

## Мессбаэровские исследования свойств поверхности и объема пленок замещенных ферритов-гранатов в области точки Кюри

© А.С. Камзин, Ю.Н. Мальцев

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

(Поступила в Редакцию 14 декабря 1996 г.)

Исследованы магнитные свойства поверхностного слоя и объема пленок феррита-граната состава  $Y_{2.6}Sm_{0.4}Fe_{3.7}Ga_{1.3}O_{12}$ , выращенных методом жидкофазной эпитаксии на подложках из монокристалла гадолиний-галлиевого граната. Для исследований был использован метод одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбаэровской спектроскопии. Обнаружено, что температура перехода в парамагнитное состояние тонкого слоя  $T_c(L)$ , локализованного на глубине  $L$  от поверхности в пределах  $\sim 300$  nm, плавно понижается по мере приближения к поверхности пленки. Причинами различия температур перехода в парамагнитное состояние поверхностного слоя и объема пленки являются 1) изменение степени замещения ионов железа галлием в поверхностном слое; 2) ослабление обменных взаимодействий на поверхности образца.

Применение магнитных материалов в виде тонких пленок в устройствах микроэлектроники требует изучения не только температурной зависимости свойств объема этих пленок, но также изменения с температурой свойств поверхности. Это особенно важно в случае эпитаксиальных пленок ферритов-гранатов потому, что особенности метода синтеза таких пленок приводят к образованию, как было показано в [1,2], переходных слоев на границах пленка-подложка и пленка-воздух, химический состав которых отличается от состава объема пленки. Было установлено, что при приближении к поверхности пленки в пределах поверхностного слоя (толщиной несколько сот nm) меняются направление намагниченности [3,4] и катионное распределение по подрешеткам [5]. Таким образом, несмотря на существенный интерес к пониманию свойств пленок, температурные зависимости свойств тонкого поверхностного слоя эпитаксиальных пленок не были исследованы.

Монокристаллические пленки феррита-граната состава  $Y_{2.6}Sm_{0.4}Fe_{3.7}Ga_{1.3}O_{12}$  с намагниченностью, перпендикулярной плоскости поверхности, были выращены методом жидкофазной эпитаксии на подложках из монокристалла гадолиний-галлиевого граната с кристаллографической плоскостью среза (111). Для увеличения отношения сигнал/шум в мессбаэровских спектрах пленки были синтезированы обогащенными ионами  $Fe^{57}$  до 22%. Толщина пленок составляла  $\sim 3$   $\mu$ m.

