

УДК 548.1:533.9

PACS: 75.60.Ch. 75.70.Kw.75.40.+

Исследование переходных слоев и диффузии компонент в тонкопленочных структурах ЖИГ

В.Г. Кириченко, О.В. Коваленко

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

г. Харьков, Украина

kovalenkoolga87@mail.ru

В работе с помощью методов резерфордовского обратного рассеяния, мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов и измерения прозрачности тонкопленочных структур ЖИГ на подложках ГГГ исследованы переходные слои вакуум-пленка. На основе данных по элементному составу тонких пленок ЖИГ определены значения коэффициентов диффузии компонент. Анализ полученных значений коэффициентов диффузии, позволяет сделать вывод о незначительной роли диффузии по ускоренным путям в случае ионно-лучевого осаждения монокристаллических тонкопленочных структур ЖИГ.

Ключевые слова: железо-иттриевый гранат, тонкие пленки, переходные слои, диффузия

У роботі за допомогою методів резерфордовського зворотного розсіювання, мессбауєрівської спектроскопії конверсійних електронів та вимірювання прозорості тонкоплівкових структур ЖІГ на підкладках ГГГ досліджені перехідні шари вакуум-плівка. На основі даних по елементному складу тонких плівок ЖІГ визначені значення коефіцієнтів дифузії компонент. Аналіз отриманих значень коефіцієнтів дифузії, дозволяє зробити висновок про незначну роль дифузії за прискореними шляхами в разі іонно-променевого осадження монокристалічних тонкоплівкових структур ЖІГ.

Ключові слова: залізо-іттриєвий гранат. Тонкі плівки, перехідні шари, дифузія.

In this paper the transition layers vacuum - film of YIG thin-film structures on GGG substrates are investigated by using the methods of Rutherford backscattering, Mossbauer spectroscopy of conversion electrons and transparency measure. On the basis of the elemental composition of thin films of YIG the values of diffusion coefficients of components are determined. Analysis of the diffusion coefficients was suggested a minor role for rapid diffusion paths in the case of ion-beam deposition of single-crystal YIG thin film structures.

Keywords: iron-yttrium garnets, thin films, transition layers, diffusion.

Аналізу магнітооптичних ефектів в тонопленочних структурах ферромагнетиків, які широко використовуються в приладах накоплення та обробки інформації, описанню методів вимірювання параметрів тонких плівок прозорих ферромагнітних матеріалів присвячено значительне число робіт, наприклад [1-6]. Відомо [7], що монокристалічні плівки ферритів-гранатів характеризуються наступними параметрами: коефіцієнтом поглинання α , удельним фарадеевським вращением φ_F , товщиною h , характеристическою довжиною l , намагніченностью насыщения $4\pi M_S$, енергією доменної стінки σ_w , константой одноосной анизотропии K_u , температурой Нееля T_N , коэрцитивной силой H_c , фактором качества материала q , обменной константой A , подвижностью доменных стенок μ . Наприклад, оптичне поглинання показує, що залежність коефіцієнта поглинання α от

длины волны в основном одинакова для всех гранатов. Толщина h определяет размер ЦМД и диапазон стабильности. Динамические свойства ферритов характеризуются подвижностью доменных стенок. При анализе динамики доменных стенок следует учитывать нестационарность начальной и заключительной стадий эпитаксиального роста тонкопленочных структур, приводящая к формированию переходных поверхностных слоев. Особенностью тонких плівок феррит-гранатов является также неоднородность магнитных свойств по толщине, обусловленных неоднородным распределением гранатообразующих элементов вдоль оси роста плівок [8].

Важной задачей является определение параметров диффузии элементов – компонентов растущей плівки феррита-граната. В обзоре [9] указывается, что при конденсации тонких плівок компоненты из которых образуется островок фазы стехиометрического состава

могут диффундировать к нему различными путями (поверхностная диффузия, диффузия в газовой фазе) с различными лимитирующими механизмами. Принято находить компонент, который лимитирует процесс и определяет основной поток вещества в плену. Поэтому для расчета скорости роста многокомпонентных пленок достаточно определить поток только одного компонента. Видимо этим и определяется выбор в качестве основного диффундирующего компонента при осаждении пленок ЖИГ кислорода [10]. Диффузионные характеристики ЖИГ и в особенности тонких пленок ЖИГ изучены недостаточно. Особенно мало данных по диффузии металлических элементов Y и Fe и элементов подложки Gd и Ga. Ранее основные результаты были получены для диффузии кислорода в ЖИГ. Относительно большое число данных по диффузии кислорода объясняется существенной ролью давления кислорода и температурой при получении ЖИГ.

