

Научно-популярное эссе
по теме существенного результата, полученного в ИФМ УрО РАН в 2023 году

Синтез, структура и магнитные свойства тонких пленок ортоферрита иттрия
А.П. Носов, В.В. Изюров, С.С. Дубинин, И.В. Грибов, С.В. Наумов, М.А. Андреева¹,
Э.М.Пашаев², И.А.Субботин²

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

¹Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва

²НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

В устройствах и приборах современных технологий все более широко используются тонкие (с толщинами порядка нанометров или одной миллиардной части метра) пленки различных материалов. Как правило, физические свойства этих материалов начинают исследовать с типичных размеров образцов порядка миллиметров (часто их называют объемными). Изменение размеров или толщин от тысячных до миллиардных долей метра является критическим для физических свойств и, строго говоря, материал с одной и той же химической формулой, но имеющий размеры, отличающиеся на столько много порядков – это два принципиально разных объекта, которые могут очень сильно отличаться своими физическими свойствами. Поэтому возникает фундаментальный вопрос о том, насколько свойства наноразмерных объектов (например, тонких пленок, нанопорошков, нанотрубок, нанопроволок) могут отличаться от свойств объемных материалов того же химического состава. Для этих отличий существует множество причин. Прежде всего, с существенным уменьшением какого-то размера отношение площади его поверхности к объему сильно возрастает и все более важную роль начинают играть явления и механизмы, связанные с поверхностью. Если анализировать тонкие пленки, то с уменьшением их толщины существенно возрастает роль явлений, обусловленных границей раздела между пленкой и подложкой, то есть объемным материалом с характерными толщинами порядка долей миллиметра. Практически никогда в системе пленка/подложка не удается подобрать такую пару материалов для которой параметры их кристаллических решеток (расстояния между атомами, а также их взаимное расположение, характеризующее симметрию кристаллической структуры) совпадали. Рассогласование параметров решеток и типа их симметрий в системе пленка/подложка неизбежно приводит к появлению механических напряжений на границе раздела (интерфейсе). Кроме того, процесс роста тонких пленок как правило производится при повышенных температурах с последующим охлаждением до комнатной температуры, из-за чего возможны взаимная диффузия материалов, изменения состава интерфейсных слоев вплоть до образования новых фаз. Исследования этих процессов являются чрезвычайно актуальными при использовании новых материалов в тонкопленочных наноструктурах для современных прорывных технологий.

Важную роль в современной информатике играют магнитные материалы, которые все более широко используются для обработки, записи, и передачи данных различных типов. При этом акцент делается на использование спиновой (то есть обусловленной собственным моментом импульса, имеющим как квантовую, так и классическую природу) степени свободы носителей тока в таких материалах. Появилась новая область науки – спинтроника (спиновая электроника) — занимающаяся созданием, исследованием и разработкой электронных приборов и устройств, в которых спин электрона наравне с его зарядом (как в классической электронике) используется для получения, обработки, хранения и передачи информации. В последние годы в спинтронике особенно актуальными стали исследования антиферромагнитных материалов, то есть материалов с несколькими (минимум двумя) магнитными подрешетками, векторы намагниченности которых ориентированы почти противоположно друг другу, но под углом меньшим 180° . Сложение/вычитание векторов намагниченности подрешеток позволяет ввести векторы

«ферромагнетизма» и «антиферромагнетизма». В литературе за такими магнитными материалами закрепился термин «слабые ферромагнетики» поскольку величина вектора «антиферромагнетизма» по модулю существенно больше величины вектора «ферромагнетизма». Соответствующая область науки получила название антиферромагнитная (АФМ) спинтроника. Для наноструктур с АФМ материалами были предсказаны принципиально новые эффекты, непосредственно связанные с физическими особенностями их магнитной подсистемы. Принципиальным моментом является справедливость использования параметров, характеризующих объемные АФМ материалы для тонкопленочных систем.

Ортоферрит иттрия YFeO_3 является классическим модельным антиферромагнетиком, применительно к которому в 1980-х годах были разработаны физические модели, описывающие основные закономерности поведения магнитной подсистемы двухподрешеточных антиферромагнетиков. В этот же период времени было установлено, что в ортоферрите наблюдается очень большая скорость движения доменных стенок: порядка 20 километров в секунду при комнатной температуре. Однако тонкие пленки ортоферрита были получены сравнительно недавно и необходимо было ответить на вопрос о том, в какой степени их свойства соотносятся со свойствами объемного материала.