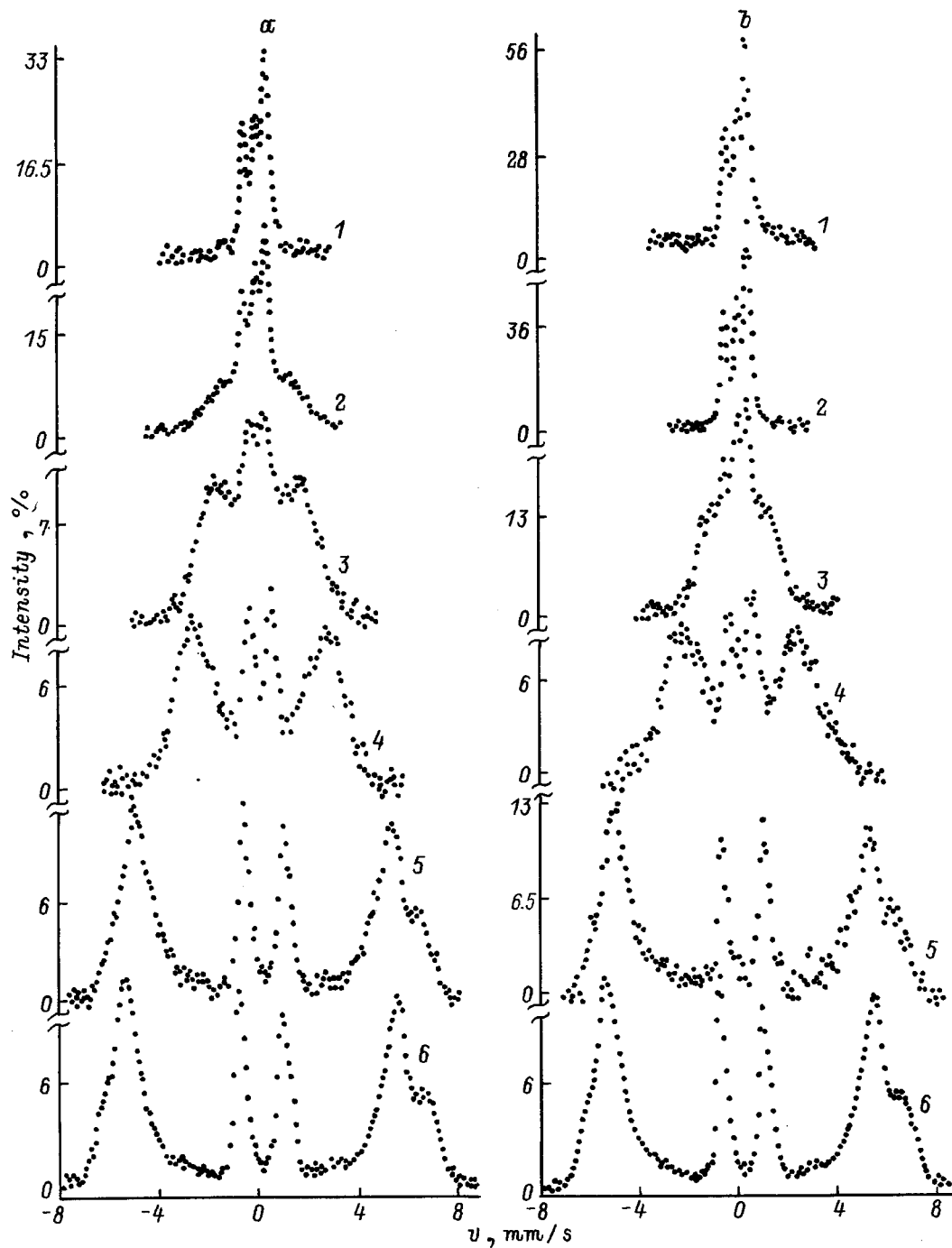
Для исследования был применен метод одновременной гамма, рентгеновской и электронной мессбаэровской спектроскопии (ОГРЭМС) [6–9], позволяющий, одновременно снимая мессбаэровские спектры, регистрируя гамма-кванты (ГК), рентгеновское характеристическое излучение (РХИ), а также конверсионные и Оже-электроны (КОЭ), извлекать информацию о свойствах объема, слоя толщиной несколько микрометров и поверхностного слоя толщиной 300 nm массивного образца. Основное достоинство метода ОГРЭМС состоит в том, что информация о состоянии объема и поверхности образца извлекается одновременно, при одном и том же состоянии изучаемого объекта.

Мессбаэровские спектры были получены с помощью автоматизированной системы, реализующей метод ОГРЭМС [9]. Канал регистрации резонансных ГК в данной работе не применялся, поскольку толщина исследуемых пленок составляла 3  $\mu$ m, что существенно меньше длины пробега РХИ в веществе, и, таким образом, информация о свойствах объема извлекалась из спектров, снятых с регистрацией РХИ. Волновой вектор распространения ГК был ориентирован перпендикулярно плоскости поверхности исследуемых пленок. Точность поддержания температуры на образце была в пределах  $0.2^\circ$ .

