

13.1

Особенности применения электронов в исследовании пленок гексаферрита бария на *c*-сапфире

© А.Э. Муслимов¹, М.Г. Исмаилов², В.М. Каневский¹¹ Федеральний научно-исследовательский центр „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия² Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 июля 2020 г.

В окончательной редакции 21 сентября 2020 г.

Принято к публикации 22 сентября 2020 г.

Исследованы процессы формирования пленок (0001)BaFe₁₂O₁₉ на сапфире с ферромагнитной „легкой осью“, направленной вдоль нормали к подложке. Изучено распространение пучка высокоэнергетических электронов в процессе взаимодействия с пленкой (0001)BaFe₁₂O₁₉ в зависимости от угла падения пучка. Продемонстрировано отклонение скользящего пучка электронов магнитным полем пленки (0001)BaFe₁₂O₁₉. Показано, что присутствие пленки (0001)BaFe₁₂O₁₉ на сапфире приводит к перераспределению катодолюминесценции в нем преимущественно в „красную“ область. Излучения, связанного с самой пленкой, в эксперименте не обнаружено.

Ключевые слова: гексаферрит бария, сапфир, электроны, люминесценция.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.01.50455.18465

Среди стремительно развивающихся направлений науки и техники, которые могут внести существенный вклад в развитие современной электроники, наиболее перспективным является спинтроника. В основе спинтроники лежат всевозможные способы создания и управления спин-поляризованными токами. Наиболее простым способом формирования спин-поляризованного тока является пропускание электрического тока через ферромагнетик, помещенный в магнитное поле, с последующей инжекцией этого тока в обычный проводник. В соответствии с высокими требованиями к энергоэффективности электронных устройств оптимально использование внутреннего магнитного поля анизотропного ферромагнетика. Одним из таких ферромагнетиков является гексаферрит бария (BaFe₁₂O₁₉) *M*-типа, обладающий уникальным сочетанием свойств: высокая температура Кюри (около 450°C), большая намагниченность насыщения (64–70 ед/г), магнитная энергия до 34 кДж/м³, устойчивость к размагничиванию и химическая инертность к агрессивным средам. Несмотря на широкое применение [1–8], практически неизученными остаются вопросы взаимодействия потока заряженных частиц с пленками BaFe₁₂O₁₉. Ферромагнитные пленки BaFe₁₂O₁₉ характеризуются магнитной анизотропией типа „легкая ось“, направленной нормально к плоскости пленки. В зависимости от направления распространения пучка электронов относительно плоскости пленки возможно как их проникновение в нее, так и отклонение под действием лоренцевой силы. Следует заметить, что проблемой отклонения и фокусировки пучков заряженных частиц с использованием кристаллов занимаются давно. Аналогичные исследования с использованием пленок BaFe₁₂O₁₉ представляют не только прикладной, но и

фундаментальный интерес. В настоящей работе изучено распространение пучка высокоэнергетических электронов в процессе взаимодействия с ферромагнитной пленкой BaFe₁₂O₁₉, полученной на *c*-сапфире.

Образцы сапфировых пластин базисной (*c*) ориентации собственного производства полировались (двусторонняя полировка) химико-механическим способом до значения шероховатости 0.2 nm [9,10]. Далее на подложки сапфира при температуре 350°C наносились пленки BaFe₁₂O₁₉ методом магнетронного напыления из керамической мишени в атмосфере аргона ($p_{Ar} \sim 5.6 \cdot 10^{-3}$ Torr) в течение 30 min. Поскольку Al-замещенные пленки BaFe₁₂O₁₉ имеют более высокое значение магнитокристаллической анизотропии, использовалась мишень, содержащая алюминий в качестве примеси. Для микроскопических исследований применялся настольный растровый электронный микроскоп JSM-6000, оснащенный приставкой для проведения энергодисперсионного микроанализа. Состав керамической мишени по данным энергодисперсионного

Элементный состав керамической мишени BaFe₁₂O₁₉ по данным энергодисперсионного микроанализа

Элемент	Содержание	
	at.%	mass%
O	44	16.91
Al	1.29	0.83
Ba	4.52	14.90
Fe	49.69	66.65
Si	0.33	0.22
Sn	0.17	0.49

