

Микронеоднородности распределения концентрации кислорода в феррогранатовых пленках

© В.К. Карпасюк, М.Ф. Булатов

Астраханский государственный педагогический университет,
414056 Астрахань, Россия

(Поступила в Редакцию 19 февраля 1999 г.)

В пленках феррограната $(\text{TmBiCa})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12-\gamma}$ созданы искусственные микронеоднородности с различной кислородной нестехиометрией, прослежено изменение их индивидуальных магнитных характеристик при окислении и восстановлении, изучено взаимодействие с плоской доменной границей и спиральными доменами. Дана интерпретация полученным экспериментальным данным, основанная на анализе зависимости намагниченности насыщения, плотности поверхностной энергии доменных границ и константы одноосной анизотропии от концентрации разновалентных ионов железа, катионных и анионных вакансий.

В ферритах, как фазах переменного состава, наиболее характерные несовершенства кристаллической структуры связаны с отклонениями от стехиометрии по кислороду и (или) катионному составу [1]. Литература, посвященная таким несовершенствам в феррогранатах, весьма обширна (см., например, обзоры [2,3] и [4]). Однако публикации касаются в основном точечных дефектов, а информация о физически макроскопических объемных несовершенствах микронных и субмикронных размеров, называемых далее микронеоднородностями, пока что весьма бедна [5]. При моделировании взаимодействия микронеоднородностей с доменными границами обычно предполагается, что внутри них изменяются константы обменного взаимодействия и (или) анизотропии, намагниченность насыщения, ориентация осей легкого намагничивания [2,6–8]. В то же время экспериментальные данные о собственных магнитных параметрах микронеоднородностей немногочисленны [9], а установление их связи с составом, условиями синтеза и обработки материалов (особенно при наличии иновалентных примесей) наталкивается на значительные трудности. Во многом это обусловлено проблемами наблюдения эволюции отдельных, выделенных несовершенств при внешних воздействиях. Разработанные методики [10,11] создания и исследования искусственных микронеоднородностей распределения концентрации кислорода в пленках позволяют преодолеть указанные проблемы.

Ранее [10,12] на основании анализа экспериментальных данных об изменениях намагниченности насыщения, плотности поверхностной энергии доменных границ и оптических свойств пленок феррограната $(\text{TmBiCa})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12-\gamma}$ при окислении и восстановлении нами были выявлены последовательности преобразования валентного состояния ионов железа и структурная формула граната.

Целью настоящей работы явилось установление (для пленок того же состава) зависимости индивидуальных магнитных характеристик искусственных микронеоднородностей от содержания кислорода, изучение их взаимодействия с плоской доменной границей и спиральными доменами.

1. Экспериментальные образцы и методы их исследования

Объектами исследования служили пленки толщиной $6.7 \mu\text{m}$ с ориентацией (111) на подложке $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, выращенные методом жидкофазной эпитаксии из бессвинцового раствора-расплава. Период решетки подложки составлял 1.2383 nm . Формирование неоднородностей, отличающихся содержанием кислорода (γ), достигалось обработкой локальных участков пленки растворами KMnO_4 и FeCl_2 с различной концентрацией через отверстия в маске, нанесенной на поверхность образцов. Отверстия были вскрыты методами фотолитографии и имели диаметр от 2 до $24 \mu\text{m}$. Магнитные дипольные моменты микронеоднородностей определялись с помощью измерений деформации взаимодействующей с ними плоской доменной границы по методике [9], уточненной в [11].

Для интерпретации данных о неоднородностях были исследованы также изменения следующих интегральных параметров матричной среды: периода кристаллической решетки a , намагниченности насыщения $4\pi M_s$, плотности поверхностной энергии доменных границ σ , константы одноосной анизотропии K_U . Измерения a осуществлялись на дифрактометре ДРОН-3, остальные из указанных параметров определялись по известным стандартизованным методикам [13,14] с использованием магнитооптической установки С 500.1, снабженной термокриостатом [14].