Измерения свойств тонких пленок и наноструктур представляют собой технически очень сложную задачу поскольку масса исследуемого материала является очень малой. Эту потерю массы можно компенсировать увеличением мощности зондируемого воздействия. Для методов, использующих рентгеновское излучение, это можно сделать в экспериментах, использующих синхротронные источники излучения.

Результаты, описываемые в настоящей публикации, были получены на синхротроне ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, г. Гренобль, Франция, станция ID18, заявка HC4300). Измеряли резонансное отражение гамма-квантов ядрами изотопа ^{57}Fe без отдачи поглощающего ядра (эффект Мёссбауэра).

Тонкие пленки YFeO_3 выращивались методом магнетронного распыления на переменном токе. Поликристаллическую мишень стехиометрического состава приготавливали по стандартной технологии твердофазного синтеза из смеси порошков Fe_2O_3 и Y_2O_3 . Окончательное спекание проводили при температуре 1723K на воздухе в течение 5 часов. Фазовый состав мишени контролировали методом рентгеновской дифракции. В качестве подложек использовались эпитопированные монокристаллические пластины сапфира $\text{Al}_2\text{O}_3(1\ \bar{1}\ 0\ 2)$ с типичными размерами $15 \times 10 \times 0,4$ мм³. Пленки осаждали с использованием газовой смеси 90% $\text{Ar} + 10\% \text{O}_2$ при общем давлении 0,9 Па и мощности разряда 100 Вт. В процессе осаждения температура подложки поддерживалась на уровне 473 К. Типичные скорости осаждения составляли около 1,5 нм/мин. После осаждения пленки подвергались дополнительной термообработке на воздухе при 1073 К в течение 3 ч. Толщину пленок определяли с помощью оптического профилометра ZYGO. Была изготовлена серия пленок YFeO_3 толщинами в диапазоне от 4 до 28 нм.

Наиболее важной характеристикой существования АФМ магнитной фазы является температура Нееля (T_N): температуры выше которой антиферромагнитное упорядочение отсутствует. Для тонких пленок магнитных материалов этот вопрос является чрезвычайно важным. Известно, что по мере уменьшения толщины возрастает относительная доля слоев, граничащих либо с вакуумом (внешняя граница раздела пленки), либо с подложкой (граница раздела пленка/подложка или интерфейс). Это приводит к тому, что при очень малых толщинах пленки могут терять свои магнитные свойства, либо эти свойства могут сильно отличаться от таковых для объемных материалов. В литературе можно встретить термин магнито-мертвые слои (magnetic dead layers). При этом диапазон толщин при которых могут наблюдаться эти явления сильно зависит от типа магнитного упорядочения, структуры интерфейсных слоев, и многих других факторов. Как правило, с увеличением толщины пленок магнитные характеристики начинают все более приближаться к таковым для объемных материалов, но быстроту приближения как правило, очень сложно

предсказать. Единственным надежным источником являются экспериментальные результаты.

Для определения зависимости магнитных свойств от толщины выполняли измерения спектров резонансного поглощения гамма квантов для пленок с толщинами от 4 до 28 нм в интервале температур от 3,6 К до ~ 770 К. Результаты представлены на Рис.1. Спектры, снятые при фиксированной температуре, обрабатывались в рамках общепринятой модели и определялась величина максимального сверхтонкого поля V_{hf} , пропорциональная намагниченности. Затем строили температурные зависимости сверхтонкого поля для пленок разной толщины. Величину температуры перехода в магнитно-неупорядоченное состояние T_N определялась путем подгонки температурных зависимостей максимальной величины V_{hf} , полученной при обработке спектров, формулой:

$$V_{hf} = C(1 - \frac{T}{T_N})^\beta \quad (1)$$

где C – нормировочный коэффициент, β – критический параметр.

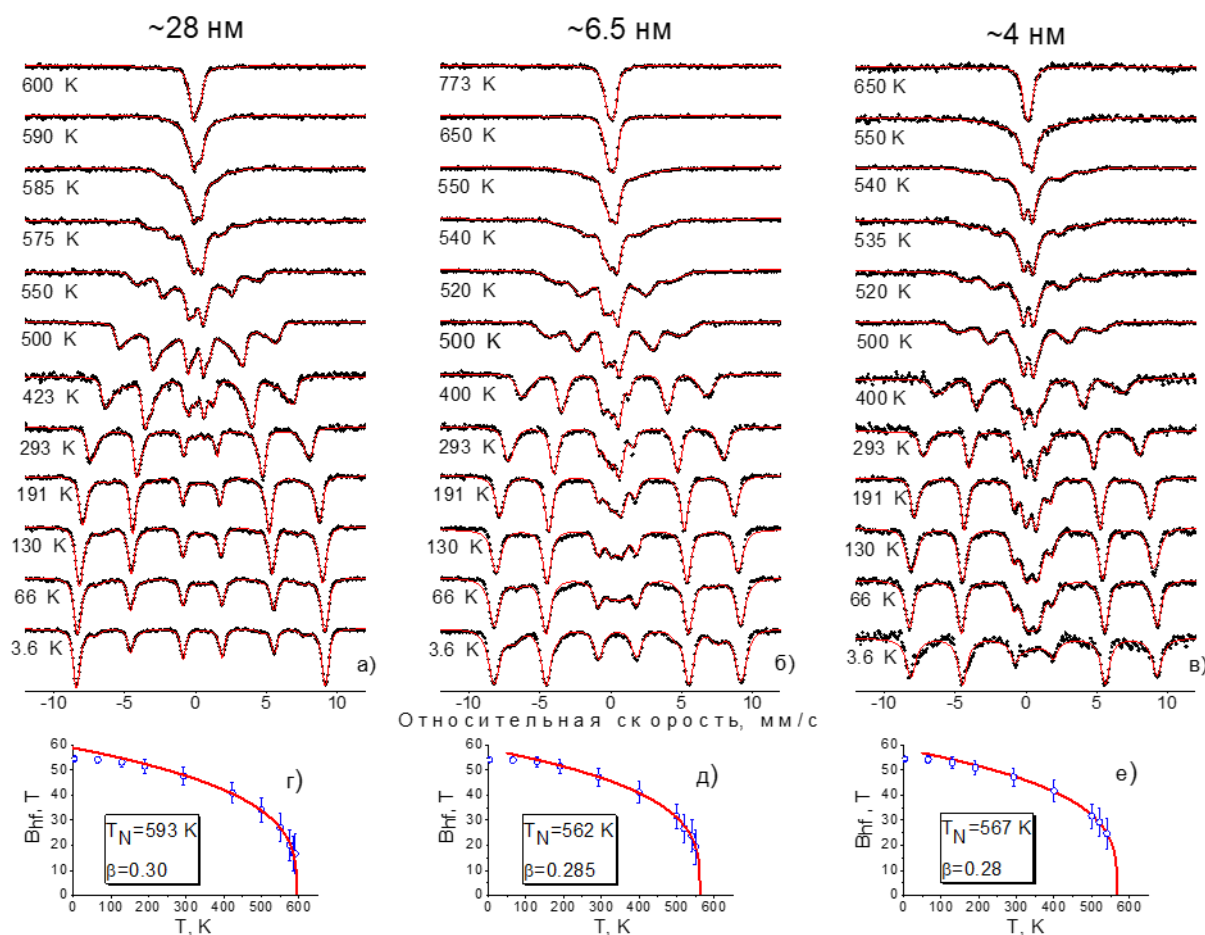


Рис. 1. (а), (б), (в). Мессбауэровские спектры отражения, измеренные для трех толщин ~ 28 нм, ~ 6.5 нм и ~ 4 нм пленок $YFeO_3$ в интервале температур от 3.6 К до 700 К при угле падения пучка синхротронного излучения 0.12° (2.09 мрад). (г), (д), (е). Температурные зависимости величин максимального сверхтонкого поля V_{hf} , полученные при обработке соответствующих мессбауэровских спектров (символы). Сплошные линии - подгонка экспериментальных данных в высокотемпературной области зависимостью (1), позволяющей определить значения T_N и β . Отметим, что приведенные численные значения T_N и β носят оценочный характер, поскольку существенное уширение всех линий в спектрах и их перекрытие при приближении к температуре фазового перехода усложняют корректное определение V_{hf} в этой области температур.

Полученные значения температуры Нееля следует сравнивать с аналогичной величиной для объемного монокристалла, равной 650 К. Из данных Рис.1. следует, что пленки YFeO_3 являются «слабо ферромагнитными» до толщин порядка 4 нм. Однако, характеристики такого магнитного состояния, несколько хуже, чем у объемного материала, но магнитное упорядочение не исчезает и при таких очень малых толщинах. По рентгеноструктурным данным величина постоянной решетки пленок в направлении нормальном к поверхности оказалась равной ~ 0.7 нм, то есть пленка толщиной ~ 4 нм состояла из ~ 6 слоев элементарных ячеек. Поэтому полученный результат можно переформулировать как «сохранение основных магнитных взаимодействий в пленках ортоферрита иттрия до толщин составляющих порядка 6 слоев элементарных ячеек». Это очень важно для физики и технологий наноструктур спинтроники и дает основания утверждать, что основные магнитные характеристики, ранее определенные для объемных материалов с соответствующими поправками, зависящими от конкретного значения толщины, могут быть использованы до толщин ~ 4 нм.

Однако с уменьшением толщины пленок происходят и более сложные процессы, например, такие, как именно изменение фазового состава по глубине. Это иллюстрирует Рис.2, на котором приведены спектры, снятые для пленки толщиной ~ 4 нм при разных углах падения пучка синхротронного излучения. Если пучок падает на поверхность образца под малым углом, то анализируются в основном приповерхностные слои толщиной порядка $\sim 3 \div 5$ нм. С увеличением угла скольжения, глубина проникновения излучения возрастает, при этом вклад в спектр отражения рассеяния от более глубоких слоев возрастает. Удивительно, что в спектре, измеренном при большем угле скольжения заметно увеличивается доля дублетов в центральной части спектра. Обработка спектров показала, что связанная с ними парамагнитная структура присутствует в основном в области интерфейса с подложкой в слое с толщиной порядка ~ 2 нм. То есть для таких толщин на внутренней границе пленка-подложка формируются немагнитные фазы. Это заключение является важным для учета реальной структуры интерфейсов в наноструктурах на основе АФМ материалов и их влияния на процессы спин-зависящего рассеяния на границах раздела слоев. Можно предполагать, что переход в парамагнитное состояние происходит неравномерно внутри пленок и на межслоевых границах раздела. Особенности таких процессов нуждаются в дальнейших исследованиях.

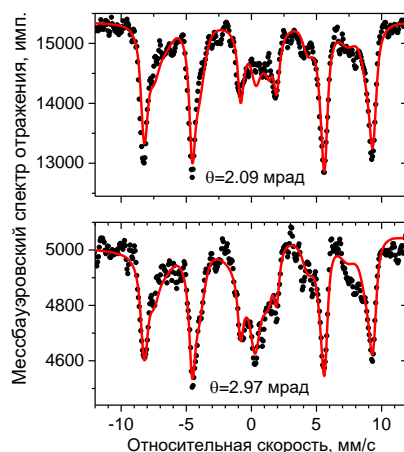


Рис. 2. Спектры отражения, измеренные при температуре 3.6 К для пленки толщиной ~ 4 нм, при двух углах падения пучка синхротронного излучения 2.09 мрад и 2.97 мрад. Точки- эксперимент, сплошные линии – подгонка.

Таким образом, на основе анализа мёссбауэровской спектров тонких пленок ортоферрита иттрия экспериментально показано, что вплоть до толщин ~ 4 нм в пленках сохраняются магнитные свойства с характеристиками несколько хуже, чем у объемных

материалов того же состава. Так, величина температуры Нееля для пленок понижается на ~ 80К, но остается все еще существенно выше комнатной. Сравнении спектров пленки толщиной ~4 нм, измеренных при двух углах скольжения, выявило наличие парамагнитной структуры в области интерфейса с подложкой в слое с толщиной порядка ~ 2нм. Полученные результаты имеют важное значение для развития физики и технологий наноструктур, использующих слои из магнитных материалов с антиферромагнитным упорядочением.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (тема “Функция” №122021000035-6) и при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ по гранту № 075-15-2021-1353.

Публикация подготовлена с использованием материалов, изложенных в статьях

1. Izyurov, V.V., Nosov, A.P., Gribov, I.V., and Andreeva M.A. Magnetic Phase Transitions in Ultrathin YFeO₃ Films According to Synchrotron Mössbauer Reflectometry Data. *Physics of Metals and Metallography*. – 2023. V. 124. P.643–652. (doi.org/10.1134/S0031918X23600963)
2. Andreeva M., Baulin R., Nosov A., Gribov I., Izyurov V., Kondratev O., Subbotin I., Pashaev E. Synchrotron and X-ray Studies of Ultrathin YFeO₃ Films. // *Magnetism*. — 2022. — V. 2. — P. 328—339. (doi.org/10.3390/magnetism2040023)