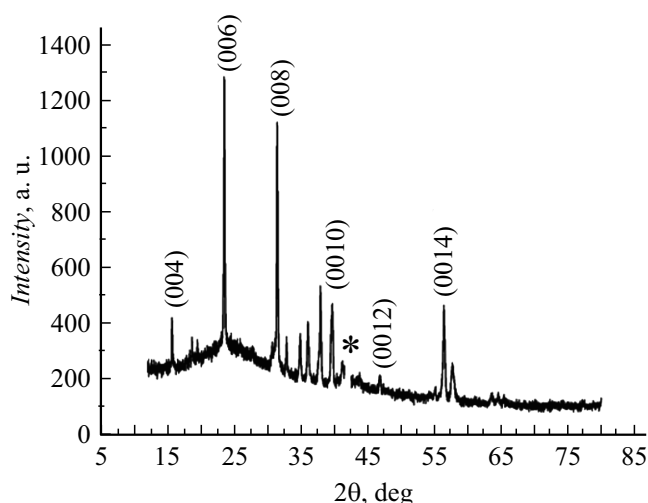


Рис. 1. Рентгеновская дифракция пленки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на сапфире после этапа постростового отжига в атмосферных условиях при температуре 1000°C . Звездочкой обозначен рефлекс подложки *c*-сапфира.

микроанализа представлен в таблице. Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре X'PERTPRO (PANalytical, Нидерланды) в геометрии „на отражение“ по Брэггу–Брентано на излучении CuK_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) с β -фильтром Ni. По данным рентгеновской дифракции первоначально пленки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ толщиной $\sim 500 \text{ nm}$ формировались в виде аморфного осадка. Для текстурирования пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (рис. 1) вдоль $[0001]$ применялся этап постростового отжига в атмосферных условиях при температуре 1000°C .

Электроннографические исследования пленки проводились в геометрии на отражение (горизонтальный электронограф, ускоряющее напряжение 75 kV) с использованием скользящего пучка электронов. Исследование спектров излучения осуществлялось при возбуждении катодолуминесценции (КЛ) в пленках электронным пучком электронографа (угол между пучком электронов и нормалью к плоскости пленки 45°). Исследования КЛ проводились в трех режимах. В режиме I исследовалась КЛ образца подложки сапфира. Далее исследования образца пленки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на сапфире осуществлялись при возбуждении потоком электронов со стороны пленки с ускоряющими напряжениями 40 и 70 kV . При этом использовалось две конфигурации входной группы спектрометра: в режиме II группа располагалась со стороны пленки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; в режиме III группа располагалась со стороны подложки. В режимах II и III входная группа спектрометра устанавливалась в положениях, симметричных относительно плоскости подложки. Использовались потоки электронов с эллиптическим пятном на образце размером 3 mm и круглым (фокусированным) размером 0.5 mm .

Картина, полученная с использованием метода дифракции быстрых электронов от пленки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на

c-сапфире, представлена на рис. 2, *a*. На картине присутствуют центральное пятно слабой интенсивности, кольца, увеличенное в диаметре пятно свечения, смещенное вправо относительно центральной оси дифракционной картины. Отсутствие типичной дифракционной картины с явным смещением изображения в один из секторов фотопленки свидетельствует о декогерентном воздействии магнитного поля пленки на падающий пучок электронов.

В спектрах КЛ, снятых во всех трех режимах, с той или иной степенью интенсивности представлены три основные полосы: полоса с максимумом при 330 nm , узкий пик при 694 nm , широкая полоса в области $600\text{--}1050 \text{ nm}$. В спектре КЛ (рис. 2, *b*) подложки сапфира (режим I, кривые 1, 2) наблюдаются все указанные полосы. При увеличении ускоряющего напряжения от 40 до 70 kV происходит как усиление, так и выравнивание интенсивностей свечения полос в ультрафиолетовой и длинноволновой областях. Помимо этого при ускоряю-

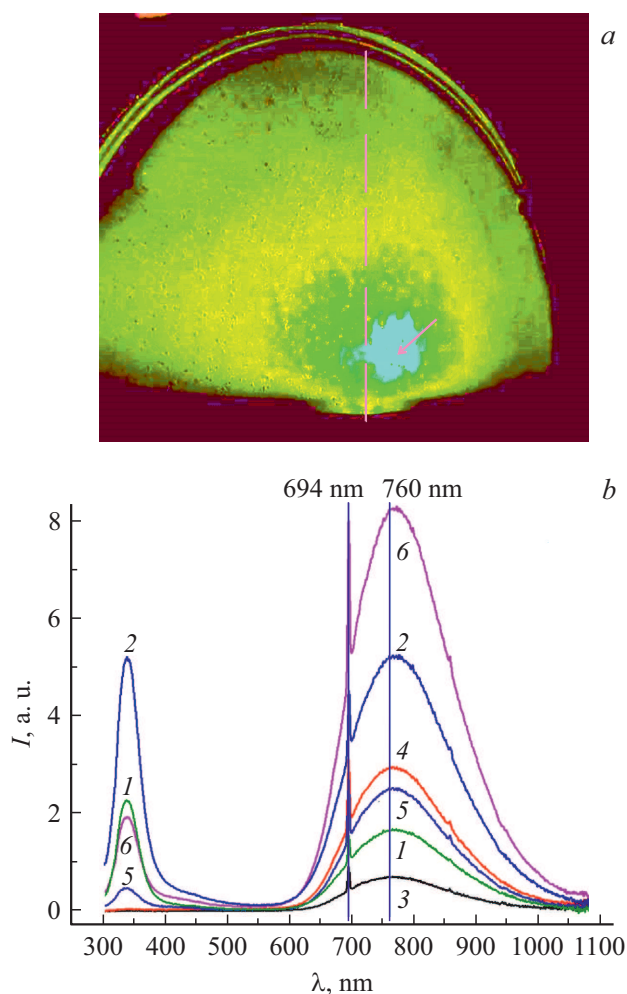
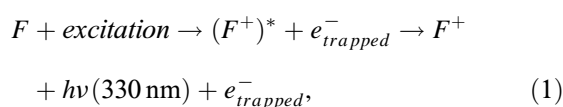


Рис. 2. Картина отклонения пучка электронов пленкой $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (*a*) и спектральная зависимость катодолуминесценции пленок (*b*) гексаферрита бария на *c*-сапфире. Режим I: 1 — 40 kV , 2 — 70 kV ; режим II: 3 — 40 kV , 4 — 70 kV ; режим III: 5 — 40 kV , 6 — 70 kV .

шем напряжении 70 кВ проявляется дополнительная полоса в области 410–420 нм. Обнаружено, что при фокусировке пучка электронов (переход от эллиптического пятна к круглому размером 0.5 мм) наблюдается усиление полосы с максимумом при 330 нм, снижение интенсивности пика при 694 нм, снижение интенсивности в области 600–1050 нм. В спектре КЛ, полученном в режиме II (рис. 2, *b*, кривые 3, 4), полоса с максимумом при 330 нм подавлена и наблюдаются только полосы в длинноволновой области: узкий пик при 694 нм, широкая полоса в области 600–1050 нм. Точно так же как и при съемке в режиме I, увеличение ускоряющего напряжения с 40 до 70 кВ приводит к усилению интенсивностей всех полос люминесценции. При этом замечено, что интенсивности полос при одинаковых ускоряющих напряжениях для чистой поверхности сапфира (съемка в режиме I) выше, чем для образца с пленкой $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (съемка в режиме II). Наиболее интересный результат был получен при исследовании спектров КЛ в режиме III (рис. 2, *b*, кривые 5, 6). Исследовалась спектральная зависимость КЛ со стороны подложки при возбуждении люминесценции со стороны пленки. Наблюдались полосы свечения, аналогичные представленным в спектре КЛ образца подложки сапфира (режим I), однако интенсивность излучения полос в длинноволновой области была значительно выше и при ускоряющем напряжении 70 кВ достигала максимума в эксперименте. В то же время интенсивность свечения полосы с максимумом при 330 нм была значительно ниже. При увеличении ускоряющего напряжения до 70 кВ проявлялась полоса в области 410–420 нм.

Очевидно, отклонение пучка электронов в правый сектор дифракционной картины (рис. 2, *a*) связано с воздействием магнитного поля пленки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Точно так же велика вероятность поглощения пленкой части электронов в результате многократных соударений в толще пленки и под воздействием магнитного поля. С этим может быть связано наблюдаемое в эксперименте снижение интегральной интенсивности свечения светочувствительной пластины электронографа.

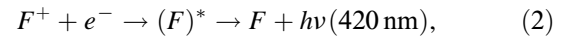
В общем случае полоса в области 330 нм (рис. 2, *b*) традиционно связана с центрами окраски в сапфире F^+ -типа (однократно заряженные вакансии кислорода [11]). Здесь следует отметить отсутствие на спектрах КЛ при ускоряющем напряжении 40 кВ (рис. 2, *b*, кривые 1, 5) полосы в области 410–420 нм, связанной со свечением F -центров (вакансии кислорода, захватившие два электрона). При облучении электронами происходит подавление F -центров за счет образования новых F^+ -центров согласно [11]:



где $(F^+)^*$ — возбужденный F^+ -центр.

Как было обнаружено в экспериментах (рис. 2, *b*, кривые 2, 6), полоса в области 410–420 нм проявляется

при увеличении ускоряющего напряжения до 70 кВ. Это может быть связано с нагревом, приводящим к освобождению глубоких ловушек электронов. В свою очередь, согласно [12], присутствие избыточного количества электронов предполагает возможность обратного перехода:



где $(F)^*$ — возбужденный F -центр.

Узкий пик при 694 нм и широкая полоса в области 600–1050 нм связаны с переходами ${}^2E-{}^4A_2$ и ${}^2E-{}^2T_2$ [12] в примесных центрах Cr^{3+} и Ti^{3+} соответственно. Данные примеси традиционно присутствуют в выращенных кристаллах сапфира. Согласно проведенному анализу, присутствующие в исследованных образцах центры окраски связаны с сапфировой подложкой. Вообще говоря, спектр поглощения $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [13] в ультрафиолетовом и видимом диапазонах электромагнитных волн характеризуется значительным поглощением в области 200–600 нм, после чего коэффициент поглощения снижается в несколько раз. Эти данные свидетельствуют о возможном присутствии центров свечения в пленке $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, которые накладываются на широкую полосу в длинноволновой области люминесценции в сапфире. Надежных исследований люминесцентных свойств $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в литературе не обнаружено, а имеющиеся единственные данные [14] свидетельствуют о присутствии полосы свечения с максимумом при 658 нм в легированных трехвалентными ионами гадолиния пленках. Значительное поглощение пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в ультрафиолетовом диапазоне объясняет отсутствие F^+ -полосы (рис. 2, *b*, кривые 3, 4) и снижение интенсивности свечения в длинноволновой области на спектральной зависимости КЛ, полученной в режиме II (рис. 2, *b*, кривые 3, 4). Для сравнения в спектрах КЛ, полученных в режиме III (рис. 2, *b*, кривые 5, 6), когда излучение не поглощается в пленке, интенсивность полос в длинноволновой области намного выше. При симметричном расположении входной группы спектрометра относительно плоскости подложки (режимы II, III) интенсивности и формы полос при одинаковых ускоряющих напряжениях должны быть близки. Это было ранее проверено на пленках ZnO на сапфире.

Сравнение интенсивностей полос КЛ с максимумом при 330 нм (кривые 1, 6 и 2, 5 на рис. 2, *b*) позволяет судить о преимущественной генерации кислородных вакансий в сапфире в процессе воздействия высокоэнергетическими электронами, нежели о перезарядке имеющихся кислородных вакансий. Это свидетельство того, что выращенные кристаллы сапфира не являются аниондефицитными. Интенсивности F^+ -полосы в спектре КЛ чистой подложки сапфира (рис. 2, *b*, кривая 1) при 40 кВ и образца сапфира с пленкой при 70 кВ (рис. 2, *b*, кривая 6) близки. Присутствие пленки на поверхности сапфира тормозит процесс генерации кислородных вакансий. В то же время понятно, что

увеличение энергии электронов позволяет генерировать кислородные вакансии в более глубоких слоях сапфира, увеличивая тем самым концентрацию F^+ -центров при росте ускоряющего напряжения.

При фокусировке пучка электронов интенсивность F^+ -полосы в сапфире должна расти за счет перегрева и резкого увеличения скорости генерации вакансий кислорода. В нашем эксперименте подобного явления обнаружено не было, что свидетельствует об отсутствии фокусировки пучка электронов магнитным полем пленки. Имеет место локальный нагрев в приповерхностных слоях сапфира за счет частичного поглощения электронов в толще пленки. Это отражается в уширении и длинноволновом смещении максимума полосы люминесценции (рис. 2, *b*), связанной с примесными центрами Ti^{3+} . Этот эффект хорошо изучен, и даже предложены эмпирические закономерности для его описания [15]. Однако весьма неожиданным является значительное усиление интенсивности КЛ сапфира в длинноволновой области при нанесении пленки $BaFe_{12}O_{19}$. По всей видимости, в эксперименте не достигается температура гашения люминесценции. В [16] отмечается, что уже при температуре порядка $300^\circ C$ происходит существенное гашение полос люминесценции, связанных с Ti^{3+} . Следовательно, вместе с частичным поглощением электронов в пленке следует иметь в виду изменение плотности потока электронов, прошедших сквозь пленку. При прохождении сквозь магнитную пленку плотность потока электронов снижается. При малой плотности потока электронов вероятность возбуждения центров окраски возрастает. В этом случае центры окраски успевают релаксировать путем излучения фотонов, а сама величина интенсивности люминесценции линейно зависит от плотности потока. Если же плотность потока электронов высокая, возбуждение может теряться на ловушках и других паразитных центрах, вследствие чего интенсивность люминесценции снижается. Таким образом, присутствие пленки $BaFe_{12}O_{19}$ позволяет перераспределить люминесценцию в сапфире преимущественно в „красную“ область.

В работе приведены результаты исследования особенностей взаимодействия потока быстрых электронов с пленками $BaFe_{12}O_{19}$ на *c*-сапфире при применении методов дифракции быстрых электронов и катодолуминесценции. Обнаружено отсутствие дифракционной картины от пленки $BaFe_{12}O_{19}$, свидетельствующее о декогерентном воздействии магнитного поля пленки на падающий пучок электронов. Продемонстрировано отклонение пучка электронов магнитным полем пленки $BaFe_{12}O_{19}$. Результаты, полученные в работе, свидетельствуют об отсутствии фокусировки пучка электронов магнитным полем пленки. Точно так же сложно судить о спин-поляризованности прошедших сквозь пленку электронов. Однако в работе продемонстрировано уменьшение плотности потока электронов при прохождении сквозь пленку $BaFe_{12}O_{19}$, что приводит к перераспределению катодолуминесценции в сапфировой подложке

преимущественно в „красную“ область. Излучения, связанного с самой пленкой $BaFe_{12}O_{19}$, в эксперименте не обнаружено.

Финансирование работы

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ при поддержке Минобрнауки России (проект RFMEFI62119X0035) в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-12099 МК).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.C. Pullar, M.D. Taylor, A.K. Bhattacharya, *J. Mater. Sci.*, **32**, 349 (1997).
- [2] W. Liu, J.Wu, *Mater. Chem. Phys.*, **69**, 148 (2001).
- [3] J. Jalli, Y. Hong, G.S. Abo, S. Bae, J. Lee, J. Park, B.C. Choi, S. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.*, **32**, 2627 (2011).
- [4] Y.Y. Meng, M.H. He, Q. Zeng, D.L. Jiao, S. Shukla, R.V.Ramanujan, Z.W. Liu, *J. Alloys Compd.*, **583**, 220 (2014).
- [5] Q.A. Pankhurst, R.S. Pollard, *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, 5457 (1993).
- [6] С.В. Труханов, А.В. Труханов, В.Г. Костишин, Л.В. Панина, И.С. Казакевич, В.О. Турченко, В.В. Кочервинский, *Письма в ЖЭТФ*, **103** (2), 106 (2016).
- [7] S.B. Narang, I.S. Hudiara, *J. Ceram. Proc. Res.*, **7**, 113 (2006).
- [8] A. Kumar, V. Agarwala, D. Singh, *Progr. Electromagn. Res.*, **29**, 223 (2013).
- [9] А.В. Буташи, В.П. Власов, В.М. Каневский, А.Э. Муслимов, В.А. Федоров, *Кристаллография*, **57** (6), 927 (2012).
- [10] А.В. Буташи, А.Э. Муслимов, В.М. Каневский, А.Н. Дерябин, В.А. Павлов, В.Е. Асадчиков, *Кристаллография*, **58** (3), 473 (2013).
- [11] M. Ghamnia, C. Jardin, M. Bouslama, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **133**, 55 (2003).
- [12] V.B. Mikhailik, P.C.F. Di Stefano, S. Henry, H. Kraus, A. Lynch, V. Tsybulskiy, M.A. Verdier, *J. Appl. Phys.*, **109**, 053116 (2011).
- [13] S. Wang, H. Gao, G. Sun, J. Zhang, Y. Xia, C. Xie, G. Yang, Y. Wang, L. Fang, *J. Clust. Sci.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10876-020-01815-6>
- [14] J. Mahapatro, S. Agrawal, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **798**, 012011 (2020).
- [15] H. Burton, C. Debardeleben, W. Amir, T.A. Planchon, *Opt. Express*, **25**, 6954 (2017).
- [16] J.Drabik, B. Cichy, L. Marciniak, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 14928 (2018).