зависимости от глубины слоя демонстрируют немонотонное поведение на максимальной глубине проникновения ионов. При анализе пробегов ионов и атомов отдачи получено, что пик атомов отдачи смещен в сторону поверхности по сравнению с ионами. Число атомов отдачи кислорода значительно

но больше, чем атомов железа и иттрия (рис. 12). Зависимость плотности вероятности образования вакансий от глубины слоя удовлетворительно согласуется с зависимостью энергии отдачи от глубины слоя в модели Кинчина-Пиза. Полученные двумерные графики можно представить в рамках программы SRIM в виде 3D-распределения в диапазоне глубин мишени 0...1 мкм и ширины площадки 100 Å. На рис. 13, 14 показаны 3D-распределения внедренных ионов гелия и атомов отдачи, демонстрирующие значительное различие этих распределений в пространстве. На рис. 15 приведены зависимости степени ионизации ионов гелия и атомов мишени по глубине слоя. Видно, что ионизация, выраженная в потерях энергии на ангстрем, для ионов гелия значительно превышает ионизацию атомов отдачи мишени. Полное число смещений по данным программы SRIM оказывается равным 74/ион, полное число вакансий – 73/ион, замещающие столкновения – 1/ион. Величина распыления невелика, и коэффициент распыления не превышает 0,08.

На основе результатов расчетов в рамках программы SRIM можно определить дозу по формуле $D = p \cdot n / \rho$, где p – плотность вероятности образования вакансий; n – плотность пучка ионов; ρ – плотность материала мишени. В ЖИГ в среднем в 1 см³ содержится: $5,0 \cdot 10^{22}$ ионов кислорода; $2,1 \cdot 10^{22}$ ионов в октаэдрической и тетраэдрической позициях; $1,3 \cdot 10^{22}$ ионов в додекаэдрических позициях [11]. Подставив численные значения параметров, получим, что доза изменяется в диапазоне 0,018...0,027 сна.

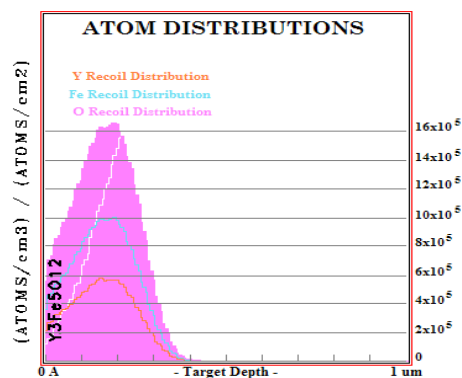


Рис. 12. Общее распределение атомов отдачи в зависимости от глубины слоя мишени

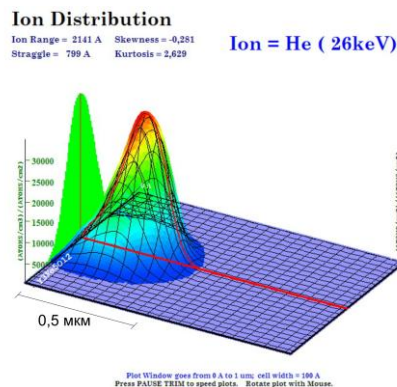


Рис. 13. 3D-распределение ионов гелия по глубине слоя 0...1 мкм, ширина ячейки 100 Å

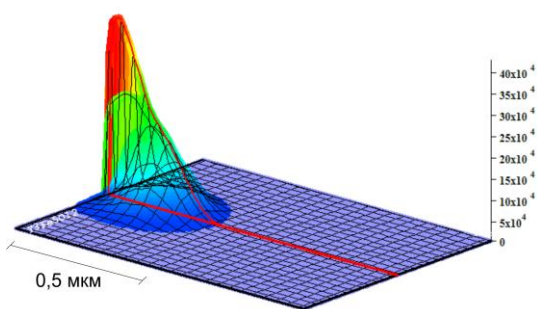


Рис. 14. 3D-распределение атомов отдачи мишени при облучении ионами гелия с энергией 26 кэВ

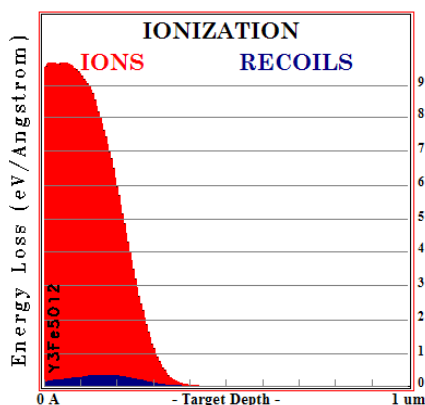


Рис. 15. Зависимости степени ионизации ионов и атомов отдачи от глубины слоя

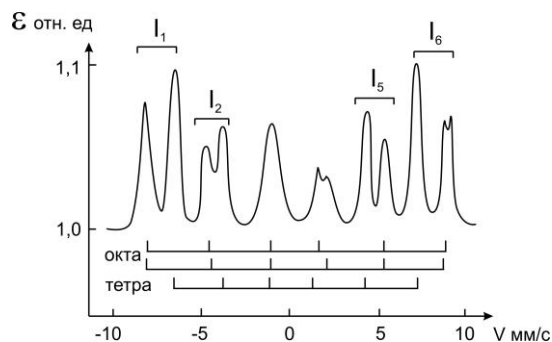


Рис. 16. МСКЭ-спектр магнитоупорядоченного феррита-граната

Основной целью имплантации ионами H^+ и He^+ , используемыми в данной работе, монокристаллических пленок магнитооптических структур является поворот оси легкого намагничивания (ОЛН) в плоскость пленки в поверхностном слое. При этом значение угла θ (угла относительно нормали) изменяется от 0 до 90° .

На рис. 16 приведен спектр рассеяния пленки ЖИГ после отжига при 800 К, приводящего к формированию магнитоупорядоченной фазы. После этого проводилась имплантация ионами H^+ и He^+ . Из соотношения интенсивностей спектральных линий магнитоупорядоченной фазы были оценены средние значения угла θ между нормалью к поверхности пленки и направлением магнитного момента атомов железа, совпадающим с направлением ОЛН. Угол θ определяется с помощью формулы $\theta = \arccos \sqrt{(4 - 3\beta)/(4 + 3\beta)}$, где $\beta = I_2 + I_5 / I_1 + I_6$,

а I_1, I_2, I_5, I_6 – соответственно интенсивности первой, второй, пятой и шестой спектральных линий мессбауэровского шестилинейчатого спектра рассеяния пленки ЖИГ, отсчитываемых слева направо на спектре (см. рис. 16). На рис. 16 показаны положения линий для парциальных спектров, соответствующих атомам железа, находящихся в окта- и тетраэдрах. Для пленки $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ $\theta = 69^\circ$. Эта величина отличается от полученной для ЖИГ после протонного облучения и отжига – $\theta = 62^\circ$. Облучение ЖИГ ионами гелия ($E = 26$ кэВ, $\Phi = 1,5 \cdot 10^{14}$ см^{-2}) приводит к увеличению θ до 78° , но вектор ОЛН в плоскость пленки все-таки не укладывается. По данным МСКЭ облучение ионами He^+ с $E = 0,6$ МэВ приводит к небольшому увеличению значения $\bar{\theta}$; размытия спектров МСКЭ при этом не наблюдается. Таким образом, имплантация ионов гелия в случае пленок ЖИГ, по всей видимости, не создает достаточного уровня упругих напряжений для поворота ОЛН в плоскость пленки. Можно предположить, что вследствие наличия значительного числа замещающих позиций в структуре ЖИГ (см. рис. 1, 2) ионы гелия достаточно равномерно распределяются по имплантированному слою.

