

5. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon// Printed in Great Britain-1983. № 16 - P. 1215-1222.

6. Вольпян О.Д., Обод Ю.А., Яковлев П.П. Получение оптических пленок оксида цинка магнетронным распылением на постоянном и переменном токе // Прикладная физика. 2010. № 3. - С. 24-30.

7. Гусейнов Ф.Г., Мамедяров О.С. Планирование эксперимента в задачах электроэнергетики. М.: Энергоатомиздат, - 1988. - 150 С.

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО НАНЕСЕНИЯ

### STRUCTURE PROPERTIES INVESTIGATION OF BARIUM HEXAFERRITE THIN FILMS SPUTTERED BY ION-SOURCE METHOD

Р.И.Шакирзянов<sup>1</sup> / halfrac@mail.ru

А.Ю.Миронович<sup>1</sup>, В.Г.Костишин<sup>1</sup>, В.А.Тимофеев<sup>1</sup>, С.В.Панин<sup>2</sup>

R.I.Shakirzyanov, A.Y.Mironovich, V.G.Kosthyshin, V.A.Timofeev, S.V. Panin

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

<sup>2</sup>ООО «Квартон», Москва

*Методом ионно-лучевого нанесения с последующим отжигом получены тонкие магнитные пленки гексаферрита бария  $BaFe_{12}O_{19}$  на подложках из Si,  $Al_2O_3$ , стекла. Актуальность исследования связана с изучением свойств поликристаллических ферритов в тонкопленочном состоянии, разработки новых технологий получения материалов для электроники, радио- и СВЧ-техники. В работе показано, что используемый метод ионно-лучевого нанесения позволяет получать тонкие магнитные пленки сложного состава с хорошим соотношением стехиометрии системы массопереноса материала мишень-подложка. Структуру и состав полученных пленок исследовали методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопией и сканирующей зондовой микроскопией. Выявлено, что текстура нанесенных пленок в большой степени зависит от природы поверхности подложки. Дальнейший подбор параметров процесса нанесения, пост-отжига, а также варьирование подложек и буферных слоев позволит создавать текстурированные, анизотропные пленки гексаферритов.*

*Thin magnetic films of barium hexaferrite  $BaFe_{12}O_{19}$  on Si,  $Al_2O_3$  and glass substrates were obtained by ion-beam deposition followed by annealing in air. The relevance of the study is associated with the investigation of the polycrystalline ferrites properties in the thin-film state, the development of new technologies for the production of materials for electronics, radio and microwave technology. It was shown that the ion-beam deposition method allows to obtain thin magnetic films of complex composition with a good stoichiometry ratio. The structure and composition of the obtained films were studied by x-ray phase analysis, scanning electron microscopy and scanning probe microscopy. It was revealed that the texture of the deposited films strongly depends on the nature of the surface of the substrate. Further selection of the deposition parameters, post-annealing, and variation of the substrates, buffer layers will allow to produce textured, anisotropic hexaferrite films.*

*Тонкие пленки, магнитные материалы, гексаферрит бария, ионно-лучевое нанесение*  
*Thin films, magnetic materials, barium hexaferrite, ion beam deposition*

## **ВВЕДЕНИЕ**

Магнитные окислы железа – ферриты, хорошо изучены и применяются во многих областях науки и техники ещё с 50-ых годов XX века. Высокая химическая стабильность, высокое сопротивление и отличные магнитные свойства – основные качества ферритов, которые обуславливают их широкое применение [1]. С точки зрения магнитных свойств, окислы железа относятся к ферримагнетикам, в которых общий магнитный момент состоит из антипараллельно ориентированных магнитных моментов подрешеток элементарной ячейки. Существуют несколько типов ферритов, различающихся по кристаллографической структуре: ферриты-шпинели, ферриты-гранаты, гексаферриты, ортоферриты.

