

ЯГР-ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ УМОВ СИНТЕЗУ І ТЕРМООБРОБКИ НА ЕПІТАКСІЙНІ ПЛІВКИ ФЕРИТІВ-ШПІНЕЛЕЙ Ni- ТА Ni-Zn

Д. т. н. С. І. Ющук, к. ф. -м. н. С. О. Юр'єв, к. ф. -м. н. С. П. Дубельт,
к. п. н. О. М. Горіна, к. ф. -м. н. В. И. Лобойко

Національний університет «Львівська політехніка»
Україна, м. Львів
syuryev@mail.ru

Методом ядерного гамма-резонансу досліджено епітаксіюні плівки феритів-шпінелей $NiFe_2O_4$ і $Zn_{0,7}Ni_{0,3}Fe_2O_4$, які вирощені на монокристалічних підкладках MgO . Застосовано метод рідкофазної епітаксії (РФЕ) і хімічних транспортних реакцій (ХТР). Встановлено, що напрям вектора намагніченості РФЕ-плівок лежить в площині плівки, а в ХТР-плівках він утворює з підкладкою кути $41-45^\circ$. Показано, що склад ХТР-плівок Ni-Zn-фериту відрізняється від складу фериту-джерела.

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

В даний час не зникає зацікавленість у плівках феритів-шпінелей як матеріалі для використання його в інтегральних мікрохвильових пристроях.

Епітаксіюні плівки феритів-шпінелей порівняно з плівками феритів-гранатів мають більш широкий інтервал намагніченостей насичення (аж до 5000 Гс) і більш високими значеннями температури Кюрі T_K . Ці переваги важливі при розробці надвисокочастотних пристроїв, призначених для роботи на більш високих частотах і широкому інтервалі температур.

Плівки феритів-шпінелей на даний час в основному застосовуються при розробці пристроїв, в яких використовується явище феромагнітного резонансу, але завдяки своїм параметрам вони можуть бути використані в пристроях на магнітостатичних хвилях. Крім цього застосування плівок феритів-шпінелей дозволить знизити вартість феритового матеріалу за рахунок виключення дорогих рідкісноземельних елементів та ітрію.

Метою досліджень було встановити, яка з двох технологій синтезу — хімічних транспортних реакцій (ХТР) або рідкофазної епітаксії (РФЕ) — дозволяє отримати монокристалічні плівки феритів-шпінелей з більш досконалими структурними і магнітними властивостями, а також перевірити можливість їх покращення з допомогою температурного відпалу.

Для вирощування плівок використовували підкладки з монокристалу MgO двох орієнтацій — (100) та (111).

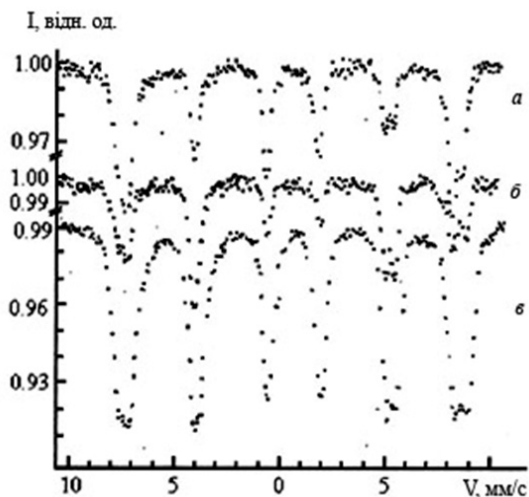
В методі ХТР матеріалом для синтезу плівок використовували таблетки полікристалічних феритів $NiFe_2O_4$ та $Zn_{0,7}Ni_{0,3}Fe_2O_4$, збагачених ізотопом Fe^{57} . Газом-переносником служив хлористий водень. Вирощування плівок проводили при температурі випаровувача від 1020 до 1070 К, яка перевищувала температуру підкладки на 40—50 К. Товщина отриманих ХТР-плівок становила 5—20 мкм.

Метод РФЕ застосовували лише для вирощування плівок фериту $NiFe_2O_4$. Вирощування плівок проводилося шляхом ізотермічного занурення підкладок з MgO , які оберталися в горизонтальній площині, в перенасичений розплав феритової фази з використанням розчинника $PbO-B_2O_3$. Товщина РФЕ-плівок знаходилась в межах 5—10 мкм. Монокристалічність плівок, вирощених обома методами, підтверджена рентгенографічним аналізом і з допомогою електронної мікроскопії.

Термообробку ХТР плівок проводили на повітрі протягом 2,5 години при $T = 573, 873, 1073, 1273$ К в магнітному полі 10^5 А/м, яке було паралельним або перпендикулярним до площини плівки.

Спектри ядерного гамма-резонансу вимірювали з джерелом $Co^{57}(Pd)$ при температурі поглинача 295 К.

На рисунку наведено спектри плівок $NiFe_2O_4$ (100) при $T = 295$ К, синтезованих методами ХТР (а) і РФЕ (б), а також полікристалічного фериту $NiFe_2O_4$ (в).



Як видно з рисунку, спектри (б) і (в) по структурі резонансних ліній практично ідентичні, отже, можна вважати, що склад РФЕ-плівки є стехіометричним. На спектрі (а) відзначається незадовільне розділення ліній, які відповідають тетраедричним і октаедричним іонам заліза. Це пояснюється тим, що при вирощуванні плівок методом ХТР, в них спостерігається надлишок оксиду заліза по відношенню до стехіометрії. В інтенсивність резонансних ліній на спектрі (а) дає внесок фаза магнетиту Fe_3O_4 .

На основі співвідношень інтенсивностей резонансних піків зєманівських спектрів зроблено розрахунки, які показали, що вектори намагніченості РФЕ-плівок NiFe_2O_4 орієнтацій (100) і (111) лежать в площині плівки, тоді як в ХТР-плівках вони виходять з підкладки під кутами $41\text{--}45^\circ$. Це пов'язано з різним характером анізотропії у згаданих плівках.

РФЕ-плівки через неспівпадіння параметрів їх решітки (a_f) з параметрами решітки підкладки (a_s) перебувають під впливом сильних розтягуючих напружень, які діють в площині плівки і створюють площинну анізотропію намагніченості. У феритових ХТР-плівках через присутність іонів Fe^{2+} та взаємної дифузії з підкладкою параметр кристалічної решітки ($a_f=0,8424$ нм) є близьким до подвоєного параметра решітки підкладки ($2a_s=0,8426$ нм), тому напрям намагніченості в них визначається іншими факторами, такими як кристалічна орієнтація і коефіцієнт теплового розширення підкладки, товщина та швидкість росту плівки.

Методом ядерного гамма-резонансу (ЯГР) досліджено вплив термообробки на епітаксійні ХТР-плівки NiFe_2O_4 . Під час термообробки нестехіометричної феритової плівки з надлишком іонів заліза при $T = 1273$ К двовалентне залізо окислюється і переходить у фазу $-\text{Fe}_2\text{O}_3$. У плівках зникає фаза магнетиту Fe_3O_4 і залишаються нікелевий ферит і гематит. Термообробка в магнітному полі не приводить до зміни магнітної анізотропії плівок NiFe_2O_4 . Встановлено, що ферит-джерело $\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і вирощена з нього плівка мають різну температуру Кюрі — 343 ± 5 та 842 ± 5 К відповідно. Результати обробки ЯГР-спектрів плівки нікель-цинкового фериту дозволили встановити її хімічний склад, який можна подати у вигляді $(\text{Zn}_{0,1}^{2+}\text{Fe}_{0,9}^{3+})[\text{Ni}_{0,9}^{2+}\text{Fe}_{1,1}^{3+}]\text{O}_4$. Отримані результати добре узгоджуються з визначеним значенням T_K . Різниця складів фериту джерела і феритової плівки, очевидно, обумовлена різними значеннями вільної енергії утворення феритів Zn і Ni з оксидів і більш високою стійкістю ZnCl_2 порівняно з NiCl_2 при температурі осадження під час газотранспортної реакції.

Отже, можна заключити, що для вирощування досконалих плівок феритів-шпінелей метод рідкофазної епітаксії кращий за метод хімічних транспортних реакцій, оскільки дозволяє отримувати однофазні стехіометричні плівки прогнозованого складу.

S. I. Yushchuk, S. O. Yuryev, S. P. Dubelt, O. M. Gorina, V. I. Loboiko

NGR-study of the influence of synthesis conditions and treat on Ni and Ni-Zn epitaxial ferrite spinel films

The authors use the method of nuclear gamma-resonance to investigate the epitaxial ferrite-spinel films NiFe_2O_4 and $\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ grown on MgO monocrystalline substrates, applying methods of liquid-phase epitaxy (LPE) and chemical transport reactions (CTR). It is established that the direction of the magnetization vector for the LPE films lies in the film plane while for the CTR film it forms corners of $41\text{--}45^\circ$ with the substrate. It is shown that the composition of CTR films Ni-Zn-ferrite differs from the composition of the ferritesource.

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