

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСИС»**

На правах рукописи

МИРОНОВИЧ АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ
АНИЗОТРОПНЫХ ПЛЕНОК $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ТЕКСТУРЫ**

**Специальность 2.2.3 Технология и оборудование для производства материалов и
приборов электронной техники**

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

**Научный руководитель:
к.т.н., доцент Исаев Игорь Магомедович**

**Научный консультант:
зав. кафедрой ТМЭ, д.ф.-м.н., проф.,
действительный член Академии
Инженерных Наук РФ
Костишин Владимир Григорьевич**

Москва - 2022

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Анализ литературных источников	8
1.1 Гексагональные ферриты типа М: структура, свойства, применение тонких пленок..	8
1.2 Технологии синтеза пленок гексаферрита	15
1.2.1 Методы оценки текстуры пленок гексаферритов	15
1.2.2 Вакуумное напыление.....	18
1.2.3 Химическое осаждение из растворов	23
1.2.4 Прочие методы синтеза.....	25
1.3 Выводы к главе 1	27
Глава 2. Методика проведения экспериментов	28
2.1 Методы исследования и синтеза	28
2.1.1 Методы исследования образцов. Оборудование	28
2.1.2 Методика получения пленок	28
2.2 Синтез пленок гексаферрита бария на кремниевых пластинах	30
2.2.1 Получение пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на барьерных слоях Ti, TiO_2 , Al_2O_3 и их композиций	30
2.2.2 Получение пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на барьерных слоях Si_3N_4 и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$	30
2.2.3 Получение пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ с различными режимами отжига.....	30
2.3 Синтез пленок гексаферрита бария на сапфировых подложках.....	31
2.3.1 Получение пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на подложках сапфира (001) с использованием различных режимов напыления	31
2.3.2 Получение пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ различной толщины на подложках сапфира (102)	31
2.3.3 Получение пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на подложках сапфира (102) и (001) методом интервального напыления	32
Глава 3. Особенности структуры наноразмерных пленок гексаферрита бария, полученных на кремниевых подложках с барьерными слоями различной конфигурации	33
3.1 Исследование пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ti}$, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, полученных на кремниевых подложках.....	34
3.2 Применение аморфного слоя Si_3N_4 в качестве диффузионного барьера для получения пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на кремниевых подложках	51
3.3 Влияние режимов отжига на структуру пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$	57
3.4 Выводы к главе 3	69
Глава 4. Технология получения микронных анизотропных пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на подложках сапфира	71

4.1 Влияние режима прерываний напыления на степень текстуры пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3(001)$	74
4.2 Особенности кристаллизации $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(102)$	81
4.3 Применение технологии интервального нанесения для получения пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3(102)$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ микронной толщины	93
4.4 Выводы к главе 4	102
Основные результаты и выводы	103
Список использованных источников	105

Введение

Актуальность

Одним из важнейших трендов в развитии современной электроники является миниатюризация, способствующая как росту удобства использования, так и улучшению функциональных возможностей устройств. Во многом прогресс в этом направлении оказался возможен благодаря разработке новых тонкопленочных материалов и революционному переходу к планарной технологии. Эволюция электроники дошла до того, что в настоящее время ведущие производители борются за возможность уменьшить размеры функционального элемента хотя бы на один нанометр. С другой стороны, достижения такого рода характерны не для всех направлений электроники. Некоторые устройства затруднительно перевести в планарную конфигурацию, даже несмотря на то, что принципиально и практически могут быть получены пленки необходимых функциональных материалов. Такая проблема характерна для большинства ферритовых приборов, используемых в СВЧ-технике и радиоэлектронике. Функционирование таких устройств основано на преобразованиях различных характеристик электромагнитных волн при их прохождении через феррит. Эти эффекты обусловлены взаимодействием электромагнитной волны с магнитными моментами ионов (железа) в феррите. Для реализации некоторых эффектов (например, ферромагнитного резонанса) большое значение имеет угол между векторными характеристиками волны и магнитным моментом иона. Максимальная эффективность взаимодействия достигается в случае полной параллельности магнитных моментов всех ионов. Реализация этого случая может показаться нетрудной задачей, поскольку для большинства ферритов характерно спонтанное ферромагнитное упорядочение. С другой стороны, известно, что магнитоупорядоченные вещества сохраняют параллельность магнитных моментов лишь в пределах небольших областей – магнитных доменов. В соседних доменах, в зависимости от конкретного материала, углы между магнитными моментами могут отличаться от 180° . Преодолеть это препятствие позволяет приложение к ферриту внешнего магнитного поля, называемого полем смещения. При достаточной величине поля смещения происходит насыщение – достигается полная параллельность всех магнитных моментов. Поля смещения генерируются мощными постоянными магнитами, которые по своим габаритам значительно превосходят функциональные ферритовые пластинки и являются лимитирующим фактором миниатюризации СВЧ-устройств.

Теоретические расчеты показывают, что в некоторых ферритах возможен эффект самосмещения, что позволяет избавиться от внешних магнитов. Для реализации самосмещения требуется материал с сильной одноосной магнитокристаллической анизотропией. В таком материале атомная структура способствует ориентации магнитных моментов вдоль определенного кристаллографического направления. Соответственно, монокристаллическая или текстурированная пластина из этого материала будет аналогична изотропному образцу под действием поля смещения.

Наиболее сильной магнитокристаллической анизотропией среди различных классов ферритов отличаются гексагональные ферриты. Эта особенность обусловлена призматической формой их элементарной ячейки с большим значением соотношения c/a . В контексте изготовления СВЧ-приборов с эффектом самосмещения анизотропный гексаферрит необходимо получить в форме тонкой пластины. Возможно несколько

вариантов реализации такого материала: получение и резка монокристалла, получение текстурированной керамики, синтез анизотропных тонких пленок. Все подходы обладают определенными достоинствами и недостатками, в том числе связанными с экономическими аспектами. Так, процессы резки монокристаллов и текстурированной керамики в определенной степени ограничивают миниатюризацию, что делает синтез анизотропных пленок более привлекательным. Такие пленки можно получать либо на достаточно распространенном и универсальном оборудовании вакуумного нанесения, либо более простым методом химического осаждения. Кроме того, разработка технологии анизотропных ферритовых пленок может открыть путь к интеграции пленочных СВЧ-приборов с планарными полупроводниковыми устройствами. Также многие исследователи видят потенциальное применение анизотропных пленок гексаферритов в устройствах спинтроники и в качестве магнитного носителя информации с высокой плотностью записи.

Степень проработанности темы диссертации

Несмотря на актуальность задачи получения анизотропных пленок гексаферритов и их востребованность, до сих пор не разработано технологии массового производства этого материала, а тем более приборов на его основе. Одной из причин такого положения дел можно считать некоторую разрозненность научных публикаций по данной тематике. Несомненно, можно выделить несколько авторов, имеющих серии качественных взаимосвязанных работ (V.G. Harris, C. Vittoria, T.L. Hylton, S.M. Masoudpanah, X. Zhang и другие). Тем не менее, подавляющее большинство научных коллективов ограничивается 1-2 публикациями, в которых зачастую фактически игнорируются результаты исследований за прошедшие годы, что приводит к повышению однообразности работ. Отсутствие концептуально новых экспериментов тормозит развитие тематики. С другой стороны, на основе результатов, воспроизводимых от работы к работе, гораздо легче сформулировать новые гипотезы и концепции, связанные с формированием гексаферритовых пленок. В то же время, работа по обобщению этих данных до сих пор не была проделана.

В связи со всем вышеперечисленным в работе поставлены следующие цель и задачи.

Цели работы – получение пленок гексагонального феррита бария (BaM) с высокой степенью кристаллографической текстуры и наличием магнитной анизотропии, а также разработка технологических приемов, упрощающих и снижающих стоимость производства таких пленок.

В соответствии с поставленными целями решались следующие задачи:

- анализ научной литературы, посвященной исследованию пленок гексагональных ферритов, выявление особенностей их синтеза и закономерностей формирования текстуры;
- экспериментальная проверка обнаруженных закономерностей;
- применение полученных данных для модификации существующих процессов синтеза или предложение альтернативных подходов.

Научная новизна работы:

1. Исследована возможность получения текстурированных пленок гексаферрита бария на кремниевых подложках с использованием буферных слоев Ti, TiO₂, Al₂O₃, Si₃N₄, Al₂O₃/Ti, Al₂O₃/TiO₂ и Al₂O₃/Si₃N₄.

2. Изучено влияние предварительного высокотемпературного отжига буферных слоев Al_2O_3 и Si_3N_4 на микроструктуру пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.
3. Впервые продемонстрирована возможность улучшения степени кристаллографической текстуры пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на подложках Al_2O_3 (001) посредством периодического прерывания процесса напыления.
4. Впервые получены пленки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на подложках Al_2O_3 (102), изучены особенности их микроструктуры и ее зависимость от толщины пленки.
5. Разработан метод интервального напыления, позволяющий получать текстурированные пленки гексаферрита бария микронной толщины при относительно низких температурах подложки (300 °C).

Теоретическая значимость

В ходе анализа научной литературы сформировано целостное представление об особенностях синтеза анизотропных пленок гексагональных ферритов М типа методами вакуумного напыления. Эти данные (проверенные экспериментально) позволяют оценить возможность получения высокотекстурированных пленок гексаферрита бария при тех или иных условиях, а также разрабатывать технологические приемы и подходы, способствующие повышению степени текстуры.

Практическая значимость работы

1. Разработаны основы технологии получения анизотропных пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с высокой степенью кристаллографической текстуры на подложках Si и Al_2O_3 .
2. Некоторые полученные в данной работе образцы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ наряду с наличием текстуры, характеризовались мелкозернистой однородной микроструктурой. Пленки гексаферрита с таким строением могут быть использованы в качестве магнитных носителей информации с высокой плотностью записи. Также представленный подход получения тонких анизотропных пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на аморфных поверхностях может быть использован для синтеза текстурированных пленок ряда других веществ.
3. Представленный метод интервального напыления позволяет получать пленки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ микронной толщины при температурах подложки во время нанесения всего около 300 °C, что на 500÷600 °C ниже, чем в существующих технологиях синтеза, обеспечивающих соизмеримую степень текстуры. Принципы образования текстуры, заложенные в этот метод, гипотетически позволяют получать пленки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (001) на поликристаллических подложках, которые значительно дешевле монокристаллических, необходимых для методов, в основе которых лежат принципы эпитаксиального роста.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Структура и фазовый состав пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на кремниевых подложках, покрытых буферными слоями, существенно зависят от типа выбранного слоя: на Ti, TiO_2 , Al_2O_3 вследствие диффузионных процессов не образуется гексаферрита, на Si_3N_4 и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ пленки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ постепенно разрушаются из-за возникающих механических напряжений, на $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ пленки гексаферрита характеризуются высокой степенью текстуры типа (001) и отсутствием макроскопических дефектов.
2. При отжиге пленок $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ в Al_2O_3 возникают растягивающие напряжения, а в Si_3N_4 – сжимающие; результирующее напряжение влияет на микроструктуру и дефектность пленки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

3. Кристаллизация аморфной пленки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на монокристаллических подложках Al_2O_3 (102) происходит с образованием слоистой структуры $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (001)/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (114)/ Fe_2O_3 (102).
4. Внедрение периодического прерывания процесса напыления влияет на структуру пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (102) и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (001), увеличивая степень текстуры типа (001).
5. Дополнительный предварительный отжиг пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (102) приводит к изменениям намагниченности насыщения и коэрцитивной силы, максимальные значения которых достигаются при температуре выдержки 500 °С.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

XXIV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах». Секция «Магнитные пленки и многослойные структуры». Доклад «Получение пленок гексагонального феррита бария на монокристаллических подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ с *ex situ* отжигом», Москва, РТУ МИРЭА, 1 - 8 Июля 2021.

Пятый Российско-Белорусский семинар-конференция «Новые наноматериалы и их электромагнитные свойства». Доклад «Синтез текстурированных пленок гексагонального феррита бария на аморфной структуре $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ », Томск, ТГУ, 4-6 апреля 2021.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 8 публикаций, в том числе 5 статей в журналах, индексируемых в Scopus, WoS и 1 публикация в журнале, рекомендованном в ВАК РФ по специальности.

Личный вклад автора

Автором диссертационной работы были разработаны концепции всех представленных экспериментов и осуществлен синтез соответствующих образцов, полностью произведена интерпретация результатов анализа объектов исследования, подготовлены тексты и графические материалы диссертации и публикаций. Результаты работы опубликованы в соавторстве с сотрудниками кафедры ТМЭ НИТУ «МИСИС» и ИОНХ РАН.

Глава 1. Анализ литературных источников

1.1 Гексагональные ферриты типа М: структура, свойства, применение тонких пленок

Структура гексагональных ферритов

В отличие от ферритов других классов, гексагональные ферриты дополнительно разделяются на несколько типов, что обусловлено их структурными различиями. Тем не менее, во всех типах гексаферритов можно выделить общие структурные элементы – блоки S, R и T. Путем определенной комбинации блоков возможно «собрать» элементарную ячейку гексаферрита любого типа.

Блок S по своей структуре аналогичен строению шпинели и может быть представлен химической формулой $2 \cdot \text{MeFe}_2\text{O}_4$ (Me – двухвалентный катион) или $2 \cdot (\text{Fe}_3\text{O}_4)^{2+}$. S блок состоит из двух слоев кислорода (по 4 иона в каждом), между которыми располагаются 3 катиона металлов, расположенных в 4 октаэдрических и 2 тетраэдрических пустотах. Ионы кислорода в этом блоке образуют кубическую плотнейшую шаровую упаковку, причем ось [111] шпинели совпадает с гексагональной осью феррита.

Блок R состоит из трех слоев ионов кислорода (по 4 иона в каждом), образующих гексагональную плотнейшую упаковку. Один кислород в центральном слое замещен на крупный катион схожего радиуса. Такое замещение приводит к искажению локальной симметрии, образованию уникальной позиции с пятикратной координацией и отсутствию в блоке тетраэдрических пустот. Блок может быть представлен формулой $(\text{MFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$, где $\text{M} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$.

Блок T состоит из четырех кислородных слоев. В двух центральных слоях по одному иону кислорода замещено на крупные катионы. Двойное замещение превращает пятикоординационные бипирамидальные позиции в четырехкоординационные тетраэдрические. Формула такого блока $2 \cdot \text{MFe}_4\text{O}_7$, где $\text{M} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$.

Структура S, R и T блоков представлена на рисунке 1. В таблице 1 отображен состав гексаферритов различного типа в виде блоков.

Некоторые типы гексагональных ферритов могут быть представлены как соединение нескольких более простых – S (MeFe_2O_4), M ($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$) и Y ($\text{M}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$). Такое представление также отражено в таблице 1.

Нередко удобным является представление структуры гексаферритов через набор кислородных полиэдров. Для гексаферрита M типа такая структура изображена на рисунке 2. Как можно заметить, в этой структуре у железа выделяют пять неэквивалентных позиций. Характеристики каждой позиции представлены в таблице 2, а на рисунке 3 показаны косвенные обменные связи, образующиеся между различными позициями.

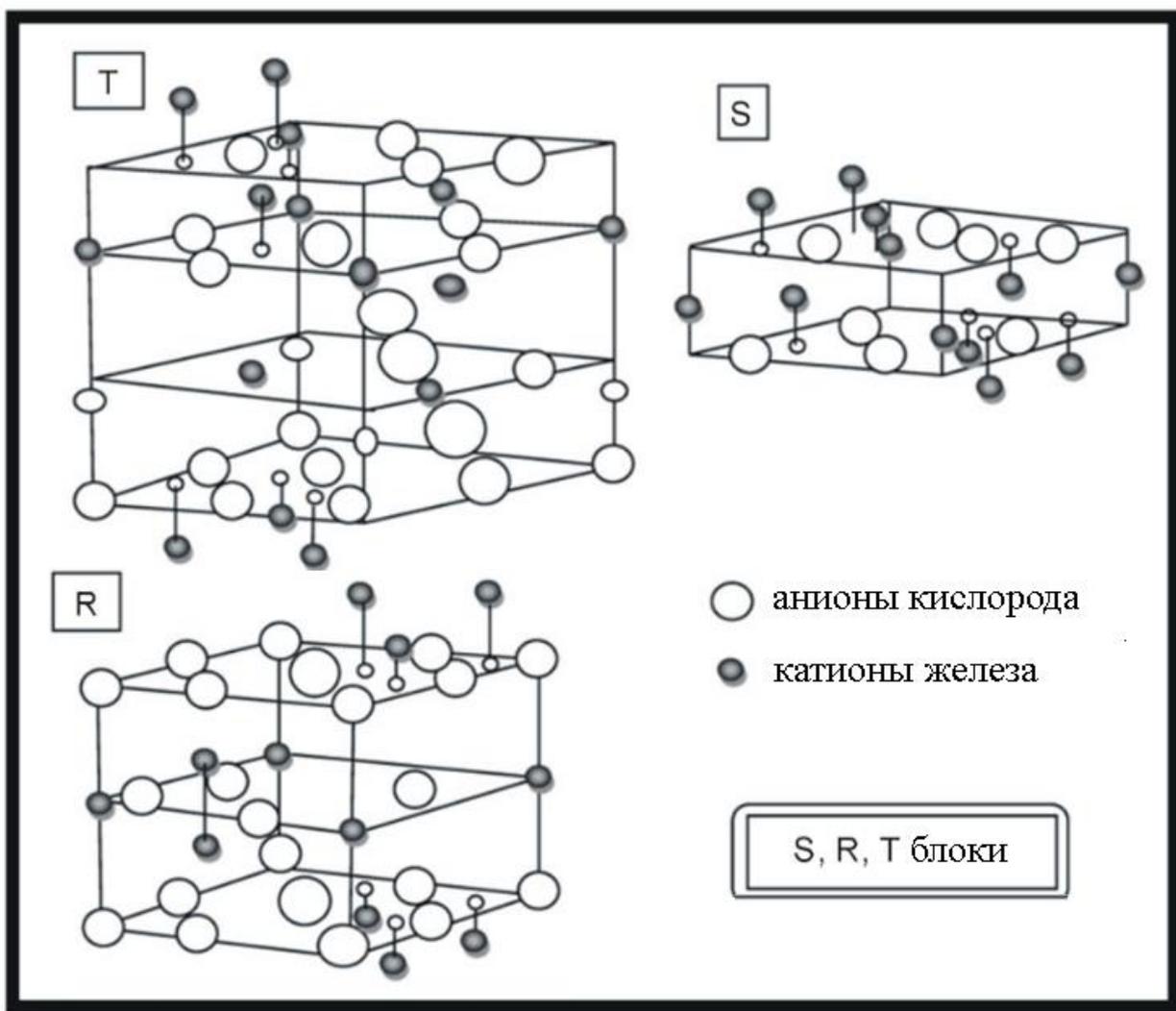


Рисунок 1 – Структура S, R и T блоков гексаферритов [1]

Таблица 1 – Структурная классификация гексаферритов

Тип	Химическая формула	Блочная структура	Молекулярная структура	Пространственная группа симметрии
M	$BaFe_{12}O_{19}$	SRS^*R^*	M	$P6_3/mmc$
W	$BaMe_2Fe_{16}O_{27}$	$SSRS^*S^*R^*$	$M + 2S$	$P6_3/mmc$
Y	$Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$	$3(ST)$	Y	$R\bar{3}m$
Z	$Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$	$STSR^*S^*T^*S^*R^*$	$Y + M$	$P6_3/mmc$
X	$Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$	$3(SRS^*S^*R^*)$	$2M + 2S$	$R\bar{3}m$
U	$Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$	$SRS^*R^*S^*T$	$Y + 2M$	$R\bar{3}m$

* – поворот блока на 180° относительно оси c

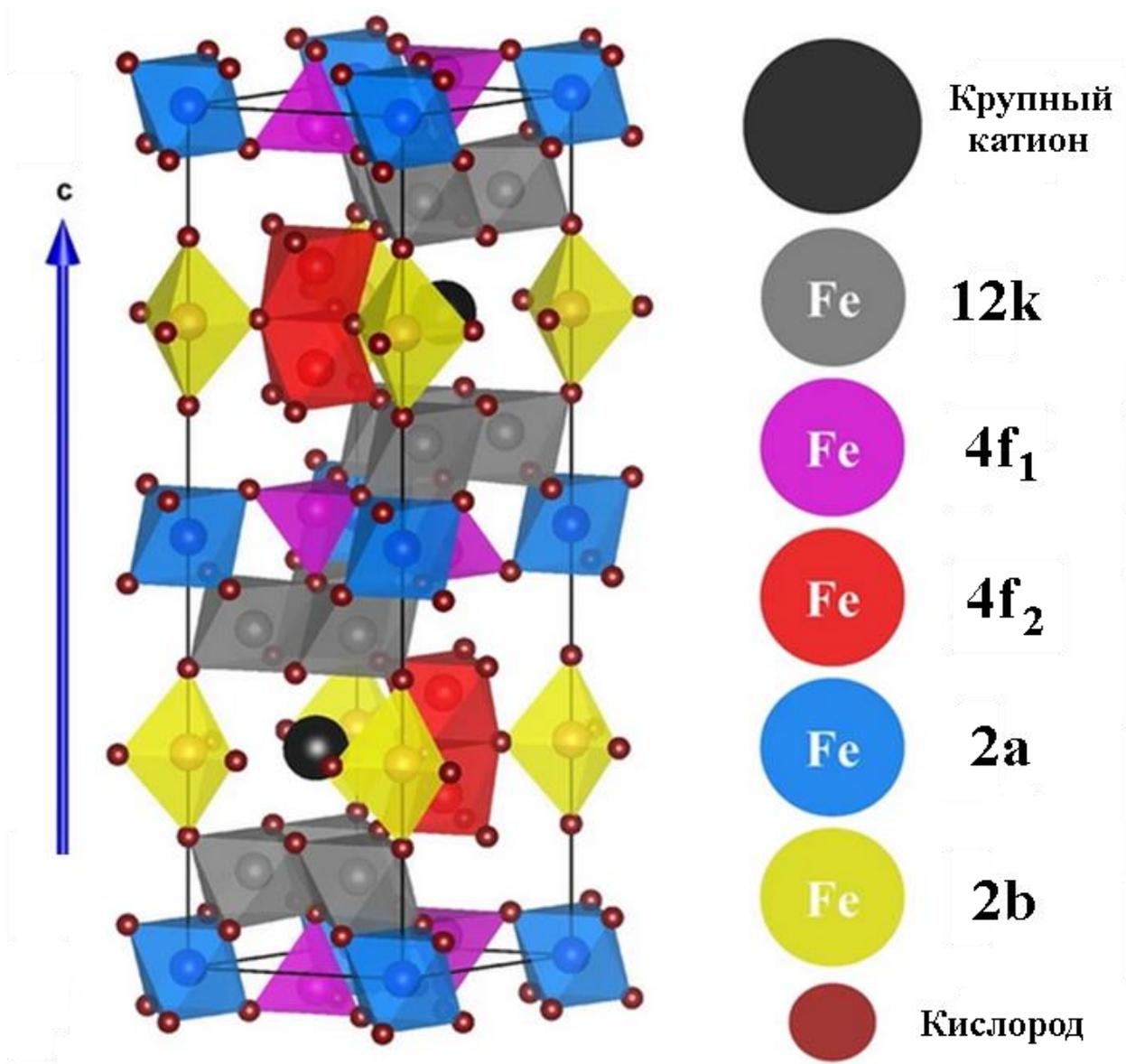


Рисунок 2 – Структура гексаферрита М типа в виде кислородных полиэдров [2]

Таблица 2 – Характеристики позиций железа в структуре гексаферрита М типа

Подрешетка	Форма кислородного полиэдра	Относительное положение спина	Локализация
12k	Октаэдр	↑	R, S
2a	Октаэдр	↑	S
2b	Тригональная бипирамида	↑	R
4f ₁	Тетраэдр	↓	S
4f ₂	Октаэдр	↓	R

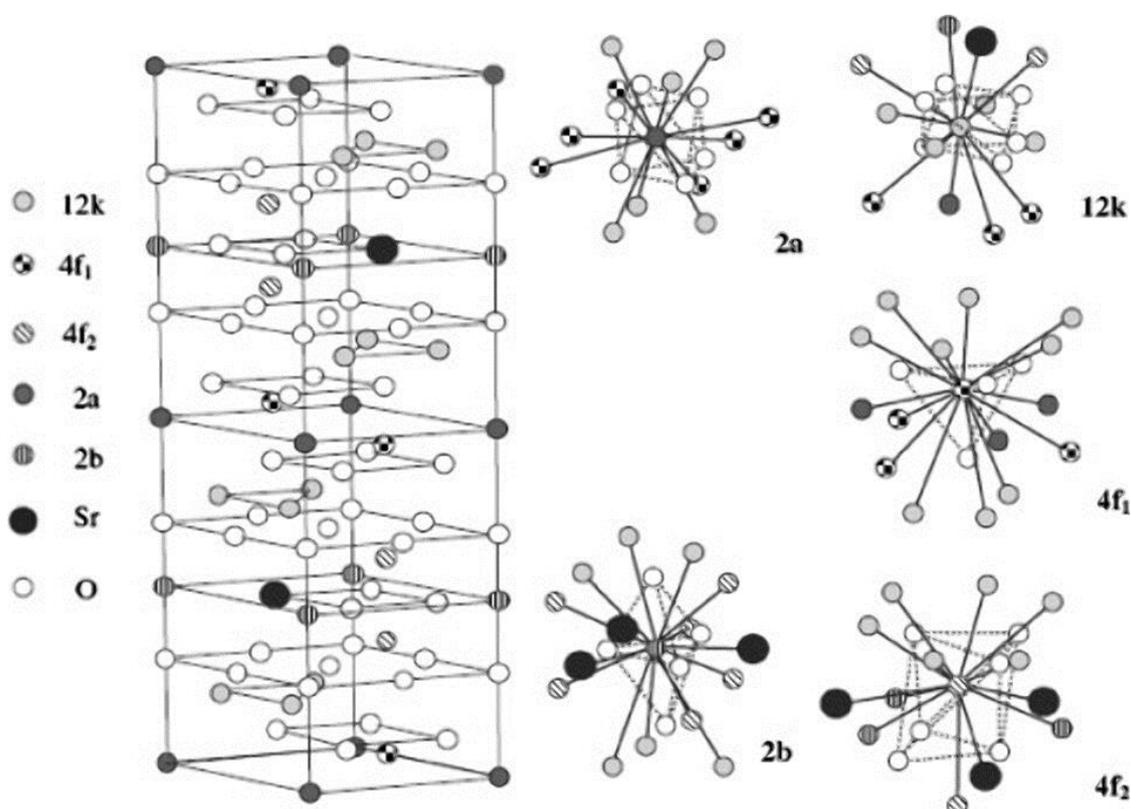


Рисунок 3 – Обменные связи между подрешетками в гексаферрите М типа [3]

Свойства гексаферритов М типа

Безусловно, ферриты приобрели свою известность и востребованность благодаря магнитным свойствам, и именно на них следует акцентировать внимание. Однако нередко определенное значение на практике имеют и другие характеристики. В таблице 3 представлены данные по плотности, параметрам решетки, температуры плавления и температуры Кюри гексаферритов бария, стронция и свинца [4]. Как можно заметить, эти параметры существенно зависят от вида двухвалентного катиона в структуре, то есть от его массы и радиуса. Также при описании гексаферритов довольно часто выделяют их химическую стабильность, механическую жесткость, коррозионную стойкость и высокое удельное сопротивление (порядка 10^8 Ом·см) [5].

Таблица 3 – Физические параметры различных гексаферритов М типа

Феррит	Плотность, г/см ³	Температура плавления, К	ТКЛР по оси <i>a</i> , 10^{-6} К ⁻¹	ТКЛР по оси <i>c</i> , 10^{-6} К ⁻¹
SrM	5.101	1692	8.62	16.08
BaM	5.295	1611	10.74	16.29
PbM	5.707	1538	10.80	18.34
Феррит	Объемный ТКЛР, 10^{-6} К ⁻¹	Параметр решетки <i>a</i> , Å	Параметр решетки <i>c</i> , Å	Температура Кюри, К
SrM	33.50	5.8844	23.0632	732
BaM	38.16	5.8876	23.1885	725
PbM	40.46	5.8841	23.0984	718

Магнетизм ферритов обусловлен косвенным обменным взаимодействием между ионами железа Fe³⁺. Все магнитные моменты выстроены вдоль гексагональной оси, но в позициях 12k, 2a и 2b они направлены в одну сторону, а в 4f₁ и 4f₂ – в противоположную.

Таким образом результирующий магнитный момент ячейки, учитывая количественное соотношение между позициями разного типа, составляет 20 магнетонов Бора (при 0 К). Это приводит к относительно высоким значениям намагниченности насыщения ферритов при комнатной температуре (таблица 4). На практике, представленные значения достигаются не всегда, что связано с особенностями конкретного процесса синтеза, влияющими на дисперсность зерен, наличие примесей и пористость.

Форма элементарной ячейки гексаферритов (с большим соотношением параметров c/a) и наличие искаженной позиции железа с пятикратной координацией приводят к возникновению магнитной одноосной анизотропии. Ось легкого намагничивания при этом направлена вдоль гексагональной оси симметрии. Константы магнитной анизотропии, поля анизотропии и максимально возможные значения коэрцитивной силы представлены в таблице 4 [6]. На практике коэрцитивная сила гексаферритов существенно ниже (159÷255 кА/м). Тем не менее, такой материал может быть использован (и используется) в качестве постоянных магнитов, выступая в некоторых случаях дешевой альтернативой неодимовым магнитам.

Таблица 4 – Магнитные характеристики различных гексаферритов М типа

Феррит	Намагниченность насыщения, А·м ² /кг	Поле анизотропии, кА/м	Константа анизотропии, 10 ⁵ Дж/м ³	Расчетная коэрцитивная сила, кА/м	Температура Кюри, °С
BaM	72	1353	3.3	594	450
SrM	74÷92	1592	3.5	528 [7]	460

Гексаферриты, благодаря своему поведению на сверхвысоких частотах (СВЧ), нашли широкое применение в СВЧ-технике. Эффекты, возникающие при взаимодействии ферритов с микроволновым излучением, достаточно подробно описаны в специальных монографиях [8]. Основными параметрам ферритов, определяющими работоспособность СВЧ-приборов, являются частота естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) и ширина линии ферромагнитного резонанса. Для гексаферрита бария значение ЕФМР составляет по разным источникам от 36 ГГц [9] до 43.5 ГГц [10], а для гексаферрита стронция от 48 ГГц [11] до 50 ГГц [10]. Ширина линии ФМР зависит не только от химического состава материала, но и от микроструктуры – наличия пор, дефектов, среднего размера зерен. Для гексаферрита бария, по данным [4], наименьшая зарегистрированная ширина линии ФМР для совершенных сфер составила 1.2 кА/м, в то время как для поликристаллических образцов она обычно в десятки раз больше.

Ко всему вышеперечисленному следует добавить, что описанные характеристики в той или иной степени можно изменять посредством варьирования химического состава феррита путем изоморфных замещений [12].

Применение пленок гексаферритов

Планарные СВЧ устройства

Одно из основных применений ферритов – СВЧ устройства. По аналогии с электронными устройствами существует потребность перехода от объемных приборов к планарным. Однако в случае ферритовых приборов для этого недостаточно просто произвести феррит в виде тонкой пленки, что связано с особенностями явлений, на которых основана работа упомянутых приборов.

Наиболее уместным в данном контексте примером ферритовых СВЧ приборов являются вентили и их «разновидность» – циркуляторы. Функция этих устройств –

пропускать электромагнитное излучение определенного диапазона в одних направлениях, и препятствовать его прохождению в других (в соответствии с рисунком 4). Когда такой эффект имеет место, среда, через которую проходит волна, называется невзаимной. Намагниченный во внешнем магнитном поле феррит является невзаимной средой в связи с тензорным характером его магнитной проницаемости [13]. Попадая под действие внешнего магнитного поля, магнитные моменты атомов железа в феррите стремятся выстроиться по направлению поля. При этом магнитный момент атома начинает прецессировать вокруг вектора напряженности поля с частотой, называемой частотой ферромагнитного резонанса [14]. Магнитный момент вращается по часовой стрелке, вследствие чего характер его взаимодействия с проходящей через феррит право- и левополяризованной волной будет различен, что приводит к таким эффектам как магнитное вращение плоскости поляризации [14].

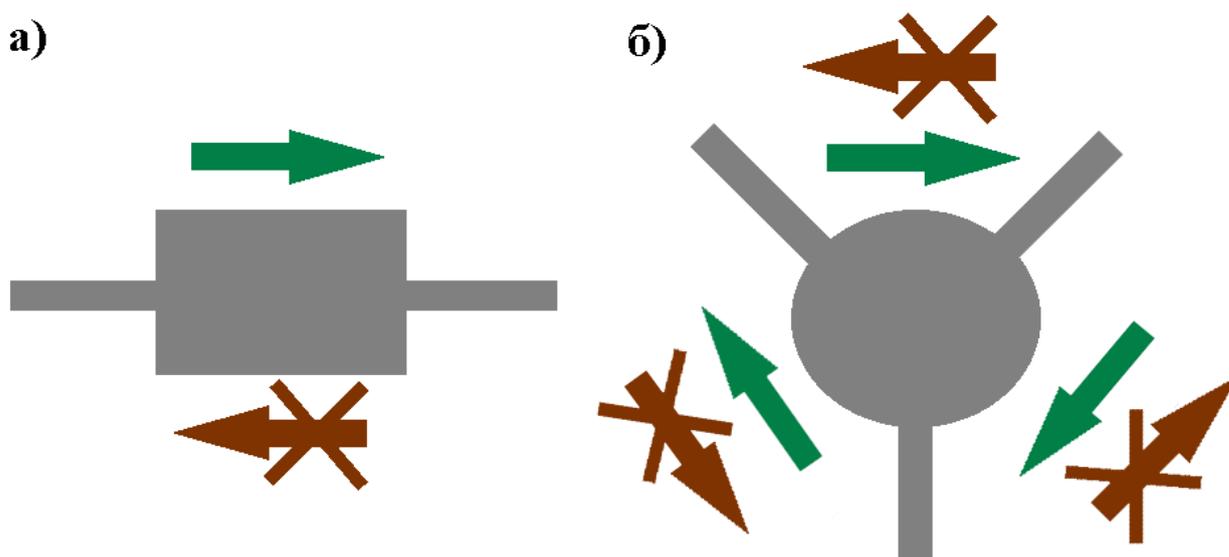


Рисунок 4 – Схема распространения электромагнитного излучения в вентиле (а) и Y-циркуляторе (б)

Как видно, одним из условий функционирования таких приборов как ферритовые вентили и циркуляторы является наличие подмагничивающего поля. Таким образом, даже получив феррит в виде тонкой пленки, необходимость установки подмагничивающей системы не позволяет сделать прибор планарным.

Решение этой проблемы – проектирование приборов с эффектом самосмещения. На самом деле на магнитные моменты атомов в ферритах действует эффективное магнитное поле, которое является суперпозицией внешнего и внутреннего, создаваемого соседними магнитными атомами. Направление внутреннего поля связано с кристаллической структурой феррита и называется полем анизотропии. Из этого следует, что у монокристаллов или у текстурированных ферритов, в которых ось легкого намагничивания направлена в одну сторону для всех зерен, роль подмагничивающего поля может выполнять поле анизотропии. Таким образом, создание планарных вентилях и циркуляторов возможно с использованием анизотропных пленок ферритов. Этот принцип особенно хорошо применим в отношении гексаферритов, поле анизотропии которых относительно велико.

Итак, наличие в пленках ферритов кристаллической текстуры и, соответственно, магнитной анизотропии является одним из основных требований к этому материалу в контексте получения планарных СВЧ устройств. Другим требованием является определенная толщина таких пленок, которая влияет на вносимые потери. Для работы планарного СВЧ циркулятора на гексаферрите толщина пленки, в зависимости от рабочего диапазона частот, должна составлять 50 [15] и более [9] мкм.

Магнитная память

Ферриты использовались в технологии магнитной записи с самого ее появления в 1950-х [16]. Устройства памяти со временем эволюционировали, менялись и принципы их работы. Магнитная память при этом остается весьма привлекательной технологией благодаря ряду преимуществ: энергонезависимости, устойчивости, возможности получения высокой плотности записи. Предпринимались попытки создать устройства памяти на тонких пленках гексагональных ферритов, поскольку этот материал обладает всеми необходимыми качествами: высокими коэрцитивной силой и константой магнитокристаллической анизотропии, приемлемым значением намагниченности, устойчивостью к окислению [17]. Легко понять, что для этих целей требовались именно анизотропные пленки. С тех пор прошло достаточно много времени, но интерес к идее не угас и в 2020 году был создан прототип носителя информации на гексаферрите стронция с рекордной плотностью записи [18]. Принцип получения используемого в этом носителе материала заключается в синтезе наночастиц гексаферрита и их осаждении в магнитном поле на специальную ленту. Как видно из рисунка 5, в сущности, этот материал является тонкой пленкой. Причем, в отличие от применений в области СВЧ-электроники, большой толщины пленки не требуется.

Спинтроника

Спинтроника является частью квантовой электроники, изучающей явления, связанные со спиновым током, а также проектированием устройств на основе этих явлений.

Фундаментальный и практический интерес представляет явление переключения намагниченности ферромагнитной пленки при прохождении через нее спин-поляризованного электрического тока. Такой ток возникает при прохождении электронов сквозь спиновый поляризатор, которым обычно является пленка магнитотвердого материала, отделенная от «целевой» пленки слоем немагнитного металла [19]. Использование в качестве спинового поляризатора диэлектрической пленки имеет определенные преимущества. Во-первых, магнитные изоляторы часто характеризуются меньшим затуханием, что способствует лучшей динамике намагниченности [20]. Во-вторых, в магнитных изоляторах отсутствуют паразитные эффекты, вызываемые электронами проводимости и затрудняющие целевые исследования [20].

На роль магнитного изолятора в устройствах спинтроники были предложены гексагональные ферриты М типа, а многочисленные эксперименты подтвердили адекватность этого предложения [21].

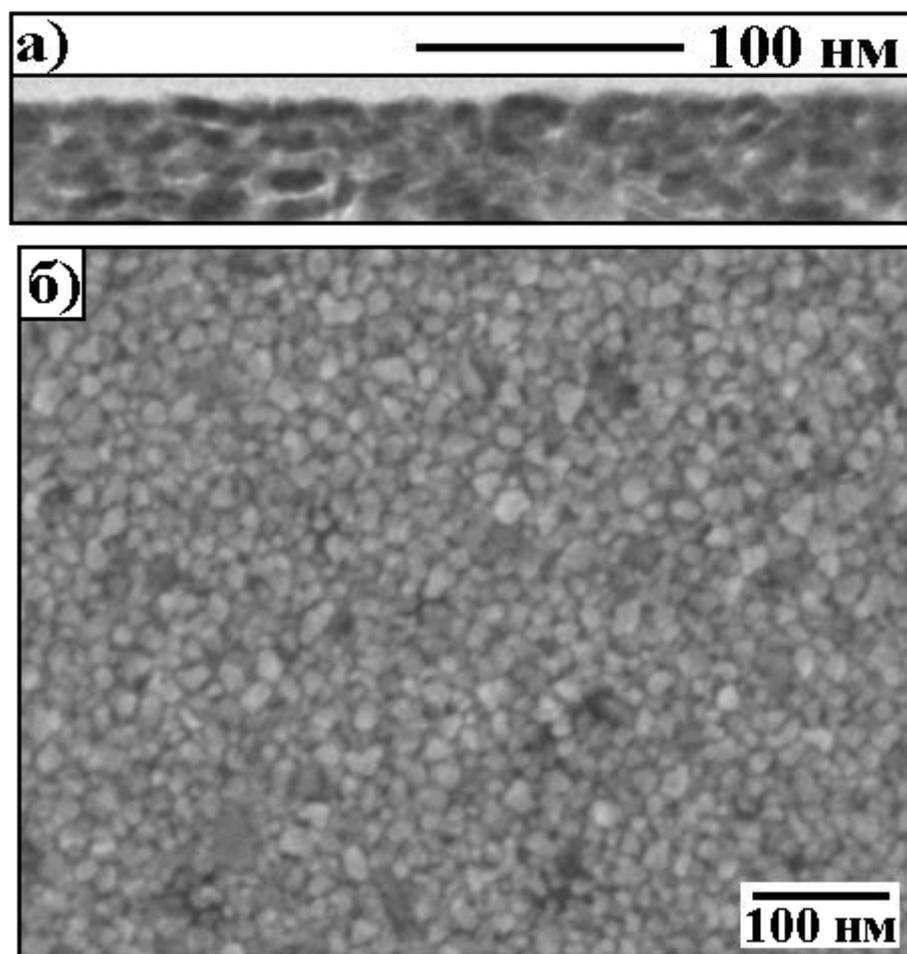


Рисунок 5 – Микрофотографии сечения (а) и поверхности (б) ленты $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ для магнитной записи высокой плотности [18]

Таким образом, гексагональные ферриты типа М являются хорошо изученными материалами, нашедшими широкое применение в человеческой деятельности, но в то же время потенциал этих соединений еще не раскрыт полностью. Одна из форм гексаферритов М типа как материала – анизотропные тонкие пленки – имеет множество полезных применений, но по-прежнему остается недостаточно изученной, и, более того, не нашедшей оптимальной технологии синтеза в тех масштабах, в которых производятся объемные гексаферриты.

1.2 Технологии синтеза пленок гексаферрита

1.2.1 Методы оценки текстуры пленок гексаферритов

Как было показано выше, практическую ценность представляют именно анизотропные пленки гексагональных ферритов. В связи с этим такого рода образцы наиболее часто являются целью и объектом исследований (по сравнению с изотропными). Полезно перед переходом к рассмотрению результатов конкретных работ описать основной набор инструментов, применяемый при изучении анизотропных пленок гексаферрита, в частности – методик, позволяющих подтвердить наличие в образцах текстуры.

Одним из самых распространенных методов исследования в материаловедении является рентгенография, основанная на дифракции рентгеновских лучей на атомных плоскостях. Рентгенографии посвящено множество трудов, достаточно объемно описывающих все основополагающие принципы и возможности метода. В контексте данной работы можно кратко выделить основное – метод позволяет определять межплоскостные расстояния в кристаллическом материале. Набор наблюдаемых межплоскостных расстояний зависит от геометрии наблюдения и является характеристическим признаком фазы. В случае идеально текстурированных образцов на дифрактограммах (в режиме θ - 2θ) должен наблюдаться только один набор плоскостей. Так, для анизотропных пленок гексаферрита с осью «с», направленной перпендикулярно поверхности, должны наблюдаться только рефлексы (пики) типа (001). Наличие пиков (107) или (114), наиболее интенсивных для поликристаллических гексаферритов М типа, указывает на присутствие в пленке случайно ориентированных кристаллитов. Другие пики, например, (109), могут отражать наличие зерен с некоторым наклоном плоскости (001) к поверхности. Итак, наблюдение на дифрактограммах пленок гексаферрита отличных от (001) рефлексов свидетельствует о несовершенстве текстуры. Однако в обратную сторону этот тезис не работает – наличие только (001) рефлексов не является достаточным показателем качества пленок. Так, во множестве работ дифрактограммы пленок не содержали сторонних рефлексов, но по другим признакам выявлялось пониженное качество текстуры. Этот эффект связан с тем, что неориентированные зерна не могут быть зарегистрированы в силу специфики своей ориентации или малого количества.

Обнаружить неориентированные зерна можно непосредственным наблюдением с помощью микроскопических систем высокого разрешения – атомно-силовых или электронных микроскопов. В силу специфики кристаллической структуры гексаферритов, вид их зерен будет определяться кристаллографической ориентацией. Так, зерна с ориентацией (001) будут выглядеть плоскими. Кристаллиты других ориентаций будут выглядеть либо как наклоненные пластинки, либо иметь вытянутую, игольчатую форму (рисунок 6). Частым случаем является наблюдение на микрофотографиях поверхности множества игольчатых зерен, не регистрируемых на дифрактограммах, но снижающих анизотропию магнитных свойств, поскольку их оси легкого намагничивания лежат в плоскости пленки.

Косвенно обнаружить присутствие неориентированных зерен можно с помощью измерения магнитных петель гистерезиса. Для материалов с одноосной магнитной анизотропией вид петли магнитного гистерезиса зависит от угла между магнитным полем и направлением легкого намагничивания. В соответствии с моделью Стонера-Вольфарта [23], при измерениях анизотропных гексаферритовых пленок в поле, приложенном перпендикулярно плоскости подложки, петля гистерезиса будет прямоугольной, а в противном случае (при параллельности) петля вырождается в прямую линию (рисунок 7). Отклонения от прямоугольной формы и уширение прямой линии указывают на ослабление магнитной анизотропии, которое зачастую связано с присутствием в пленках неориентированных зерен.

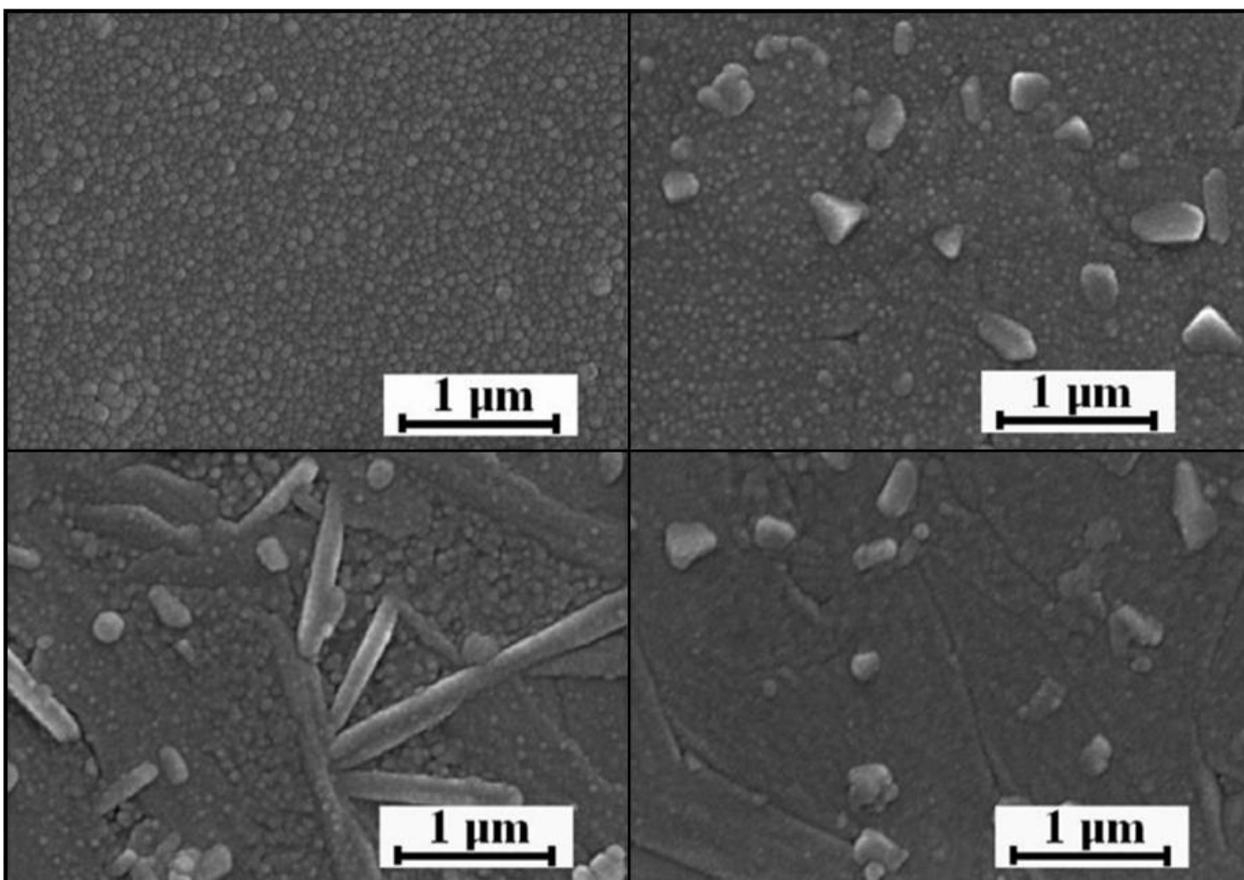


Рисунок 6 – Микрофотографии поверхности пленок ВаМ с кристаллитами различной ориентации [22]

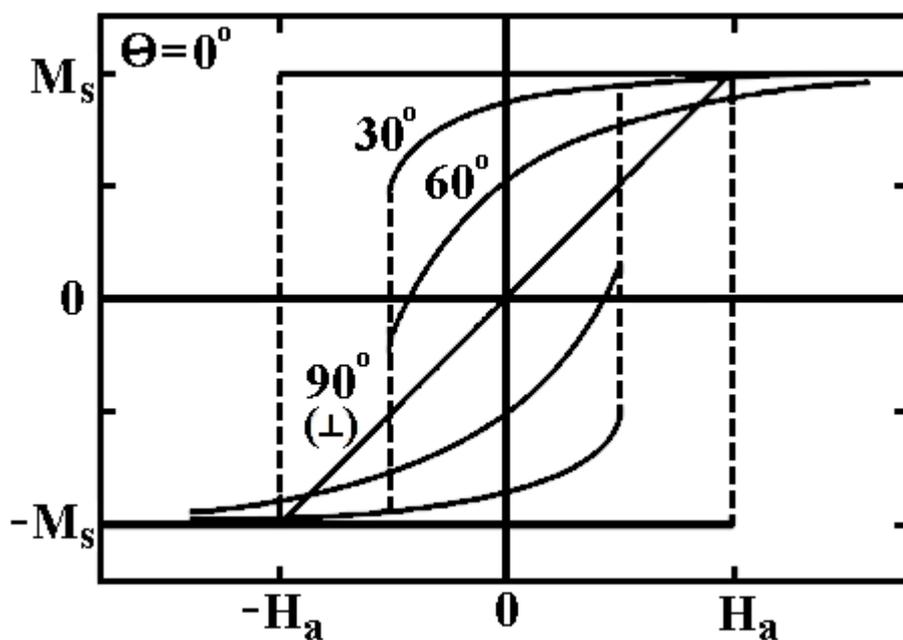


Рисунок 7 – Вид петель магнитного гистерезиса магнитоодноосного материала по модели Стонера-Вольфарта [23]

1.2.2 Вакуумное напыление

Вакуумное напыление (physical vapor deposition) включает в себя набор методов получения тонких пленок, объединенных общим принципом, который заключается в переводе заданного вещества в газовую фазу с последующей ее конденсацией на поверхности подложки. Для беспрепятственного поступления газовой фазы к подложке и предотвращения реакций с атмосферой (окисления) процесс проводится в вакууме. Методы вакуумного напыления различаются по тому, каким образом осуществляется перевод вещества в газовую фазу. Здесь можно выделить три основных принципа: термический нагрев с последующим испарением; бомбардировка ионами высоких энергий с последующим распылением материала; воздействие лазерными импульсами с последующей абляцией вещества.

Термическое испарение

Термическое испарение является конструктивно самым простым методом вакуумного нанесения. Нагрев осуществляется пропусканием больших токов через различные элементы (лодочки, ленты, спирали) из тугоплавких металлов и сплавов (тантал, вольфрам и пр.). Испаряемый материал находится либо в непосредственном контакте (прямой нагрев) с нагревательным элементом, например, в лодочке, либо в керамическом тигле (косвенный нагрев). Над нагревательным элементом помещается подложка, на которой в виде тонкой пленки конденсируется испаряемый материал. Метод характеризуется существенным рядом ограничений: нельзя получать пленки тугоплавких материалов, в случае соединений и сплавов стехиометрический перенос на подложку часто не реализуется из-за различного характера испарения отдельных элементов. Гексаферрит бария обладает высокой температурой плавления, а кроме того, является многоэлементным веществом, в связи с чем обычное термическое испарение не применяется для синтеза таких пленок.

Более продвинутым вариантом термического испарения является электронно-лучевое напыление. В этом случае нагрев осуществляется сфокусированным пучком электронов, что позволяет локально и быстро поднять температуру до высоких значений, порядка 2000 °С, и получать пленки тугоплавких материалов, в том числе гексаферритов.

Электронно-лучевым напылением получали пленки гексаферритов в работах [24] и [25]. Показано, что при использовании мишеней $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ имеет место нарушение стехиометрии в пленках: образуются сторонние фазы (BaFe_2O_4), соотношение Fe/Ba может падать до 5÷8. Однако в [17] показали, что при определенных условиях можно получить пленку стехиометрического $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, в частности, при использовании в качестве мишени смеси $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{BaFe}_2\text{O}_4$. Тем не менее, полученные пленки не имели высокой степени текстуры, что выражалось в наличии на дифрактограммах разнообразных рефлексов. Кроме того, в [25] представлены микрофотографии поверхности, покрытой вытянутыми зернами. В качестве подложки использовался монокристаллический кремний с буферными слоями из различных металлов. В отсутствие буферных слоев целостность пленок нарушалась, появлялись трещины [24]. Авторы признают, что в ходе отжига возможна диффузия атомов буферных слоев в пленку, из-за чего и может ухудшаться текстура. С другой стороны, появление неориентированных зерен может быть связано с высокой скоростью нанесения (15÷30 мкм/ч). Конечно, скорость является преимуществом этого метода, но из-за нее адсорбированные атомы

будут быстро покрываться поступающим материалом и могут не успевать сформировать поверхностные зародыши нужной ориентации. Одновременно с этим высокая температура подложки может способствовать «вертикальной» диффузии, вследствие которой кристаллиты будут формироваться с ориентацией (hk0).

Ионное распыление

Сущность ионного распыления заключается в создании в вакуумной камере плазмы рабочего газа и ускорении образовавшихся ионов в направлении мишени – материала, из которого требуется получить пленку. Ионы попадают на мишень и передают ее атомам свою кинетическую энергию. Вследствие этого атомы мишени могут вылететь с подложки, происходит распыление материала. На предполагаемой траектории движения распыленных атомов располагается подложка, на которой эти атомы конденсируются, образуя тонкую пленку.

В случае ионного распыления стехиометрия многоэлементной мишени достаточно хорошо воспроизводится у пленки. Подобный эффект можно объяснить следующим образом: при преимущественном распылении атомов одного сорта на поверхности мишени образуется слой, обедненный этими атомами, вследствие чего начинают выбиваться оставшиеся атомы других сортов.

Существует несколько видов ионного распыления. Самый простой метод – диодное распыление. В этом случае на мишень и на подложку подаются отрицательный и положительный потенциалы, соответственно. В пространство между катодом и анодом подается рабочий газ, как правило, используются инертные аргон или ксенон. В газе присутствуют свободные электроны, которые ускоряются электрическим полем, сталкиваются с атомами газа и ионизируют их. Образовавшиеся в результате ионизации электроны в свою очередь ускоряются и ионизируют другие атомы. Ионы в это время бомбардируют и распыляют мишень. Этот метод не применим к диэлектрическим материалам, поскольку вследствие попадания ионов на мишень на ней начинает накапливаться положительный заряд, который отталкивает налетающие катионы и предотвращает распыление. Гексаферрит бария является диэлектриком, и получить его пленки таким способом невозможно. Однако, решение этой проблемы давно найдено и заключается в приложении переменного электрического поля вместо постоянного. В этом случае накопленный на мишени заряд периодически разряжается при смене полярностей, что позволяет продолжать процесс распыления. С помощью высокочастотного распыления получать пленки гексаферрита бария становится возможным.

Диодное радиочастотное распыление использовалось в работах [26], [27] и [28]. В исследованиях [27] и [28] в качестве подложки применялись пластины кварца; в [27] использовался дополнительный подслой AlN (001). В обоих случаях на дифрактограммах обнаруживались рефлексы гексаферрита, отличные от (001), что свидетельствует о недостаточной степени текстуры. В работе [26] удалось добиться лучших результатов. Дифрактограммы были представлены только пиками типа (001), а петли гистерезиса, снятые перпендикулярно и параллельно плоскости пленки, практически имели вид модельных петель для магнитоодноосного материала. Такие параметры могут быть связаны с несколькими факторами. Во-первых, толщина пленок составляла всего 60 нм, вследствие чего микроструктура определялась по большей части поверхностной энергией, которая минимальна для граней (001). Во-вторых, в качестве буферного слоя использовалась платина. С одной стороны, полученный на аморфном диоксиде кремния

слой платины с ориентацией (111) в силу схожего атомного упорядочения способствовал эпитаксиально подобному росту гексаферрита (001). С другой стороны, ферритовая пленка с такой же текстурой была получена на подслое Pt (100). Из этого авторы заключают, что текстурирование гексаферрита произошло спонтанно и обусловлено минимизацией поверхностной энергии, а роль платины заключается в предотвращении взаимодействия гексаферрита с подложкой. В таком случае результаты работ [27] и [28] могут быть объяснены взаимной диффузией атомов пленки и подложки, которая приводит к росту неориентированных зерен.

С развитием технологий диодное распыление постепенно сменялось более эффективным магнетронным. Принципиальным различием этих методов является ионизация плазмы в перекрестных магнитном и электрическом полях в случае магнетронного распыления. В такой конфигурации полей электроны под действием силы Лоренца движутся по сложной траектории – циклоиде – что способствует значительно более эффективной ионизации плазмы. Это в свою очередь позволяет снизить рабочее давление и уменьшить количество столкновений распыленных атомов с атомами газа. Вследствие этого, меньше распыленных атомов снизят свою скорость и изменят направление, а значит возрастет скорость напыления, увеличится энергия адсорбированных атомов и их способность к поверхностной миграции и, в конечном счете, улучшится адгезия. Для магнетронного распыления диэлектрических материалов также необходимо использование переменного электрического поля. Кроме того, для магнитных материалов, к которым относится гексаферрит бария, в конструкции магнетрона требуется учитывать взаимодействие магнитного поля с мишенью.

Метод высокочастотного магнетронного распыления достаточно популярен в приложении к пленкам гексаферритов [29]-[34], [36]. Особенно интересные результаты получены в [30]. Целью данного эксперимента служило получение пленок гексаферрита с параллельной плоскости пластины ориентацией оси «с». Для достижения цели авторы воспользовались принципом эпитаксиального роста гексаферрита (h00) на сапфире (110). В качестве варьируемого параметра выступали давление и состав рабочего газа. Показано, что добавление 10% кислорода к рабочему газу способствует формированию текстуры в пленке, в то время как распыление гексаферрита в чистом аргоне приводило к образованию изотропных пленок. Этот эффект может быть связан с тем, что кислород является структурообразующим элементом в феррите. Именно от степени упорядоченности атомов кислорода в аморфном прекурсор ферритовой пленки будет зависеть качество ее текстуры. В работе [32] изучалось влияние температуры подложки во время напыления на свойства пленки. Обнаружено, что нагрев до 500 °С способствует образованию текстуры, в то время как повышение температуры до 650 °С вызывает разупорядочение зерен и ухудшение магнитных свойств. В [34] проводили аналогичный эксперимент, но температурный диапазон составлял от комнатной до 500 °С. При этом неупорядоченные зерна не наблюдались на микрофотографиях только образца с температурой подложки 300 °С. Для всех остальных значений температур как непосредственно, так и косвенно, обнаруживались нарушения текстуры. В общем случае влияние температуры подложки связывают с мобильностью адсорбированных атомов, повышение которой способствует формированию более упорядоченных структур. Тем не менее, излишнее повышение температуры может приводить к вертикальной диффузии,

которая благоприятствует формированию и росту игольчатых зерен, нежелательных для (001) текстурированных пленок.

Известно, что скорости осаждения при высокочастотном магнетронном распылении относительно низки, как минимум в два раза меньше, чем при использовании магнетрона на постоянном токе той же мощности [35]. Тем не менее, этим методом получали относительно толстые (несколько микрометров) пленки гексагональных ферритов [36]. С другой стороны, необходимой анизотропии в таких пленках не наблюдалось – коэффициент прямоугольности петли гистерезиса был больше при измерениях в магнитном поле, параллельном плоскости подложки. В то же время, в [31] на основе пленки толщиной 8 мкм с достаточно низкой степенью анизотропии сконструировали СВЧ-циркулятор. Конечно, приемлемого уровня потерь достичь не удалось, но его невзаимность была продемонстрирована.

Следует отметить интересный кластер работ [37]-[41]. В этих исследованиях пленки гексаферрита бария получали с помощью магнетронного распыления на прямом токе. Для реализации такого метода необходимо было получить проводящую мишень, для чего ферритовую керамику спекали в атмосфере азота. Такие условия приводили к образованию кислородных вакансий, вследствие чего проводимость материала возрастала. Для компенсации переноса нестехиометрии по кислороду от мишени к пленке, в качестве рабочего газа при напылении использовалась смесь $Ar + O_2$. Данный коллектив работал преимущественно с пленками с анизотропией типа *in-plane* (ось «с» лежит в плоскости пленки). Гексаферритовые пленки с такой анизотропией можно использовать при производстве планарных СВЧ-фильтров.

В [42] пленки ГФ получали диодным и магнетронным распылением на переменном токе, что позволяет в некоторой степени непосредственно сравнить данные методы. Для диодного распыления пленки характеризовались большей упорядоченностью в направлении, перпендикулярном плоскости, а для магнетронного, напротив, в направлении, параллельном плоскости. Этот эффект объясняется влиянием бомбардировки подложки ионами аргона, отраженными от мишени, и атомами кислорода (которые выбиваются из мишени в виде ионов, ускоряются потенциалом плазмы и нейтрализуются в ней). Особенности структуры пленок, полученных диодным или магнетронным распылением, обуславливаются различием в используемых напряжениях и, соответственно, энергии бомбардирующих подложку частиц. Предполагается, что энергия попадающих на подложку атомов при использовании магнетрона близка к пороговой энергии распыления. В связи с этим удалению с поверхности подвергаются преимущественно элементы со слабой связью (для системы Ba-Fe-O таким элементом является барий). В пользу данной гипотезы свидетельствует обнаруженный в пленках дефицит бария, для нивелирования которого мишень дополнительно обогащали Ba. Так же вследствие бомбардировки рушатся Fe-O связи без перераспыления этих атомов, что увеличивает их мобильность в плоскости и способствует дальнейшему образованию низкоэнергетических структур, характеризующихся упорядоченностью в плоскости пленки. В случае диодного распыления энергия бомбардирующих подложку атомов выше порога распыления, что приводит к удалению преимущественно легких элементов (кислорода), из-за чего для получения стехиометрического состава пленки требуется добавлять O_2 к рабочему газу. Помимо этого, разрушается всякое упорядочение в поверхностных слоях, а из-за проникновения налетающих атомов в пленку возникают

протяженные дефекты, перпендикулярные к поверхности, что способствует вертикальной диффузии и упорядочиванию в этом направлении.

Еще одним представителем описываемых методов является ионно-лучевое нанесение. Его отличие заключается в том, что на мишень не подается электрического потенциала. Плазма формируется в отдельном узле – ионном источнике. Конструкция ионного источника обеспечивает экстракцию ионов из плазмы и их фокусировку в пучок/луч, который направлен на мишень. Для предотвращения накопления на диэлектрической мишени положительного заряда в вакуумной камере устанавливается термокатод, испускающий электроны, нейтрализующие ионы.

Ионно-лучевым нанесением пленки получали в работах [43]-[46]. Можно сказать, что этим методом пользуются преимущественно отечественные исследователи. Полученные результаты соответствуют данным других исследователей, работающих на установках магнетронного и диодного распыления. Например, в [44] получили (001) пленки на кремниевых пластинах с аморфными слоями $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. Сторонних рентгеновских рефлексов обнаружено не было, а все зерна имели округлую форму. Конечно, эти результаты были в большей степени обусловлены малой толщиной пленки (около 100 нм), но даже такой материал может найти практическое применение, например в устройствах спинтроники. В любом случае, данная работа демонстрирует способность получать пленки гексаферрита методом ионно-лучевого нанесения. Более того, с некоторой осторожностью можно заключить, что при таком методе не требуется добавлять к рабочему газу кислород. Действительно, согласно дифрактограммам была получена чистая фаза гексаферрита, в то время как при нарушении стехиометрии вероятно возникновение сторонних фаз: Fe_2O_3 , BaFe_2O_4 . С другой стороны, при тех же условиях напыления на подложке Al_2O_3 (102) была обнаружена сторонняя фаза Fe_2O_3 (102) [45]. Однако в этом случае образование гематита может быть вызвано не столько наличием избытка железа в пленке, сколько необходимостью уменьшить напряжения, вызванные несоответствием параметров решетки гексаферрита (001) и сапфира (102). Так, в пленках, полученных при тех же условиях на подложках сапфира (001), для которых несоответствие решетки с гексаферритом не так выражено, фазы гематита не было обнаружено [46].

Импульсное лазерное нанесение

С одной стороны, импульсное лазерное нанесение можно отнести к термическим методам, поскольку переход напыляемого материала в газообразное состояние происходит вследствие нагрева при взаимодействии с лазерным излучением. С другой стороны, кинетика «испарения» достаточно специфична, что позволяет выделить метод в отдельную категорию. При облучении мишени температура в точке контакта лазерного импульса с мишенью возрастает настолько резко, что происходит микровзрыв, в результате которого и происходит удаление материала с поверхности (абляция). Удаляемый материал содержит не только атомы исходного вещества, но и их кластеры, а так же ионы. Такая особенность существенно выделяет технологию среди других вакуумных методов.

Если в случаях ионного распыления для получения пленок добавка кислорода используется не во всех случаях, то при лазерном нанесении O_2 добавляется повсеместно. В работах [47]-[49] изучались свойства ГФ пленок, полученных в процессе импульсного лазерного осаждения в совокупности в широком интервале давлений O_2 . В частности,

наблюдались такие эффекты как изменение параметров решетки, дисперсии ориентации зерен, изменение намагниченности. Объяснение полученных результатов сводится к рассмотрению двух процессов: 1) уменьшению кислородных вакансий вследствие окисления абляционных частиц во время переноса от мишени к подложке; 2) понижению кинетической энергии абляционных частиц в результате столкновений с кислородом, что уменьшает их мобильность после адсорбции и приводит к ухудшению кристалличности. Очевидно, что в первом приближении корреляция между интенсивностью этих процессов и давлением O_2 положительна. Одновременный, но качественно противоположный вклад этих процессов в значение того или иного параметра пленки затрудняет выделение однозначной тенденции изменения этого параметра от давления кислорода.

В [50] исследовали влияние плотности мощности/энергии лазерного излучения на параметры получаемых гексаферритовых пленок. При значениях от 1 до 4 Дж/см² не происходит стехиометрического переноса материала мишени на подложку, что приводит к образованию $BaFe_2O_4$. Было найдено оптимальное значение плотности энергии (4.8 Дж/см²), при котором в пленке не наблюдалось образования сторонних фаз. При этих же условиях достигалась наибольшая степень кристаллографической текстуры и магнитной анизотропии. Стоит отметить, что положительный результат обусловлен высокой температурой подложки (920 °С) и использованием сапфира (001). Получить похожий результат на кремнии авторам не удалось [51], зато посредством элементного картирования была продемонстрирована диффузия кремния в пленку и образование силикатных фаз.

1.2.3 Химическое осаждение из растворов

Как и при вакуумном нанесении, цель химического осаждения из раствора (chemical solution deposition) заключается в том, чтобы разбить исходное вещество на атомы, которые впоследствии соберутся в пленку на поверхности подложки. В общем случае процесс можно разложить на следующий набор операций:

1. Растворение соединений железа и бария.
2. Добавление органических соединений, для связывания катионов в хелатные комплексы.
3. Модифицирование вязкости раствора и его нанесение на подложку.
4. Выпаривание растворителя.
5. Пиролиз с целью удаления органики; образование аморфной пленки системы Ba-Fe-O.
6. Кристаллизационный отжиг.

В качестве исходных компонентов можно использовать карбоксилаты или алкоголяты железа/бария и органические растворители типа бутанола [52]. Преимущества подобных растворов заключается в их чистоте, что естественно влияет и на чистоту конечной пленки. Также такие растворы обладают хорошей смачиваемостью и реологическими характеристиками. К недостаткам можно отнести высокую стоимость компонентов, токсичность, чувствительность к влаге в атмосфере. Более дешевым и, как следствие, распространенным является использование водных растворов нитратов железа и бария. Однако водные растворы хуже смачивают подложку, что затрудняет процесс нанесения.

Важным параметром, на который влияет выбор исходных реагентов, является микроструктура пленки. В результате пиролиза происходит разложение органики с

выделением диоксида углерода и воды. При избытке органики часть углерода может остаться в пленке, например, связаться с барием и образовать карбонат. В таком случае выделение диоксида продолжится при кристаллизационном отжиге, что приведет к пористости. Использование нитратов в качестве прекурсоров также может приводить к образованию пор, поскольку азот начинает высвобождаться при относительно высоких температурах.

Нанесение производится в основном одним из трех методов:

- растекание капли по вращающейся подложке (рисунок 8(а));
- аэрозольное распыление (рисунок 8(б));
- вытягивание подложки из раствора (рисунок 8(в)).

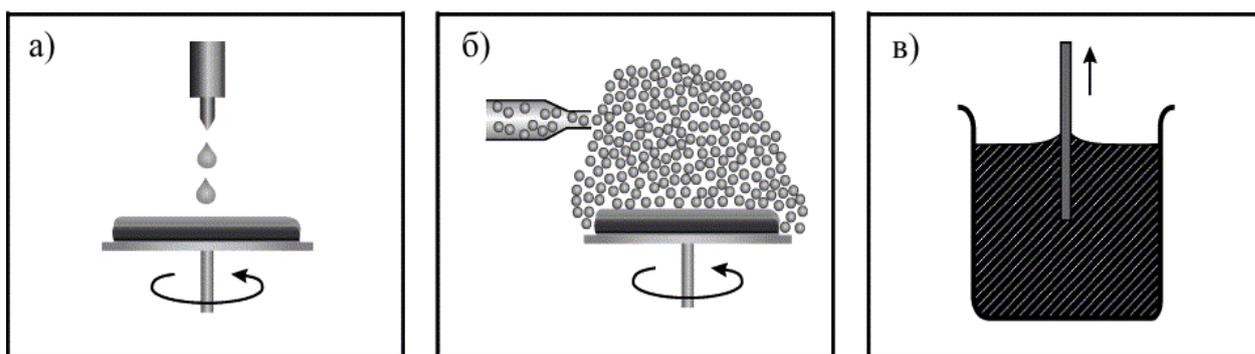


Рисунок 8 – Способы нанесения золя на подложку: центрифугирование (а), аэрозольное распыление (б), вытягивание из раствора (в) [53]

Особенности нанесения тем или иным методом связаны с реологией раствора и зависят от выбранных исходных компонентов и наличия модифицирующих добавок (поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и др.). Так же характер течения раствора будет определять однородность пленки по толщине.

Несмотря на техническую простоту получения пленок методом химического осаждения из раствора, синтез анизотропных образцов затруднен. Возникает проблема, характерная и для вакуумных методов – после пиролиза аморфные пленки необходимо кристаллизовать, а кристаллизация проходит по всему объему, что способствует росту случайно ориентированных зерен. Если при вакуумном напылении эту проблему можно решить, применив *in situ* отжиг, то в случае химического осаждения этот прием недоступен. Так, в [54] и [55] были получены пленки гексаферрита с высокой интенсивностью пиков (001) на дифрактограммах, но в то же время на поверхности наблюдались неупорядоченные кристаллиты. Магнитные измерения также свидетельствовали о слабой анизотропности полученных образцов. Таким образом, для получения анизотропных пленок необходимо прибегать к специальным приемам. Например, в [56] была предложена следующая схема. Сначала изготавливается пленка Fe_2O_3 (001). Поскольку температура кристаллизации гематита достаточно низкая, этот процесс может происходить уже на стадии пиролиза. Подбирают такие толщину пленки и подложку, при которых гематит имеет наиболее высокую степень текстуры (001). После этого на пленку Fe_2O_3 наносится раствор с ионами бария (в случае данной работы – с ацетатом бария). При последующем отжиге барий диффундирует в решетку гематита и пленка «перестраивается» в гексаферрит без нарушения ориентации. В данной технологии большое значение имеет как соотношение, так и абсолютные значения толщин пленок

гематита и оксида бария. Для увеличения толщины пленки гексаферрита цикл операций приходится повторять. Таким образом, процесс, будучи результативным, не является эффективным по времени.

Наилучших результатов удалось добиться авторам [57]. В данном исследовании получали анизотропные пленки гексаферрита W типа. Конечно, структура и химический состав таких ферритов несколько отличается от M типа, но их принципы роста достаточно близки, чтобы применять для синтеза одни и те же технологии. Сущность предложенной методики также заключается в изготовлении череды тонких слоев (по 70 нм), в которых еще не образуются неориентированные кристаллиты. Однако в данном случае авторам удается значительно снизить время производства. Во-первых, набор органических компонентов позволяет проводить пиролиз достаточно быстро (5 мин) и при небольших температурах (300 °С). Во-вторых, кристаллизационный отжиг производился путем помещения образца на 15 секунд в трубную печь, предварительно нагретую до 1225 °С. После этих операций цикл нанесения-отжига повторялся, что позволило получить пленку с выраженной магнитной анизотропией и толщиной около 600 нм.

1.2.4 Прочие методы синтеза

Трафаретная печать

Метод заключается в нанесении на подложку покрытия из ферритовой пасты. Паста представляет собой смесь предварительно полученной ферритовой керамики со связующим полимером. При отжиге пластификатор сгорает и на подложке остается ферритовая пленка. Для уплотнения материала часто проводится второй, а иногда даже и третий отжиг.

Подобная техника позволяет получать значительно более толстые пленки (от десятков до нескольких сотен микрометров), по сравнению с вышеописанными методами. Вместе с этим процесс не несет в себе каких-либо предпосылок для формирования текстуры. Так, в большинстве исследований с применением трафаретной печати в полученных пленках гексаферритов не наблюдалось значительной анизотропии [58]-[60]. Все же в одной работе удалось получить интересные результаты. В [61] на этапе сгорания связки при 100÷250 °С образцы подвергали воздействию магнитного поля, которое должно было способствовать ориентации частиц. Результаты рентгеновской дифрактометрии оказались далеко не впечатляющими – пики типа (001) отсутствовали. Микрофотографии поверхности и поперечного сечения полученной пленки также не обнадеживали: игольчатых зерен не наблюдалось, но микроструктура все же не соответствовала «классическому» виду. Одновременно с этим измерение магнитных петель гистерезиса в разных направлениях показало наличие выраженной анизотропии, которая была даже ближе к модели Стонера-Вольфарта, чем в некоторых пленках, полученных вакуумным напылением или осаждением из раствора. Тем не менее, полученный образец вряд ли пригоден для создания СВЧ приборов, поскольку характеризуется слишком широкой линией ферромагнитного резонанса (около 2000 Э), что не способствует функционированию устройств.

Упорядочение частиц в магнитном поле

Для этой методики предварительно получают частицы гексаферрита пластинчатой формы. Полученные частицы помещают в сосуд с жидкостью и подложкой. В область

подложки подается магнитное поле, которое притягивает частицы. При этом частицы ориентируются своими осями легкого намагничивания по полю. Поворот облегчается за счет формы частиц и их нахождения в жидкости. Полученная заготовка подвергается термической обработке для удаления жидкости и спекания частиц.

Реализация данного метода представлена в работе [62]. Частицы гексаферрита стронция получали гидротермальным методом: смесь водных растворов солей железа и стронция в щелочной среде загружали в автоклав и нагревали до $200\div 300$ °С. В результате такого процесса получали коллоидный раствор монокристаллических частиц гексаферрита пластинчатой формы с размерами ~ 1 мкм в диаметре и толщиной ~ 100 нм. Синтезированные частицы помещали в раствор с вязкостью и рН подобранными так, чтобы способствовать лучшей сегрегации частиц. Затем в смесь погружалась кварцевая пластина. После смесь помещали в магнитное поле ($50\div 200$ мТл), перпендикулярное плоскости пластины, и выдерживали в таких условиях до полного испарения жидкости. Дополнительного спекания образца не проводилось. Полученные пленки имели толщину 60 мкм и характеризовались выраженной анизотропией магнитных свойств. Учитывая низкую температуру получения непосредственно пленки, подобный метод имеет высокий потенциал для разработки СВЧ приборов, интегрированных с полупроводниковыми устройствами. Однако в данной работе не проводилось измерений высокочастотных характеристик пленок, что не позволяет судить о полной пригодности полученных образцов для этих целей.

Химическое осаждение из газовой фазы

Данная технология применяется в полупроводниковом производстве для получения тонкопленочных покрытий. Сущность метода заключается в реакции между газами с образованием твердых продуктов, оседающих в виде тонкого покрытия на стенки реактора и подложки.

Данным методом получали пленки в работе [63]. В качестве реагентов использовались бис-дипивалоилметанат стронция и трис-ацетилацетонат железа. Подложка $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ нагревалась до 900 °С. Согласно рентгеновским дифрактограммам полученная пленка имела текстуру (001). Магнитные измерения проводились только при ориентации поля перпендикулярно плоскости подложки. Несмотря на высокую степень кристаллографической текстуры, остаточная намагниченность, а соответственно и прямоугельность петли гистерезиса, имели довольно низкие значения, по сравнению с пленками, полученными другими методами. Основным преимуществом данного метода можно назвать заявленную авторами скорость роста – 14 мкм/ч, что значительно выше «классических» методов вакуумного нанесения или осаждения из раствора.

Рассмотренные методы синтеза и конкретные примеры исследований показывают, что задача получения анизотропных пленок гексаферритов является актуальной. Множество исследователей предпринимают попытки получить этот материал тем или иным методом, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки, рассмотренные выше.

1.3 Выводы к главе 1

В ходе литературного обзора установлено, что пленки гексагональных ферритов являются интересным и перспективным материалом, который может найти свое применение в планарных СВЧ устройствах, магнитных носителях информации высокой плотности записи, приборах спинтроники.

Для практического применения пленки гексаферритов должны характеризоваться магнитной анизотропией, которая связана с кристаллической текстурой. Для оценки текстуры могут быть использованы рентгеновская дифрактометрия, магнитометрия, электронная и атомно-силовая микроскопии.

Синтез пленок требуемого качества может быть осуществлен различными методами: вакуумным напылением, осаждением из растворов, трафаретной печатью и так далее. При этом в существующих конфигурациях большинство методов имеют ряд недостатков. Например, вакуумные методы характеризуются низкой производительностью, а химические – низкой текстурой получаемых пленок. В связи с этим задача разработки модификаций существующих методов, отчасти решаемая в данной работе, является актуальной.

Глава 2. Методика проведения экспериментов

2.1 Методы исследования и синтеза

2.1.1 Методы исследования образцов. Оборудование

Для фазового анализа образцов и оценки их степени кристаллографической структуры использовалась рентгеновская дифрактометрия. Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Cu K- α излучение, $\lambda = 0.154$ нм, $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА). Съёмку проводили с шагом 0.02° в диапазоне углов 2θ $15 \div 100^\circ$. Для обработки дифрактограмм использовалось программное обеспечение «Match! 3», использующее данные Crystallography Open Database.

Толщину пленок измеряли на контактном профилометре DekTak 150 с погрешностью не более 5.6%. В случае прозрачных покрытий проводились дополнительные измерения на эллипсометре ЛЭФ-3М-1.

Морфологию поверхности пленок изучали при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT NTEGRA Prima. Также возможности этой установки позволяют проводить исследования магнитной доменной структуры методом магнитосиловой микроскопии. В комплектацию установки входит оптическая приставка, позволяющая получать снимки поверхности с увеличением от X5.2 до X40. В одном из экспериментов микрофотографии поверхности были получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-7800F. Для электронного пучка использовалось ускоряющее напряжение $3 \div 20$ кВ.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполнялись на установке JEM 2100 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кэВ. Образцы готовили с помощью фокусированного ионного пучка на установке FEI Helios 660. Пробоподготовка включает следующие этапы. Из массивной заготовки вырезают тонкий поперечный срез на нужную глубину. Все манипуляции проводят в колонне микроскопа. На поверхность образца для защиты верхних слоев пленки от повреждения ионным пучком напыляли слой рутения и углерода. После этого из объема вырезали ламель толщиной 900 нм, шириной 10 мкм и глубиной $3 \div 4$ мкм. При помощи встроенного манипулятора ламель закрепляли на медное полукольцо, используемое специально для последующего просмотра в электронном микроскопе. Дальнейшее утонение происходило при постепенном уменьшении напряжении от 30 кВ до 2 кВ и наклоне образца на 2° относительно ионного пучка. Финальную чистку для удаления аморфизованного слоя с поверхности ламели проводили под углом 56° и 48° относительно электронного пучка при ускоряющем напряжении 2 кВ.

Для регистрации петель магнитного гистерезиса применялся модернизированный вибрационный магнитометр VM-07. Измерения проводились при приложении магнитного поля параллельно и перпендикулярно плоскости пленок.

2.1.2 Методика получения пленок

Получаемые в работе пленки наносились с помощью вакуумных методов. В случае $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, Al_2O_3 , Ti и ZnO применялось ионно-лучевое нанесение. Процесс проводился в вакуумной камере УВН-71. Откачная система представлена механическим форвакуумным

и диффузионным высоковакуумным насосами. Для всех операций остаточное давление составляло порядка 10^{-3} Па. Напыление производилось с помощью ионного источника холловского типа с полым катодом, охлаждаемого водой. В качестве рабочего газа использовался аргон, подаваемый в камеру до достижения давления $5 \div 7 \cdot 10^{-2}$ Па. Напряжение на источнике составляло $1.8 \div 2$ кВ, а ток – $20 \div 50$ мА. В установку встроены катод-компенсатор для нейтрализации зарядов, скапливающихся на элементах установки при работе источника, особенно в случае распыления диэлектрических материалов. Катод-компенсатор представляет собой вольфрамовую нить длиной 2 см, через которую пропускается ток 3 А. Подложки закрепляются на полый медной шайбе, внутри которой расположен нихромовый провод в керамических бусах, выступающий в качестве нагревателя. Температура шайбы контролируется хромель-алюмелевой термопарой и регулируется величиной подаваемого на провод напряжения. Такая конструкция сохраняет свой функционал достаточное количество времени при нагреве до $350 \div 400$ °С. Делается допущение, что температура подложки соответствует температуре подложкодержателя. Толщина пленок контролировалась посредством изменения времени процесса. Перед получением каждой серии образцов проводились измерения скорости нанесения для каждого используемого материала. Для этого пленки наносились на кремниевую пластину в течение $10 \div 20$ минут. Далее измерялась толщина полученных пленок (профилометром и, если возможно, эллипсометром), на основе чего рассчитывалась скорость нанесения. В качестве мишеней для распыления использовались: диск из чистого титана, корундовая пластина, спрессованный порошок оксида цинка класса «чистый для анализа», спеченный диск $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученный по стандартной керамической технологии из материалов химической чистоты. Мишени располагались на медном держателе, охлаждаемом водой, для предотвращения перегрева и раскола керамики, а также для обеспечения стехиометрического переноса материала многокомпонентных мишеней. В большинстве экспериментов подложка располагалась на расстоянии порядка 40 мм от мишени, однако при необходимости эта величина изменялась. Перед загрузкой в камеру подложки обрабатывались в реагентах класса «особо чистый» по следующему алгоритму:

1. Полоскание в ацетоне.
2. Ультразвуковая обработка в ацетоне в течение 5 минут.
3. Ультразвуковая обработка в изопропиловом спирте в течение 5 минут.
4. Полоскание в дистиллированной воде.
5. Ультразвуковая обработка в дистиллированной воде в течение 5 минут.

Отжиг полученных образцов производился в муфельной печи в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 5 °С. Конечная температура и время выдержки зависели от конкретного эксперимента. Охлаждение было естественным, без контроля скорости (если это дополнительно не оговаривается).

Пленки нитрида кремния наносились методом плазмо-химического осаждения на установке Corial D250. Температура подложек составляла 250 °С, рабочее давление 2000 мТорр, мощность ВЧ-генератора 90 Вт. Осаждение проводилось в смеси SiH_4 , NH_3 , N_2 , и Ar с расходом 50 , 180 , 1500 и 100 стандартных $\text{см}^3/\text{мин}$ соответственно. В качестве подложки использовались монокристаллические пластины кремния ориентации (111). Толщина получаемого нитрида кремния контролировалась на эллипсометре Sentech SE 500. Полученная пластина разрезалась на квадраты 1×1 или 1.5×1.5 см^2 .

2.2 Синтез пленок гексаферрита бария на кремниевых пластинах

2.2.1 Получение пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на барьерных слоях Ti , TiO_2 , Al_2O_3 и их композиций

В данном эксперименте в качестве подложек использовались пластины кремния (001). Для улучшения адгезии пленок и десорбции воды процесс напыления осуществлялся при температуре подложек 310 ± 10 °С. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 3.5 см. Получаемые образцы можно разделить на три категории. К первой группе относятся пленки $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и BaM/Ti , ко второй – $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, а к третьей – $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ и $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Толщина напыляемых пленок составляла 100 нм для BaM и Ti , а для Al_2O_3 200 нм в случае $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ и 100 нм для остальных образцов. Пленку TiO_2 получали отжигом пленки Ti при 900 °С в течение 3 ч. Покрытие SiO_2 получали отжигом кремниевой пластины при 1100 °С в течение 1 ч. После нанесения BaM все образцы отжигались при 900 °С в течение 1 ч.

2.2.2 Получение пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на барьерных слоях Si_3N_4 и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$

Пленки BaM толщиной 100 нм наносились на 1.5×1.5 см² пластинки $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. Толщина нитрида кремния составляла 50 и 200 нм. Затем на такую же пластинку (с толщиной Si_3N_4 200 нм) наносилась пленка Al_2O_3 толщиной 200 нм, на которую напылялся BaM толщиной 100 нм. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 3.5 см. Температура подложек в процессе нанесения BaM и Al_2O_3 составляла 310 ± 10 °С. После нанесения BaM все образцы отжигались на воздухе при 900 °С в течение 1 ч.

2.2.3 Получение пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ с различными режимами отжига

Для получения пленок гексаферрита бария толщиной около 90 нм в качестве подложек использовались пластинки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ с размерами 1.5×1.5 см². Толщина нитрида кремния составляла 100 нм, а толщина оксида алюминия 50, 100 и 200 нм. Образцы изготавливались по четырем маршрутам с различными режимами отжига пластин перед напылением BaM (и Al_2O_3), представленными на рисунке 9. Напыление BaM и Al_2O_3 осуществлялось при температуре подложки 310 ± 10 °С и расстоянии мишень-подложка 3.6 мм.

Для удобства описания образцов им присвоены шифры формата «ОБ-100». Буква «О» означает наличие отжига, а «Б» – отсутствие. Первая позиция отвечает за температурную обработку пленки $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, а вторая – за $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. Цифра соответствует толщине слоя Al_2O_3 , выраженной в нм. Таким образом, ОБ-100 означает, что отжиг подложки проводился перед нанесением 100 нм оксида алюминия, а перед нанесением гексаферрита бария – не проводился.

Образец ОБ-200, как обладающий наиболее однородной микроструктурой, был выбран для проведения эксперимента по увеличению толщины BaM . Для этого на образец снова напыляли 90 нм гексаферрита бария, а затем отжигали при 900 °С в течение 1 ч. Эта последовательность операций была выполнена два раза, так что общая толщина BaM составила 270 нм.



Рисунок 9 – Схема получения пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$

2.3 Синтез пленок гексаферрита бария на сапфировых подложках

2.3.1 Получение пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на подложках сапфира (001) с использованием различных режимов напыления

Пленки гексаферрита бария наносились на монокристаллические подложки Al_2O_3 (001) (диаметр 2.5 мм, толщина 1 мм) в трех режимах напыления: непрерывное, нанесение-отжиг монослоя (НОМ) и интервальное. Во всех случаях температура подложки во время процесса составляла 310 ± 10 °C, а расстояние мишень-подложка – 3.6 см. Непрерывное напыление по своей сущности не отличается от режимов, описанных в предыдущих параграфах. В этом режиме была получена пленка толщиной 500 нм. В случае метода НОМ толщина пленки составляла 100 нм. Затем, полученный образец отжигался при 900 °C в течение 1 ч. После этого последовательность операций «нанесение 100 нм» и «отжиг» повторялась 5 раз, так что общая толщина пленки составила 500 нм. При интервальном напылении после нанесения 100 нм гексаферрита процесс прерывался (источник напряжения отключался) на 10 минут с сохранением температуры подложки (310 ± 10 °C) и потока аргона. После этого напыление возобновлялось до тех пор, пока не будут нанесены следующие 100 нм пленки, после чего процесс снова прерывался. Цикл этих операций продолжался до достижения общей толщины пленки 500 нм. После завершения напыления образцы, полученные в непрерывном и интервальном режимах, отжигались при 900 °C в течение 1 ч.

После структурных исследований все образцы были подвергнуты длительному высокотемпературному отжигу. Температура отжига составляла 1280 °C, а время – 10 часов.

2.3.2 Получение пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ различной толщины на подложках сапфира (102)

Пленки гексаферрита получали в режиме непрерывного напыления на пластинках монокристаллического сапфира (102) с размерами $1.5 \times 1.5 \times 0.5$ см³. Рентгеновская дифрактограмма подложки и, вероятно, подложкодержателя, представлена на рисунке 10. При температуре подложки 330 ± 20 °C было изготовлено три пленки гексаферрита бария с толщинами 150, 300 и 600 нм. После нанесения ВаМ все образцы отжигались при 900 °C в течение 1 ч.

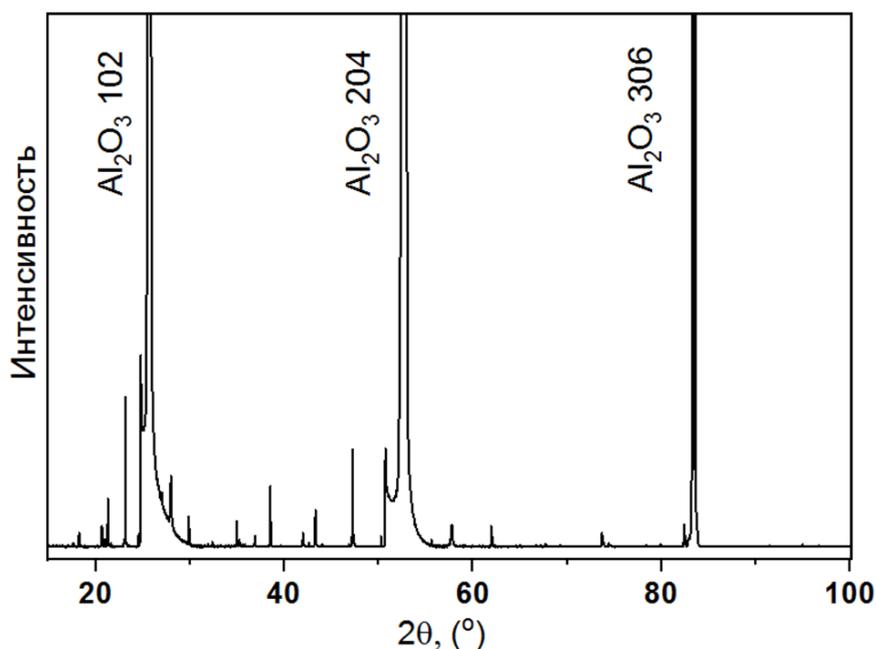


Рисунок 10 – Рентгеновская дифрактограмма пластины Al_2O_3 (102)

2.3.3 Получение пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на подложках сапфира (102) и (001) методом интервального напыления

Пленки гексаферрита бария были получены на подложках монокристаллического сапфира (102) с размерами $1 \times 1 \times 0.5 \text{ см}^3$ и (001) диаметром 2.5 мм и толщиной 1 мм. Использовался режим интервального напыления, описанный в п. 2.3.1. Расстояние мишень-подложка составляло 3.6 см, температура подложки во время синтеза – 310 ± 10 °С. После нанесения ВаМ образцы отжигались при 900 °С в течение 1 ч, если не указан другой режим отжига.

В первой серии образцов использовались пластинки сапфира (102). В эксперименте варьировалось время интервала, на которое процесс напыления приостанавливался. Толщина пленки, нанесенная за один цикл, составляла 100 нм, а количество циклов – 2. Время интервалов – 5, 10, 15 и 20 мин. Для режима нанесения со значением времени интервала 5 минут были изготовлены дополнительные контрольные образцы (на подложках Al_2O_3 (102) и Al_2O_3 (001)).

Во второй серии образцов для синтеза пленок ВаМ/ Al_2O_3 (102) использовался режим интервального напыления со следующими параметрами: время интервала – 5 мин, толщина пленки в одном цикле – 80 нм, количество циклов – 13. Таким образом, конечная толщина составляла порядка 1 мкм. Последующая за напылением температурная обработка представляла собой двухступенчатый отжиг. Образец нагревался до температуры первой ступени отжига, выдерживался при ней в течение 1 ч, а затем нагревался до 900 °С, при которых также выдерживался 1 ч. Температуры первой ступени отжига составляли 300, 500, 700 и 900 °С. В последнем случае можно сказать, что проводился отжиг при 900 °С в течение 2 ч.

Последующий эксперимент направлен на получение пленки гексаферрита бария микронной толщины на подложке Al_2O_3 (001). По описанной выше технологии наносился 1 мкм ВаМ. Затем производился отжиг при 900 °С в течение 2 ч. После цикл «нанесение 1 мкм» – «отжиг» повторялся 4 раза.

Глава 3. Особенности структуры наноразмерных пленок гексаферрита бария, полученных на кремниевых подложках с барьерными слоями различной конфигурации

Получение анизотропных пленок ферритов на кремниевых подложках является необходимым этапом для интеграции СВЧ-приборов в полупроводниковые схемы. Непосредственно монокристаллический кремний в своей кристаллической структуре не содержит атомных плоскостей, позволяющих использовать принципы эпитаксиального роста для получения пленок ВаМ (001). Однако известно, что из-за действия атмосферы на поверхности кремния всегда имеется окисленный слой. Кроме того, поверхность кремния достаточно просто окислить посредством нагрева на воздухе. Окисленный слой кремния практически аморфный, а значит, текстура напыляемых на него пленок будет определяться минимумом поверхностной энергии зерен и энергией межзеренных границ [64]. В случае тонких пленок, когда площадь межзеренных границ меньше площади поверхности, энергия последней будет определять ориентацию зерен. Для структур с плотнейшей шаровой упаковкой минимальной поверхностной энергией обладают плоскости, перпендикулярные направлению упаковки. Так, для металлов с гранецентрированной кубической решеткой это будет плоскость (111), а для материалов с гексагональной плотнейшей упаковкой – (001) [65]. Примером образования спонтанной текстуры по описанному механизму могут служить пленки Al (111) [66] и Ti (002) [67]. Учитывая наличие гексагональной плотнейшей упаковки в гексаферрите бария, гипотетически имеется возможность получения пленок ВаМ(001)/(SiO₂)/Si. Однако на практике качество подобных образцов далеко от приемлемого. Так, использование в качестве подложек кремния или SiO₂ может приводить к появлению на рентеновских дифрактограммах пиков ВаМ с $h, k \neq 0$ [68], отсутствию рефлексов типа (001) [69] и образованию большого числа игольчатых кристаллитов на поверхности [70]. Относительно низкое качество пленок ВаМ(001)/(SiO₂)/Si обычно связывают с взаимной диффузией [71]. Действительно, при высоких температурах, необходимых для кристаллизации гексаферрита, диффузия может быть существенной. Достоверно не установлено как именно происходит этот процесс (какие конкретно элементы участвуют в процессе и в каком соотношении). Тем не менее, однозначно можно сказать, что одним из механизмов ухудшения текстуры ВаМ является образование сторонних фаз на границе раздела пленка-подложка. В [43] установили, что выше 500 °С в системе ВаО-SiO₂ вероятно образование силикатов бария. В таком случае, если на границе с подложкой при относительно низких температурах образуется кристаллическая фаза, то выше этого слоя гексаферрит должен кристаллизоваться с ориентацией, наследующей структуру этой фазы. Таким образом, образование неориентированных силикатов приводит к разориентации гексаферритовых зерен. Фактически формирование смешанного силиката бария-железа в пленках ВаМ/SiO₂/Si было продемонстрировано в [51] посредством снимков ПЭМ и элементного анализа. Из представленных результатов элементного картирования можно заключить, что наиболее активным элементом является барий, который диффундирует в кремниевую подложку на глубину, соизмеримую с толщиной пленки (в работе [51]). Используя этот эффект в [72] показали возможность из пленки ВаМ(001)/Si получить структуру α -Fe₂O₃(001)/BaSi₂O₅-SiO₂/Si, то есть полностью «извлечь» барий из решетки гексаферрита используя его склонность к диффузии. Кроме

образования силикатов, нарушение (001) текстуры в пленках ВаМ/SiO₂/Si может быть объяснено диффузией кислорода. Известно, что при термическом окислении кремния, проводимом обычно при 900÷1100 °С, толщина SiO₂ пропорциональна времени обработки [73]. Таким образом можно сказать, что кремний характеризуется способностью непрерывно «вытягивать» или «поглощать» кислород из окружающей среды. Тогда, в случае пленок ВаМ/Si, которые синтезируются как раз при температурах около 900 °С, должен возникать отток кислорода из гексаферрита. Этот эффект может не приводить к заметному нарушению стехиометрии ВаМ, так как общая схема движения кислорода будет иметь вид «атмосфера→ВаМ→SiO₂→Si». Тем не менее, вертикальный транспорт кислорода будет способствовать разрушению упорядоченных структур, которые существуют в аморфных пленках ВаМ [42] и обуславливают формирование той или иной микроструктуры после отжига, в том числе и (001) текстуры. Так или иначе, пониженная степень текстуры пленок ВаМ/(SiO₂)/Si вызвана диффузионными процессами. В таком случае для получения анизотропных пленок гексаферрита на кремниевых подложках требуется внедрение между ВаМ и SiO₂/Si промежуточного химически инертного слоя, способного выступать диффузионным барьером, причем при высоких температурах. Под все описанные требования подходит платина. Более того, это металл с гранцентрированной кубической решеткой и, соответственно, в пленках платины может формироваться спонтанная текстура (111). При этом межатомные расстояния в плоскости (111) платины близки по величине межатомным расстояниям в плоскостях гексаферрита (001), то есть допускается эпитаксиальноподобный рост ВаМ(001)/Pt(111). Действительно, есть примеры успешного получения таких пленок с хорошо выраженной анизотропией гексаферрита [74]. С другой стороны, использование слоев Pt имеет существенные экономические недостатки – высокую стоимость платины и ее незаменимость, а значит и потребность, в других технических применениях. В связи с этим в данной главе приводятся исследования, направленные на поиск альтернативных материалов, которые можно использовать для выращивания анизотропных пленок гексаферрита бария на кремниевых подложках.

3.1 Исследование пленок ВаFe₁₂O₁₉/Al₂O₃, ВаFe₁₂O₁₉/Ti, ВаFe₁₂O₁₉/Al₂O₃/Ti и ВаFe₁₂O₁₉/Al₂O₃/TiO₂, полученных на кремниевых подложках

Итак, выбор буферного слоя между ВаМ и Si должен быть основан на двух основных критериях – химической инертности и способности образовывать в пленках спонтанные текстуры с таким строением атомных плоскостей, которое позволит выращивать (001) ВаМ. Кроме того, учитывалась доступность материала.

Инертность материала к ВаМ при температуре 900 °С весьма специфичный признак. Подобной информации крайне мало, учитывая тот факт, что в большинстве научных исследований по пленкам гексаферритов в качестве подложек используются либо Pt(111)/Si либо Al₂O₃ (001). В связи с этим критерий инертности проверялся постфактум. Однако очевидно, что материалы с температурой плавления около 900 °С и ниже будут однозначно непригодны.

Учитывая вышесказанное, подбор материалов для буферного слоя осуществлялся исходя из его кристаллической структуры. Во-первых, необходимо наличие в материале

плотнейшей шаровой упаковки, что позволит получить текстурированную пленку на поверхности (SiO₂)/Si. Во-вторых, расстояния между атомами в плоскостях плотнейшей упаковки не должны сильно отличаться от таковых в ВаМ. Для оценки соответствия этих расстояний использовалась теории Франка и ван дер Мерве [75], согласно которой для эпитаксиального роста недопустимо расхождение параметров решетки более чем на 9 %. Однако говорить непосредственно о несоответствии параметров решетки в данном контексте несколько некорректно. ВаМ имеет гексагональную ячейку, но может быть выращен на материалах с кубической. Поэтому в данном вопросе значение имеет не столько параметр решетки, сколько расстояния между конкретными атомами в определенных позициях. Так, атомы в плотноупакованных плоскостях расположены в виде гексагональной сетки с одним атомом в центре (рисунок 11). Материал считался подходящим для поставленных целей, если критерий Франка и ван дер Мерве выполнялся для расстояний между атомами, лежащими на соседних вершинах таких шестиугольников.

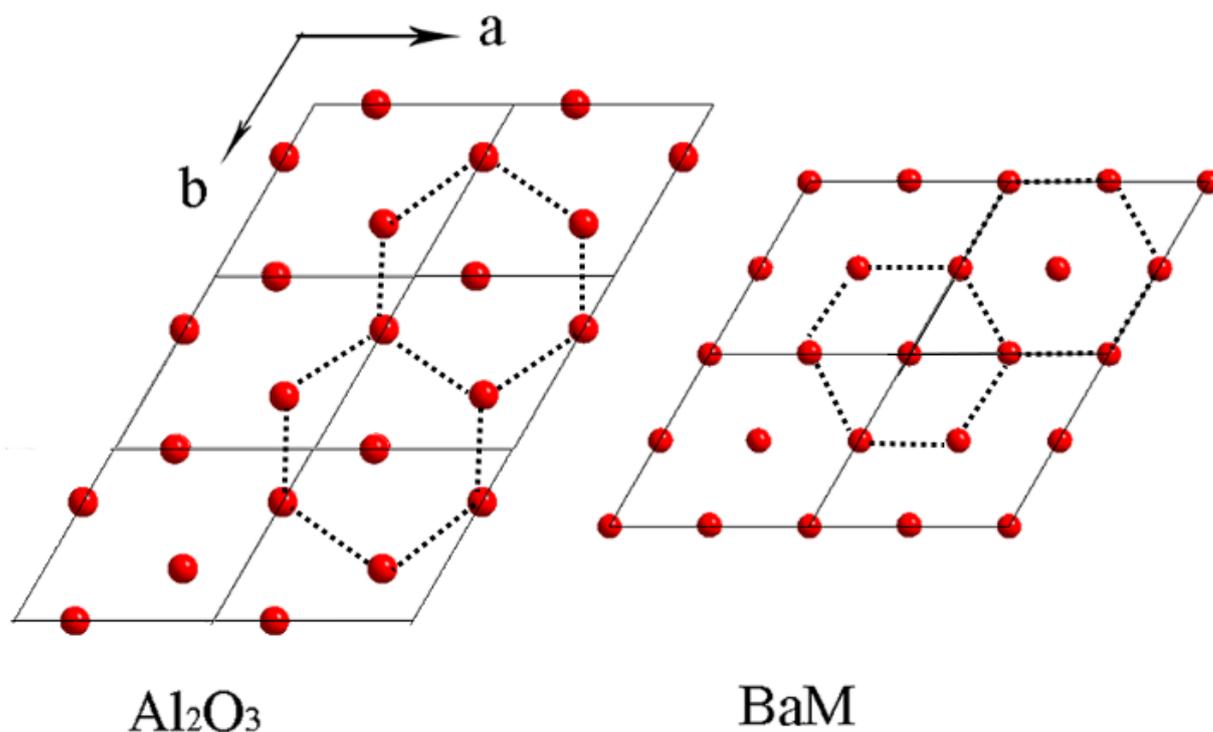


Рисунок 11 – Строение атомных плоскостей Al₂O₃ (001) и ВаМ (001) [39]

Пленка со структурой ВаМ/Al₂O₃/Si.

Под описанные критерии подходит Al₂O₃. Монокристаллические подложки сапфира сложны в производстве и имеют относительно высокую цену, в отличие от порошка Al₂O₃, который можно использовать для изготовления пленки.

На рисунке 12 представлена рентгеновская дифрактограмма пленки ВаМ/Al₂O₃/Si. Как видно, ожидаемые рефлексы Al₂O₃ (001) и ВаМ (001) отсутствуют, как и наиболее интенсивные пики (114), (107), (203) и (220) изотропного гексаферрита. Можно предположить, что линии около 40° и 47° представляют рефлексы (001̄₀) и (001̄₂) гексаферрита соответственно, однако такая интерпретация маловероятно отражает реальную картину. Как правило, в текстурированных пленках ВаМ (и в изотропном

феррите тоже) наиболее интенсивные рефлексы семейства (001) имеют более низкий порядок – (008) или (006). Наиболее вероятно смешение материалов пленок с образованием силикатов и более сложных оксидов. Достоверно установить образованные в системе фазы крайне затруднительно. Во-первых, число возможных соединений в системе Ва-Al-Fe-Si-O слишком велико, а их рефлексы часто перекрываются. Во-вторых, конфигурация образцов (тонкие пленки) благоприятствует спонтанному образованию текстуры, в связи с чем наиболее интенсивные пики того или иного соединения могут не совпадать с характерными рефлексами порошковых образцов.

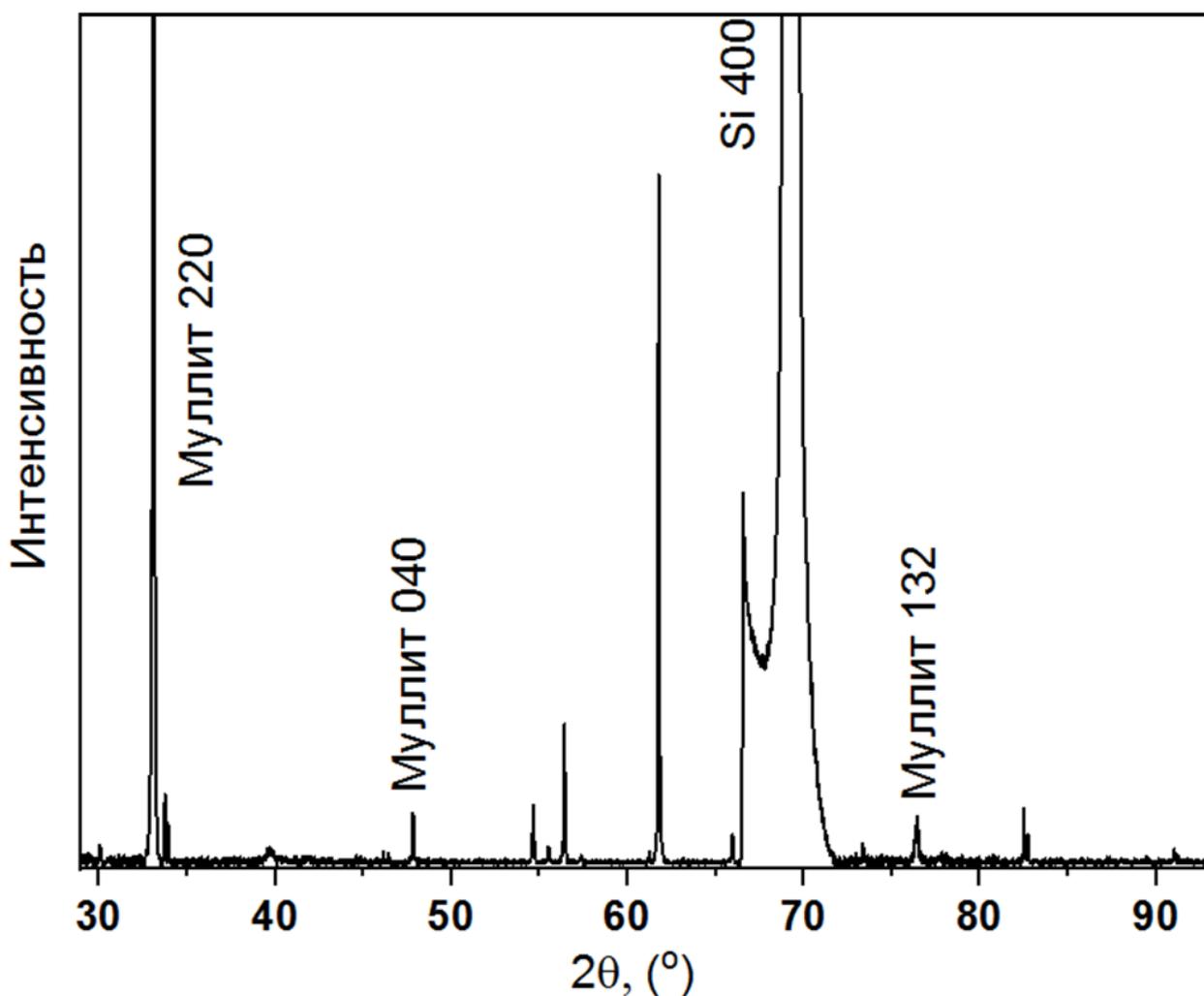


Рисунок 12 – Рентгеновская дифрактограмма пленки ВаМ/Al₂O₃/Si

Микрофотографии полученного образца (рисунок 13) соответствуют выводам об образовании сторонних фаз. Так, на поверхности наблюдаются кристаллиты нетипичной для ВаМ треугольной формы. В то же время, обилие округлых зерен, характерных для пленок ВаМ (001) должно отражаться на дифрактограммах в виде соответствующих рефлексов.

Из полученных результатов можно однозначно заключить, что структура Al₂O₃/Si в качестве подложки непригодна для синтеза пленок гексаферрита из-за смешения материалов и образования сторонних фаз. Несмотря на негативный результат, имеет смысл подробнее проанализировать полученные данные с точки зрения кинетики взаимодействия между начальными фазами. Конечно, для полного понимания этого

процесса нужны отдельные эксперименты и специальные методы исследования, однако даже наличие обоснованной гипотезы может способствовать улучшению подхода к синтезу аналогичных структур и ускорить поиск альтернативных решений.

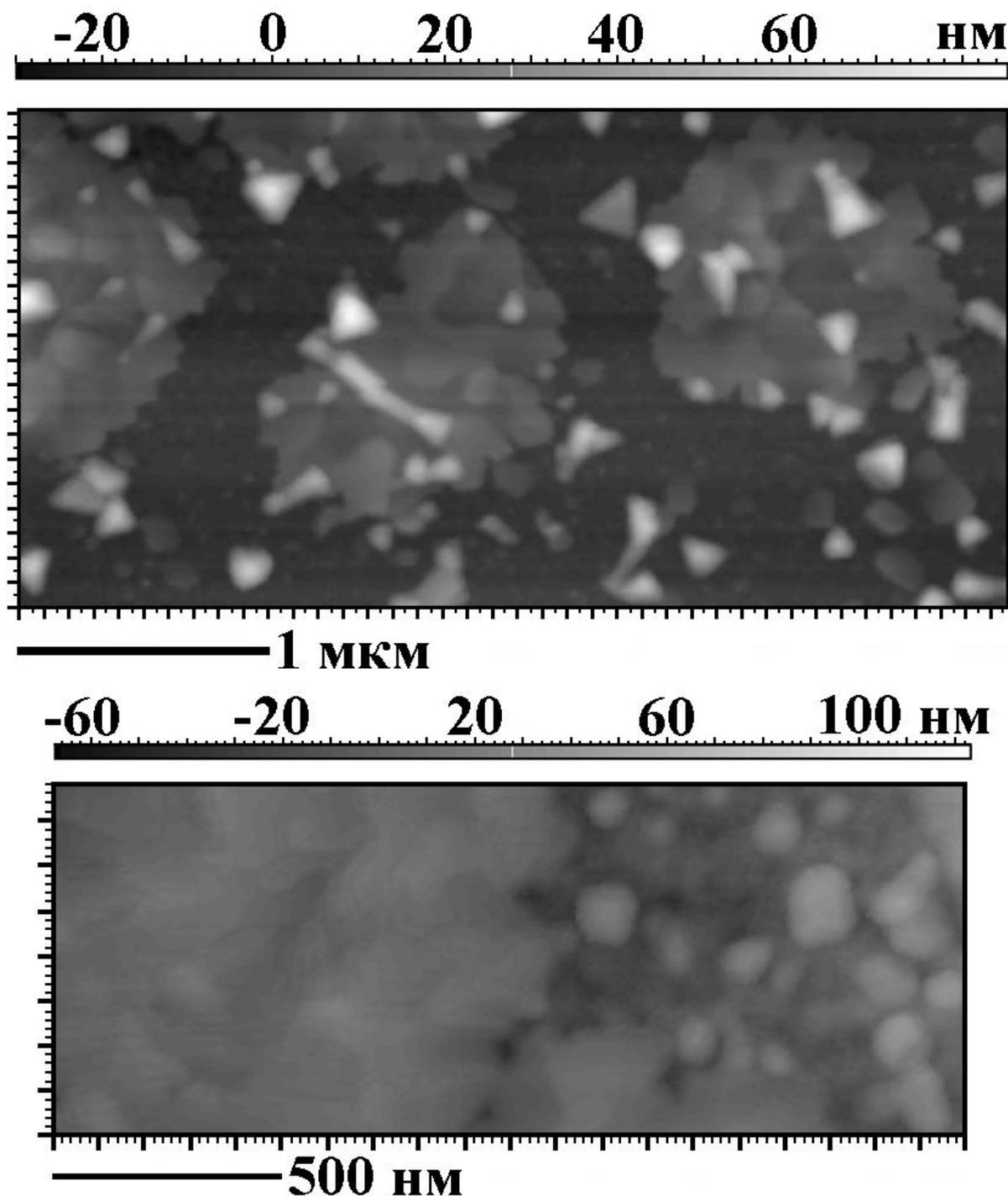


Рисунок 13 – АСМ-фотографии пленки BaM/Al₂O₃/Si

Итак, необходимо рассмотреть систему BaM/Al₂O₃/Si и реакции в ней с разных сторон. Взаимодействие BaM непосредственно с Al₂O₃ с образованием сторонних фаз представляется маловероятным. Действительно, если бы такая реакция имела место быть, то она бы наблюдалась и в случаях нанесения гексаферрита бария на сапфировую подложку. Тем не менее, между этими фазами может существовать некоторая взаимная диффузия. Например, в [38] наличие алюминия в пленке BaM на сапфире после отжига

при 850 °С было обнаружено с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Однако при этом не происходит образования новых соединений, поскольку алюминий может изоморфно входить в решетку гексаферрита, образуя твердый раствор $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ [76]. Такие замещения вызывают уменьшение параметра решетки за счет замены Fe^{3+} на Al^{3+} с меньшим ионным радиусом. В свою очередь это должно вызывать смещение дифракционных линий гексаферрита в сторону больших углов или, соответственно, меньших межплоскостных расстояний. В данном эксперименте структура гексаферрита вообще не образуется, так что причина образования сторонних фаз должна быть связана с наличием кремния. Получается, что ВаМ взаимодействует с кремнием через Al_2O_3 . Поскольку существенная диффузия бария или железа в Al_2O_3 в силу вышесказанного не обоснована, то остается вариант прохождения большого количества кремния сквозь оксид алюминия и его реакция с ВаМ. Если кремния достаточно для разрушения структуры гексаферрита или препятствия ее образованию, то нижележащий слой Al_2O_3 тем более будет насыщен кремнием, вследствие чего могут образоваться силикаты алюминия, а на дифрактограмме не будет наблюдаться рефлексов Al_2O_3 . Так, наиболее интенсивный рефлекс может быть отнесен к муллиту (220) – минеральному соединению непостоянного состава (от $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ до Al_4SiO_8). При определенных условиях муллит действительно может формироваться даже при температуре 900 °С [77]. Образование поликристаллической фазы способно дополнительно стимулировать диффузию за счет наличия межзеренных границ.

Значительное влияние на смешение фаз ВаМ/ Al_2O_3 /Si может оказывать диффузия кислорода, механизм которой описан во вступлении к главе. Поскольку кислород является структурообразующим элементом в гексаферрите и в оксидах алюминия и кремния, то его активная диффузия должна в значительной степени способствовать катионному обмену между фазами. Так в работе [78] однозначно установлено, что в пленках Al_2O_3 /Si при определенных условиях отжига кислород из атмосферы включается в пленку Al_2O_3 и перемещается к границе раздела Al_2O_3 /Si. Кроме того, в [79] показано, что на границе Al_2O_3 /Si может формироваться слой SiO_2 , и именно его образование в значительной степени способствует проникновению кремния в слой Al_2O_3 .

Исходя из всех вышеперечисленных умозаключений и фактических данных можно предложить такой гипотетический механизм образования сторонних фаз в пленках ВаМ/ Al_2O_3 /Si вследствие отжига:

- кремний «вытягивает» кислород из Al_2O_3 для образования SiO_2 ;
- образование кислородных вакансий на границе Al_2O_3 /Si способствует диффузии алюминия в сторону подложки, а кремния – в сторону поверхности, а как итог – формированию фаз системы Al-Si-O;
- кислородные вакансии вследствие градиента концентраций перемещаются к поверхности, чтобы в конечном итоге рекомбинировать с атомами атмосферы;
- поток кислородных вакансий в верхние слои Al_2O_3 и в гексаферрит бария, в сущности, является вакансионным ветром [80] и способствует диффузии катионов железа, бария и алюминия в сторону подложки;
- поток железа и бария в Al_2O_3 приводит к образованию фаз системы Al-Fe-Ba-O;
- не исключается возможность встречи потока железа и бария с потоком кремния и образования еще более сложных соединений системы Al-Fe-Ba-Si-O или аморфных стекол.

Допуская адекватность представленной модели нужно ввести дополнительные ограничения на материал буферного слоя между пленкой ВаМ и кремниевой подложкой. Однако предварительно целесообразно рассмотреть результаты следующих экспериментов данного параграфа, в том числе в рамках этой модели.

Пленка со структурой ВаМ/Ti/Si.

Другим материалом, структурно подходящим для последующего синтеза ВаМ (001) является металлический титан. Пленки титана с необходимой текстурой – (001) – можно получать как на аморфном кварце [81], так и на поверхности чистого кремния [82].

Рентгеновская дифрактограмма пленки ВаМ/Ti/Si представлена на рисунке 14. Интерпретация полученных данных довольно затруднительна, поскольку рефлексов ожидаемых фаз – ВаМ и Ti – не обнаружено, а имеющиеся пики можно одновременно отнести к различным потенциально возможным фазам представленной системы ВаМ/Ti/Si. Так, наблюдаемые пики можно сопоставить со следующими фазами: моноферрит бария $BaFe_2O_4$, анатаз TiO_2 , рутил TiO_2 , металлический титан Ti, силициды титана $TiSi$ и $TiSi_2$. Тем не менее, анализ литературных данных и приложение разработанной в предыдущем эксперименте модели позволяют сократить этот список. Для удобства дальнейшего изложения рефлексам на дифрактограмме присвоены порядковые номера (рисунок 14).

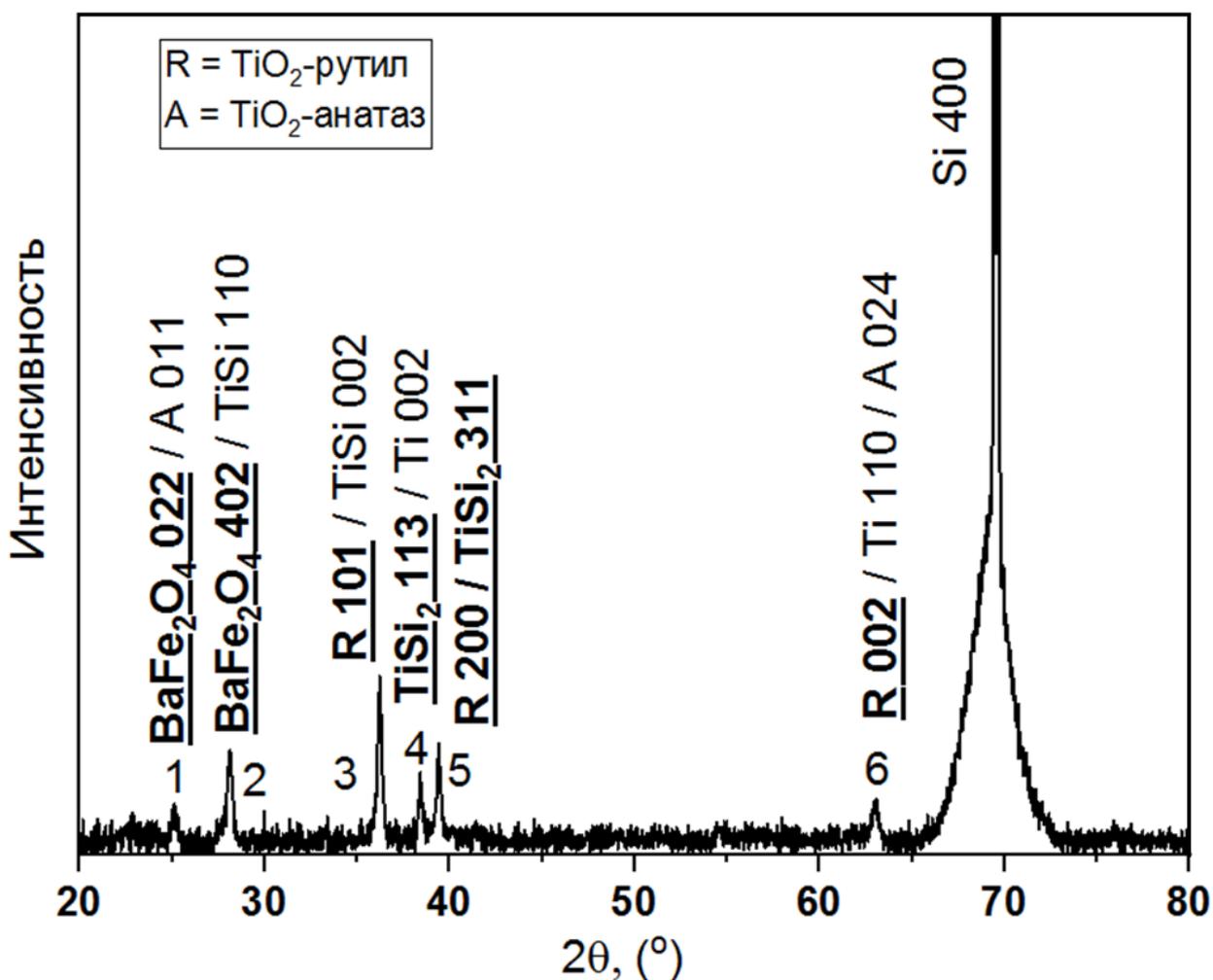


Рисунок 14 – Рентгеновская дифрактограмма пленки ВаМ/Ti/Si

Начать интерпретацию можно с анализа возможных взаимодействий на границе Ti/Si. Во многих работах по изучению диффузии между титаном и кремнием, например, в [83] и приводимых в ней источниках, показано, что данная система склонна к формированию различных силицидов титана. В контексте обсуждаемого вопроса этот процесс наиболее подходящим образом освещен в [84], где пленки Ti/Si подвергали отжигу в различных условиях. Из этой работы следует вынести следующие факты:

- 1) при длительном отжиге пленок при 500 °С образования силицидов не происходит, но кремний проникает в решетку титана;
- 2) отжиг при 700 °С в течение 40 минут приводил к полному исчезновению фазы металлического титана (при толщинах пленок, сопоставимых с исследуемой в данном эксперименте и составляющих 50÷200 нм);
- 3) после отжига при 800 °С или более в пленке наблюдался только дисилицид титана.

Учитывая эти данные и условия проводимого эксперимента можно заключить, что фаз Ti и TiSi в полученном образце ВаМ/Ti/Si быть не должно, наиболее вероятно наличие TiSi₂. Как видно из дифрактограммы, все рефлексы Ti и TiSi могут быть интерпретированы альтернативным образом и исключение этих фаз не вызовет противоречий. Тогда рефлексы 2, 3 и 4 могут быть однозначно отнесены к ВаFe₂O₄ (402), TiO₂ (101) (рутил) и TiSi₂ (113), соответственно. Примечательно, что рефлекс ВаFe₂O₄ (402) является самым интенсивным у этой фазы, что прибавляет убедительности приведенной интерпретации. Это особенно важно, учитывая отсутствие на дифрактограмме пиков каких-либо еще фаз системы Ва-Fe-О, или любых других, содержащих железо или барий.

С оксидными фазами титана разобраться несколько проще. Окисление титана достаточно подробно изучено и описано в [85]. Согласно представленным результатам, естественный аморфный окисел на поверхности титана кристаллизуется в анатаз при температуре всего 276 °С. При росте температуры анатаз, являясь метастабильной фазой, постепенно, но необратимо превращается в рутил. Полная трансформация происходит при 718 °С.

В данной работе пленка ВаМ наносилась на Ti/Si при 300 °С. Во время этого процесса титан мог «забирать» кислород из гексаферрита и образовывать поликристаллический анатаз. Наличие межзеренных границ в анатазе в свою очередь могло дополнительно стимулировать диффузию кислорода вглубь титана [85], как в процессе нанесения ВаМ, так и во время кристаллизационного отжига. При этом, учитывая высокую температуру термической обработки, весь окисленный титан должен превратиться в рутил. Таким образом, фазу анатаза следует исключить из интерпретации дифрактограммы. Тогда рефлексы 1 и 6 могут быть однозначно отнесены к ВаFe₂O₄ (022) и TiO₂ (002) (рутил) соответственно. Рефлекс 5 остается единственным, не имеющим однозначной интерпретации. Поскольку он может быть отнесен к фазам, наличие которых обоснованно, а сосуществование подтверждается рефлексами с однозначной интерпретацией, то этот вопрос может быть опущен.

Неясным остается причина образования моноферрита бария вместо ВаМ. Поскольку диффузия кислорода из гексаферрита в титан подтверждается образованием оксида титана, то по аналогии с пленкой ВаМ/Al₂O₃/Si можно предположить, что образование кислородных вакансий в ВаМ облегчает диффузию катионов в пленку Ti, или, вернее, в TiO₂. Однако, в отличие от ВаМ/Al₂O₃/Si, здесь отсутствуют признаки образования смешанных оксидов Ва-Fe-Ti-О, хотя, к примеру, титанат бария вполне

может образовываться при температурах, используемых в данном эксперименте [86]. С другой стороны, учитывая образование именно BaFe_2O_4 , обогащенного барием или, соответственно, обедненного железом по сравнению с исходным составом $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, вообще не следует рассматривать возможность оттока Ва. Тем не менее, фазы системы Fe-Ti-O на дифрактограмме не наблюдаются. Микроструктура поверхности также не несет в себе признаков разнообразия фазового состава (рисунок 15), чего нельзя сказать об образце ВаМ/ Al_2O_3 /Si (рисунок 13). В связи с этим необходимо объяснение «незаметного» оттока железа из ВаМ. В принципе, трехвалентное железо может изоморфно замещать титан в решетке рутила, но его растворимость крайне мала (~ 0.1 ат. %) [87]. С другой стороны, в [88] утверждается и показывается, что в случае поликристаллического TiO_2 способность железа к диффузии резко возрастает за счет наличия границ зерен, на которых оно концентрируется. Принимая во внимание этот эффект, вопрос «недостатка» железа по данным рентгеновской дифрактометрии может быть снят.

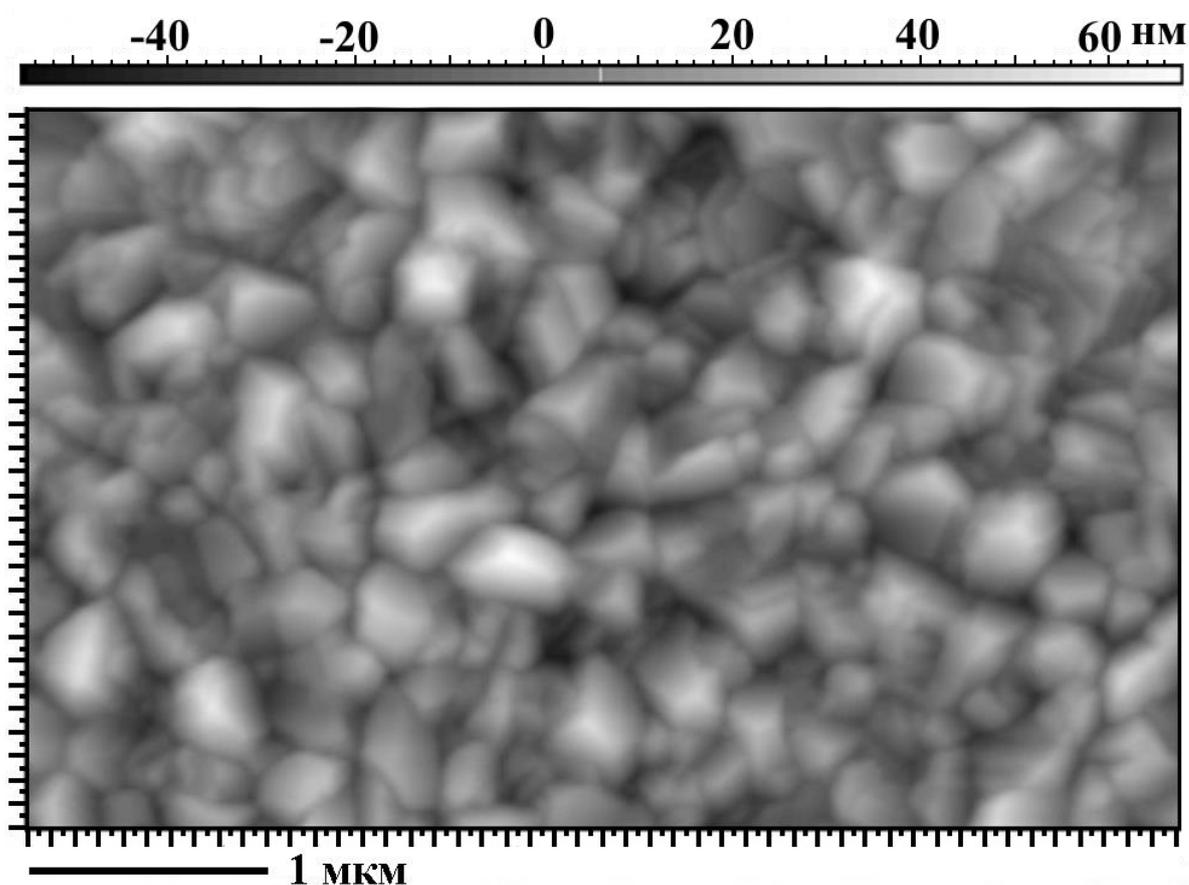


Рисунок 15 – АСМ-фотография пленки ВаМ/Ti/Si

Пленка со структурой ВаМ/ Al_2O_3 /Ti/Si.

В образце ВаМ/Ti/Si образование BaFe_2O_4 вместо $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ связывалось с интенсивной диффузией кислорода и железа в пленку титана. Целесообразно попытаться предотвратить этот процесс за счет введения дополнительного промежуточного оксидного слоя между ВаМ и Ti. В таком случае титан будет окисляться кислородом этого слоя, что уменьшит диффузионный поток непосредственно из гексаферрита. Для этих целей использовался слой Al_2O_3 .

Дифрактограмма пленки ВаМ/Al₂O₃/Ti/Si представлена на рисунке 16. В этом образце можно выделить рефлексы гексаферрита (006), (008) и (012). На участке от 36° до 40° наблюдается триада пиков, близких по положениям к рефлексам рутила и дисилицида титана в образце ВаМ/Ti/Si. По сравнению с предыдущим экспериментом, появляются дополнительные пики рутила (110), (211) и (220). Отчетливых пиков Al₂O₃ не обнаружено. Можно отнести к δ-Al₂O₃ некоторые крайне низкоинтенсивные пики или рефлекс на 56°, но его интерпретация как (220) TiO₂ представляется более убедительной. Обычно после напыления, как и в случае гексаферрита, оксид алюминия аморфный и для его кристаллизации необходим отжиг. При этом структура корунда окончательно формируется при 1000÷1200 °С [89], в то время как при более низких температурах формируются δ-, γ- и θ-фазы [90]. Непосредственно кристаллизация из аморфного состояния начинается или при 800 °С [90] или при 900 °С [91]. Вероятно, в случае ВаМ/Al₂O₃/Ti/Si слой Al₂O₃ либо сохраняет аморфность, либо характеризуется нанокристаллическим состоянием, вследствие чего его наличие не регистрируется рентгеновским дифрактометром при θ–2θ режиме сканирования. В контексте данной работы аргументом в пользу аморфности Al₂O₃ может служить образование преимущественного (001) гексаферрита бария, для которого требуется либо аморфная поверхность, либо кристаллическая с определенной текстурой, которой на дифрактограмме не наблюдается. Таким образом, полученные данные могут быть полностью интерпретированы в рамках процессов, предполагаемых в эксперименте с ВаМ/Ti/Si: титан, с одной стороны, взаимодействует с кремнием и образует дисилицид, а с другой стороны, окисляется за счет кислорода из Al₂O₃. При этом ВаМ на поверхности Al₂O₃ остается защищен от проникновения кремния и оттока кислорода и железа. Интересно, что в пленке ВаМ/Al₂O₃/Ti/Si наблюдается больше пиков рутила, чем в ВаМ/Ti/Si. Это может свидетельствовать о том, что количество TiO₂ возросло. Такой эффект легко объясним на основе результатов анализа научных исследований в предыдущем эксперименте: анатаз может образовываться при 300 °С и ускорять дальнейшее окисление, а кремний при таких температурах диффундирует в титан недостаточно интенсивно. Так, в образце ВаМ/Ti/Si этот процесс происходил при нанесении гексаферрита бария, а в образце ВаМ/Al₂O₃/Ti/Si сначала при нанесении Al₂O₃, а затем – при ВаМ. То есть, во втором случае время нахождения пленки титана в контакте с оксидной пленкой было больше, что и могло привести к образованию дополнительного количества TiO₂.

Стоит заметить, что рефлексы гексаферрита сдвинуты в сторону больших углов. Как ранее обсуждалось, это может быть связано с внедрением алюминия в решетку гексаферрита. Вообще существует ряд альтернативных причин сдвига дифракционных линий [92]. Тем не менее, с учетом других свидетельств [38] диффузии алюминия в ВаМ, можно заключит, что и в данном случае этот процесс имел возможность произойти.

Последний требующий разъяснений элемент дифрактограммы – рефлекс ВаМ (012). Данный пик по интенсивности соизмерим с рефлексами (001). Он не является высокоинтенсивным в порошковых дифрактограммах ВаFe₁₂O₁₉ и, в силу этого, маловероятно отражает наличие неориентированных зерен. На микрофотографиях поверхности (рисунок 17) не наблюдается зерен необычной формы, которые можно было бы отнести к этому рефлексу. Напротив, все кристаллиты имеют округлую форму, характерную для ВаМ (001).

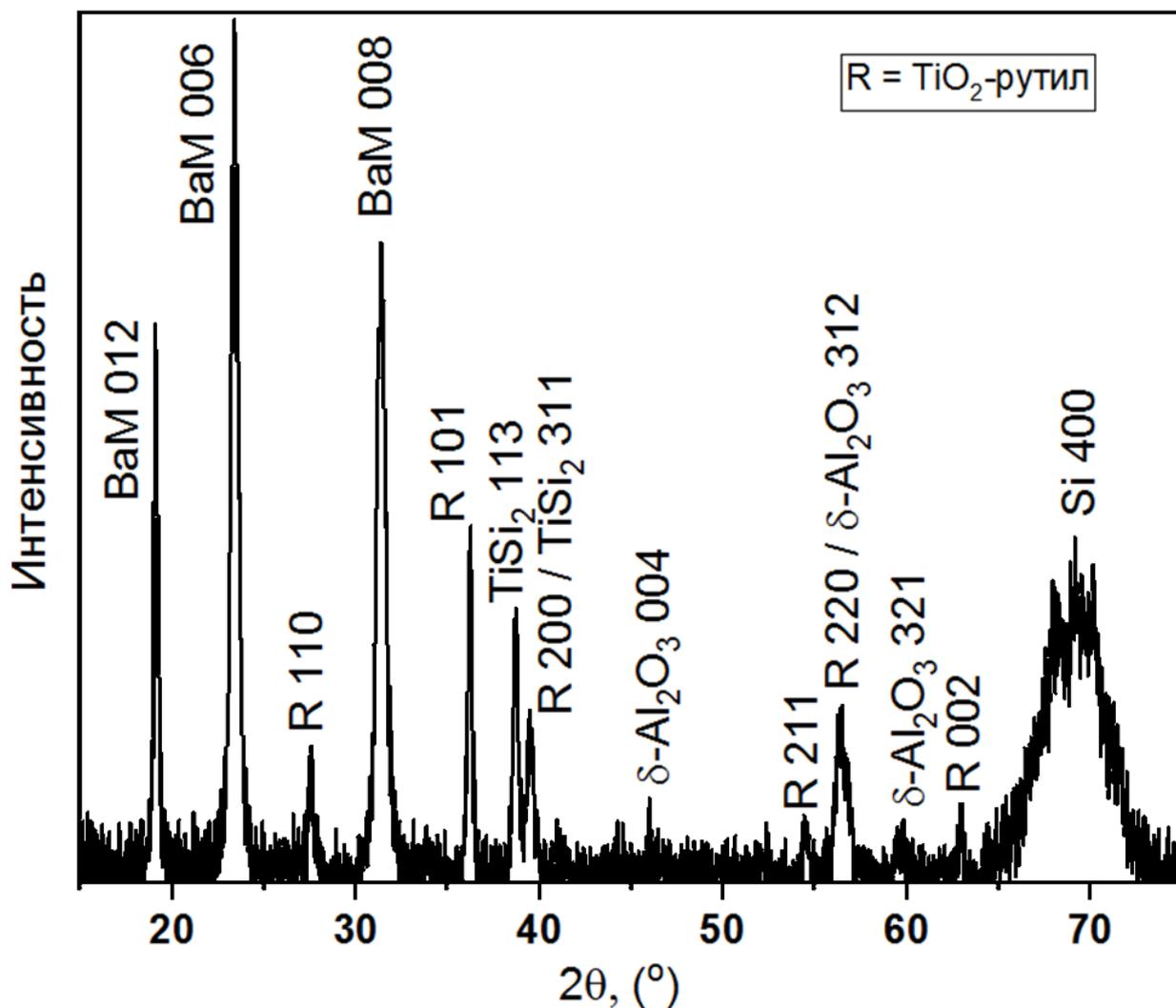


Рисунок 16 – Рентгеновская дифрактограмма пленки BaM/Al₂O₃/Ti/Si

Оказалось, что причину наличия рефлекса (012) следует искать, применяя более «грубый» метод – оптическую микроскопию. На рисунке 18 представлена фотография пленки BaM/Al₂O₃/Ti/Si под 20-кратным увеличением. Вся поверхность покрыта дефектами в виде вспучиваний/пузырей. Такие дефекты в тонких пленках не редкость; в зарубежной литературе для их обозначения используется термин «blister» [93]. Как правило, образование таких дефектов связывается с наличием в пленках механических напряжений сжатия [94]. Такие вспучивания должны вызывать локальные изменения ориентации кристаллитов (рисунок 19), потенциально приводящие к появлению нетипичных рентгеновских рефлексов, как, например, пик BaM (012).

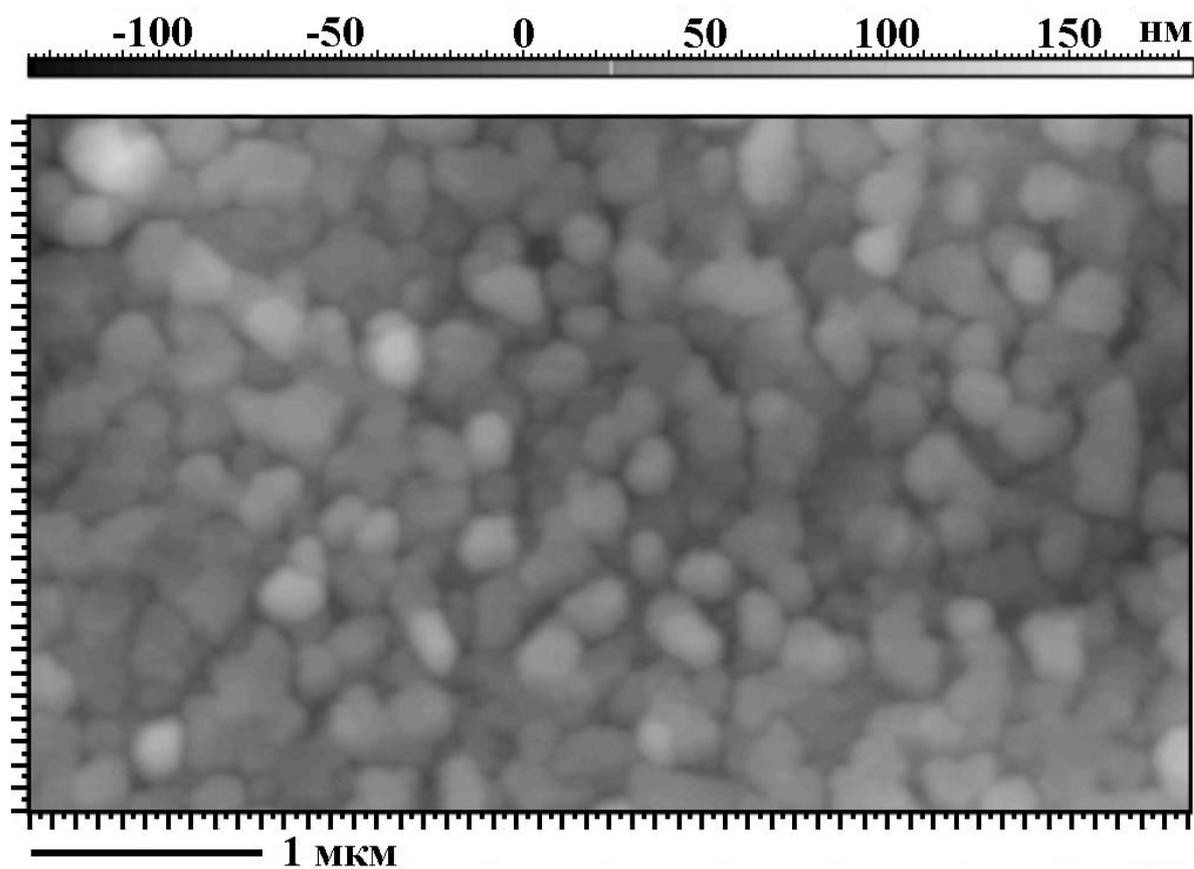


Рисунок 17 – АСМ-фотография пленки ВаМ/Al₂O₃/Ti/Si

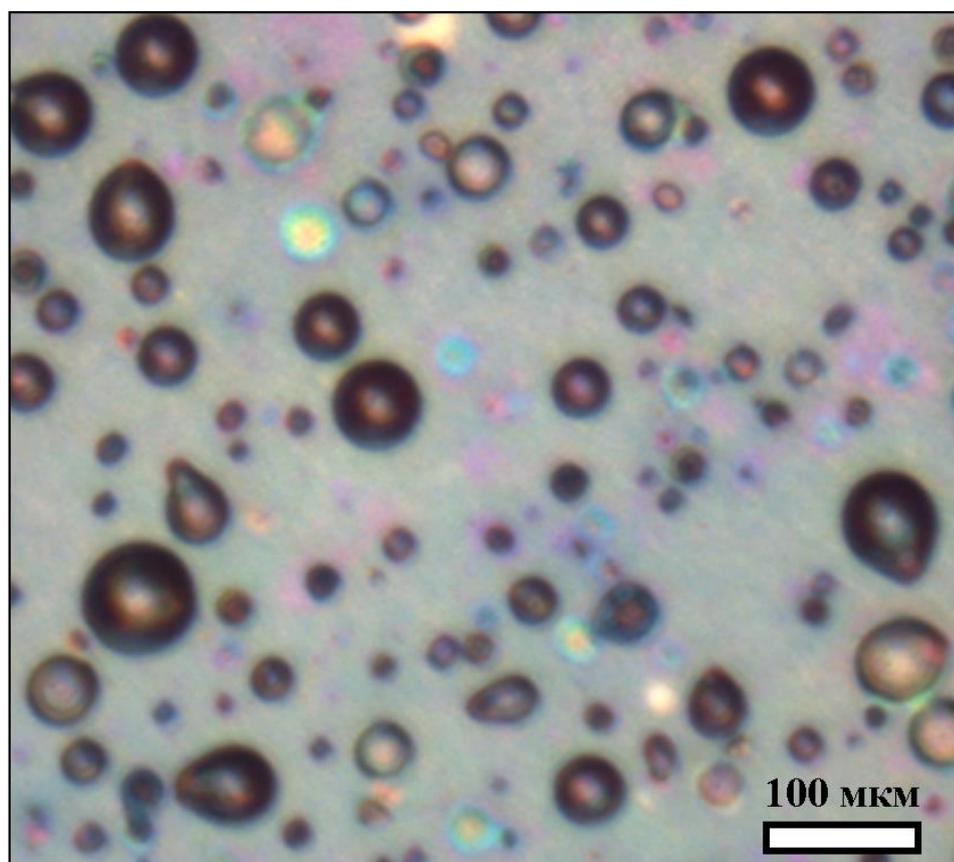


Рисунок 18 – Оптическая фотография пленки ВаМ/Al₂O₃/Ti/Si

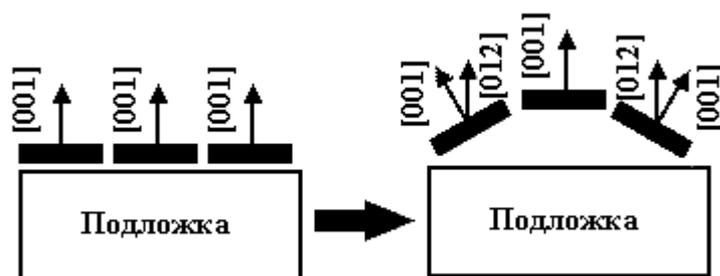


Рисунок 19 – Схема изменения ориентации кристаллитов при вспучивании пленки

Напряжения в данном образце могут быть обусловлены рядом причин. Во-первых, несоответствием температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) зарегистрированных материалов. Устранить эту причину не представляется возможным в связи с большим числом фаз (BaM , Al_2O_3 , TiSi_2 и Si) и отсутствием информации об их количественном распределении. Кроме того, оценка ТКЛР затрудняется анизотропным характером этого свойства и наличием выделенных ориентаций кристаллитов в пленках. Во-вторых, напряжения могут быть обусловлены изменениями объемов различных веществ во время отжига. Эти изменения объема могут быть вызваны: 1) кристаллизацией аморфных пленок, вследствие чего их структура упорядочивается, уплотняется, а объем уменьшается (BaM , Al_2O_3); 2) полиморфными превращениями (анатаз \rightarrow рутил, δ -, γ - и θ - Al_2O_3); 3) образованием новых соединений ($\text{Ti} \rightarrow \text{TiSi} \rightarrow \text{TiSi}_2$, $\text{Ti} \rightarrow \text{TiO}_2$). Часть этих процессов можно разделить во времени, проведя отдельный отжиг пленки Ti/Si для ее полного окисления и таким образом уменьшить одномоментное изменение объема.

Пленки со структурой $\text{BaM/Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Si}$ и $\text{BaM/Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

В данном эксперименте исследовалось два образца. После напыления на кремний или оксид кремния пленки титана окислялись посредством отжига на воздухе. Предполагалось, что слой SiO_2 будет способствовать лучшему окислению титана. Кроме того, он мог бы повлиять на результирующие напряжения, действующие на пленки BaM и Al_2O_3 .

Рентгеновские дифрактограммы $\text{BaM/Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Si}$ и $\text{BaM/Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, представленные на рисунке 20, не отличаются по количеству пиков и их положениям. Единственное различие заключается в более интенсивном фоне в случае использования SiO_2 . На данных дифрактограммах можно выделить следующие фазы: BaM (001), TiO_2 (брукит и рутил), Al_2TiO_5 .

Отдельных рефлексов дисилицида титана, в отличие от прошлого эксперимента, не обнаружено. Вероятно эта фаза вообще отсутствует в образцах, что может быть связано с проникновением кислорода на всю глубину титановой пленки. В этом случае ожидалось формирование смешанных оксидов кремния и титана. В литературе можно найти фазовую диаграмму системы SiO_2 - TiO_2 только для области высоких температур (>1400 °C) [95]. На этой диаграмме нет никаких соединений системы Si-Ti-O , хотя существуют расчеты свойств и структуры TiSiO_4 из первых принципов [96]. В то же время, авторы [96] утверждают, что на момент публикации их работы (2009 г.), это соединение было получено лишь в виде тонкой пленки, которая к тому же была аморфной даже после отжига при 600 °C [97]. При увеличении температуры отжига до 800 °C в таких пленках начинают появляться нанокристаллиты анатаза и брукита [98]. Таким образом, на дифрактограммах не наблюдается дисилицида титана, поскольку произошло его

окисление с последующим распадом Si-Ti-O на кристаллический TiO₂ и аморфный SiO₂. В подтверждение этому можно привести результаты работы по исследованию окисления сплавов титана и кремния, где после отжига образца на его дифрактограмме также наблюдались только рефлексы TiO₂ [99].

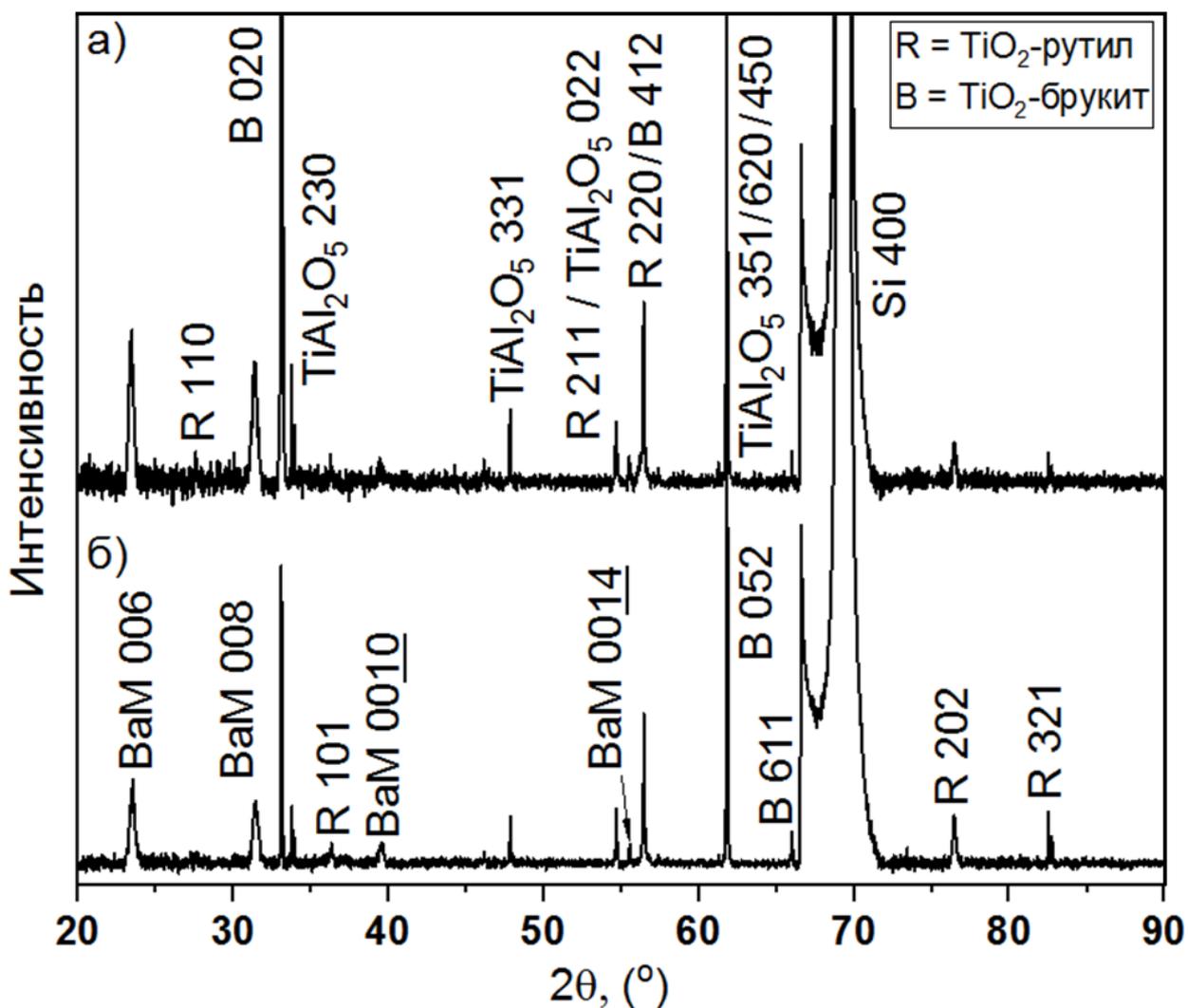


Рисунок 20 – Рентгеновские дифрактограммы пленок ВаМ/Al₂O₃/TiO₂/SiO₂/Si (а) и ВаМ/Al₂O₃/TiO₂/Si (б)

Особенно интересно, что при кристаллизации аморфных пленок Si-Ti-O (при 800 °С) образуется брукит [98]. Это может объяснить его наличие в образцах ВаМ/Al₂O₃/TiO₂/(SiO₂)/Si и отсутствие в ВаМ/Al₂O₃/Ti/Si. Вообще, как и анатаз, брукит является метастабильной модификацией TiO₂ и должен необратимо превращаться в рутил [100]. В то же время эта трансформация протекает относительно медленно. Так, после отжига образца TiO₂ в течение 4 часов при 900 °С содержание рутила может составлять ~ 96% [101]. В случае ВаМ/Al₂O₃/TiO₂/(SiO₂)/Si общую длительность отжига следует считать < 4 ч, поскольку часть времени была затрачена непосредственно на окисление титана. Вообще, образование брукита в тонких пленках TiO₂ наблюдается не впервые. Например, эта фаза регистрируется на дифрактограммах пленок TiO₂/Si даже после 5 часов отжига при 1100 °С [102]. В [103] показали, что образование той или иной модификации TiO₂ в пленках TiO₂/SiO₂ зависит от условий окисления – доступности

кислорода. Очевидно, что эти условия неэквивалентны в экспериментах с $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Si}$ и с $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/(\text{SiO}_2)/\text{Si}$, что и могло вызвать различия в кристаллической структуре TiO_2 . Тем не менее, учитывая, что в приведенных примерах брукит наблюдается именно в пленках на кремнийсодержащих подложках, версия его образования вследствие частичного расстеклования аморфной системы Si-Ti-O представляется более привлекательной. Немаловажно, что такой механизм позволяет объяснить отсутствие в образцах $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/(\text{SiO}_2)/\text{Si}$ дисилицида титана.

Другой особенностью полученных образцов является наличие фазы Al_2TiO_5 . Принципиально титанат алюминия может образовываться в системе Ti-Al-O при $900\text{ }^\circ\text{C}$ [104]. Тогда следует разобраться в причинах отсутствия этой фазы в $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Si}$. Образование этого соединения, как видно из формулы, требует существенного катионного перемешивания: в оксид алюминия должен попасть один ион титана на формульную единицу, или в оксид титана – два иона алюминия. Значит, появление Al_2TiO_5 вызвано разницей в интенсивности диффузии в обсуждаемых образцах. Эта разница может быть обусловлена в характере структуры границы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. В случае $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Si}$ имеет место граница $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -анатаз (как предполагается в анализе результатов предыдущего эксперимента), а в случае $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/(\text{SiO}_2)/\text{Si}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -рутил (если допускать правомерность предыдущих выводов о формировании брукита в областях смешения TiO_2 и Si , то есть ближе к подложке, чем к поверхности). Способность, например, алюминия, к диффузии очевидно должна зависеть от кристаллического строения материала, в который он проникает, а также от строения межзеренных границ этого материала. Очевидно, что эти характеристики различны для анатаза и рутила и, по-видимому, структура последнего облегчает диффузию алюминия, что приводит к увеличению его концентрации и возможности образования Al_2TiO_5 . Эти выводы можно подтвердить расчетами [105], согласно которым коэффициент диффузии алюминия в рутиле на 11 порядков больше, чем в анатазе.

В контексте образования Al_2TiO_5 интерес вызывает отсутствие аналогичной фазы Fe_2TiO_5 в случае пленки $\text{BaM}/\text{Ti}/\text{Si}$. Действительно, отток железа из BaM в TiO_2 убедительно обоснован, а для формирования Fe_2TiO_5 может быть достаточно температуры всего $700\text{ }^\circ\text{C}$ [106]. Несмотря на наличие работ по синтезу и исследованиям этого соединения, оно считается термодинамически нестабильным, поскольку имеет положительную энтальпию образования [107]. Стабилизация этой фазы возможна только при определенной разупорядоченности катионов. В данной работе никаких специальных операций для стабилизации Fe_2TiO_5 не проводилось, так что отсутствие этой фазы можно считать нормой. В так называемых псевдобрукитах (A_2TiO_5 , где $\text{A} = \text{Fe}^{3+}$, Al^{3+} , и Ga^{3+}) стабильность фазы может быть связана с ионным радиусом A -катиона, поэтому различна для Fe_2TiO_5 и Al_2TiO_5 [108]. Так, титанат алюминия считается термодинамически стабильным [109], поэтому вероятность его спонтанного формирования существенна, и поэтому фаза наблюдается в $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/(\text{SiO}_2)/\text{Si}$.

Как и в эксперименте с $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Si}$, в данном случае вероятна диффузия алюминия в гексаферрит. Аналогично, этот процесс проявляется на дифрактограммах в виде сдвигов рефлексов гексаферрита. Тем не менее, трудно рассудить с чем именно связаны сдвиги линий – с внедрением алюминия или с напряжениями. С одной стороны, по абсолютным величинам различие сдвигов рефлексов (006) и (008) для образцов $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ и $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Si}$ находится в пределах ошибки измерения (Δ

0.04° против ошибки 0.05°). Наличие дополнительного слоя SiO₂ потенциально должно влиять на напряжения, а вот на диффузию алюминия в ВаМ – нет, из чего сдвиг рефлексов скорее обусловлен внедрением алюминия. С другой стороны, различие между образцами ВаМ/Al₂O₃/TiO₂/(SiO₂)/Si и ВаМ/Al₂O₃/Ti/Si уже несколько больше и составляет 0.05÷0.09°. Объяснить это разной степенью вхождения алюминия затруднительно, а вот отличия в величине напряжений вполне очевидны из факта образования вздутий в одном образце и их отсутствием в другом. Интересно, что сдвиги линий в образцах ВаМ/Al₂O₃/TiO₂/(SiO₂)/Si больше, чем в ВаМ/Al₂O₃/Ti/Si, что на первый взгляд кажется контринтуитивным, поскольку означает, что в случае первой структуры пленки находятся под более сильным напряжением, но при этом дефекты наблюдаются именно во второй. Здесь стоит заметить, что дефектообразование имеет своей «целью» релаксацию напряжений, так что они становятся не такими значительными после образования вздутий.

На поверхности пленок не наблюдается макроскопических дефектов (рисунок 21), так что в итоге операция предварительного отжига Ti/(SiO₂)/Si произвела положительный эффект на качество ВаМ.

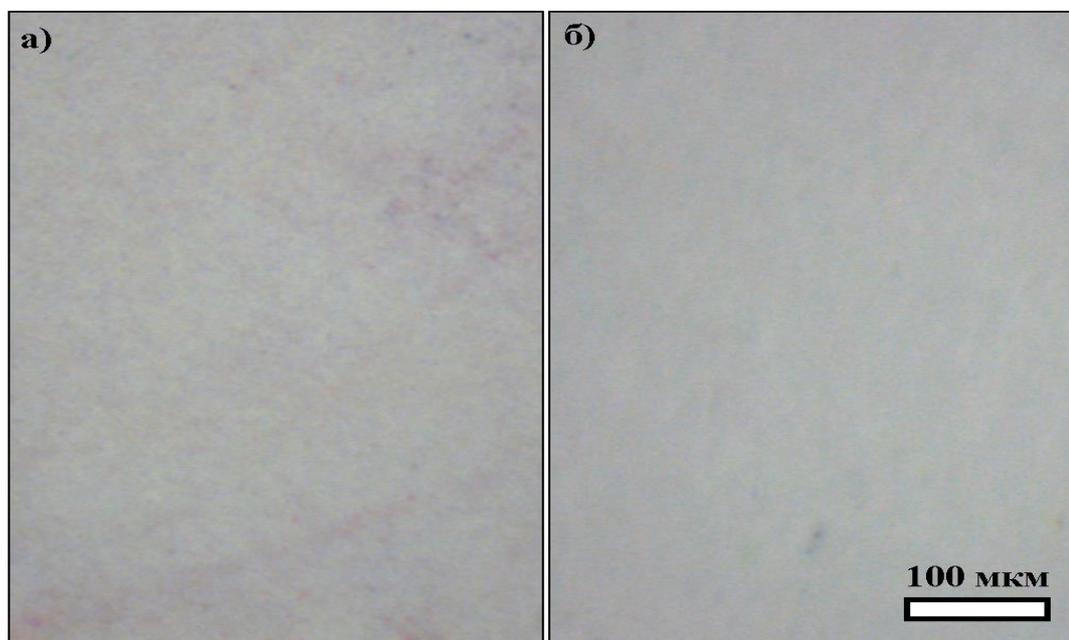


Рисунок 21 – Оптические фотографии пленок ВаМ/Al₂O₃/TiO₂/Si (а) и ВаМ/Al₂O₃/TiO₂/SiO₂/Si (б)

Микроструктура ВаМ представлена округлыми кристаллитами, что согласуется с результатами рентгеновской дифрактометрии (рисунок 22). Однако, поверхность пленки неоднородна, покрыта выступами. Возможно, эти дефекты связаны с микроструктурой нижележащих слоев, рельеф которых наследуется пленкой гексаферрита. Микрофотографии поверхностей Al₂O₃, TiO₂ и Al₂O₃/TiO₂ подтверждают эту версию (рисунок 23). Вероятно, из-за поликристаллической структуры TiO₂ некоторые зерна растут быстрее остальных, вследствие чего рельеф поверхности неоднороден. Напротив, пленка Al₂O₃, которая считается аморфной, относительно гладкая. С другой стороны, на поверхности Al₂O₃ отчетливо наблюдаются зерна, характерные для кристаллических пленок. Однако подобная глобулярная структура ранее обнаруживалась в пленках SiO_x

[110] и Fe_2O_3 [111] аморфность которых подтверждается другими методами, так что наблюдаемые в Al_2O_3 «зерна» скорее всего не являются кристаллическими. В любом случае, видно, что первопричиной неоднородности поверхности пленки гексаферрита является развитый рельеф слоя TiO_2 , который воспроизводится последующими слоями Al_2O_3 и ВаМ (рисунок 23).

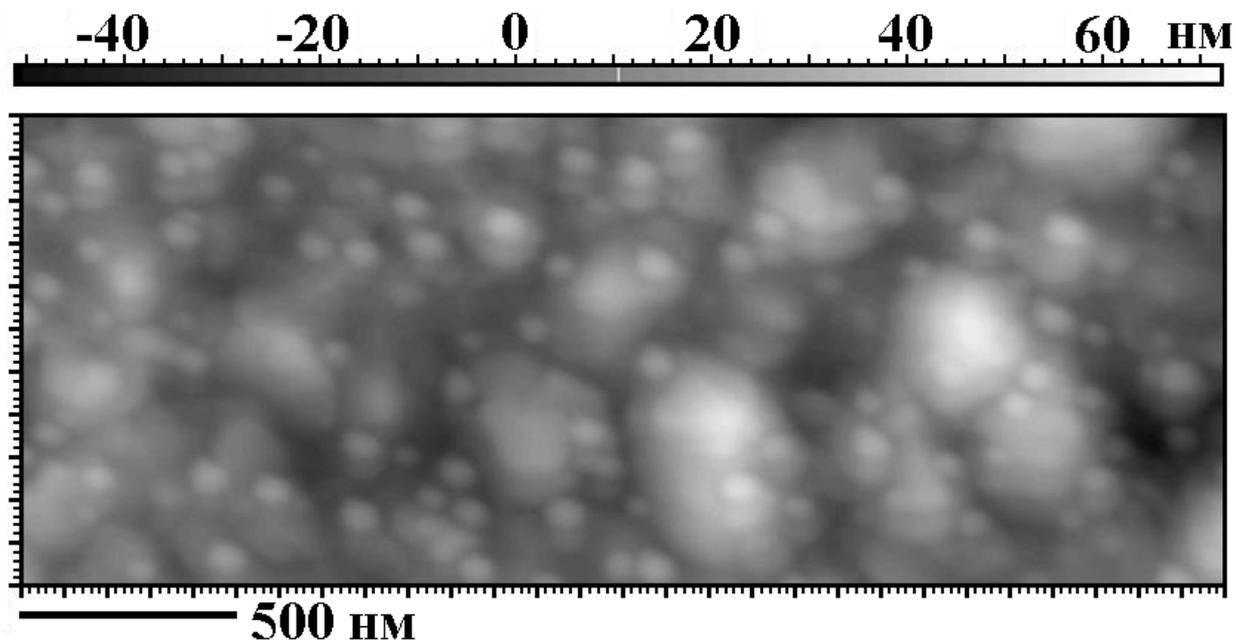


Рисунок 22 – АСМ-фотография пленки ВаМ/ Al_2O_3 / TiO_2 / SiO_2 / Si

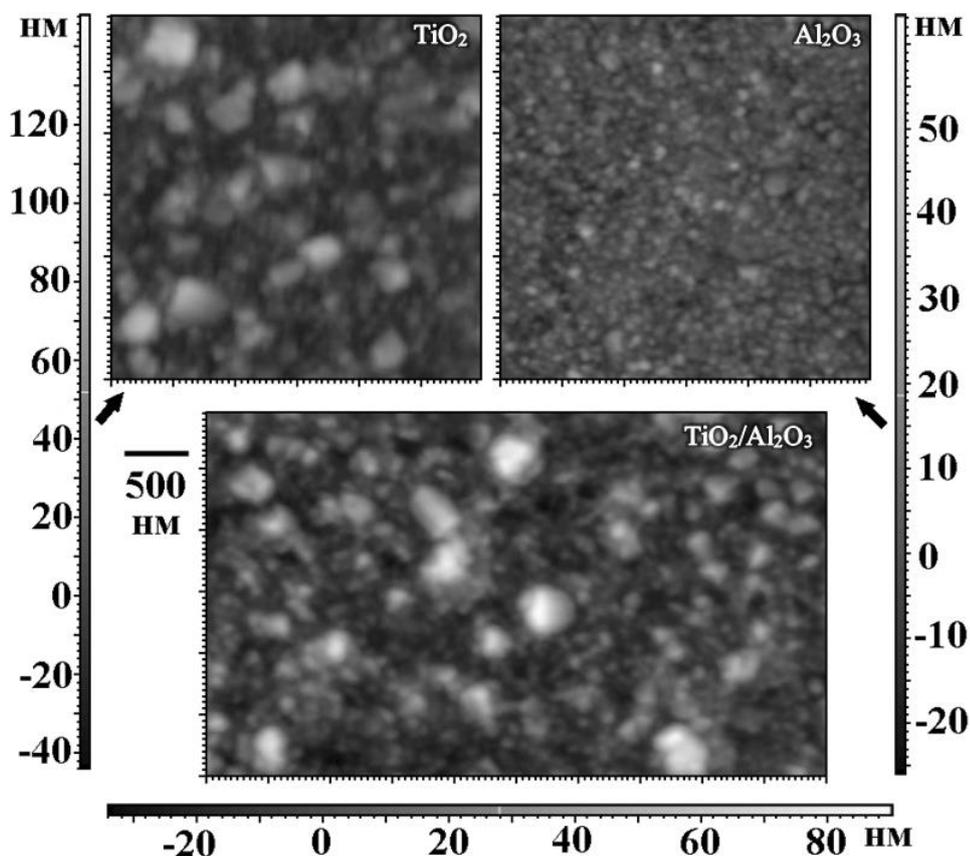


Рисунок 23 – АСМ-фотографии TiO_2 / SiO_2 / Si , Al_2O_3 / SiO_2 / Si и Al_2O_3 / TiO_2 / SiO_2 / Si

Итоги экспериментов

Обобщенные результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Сводные результаты экспериментов по получению пленок ВаМ на Si.

Структура образцов	Результат	Причина	Предполагаемые диффузионные схемы
BaM/Al ₂ O ₃ /Si	Образование сторонних силикатных фаз	Взаимная диффузия	1) O (Al ₂ O ₃) → Si (Si) 2) Al (Al ₂ O ₃) ↔ Si (Si) O (BaM) → Al ₂ O ₃ 3) Ba, Fe (BaM) ↔ Al (Al ₂ O ₃) O (атм.) → BaM 4) Ba, Fe (Al ₂ O ₃) ↔ Si (Al ₂ O ₃)
BaM/Ti/Si	Образование BaFe ₂ O ₄	Отток O и Fe в Ti	1) O (BaM) → Ti ⇒ TiO ₂ 2) Si (Si) → Ti ⇒ TiSi ₂ 3) O (атм.) → BaM 4) Fe (BaM) → TiO ₂ ⇒ BaFe ₂ O ₄
BaM/Al ₂ O ₃ /Ti/Si	Образование вспучиваний	Сильные напряжения сжатия вследствие фазовых превращений	1) O (Al ₂ O ₃) → Ti ⇒ TiO ₂ 2) Si (Si) → Ti ⇒ TiSi ₂ 3) O (BaM) → Al ₂ O ₃ O (атм.) → BaM 4) Al (Al ₂ O ₃) → BaM ⇒ BaFe _{12-x} Al _x O ₁₉
BaM/Al ₂ O ₃ /TiO ₂ /(SiO ₂)/Si	Образование ВаМ (001), неоднородности микрорельефа	Наследование микрорельефа TiO ₂	1) O (TiO ₂) → Si (Si) ⇒ Ti-Si-O Ti-Si-O ⇒ TiO ₂ (брукит) + SiO ₂ (аморфный) 2) Al, O (Al ₂ O ₃) → TiO ₂ ⇒ Al ₂ TiO ₅ 3) O (BaM) → Al ₂ O ₃ O (атм.) → BaM 4) Al (Al ₂ O ₃) → BaM ⇒ BaFe _{12-x} Al _x O ₁₉

Допустив справедливость представленных моделей, можно заключить, что существенное влияние на формирование тех или иных фаз в получаемых пленках влияет диффузия как кремния, так и кислорода. Недостаточно задержать диффузию только одного из этих элементов, что видно на примере ВаМ/Ti/Si. Получить текстурированный гексаферрит бария на кремниевой подложке удалось за счет создания достаточно неординарного буферного слоя. Однако по классификации барьерных слоев, описанной в обзорной работе [112], исследованное покрытие Al₂O₃/TiO₂ следует отнести к классу «жертвенных» барьеров (sacrificial barriers или compound-forming barriers). Концепция барьера такого типа заключается в том, что функциональная пленка и подложка формально остаются изолированными друг от друга, но при этом вступают в реакцию с барьерным слоем. С течением времени происходит деградация барьерных функций, особенно при термическом воздействии. Барьер истощается и в итоге фазы полностью перемешиваются. Обычно «жертвенные» барьеры применяются, когда технология получения пленок/приборов характеризуется фиксированным и относительно небольшим временем термической обработки. Это позволяет при данных температурах

предварительно оценить скорости образования смешанных фаз и рассчитать толщину барьерного слоя, достаточную для сохранения изоляции пленки от подложки. В существующих распространенных технологиях получения анизотропных пленок гексаферрита (имеются в виду вакуумные методы) с увеличением толщины так или иначе растет время нахождения образцов под действием высоких температур. В связи с этим буферный слой типа $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (а фактически $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{TiO}_5/\text{TiO}_2$ + (аморфный) SiO_2) пригоден только для синтеза тонких пленок ВаМ, а для остальных случаев необходимы барьерные слои другого характера и состава.

3.2 Применение аморфного слоя Si_3N_4 в качестве диффузионного барьера для получения пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на кремниевых подложках

Согласно [112], роль диффузионных барьеров могут выполнять монокристаллические пленки, поскольку в них отсутствуют границы зерен, облегчающие перемещение атомов. С практической стороны изготовление монокристаллических пленок для таких применений нецелесообразно ввиду сложности процесса и наличия альтернативных решений. Однако такой признак как отсутствие межзеренных границ присущ и аморфным материалам, синтез которых значительно проще. В контексте данной работы к аморфному барьерному слою предъявляется ряд дополнительных требований. Во-первых, в материале не должно происходить кристаллизации при используемых температурах (900 °С). С некоторыми допущениями можно сказать, что это условие выполняется для Al_2O_3 , но экспериментальные данные показали неэффективность этого покрытия. Во-вторых, принимая во внимание результаты предыдущих экспериментов, следует ограничить выбор аморфного барьера безкислородными материалами.

Под представленные требования подходит нитрид кремния Si_3N_4 . Это достаточно известный материал, нашедший свое применение в самых разных сферах, в том числе и в виде тонких пленок [113]. После отжига при 900 °С пленки Si_3N_4 остаются аморфными, согласно результатам рентгеновской дифракции [114]. Методы с более высокой разрешающей способностью показывают, что кристаллизация начинается при 875 °С [115]. Учитывая малые размеры образованных кристаллитов, их можно считать распределенными в аморфной матрице в такой степени, что они не контактируют между собой и межзеренные границы не формируются, так что в этом аспекте Si_3N_4 можно считать материалом, удовлетворяющим описанным требованиям. Однако способность нитрида кремния препятствовать оттоку кислорода из гексаферрита можно поставить под сомнение. Установлено, что даже при комнатной температуре атмосферный кислород химически взаимодействует с поверхностью Si_3N_4 , а при более агрессивных условиях происходит образование оксинитрида SiO_xN_y [116]. Такая реакция может привести к полному вытеснению азота кислородом и образованию SiO_2 , но этот процесс протекает достаточно медленно [117]. Например, за 6 часов отжига при 900 °С толщина образовавшегося оксида кремния составила всего около двух нанометров.

В связи с вышеперечисленным представляется обоснованным использование Si_3N_4 в качестве барьерного слоя между гексаферритом бария и кремнием. Более того, имеются некоторые практические подтверждения целесообразности такого подхода. В работе [118] на кремний наносили Si_3N_4 или SiO_2 , а затем пленки аморфного оксида алюминия и

гексаферрита бария. Фактически оказалось, что использование Si_3N_4 способствует усилению анизотропии магнитных свойств и повышению кристалличности ВаМ.

Пленки со структурой ВаМ/ Si_3N_4 /Si.

В данном эксперименте были изготовлены образцы ВаМ/ Si_3N_4 /Si с различной толщиной нитрида кремния (50 и 200 нм).

Рентгеновская дифрактограмма и снимок поверхности пленки ВаМ/ Si_3N_4 (50 нм)/Si продемонстрированы на рисунках 24 и 25, соответственно. Как можно заметить, кристаллические фазы представлены только гексаферритом бария (и подложкой), что в некоторой степени подтверждает инертность и аморфность Si_3N_4 , а также его эффективность в качестве барьера. Тем не менее, помимо интенсивных пиков ВаМ (001) наблюдаются три рефлекса других плоскостей. Происхождение этих рефлексов понятно из оптических снимков поверхности. Как и в случае ВаМ/ Al_2O_3 /Ti/Si, пленка покрыта вспучиваниями, в которых ориентация зерен нарушается. Изначально (001)-ориентированные кристаллиты «наклоняются», что приводит к появлению рефлексов с индексами $h, k \neq 0$. Так в обоих образцах (ВаМ/ Al_2O_3 /Ti/Si и ВаМ/ Si_3N_4 (50 нм)/Si) наличие вспучиваний отразилось в виде появления пика (012), а также рефлекса более высокого порядка (024) в случае ВаМ/ Si_3N_4 (50 нм)/Si. Вдобавок, при использовании Si_3N_4 (50 нм) на дифрактограмме обнаружен пик (107), который является одним из наиболее интенсивных рефлексов изотропного ВаМ, но в принципе подходит и под концепцию «наклоненных» (001) зерен.

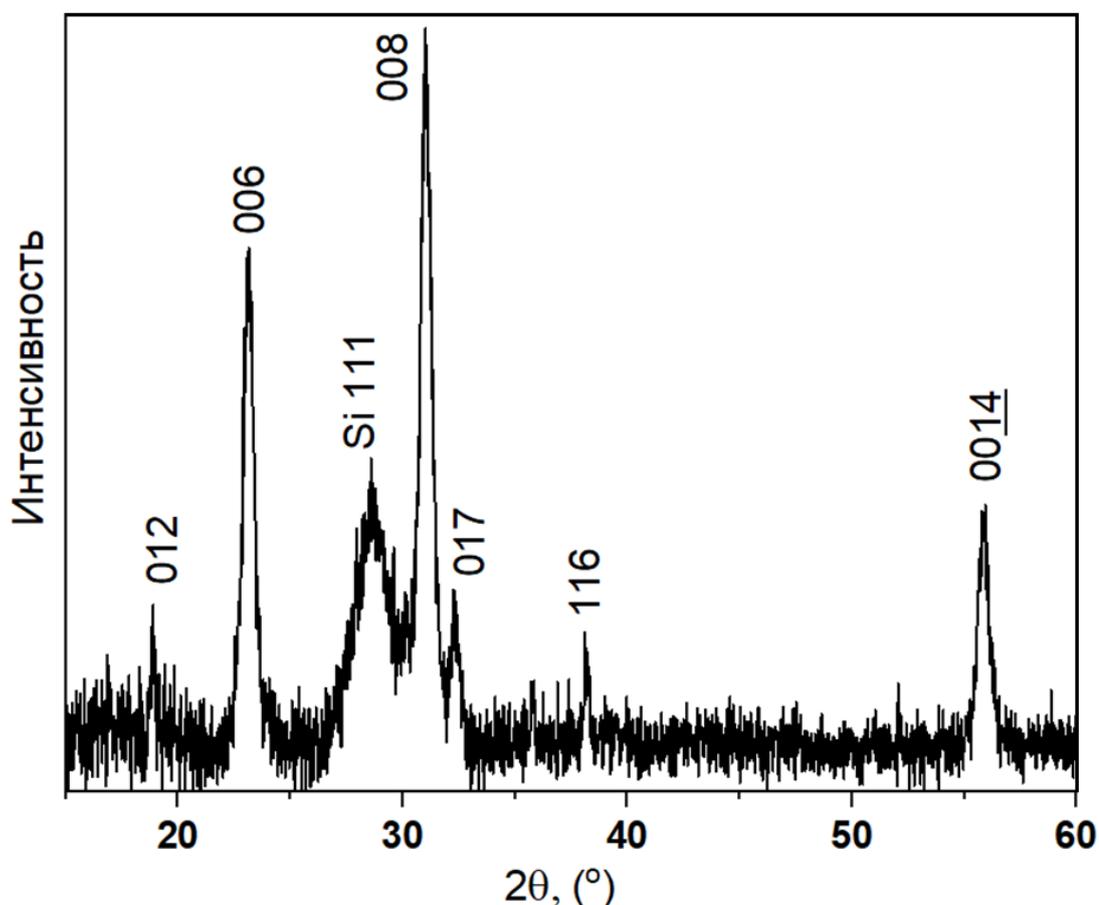


Рисунок 24 – Рентгеновская дифрактограмма пленки ВаМ/ Si_3N_4 (50 нм)/Si

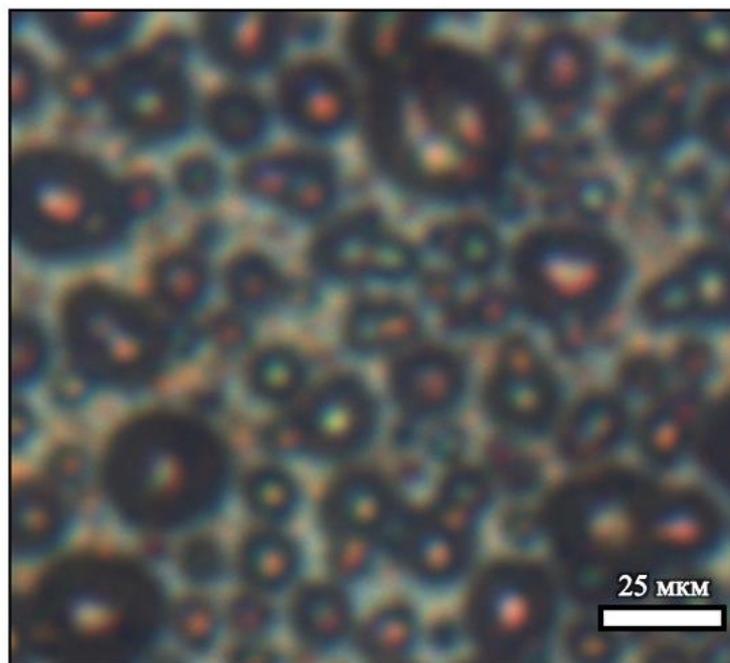


Рисунок 25 – Оптическая фотография пленки BaM/Si₃N₄(50 нм)/Si

Результаты аналогичных измерений образца BaM/Si₃N₄(200 нм)/Si представлены на рисунках 26 и 27. На поверхности пленки наблюдаются не только вспучивания, но и места полного отрыва пленки. Похоже, что в данном образце величина механических напряжений была больше, чем в предыдущем случае. Эта разница оказала влияние и на вид дифрактограммы, на которой изменился набор пиков гексаферрита. По-прежнему наиболее интенсивные рефлексы принадлежат семейству (001), но среди прочих присутствует лишь пик (019). Вероятно, из-за величины напряжений изменилась конфигурация вспучиваний (радиус кривизны), что повлекло за собой изменение угла наклона кристаллитов. Кроме того, появились рефлексы сторонних фаз. Установить их принадлежность однозначно затруднительно, но можно привести следующую интерпретацию. При разрыве вспучивания BaM нижележащая поверхность (Si₃N₄ или SiO₂) стала доступна атмосферному кислороду, вследствие чего произошло образование SiO₂ с его последующей кристаллизацией. В пользу этого предположения говорит совпадение данных пиков с рефлексами на дифрактограмме термически окисленной пластины кремния, полученной в работе [119]. Оксид кремния имеет множество полиморфных модификаций, значительная часть из которых способна переходить одна в другую при атмосферном давлении и температуре < 900 °C [120]. Наиболее стабильными фазами SiO₂ являются кварц, кристобалит и тримит. Каждая из этих фаз имеет метастабильные модификации. Согласно правилу ступеней Оствальда [121], при кристаллизации сначала образуются метастабильные фазы, которые в обычных условиях впоследствии переходят в стабильные. Учитывая специфику образования SiO₂ в исследуемом образце, наличие метастабильных фаз не исключено. Таким образом, количество вариантов возможных кристаллических структур SiO₂ слишком затрудняет идентификацию и индексирование конкретных рефлексов. В связи с нецелесообразностью подробного разбора этой темы в контексте данной работы следует допустить упрощенную интерпретацию обсуждаемых рефлексов и ограничиться их групповой маркировкой («SiO₂»).

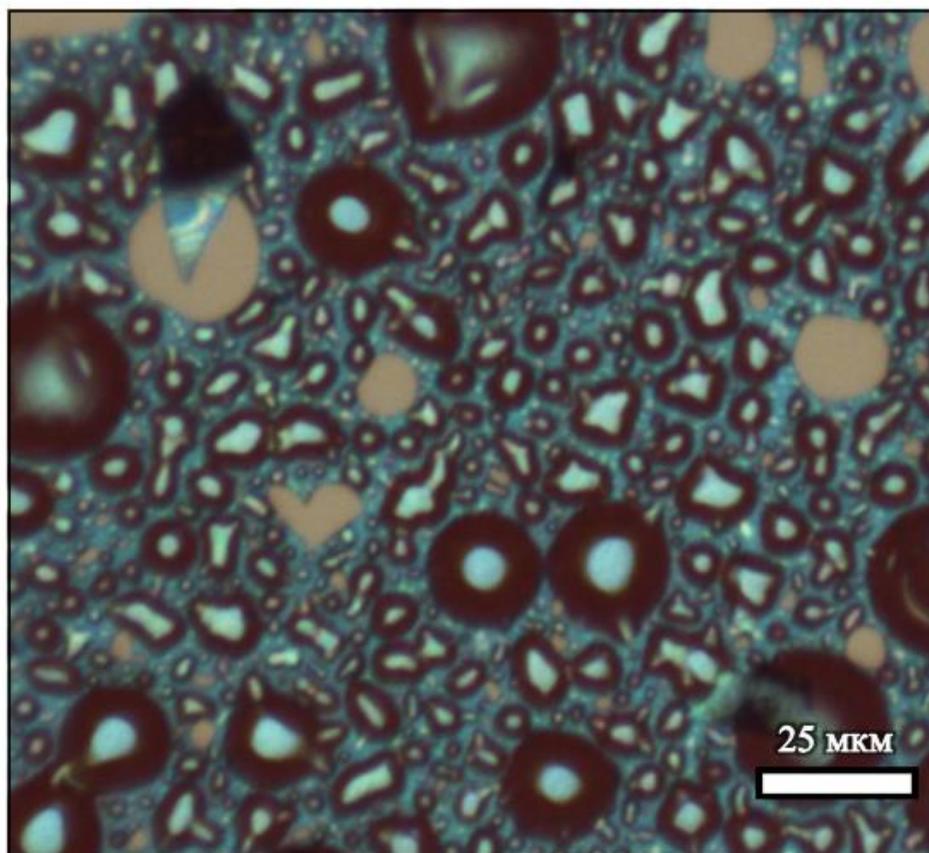


Рисунок 26 – Оптическая фотография пленки ВаМ/Si₃N₄(200 нм)/Si

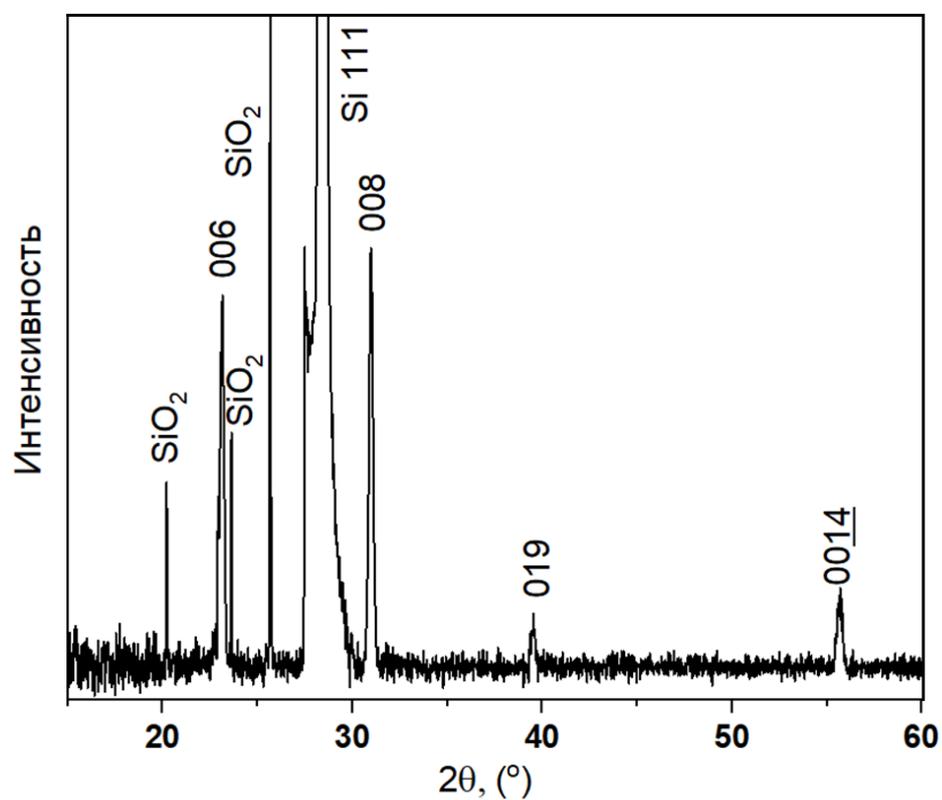


Рисунок 27 – Рентгеновская дифрактограмма пленки ВаМ/Si₃N₄(200 нм)/Si

Стоит заметить, что с течением времени вспучивания в пленках увеличивались в размерах, вплоть до того, что стали заметны невооруженным глазом.

Поскольку в образцах ВаМ/Si₃N₄/Si не выявлено признаков взаимной диффузии, то можно считать, что Si₃N₄ выполняет барьерные функции. В таком случае для получения качественных пленок ВаМ необходимо решить проблему механических напряжений в структурах такого типа. Из очевидной корреляции между толщиной пленки нитрида и степени деградации пленки ВаМ следует, что источником напряжений является именно Si₃N₄. В то же время, на части пленки нитрида кремния, прикрытой во время напыления ВаМ для создания «ступеньки» под измерение толщины профилометром, не появилось никаких дефектов после отжига. Это значит, что ВаМ также вносит вклад в напряжения, что, в принципе, ожидаемо и обсуждалось ранее – кристаллизация из аморфного состояния приводит к сокращению объема и, следовательно, появлению напряжений сжатия. Тем не менее, как показали результаты прошлых экспериментов, образование ВаМ не всегда приводит к появлению вспучиваний, а значит, имеет место усиление общих сжимающих напряжений в структуре ВаМ/Si₃N₄/Si за счет присутствия нитрида кремния. Действительно, пленкам Si₃N₄ часто свойственно наличие внутренних напряжений [122], в том числе и сжимающих, хотя их характер может меняться в зависимости от условий синтеза [123]. Вообще, многие характеристики пленок Si₃N₄ зависят от технологического режима их получения. В большинстве случаев это связано с составом: соотношением Si/N, включениями О и Н. В контексте поставленной задачи интерес представляет ТКЛР полученных пленок нитрида, который бы позволил количественно оценить величину возникающих напряжений. Как подтверждается в [124], он тоже зависит от условий синтеза и пользоваться сторонними данными для его оценки может быть контрпродуктивно. Непосредственные измерения ТКЛР требуют наличия специального оборудования и вообще отдельного исследования. В связи с этим вопрос релаксации напряжений в пленках ВаМ/Si₃N₄/Si решался скорее эмпирически, с использованием предпосылок, основанных на ранее полученных результатах и общих закономерностей поведения материалов.

Пленка со структурой ВаМ/Al₂O₃/Si₃N₄/Si.

Как уже упоминалось, в пленках нитрида кремния возможно получить остаточные механические напряжения разного знака. Этот эффект используется для управления величиной напряжений посредством получения пленки из нескольких слоев, нанесенных при различных условиях [125]. Иными словами, один из способов избавиться от напряжений в пленке – покрыть ее материалом, в котором напряжения носят противоположный характер. В данном эксперименте в качестве такого материала использовался Al₂O₃. Этот выбор обусловлен двумя предпосылками. Во-первых, использованием оксида алюминия как буферного слоя между нитридом кремния и гексаферритом бария в работе [118]. Во-вторых, отсутствием вспучиваний в пленке ВаМ/Al₂O₃/TiO₂/(SiO₂)/Si, которые, скорее всего, должны были возникнуть, если бы вместе с ВаМ напряжения сжатия возникали бы и в Al₂O₃.

Дифрактограмма пленки со структурой ВаМ/Al₂O₃/Si₃N₄/Si представлена на рисунке 28. Как видно, сторонние фазы отсутствуют, в том числе и диоксид кремния. Рефлексов от Al₂O₃ и Si₃N₄ также не наблюдается, что подтверждает аморфность этих фаз. Все пики гексаферрита бария представлены семейством (001). Если предыдущие заключения верны, то в образце с подобной дифрактограммой не должно наблюдаться

вспучиваний. Действительно, на поверхности пленки не обнаружено макроскопических дефектов (рисунок 29 (а)). Микроструктура поверхности представлена только кристаллитами округлой формы (рисунок 29 (б)), что хорошо согласуется с данными рентгеновской дифрактометрии.

Итоги экспериментов

В композиции ВаМ/Si₃N₄/Si слой нитрида кремния полностью выполняет требуемые от него функции: замедляет диффузию кремния и кислорода и остается в достаточной степени аморфным после отжига, что в совокупности приводит к формированию в пленке гексаферрита бария кристаллографической текстуры (00l). Однако полученные в данной работе пленки Si₃N₄ характеризовались относительно высокими значениями остаточных напряжений сжатия, что привело к образованию в структуре ВаМ/Si₃N₄/Si дефектов и разрушению пленки. Для компенсации этих напряжений использовался дополнительный буферный слой Al₂O₃, введение которого стабилизировало структуру и сделало возможным получение целостной пленки ВаМ (00l).

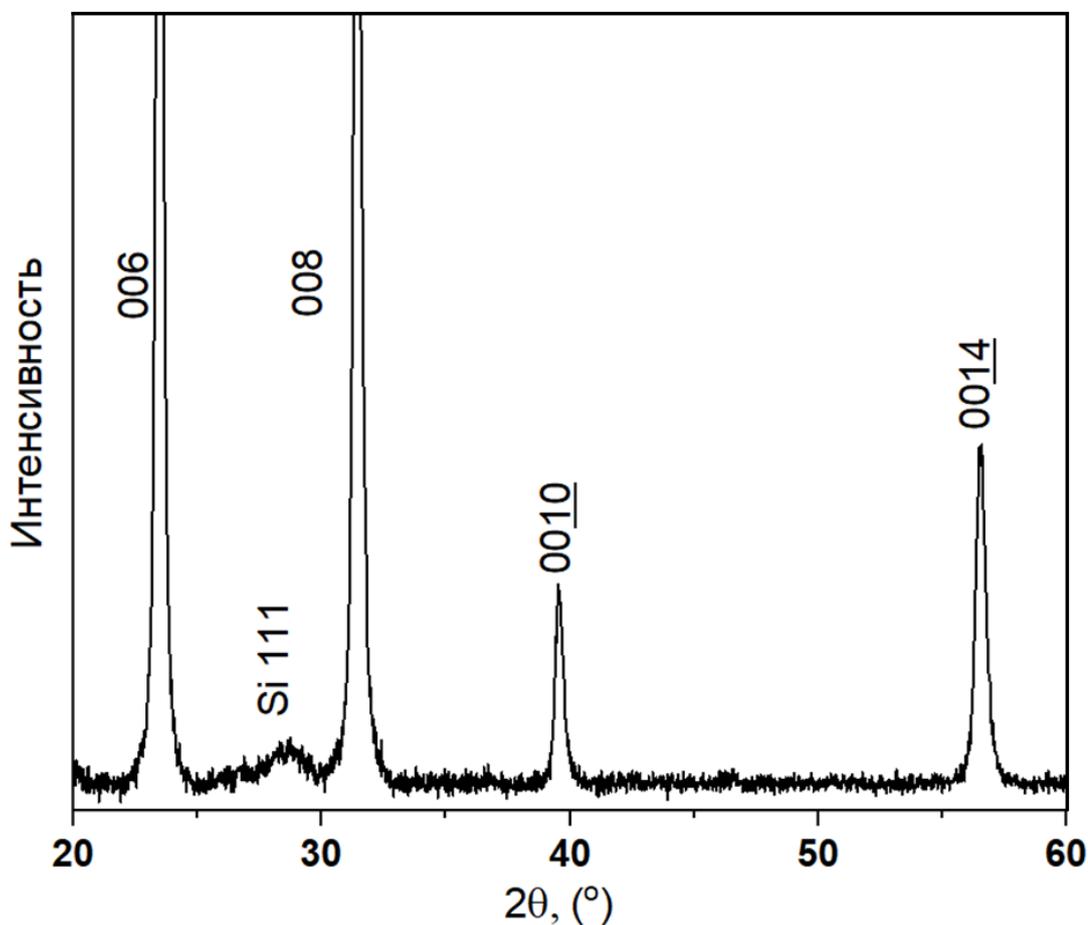


Рисунок 28 – Рентгеновская дифрактограмма пленки ВаМ/Al₂O₃/Si₃N₄/Si

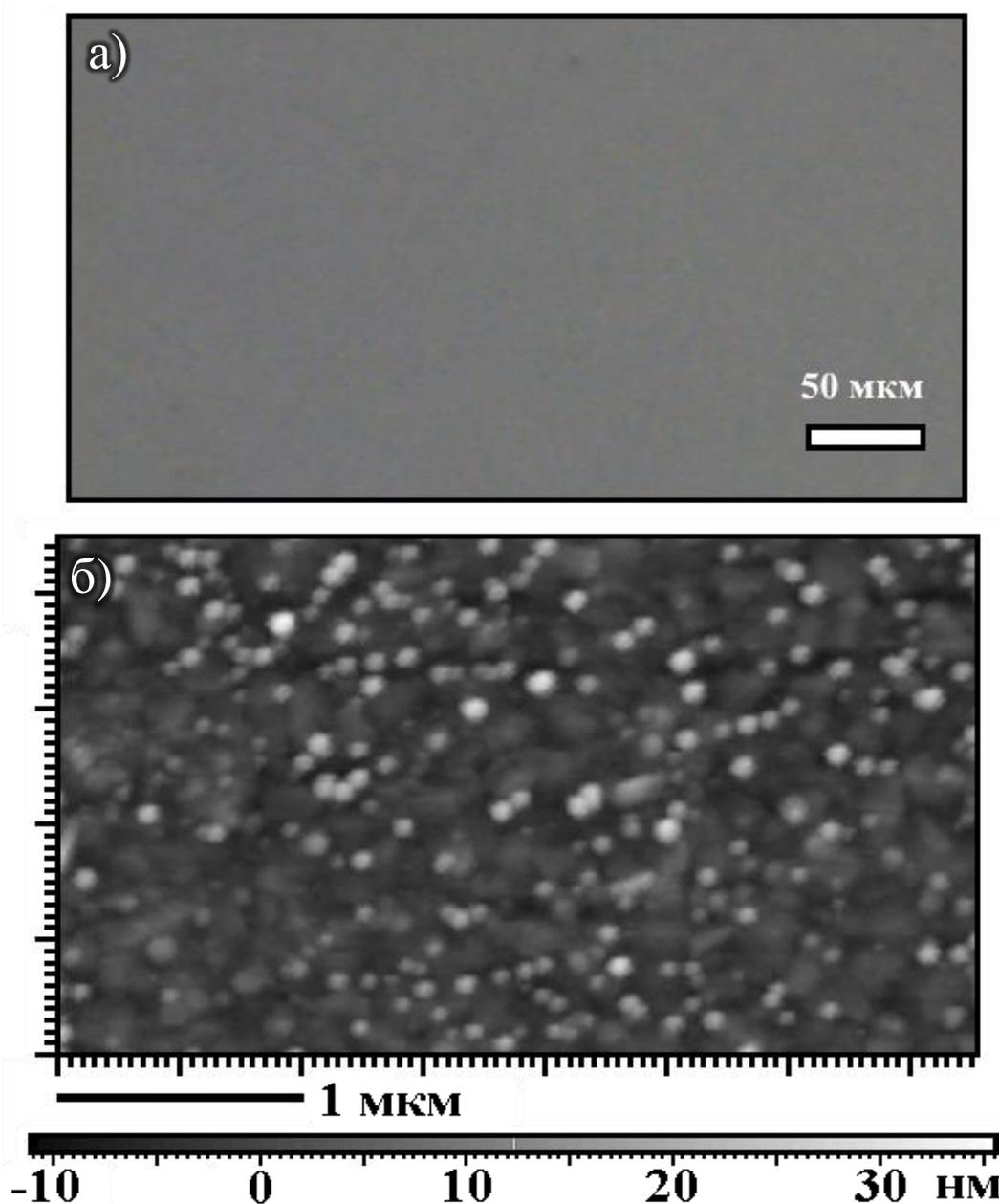


Рисунок 29 – Оптическая фотография (а) и АСМ-изображение (б) пленки $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$

3.3 Влияние режимов отжига на структуру пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$

Как известно, большая часть магнитных характеристик материала зависят от его микроструктуры, что справедливо и для случая тонких пленок. В связи с этим для корректировки функциональных свойств пленок ВаМ возможность менять микроструктуру может быть полезна. Одной из характеристик микроструктуры является размер зерен, который, в случае пленок, коррелирует с величиной механических напряжений [126].

В данной серии экспериментов были синтезированы образцы типа $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. Факторами, влияющими на величину напряжений, выступали предварительный отжиг подложек и толщина Al_2O_3 . Зависимость величины напряжений

от толщины присуща пленкам различных материалов [126] и Al_2O_3 не является исключением [127]. Термическая обработка также может влиять на механические напряжения в пленках посредством различных механизмов. К примеру, в связи с условиями синтеза пленки Si_3N_4 часто содержат водород [128]. Положительная корреляция между концентрацией водорода в Si_3N_4 и величиной напряжений сжатия была показана в работе [129]. При высокотемпературном отжиге водород довольно быстро диффундирует из пленки в подложку [130], вследствие чего напряжения в Si_3N_4 уменьшаются.

Помимо изучения влияния режима отжига $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ на микроструктуру пленок ВаМ, интерес также представляет более подробное исследование образцов такого типа на предмет дефектообразования и возможности увеличения толщины пленок гексаферрита без ухудшения их текстуры.

Образцы серии «ОО»

В данной серии нанесения гексаферрита не проводилось, поскольку уже в пленках $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ возникли макроскопические дефекты. Увеличение толщины Al_2O_3 приводило к своеобразной эволюции дефектов.

В образце ОО-50 дефекты представлены цветными точками (рисунок 30(а)). Вероятно, их можно отнести к локальным вспучиваниям, а результирующие напряжения в пленке считать сжимающими. Такой вывод правомерен в связи с тем, что для этого образца соотношении толщин $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$, то есть количественно больше именно того материала, который характеризуется наличием сжимающих напряжений. Кроме того, похожего вида дефекты наблюдались в других образцах, для которых сделано аналогичное заключение о характере напряжений.

В случае ОО-100 дефекты имеют несколько другой вид (рисунок 30(б)), не имеющий аналогов среди исследуемых пленок, поэтому обоснованно установить характер результирующих напряжений в этом образце затруднительно.

На поверхности образца ОО-200 наблюдаются трещины (рисунок 30(в)), что однозначно характеризует результирующие напряжения как растягивающие. Учитывая, что в данном случае соотношение толщин $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5$, то характер напряжений должен быть обусловлен именно Al_2O_3 . Таким образом, окончательно можно заключить, что получаемым пленкам Al_2O_3 присущи растягивающие напряжения.

Характер взаимосвязи величины напряжений и толщины Al_2O_3 наглядно представлен на рисунке 30(г). Данный снимок сделан в области пластины, маскированной для создания «ступеньки» под измерения толщины. Наличие маски создавало «тень», в которой толщина пленки занижена из-за уменьшения интенсивности потока распыленных атомов. Хорошо видно, что в областях с наименьшей толщиной дефекты отсутствуют, а по мере утолщения пленки их концентрация возрастает.

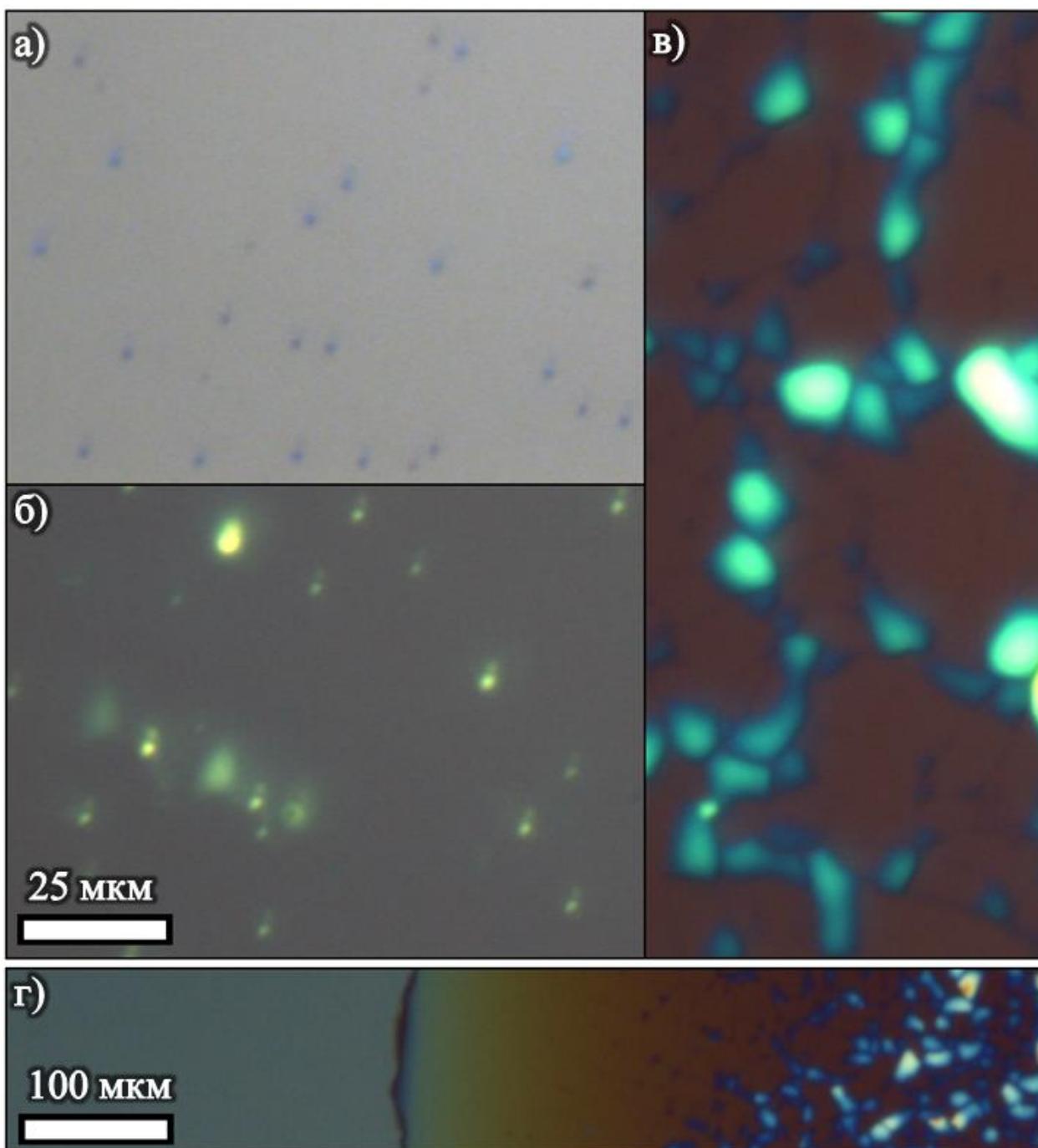


Рисунок 30 – Оптические фотографии образцов ОО-50 (а), ОО-100 (б) и ОО-200 (в, г)

Образцы серии «ОБ»

Осмотр поверхности образцов перед нанесением ВаМ не выявил наличия макроскопических дефектов. В этом случае, учитывая результаты исследования серии «ОО», можно сделать вывод, что именно отжиг индуцирует растяжение Al_2O_3 .

Фотографии поверхностей образцов после нанесения и отжига ВаМ представлены на рисунке 31. Как можно заметить, толщина Al_2O_3 оказала влияние на вид пленки: при 50 нм крупных дефектов не обнаружено, но поверхность выглядит шероховатой; при 100 нм наблюдаются небольшие вспучивания; при 200 нм – поверхность бездефектна. Эти различия можно объяснить тем, что в образцах ОБ-50 и ОБ-100 напряжений растяжения, возникающих в Al_2O_3 недостаточно, чтобы полностью скомпенсировать сжимающие напряжения в Si_3N_4 и ВаМ. В образце ОБ-200, по-видимому, величины результирующих

напряжений недостаточно для образования макроскопических дефектов. С другой стороны, по такой логике в образце ОБ-50 должно было наблюдаться больше вспучиваний, чем в ОБ-100. Разрешить это противоречие можно так: если напряжение ОБ-100 действительно меньше, то для его релаксации достаточно образования локальных вспучиваний небольшого радиуса, что и наблюдается. В случае ОБ-50 дефектообразование, в силу большей величины напряжений, происходит повсеместно, поэтому количество дефектов больше. Увеличение числа дефектов допускает уменьшение их радиуса, в том числе и настолько, что вспучивания не разрешаются микроскопом и на фотографии проявляются как шероховатость поверхности. Также возможно, что в случае ОБ-50 имел место другой релаксационный механизм.

Микрорельеф поверхности образцов серии «ОБ» также существенно зависит от толщины Al_2O_3 . Как видно (рисунок 32), пленка ОБ-200 покрыта округлыми зернами ГФ с узким распределением по размерам. Также этот образец отличается высокой степенью однородности микрорельефа, небольшим разбросом по высоте. В случае ОБ-100 подавляющее большинство кристаллитов также имеют округлую форму, но встречаются и игольчатые зерна. Кроме того, некоторые кристаллиты значительно выступают над поверхностью. Причиной перечисленных особенностей также могут быть напряжения. Некоторые исследователи утверждают, что образование неориентированных зерен может быть связано с напряжениями [131]. Действительно, напряжения вносят определенный вклад в общую энергию системы, а значит ее минимум (в рассматриваемых случаях) больше не будет определяться только поверхностной энергией граней образующихся кристаллитов ВаМ. Что касается выступающих зерен – такого рода дефекты в тонких пленках давно известны, в иностранной литературе для их обозначения используется термин «hillocks» [132]. Считается, что образование выступов связано с чрезмерным массопереносом в области повышенных напряжений, что приводит к их релаксации [133]. Крупные структуры, наблюдаемые на поверхности образца ОБ-50, тоже могут относиться к этому классу дефектов. Так, выступы аналогичной геометрической формы были обнаружены в металлических пленках в работе [134]. Увеличенные размеры выступов в ОБ-50 могут свидетельствовать о больших напряжениях в этой пленке, а так же о том, что релаксация этих напряжений осуществлялась посредством преобразования микроструктуры, а не формирования макроскопических вспучиваний. С другой стороны, эти выступы похожи на элементы рельефа, наблюдаемые в пленке ВаМ/ Al_2O_3 /Si и могли бы отражать наличие сторонних силикатных фаз, но это не соотносится с рентгеновской дифрактограммой данного образца, на которой присутствуют только рефлексы ВаМ типа (001).

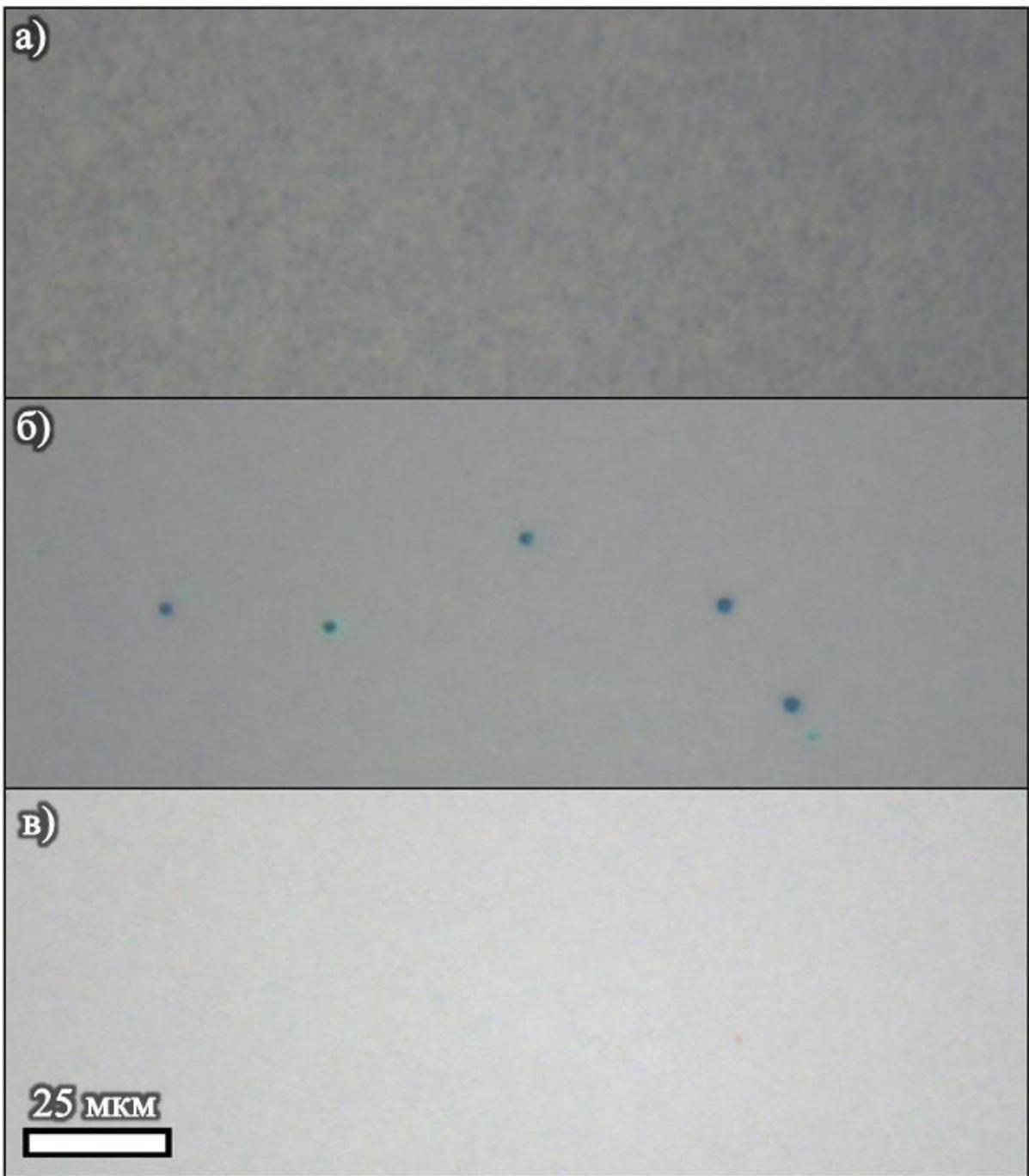


Рисунок 31 – Оптические фотографии образцов ОБ-50 (а), ОБ-100 (б) и ОБ-200 (в)

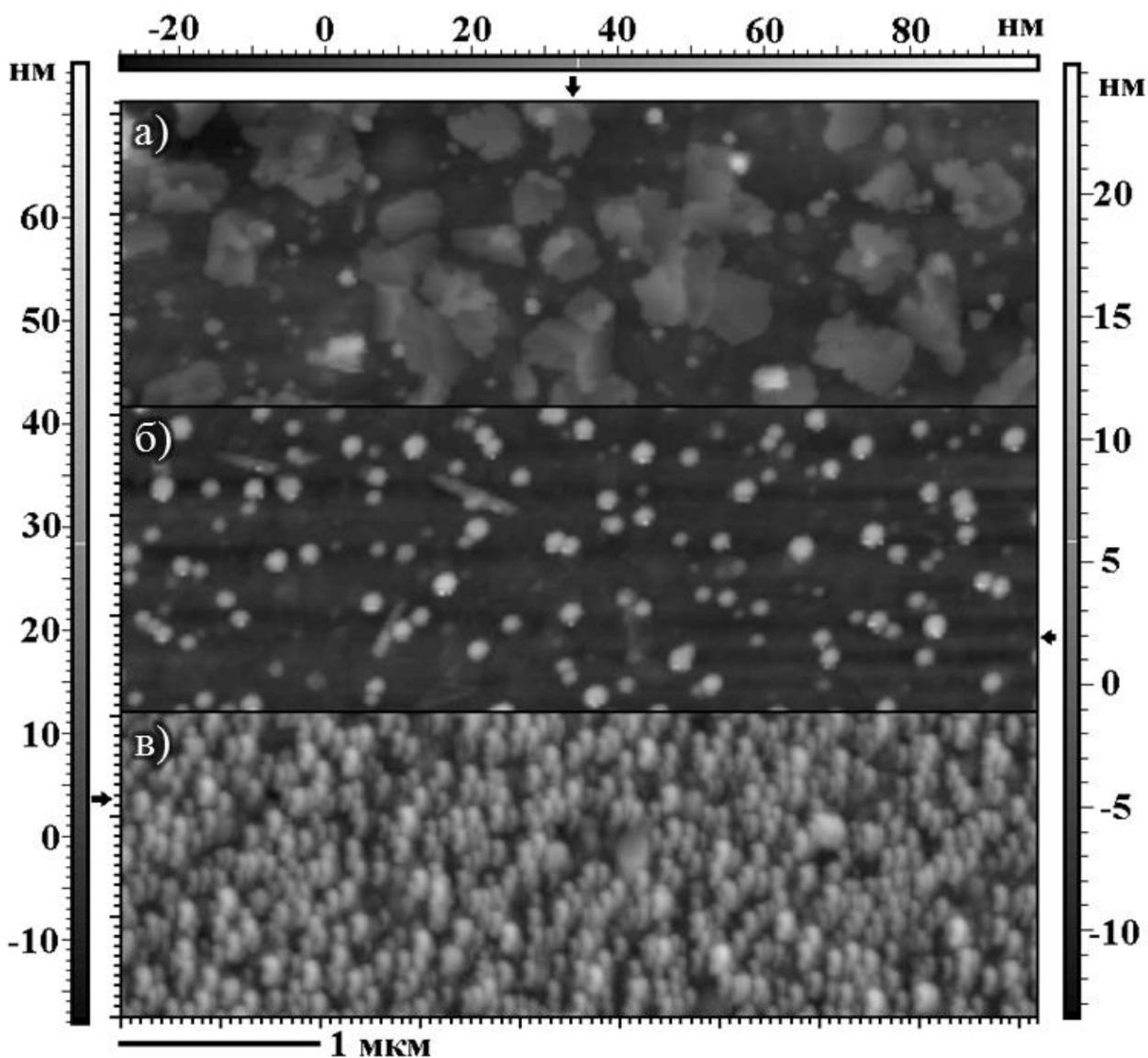


Рисунок 32 – АСМ-фотографии образцов ОБ-50 (а), ОБ-100 (б) и ОБ-200 (в)

Образцы серии «ББ»

Перед нанесением гексаферрита макроскопических дефектов в пленках оксида алюминия обнаружено не было.

Снимки поверхности после отжига пленок ВаМ демонстрируют тренд, наблюдаемый в серии «ОБ»: при малых толщинах Al_2O_3 (50 и 100 нм) наблюдаются вспучивания небольшого радиуса, а при толщине Al_2O_3 200 нм – бездефектная поверхность (рисунок 33).

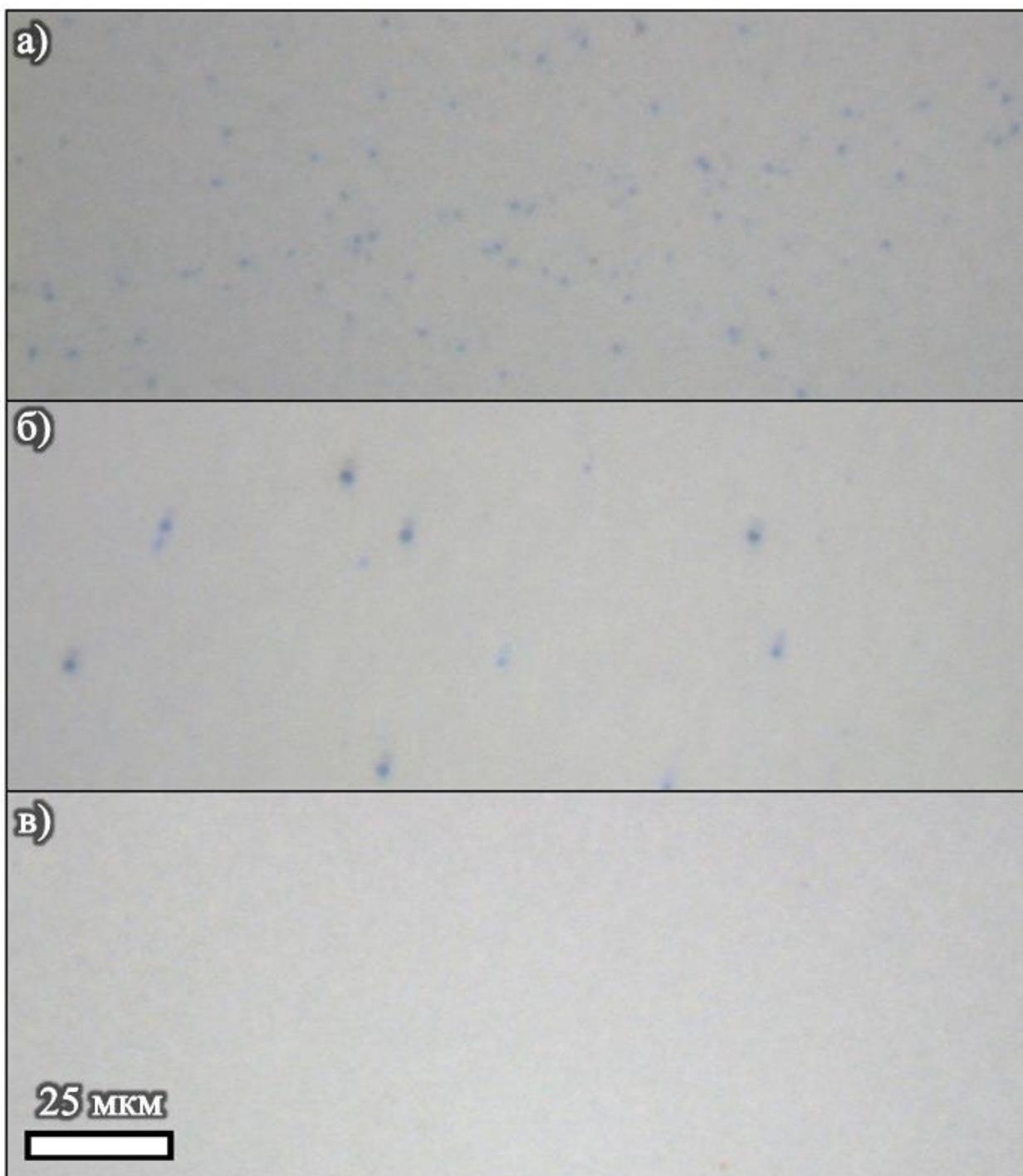


Рисунок 33 – Оптические фотографии образцов ББ-50 (а), ББ-100 (б) и ББ-200 (в)

Аналогично, толщина Al_2O_3 оказала влияние и на микроструктуру гексаферрита, однако наблюдаемые различия заключались лишь в концентрации выступов (рисунок 34). Интересно, что в отличие от ОБ-200, микроструктура ББ-200 неоднородна, наблюдаются выступы, а значит эта пленка была под действием больших напряжений. Тогда можно предположить, что при отжиге напряжения в Si_3N_4 снижаются. С другой стороны, сравнение микроструктуры образцов ОБ-100 и ББ-100 приводит к противоположному выводу. В то же время концентрация вспучиваний в ББ-100 выше, а значит напряжения были настолько сильны, что релаксации посредством микроструктурных преобразований

было недостаточно. Аналогичное заключение можно сделать и при рассмотрении пары ОБ-50 и ББ-50.

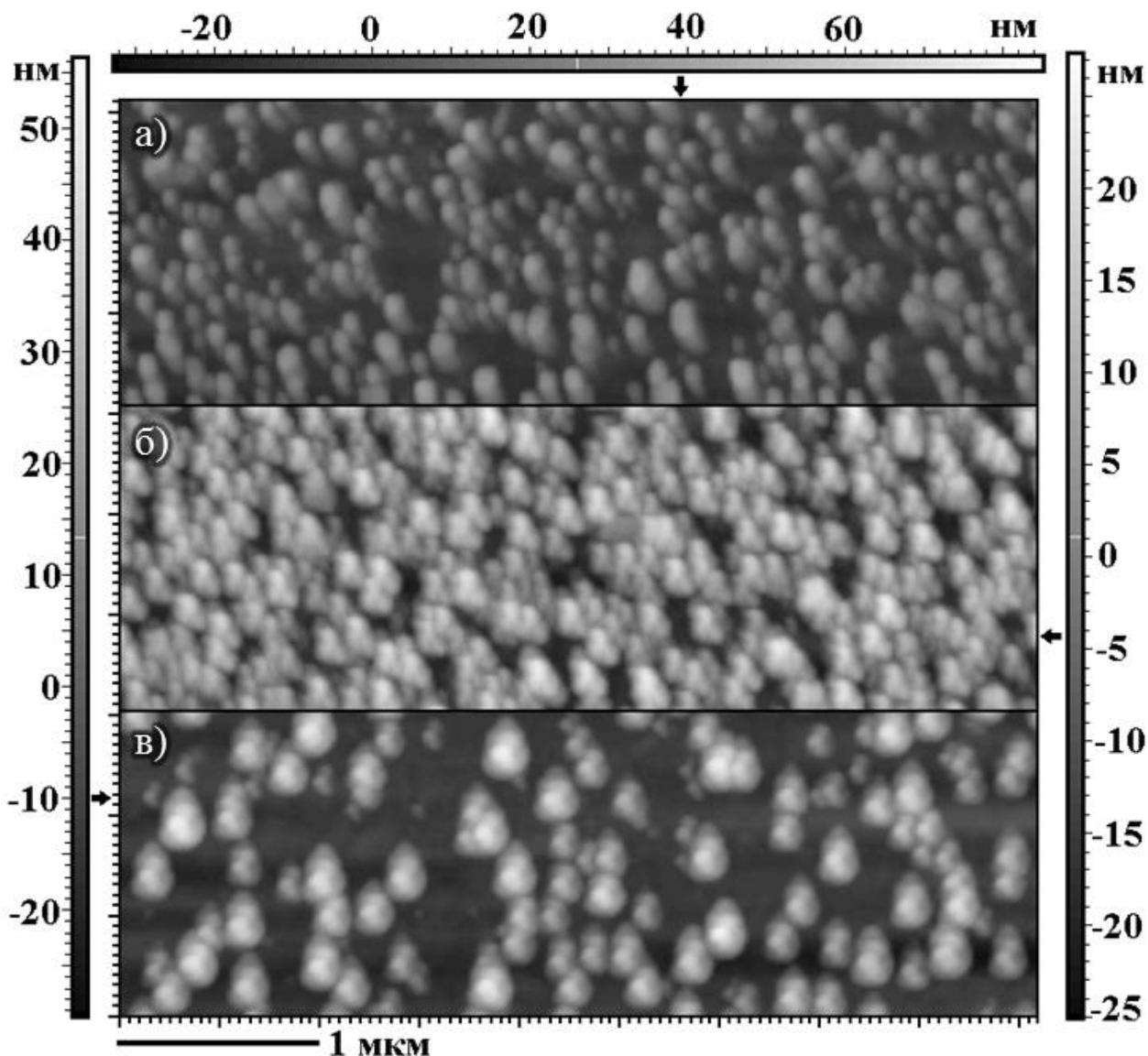


Рисунок 34 – АСМ-фотографии образцов ББ-50 (а), ББ-100 (б) и ББ-200 (в)

Образцы серии «БО»

Несмотря на режим отжига, трещин в Al_2O_3 не появилось. Это можно объяснить лишь тем, что действительно вследствие отжига Si_3N_4 в нем уменьшаются напряжения. Тогда в серии «ОО» напряжения сжатия в нитриде становятся намного слабее, чем растягивающие в оксиде алюминия, так что результирующая величина напряжений достаточна для образования трещин. В серии «БО», где напряжения в нитриде выше, чем в «ОО», результирующие напряжения будут меньше по модулю, и поверхность Al_2O_3 сохранит целостность.

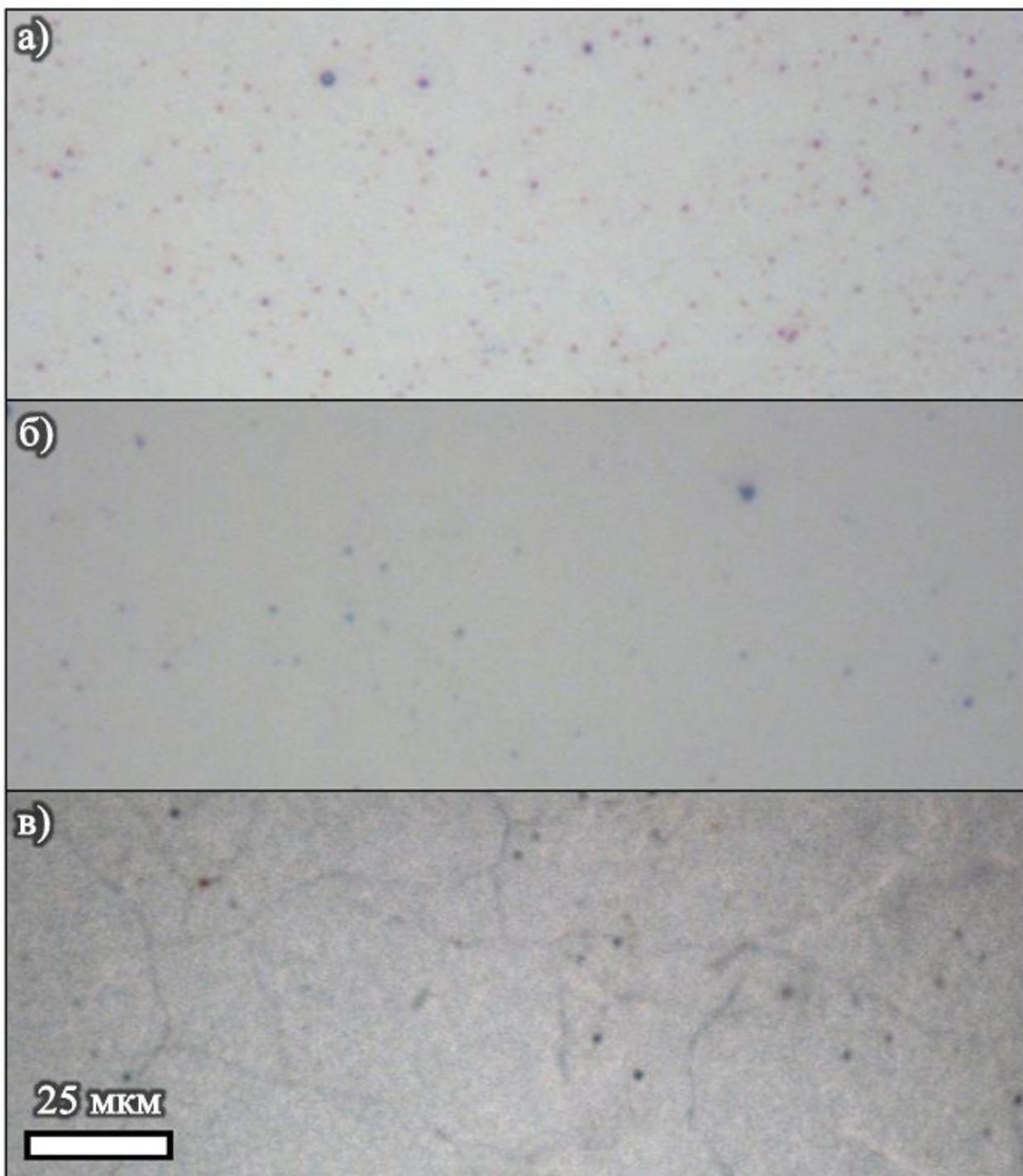


Рисунок 35 – Оптические фотографии образцов БО-50 (а), БО-100 (б) и БО-200 (в)

Поверхность образцов БО-50 и БО-100 покрыта вспучиваниями малого радиуса, как и в пленках предыдущих серий (рисунок 35). Образец БО-200 в этом плане уникальный – он покрыт трещинами. Такой эффект подтверждает заключение по серии «ОО» – отжиг пленки Al_2O_3 усиливает растягивающие напряжения в ней.

С точки зрения микроструктуры образец БО-200 также выделяется. На поверхности БО-200 присутствуют выступы большой площади, аналогичные таковым в образце ОБ-50, хотя их концентрация несколько ниже (рисунок 36). В пленках БО-50 и БО-100 все зерна округлые и имеют близкие размеры, но концентрация выступов достаточно высокая.

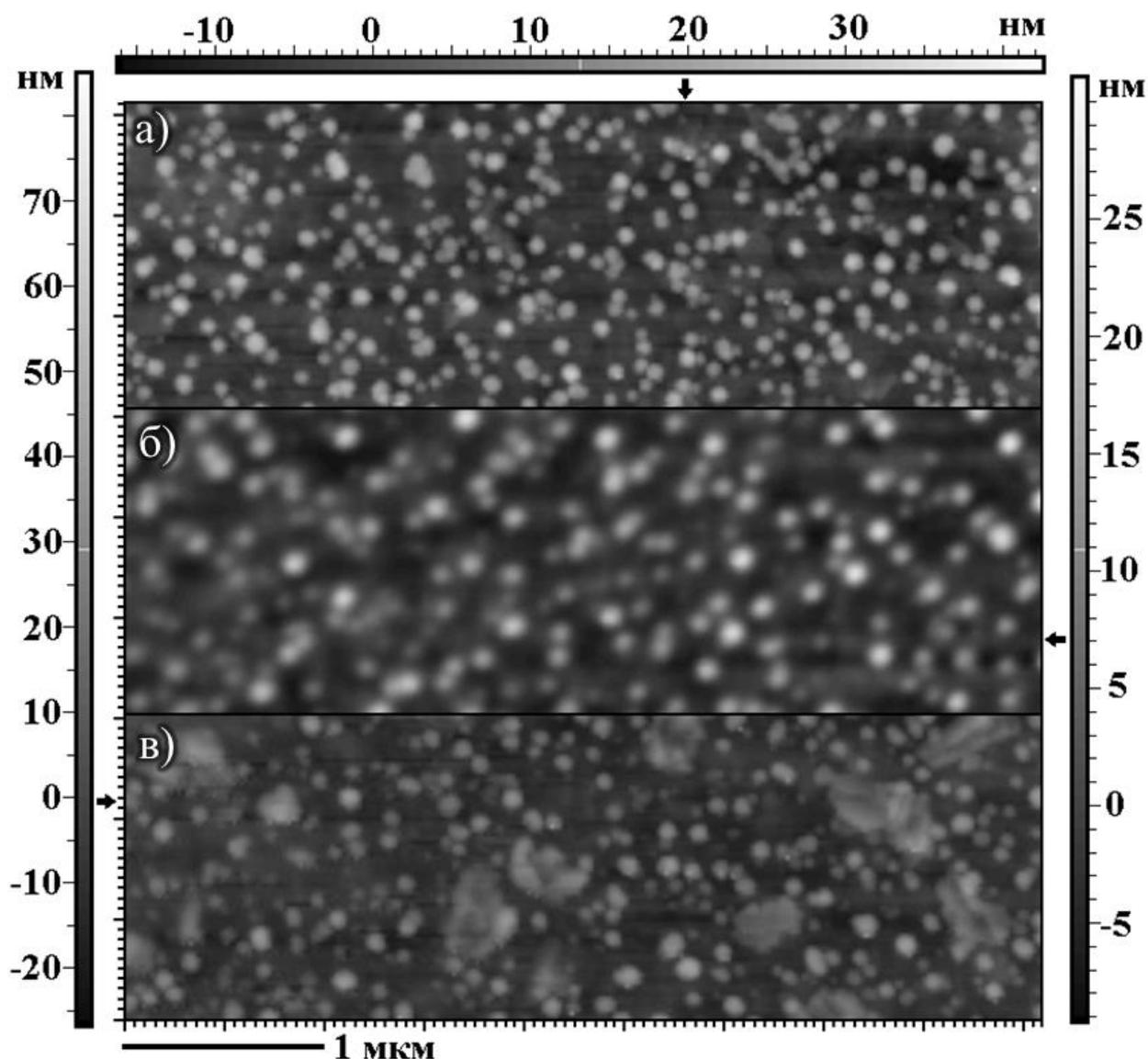


Рисунок 36 – АСМ-фотографии образцов БО-50 (а), БО-100 (б) и БО-200 (в)

Образец ОБ-200 с увеличенной толщиной

Поскольку для применения в планарных СВЧ устройствах необходимы микронные пленки ВаМ, в дальнейшем исследовалась возможность увеличить толщину гексаферрита на структуре $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. Понятно, что простое увеличение времени напыления не сработает, поскольку приведет к появлению неориентированных зерен после кристаллизационного отжига. Сохранить текстуру возможно применив чередование операций нанесения 100 нм ВаМ (монослоя) и отжига. В этом случае первые 100 нм гексаферрита кристаллизуются, наследуя ориентацию подложки. После этого наносятся следующие 100 нм ВаМ, которые кристаллизуются, наследуя текстуру предыдущего слоя. Гипотетически, таким образом можно получить анизотропную пленку любой толщины. Подобный метод был успешно опробован при получении пленки гексаферрита (3 мкм) с текстурой (h00), полученной на сапфире (110) [41].

Для экспериментов с увеличением толщины пленки гексаферрита был выбран образец ОБ-200, как характеризующийся наиболее однородной микроструктурой и отсутствием макроскопических дефектов. Всего на образец было добавлено два

дополнительных слоя. После отжига каждого слоя проводились исследования поверхности. Как видно по АСМ-снимкам (рисунок 37), округлая форма зерен, а значит и текстура, сохраняется, но на пленке появились выступы, увеличился разброс кристаллитов по размерам. Это может быть связано с возросшими напряжениями при добавлении дополнительных слоев гексаферрита. Оптические снимки поверхности (рисунок 38) демонстрируют образование макроскопических дефектов, что подтверждает увеличение напряжений в пленке. Описанные изменения оказали влияние и на вид рентгеновской дифрактограммы (рисунок 39) – помимо пиков ВаМ (001) появились наблюдаемые ранее в дефектных пленках рефлексы (012) и «SiO₂».

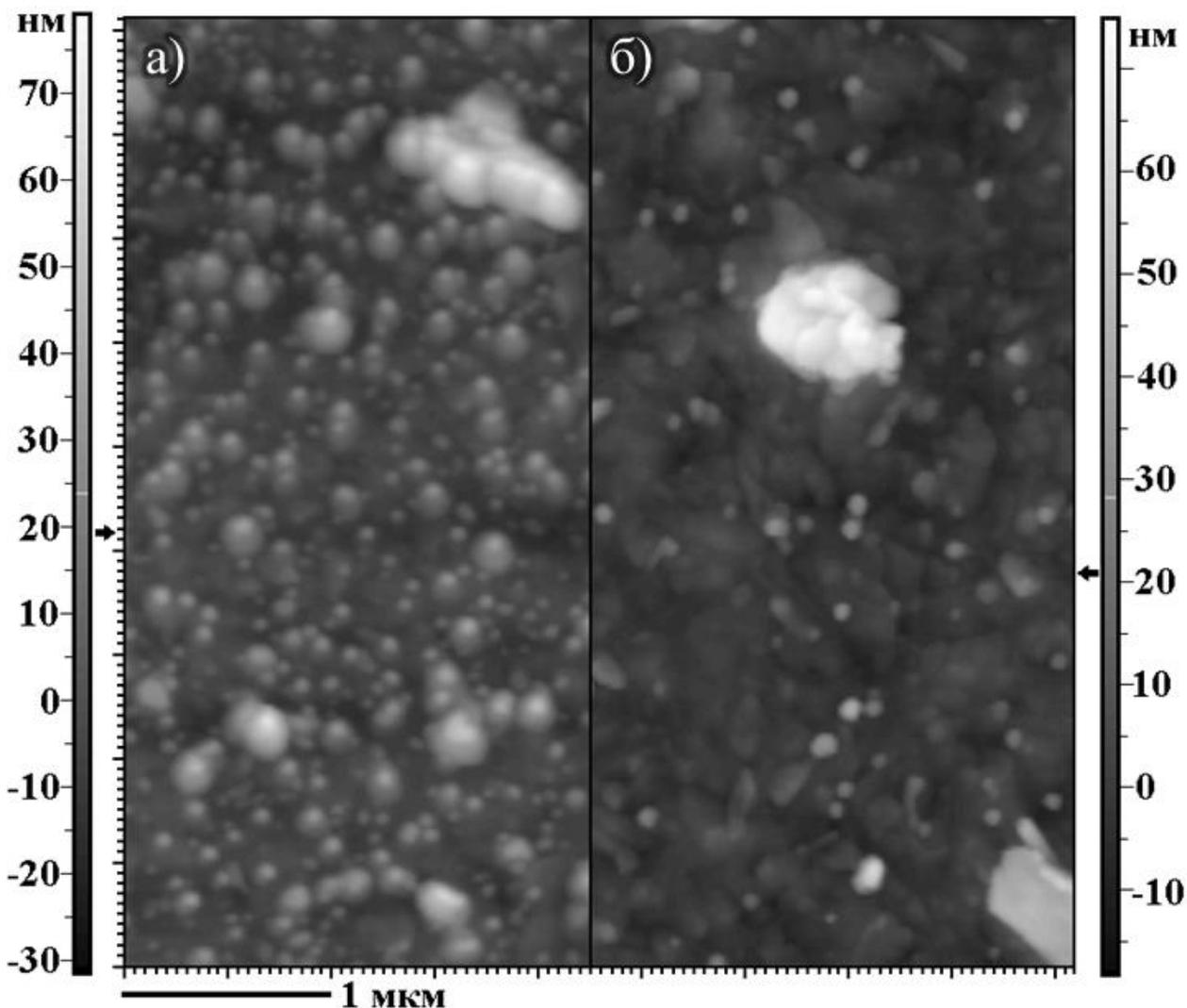


Рисунок 37 – АСМ-фотографии образца ОБ-200 после утолщения ВаМ до 200 нм (а) и 300 нм (б)

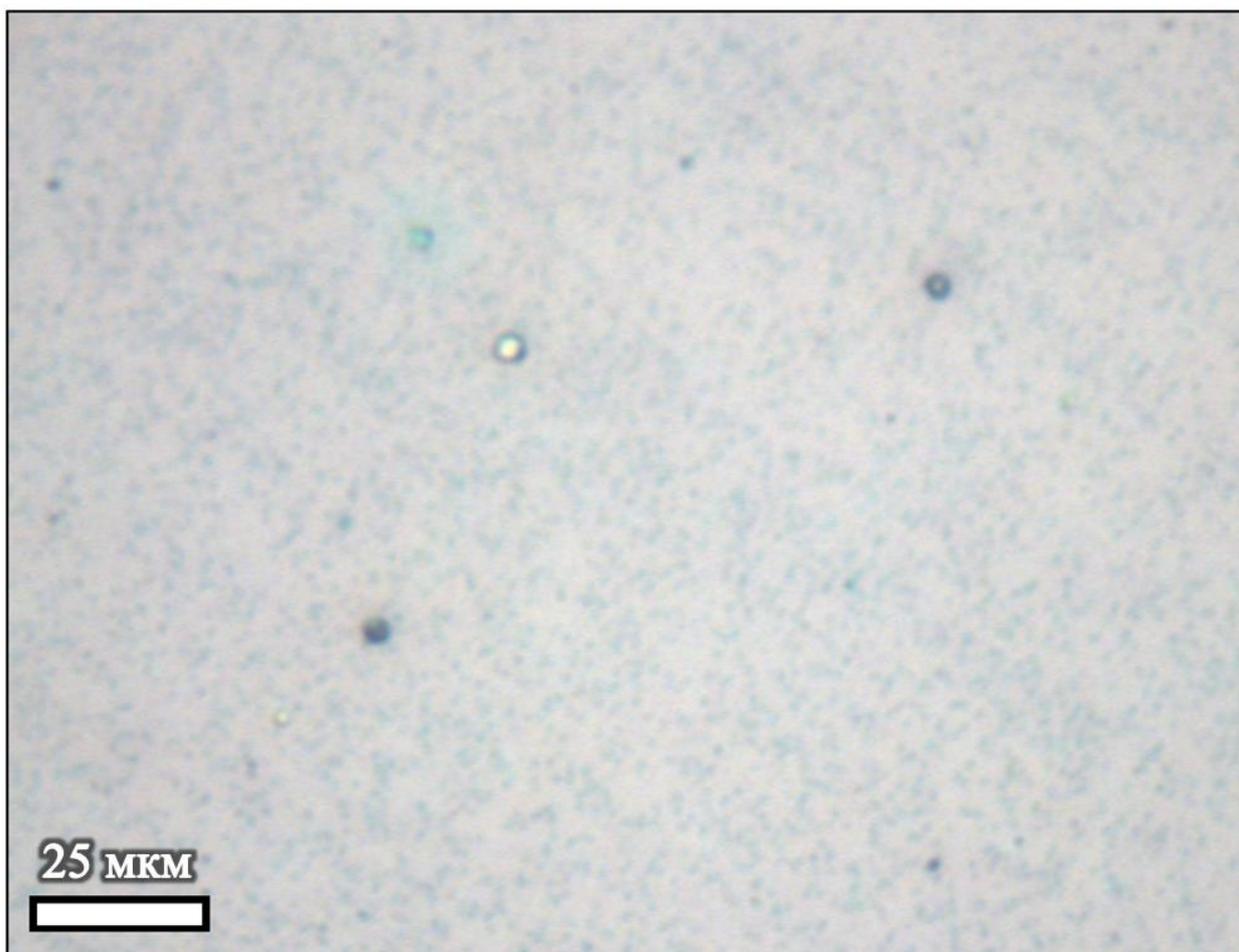


Рисунок 38 – Оптическая фотография образца ОБ-200 после утолщения ВаМ до 300 нм

Итоги экспериментов

В ходе экспериментов было продемонстрировано, что структура ВаМ/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ довольно чувствительна к соотношениям толщин компонентов и режиму предварительной обработки. Эти факторы влияют на величину результирующих напряжений, которая, в свою очередь, отражается на микроструктуре пленок гексаферрита (наличие и концентрация выступов разных форм, размеры и тип кристаллитов), а также может иметь проявления макроскопического характера (вспучивания и трещины). Тем не менее, была продемонстрирована возможность подобрать условия для получения пленки ВаМ бездефектной на макроуровне и однородной в микромасштабе. К сожалению, увеличить толщину гексаферрита с сохранением полученной микроструктуры и целостности пленки не удалось. Таким образом, использование обсуждаемых барьерных слоев для интеграции планарных СВЧ устройств в полупроводниковые схемы маловероятно. Однако исследованные материалы могут найти практическое применение в областях, где отсутствуют ограничения на толщину анизотропных пленок гексаферрита и теоретически возможно использование 100 нм слоев. К таким сферам применения можно отнести, например, устройства спинтроники, в которых гексаферритовая пленка может быть использована в качестве магнитного диэлектрика [21]. Также подобные пленки могут найти применение в устройствах магнитной записи. В настоящее время магнитные ленты для картриджей с высокой плотностью записи изготавливают упорядоченным осаждением наночастиц гексаферрита (~20 нм в диаметре) [135]. В данной работе размеры

зерен гексаферрита в пленках составляли около 50 нм в диаметре, при том, что не использовалось никакого специального подхода для получения именно нанокристаллической структуры.

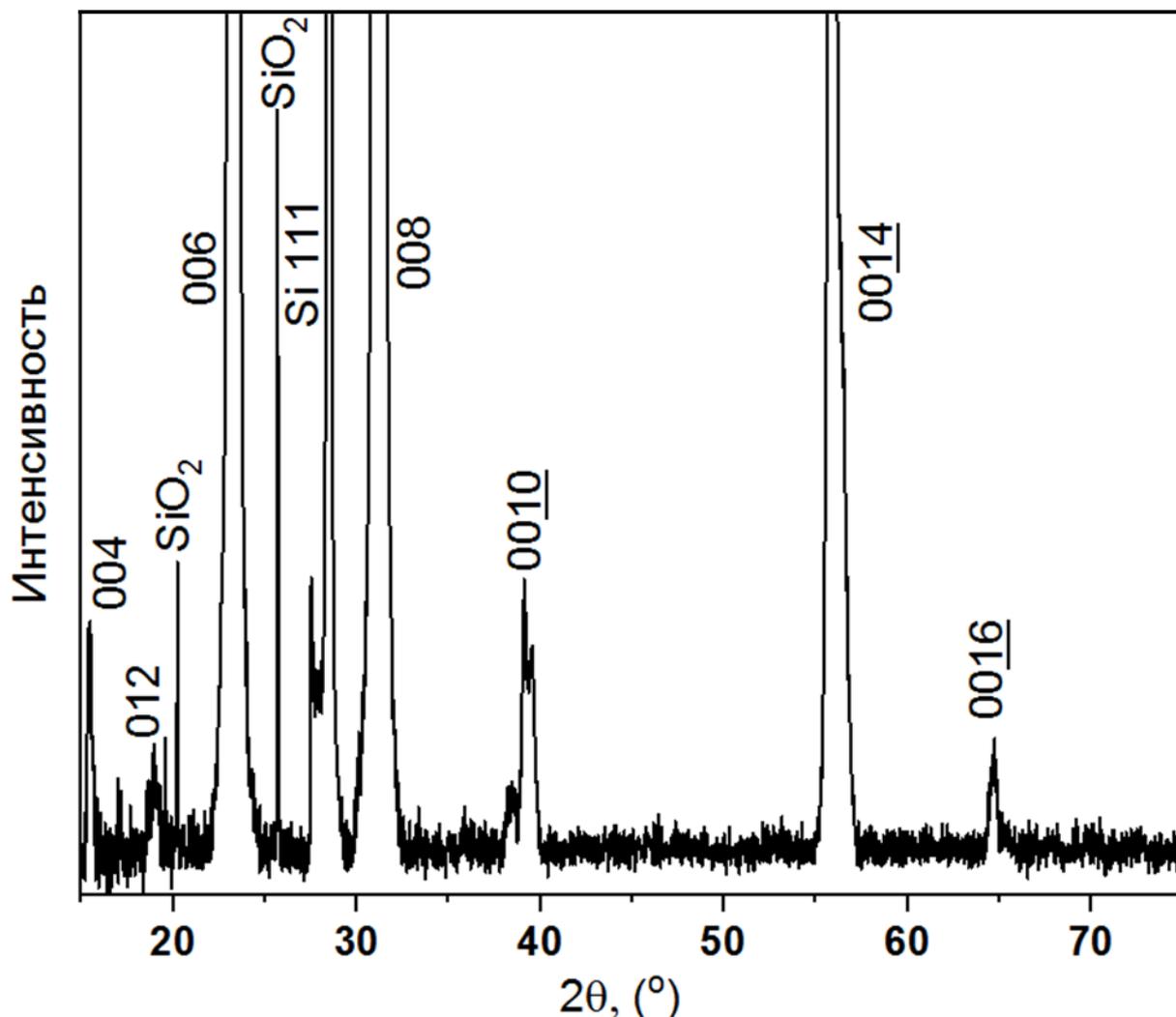


Рисунок 39 – Рентгеновская дифрактограмма образца ОБ-200 после утолщения ВаМ до 300 нм

3.4 Выводы к главе 3

В ходе описанного исследования пленок гексаферрита бария на кремниевых подложках с различными барьерными слоями были установлены следующие положения:

- 1) Пленка Al₂O₃ не может быть использована в качестве диффузионного барьера между ВаМ и Si. При термической обработке структуры ВаМ/Al₂O₃/Si происходит образование сложных силикатных фаз, поглощающих железо и барий из ВаМ настолько интенсивно, что структуры гексаферрита не образуется.
- 2) Пленка Ti не может быть использована в качестве диффузионного барьера между ВаМ и Si. В структуре ВаМ/Ti/Si часть титана окисляется за счет кислорода из ВаМ. При этом

возникают эффекты, сопутствующие оттоку железа из ВаМ, вследствие чего вместо гексаферрита образуется моноферрит бария BaFe_2O_4 .

3) Комбинация слоев $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$ может быть использована в качестве диффузионного барьера между ВаМ и Si. После отжига ВаМ/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Si}$ образуется гексаферрит с текстурой (001). Однако, различные фазовые превращения, протекающие в структуре (кристаллизация гексаферрита, окисление титана, переход анатаз \rightarrow рутил, образование силицидов титана) приводят к сильным изменениям объема, вследствие чего в пленках возникают механические напряжения. Релаксация напряжений осуществляется посредством образования макроскопических дефектов – вспучиваний – что делает пленку непригодной практически.

4) Разделение фазовых превращений в системе ВаМ/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Si}$ во времени (посредством отжига Ti/Si) позволяет получить пленку ВаМ (001) без вспучиваний. При этом наблюдается усиление взаимодиффузии между Al_2O_3 и Ti, что ставит под сомнение возможность использования такого слоя для получения более толстых пленок ВаМ. Кроме того, микроструктура гексаферрита бария имеет выраженные неоднородности, которые являются следствием наследования микрорельефа поликристаллического неориентированного слоя TiO_2 .

5) Аморфная пленка Si_3N_4 может быть использована в качестве диффузионного барьера между ВаМ и Si. Однако из-за внутренних напряжений в нитриде кремния после термической обработки ВаМ/ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ в пленке гексаферрита могут возникать макроскопические дефекты.

6) Внедрение промежуточного слоя Al_2O_3 между ВаМ и Si_3N_4 позволяет снизить результирующие напряжения в структуре ВаМ/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ и получить текстурированную пленку гексаферрита без макроскопических дефектов.

7) Величина напряжений в структуре ВаМ/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ влияет не только на наличие и концентрацию макроскопических дефектов, но и на микроструктуру пленки ВаМ, ее однородность. Регулировать результирующие напряжения возможно посредством изменения толщины Al_2O_3 и предварительного отжига пленок Al_2O_3 и Si_3N_4 .

8) Использование техники последовательного нанесения и отжига монослоев ВаМ для увеличения толщины пленки гексаферрита в структуре ВаМ/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ привело к образованию макроскопических дефектов после третьей итерации. Вероятно, использование подобной структуры на практике возможно только в сферах применения, не требующих больших толщин ВаМ.

Глава 4. Технология получения микронных анизотропных пленок ВаFe₁₂O₁₉ на подложках сапфира

Задача получения анизотропных пленок гексаферрита бария микронной толщины является комплексной, и ее решение заключается в преодолении нескольких взаимосвязанных проблем. В предыдущей главе достаточно подробно было описано как на текстуру ВаМ может повлиять взаимная диффузия с подложкой. Диффузионные процессы в основном инициируются термической обработкой пленок. Высокотемпературный отжиг необходим для кристаллизации ВаМ, поскольку после напыления пленки аморфны, что является одной из первопричин всех возникающих трудностей. Выводы об аморфности пленок ВаМ обычно заключаются из отсутствия рефлексов на рентгеновских дифрактограммах [136] и магнитного гистерезиса [137]. С другой стороны, методы с большей разрешающей способностью, такие как рентгеновская спектроскопия поглощения [42] и рамановская спектроскопия [138], фиксируют в таких пленках наличие структур, с характеристиками, присущими кристаллам. В таких пленках также наблюдался Эффект Мессбауэра [139], условие возникновения которого – жесткая фиксация атомов в кристаллической решетке. Вероятно, после напыления пленки гексаферрита не являются аморфными в строгом смысле, а имеют нанокристаллическую структуру. Все же, для удобства, далее в отношении таких пленок будет употребляться термин «аморфные».

Интенсификация диффузии – не единственная проблема, возникающая вследствие необходимости отжига. Под действием высоких температур кристаллизация ВаМ начинается по всему объему пленки. На границе раздела пленка/подложка гексаферрит, в силу энергетической выгоды, кристаллизуется, наследуя структуру подложки, так что в этой области формируется ожидаемая текстура. В объеме пленки, как правило, отсутствуют факторы, обеспечивающие рост зерен выделенной ориентации. Это приводит к тому, после отжига в гексаферрите наблюдаются случайно ориентированные зерна, которые ослабляют анизотропию вплоть до ее полного исчезновения [140]. Количество таких зерен, что естественно, положительно коррелирует с объемом пленки (эквивалентно – с толщиной) [141].

Обозначенная проблема имеет несколько решений. Самое очевидное это так называемый *in situ* отжиг. Сущность этого технологического приема заключается в нагреве подложки до температуры кристаллизации ВаМ непосредственно в процессе напыления. В этом случае нанесенный гексаферрит сразу же кристаллизуется, наследуя структуру подложки. В принципе, на поверхности может образовываться аморфный слой из только попавших на подложку атомов, но он будет постоянно истощаться вследствие кристаллизации и, в случае умеренной скорости напыления, не успеет набрать толщину, достаточную для образования случайно ориентированных зерен. В целом, такой подход приводит к весьма впечатляющим результатам [142] и *in situ* отжиг можно считать готовой технологией получения анизотропных пленок ВаМ практически любой толщины. Тем не менее, у этого метода есть и недостатки. Для образования гексаферрита бария из аморфной системы Ва-Fe-O необходимы достаточно высокие температуры (минимум 800 °C [143]). Работа в вакууме с такой температурой имеет свою специфику, в связи с которой возрастают капитальные и эксплуатационные затраты на производство. Во-первых, необходимо мощное нагревательное устройство, а во-вторых, система отвода

тепла (тепловые экраны и система жидкостного охлаждения) от элементов установки, уязвимых к повышению температуры (например, вакуумная изоляция выполняется из резины, которая в таких условиях может легко утратить свою функциональность). В связи с этим имеет смысл разработка альтернативного решения, которое будет рассмотрено в данной работе.

Еще одним решением проблемы кристаллизации аморфных пленок ВаМ является прием, описанный в конце параграфа 3.3. Вкратце, суть этого метода в повторении цикла операций «нанесение тонкой пленки (монослоя) ВаМ → отжиг → нанесение монослоя ВаМ → ... → отжиг». Ввиду своей редкости устоявшегося названия этой техники не было найдено (по крайней мере, в русскоязычном сообществе) и в данной работе она будет обозначаться как «метод НОМ» (Нанесение-Отжиг Монослоя). Монослоем в данном контексте считается пленка ВаМ такой толщины, что после ее отжига не образуется неориентированных зерен. Метод НОМ характеризуется низкой производительностью, так что его практическое применение ограничено, и он не может служить полноценной альтернативой *in situ* отжигу. Однако для исследовательских целей этот метод может быть весьма привлекательным, поскольку позволяет получать анизотропные пленки гексаферрита толщиной в несколько монослоев без необходимости модификации вакуумных установок, не рассчитанных на работу с высокими температурами подложки. Для работы по методу НОМ необходимо установить толщину монослоя. В работе [41] гексаферрит с текстурой (h00) был синтезирован с использованием монослоев толщиной ~200 нм. Однако, в случае текстуры (00l) на поверхности пленки такой толщины уже наблюдаются неориентированные кристаллиты [22]. Учитывая результаты работ [141] и [22] для ВаМ (00l) толщина монослоя лежит в окрестностях 100 нм.

В ходе данного исследования был разработан еще один метод, позволяющий получать относительно толстые анизотропные пленки гексаферрита при умеренных температурах подложки. Техника названа «интервальное напыление» и заключается в периодическом прерывании процесса напыления на небольшой промежуток времени. При этом температура подложки при нанесении и особенно во время пауз должна поддерживаться на уровне ~300 °С. Метод основан на нескольких особенностях кристаллизации пленок гексаферрита:

1) Описанная ранее кристаллизация монослоев гексаферрита с наследованием структуры подложки без образования неориентированных зерен.

2) Кристаллизация гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из аморфной пленки ВаМ при низких температурах отжига. В работе [144] было показано, что при температурах 300÷500 °С в аморфных пленках ВаМ появляется гематит. Кристаллизация непосредственно ВаМ начинается при 500 °С. Дальнейшее повышение температуры сопровождается увеличением сигнала от фазы ВаМ и уменьшением от гематита вплоть до его исчезновения при 750÷800 °С. Из этого заключается, что образование ВаМ происходит вследствие диффузии бария из аморфной матрицы в решетку гематита. Вообще, подобный механизм образования ВаМ характерен для керамической технологии [145], так что обнаружение этого процесса в пленках не кажется удивительным. Также, аналогичные значения температур кристаллизации и трансформации были получены при изучении аморфных прекурсоров ВаМ, полученных методом соосаждения [146]. Однако, [144] – единственная работа по пленкам, в которой наблюдали образование гематита при низких температурах. Вероятно, это связано с тем, что для рентгеновской дифракции

использовалось синхротронное излучение, которое обеспечивает лучшую чувствительность, по сравнению с Cu-K α [147].

3) Кристаллизация аморфных пленок чистого гематита, по классификации [148], относится к слоевой полиморфной кристаллизации. В этом процессе зародыши кристаллической фазы образуются в тонком приповерхностном слое. При этом скорость фронта кристаллизации в плоскости поверхности значительно превышает скорость фронта кристаллизации по нормали к поверхности.

4) Аморфный гематит кристаллизуется со спонтанной текстурой (001) [149]. Эффект формирования текстуры в пленках материалов с плотнейшей шаровой упаковкой подробнее описан в начале Главы 3.

5) Гематит с текстурой (001) вследствие диффузии бария трансформируется в ВаМ с текстурой (001) [56].

Таким образом, метод интервального напыления подразумевает нанесение одного монослоя гексаферрита, а затем его выдержку при 300 °С для кристаллизации на поверхности гематита (001). Процесс повторяется до достижения необходимой толщины пленки. В итоге, пленка ВаМ будет не полностью аморфной, а с включениями (001) ориентированных зерен или даже слоев гематита, которые после отжига трансформируются в гексаферрит (001). Всю пленку можно представить как массив монослоев ВаМ на подложках гематита, то есть как дискретную систему. Тогда каждый элемент Fe₂O₃/Ba-Fe-O/Fe₂O₃ можно рассматривать как отдельную пленку Ba-Fe-O, которая будет кристаллизоваться без образования объемных неориентированных кристаллитов из-за своей малой толщины. Схема процесса получения пленок методом интервального напыления представлена на рисунке 40.

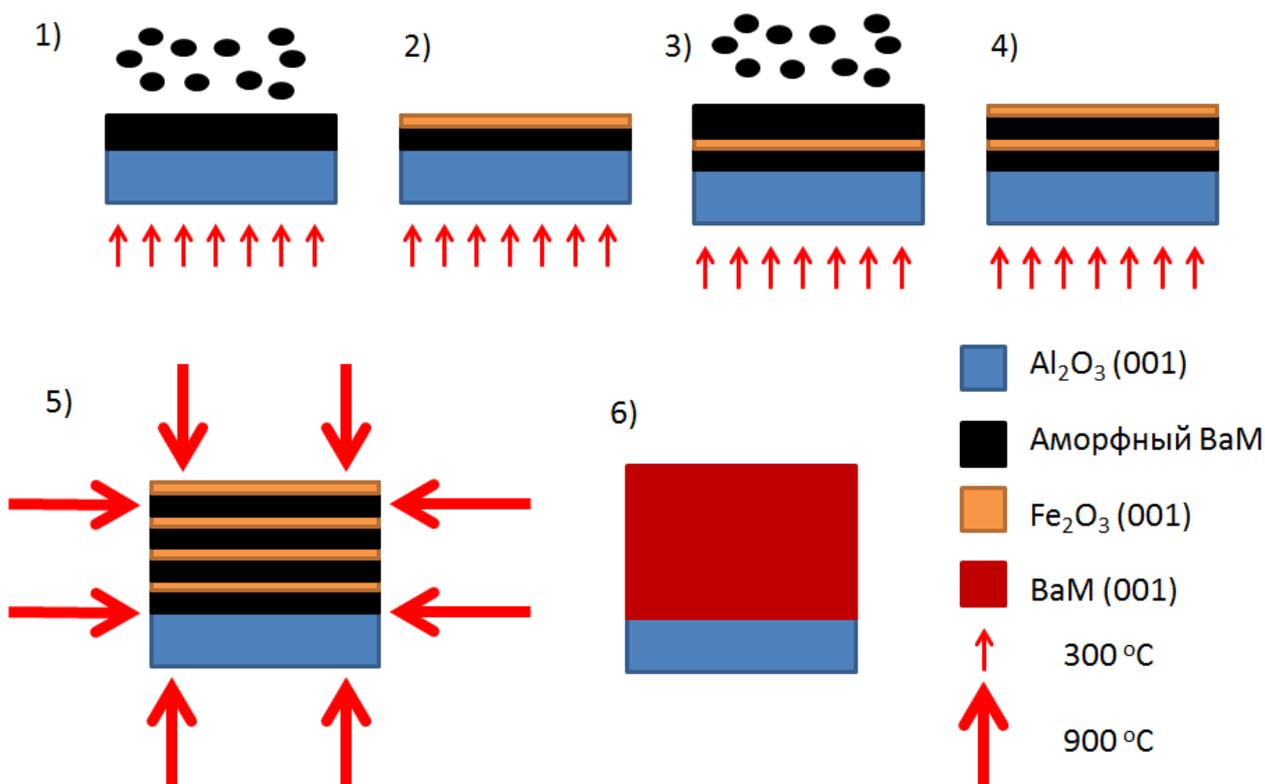


Рисунок 40 – Схема получения пленок ВаМ (001) методом интервального напыления

Интервальное напыление очень похоже на существующий метод «template grain growth» – рост зерен по шаблону [150]. Этот метод применяется для получения текстурированной керамики и заключается в том, что в шихту или аморфную матрицу материала тем или иным способом внедряется фракция ориентированных кристаллитов, выступающих в роли «шаблона» для ориентированного роста. При нагреве зерна-шаблоны начинают расти за счет подпитки аморфной матрицей или поглощения более мелких кристаллитов и, в конце концов, занимают весь объем. Уникальность интервального напыления заключается в том, что оно используется в случае тонких пленок, а механизмы образования зерен-шаблонов весьма специфичны и неочевидны.

4.1 Влияние режима прерываний напыления на степень текстуры пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3(001)$

Целью первого эксперимента было убедиться в эффективности метода интервального напыления. Для этого образцы $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3$ одинаковой толщины изготавливались тремя методами: обычным непрерывным напылением, методом НОМ и интервальным напылением.

Пленки $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3(001)$, полученные при разных режимах нанесения

На рисунках 41 и 42 представлены микрофотографии поверхности полученных образцов. В случае метода НОМ измерения проводились после отжига каждого монослоя. Ни в одной из итераций не наблюдается игольчатых зерен, все кристаллиты плоские и общий вид микроструктуры соответствует результатам других исследователей [151]. В случае непрерывного напыления поверхность пленки покрыта существенным числом неориентированных зерен, как игольчатой формы, так и в виде наклоненных пластинок. Микроструктуру пленки, полученной методом интервального напыления, можно охарактеризовать как промежуточную. Игольчатые зерна не обнаружены, но видно, что пластинчатые кристаллиты немного наклонены.

Для количественной оценки степени текстуры использовалась формула Лотгеринга [152] для рентгеновских дифрактограмм:

$$LF = \frac{p - p_0}{1 - p_0} \cdot 100\%$$

где LF – фактор Лотгеринга, %;

p – доля суммы интенсивностей рефлексов, соответствующих выделенной оси, от суммы интенсивностей всех рефлексов в образце;

p_0 – то же, что и p, но в полностью изотропном материале.

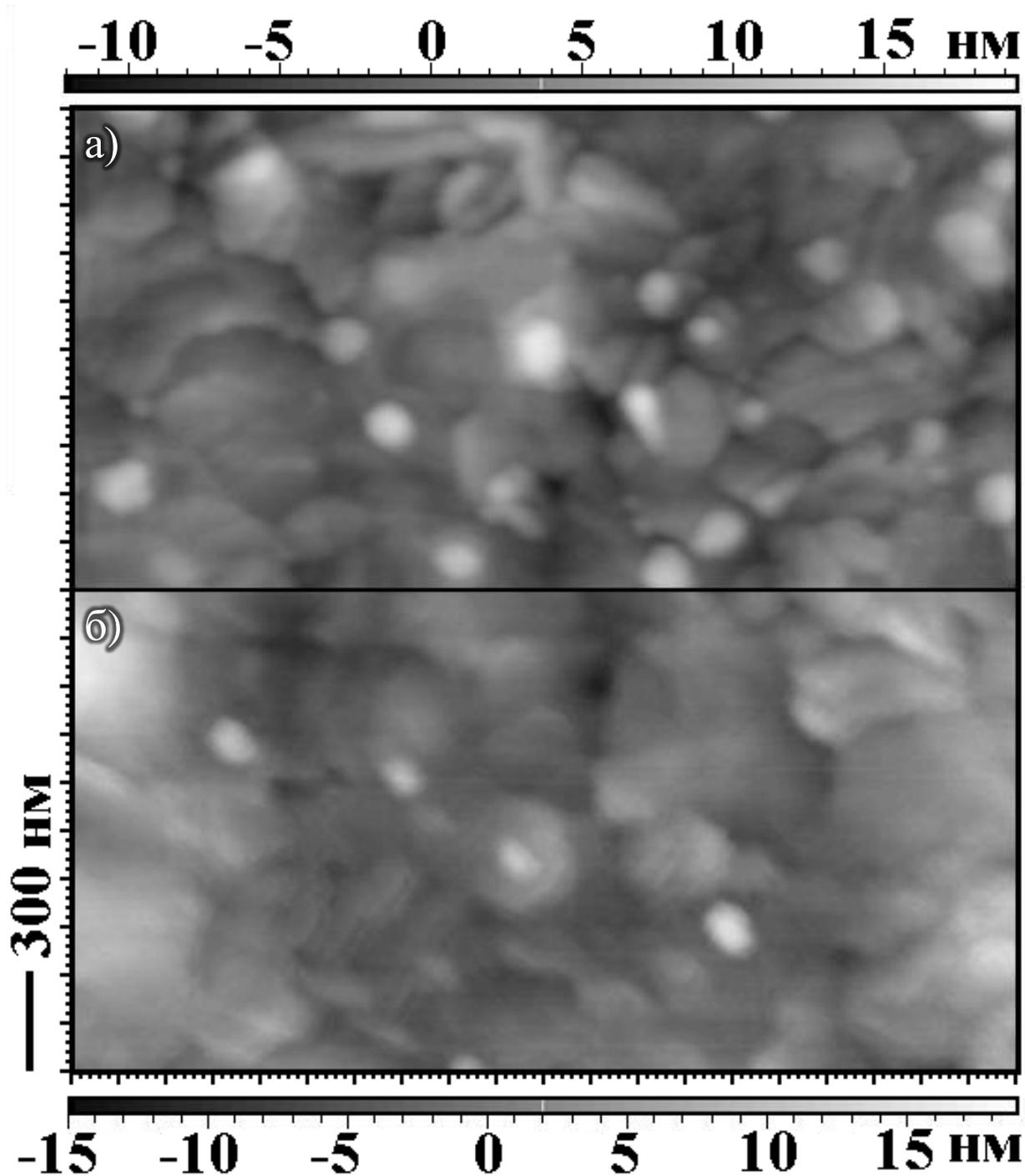


Рисунок 41 – АСМ-фотографии пленки ВаМ/Al₂O₃ (001), полученной методом НОМ после первой (а) и пятой (б) итераций

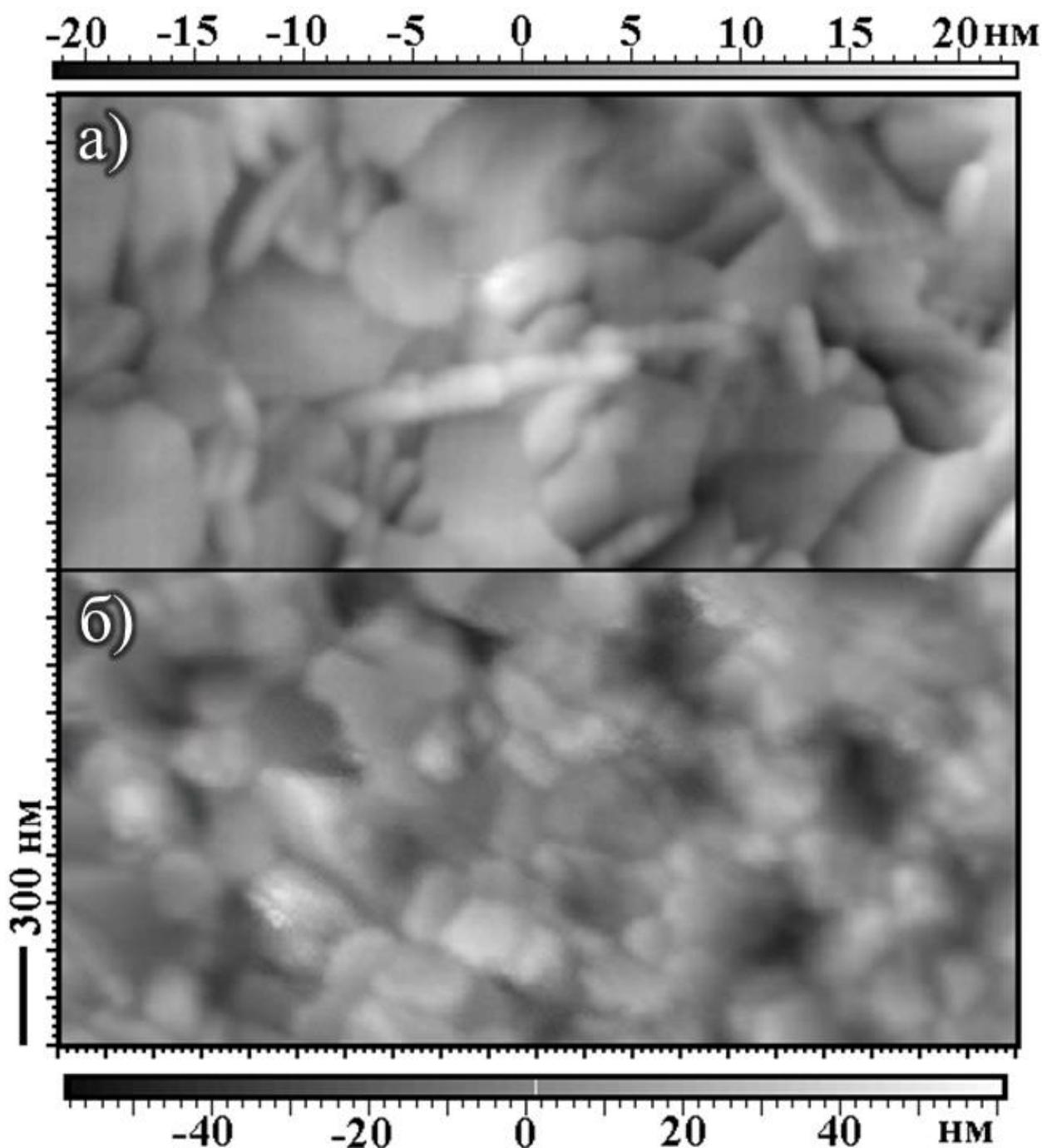


Рисунок 42 – АСМ-фотографии пленок ВаМ/Al₂O₃(001), полученных в режимах непрерывного (а) и интервального (б) напыления

Самая высокая степень текстуры (~97 %) наблюдается в образце, полученном по методу НОМ. Небольшое отклонение от 100 % обусловлено появлением низкоинтенсивных рефлексов (019), (023), (201) и (114) (рисунок 43). Рефлексы (023) и (114) являются наиболее интенсивными в порошковых образцах гексаферрита, так что их наличие может означать образование неориентированных кристаллитов. Плоскость (019) характеризуется величиной межплоскостных расстояний, близкой к плоскости (0010), так что пик (019) можно отнести к слегка наклоненным (001) кристаллитам.

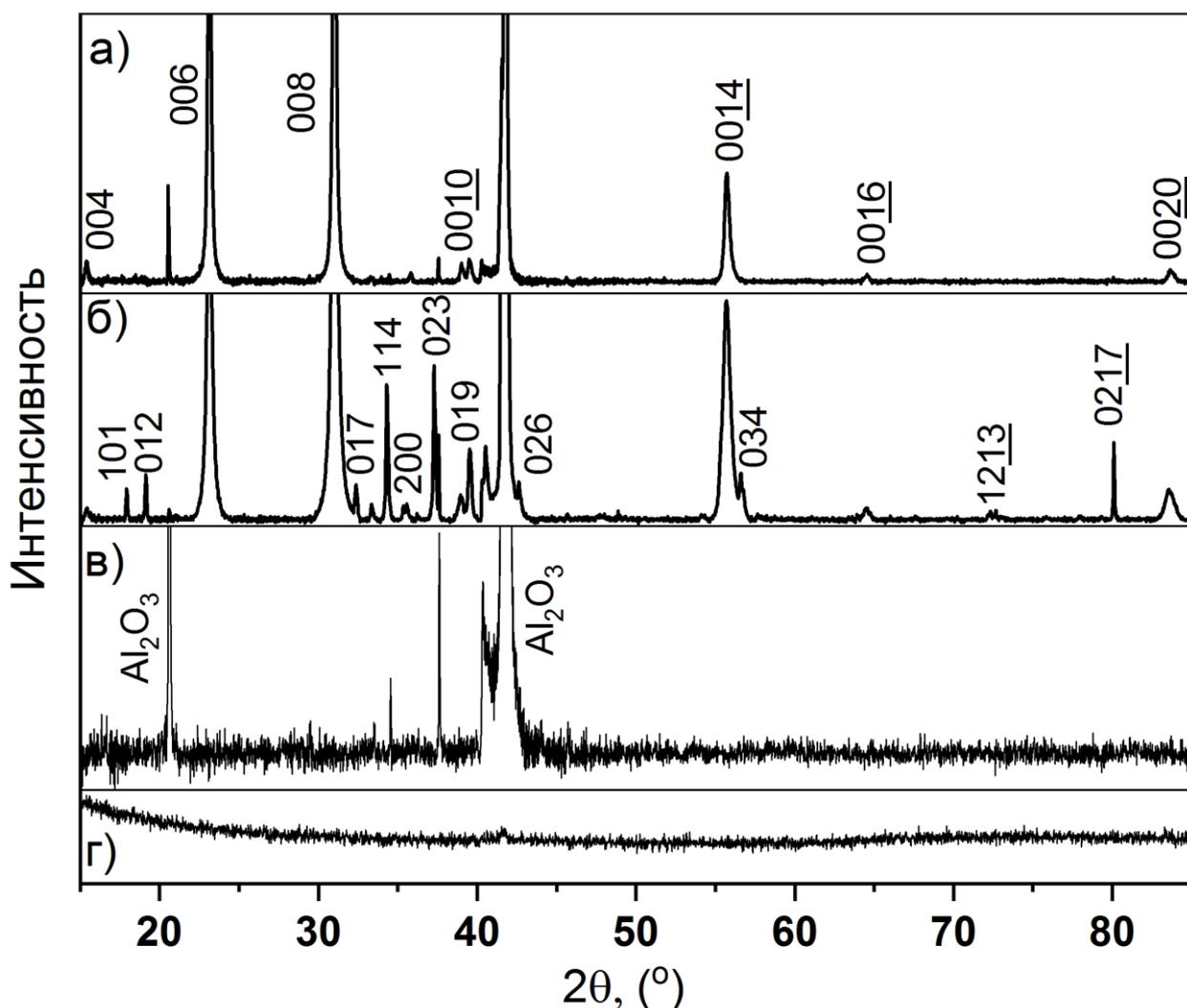


Рисунок 43 – Рентгеновские дифрактограммы пленок ВаМ/ Al_2O_3 (001), полученных методом НОМ (а), и в режимах интервального (б) и непрерывного напыления (измерения с (в) и без (г) вращения подложки)

В пленке, полученной методом интервального напыления, сторонних пиков значительно больше, хотя их интенсивность также заметно ниже, чем у рефлексов (001). Степень текстуры при этом составляет ~72 %.

На дифрактограмме образца, полученного при непрерывном напылении, вообще не наблюдается рефлексов гексаферрита, ее вид такой же, как у аморфных пленок. При этом сомнений в кристалличности ВаМ не возникает, поскольку на поверхности были зафиксированы зерна типичной для гексаферрита формы. Бывает, что на дифрактограммах пленок гексаферрита наблюдаются только рефлексы (001), хотя на поверхности присутствуют кристаллиты явно другой ориентации [153]. В таких случаях подтвердить наличие существенного количества неориентированных зерен можно с помощью рамановской спектроскопии или магнитометрии [154]. Отсутствие рефлексов, соответствующих этой фракции пленки, можно объяснить специфичной ориентацией кристаллитов. В случае игольчатых зерен подразумевается, что ось [001] гексаферрита лежит в плоскости пленки. Ограничений на вращение вокруг оси [001] нет (рисунок 44). Тогда возможна регистрация всех рефлексов типа (hk0), но в дифрактограммах изотропных гексаферритов число таких пиков невелико, а их интенсивности зачастую

довольно низкие, в связи с чем их наблюдение в пленках маловероятно. Это объяснение не относится к рефлексу (110), но чтобы наблюдать именно его, значительная часть игольчатых зерен должна быть ориентирована соответствующим образом, в то время как предпосылки для спонтанного образования такой текстуры отсутствуют. Остается неизвестной причина отсутствия рефлексов от ВаМ (001), который должен образоваться в существенном количестве на границе с подложкой. При этом пиков от подложки тоже практически не наблюдается. Это возможно в двух случаях: поверхность пленки сильно рассеивает рентгеновское излучение и препятствует его проникновению вглубь, либо пластина установлена неровно (наклонена) и условие интерференции не выполняется. Дополнительно было проведено измерение с вращением образца так, чтобы в область измерительного пучка попадала часть подложки, не покрытая пленкой. При этом появились пики сапфира (001) и гексаферрита (023) и (114), что свидетельствует о том, что сигнал снимается только с поверхности образца. Возможность рассчитать фактор Лотгеринга для (001) текстуры данного образца отсутствует, что не позволяет произвести полноценное сравнение с другими пленками. Тем не менее, образование игольчатых кристаллитов однозначно можно назвать нежелательным явлением, вследствие чего такую пленку справедливо считать наименее качественной из представленных в данном эксперименте.

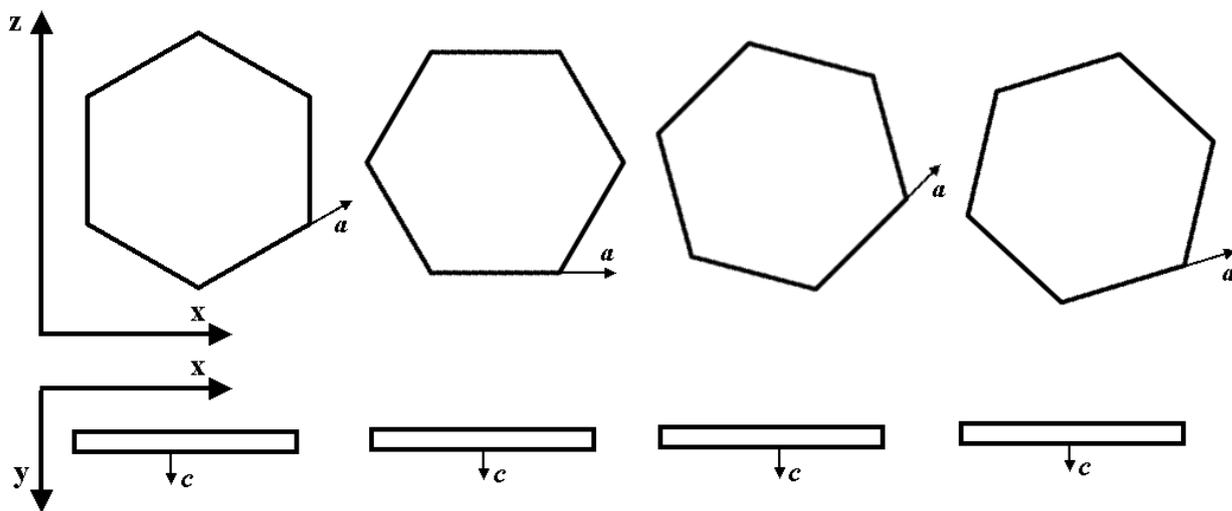


Рисунок 44 – Вид зерен гексаферрита различной ориентации

Таким образом, использование метода интервального напыления определенно оказывает положительное влияние на текстуру пленок гексаферрита. В то же время для получения пригодных к практическому применению образцов требуется оптимизация технологии.

Высокотемпературный отжиг пленок ВаМ/Al₂O₃ (001)

В полученных пленках можно выделить две фракции кристаллитов – (001) ориентированные и неориентированные. Судя по проведенным исследованиям, количественно преобладает первая фракция. Это позволяет рассматривать образцы как матрицу из ориентированных зерен с включениями кристаллитов случайной ориентации. В таком случае для улучшения текстуры пленок имеет смысл применить приемы технологии «template grain growth». Для этого необходимо подобрать условия отжига, при которых начнется вторичная рекристаллизация гексаферрита. Подобная задача решалась

при получении псевдомонокристаллов ВаМ. Эта технология заключается в прессовании порошка феррита в магнитном поле, которое упорядочивает значительную часть частиц, после чего полученная таблетка отжигается при высоких температурах [155]. Такой подход позволяет увеличить значение фактора Лотгеринга с 51 % до 98 % [156]. Согласно данным [157] наилучшие результаты достигаются после отжига при 1280 °С в течение 10 часов. Этот режим был применен к образцам ВаМ/Al₂O₃, полученным разными техниками напыления.

Микрофотографии поверхности (рисунок 45) подтверждают, что процесс рекристаллизации действительно происходил во время отжига по такому режиму. Размеры кристаллитов возросли с сотен нанометров до нескольких микрон. При этом не наблюдается существенных различий в микроструктуре пленок, полученных методами интервального и непрерывного напыления. В случае пленки, синтезированной методом НОМ, размеры кристаллитов в среднем заметно больше, чем в других образцах. Это может быть объяснено тем, что при методе НОМ вся пленка растет, наследуя ориентацию подложки. В случае использования монокристаллического сапфира это означает, что текстура гексаферрита будет биаксиальной [158]. Тогда границы между зернами будут малоугловыми, что значительно облегчает их коалесценцию и, соответственно, рост. В пленке, полученной методом интервального напыления, напротив, кристаллизация начинается на аморфной поверхности, так что предпочтительные направления роста в плоскости отсутствуют. Вследствие этого возникают межзеренные границы с различным углом разориентации, в том числе и высокоугловые, что лимитирует рекристаллизацию.

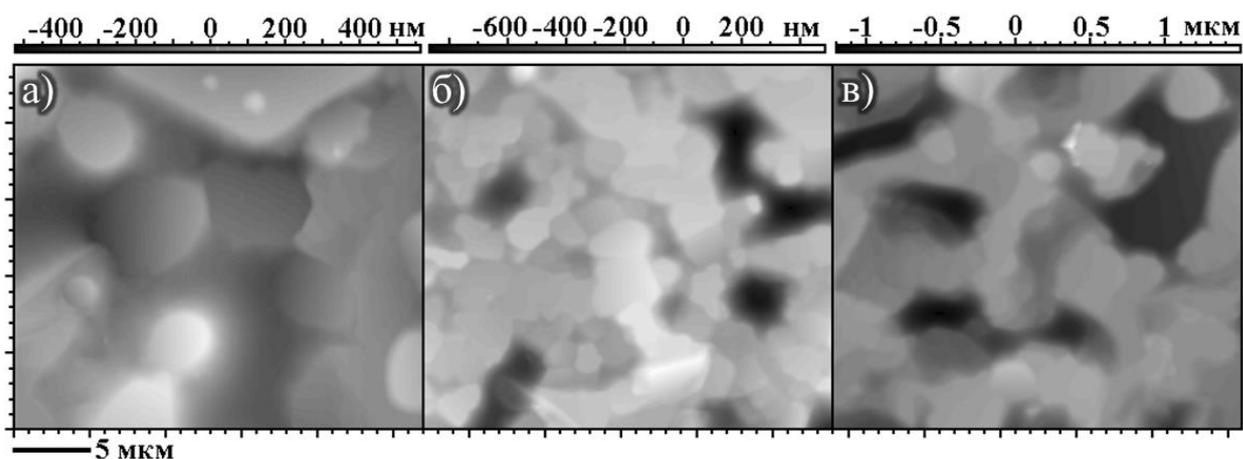


Рисунок 45 – АСМ-фотографии пленок ВаМ/Al₂O₃ (001), полученных методом НОМ (а), и в режимах интервального (б) и непрерывного (в) напыления после высокотемпературного отжига

Изменения в образцах, вызванные отжигом, отразились и на виде рентгеновских дифрактограмм (рисунок 46). Рефлексы типа (001) исчезли. Лишь часть из наблюдаемых низкоинтенсивных пиков можно отнести к рефлексам ВаМ, сдвинутым в сторону больших углов. Это свидетельствует об изоморфном вхождении ионов Al³⁺ в решетку гексаферрита. Оставшиеся интенсивные рефлексы затруднительно интерпретировать однозначно. Их положения совпадают с некоторыми рефлексами системы SrAl_xFe_{12-x}O₁₉, при различных значениях x [159]. Как можно заметить, эти соединения имеют структуру гексаферрита типа М, но в силу различного набора катионов отличаются параметрами

решетки и, соответственно, положениями рентгеновских рефлексов. Таким образом, при отжиге образцов, вероятно, произошла существенная диффузия алюминия из подложки в пленку, которая при этом сопровождалась переориентацией зерен. Действительно, другие исследователи ранее сообщали о заметной диффузии алюминия в гексаферрит вследствие отжига пленок ВаМ/Al₂O₃ при 1200 °С [160]. Однако эффект подобного нарушения текстуры наблюдается впервые. В других работах диффузия алюминия проявлялась лишь в уменьшении намагниченности насыщения и сдвиге рентгеновских рефлексов (001) [161].

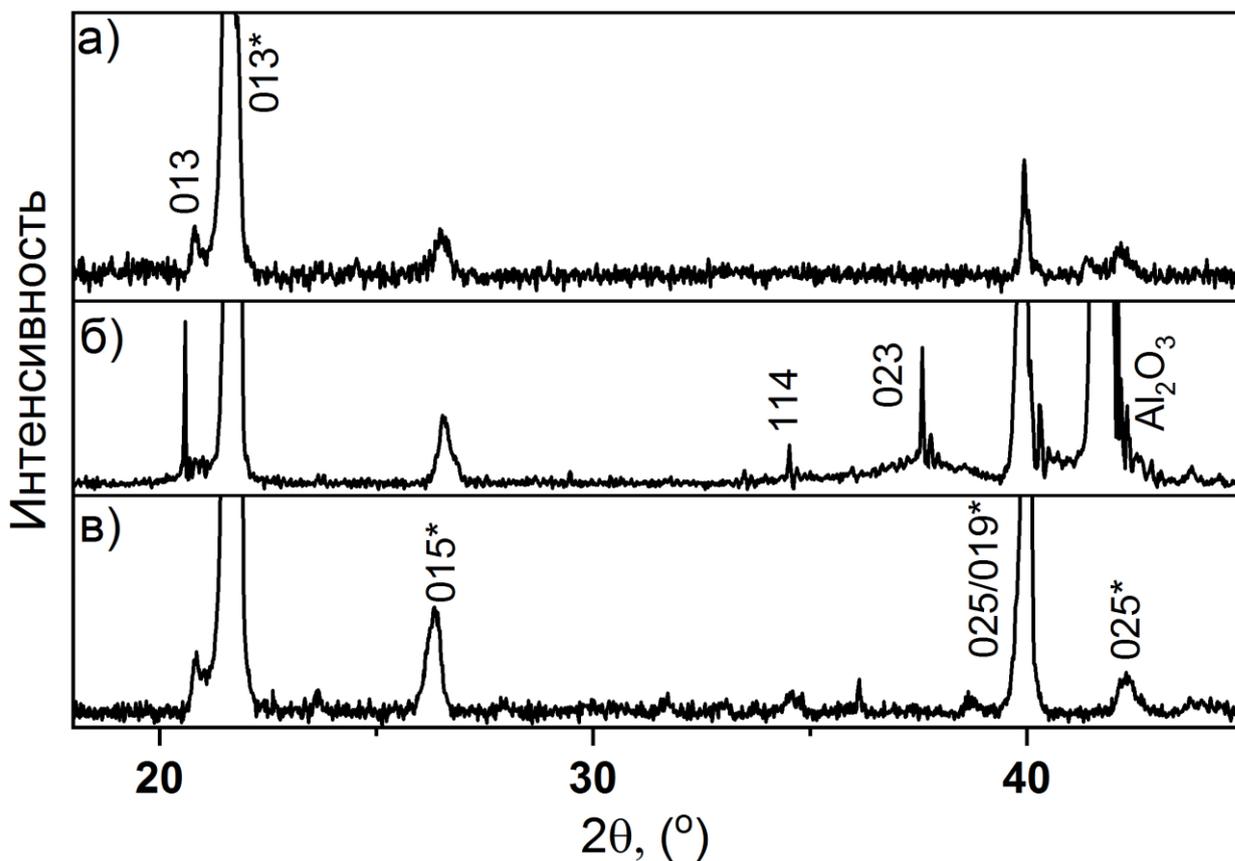


Рисунок 46 – Рентгеновские дифрактограммы пленок ВаМ/Al₂O₃ (001), полученных методом НОМ (а), и в режимах интервального (б) и непрерывного (в) напыления после высокотемпературного отжига

Итоги экспериментов

Степень текстуры пленок ВаМ/Al₂O₃ в существенной степени зависит не только от толщины гексаферрита, но и специфики режима напыления. Введение интервалов в процесс напыления позволяет добиться улучшения качества пленки. При таком подходе не образуется игольчатых зерен ВаМ с осью «с», лежащей в плоскости пленки. Тем не менее, на данном этапе разработки метод не может составить адекватной конкуренции имеющимся технологиям, а полученный результат (текстура 72%) неудовлетворителен.

Высокотемпературная обработка частично текстурированного образца, как прием получения псевдомонотекстуры, оказалась провальным решением. Длительный отжиг привел к слишком интенсивной взаимной диффузии, вследствие которой нарушилась изначальная преимущественная ориентация гексаферрита.

Итак, метод интервального напыления имеет потенциал для замещения технологии *in situ* отжига, но требует оптимизации. При этом не следует применять приемы,

интенсифицирующие диффузионные процессы настолько, что взаимодействие пленки с подложкой становится явным. Наиболее перспективной стратегией оптимизации может быть подбор таких параметров синтеза как время интервала, толщина монослоя, режим отжига.

4.2 Особенности кристаллизации $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на подложках Al_2O_3 (102)

Одним из преимуществ метода интервального напыления является факт того, что процессы, определяющие ориентацию пленки, происходят в поверхностном слое. Это означает, что для синтеза ВаМ (001) не обязательно применять подложки сапфира (001). Использование подложек другой ориентации позволит различить кристаллизационные процессы, проходящие на поверхности и на границе пленка/подложка. В свою очередь это может помочь при оптимизации режима интервального напыления и подчеркнет различия в образцах, полученных при различных параметрах синтеза.

Пленки ВаМ/ Al_2O_3 (102) разной толщины

В качестве подложек были выбраны пластины Al_2O_3 (102). Порядок атомов кислорода в плоскости сапфира (102) (рисунок 47) не располагает к формированию гексаферрита (001) вследствие наследования структуры.

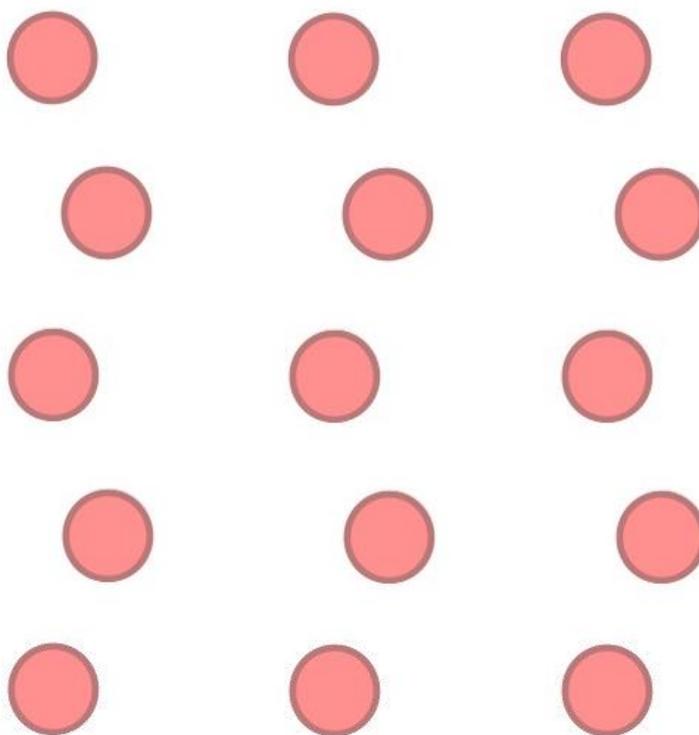


Рисунок 47 – Расположение ионов кислорода в плоскости сапфира (102)

Прежде всего, необходимо установить как будет происходить кристаллизация ВаМ на границе раздела пленка/подложка и действительно ли возможно получить на поверхности слой ВаМ (001). Для этой цели были изготовлены пленки различной толщины – 150 нм (№1), 300 нм (№2), 600 нм (№3).

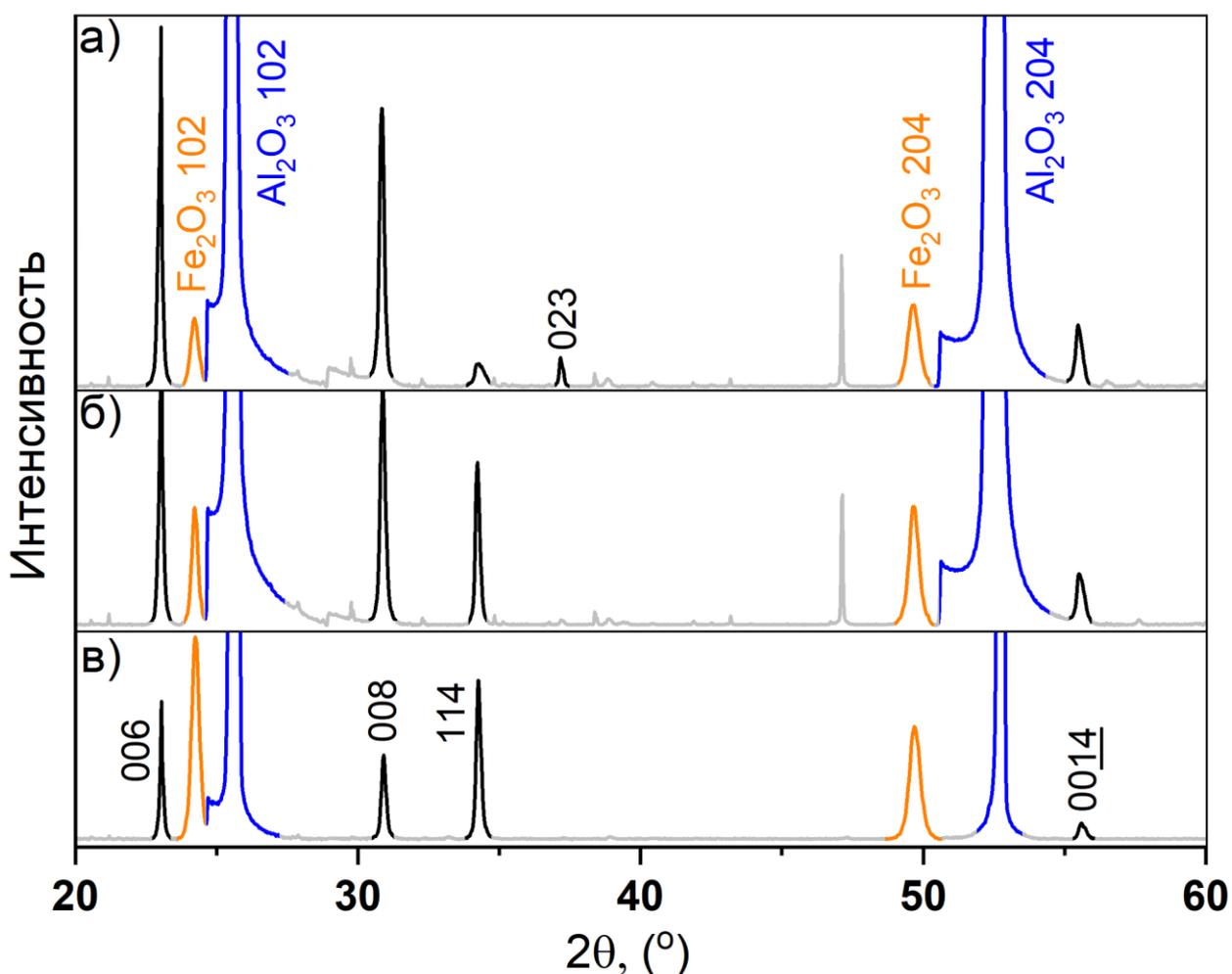


Рисунок 48 – Рентгеновские дифрактограммы пленок №3 (а), №2 (б) и №1 (в)

На рисунке 48 представлены рентгеновские дифрактограммы полученных пленок. Можно выделить несколько типов рефлексов: BaM (001), (114), (023) и α -Fe₂O₃ (h02h). Наличие гематита может быть связано с недостатком бария, который обычно наблюдается в пленках, полученных методами распыления [162]. С другой стороны, в предыдущих экспериментах ни разу не наблюдалось образование α -Fe₂O₃, что свидетельствует о приемлемом уровне соответствия стехиометрии мишени и пленки. Можно предположить, что наблюдаемый эффект вызван старением мишени. Дальнейшие эксперименты покажут, что образование гематита прекратится при переходе от подложек Al₂O₃ (102) к Al₂O₃ (001). Кроме того, при нарушении стехиометрии формирование α -Fe₂O₃ должно происходить по всему объему пленки. Это значит, что на дифрактограмме ожидаются либо рефлексы типа (001) от кристаллитов, образованных у поверхности, либо рефлексы (104) и (110), как наиболее интенсивные в неориентированных образцах [163]. Фактически же наблюдается эпитаксиальный рост гематита (h02h) на сапфире (h02h), что свидетельствует о локализации оксида железа на границе с подложкой. В пользу этого свидетельствует и уменьшение относительной интенсивности рефлексов (h02h) с увеличением толщины пленок. То есть, формирование α -Fe₂O₃ обусловлено в большей степени влиянием подложки, а не метода синтеза. Вероятно, кристаллизация гематита началась в процессе нанесения, но дальнейшей трансформации в гексаферрит не произошло. В принципе, гематит считается термодинамически более стабильным, чем

гексаферрит [39]. Также, если пленка гематита эпитаксиальная (то есть монокристаллическая), то диффузия «сторонних» атомов бария будет осложнена в силу отсутствия межзеренных границ [112]. С другой стороны, ничего из этого не объясняет факта отсутствия $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в предыдущих экспериментах. Похоже, что стабилизация гематита энергетически выгодна именно в ситуации нанесения гексаферрита на Al_2O_3 (102). Исключительность этого случая заключается только в специфике ориентации подложки, а значит гематит играет роль своеобразного буферного слоя, снижающего несоответствие в межатомных расстояниях Al_2O_3 (102) и ВаМ (001).

Обсуждение особенностей рефлексов ВаМ целесообразно произвести в контексте данных о микроструктуре поверхности пленок. В случае рассматриваемых образцов результаты измерений АСМ оказались недостаточно информативными, в связи с чем использовался СЭМ (рисунки 49 и 50). На поверхности пленки №3 наблюдается множество неориентированных зерен игольчатой формы, что хорошо соотносится с описанной ранее концепцией. В пленке №2, напротив, вытянутые кристаллиты отсутствуют. Более того, границы зерен плохо различимы и общий вид поверхности больше похож на таковой у пленок, полученных методом жидкофазной эпитаксии [164]. В образце №1 различаются два вида объектов: кластеры параллельно расположенных игольчатых зерен и крупные агломераты неопишуемой формы.

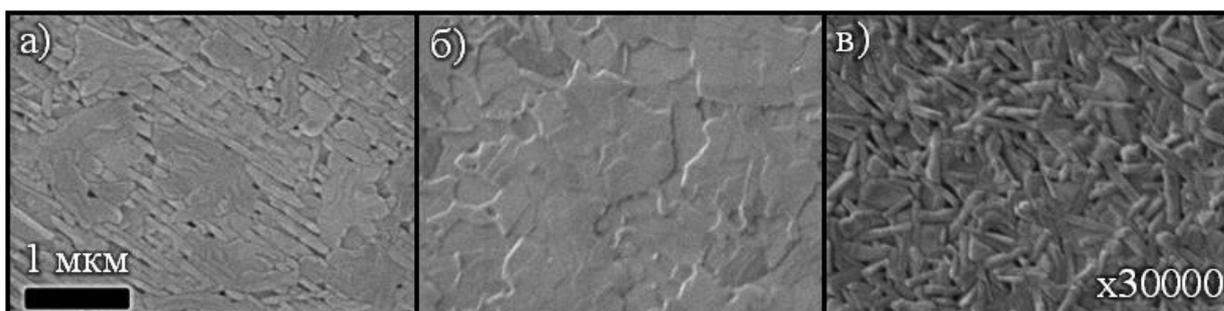


Рисунок 49 – СЭМ-фотографии пленок №1 (а), №2 (б) и №3 (в)

На дифрактограмме пленки №1 гексаферрит представлен рефлексами (114) и (001). Очевидно, что пики (001) не относятся к игольчатым кристаллитам. В то же время, при их явно существенном количестве и упорядоченности не наблюдается рефлексов (hk0). Это значит, что в данном случае ось «с» игольчатых кристаллитов не лежит в плоскости подложки, а наклонена к ней. Такая ситуация допускает наблюдение рефлексов типа (hkl) с $l \neq 0$ и $h^2 + k^2 = 1$. Итак, в данном случае рефлекс (114) относится к игольчатым кристаллитам. Тогда пики (001) следует отнести к бесформенным агломератам. Такая микроструктура крайне необычна. Ориентированность игольчатых зерен может быть вызвана только наследованием структуры нижележащих упорядоченных слоев, то есть подложки/гематита. Значит на сапфире (102) гексаферрит растет с ориентацией (114) через буферный слой гематита (102). В то же время, по описанным в параграфе 4.1 механизмам на поверхности образуется слой (001) гексаферрита. В пользу того, что (001) фракция образуется на поверхности, свидетельствуют АСМ микрофотографии, на которых видно, что агломераты этих зерен являются выступами (рисунок 51). В данном случае этот слой не сплошной, поскольку из-за малой толщины пленки ее большая часть

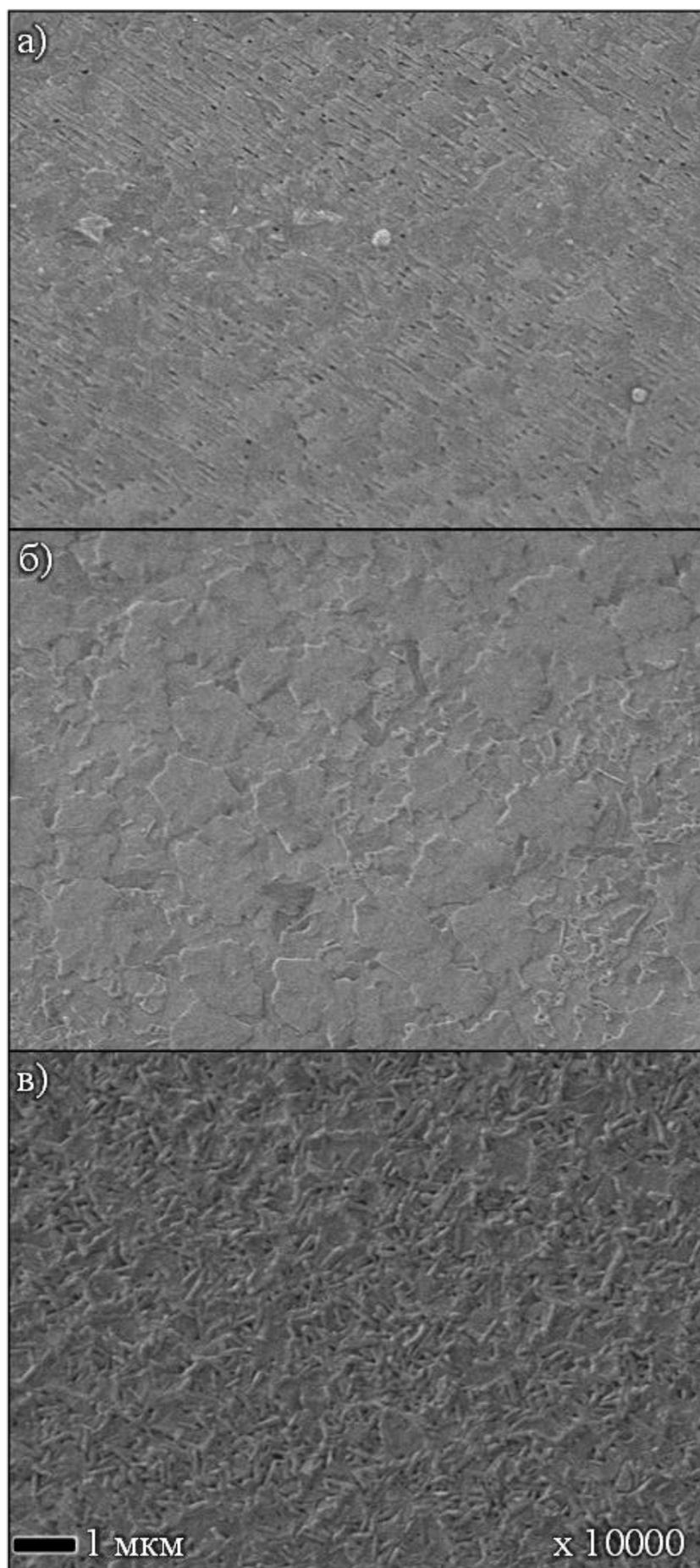


Рисунок 50 – СЭМ-фотографии пленок №1 (а), №2 (б) и №3 (в)

относительно быстро кристаллизуется с текстурой, характерной для используемой подложки. При увеличении толщины, как в случае образца №2, поверхностный слой полностью состоит из ВаМ (001). Также для этой пленки характерно сужение рефлексов (001) и появление отражений более высокого порядка, что свидетельствует о количественном увеличении этой фракции фазы и ее структурном совершенствовании. В то же время, интенсивность рефлекса глубинного слоя ВаМ (114) уменьшается, что подтверждает связь этого пика с локальной текстурой гексаферрита на границе пленка/подложка. При рассмотрении этого рефлекса как признака наличия неупорядоченных зерен ожидалось увеличение его интенсивности с ростом толщины пленки. По тем же причинам уменьшаются интенсивности рефлексов гематита. Этот тренд продолжается в образце №3. При этом появляется рефлекс ВаМ (023), который как раз следует отнести к разупорядоченным зернам, наблюдаемым на поверхности этого образца. Интересно, что в пленке №3 наблюдаются рентгеновские пики типа (001), хотя на поверхности отсутствуют кристаллиты характерной формы. Такая совокупность результатов рентгеновской дифрактометрии и сканирования поверхности встречается в пленках ВаМ/Al₂O₃ (001). Характер рельефа поверхности уже объяснялся ранее, а наличие рефлексов ВаМ (001) следовало из наследования пленкой структуры подложки на границе раздела и не вызывало сомнений. Для пленки №3 такое объяснение не имеет под собой оснований, что следует из анализа образца №1. Наблюдаемый эффект согласуется с концепцией, заложенной в основу метода интервального напыления – возможности спонтанного образования (001) текстуры гексаферрита вне зависимости от структуры подложки. Конечно, степень этой текстуры и ее проявление в виде анизотропии физических свойств будут зависеть от условий синтеза.

На основе полученных данных можно предположить такую модель процесса кристаллизации аморфных пленок гексаферрита бария на монокристаллической подложке сапфира (102). В процессе напыления (при температуре подложки 300 °С) на границе пленка/подложка начинается кристаллизация гематита (h02h), который вследствие отжига частично трансформируется в гексаферрит (114). Скорость кристаллизации α -Fe₂O₃, по-видимому, ниже скорости напыления, в связи с чем на поверхности пленки начинает нарастать аморфный слой. Когда толщина этого слоя относительно невелика, он кристаллизуется в ВаМ (001) в соответствие с эффектами, описанными ранее. Образуется двухслойная (с учетом гематита – трехслойная) структура: у подложки локализован ВаМ (114), а у поверхности – ВаМ (001). При повышении толщины пленки появляются условия для кристаллизации объемных неориентированных зерен, которые в силу особенностей роста граней гексаферрита быстро выходят на поверхность.

Для верификации описанной модели были проведены исследования поперечного сечения образца на ПЭМ. Общий вид сечения представлен на рисунке 52. