

С.І. Ющук¹, С.О. Юр'єв¹, В.В. Мокляк²

Магнітна надтонка структура епітаксійних плівок фериту нікелю

¹Національний університет "Львівська політехніка", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79046, e-mail: syuryev@mail.ru

²Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36, 03680, МСП, Київ-142, Україна, mvvmcv@gmail.com

Проведено порівняльне ЯГР-дослідження параметрів магнітної надтонкої структури епітаксійних плівок $NiFe_2O_4$, вирощених на монокристалічних підкладках MgO орієнтацій (100) і (111) методами рідкофазної епітаксії (РФЕ) і хімічних транспортних реакцій (ХТР). Установлено, що в плівках, отриманих методом ХТР, присутня значна кількість іонів двовалентного заліза, яке, очевидно, входить до фази магнетиту $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$. Після термообробки таких плівок на повітрі при $T = 1273\text{ K}$ магнетит переходить в оксид Fe_2O_3 . В плівках $NiFe_2O_4$, вирощених методом РФЕ, двовалентного заліза не виявлено.

Як показали розрахунки, напрям вектора намагніченості плівок, отриманих методом РФЕ, лежить в площині плівки незалежно від орієнтації (100) або (111) підкладки MgO , а в плівках, отриманих методом ХТР, він утворює з підкладкою кути $41 - 45^\circ$.

Ключові слова: рідкофазна епітаксія, хімічні транспортні реакції, феритові плівки, магнітна анізотропія, ядерний гамма-резонанс.

Стаття поступила до редакції 20.07.2016; прийнята до друку 30.08.2016.

Вступ

Дана робота присвячена дослідженню методом ядерного гамма-резонансу (ЯГР) впливу умов синтезу та термічної обробки феритових плівок зі структурою шпінелі на параметри їх мьосбауерівських спектрів. Оскільки не зникає зацікавленість в плівках феритів-шпінелей як матеріалу для використання в інтегральних мікрохвильових пристроях [1, 2], ми провели порівняльне дослідження властивостей епітаксійних плівок $NiFe_2O_4$, епітаксійно вирощених методами хімічних транспортних реакцій і рідкофазної епітаксії.

Епітаксійні плівки феритів-шпінелей порівняно з плівками феритів-гранатів володіють більш широким інтервалом намагніченостей насичення аж до 5000 Gc і більш високими температурами Кюрі (T_K). Наприклад, у шпінелі $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ $T_K = 940\text{ K}$, а в граната $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЗІГ) $T_K = 550\text{ K}$. Ці переваги важливі при розробці надвисокочастотних пристроїв,

призначених для роботи на більш високих частотах і в широкому інтервалі температур.

Плівки феритів-шпінелей на даний час в основному застосовувались при розробках пристроїв, в яких використовується явище феромагнітного резонансу (ФМР), однак, пізніше з'явилась інформація, що вони завдяки своїм параметрам можуть стати конкурентами плівок ЗІГ і в пристроях на магнітостатичних хвилях [3, 4]. Крім того, застосування плівок феритів-шпінелей дозволить знизити вартість феритового матеріалу за рахунок виключення дорогих рідкісноземельних елементів та ітрію.

I. Експериментальна частина

Для вирощування епітаксійних плівок нікелевого фериту використовували підкладки з монокристалу MgO орієнтації (100) і (111). В методі ХТР матеріалом для синтезу слугували таблетки $NiFe_2O_4$, виготовлені по звичайній керамічній технології і збагачені ізотопом Fe^{57} . Таблетки

діаметром 12-13 мм і товщиною 1-2 мм поміщали в робочу зону випаровувача. Віддаль між таблеткою і підкладкою становила 0,5 мм. Вакуумну систему відкачували до тиску в околі 10 Па, потім заповнювали очищеним сухим газоподібним хлористим воднем до тиску 0,5 - 4,0 кПа. Вирощування плівок проводили при температурі випаровувача від 1020 до 1270 К, яка перевищувала температуру підкладки на 40 - 50 К. Товщина отриманих плівок становила від 5 до 20 мкм. Плівки були блискучими і непрозорими.

В методі РФЕ плівки фериту нікелю вирощували шляхом ізотермічного занурення монокристалічних підкладок MgO , які обертались в горизонтальній площині, в перенасичений розчин-розплав феритової фази з використанням розчинника $PbO - B_2O_3$. Після наплавлення шихти в платиновий тигель і її гомогенізації розплав поступово охолоджували до температури на $\Delta T = 10 - 20 K$ вищій від температури насичення (T_n). Експериментально T_n визначали з точністю до $\pm 1 K$ шляхом неодноразового занурення підкладки в розплав. Температура росту була дещо нижчою від температури насичення. Товщина плівок, отриманих методом РФЕ, знаходилась в межах 5 - 10 мкм.