Целью данной работы являлось исследование переходных слоев в пленках ЖИГ и определение диффузионных характеристик компонент тонкопленочных структур.

Методика экспериментального исследования

Пленки ЖИГ получали методом ионно-лучевого распыления (ИЛР) мишени, обогащенной до 25% изотопом ^{57}Fe , пучком ионов аргона с плотностью тока до 10 мА/см² и энергией 1-3 кэВ на подложки ГГГ ориентации (111). Использовали 2 режима нанесения пленок (табл.1). Исходная толщина нанесенных пленок ЖИГ составляла 1–2 мкм. Отжиг тонкопленочных структур проводился в печи сопротивления на воздухе в диапазоне температур 470–1170 К. Химический состав объема пластин ГГГ определялся с помощью нейтронно-активационного анализа с использованием нейтронного генератора НГ-150М. Структурное совершенство поверхностного слоя подложек ГГГ исследовали с помощью двухкристального спектрометра ДТС-1. Элементный анализ приповерхностных слоев пленок ЖИГ производили с использованием спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (СРОР). Использовали пучки протонов ($E=1$ МэВ) или

Таблица 1.

Режимы получения пленок ЖИГ.

Режим № п/п	Ионный источник	Предвар. выдержка в камере	Ионно-термическая обработка подложки
1	Стандарт	–	O^{2+} ; $E=0,3\text{кэВ}$; $T=570\text{К}$; 30 мин
2	Стандарт	30 мин	O^{2+} ; $E=0,3\text{кэВ}$; $T=570\text{К}$; 30 мин

α -частиц ($E=2,2$ МэВ), ускоренных с помощью электростатического генератора Ван-дер-Граафа. Энергетическое разрешение спектрометра не хуже 20 КэВ. 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. Образец и источник γ -квантов ^{57}Co в Ст находились при комнатной температуре. Глубина анализируемого с помощью МСКЭ слоя составляла до 0,3 мкм. Важным обстоятельством является взаимное дополнение методов СРОР и МСКЭ при анализе ЖИГ. Для проведения послойного анализа производилось травление пленок ортофосфорной кислотой. Толщина пленки при травлении контролировалась измерением оптической прозрачности подложек с пленкой.

Результаты исследования и обсуждение

В таблице 2 приведен элементный состав пленок железо-иттриевого граната (ЖИГ), нанесенных на подложки ГГГ.

Таблица 2.

Элементный состав приповерхностного слоя пленок ЖИГ, нанесенных на подложки ГГГ с использованием различных технологий

№ п/п	Образец	Состав, %			
		Y	Fe	O	Gd
1.	Стехиометрический состав	15	25	60	
2.	Режим 1	16	23	61	
3.	Режим 2	8,3	8,3	83	
4.	Режим 1 + отжиг	4	15	62	9
5.	Режим 2 + отжиг	27	27	46	

Из табл. 2 следует, что в ряде случаев уже в процессе напыления на поверхность пленки ЖИГ выходит гадолиний. Следует отметить, что присутствие гадолиния в приповерхностном слое не мешало переходу аморфной в исходном состоянии пленки в магнитоупорядоченное состояние в процессе отжига. Так, обращает на себя внимание различие в содержании Fe и других компонентов ЖИГ уже в исходном состоянии после приготовления пленок ферритов-гранатов. Возможно, это связано с проникновением элементов подложки ГГГ в слой ЖИГ. Другой причиной этого может быть сегрегация железа по глубине слоя ЖИГ.