Исходная пленка разрезалась на 7 образцов, структура и параметры которых были идентичны. Один из образцов сохранялся в качестве эталонного, второй подвергался обработке в растворе KMnO_4 с концентрацией 0.12 mol/l при температуре 80°C в течение 2 h. Третий образец обрабатывался в растворе FeCl_2 с концентрацией 0.2 mol/l в том же режиме. Образец № 4 обрабатывался последовательно растворами KMnO_4 с возрастающей концентрацией, а образец № 5 — соответственно растворами FeCl_2 при комнатной температуре в течение 36 h.

На поверхности образцов № 6 и 7 были сформированы маски с отверстиями. Сначала с помощью зондирования

доменной границей определялось отсутствие неоднородностей в открытых участках пленки. Далее образцы подвергались последовательным обработкам растворами с возрастающей концентрацией: образец № 6 — KMnO_4 , образец № 7 — FeCl_2 . Режимы окисления и восстановления были теми же, что и при обработке образцов № 4 и 5. При этом предполагалось, что изменения параметров локальных участков образцов № 6 и 7 были такими же, как изменения интегральных параметров образцов № 4 и 5. После каждой обработки проводилось зондирование открытых участков пленок доменными границами.

В связи с имеющимися в литературе [15,16] данными о влиянии структурных дефектов на зарождение спиральных доменов (СД) была предпринята попытка исследовать с помощью последних свойства микронеоднородностей пленок. Формирование СД осуществлялось под действием однополярных прямоугольных импульсов магнитного поля $\mathbf{H}(t)$, ортогонального к плоскости пленок. Длительность τ импульсов изменялась от 0.1 до $10 \mu\text{s}$., частота следования f — от 100 до 10^4 Hz. СД возникали в определенном интервале амплитуд импульсного поля, границы которого снижались с ростом τ . При произвольных f появлялись динамические СД, вероятность зарождения и время жизни которых зависели от соотношения τ , f и H . При некоторых "резонансных" значениях f формировались наиболее устойчивые доменные структуры, которые через достаточно большой промежуток времени переставали реагировать на импульсы $\mathbf{H}(t)$. Действие дополнительного постоянного поля смещения \mathbf{H}_0 ускоряло процесс образования таких устойчивых структур.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характеристики пленки, измеренные до и после окислительно-восстановительных обработок, приведены в табл. 1–3.

Видно, что намагниченность насыщения, плотность энергии доменных границ и константа одноосной анизотропии возросли независимо от вида обработки растворами с достаточно высокой концентрацией; в то же время период кристаллической решетки уменьшился как после окисления, так и после восстановления (табл. 1).

Изучение изменений свойств пленок после обработки растворами с различной концентрацией показало, что с увеличением степени окисления намагниченность насыщения сначала уменьшается, а затем возрастает (табл. 2), тогда как при восстановлении имеет место монотонный рост $4\pi M_S$ (табл. 3).

Микронеоднородности, появившиеся в результате окисления локальных областей раствором KMnO_4 с концентрацией 0.015 mol/l., отталкивали доменную границу при ее приближении, что обусловлено пониженной намагниченностью насыщения внутри неоднородностей в соответствии с данными табл. 2.

Таблица 1. Характеристики пленки в исходном состоянии (образец № 1), после обработки в растворах KMnO_4 (2) и FeCl_2 (3)

Параметр	№ образца		
	1	2	3
a , nm	1.2450	1.2436	1.2447
$4\pi M_S$, G	67	71	76
σ erg/cm ²	0.049	0.059	0.066
K_U , erg/cm ³	554	782	992

Таблица 2. Намагниченность насыщения $4\pi M_S$ (G) образца № 4 после последовательной обработки растворами KMnO_4 с возрастающей концентрацией

Концентрация раствора KMnO_4 , mol/l.							
0.010	0.015	0.025	0.035	0.050	0.075	0.100	0.125
65	59	64	66	68	70	73	75

Таблица 3. Намагниченность насыщения $4\pi M_S$ (G) образца № 5 после последовательной обработки растворами FeCl_2 с возрастающей концентрацией

Концентрация раствора FeCl_2 , mol/l.							
0.015	0.025	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
67	68	68	71	75	77	83	90

