

УДК 537.9

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТОНКИХ ПЛЕНОК YFeO_3

Грибов И.В., Москвина Н.А., Носов А.П., Дубинин С.С.

ФГБУН «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева» Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, e-mail: nossov@imp.uran.ru

Проанализированы изменения химического состава приповерхностных слоев тонких пленок мультиферроика YFeO_3 , выращенных импульсным лазерным осаждением на монокристаллических подложках из SrTiO_3 с ориентацией (100) при различных давлениях кислорода в камере роста. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии зафиксировано изменение отношения концентраций элементов Y:Fe:O в тонких пленках относительно объемной мишени, из которой они были получены. Экспериментально показано, что содержание кислорода в пленках коррелирует с давлением кислорода в процессе роста. В пленках, полученных при давлении кислорода 5×10^{-3} мбар, содержание кислорода оказалось меньше в 0,74 раза, чем в пленках, полученных при давлении кислорода 3×10^{-2} мбар, и в 0,69 раз меньше, чем в мишени. Результаты могут быть использованы при разработке способов управления свойствами перспективных тонкопленочных материалов оксидных мультиферроиков.

Ключевые слова: YFeO_3 , мультиферроики, тонкие пленки, импульсное лазерное осаждение, химический состав приповерхностных слоев

INFLUENCE OF OXYGEN PRESSURE ON CHEMICAL COMPOSITION OF SURFACE LAYERS OF YFeO_3 THIN FILMS

Gribov I.V., Moskvina N.A., Nosov A.P., Dubinin S.S.

M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, e-mail: nossov@imp.uran.ru

Variation of chemical composition of surface layers of thin film multiferroic YFeO_3 grown by pulsed laser deposition on single-crystalline SrTiO_3 (100) substrates under different oxygen pressure in the growth chamber was analyzed. Using X-ray photoelectron spectroscopy changes of Y:Fe:O concentration in thin films relative bulk target, from which they were obtained, were fixed. It is shown that concentration of oxygen in the films correlate with the oxygen pressure during growth. It was determined that in the films, grown at the oxygen pressure of 5×10^{-3} mbar, oxygen content was lower by 0.74 relative to the films, grown at the oxygen pressure of 3×10^{-2} mbar, and by 0.69 relative to the target. The results can be used in development of techniques to control the properties of advanced thin film oxide multiferroic materials.

Keywords: YFeO_3 , multiferroics, thin films, pulsed laser deposition, chemical composition of surface layers

Мультиферроики – это материалы, в которых могут сосуществовать хотя бы два из трех видов упорядочений: ферромагнитное, сегнетоэлектрическое и сегнетоэластическое. Взаимосвязь между ферромагнитными и сегнетоэлектрическими свойствами позволяет в принципе управлять магнитными характеристиками материала посредством электрических полей и наоборот, управлять сегнетоэлектрическими свойствами посредством магнитных полей [1]. Сравнительно недавно сегнетоэлектрические свойства были обнаружены в магнитных ортоферритах состава RFeO_3 , где R = Y или редкоземельный элемент [2]. Как показано в работе [3], структурные и физические свойства ортоферритов определяются орторомбическими искажениями структуры перовскита, степенью взаимного разворота октаэдров FeO_6 , а также магнитным сверхобменом в цепочке атомов Fe-O-Fe. Орторомбические искажения структуры приводят к типичному изменению параметров решетки $b > a > c\sqrt{2}$, где

a, b, c – параметры псевдокубической решетки перовскита, характеризуемой пространственной группой $Pnma$, уменьшения угла связи θ в цепочке атомов Fe-O-Fe от идеального значения 180°C и уменьшения степени перекрытия орбиталей между Fe-O-Fe пропорционально $\cos\theta$.