В [11] методом рентгеноспектрального анализа была исследована слоистая структура пленок ЖИГ толщиной до 4 мкм. Установлено, что химический

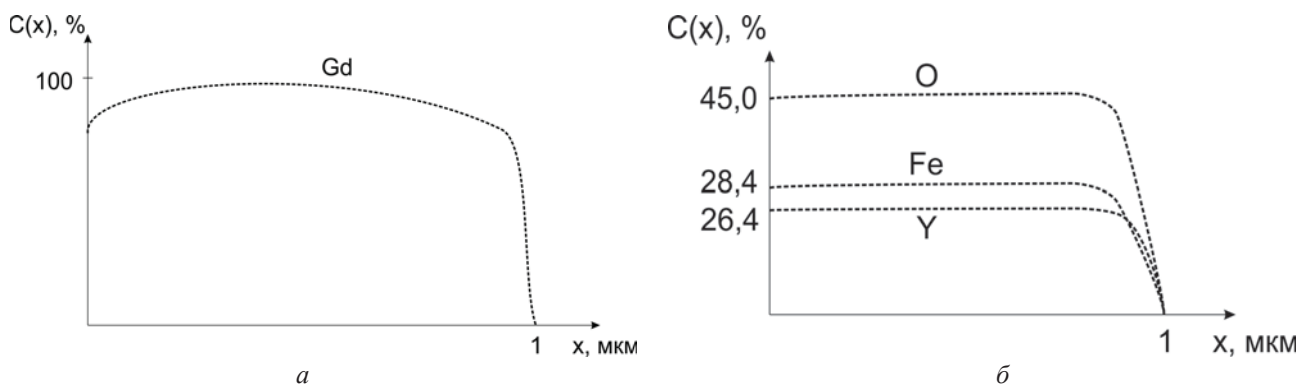


Рис. 1. Распределение компонент по глубине переходного слоя вакуум-пленка: а) подложка $Gd_3Ga_5O_{12}$ без отжига, б) пленка $Y_3Fe_5O_{12}$ отжиг $750^\circ C$, 0,5 ч.

состав пленок изменялся по толщине из-за неравномерного внедрения ионов подложки, причем наиболее существенно отличаются по составу и магнитным свойствам переходной слой пленка-подложка и поверхностный слой пленки.

На рис. 1 представлена структура переходного слоя, которая свидетельствует о монотонном спаде концентрации компонент подложки и пленки в поверхностном слое около 150 \AA . С другой стороны на рис. 2 представлена более подробно зависимость изменения концентрации компонент по глубине слоя.

Кроме того на рис. 3 представлены производные функций концентраций компонент по глубине слоя. Графики зависимостей производных концентрации компонент по глубине слоя использовались для определения диапазонов глубин слоев при которых распределение компонент, а значит и диффузионные характеристики соответствуют стационарному режиму роста пленок при их осаждении. Для расчета коэффициентов диффузии использовалось известное выражение $x^2 = 2Dt$. Значения коэффициентов

диффузии приведены в таблице 3.

В [12] показано, что принимая данную толщину d лазерно-легированного слоя за диффузионную глубину проникновения атомов, можно оценить коэффициент диффузии по $d = (D \cdot t)^{1/2}$. Полученное значение равно $D = 0,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$. По порядку величины оно согласуется со значениями коэффициента при обычной термической диффузии ($10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$). В нашем случае при определении параметров диффузии кислорода в ЖИГ обычно предполагается следующее: образцы изотропны; кислородные вакансии равномерно распределены по объему; коэффициент диффузии не зависит от концентрации кислорода; отсутствуют перекрытия концентрационных кривых при диффузионном отжиге; концентрация кислорода постоянна во времени. В [13] исследовано влияние диффузии, локализованной в промежуточном слое пленка ЖИГ-подложка ГГГ на возбуждение спиновых волн. Рассчитаны подходящие температуры при которых локализованные или поверхностные моды спиновых волн могут возбуждаться в осажденных

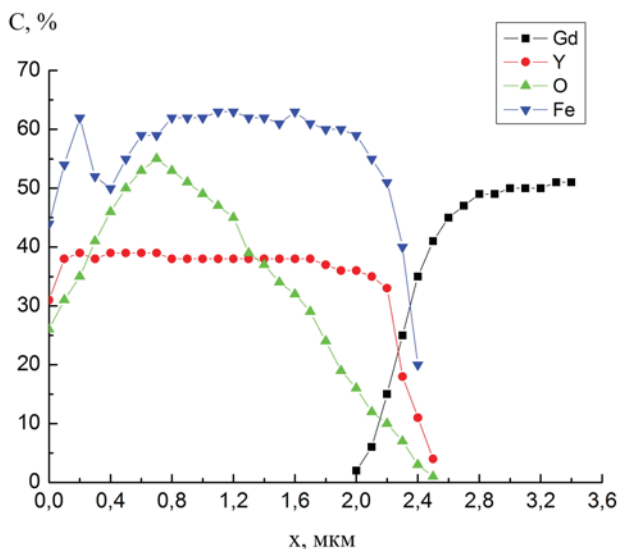


Рис. 2. Распределение по толщине слоя компонент подложки и пленки полученной по режиму 1.

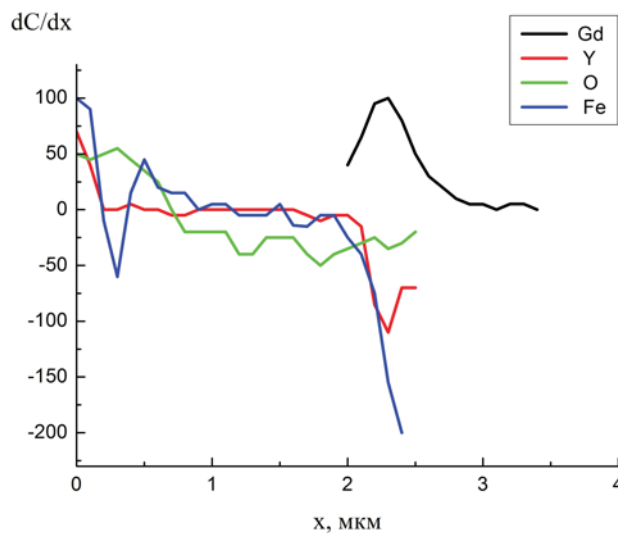


Рис. 3. Производные функции концентрации компонент по глубине слоя пленки полученной по режиму 1.

Таблица 3.
Значения коэффициентов диффузии компонент пленок ЖИГ

Режим	Элемент	Коэффи- циент диффузии $D, \text{см}^2/\text{с}$
1	Y	$0,93 \cdot 10^{-12}$
	Fe	$0,6 \cdot 10^{-12}$
	Gd	$0,01 \cdot 10^{-12}$
	O	$0,75 \cdot 10^{-12}$
2	Y	$0,08 \cdot 10^{-12}$
	Fe	$0,06 \cdot 10^{-12}$
	Gd	$0,01 \cdot 10^{-12}$

методом жидко-фазной эпитаксии пленках ЖИГ. Такие локализованные состояния могут быть возбуждены в случае приложенного магнитного поля приложенного параллельно плоскости пленки.

Полученные в работе значения коэффициентов диффузии значительно меньше известных данных для массивных поликристаллических образцов. Возможно это объясняется незначительной ролью диффузии по ускоренным путям в случае монокристаллических тонких пленок ЖИГ. Исследование диффузионных процессов в переходных слоях затруднено вследствие немонокристаллического распределения компонент в этих слоях. Влияние размерных эффектов следует учитывать и при использовании новых методов получения железиттриевых гранатов, например методов твердофазных реакций химического пиролиза [14]. В [15] приведены результаты компьютерного моделирования диффузии в неупорядоченных системах, полученные для двух механизмов – кооперативного и активационного. В первом случае можно рассчитать коэффициенты самодиффузии в системе на основе потенциалов $N, \text{имп.}$

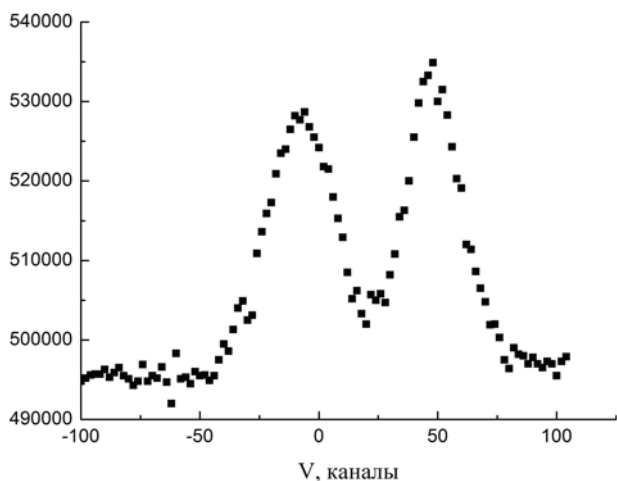


Рис. 4. Спектр МСКЭ поверхности пленки ЖИГ полученной в режиме 1.

межатомного взаимодействия. Кооперативный механизм можно проанализировать в области коэффициентов диффузии свыше $10^{-6} \text{см}^2/\text{с}$. Исследование этого механизма при больших переохлаждениях требует иных теоретических подходов и алгоритмов расчета.

При анализе сложных мессбауровских спектров часто возникают сложности, связанные с невозможностью нахождения надежных начальных значений мессбауровских параметров при подгонке по методу наименьших квадратов. Однако когда спектр производных по доплеровской скорости, который называется дифференциальным спектром, подвергается анализу можно ожидать получения более реальных результатов, чем при анализе обычных мессбауровских спектров вследствие слабого резонансного поглощения пиков, которые расположены рядом с интенсивными пиками. В [16] на основе использования модельных спектров поглощения и сложной процедуры их дифференцирования показана полезность использования спектров производных по доплеровской скорости.

Нам не известны данные об использовании подобного подхода для реальных мессбауровских спектров, в частности, реальных спектров полученных в геометрии обратного рассеяния с регистрацией электронов внутренней конверсии. В данной работе для получения спектров производных по доплеровской скорости использовалась программа origin 8.5 и экспериментальные спектры тонкопленочных структур ЖИГ (рис. 4, 5). Эти данные возможно использовать для исследования переходных слоев вследствие малой глубины анализируемого слоя (0,3 мкм) по сравнению с глубиной анализируемого слоя в случае СРОР.

В [17] предположили, что аномальные свойства некоторых редкоземельных гранатов (алюмогранатов, в частности) могут быть связаны с неоднородностью

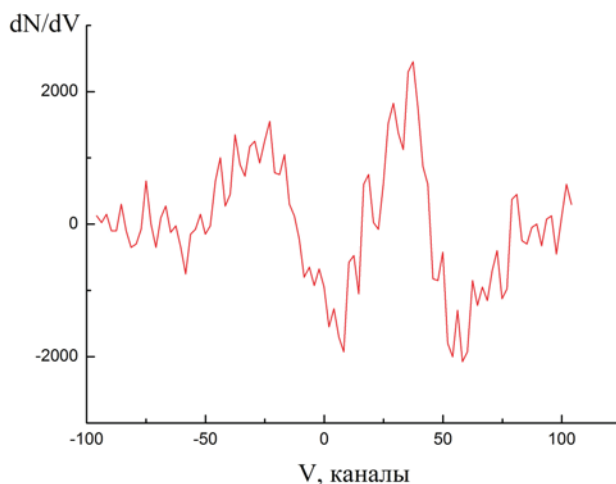


Рис. 5. Производные интенсивности спектра МСКЭ (рис. 4) по доплеровской скорости.

в нанометровом диапазоне, например, появления областей несмешивания при сохранении структуры граната в целом. Для определения преимущественных поверхностей использовалось химическое травление образцов. При этом вследствие различной концентрации точечных дефектов в гранате скорость химического травления будет различной. Это наблюдается в нашем случае. На рис. 6 приведена зависимость величины эффекта рассеяния в поверхностном слое глубиной 0,3 мкм от времени травления тонкопленочных структур ЖИГ полученных в режимах 1 и 2.

Следует отметить, что величина эффекта рассеяния ε в данном случае характеризует переходные слои на

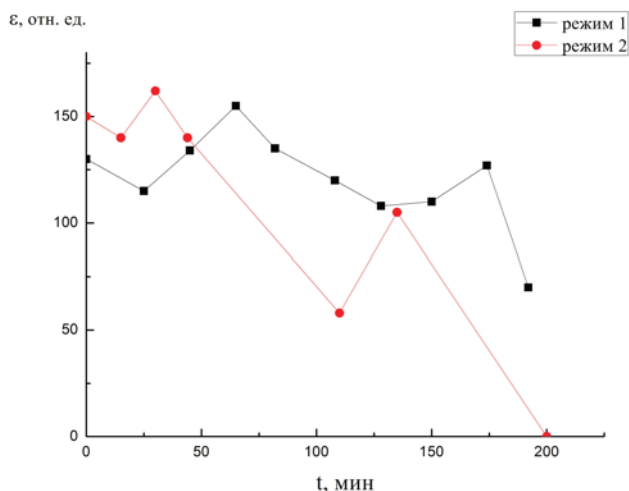


Рис. 6. Зависимости величины эффекта рассеяния от времени травления.

поверхности пленок после очередного травления. Видно, что в режиме 1 зависимость имеет более равномерный характер по сравнению с зависимостью для режима 2. Возможно это связано с различной скоростью травления и следовательно различной концентрацией точечных дефектов, большей по величине в случае режима 2.