На рис. 1 показаны наиболее характерные из мессбаэровских спектров феррит-гранатовых пленок, полученных в области температур от 300 до 400 К при регистрации РХИ и КОЭ и несущих информацию о состоянии объема пленки и поверхностного слоя толщиной  $\sim 300$  nm соответственно. Как видно из рис. 1, *a*, спектры, снятые при комнатной температуре, представляют собой наложение зеemanовских секстиплетов, соответствующих магнитоупорядоченному состоянию ионов железа в октаэдрических (*a*) и тетраэдрических (*d*) подрешетках. Широкие спектральные линии в области температур ниже точки Нееля типичны для замещенных ферритов-гранатов и объясняются статическим распределением ионов железа по кристаллографическим положениям [5,10–12].

На мессбаэровских спектрах, снятых с регистрацией РХИ, отсутствуют вторые и пятые линии, соответствующие переходам с  $\Delta m = 0$ . Это значит, что магнитные моменты в объеме пленки ориентированы параллельно пучку ГК и соответственно кристаллографической оси [111]. Наличие на спектрах, полученных с регистрацией КОЭ, линий, соответствующих переходам с  $\Delta m = 0$ , указывает на то, что магнитные моменты ионов железа, находящихся в поверхностном слое толщиной  $\sim 300$  nm, образуют некоторый угол с осью [111]. Эти экспериментальные данные обсуждались в [3].

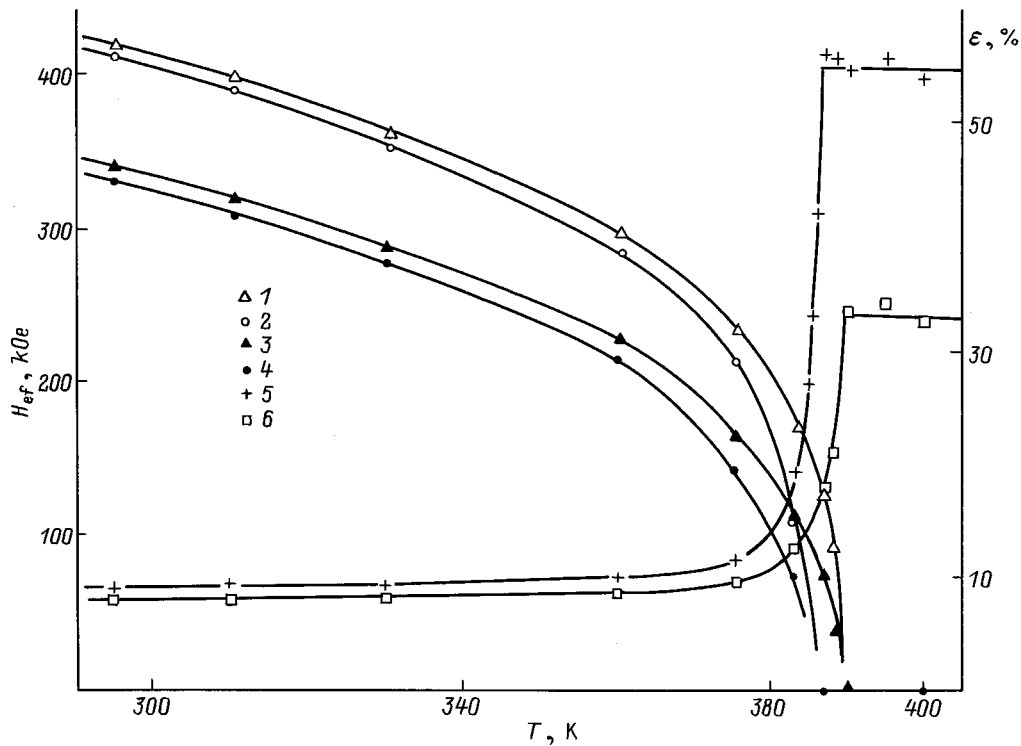
При повышении температуры (рис. 1) зеemanовское расщепление мессбаэровских спектров уменьшается.



**Рис. 1.** Мессбауэровские спектры пленки, измеренные с регистрацией рентгеновского характеристического излучения (а), а также конверсионных и оже-электронов (b) при различных температурах.  $T$  (К): 1 — 400, 2 — 387, 3 — 384, 4 — 375, 5 — 310, 6 — 295.

При температуре  $\sim 375$  К интенсивность линий, расположенных в области шкалы скоростей  $\pm 1$  мм/с, начинает увеличиваться. При дальнейшем нагревании образца на фоне зеемановского секстиплета появляются линии, подобные линиям парамагнитной фазы, интенсивность которых растет по мере повышения температуры, тогда как линии зеемановского секстиплета сближаются, а их интенсивность уменьшается. При достижении тем-

пературы Кюри  $T_c$  линии зеемановского расщепления "схлопываются" в спектр, состоящий из трех линий и наблюдающийся обычно в замещенных ферритах-гранатах при температурах выше точки Кюри [5,11,12]. Такие спектры образуются наложением двух дублетов квадрупольного расщепления линий ионов железа, занимающих  $a$ - и  $d$ -положения и соответствующих парамагнитному состоянию.



**Рис. 2.** Температурные зависимости эффективных магнитных полей (1–4) на ядрах ионов железа, занимающих *a*- (1, 2) и *d*-положения (3, 4) в объеме (1, 3) и поверхностном слое пленки (2, 4), а также интенсивности поглощения мессбауэровского излучения  $\epsilon$  ионами железа, находящимися в поверхностном слое (5) и объеме (6) пленки при нулевой скорости.

Тенденция изменения с повышением температуры спектров, снятых регистрацией как РХИ, так и КОЭ (рис. 1), одинакова, однако имеются различия. Так, из сравнения спектров, снятых при температуре 387 К (рис. 1, *a*), видно, что при регистрации РХИ на спектрах присутствуют линии как зеемановского расщепления, так и парамагнитного состояния, тогда как на КОЭ-спектрах наблюдаются только линии, указывающие на парамагнитное состояние вещества. Следовательно, переход в парамагнитное состояние поверхностного слоя происходит при температуре, меньшей, чем температура перехода  $T_c$  объема пленки.

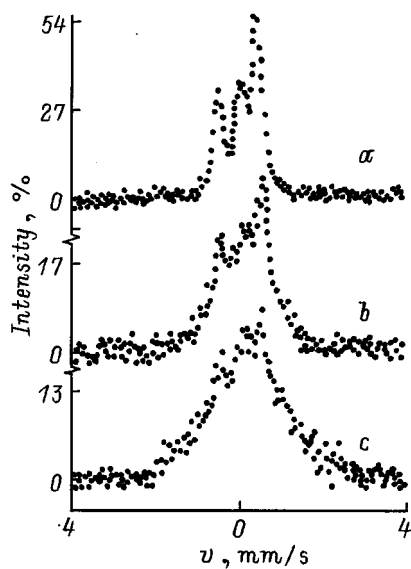
Из экспериментальных мессбауэровских спектров были рассчитаны величины параметров сверхтонких взаимодействий ионов железа, занимающих неэквивалентные положения. Температурные зависимости эффективных магнитных полей  $H_{\text{eff}}$  на ядрах ионов железа в *a*- и *d*-положениях приведены на рис. 2. Как известно [10,13], мессбауэровский спектр замещенных ферритов-гранатов в магнитоупорядоченном состоянии является наложением нескольких зеемановских секстиплетов, отвечающих набору эффективных магнитных полей, величины которых зависят от числа ионов железа в первой координационной сфере. На рис. 2 для того, чтобы не загромождать рисунок, показаны только зависимости  $H_{\text{eff}}$  на ядрах ионов железа, занимающих положения в конфигурациях, вероятности образования которых максимальны.

Из рис. 2 видно, что величины эффективных магнитных полей, рассчитанных из КОЭ-спектров, уменьша-

ются с повышением температуры быстрее и падают до нуля при температурах, меньших чем поля, полученные при регистрации РХИ. Температура перехода в парамагнитное состояние, определенная из данных при регистрации РХИ, оказалась равной  $389.5 \pm 0.3$  К, тогда как по данным КОЭ-спектров переход происходит при  $386.5 \pm 0.3$  К.

Температура перехода в парамагнитное состояние находилась двумя способами: 1) из экспериментальных спектров, снятых в области фазового перехода, определяли спектр, на котором отсутствуют линии зеемановского расщепления и наблюдаются только квадрупольные линии парамагнитной фазы, значение температуры, при которой суммарная ширина линий спектра минимальна, принималось за точку перехода в парамагнитное состояние; 2) методом температурного сканирования: в этом методе определяется зависимость от температуры количества квантов, зарегистрированных детектором, источник гамма-излучения при этом неподвижен или движется с постоянной скоростью.

На рис. 2 показана температурная зависимость количества квантов, зарегистрированных при неподвижном источнике мессбауэровского излучения. При приближении к  $T_c$  со стороны низких температур (рис. 2) количество квантов, зарегистрированных детектором, увеличивается. В точке  $T_c$  кривая достигает насыщения, и при дальнейшем повышении температуры количество регистрируемых квантов не изменяется. Для проверки



**Рис. 3.** Мессбауэровские спектры, снятые при температуре 386 К с регистрацией электронов, имеющих наибольшую вероятность вылета. *a* — из поверхностного слоя от 0 до 50 нм, *b, c* — из слоев, расположенных на глубинах от 50 до 100 нм и от 100 до 200 нм соответственно.

воспроизводимости полученных в работе результатов спектры снимались неоднократно и в разных последовательностях по температурной шкале. Анализ данных показал их повторяемость. Таким образом, эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа, находящихся в поверхностном слое толщиной  $\sim 300$  нм, уменьшаются с повышением температуры быстрее, чем поля на ядрах ионов железа, находящихся в объеме пленки. Температура перехода в парамагнитное состояние поверхностного слоя толщиной  $\sim 200$  нм на  $(3.0 \pm 0.3)^\circ$  ниже точки Кюри для объема пленки.

Для определения того, каким образом (плавно или резко) происходит изменение температуры перехода в парамагнитное состояние при приближении к поверхности пленки, были поставлены эксперименты, в которых учтено следующее обстоятельство. Как известно, энергия электрона, покинувшего образец, зависит от глубины расположения от поверхности атома, которому этот электрон принадлежал. Следовательно, анализируя электроны по энергиям, можно проводить послойные исследования поверхностного слоя образца. Для анализа электронов по энергиям можно, как это было описано в [8], использовать пропорциональный детектор.

На рис. 3 показаны мессбауэровские спектры, полученные при температуре образца 386.5 К с регистрацией электронов, имеющих наибольшую вероятность вылета из поверхностного слоя толщиной  $\sim 50$  нм (рис. 3, *a*), а также из слоев, расположенных на глубине от 50 до 100 нм (рис. 3, *b*) и от 100 до 200 нм (рис. 3, *c*). Из рис. 3, *a* видно, что на спектре, полученном для поверхностного слоя толщиной  $\sim 50$  нм, наблюдаются только линии, указывающие на парамагнитное состояние

вещества. По мере удаления от поверхности кристалла интенсивности спектральных линий уменьшаются, а ширины линий увеличиваются (рис. 3, *b*). На спектрах, полученных для слоев, расположенных на большей глубине от поверхности, наблюдается "расплывание" парамагнитных линий, что означает появление магнитного упорядочения (рис. 3, *c*) в изучаемом слое. Эти результаты прямо указывают на то, что температура перехода  $\{T_c(L)\}$  в парамагнитное состояние тонкого слоя, расположенного на глубине  $L$  от поверхности образца, плавно понижается по мере приближения к поверхности пленки.