Ортоферрит иттрия представляет особый интерес как однофазный мультиферроик, в котором сочетаются свойства антиферромагнетика с высокой температурой Нееля (640 K) и сегнетоэлектрика. Кристаллографическая структура YFeO_3 соответствует структуре перовскита с орторомбическими искажениями. Значения постоянных решетки равны $a = 0,55946$ нм, $b = 0,76040$ нм и $c = 0,52790$ нм [4]. Катион Y диамагнитен. Каждый из ионов Fe^{3+} находится в октаэдрическом окружении шести атомов кислорода. Магнитную структуру YFeO_3 можно описать в приближении двух взаимопроникающих псевдокубических гранецентрированных подрешеток, в которых каждый ион Fe^{3+} находится в октаэдрическом окружении

ближайших ионов железа, упорядоченных антиферромагнитно [5].

Тонкие пленки ортоферритов со свойствами мультиферроиков представляют большой интерес как для понимания фундаментальных механизмов взаимодействия магнитной и сегнетоэлектрической подсистем, так и для возможных прикладных применений. По сравнению с объемными материалами аналогичного состава в случае тонких пленок появляются дополнительные возможности влияния на их физические свойства посредством влияния механических напряжений на границе раздела пленка/подложка, состава и структуры интерфейсных слоев, явлений на границах раздела. В случае тонкопленочных структур возможно более эффективное влияние на физические свойства через кислородную подрешетку. Так, в работе [6] сообщалось о сосуществовании сегнетоэлектрических свойств и магнитного упорядочения в тонких пленках YFeO_3 , причем величина электрической поляризации при комнатной температуре у тонкопленочных образцов оказалась больше, чем у объемного материала аналогичного состава.

Для синтеза тонких пленок ортоферритов со свойствами мультиферроиков наиболее эффективно использование метода импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Достоинством этого метода является высокая степень стехиометрии составов мишени и пленки, возможности варьировать в широких пределах условия роста и эффективно влиять на состав и структуру получаемых тонких пленок. В случае оксидных соединений несомненным достоинством ИЛО является возможность варьировать давление кислорода в процессах роста и послеростовой термообработки и тем самым эффективно влиять на кислородную подрешетку выращиваемой пленки. В общем случае определение условий роста методом ИЛО тонких пленок ортоферритов и, в частности, YFeO_3 представляет сложную самостоятельную задачу. При этом основным вопросом является состав приповерхностных слоев и его соответствие составу используемой мишени.

Для тонких пленок с толщиной нанометрового диапазона прямым методом определения химического состава приповерхностных слоев является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [7]. Достоинством этого метода является возможность анализировать химический состав очень тонких (толщиной порядка единиц нанометров) слоев исследуемых материалов. Ранее нами было показано [8], что даже для образцов массивных материалов могут иметь место отличия химиче-

ского состава в приповерхностных слоях и в объеме.

В настоящей работе сообщается о результатах исследований методом РФЭС химического состава приповерхностных слоев тонких пленок YFeO_3 , выращенных методом ИЛО на подложках из SrTiO_3 при различных давлениях кислорода. Показано, что варьированием давления в процессе роста можно эффективно изменять концентрацию кислорода в получаемых пленках.

Материалы и методы исследования

Объемная керамическая мишень состава YFeO_3 была изготовлена методом твердофазного синтеза. Последнюю термообработку проводили на воздухе при температуре 1500°C в течение 5 часов. Однофазность мишени была подтверждена результатами рентгеноструктурных исследований.

Тонкие пленки YFeO_3 были получены методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО). В качестве подложки использовали монокристаллические пластины SrTiO_3 с ориентацией (100). Выбор SrTiO_3 обусловлен близостью кристаллографических структур материалов пленки и подложки.

ИЛО осуществляли с использованием эксимерного KrF лазера с рабочей длиной волны $\lambda = 248$ нм. Флюэенс лазерного излучения на мишени составлял $\sim 1,3$ Дж/см², частота повторения импульсов – 5 Гц. Рост пленок проводили в атмосфере кислорода при давлениях $P_{\text{O}_2} = 3 \times 10^{-2}$ мбар и $P_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-3}$ мбар и температуре подложки $T = 730^\circ\text{C}$. Для улучшения стехиометрии по кислородной подрешетке по окончании процесса роста камеру заполняли кислородом до давления 500 мбар, выдерживали пленки в течение 10 мин, после чего медленно охлаждали до комнатной температуры. Толщина полученных пленок составляла ~ 200 нм.

Химический состав приповерхностных слоев изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на электронном спектрометре ЭС ИФМ-4 с магнитным энергоанализатором. Рабочий вакуум спектрометра составлял порядка 1×10^{-9} мбар. Образцы пленок и объемной мишени предварительно подвергались одинаковой процедуре очистки ионами аргона с энергией 500 эВ в течение 10 мин при давлении аргона в вакуумной камере спектрометра 1×10^{-6} мбар. Это обеспечивало удаление поверхностного слоя толщиной порядка 1 нм. РФЭС спектры $S(E)$, где E – энергия связи фотоэлектронов, были получены с использованием рентгеновского излучения $\text{AlK}\alpha$ при разрешении энергоанализатора 0,7 эВ. Спектры регистрировали с постоянным шагом по энергии связи.

Спектральные линии в пределах энергетического положения линий отдельных элементов на выбранных участках спектра обрабатывали следующим образом. Из РФЭС спектра линии $S(E)$ сначала вычитали фон по методу [7]. В этом методе интенсивность фона в каждой точке спектра $S(E)$ предполагается связанной с неупруго рассеянными электронами более высоких кинетических энергий и, таким образом, считается пропорциональной интегралу интенсивности фотоэлектронов с энергией выше E . Из спектра вычитали не зависящую от E постоянную составляющую. Если S_i – измеренная интенсивность фотоэлектронов при некотором значении энергии связи

в пределах выбранного участка и N – общее число точек в выбранном участке, то начальную (при $i = 0$) и конечную (при $i = N$) точки выбирали достаточно далеко от центра тяжести линии, чтобы интенсивностью линии в этих точках можно было пренебречь. Поскольку $i = 0$ соответствует наибольшей кинетической энергии и, соответственно, наименьшей энергии связи, то

$$\Phi(E_i) = \lambda \sum_{i=0}^{i-1} S_i. \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности λ выбирался так, чтобы $\Phi(E_N) = S_N$ или

$$\lambda = J_N / \sum_{i=0}^{N-1} S_i. \quad (2)$$

После вычитания фона для каждого образца в одних и тех же энергетических пределах для каждой из линий $Fe2p_{3/2}$, $O1s$, и $Y3p_{3/2}$ экспериментально находили интегральные интенсивности линий как площади под соответствующими пиками J_j .

Метод РФЭС позволяет провести количественный анализ химического состава приповерхностных слоев исследуемого материала. Если измерена интегральная интенсивность j -ой линии i -го элемента J_{ij} , то известно [7], что её величина определяется соотношением

$$J_{ij} = Tc\sigma \left[1 - \frac{\beta}{2} \left(\frac{3}{2} \sin \theta - 1 \right) \right] \lambda k \exp \left(-d/\lambda_i \right), \quad (3)$$

где $T = T_{ij}$ – аппаратный фактор, пропорциональный мощности рентгеновской трубки и функции пропускания спектрометра; $c = c_i$ – атомная концентрация; $\sigma = \sigma_{ij}$ – сечение фотоионизации ij -го уровня; β – параметр асимметрии; θ – угол между возбуждающим излучением и направлением вылета фотоэлектронов; $\lambda = \lambda_{ij}$ – длина свободного пробега фотоэлектрона в материале образца; k – параметр, учитывающий наличие сателлитов. Экспоненциальный член учитывает ослабление потока фотоэлектронов в слое поверхностных загрязнений, имеющем толщину d и с длиной свободного пробега $\lambda_i = \lambda_i^{ij}$.