Гексаферриты Ва типа М (химическая формула  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , сокр. ВаМ) имеют структуру минерала магнитоплюмбита (с параметрами элементарной ячейки  $a=5,8844 \text{ \AA}$ ,  $c=23,0632 \text{ \AA}$ ). Его структуру можно описать как срастание кубических и гексагональных блоков, образованных плотно упакованными слоями кислорода [2]. Достоинства гексаферрита бария это высокое поле анизотропии ( $H_a$ )  $\sim 17 \text{ кЭ}$  (константа анизотропии  $K_1 = 3.3 \cdot 10^6 \text{ эрг}\cdot\text{см}^{-3}$ ), намагниченность насыщения  $4500 \text{ Гс}$  ( $M_s$ ) или  $70 \text{ А м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$  для поликристаллов ( $\sigma_s$ ), относительно высокая температура Кюри  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , коэрцитивная сила ( $H_c$ ) до  $255 \text{ кА}\cdot\text{м}^{-1}$  [3]. Одним из основных методов синтеза магнитных ферритов с гексагональной структурой являются керамический метод [1], позволяющий получать ферритовые поликристаллические изделия с хорошими механическими, химическими и электромагнитными характеристиками. Недостаток этого метода – плохая воспроизводимость состава от партии к партии, которая приводит к большому разбросу параметров конечных свойств продукта.

Физические и кристаллографические свойства гексаферритов хорошо изучены на объемных материалах, но, начиная с 80-ых годов XX века, активно ведутся исследования по пленкам ферритов этого типа [4-6]. Свойства гексаферритов в тонкопленочном состоянии могут отличаться от объемных ферритов хотя бы потому, что возрастает доля поверхностных атомов с оборванными связями. По этой причине исследования ферритов в тонкопленочном виде до сих пор актуальны. С другой стороны, актуальность исследований также связана с тем, что существует потребность в экономически эффективных технологиях получения качественных магнитных пленок, которые могут найти применение в магнитной записи, радиоэлектронике, СВЧ-технике.

Данная статья посвящена тонким пленкам гексаферрита бария, полученным на разных подложках методом ионно-лучевого нанесения: стекло, монокристаллический кремний (ориентация (100)), монокристаллический сапфир (ориентация (110) и (001)). В литературе мало данных по синтезу пленок вышеуказанного состава именно ионно-лучевым методом и это обстоятельство вызывает дополнительный интерес к проведению исследований. Метод ионно-лучевого нанесения, выбранный для синтеза пленок, позволяет распылять любые материалы: диэлектрики, проводники, полупроводники, магнитные материалы; работать со смесями реактивных газов (кислород, азот); имеет высокую равномерность нанесения до  $\sim 1 \%$  отклонения толщины. Стоит отметить, что материал мишени является диэлектриком и магнетиком (удельное сопротивление поликристаллических гексаферритов  $\sim 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), поэтому магнетронное распыление на постоянном токе не подходит для создания тонких пленок ВаМ. Так как с использованием ВЧ-, РЧ- магнетрона иногда сопряжены трудности по согласованию генератора и нагрузки, применение ионного источника на постоянном токе является дополнительным преимуществом выбранного метода.

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Для напыления тонких пленок использовалась вакуумная установка УВН-71-ПЗ, в вакуумную камеру которой был установлен ионный источник кольцевого типа. В качестве рабочего газа был использован Ag (рабочее давление  $5\text{-}6 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ ), который подавался после достижения остаточного давления  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ . Катод компенсатор и ионный источник

питались от высоковольтного блока БП-94, на котором выставлялись следующие значения напряжения разряда, тока разряда:  $U = 2$  кВ,  $I = 80-100$  мА. В процессе распыления использовалась стехиометрическая мишень гексаферрита бария, полученная по стандартной керамической технологии, а также медный охладитель мишени. Расстояние от мишени до подложки варьировалось от 30 до 100 мм, что позволяло менять скорость роста пленки в пределах 2-15 нм/мин. Эксперименты проводились как с подогревом подложек с помощью резистивного нагревателя, так и при комнатной температуре. Полученные пленки отжигали в муфельной печи в течение 1 часа при 900 °С (скорость нагрева 300 °/час), а также в вакуумной печи при 600, 700, 800 °С. Толщины пленок измерены на контактном профилометре DekTak 150. Дифрактограммы для рентгенофазового анализа (РФА) получали на рентгеновском дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE. Снимки атомно-силовой микроскопии (АСМ) и магнито-силовой микроскопии (МСМ) (топография поверхности и магнитная картина) получали на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT NTEGRA Prima. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) производилась на электронном микроскопе JEOL JSM-7800F. Для регистрации магнитных петель гистерезиса применялся модернизированный вибрационный магнитометр ВМ-07.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Пленки ВаМ после процесса ионно-лучевого распыления мишени получались аморфными, что было установлено по рентгенофазовому анализу. По этой причине требовался последующий отжиг образцов для образования кристаллической фазы гексаферрита бария. Данные по отжигу образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Экспериментальные образцы.  $T_{отж}$  – температура отжига,  $h$  – толщина пленки,  
 $t_{отж}$  – время отжига