Дополнительно были исследованы пленки другого состава, а именно $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$. Облучение пленок такого состава ионами He^+ с $E = 26$ кэВ ($n = 1,5 \cdot 10^{14}$ см^{-2}) приводит к размытию спектров МСКЭ этих пленок и повороту ОЛН в плоскость пленки ($\bar{\theta} = 90^\circ$). Следует заметить, что сразу после приготовления эти пленки также были в аморфном состоянии и переходили в магнитоупорядоченное состояние после отжига при 800 К, после чего и производилось облучение. Кроме того, после облучения пучком ионов гелия той же энергии с $n = 2,25 \cdot 10^{14}$ см^{-2} в пленках наблюдаются слабые линии аморфной фазы. Таким образом, только для пленок $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$ облучение ионами гелия приводит к резкому изменению ориентации ОЛН (до значения $\bar{\theta} = 90^\circ$), что дает требуемый результат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на основе полученных экспериментальных данных по элементному составу тонких пленок ЖИГ, осажденных на подложках ГТГ, обнаружено наличие переходного слоя на границе вакуум–пленка толщиной до 0,1 мкм. Результаты, полученные с помощью методов СРОР, МСКЭ и измерения прозрачности, удовлетворительно согласуются друг с другом и свидетельствуют о существенной неоднородности пленок ЖИГ. Имплантация ионов гелия приводит к изменению ориентации ОЛН до $\bar{\theta} = 90^\circ$ только в случае $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В.В. Рандошкин, А.Д. Червоненкис. *Прикладная магнитооптика*. М.: «Энергоатомиздат», 1990, с. 320.
2. Н. Sohlstrom. *Fibre Optic Magnetic Field Sensors Utilizing Iron Garnet Materials // Second*

corrected printing. Royal Inst. Technol. S-10044. Stockholm, Sweden, 1993, p. 150.

3. Д.И. Семенцов, А.М. Шутый. Нелинейная регулярная и стохастическая динамика намагниченности в тонкопленочных структурах // *УФН*. 2007, т. 177, №8, с. 831-857.

4. В.Г. Кириченко, О.В. Коваленко. Структурные особенности и спиновые волны в тонких пленках железоиттриевых гранатов // *Вісник Харківського національного університету. Серія «Ядра, частинки, поля»*. 2012, в. 4/56/, №1025, с. 85-97.

5. A.N. Shaposhnikov, A.R. Prokopov, V.N. Berzhansky, A.V. Karavaynicov, V.S. Yagupov. Heterogeneity of magnetic characteristics on different depth of high-coercivity monocrystal films of ferrite garnets // *Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V.I. Vernadskogo. Series «Fizika»*. 2008, v. 21(60), N 1, p. 153-165 (in Russian).

6. В.Р. Соболев, Т.В. Волчик, С.М. Арабей, Б.В. Корзун, Н.А. Каланда. Оптические постоянные пленочных монокристаллических структур железо-

иттриевого граната // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2009, т. 76, №2, с. 218-224.

7. Н.И. Мезин. Параметрический хаос в пленках железоиттриевого граната, получаемых из слабо-диссоциированного раствора-расплава // *Письма в ЖТФ*. 2011, т. 37, в. 23, с. 61-67.

8. В.Н. Дудоров, В.В. Рандошкин, Р.В. Телеснин. Синтез и физические свойства монокристаллических пленок редкоземельных ферритов-гранатов // *УФН*. 1977, т. 122, в. 2, с. 254-293.

9. Т. Kobayashi. Analysis of a messbauer spectrum with the help of derivatives with respect to doppler velocity // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 1984, v. 4, p. 202-206.

10. Н.А. Азаренков, В.Г. Кириченко. *Ядерно-физические методы в радиационном материаловедении*. Харьков: Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, 2008, 146 с.

11. В. Stroska, P. Holst, W. Tolksdorf. Empirical formula for calculation of lattice constants oxide garnets based on substituted yttrium- and gadolinium-iron garnets // *Phil. J. Res.* 1978, v. 33, p. 166-202.

Статья поступила в редакцию 25.06.2014 г.

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ПОВЕРХНЕВИХ НАНОШАРІВ ПЛІВОК ЗАЛІЗОІТРИЄВИХ ГРАНАТІВ

М.А. Азаренков, В.Г. Кириченко, О.В. Коваленко

За допомогою методів резерфордівського зворотнього розсіяння, мессбауерівської спектроскопії конверсійних електронів і виміру прозорості досліджена структура поверхневих наночарів при їх формуванні, термічному відпалі та імплантації.

THE FEATURES OF NANOLAYERS SURFACE STRUCTURE OF YTTRIUM IRON GARNET FILMS

N.A. Azarenkov, V.G. Kirichenko, O.V. Kovalenko

In this paper, using the methods of Rutherford backscattering, Mossbauer spectroscopy and transparency measurements the structure of the surface nanolayers at their formation, thermal annealing and implantation was studied.