Легко заметить, что в разных образцах отношение концентраций пары элементов пропорционально отношению интегральных интенсивностей линий этих элементов. Многие из других сомножителей в приведенном соотношении могут быть определены с существенными погрешностями, особенно если линии расположены далеко друг от друга. Однако при взятии отношений интегральных интенсивностей большинство коэффициентов сокращаются. Если при регистрации линий n -го образца режим работы рентгеновской трубки был постоянным, то

$$\left(\frac{c_i/c_k}{c_j/c_n} \right) = Const \times \left(\frac{J_{ij}/J_{kl}}{J_{ij}/J_{kl}} \exp \left(\frac{d/\lambda_{ij} - d/\lambda_{kl}}{\lambda_{ij}} \right) \right). \quad (4)$$

Возможные изменения значения экспоненциального члена при переходе к другому образцу можно минимизировать при соблюдении стандартной процедуры подготовки поверхности образца перед анализом. Таким образом, сравнительный анализ химического состава приповерхностных слоев исследованных образцов можно корректно проводить путем сравнения отношений интегральных интенсивностей РФЭС линий основных элементов спектра.

Результаты исследования и их обсуждение

В образце мишени, полученной в термодинамически равновесных условиях, можно ожидать отношения концентраций $Fe:Y:O = 1:1:3$ в соответствии со стехиометрической формулой. В образцах тонких пленок, полученных при разных давлениях кислорода в процессе роста, это отношение, в общем случае, может быть другим.

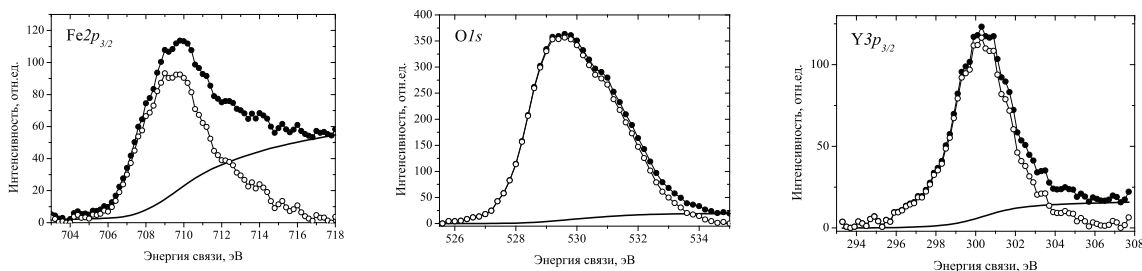
На рисунке приведены РФЭС спектры линий $Fe2p_{3/2}$, $O1s$, и $Y3p_{3/2}$ для исследованных образцов. Положения максимумов соответствующих линий хорошо коррелируют с известными литературными данными [9].

Количественное сравнение химического состава приповерхностных слоев производилось на основании экспериментально полученных данных с использованием формулы (4). Результаты приведены в таблице.

На данных таблицы видно, что как для объемной мишени, так и для тонких пленок, полученных при высоком ($P_{O_2} = 3 \times 10^{-2}$ мбар) давлении кислорода, отношения концентраций $Fe:Y:O$ не сильно отличаются от стехиометрических значений 1:1:3. Уменьшение давления кислорода в процессе роста пленки до значений $P_{O_2} = 5 \times 10^{-3}$ мбар позволяет существенно уменьшить содержание кислорода в приповерхностных слоях и изменить отношение концентраций $Fe:Y:O$ до значений 1:1,3:2,3. Можно ожидать, что пленки такого состава будут иметь другие магнитные свойства за счет уменьшения угла связи θ в цепочке атомов $Fe-O-Fe$ и степени перекрытия орбиталей между ионами кислорода и железа и их влияния на механизм магнитного сверхобмена. В настоящее время продолжается систематическое исследование структурных и магнитных свойств пленок, полученных при разных давлениях кислорода. Полученные результаты могут быть использованы при оптимизации режимов роста тонких пленок $YFeO_3$, обладающих свойствами мультиферроиков при комнатной температуре.