Рассмотрим причины, приводящие к наблюдаемой разнице температур перехода в парамагнитное состояние поверхностного слоя и объема пленки. Степень замещения железа галлием в изучаемой нами эпитаксиальной пленке составляет по шихте величину  $z = 1.3$ . Используя зависимость температуры Кюри от степени замещения из [14] и считая, что аналогичная зависимость для случая замещения 15% иттрия самарием при  $z = 1.3$  имеет практически такой же наклон, можно определить, что понижение температуры перехода в парамагнитное состояние поверхностного слоя на  $3.0 \pm 0.3^\circ$  (по сравнению с объемом пленки) может быть вызвано увеличением степени замещения железа галлием в поверхностном слое на величину  $0.020 \pm 0.003$ . Изменение степени замещения может быть обусловлено изменением температурного режима при формировании поверхностного слоя в момент извлечения синтезируемой эпитаксиальной пленки из раствора-расплава. Следует отметить, что обнаруженная разница состава поверхностного и объемного слоев достаточно мала. Это характеризует точность используемых нами методов определения степени замещения по температуре перехода в парамагнитное состояние.

Следует отметить, что найденные нами значения температур перехода в парамагнитное состояние объема пленки и поверхностного слоя соответственно на 3 и  $6^\circ$  выше значений, которые можно определить из графика зависимости температуры Нееля иттриевых ферритов-гранатов от степени замещения железа галлием, приведенного в [14]. Причина расхождения наших данных с результатами [14] может заключаться в присутствии магнитных ионов Sm в додекаэдрических узлах кристаллической решетки исследуемых нами пленок, что приводит к изменению обменных взаимодействий с ионами железа.

Дополнительной причиной разницы температур перехода поверхности и объема может быть отсутствие магнитных соседей у ионов, расположенных на поверхности образца. Это приводит к ослаблению обменных взаимодействий и соответственно к понижению температуры перехода тонкого поверхностного слоя. Так, в [15,16] было экспериментально показано, что температура перехода плавно понижается в пределах поверхностного слоя толщиной  $\sim 400$  нм.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-02-04069).

## Список литературы

- [1] В.В. Рандошкин, А.Н. Шапошников, Г.Н. Шапошникова, А.В. Ширков. Письма в ЖТФ **10**, 4, 224 (1984).
- [2] Н.А. Грошенко, А.М. Прохоров, В.В. Рандошкин, М.Н. Тимошечкин, А.Н. Шапошников, А.В. Ширков, Ю.И. Степанов. ФТТ **27**, 2, 1712 (1985).
- [3] А.С. Камзин, В.А. Боков, Е.С. Шер, Т. Катилла, К. Риски, П. Хелосто. ФТТ **24**, 7, 2016 (1982).
- [4] K. Sane Yoshi, T. Toriyama, J. Itoh, K. Hisatake, S. Chikazumi. J. Magn. Magn. Mater. **31–34**, 705 (1983).
- [5] А.С. Камзин, Ю.Н. Мальцев. ФТТ **39**, 7, 0000 (1997).
- [6] A.S. Kamzin, V.P. Rusakov, L.A. Grigoriev. Physics of Transition Metals Int. Conf. USSR. Proceed. (1988). Pt. 2. P. 271.
- [7] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖТФ **16**, 16, 38 (1990).
- [8] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖТФ **19**, 8, 50 (1993).
- [9] А.С. Камзин, С.М. Иркаев, Ю.Н. Мальцев, Л.А. Григорьев. ПТЭ, **1**, 80 (1993).
- [10] В.А. Боков, Г.В. Попов, С.И. Ющук. ФТТ **11**, 3, 593 (1969).
- [11] G.A. Sawatsky, F. van der Woude, A.H. Morrosh. Phys. Rev. **183**, 1, 383 (1969).
- [12] E.R. Cherlinsky. Phys. Stat. Sol. **34**, 483 (1969).
- [13] M.A. Gilleo. J. Phys. Chem. Sol. **13**, 33 (1960).
- [14] P. Hansen, P. Roschmann, W. Tolkdorf. J. Appl. Phys. **45**, 6, 2728 (1974).
- [15] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. ФТТ **36**, 5, 1271 (1994).
- [16] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖЭТФ **57**, 9, 538 (1993); А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. ЖЭТФ **105**, 2, 377 (1994).