Монокристалічність плівок $NiFe_2O_4$, вирощених обома методами, підтверджена рентгенографічним аналізом і з допомогою електронної мікроскопії.

Термообробку феритових плівок, отриманих методом ХТР, проводили на протязі 2,5 год. при температурах 573, 893, 1073 і 1273 К в магнітному полі напруженістю $10^5 A/m$, паралельному до площини плівки, а також при $T = 893 K$ в цьому ж полі, перпендикулярному до площини плівки.

Спектри ядерного гамма-резонансу вимірювали на установці з постійним прискоренням [5] при температурах поглинача 80 і 295 К. Використовували джерело резонансних гамма-квантів $Co^{57}(Pd)$.

II. Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені отримані при 295 К спектри плівок $NiFe_2O_4$ орієнтації (100), синтезованих з допомогою методів ХТР (а), РФЕ (б) і полікристалічного нікелевого фериту, який слугував джерелом в методі ХТР (спектр в).

Спектри б і в по структурі резонансних ліній практично ідентичні, отже, склад плівки, отриманої методом РФЕ, стехіометричний. Мьосбауерівський спектр РФЕ-плівки, вирощеної на підкладці (111), аналогічний спектру, наведеному на рис. 1б.

На спектрі 1а відзначається незадовільне розділення ліній, що відповідають тетраедричним (А) і октаедричним (В) іонам заліза. Як показано в [6], при вирощуванні епітаксійних плівок методом ХТР з фериту $NiFe_2O_4$ в них спостерігається надлишок оксиду заліза по відношенню до стехіометрії. В таких плівках є значна частка двовалентного заліза. В

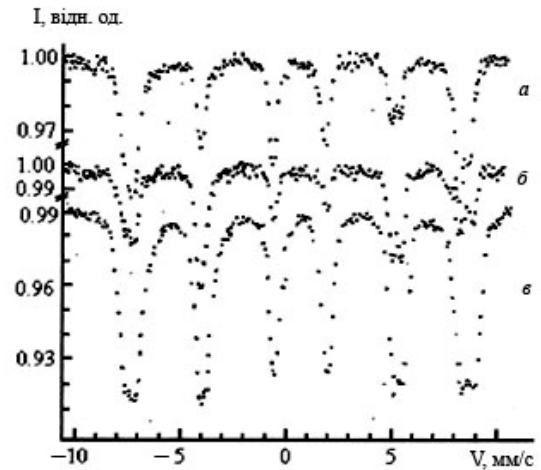


Fig. 1. Mössbauer spectra of films obtained by HTR (a) and LPE (b) and bulk ferrite (a) at $T = 295 K$.

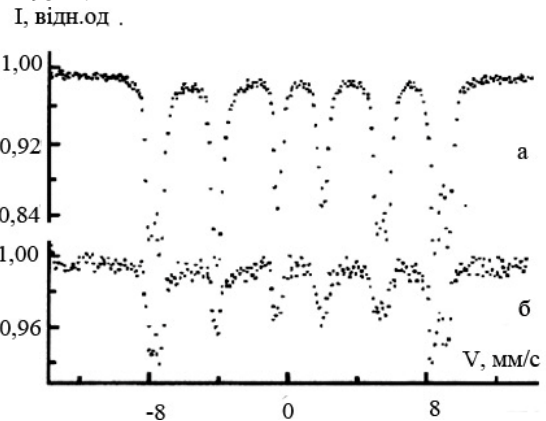


Fig. 2. Mössbauer spectra of bulk ferrite (a) and ferrite film obtained by HTR (b) at $T = 80 K$.

інтенсивність резонансних ліній на спектрі (рис. 1,а) може давати внесок фази магнетиту Fe_3O_4 .

Як видно з рис. 2, при 80 К в спектрах нікелевого фериту і феритової ХТР-плівки розділення резонансних ліній, що відповідають тетра- і октаіонам заліза, є значно кращим, ніж при кімнатній температурі. Однак в спектрі ХТР-плівки резонансні лінії дещо розширені, їх форма спотворена порівняно з лініями спектра чистого нікелевого фериту, відрізняються і відносні інтенсивності ліній А- і В-підрешіток (порівняймо, наприклад, шості резонансні лінії на рис. 2,а і б). Все це обумовлено тією ж причиною, про яку згадувалось при описі спектра ХТР-плівки, виміряного при кімнатній температурі, тобто її нестехіометричності.