Микронеоднородности, полученные с помощью обработок открытых участков пленок окисляющими или восстанавливающими растворами с концентрацией более 0.075 mol/l., независимо от вида обработки притягивали доменную границу при ее приближении, а при непосредственном контакте — отталкивали ее. Эти эффекты связаны с увеличением намагниченности насыщения и плотности поверхностной энергии доменных границ внутри неоднородностей, что согласуется с данными табл. 1–3. Взаимодействие плоской доменной границы с неоднородностью, созданной путем локальной обработки пленки раствором KMnO_4 с концентрацией 0.15 mol/l. через отверстие в маске радиусом $4 \mu\text{m}$, показано на рис. 1. Граница притянута к поверхности микронеоднородности, однако внутрь она не проникает.

Изучение взаимодействия искусственных микронеоднородностей со спиральными доменами на различных стадиях формирования последних показало, что СД всегда начинается на неоднородности, причем преимущественно на ее поверхности (рис. 2, а). С увеличением амплитуды импульсного поля "голова" СД может проникнуть внутрь микронеоднородности и разрастись в ней (рис. 2, б).

Такое поведение СД наблюдалось вблизи неоднородностей, полученных в результате окисления локальных участков диаметром более $6 \mu\text{m}$. Внутрь более мелких неоднородностей проникновение СД было затруднено.

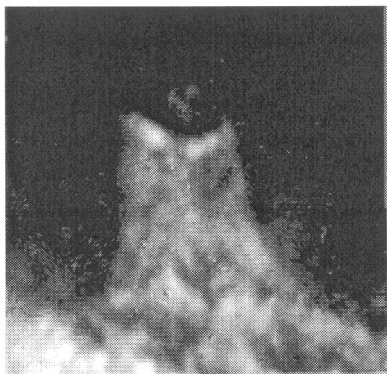


Рис. 1. Взаимодействие доменной границы с искусственной неоднородностью в градиентном магнитном поле.

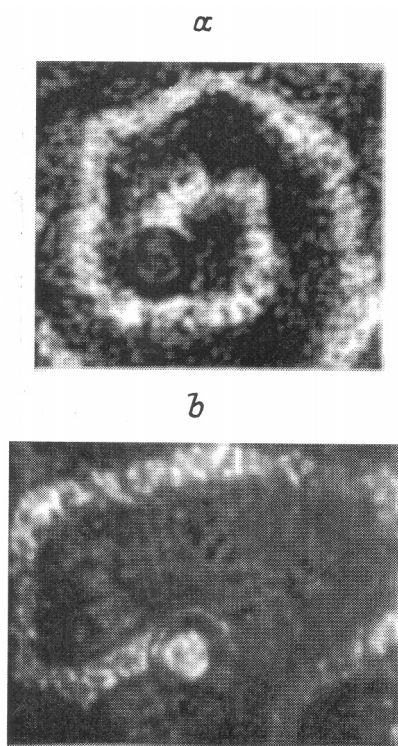


Рис. 2. *a* — СД, начинающийся на поверхности искусственной микронеоднородности; *b* — СД, разросшийся внутри неоднородности.

При зарождении СД вблизи неоднородностей, полученных восстановлением локальных участков пленки, прорыв доменов внутрь наблюдался только при диаметре отверстия не менее $18 \mu\text{m}$.

Объяснение полученных результатов может быть дано с использованием данных работы [12], согласно которой в исходном состоянии образцов присутствовали одновременно ионы Fe^{2+} и Fe^{4+} (термодинамически стабильное существование комплексов таких ионов допустимо [4,17]). Считалось [18], что ионы Fe^{4+} равномерно распределены по тетра- и октапозициям, а Fe^{2+} локализованы в октаэдрической подрешетке.