Заключение

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследован химический состав приповерхностных слоев тонких пленок $YFeO_3$, полученных при различных давлениях кислорода в процессе роста методом импульсного лазерного осаждения на подложках $SrTiO_3$. Результаты сравнивали с данными для объемной мишени $YFeO_3$. Показано, что уменьшение давления кислорода с $P_{O_2} = 3 \times 10^{-2}$ мбар до $P_{O_2} = 5 \times 10^{-3}$ мбар позволяет эффективно уменьшать содержание кислорода в пленках и тем самым влиять на их физические свойства.



Участки РФЭС спектров, соответствующие линиям $Fe2p_{3/2}$, $O1s$, и $Y3p_{3/2}$. Заполненные символы – экспериментально измеренные спектральные линии $S(E)$. Сплошная линия – фоновый сигнал от неупруго рассеянных электронов. Незаполненные символы – спектральные линии за вычетом фона. Приведены данные для пленки, полученной при $P_{O_2} = 5 \times 10^{-3}$ мбар

Сравнительный анализ состава приповерхностных слоев объемной мишени $YFeO_3$ и тонких пленок, полученных методом ИЛЮ с ее использованием при $P_{O_2} = 3 \times 10^{-2}$ мбар и $P_{O_2} = 5 \times 10^{-3}$ мбар

Образец	Интегральные интенсивности РФЭС линий		
	$Fe2p_{3/2}$	$Y3p_{3/2}/Fe2p_{3/2}$	$O1s/Fe2p_{3/2}$
Объемная мишень $YFeO_3$	1,0	1,3	3,3
Пленка, полученная при $P_{O_2} = 3 \times 10^{-2}$ мбар	1,0	1,1	3,1
Пленка, полученная при $P_{O_2} = 5 \times 10^{-3}$ мбар	1,0	1,3	2,3

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин», № 01201463330).

Список литературы

1. Fiebig M., Lottermoser Th., Meier D., Trassin M. The evolution of multiferroics // Nature Reviews Materials. – 2016. – vol. 1, No.8. – P. 16046.
2. Mandal P., Bhadram V.S., Sundarayya Y., Narayana C., Sundaresan A., Rao C.N.R. Spin-Reorientation, Ferroelectricity, and Magnetodielectric Effect in $YFe_{1-x}Mn_xO_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.40$) // Physical Review B. – 2011. – vol. 107. – 137202 (5 p.).
3. Zhou J.-S., Goodenough J.B. Intrinsic structural distortion in orthorhombic perovskite oxides // Physical Review B. – 2008. – vol. 77. – 132104 (4 p.).
4. Shang M., Zhang C., Zhang T., Yuan L., Ge L., Yuan H., Feng S. The multiferroic perovskite $YFeO_3$ // Applied Physics Letters. – 2013. – vol. 102. – 062903 (3 p.).
5. Shen T., Hu C., Yang W.L., Liu Y.C., Wei X.L. Theoretical investigation of magnetic, electronic and optical properties of orthorhombic $YFeO_3$: A first-principle study // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2015, vol. 34. – P. 114–120.
6. Shang M., Wang C., Chen Y., Sun F., Yuan H. The multiferroic epitaxial thin film $YFeO_3$ // Materials Letters. – 2016. – vol. 175. – P.23–26.
7. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: справочник / В.И. Нефедов. – М.: Химия, 1984. – 256 с.
8. Грибов И.В. Влияние селективности травления ионами аргона на химический состав приповерхностных слоев сплава Ni-Mn-Ga с эффектом памяти формы / И.В. Грибов, Н.А. Москвина, А.В. Дружинин, А.П. Носов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 12–3. – С. 414–417.
9. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. URL: <https://srdata.nist.gov/xps/> (дата обращения: 15.11.2017).