На основі співвідношень інтенсивностей резонансних піків отриманих зєєманівських спектрів зроблені розрахунки, які показали, що вектори намагніченості РФЕ-плівок орієнтацій (111) і (100) лежать в площині плівки, тоді як в ХТР-плівок вони виходять з підкладки під кутами 41 - 45°. Це пов'язано з різними характеристиками магнітної анізотропії у згаданих плівках.

Феритові плівки, вирощені методом РФЕ, практично не містять двовалентного заліза, так як розчинник $PbO-B_2O_3$ створює окислювальне середовище. Для плівок $NiFe_2O_4$, вирощених з різних складів шихти і при різних умовах методом РФЕ, параметр кристалічної решітки знаходиться в межах 8,33 - 8,35 Å. Такий розкид може бути обумовлений деякою відмінністю складу і розподілу катіонів між підрешітками та неоднаковими механічними напруженнями в плівках. Нагадаємо, що в дослідженого нами об'ємного полікристалічного фериту $NiFe_2O_4$ параметр решітки дорівнює 8,35 Å.

Маючи менше значення постійної кристалічної решітки порівняно з монокристалічною підкладкою з MgO , де подвоєний параметр решітки дорівнює 8,426 Å, епітаксійні РФЕ-плівки перебувають під впливом сильних розтягуючих напружень, діючих в площині плівки. Очевидно, ці напруження і створюють площинну анізотропію намагніченості незалежно від кристалографічної орієнтації підкладки.

У феритових плівок, отриманих методом ХТР, через присутність іонів Fe^{2+} і взаємної дифузії з підкладкою MgO [7] параметр кристалічної решітки ($a_f = 8,424$ Å) наближений по значенню до подвоєного параметра решітки підкладки. Тому напрям намагніченості в них визначається такими факторами як орієнтація і коефіцієнт теплового розширення підкладки, товщина і швидкість росту плівки і може бути іншим, ніж в РФЕ-плівок. Так, автори [6] спостерігали циліндричні магнітні домени в плівках $NiFe_2O_4$, отриманих методом ХТР, що є можливим лише при наявності перпендикулярної анізотропії.

В плівках, вирощених методом РФЕ, ефективні магнітні поля на ядрах іонів Fe^{3+} (B) і Fe^{3+} (A) лінійно зростають при збільшенні температури росту плівки T_p (рис. 3). Як встановлено нами, для плівок феритів-гранатів при підвищенні температури розплаву зменшується швидкість росту і в плівці знижується вміст домішкових іонів свинцю і платини [8]. Очевидно, що це саме має місце і для РФЕ-плівок феритів-шпінелей. Якщо ці домішкові іони є чотиривалентними Pt^{4+} , Pb^{4+} , то це викликає появу в плівці іонів Fe^{2+} . Іони Fe^{2+} , маючи більший іонний радіус, ніж іони Fe^{3+} , потрапляють в октаедри, де між ними і В-іонами Fe^{3+} може відбуватись швидкий обмін електронами, що призведе до появи іонів заліза з середнім зарядом +2,5 і з пониженим значенням H_{ef} на їх ядрах [9].

Якщо при низьких температурах росту в плівку упроводжуються двовалентні іони Pb^{2+} , які володіють великим іонним радіусом 1,34 Å, то це викликає локальні спотворення і механічні

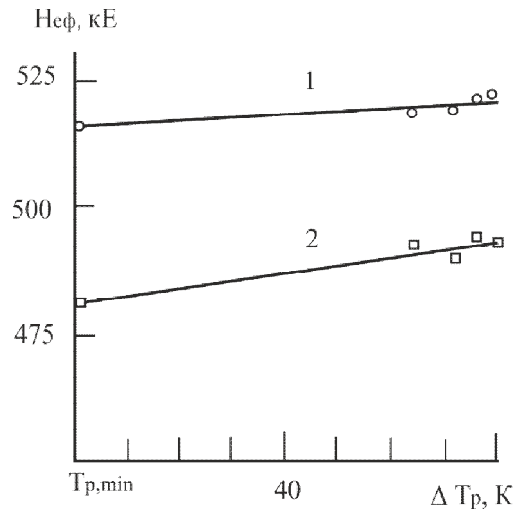


Fig. 3. Dependence of H_{ef} on ions nuclei Fe^{3+} (B) (1) at $T = 295$ K and Fe^{3+} (A) (2) from the temperature growth of films $NiFe_2O_4$ obtained by LPE method; ΔT_p - changes of temperature growth relative to its minimum value $T_{p\ min}$.

напруження в кристалічній структурі плівки і також може привести до зменшення ефективного магнітного поля на ядрах Fe^{57} .

Для РФЕ-плівок при температурах 295 і 80 K значення ізомерних зсувів відносно нітропрусиду натрію становлять $(0,52 \pm 0,03)$ і $(0,64 \pm 0,03)$ мм/с для А- і В- положень, відповідно. Ці значення задовільно узгоджуються з ізомерними зсувами для полікристалічного об'ємного фериту при $T = 293$ K d (A) = $(0,54 \pm 0,03)$ і d (B) = $(0,61 \pm 0,03)$ мм/с.

При 80 K ізомерні зсуви в об'ємного фериту і в ХТР-плівки практично співпадають і рівні d (A) = $(0,56 \pm 0,03)$ мм/с і d (B) = $(0,75 \pm 0,03)$ мм/с. Однаковість ізомерних зсувів для феритових плівок і об'ємного фериту говорить про те, що в плівках найближче іонне оточення і характер хімічних зв'язків не змінилися по відношенню до фериту-джерела.

Як вже відмічалось вище, плівки нікелевого фериту, вирощені методом ХТР, є нестехіометричними через надлишок в них іонів заліза. Тому м'яосбауерівські спектри свіжовирощених ХТР-плівок по зовнішньому вигляду відрізняються від спектрів об'ємного фериту-джерела і плівок, отриманих методом РФЕ. З літератури відомо, що проведення термічної обробки може значно покращити магнітні властивості ХТР-плівок. В [10] проводили відпал плівок $NiFe_2O_4$ при температурі 1373 K, 3 год., вирощених на MgO методом ХТР в відкритій системі. Після відпалу ширина лінії ФМР феритових плівок зменшувалась на 25 %, що на думку авторів, пояснюється частковим усуненням механічних напружень і локальних дислокацій, викликаних цими напруженнями. В [7] повідомляється про відпал плівок $NiFe_2O_4$ (MgO) при $T = 1273$ K і вище в атмосфері кисню, що призвело до зміни параметра

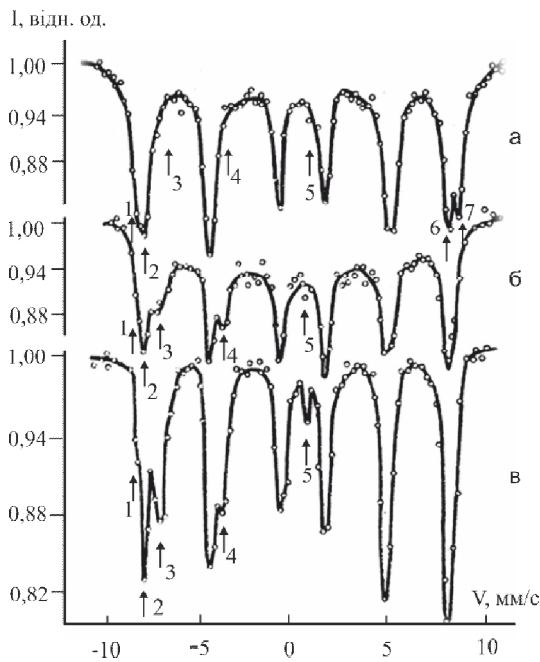


Fig. 4. Mössbauer spectra of Fe^{57} HTR - nickel ferrite films after heat treatment in $H_{\parallel} = 10^5$ A/m at 1273 (a), 1073 (b) and 893 K (c).

кристалічної решітки.

В наших дослідженнях ставилась ціль перевірити вплив магнітного відпаду на зарядову конверсію катіонів і магнітну анізотропію плівок. Феритова плівка, мьосбауєрівські спектри якої наведені на рис. 4, була отримана при температурах джерела і підкладки 1033 K і 983 K, відповідно, і швидкості росту 25 $\mu\text{м/хв}$. Мьосбауєрівський спектр свіжовирощеної плівки є аналогічним до спектра, наведеного на рис. 4,в. Отже, відпал при $T = 893$ K суттєво не вплинув на склад і надтонку магнітну структуру феритової плівки. Спектр на рис. 4,в має складну форму і, як мінімум, складається з трьох зееманівських секстиплетів, перші лінії яких позначені цифрами 1, 2, 3. Цим секстиплетам відповідають ефективні магнітні поля на ядрах іонів заліза, рівні відповідно (507 ± 5) , (492 ± 5) і (459 ± 5) $\mu\text{Е}$. Відомо, що в об'ємних зразків $NiFe_2O_4$ мьосбауєрівський спектр складається з двох секстиплетів з майже рівними інтенсивностями. Один з них відноситься до октаедричних іонів Fe^{3+} і йому відповідає значення $H_{ef} = (520 \pm 5)$ $\mu\text{Е}$; другий секстиплет пов'язаний з тетраедричними іонами Fe^{3+} , ефективне магнітне поле на ядрах яких дорівнює (495 ± 5) $\mu\text{Е}$. Отже, отримана при вказаних технологічних умовах (високі швидкості росту, відносно низькі температури) феритова плівка по своєму складу не відповідає формулі $Ni^{2+}Fe_2^{3+}O_4$. У випадку нестехіометричної феритової плівки її хімічну формулу можна записати у вигляді $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ($0 < x < 1$).

В таких плівках є значна частка іонів дивалентного заліза, що підтверджується

вимірюваннями електропровідності і хімічним аналізом. Подібно тому, як це має місце в магнетиті Fe_3O_4 , між октаедричними іонами Fe^{3+} і Fe^{2+} відбувається швидкий обмін електронами, "нерозрізняваний" для мьосбауєрівських ядер. Як вже згадувалось вище, ці іони з середнім зарядом $+2,5$ мають на своїх ядрах $H_{ef} = 460$ $\mu\text{Е}$ [9]. Це значення фактично співпадає з одним з полів, розрахованих нами з спектра, наведеного на рис. 4,в - (459 ± 5) $\mu\text{Е}$. Що стосується двох інших значень H_{ef} цього спектра — (507 ± 5) і (492 ± 5) $\mu\text{Е}$, то вони близькі до значень H_{ef} в об'ємному нікелевому фериті.

Таким чином, на спектрі, зображеному на рис. 4,в, крива 1 відповідає тим октаедричним іонам Fe^{3+} , які не беруть участі в електронному обміні; крива 2 — тетраедричним іонам Fe^{3+} ; крива 3 — октаедричним іонам $Fe^{3+} + Fe^{2+}$, що беруть участь в електронному обміні. Згідно проведеного аналізу крива 4 на спектрі рис. 4,в відповідає тій же групі іонів заліза, що й крива 3. Що стосується кривої 5, то ми не змогли віднести її до якої-небудь з перелічених груп іонів заліза. Можливо, вона не належить зееманівській картині, а обумовлена наявністю в зразку незначної частки атомів заліза, що знаходяться в парамагнітному стані.

Термообробка феритової плівки при $T = 1073$ K обумовила помітне зменшення відносних інтенсивностей кривих 3, 4 і 5 (рис. 4,б). Після термообробки при 1273 K ці лінії практично зникли (рис. 4,а). Поряд з цим на спектрі рис. 4,а видно, що шостий пік секстиплету розщепився на дві криві 6 і 7, а крива 1 стала більш інтенсивною і злилася з кривою 2. Цю зміну спектру ми пояснюємо перетворенням в зразку надлишкового по відношенню до стехіометрії заліза в оксид Fe_2O_3 . Дійсно, положення кривих 1 і 7 на спектрі рис. 4,а точно співпадає з положеннями кривих 1 і 6 градуовального спектра $a - Fe_2O_3$.

Значення ефективного магнітного поля, що відповідає віддалі між кривими 1 і 7, дорівнює (523 ± 5) $\mu\text{Е}$, що в межах похибки вимірювання співпадає з літературними даними $H_{ef} = (520 \pm 5)$ $\mu\text{Е}$ для $a - Fe_2O_3$. Поява в плівковому зразку після термообробки альфа-оксиду заліза підтвердилась результатами рентгеноструктурного аналізу.

Підвищивши температуру підкладки до 1173 - 1223 K ($T_{дж} = 1273$ K) і зменшивши швидкість росту, ми запобігли появі дивалентного заліза і отримали феритові плівки $NiFe_2O_4$ близькі до стехіометрії. Нами встановлено, що термообробка в магнітному полі напруженістю 10^5 A/m, прикладеному перпендикулярно чи паралельно до площини плівки нікелевого фериту, практично не змінює напрям її намагніченості.

Висновки

1. Встановлено, що напрям вектора намагніченості плівок $NiFe_2O_4$, отриманих методом РФЕ, лежить в площині плівки незалежно від орієнтації (100) або (111) підкладки MgO , а в плівок, отриманих методом ХТР, він утворює кути $1...45^\circ$, що пояснюється різним характером магнітної анізотропії в цих плівках.

2. Показано, що ефективні магнітні поля на ядрах іонів Fe^{3+} лінійно зростають з температурою росту при РФЕ плівок $NiFe_2O_4$. Це пояснюється меншим упродовженням в плівку іонів Pb^{2+} , Pb^{4+} і Pt^{4+} при зростанні температури росту.

3. Досліджено методом ЯГР вплив термообробки на монокристалічні плівки $NiFe_2O_4$, отримані

методом ХТР. У плівках зникає фаза магнетиту Fe_3O_4 , яка внаслідок окислення перетворюється в гематит $\alpha - Fe_2O_3$.

4. Показано, що термообробка в магнітному полі напруженістю 10^5 А/м, прикладеному паралельно або перпендикулярно до площини ХТР - плівки $NiFe_2O_4$, не приводить до зміни її магнітної анізотропії.

Ющук С.І. - доктор технічних наук, професор кафедри фізики;

Юр'єв С.О. - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;

Мокляк В.В. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник лабораторії фізики магнітних плівок..

- [1] J.A. Moyer, C.A.F. Vaz, O.A. Arena, D. Kumah, E. Negusse, V.E. Henrich, Phys.Rev. B. 84(5), 544 (2011).
- [2] R. Datta, B. Loukja, N. Li, A.J. Gupta, Journ. Crystal Growth 345(1), 44 (2012).
- [3] А.Н. Hurevych, Н.А. Melkov, Магнитные колебания у волны (Nauka, Moskva, 1994).
- [4] M.J. Tung, W.C. Chang, C.S. Liu, C.J. Chen, T.Y. Tseng, IEEE Trans. Magn. 29(6) Part 2, 3526 (1993).
- [5] S.I. Yushchuk, S.O. Yur'yev, V.A. Trukhtanov, Магнитні поля на ядрах атомів у феритах (Vyd.-vo NU "Lviv's'ka politehnika", 2009).
- [6] V.S. Belyaev, L.Y. Koshkyn, Магнетизм у електроніці 197(9), 17 (1977).
- [7] P.J.M. Van der Straten, V.V. Bondarenko, R.J. Metselaar, Journ. Crystal Growth 51(1), 119 (1981).
- [8] S.I. Yushchuk, UFZh 44(9), 1099 (1999).
- [9] S.I. Yushchuk, S.O. Yur'yev, F.I. Tsyupko, O.B. Bilen'ka, Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnologii 12(4), 797 (2014).
- [10] P. Gripar, G. Suran, AIP Confer. Proc. Magnetism and Magnet Mater. (Philadelphia, 1975). Ed. 1, 578 (1976).

S.I. Yushchuk¹, S.O. Yuryev¹, V.V. Moklyak²

Magnetic Hyperfine Structure of Epitaxial Films of Nickel Ferrite

¹National university "Lvivska politehnika" 12, Bandery St, Lviv, 79046, e-mail: syuryev@mail.ru

²Institute of Metal Physics, National Academy of Science, 36 Ac. Vernadsky Boulevard., Kyiv, 03680, Ukraine, mvymcv@gmail.com

Comparative NGR study of the parameters of the magnetic hyperfine structure of epitaxial $NiFe_2O_4$ films grown on MgO single-crystal substrates of orientations of (100) and (111) by liquid phase epitaxy (LPE) and chemical transport reactions (CTR) is conducted. It is established that in the films obtained by the method of CTR, there is a significant number of ions of bivalent iron, which is in phase magnetite $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$. After heat treatment of these films in air at $T = 1273$ K, the magnetite becomes the Fe_2O_3 oxide. In the films of $NiFe_2O_4$, grown by the LPE method the divalent iron was not detected.

As shown by calculations, the vector direction of the magnetization of films obtained by the method of LPE, lies in the film plane regardless of the orientation (100) or (111) MgO substrates. In films obtained by the CTR method, it forms with the substrate $41 - 45^\circ$.

Keywords: liquid phase epitaxy, chemical transport reactions, ferrite films, magnetic anisotropy, nuclear gamma resonance.