Выводы

Приведены данные о структуре переходных слоев тонкопленочных структур ЖИГ на границе вакуум–пленка. Результаты полученные с помощью методов СПОР, МСКЭ и измерение прозрачности удовлетворительно согласуются друг с другом и свидетельствуют о существенной неоднородности переходных слоев. На основе полученных данных по элементному составу тонкопленочных структур ЖИГ рассчитаны значения коэффициентов диффузии элементов. Проведено сравнение полученных значений коэффициентов диффузии кислорода с известными. По всей вероятности впервые получены значения коэффициентов диффузии металлических компонент тонкопленочных структур.

1. А. К. Звездин, В.А. Котов / Магнитооптика тонких пленок // М.: «Наука». 1988.- 192 с.
2. Рандошкин В.В. Прикладная магнитооптика /А.Д. Червоненкис. - М.: Энергоатомиздат, 1990. –320 с.
3. Семенов Д.И., Шутый А.М. Нелинейная регулярная и стохастическая динамика намагниченности в тонкопленочных структурах // УФН. – 2007. - Т. 177, № 8. -С. 831–857.
4. В.Ф. Коваленко, Э.Л. Нагаев. Фотоиндуцированный магнетизм // УФН. 1986.-Т. 148.-вып. 4.- С. 561-602.
5. H. Sohlstrom Fibre Optic Magnetic Field Sensors Utilizing Iron Garnet Materials//Second corrected printing April 1993/ Royal Inst. Technol. S-10044/ Stockholm. Sweden.-150 p.
6. Кириченко В.Г. Структурные особенности и спиновые волны в тонких пленках железо-иттриевых гранатов / В.Г. Кириченко, О.В. Коваленко // Вісник Харківського національного університету.-2012.- № 1025, серія: фізична «Ядра, Частинки, Поля».- вип. 4 /56/-с.85-97.
7. В.Н. Дудоров, В.В. Рандошкин, Р.В. Телеснин. Синтез и физические свойства монокристаллических пленок редкоземельных ферритов-гранатов // УФН.-1977.-Т. 122.- вып. 2.- С. 254-293.
8. Shaposhnikov A.N., Prokopov A.R., Berzhansky V.N., Karavaunicov A.V., Yagupov V.S. Heterogeneity of magnetic characteristics on different depth of high-coercivity monocrystal films of ferrite garnets // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V.I. Vernadskogo. – 2008. – Series «Fizika». – V.21(60). - №1 – P.153–165.
9. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Процессы конденсации тонких пленок// УФН.-1998.-Т.168.-№10.-С.1083-1116.
10. R.C. LeCraw, E.M. Gyorgy, R.D. Pierce, J.W. Nielsen, S.L. Blank, D.C. Miller, R.Wolfe. Rapid oxygen diffusion in Ca-doped yttrium iron garnet films at 25 to 250 °C. Appl. Phys. Lett., 1977, Vol. 31, p. 243–245.
11. Юшук С.И. Слоистая структура эпитаксиальных пленок железо-иттриевого граната // Журнал технической физики.–1999.–т.69.–вып.12.–С. 62–64.
12. В.Е. Борисенко. Твердофазные процессы в полупроводниках при импульсном нагреве. Минск: Наука и техника, 1992, с. 248.
13. С. Vittoria, J.H. Schelleng. Effects of diffusion on magnetic excitations in films of yttrium iron garnet. Phys. Rev. B, 1977, Vol 16, p. 4020–4031.
14. А.Н. Булатова, В.В. Смирнов. Влияние состава и условий синтеза на магнитные свойства и структуру замещенных феррит-гранатов. Физика и химия обработки материалов. 2008, № 5, с. 61–64.
15. Д.К. Белашенко. Механизмы диффузии в неупорядоченных системах. УФН. 1999.-Т. 169.- № 4. С. 361–384.
16. Т.Кobayashi, Analysis of a messbauer spectrum with the help of derivatives with respect to doppler velocity // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Vol. 4, 1984, p. 202-206.
17. Особенности строения гранатов, выявленные методом атомной силовой микроскопии / О.В. Карбань, С.Г. Быстров, Е.И. Саламатов // www.ntmdt.com/data/media/02.08.o.v.kazban_s_g_by_russian.pdf/- p. 232-236.