При окислении в первую очередь уменьшается концентрация двухвалентного железа, а дальнейшее увеличение степени окисления приводит к возрастанию концентрации Fe^{4+} [12]. Поскольку внедрение ионов O^{2-} в междоузлия структуры граната крайне маловероятно, поглощение кислорода сопровождается возникновением катионных вакансий в октапозициях. При окислении магнитный момент сначала уменьшается за счет снижения концентрации двухвалентного железа в октаэдрической подрешетке, а затем увеличивается вследствие появления нарастающего количества катионных вакансий [12]. Некоторое возрастание плотности энергии доменных границ и K_U (табл. 1) можно связать с исчезновением двухвалентного железа и с уменьшением отрицательного вклада в одноосную анизотропию магнитоупругой энергии, обусловленной несоответствием периодов кристаллической решетки. Это происходит вследствие уменьшения периода решетки пленки, находящейся в сжатом состоянии и имеющей отрицательную константу магнитострикции λ_{111} .

При восстановлении увеличивается количество анионных вакансий, при этом сначала снижается концентрация Fe^{4+} , а затем происходит накопление ионов Fe^{2+} , что приводит к увеличению магнитного момента по отношению к исходному состоянию и уменьшению периода решетки. Возрастание плотности поверхностной энергии границ (табл. 1) происходит как вследствие изменения магнитоупругой энергии, так и благодаря вкладу кислородных вакансий в константу одноосной анизотропии [19].

Теоретическая зависимость приращения магнитного момента формульной единицы граната ($\Delta\mu$) от изменения γ [12] показана на рис. 3. Ее сопоставление с экспериментальными данными, приведенными в табл. 2 и 3, обнаруживает несомненную корреляцию с зависимостью $4\pi M_S$ от концентрации окисляющих и восстанавливающих растворов, которыми производилась обработка пленок.

По данным о приращении $4\pi M_S$ относительно исходного состояния были вычислены значения $\Delta\gamma$, а также

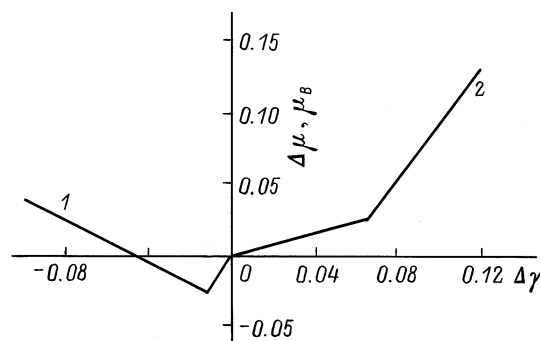


Рис. 3. Зависимость приращения магнитного момента формульной единицы граната (в магнетонах Бора μ_B) от изменения содержания кислорода при окислении (ветвь 1) и восстановлении (ветвь 2).

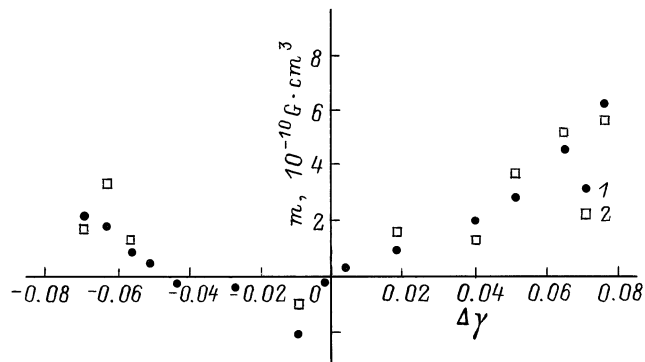


Рис. 4. Магнитный момент искусственной неоднородности радиусом $4\ \mu\text{m}$ в зависимости от приращения параметра γ по отношению к матричному исходному ферриту: 1 — расчет по данным табл. 2 и 3; 2 — измерения с помощью плоской доменной границы.

магнитные моменты m искусственных неоднородностей. Полученные результаты, связывающие m с $\Delta\gamma$, отображены на рис. 4. На этом же рисунке приведены значения магнитных моментов неоднородностей, определенные с помощью измерения деформации доменной границы и удовлетворительно согласующиеся с расчетными величинами.

Описанные закономерности взаимодействия искусственных неоднородностей со спиральными доменами также могут быть интерпретированы с учетом изменений намагниченности насыщения и плотности поверхностной энергии ДГ.

Действительно, если неоднородности имеют повышенную намагниченность, они должны притягивать ДГ. Однако поскольку внутри них поверхностная энергия границы выше, чем в матричной среде, пересечение границей неоднородности может быть энергетически выгодным только тогда, когда увеличение поверхностной энергии с избытком компенсируется снижением магнитостатической энергии. С ростом размеров неоднородности магнитостатическая энергия снижается быстрее, чем увеличивается поверхностная энергия. Таким образом, проникновение СД внутрь неоднородности может происходить при ее достаточно больших размерах, тем больших, чем выше приращение плотности поверхностной энергии доменных границ и ниже приращение намагниченности. Согласно данным табл. 1, приращение плотности поверхностной энергии восстановленной области превалирует над увеличением ее магнитостатической энергии гораздо значительнее по сравнению с окисленной областью. Этим и объясняется большее критическое значение диаметра неоднородности, полученной восстановлением, в которую возможно проникновение спирального домена.

Авторы глубоко благодарны Г.П. Сулову за изготовление масок на поверхности феррогранатовых пленок.

Список литературы

- [1] Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. Металлургия, М. (1979). 472 с.
- [2] M. Pardavi-Horvath. *Progr. of Crystal Growth Charact.* **5**, 175 (1982).
- [3] S. Lagomarsino, A. Tucciarone. *Thin Solid Films* **114**, 1–2, 45 (1984).
- [4] В.В. Рандошкин, А.Я. Червоненкис. Прикладная магнитооптика. Энергоатомиздат, М. (1990). 320 с.
- [5] V.K. Karpasyuk, M.F. Bulatov, A.A. Shchepetkin. The 40th Ann. Conf. on Magnetism and Magnetic Materials. Abstracts Book. Philadelphia (1995). AS-08.
- [6] А. Хуберт. Теория доменных стенок в упорядоченных средах. Мир, М. (1977). 308 с.
- [7] П.П. Дьячук, Е.В. Лариков, Г.О. Патрушев. *ФММ* **8**, 39 (1991).
- [8] М.А. Шамсутдинов, В.Г. Веселаго, М.М. Фарзудинов, Е.Г. Екомасов. *ФТТ* **32**, 2, 497 (1990).
- [9] V.K. Karpasyuk, M.F. Bulatov. *IEEE Trans. on Magnetics* **30**, 6, 4344 (1994).
- [10] В.К. Карпасюк, М.Ф. Булатов, А.А. Дмитриев, С.В. Чурзин. 15-я Всерос. школа-семинар "Новые магнитные материалы микроэлектроники". Тез. докладов, МГУ, М. (1996). С. 197.
- [11] М.Ф. Булатов. Автореф. канд. дис. Уральский гос. ун-т, Екатеринбург (1998).
- [12] М.Ф. Булатов, В.К. Карпасюк, Р.М. Саттаров, А.А. Щепеткин. Оксиды. Физико-химические свойства и технологии. Тез. Всерос. конф. Екатеринбург (1998). С. 25.
- [13] Ф.В. Лисовский. Физика цилиндрических магнитных доменов. Сов. радио, М. (1979). 192 с.
- [14] В.Г. Элеменкин. Автореф. канд. дис. Донецкий гос. ун-т, Донецк (1985).
- [15] Г.С. Кандаурова. Докл. РАН **331**, 4, 428 (1993).
- [16] В.В. Федотова, А.П. Гесь, Т.А. Горбачевская. 14-я школа-семинар Новые магнитные материалы микроэлектроники". Тез. докладов. Ч. 3. МГУ, М. (1994). С. 16.
- [17] K. Nassau. *J. Cryst. Growth* **2**, 215 (1968).
- [18] B. Antonini, S.L. Blank, S. Lagomarsino, A. Paoletti, P. Paroli, A. Tucciarone. *IEEE Trans. on Magnetics* **17**, 6, 3220 (1981).
- [19] L.C. Hsia, P.E. Wigen, P. DeGasparis, C. Borghese. *J. Appl. Phys.* **53**, 3, 2261 (1981).