№	Подложка	Ориентация подложки		$T_{отж}$ °С / тип печи	$h$ , нм	$t_{отж}$ , мин
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(110)		600 / Вакуумная печь	1000	30
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(110)		700 / Вакуумная печь	1000	30
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(110)		800 / Вакуумная печь	1000	30
4	Стекло	-		800 / Муфельная печь	250	180
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(110)		900 / Муфельная печь	1000	60
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	(001)		900 / Муфельная печь	500	60
7	Si	(100)		800 / Муфельная печь	2000	180

\*- подложка при напылении подогревалась до 250 °С, пленка наносилась послойно по 125 нм

Рентгенофазовый анализ образцов 1, 2, 3 показал, что после отжига в вакуумной печи образуется исключительно фаза магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Также стоит отметить, что изучение поверхности вышеуказанных образцов даже в оптическом микроскопе с увеличением 200х показало, что при отжиге в пленках образуются протяженные разломы, трещины и вздутия. Дифрактограммы образцов, отожженных в муфельной печи в воздушной атмосфере,

приведены на рис. 1. В данном случае основной фазой является гексаферрит бария с долей фазы гемматита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Поверхность этих образцов изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии. В случае образцов 5, 6, подложками для которых являлся сапфир  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обнаружена зернистая структура с поперечными размерами зерен от  $\sim 130$  нм до  $\sim 600$  нм (рис. 2). При получении пленки ВаМ на подложке Si (образец 7) после отжига также образуются протяженные разломы, которые были выявлены с помощью оптического микроскопа. Топография поверхности и магнитная картина образца 6 приведена на рис. 3. Результаты магнитометрии, измеренные при приложении магнитного поля перпендикулярно к плоскости образца (образец 6) и параллельно (образец 7), показаны на рис. 4. Сводные данные по параметрам петли гистерезиса приведены в таблице 2.

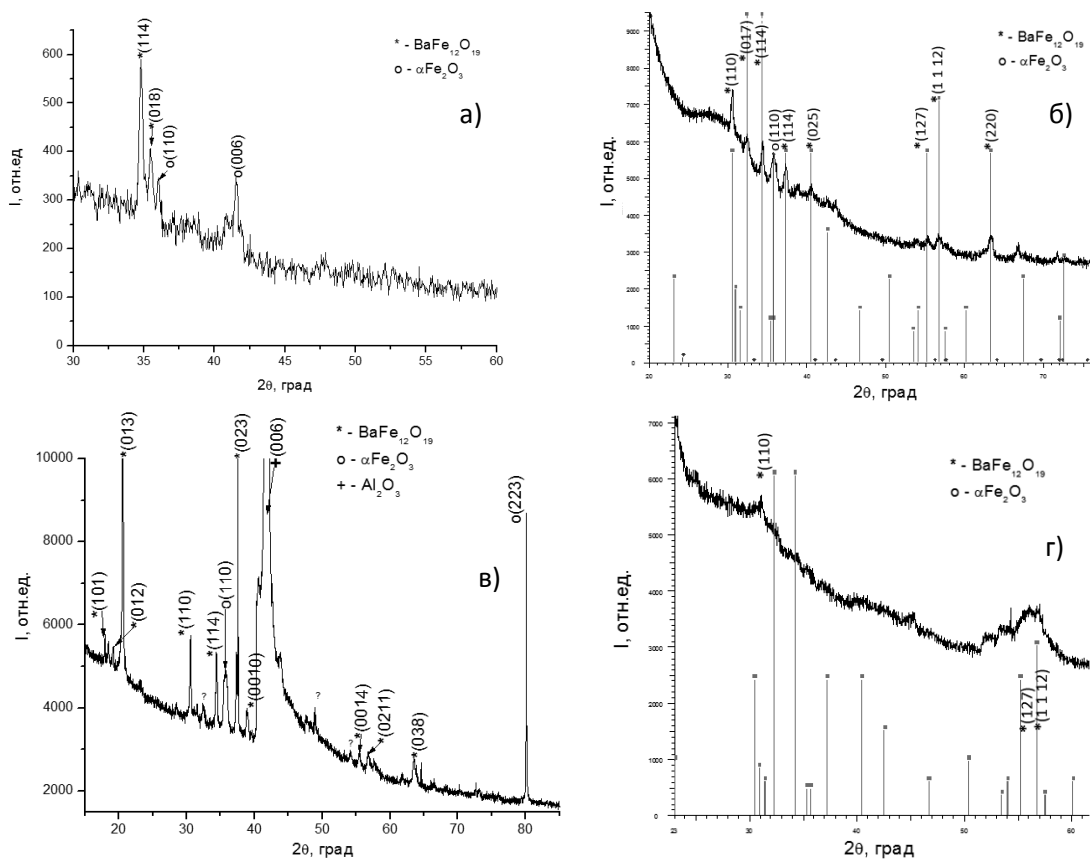


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 4 – а), 5 – б), 6 – в), 7 – г).

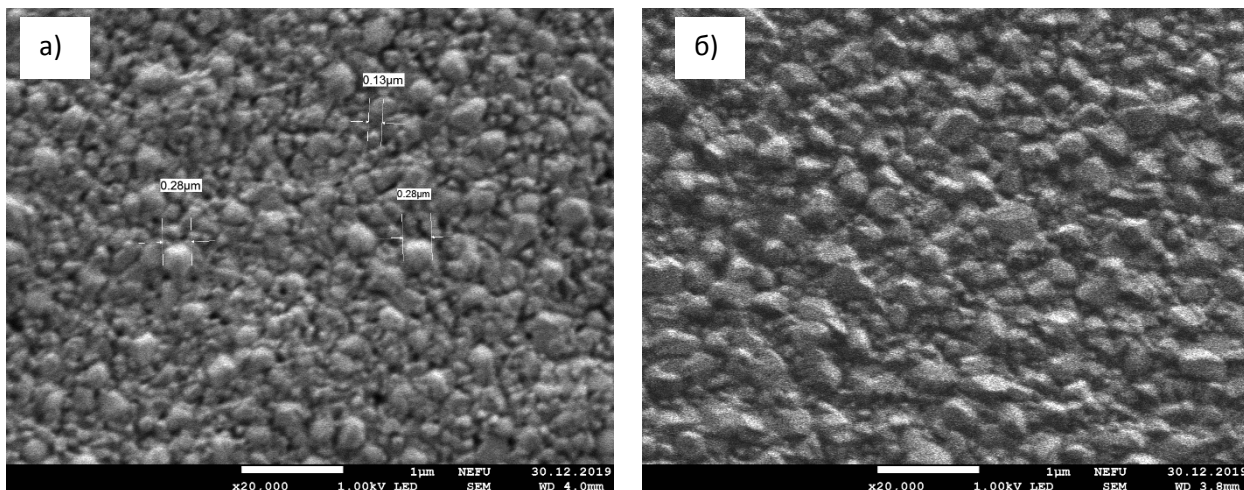


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия образцов 5 – а), 6 – б).

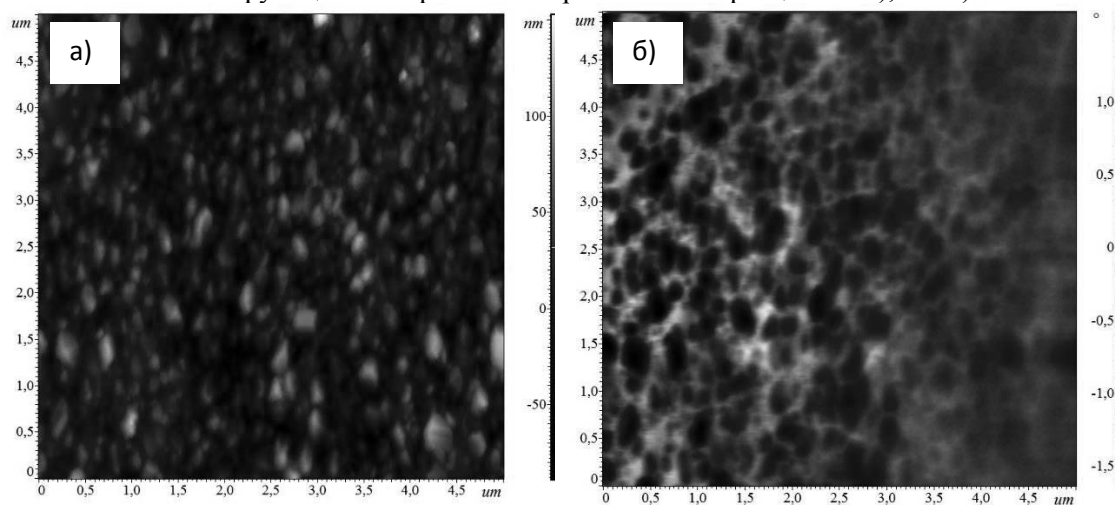


Рис. 3. Микрофотографии сканирующей зондовой микроскопии: а) – топография поверхности, б) – магнитная картина.

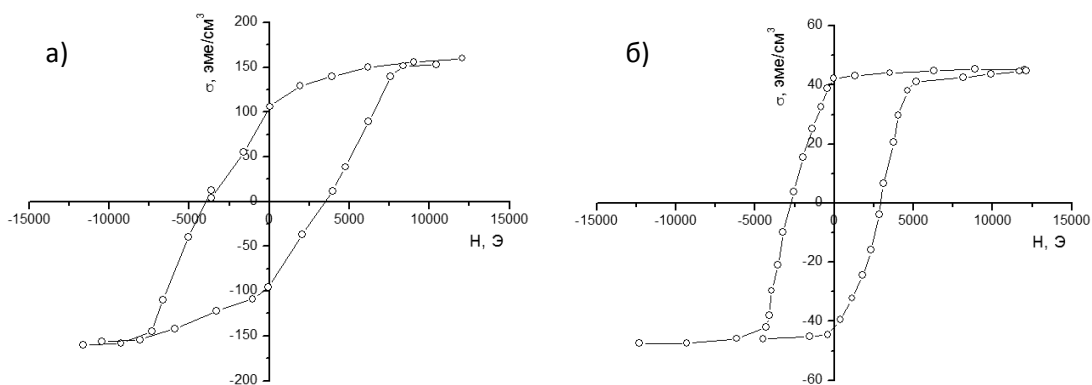


Рис. 4. Магнитные петли гистерезиса образцов 6 – а) (внешнее поле приложено перпендикулярно плоскости пленки), 7 – б) (поле приложено вдоль плоскости пленки).

Таблица 2.

Параметры петель гистерезиса.  $\sigma_s$  – намагниченность насыщения,  $\sigma_r$  – остаточная намагниченность,  $H_c$  – коэрцитивная сила,  $S = \sigma_r/\sigma_s$  – коэффициент прямоугольности

Образец	$\sigma_s$ , эме/см <sup>3</sup>	$\sigma_r$ , эме/см <sup>3</sup>	$H_c$ , Э	S
6	160	106	3560	0,66
7	45	41,8	2933	0,93

## ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты по образцам, полученным при пост-отжиге в вакууме, могут свидетельствовать о том, что в процессе отжига возникают дефекты (кислородные вакансии), которые приводят к трещинам и разломам. Дефицит ионов кислорода в пленках также может являться причиной того, что фаза гексаферрита бария не образуется даже при температурах 800 °С. Отжиг в воздухе при той же температуре на стеклянных подложках приводит к образованию фазы ВаМ, а также  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Большая интенсивность рефлекса (114) в этом случае может говорить о наличии в пленке текстуры. Действительно, в работе [7] получали текстурированные пленки ВаМ (толщина ~ 300 нм, ось <c> перпендикулярна плоскости подложки) на аморфном SiO<sub>2</sub> слое, который получали термическим окислением кремния. В случае стеклянной подложки ось <c> находится под наклоном к плоскости подложки, что может возникать из-за механических напряжений в пленке, которые могли возникнуть при размягчении стекла во время отжига.

В случае образцов 5 и 6 (подложка сапфир), образование текстурированной пленки гексаферрита бария могло возникнуть из-за подобия элементарных ячеек (ВаМ – гексагональная, R<sub>3</sub>mmc, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – тригональная, R-3c) и относительно малго несоответствия параметров решетки (по параметру a ~ 18%). Однако в нашем случае получить текстурированную пленку не удалось: как видно из рис. 1б и рис. 1в присутствуют рефлексы от большого количества разных плоскостей, что говорит о разориентированности зерен в пленке. Такой результат скорее всего связан с большой толщиной пленок, при которой зародышеобразование во время отжига происходит как на границе раздела пленка-подложка (ориентированные зародыши), так и в объеме пленки (случайная ориентация зародышей). Снимки СЭМ образцов 5 и 6 приведены на рис. 2. В случае послойного напыления и подогрева подложки средний размер зерен оказался больше в 2 раза, что можно связать более плотной исходной пленкой, которая возникает из-за большей подвижности адатомов. Снимки АСМ подтверждают отсутствие текстуры в пленках, так как на магнитной картине МСМ (рис. 3 б) не обнаружено лабиринтной доменной структуры, например, как в работе [8]. Лабиринтная доменная структура в магнитных пленках возникает при ориентации оси легкого намагничивания (в случае гексаферрита бария ось <c>) перпендикулярно плоскости подложки, что в случае образца 6 не наблюдается. Стоит также добавить, что исследование свойств послойно нанесенных пленок ВаМ может быть полезным при создании толстых пленок, которые требуются для таких СВЧ-приборов как циркулятор [6].

В случае пленки ВаFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, нанесенной на монокристалл Si, дифрактограммы РФА показывают уширенные рефлексы, которые связаны с мелкодисперсной структурой пленки. Возможно, что наличие уширенных рефлексов (маленький размер зерен) связано с трещинами и разломами, которые возникают в пленке при отжиге из-за механических напряжений, вызванных различием коэффициентов теплового расширения ВаМ и Si.

Результаты магнитометрии образцов 6 и 7 представлены на рис. 4. Параметры петель магнитного гистерезиса, выписанные в табл. 2, показывают, что полученные пленки имеют большие значения коэрцитивной силы и коэффициента прямоугольности, характерные для гексаферритов типа М. Малые значения намагниченности насыщения можно связать с наличием фазы гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и диффузии Al, Si в пленку. В случае образца 7 понижать намагниченность могут и механические напряжения.

Результаты проведенного исследования указывают на то, что для нанесения текстурированных магнитных пленок ВаМ требуется корректировка параметров процесса нанесения (состав рабочего газа, температура подложки), пост-отжига, а также использование буферных слоев, которые могут снизить механические напряжения и исключить диффузию на границе раздела пленка/подложка.

## **ВЫВОДЫ**

Получены тонкие магнитные поликристаллические пленки гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  методом ионно-лучевого нанесения с последующим отжигом на подложках из Si,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , стекла. Нанесенные пленки имеют научный интерес для исследования поликристаллических ферритов в тонкопленочном виде, а также создании новых технологий для синтеза материалов электроники, радио- и СВЧ-техники. Показано, что в отличие отжига на воздухе, отжиг в вакууме не приводит к образованию фазы гексаферрита бария. Методами РФА, СЭМ и АСМ установлено, что полученные пленки не текстурированные, имеют изотропные магнитные свойства. Проведенные исследования показали, что для наведения анизотропии и текстуры требуется корректировка параметров синтеза (отжига, температуры подложки, состава рабочего газа).

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Л.М. Легюк, В.Г. Костишин, А.В. Гончар. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники.- М.: МИСиС.2005. – 352 с.
2. V. Adelsköld // Arkiv Kemi, Mineral. Geol., 1938, vol. 12A, pp. 1–9.
3. J. Smit, HPJ Wijn // In: Ferrites, Philips Technical Library, Eindhoven; 1959.
4. A.I. Stognij, V.V.Tokarev and Yu.N.Mitin. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1992, Vol. 236, p. 331.
5. A. Morisako, T. Naka, K. Ito, A. Takizawa, M. Matsumota, Y.K. Hong // JMMM, 2002, V. 242–245, p. 304–310.
6. V. G.Harris, A. Geiler, Y. Chen, et al. // JMMM, 2009, V. 32, p. 2035–2047.
7. E. Lacroix, P. Gerard, G. Marest, and M. Dupuy // J. Appl. Phys., 1991, V.69, p. 4770.
8. S.M. Masoudpanah, S.A.Seyyed Ebrahimi, C.K.Ong // JMMM, 2012, V. 324, p. 2894–2898.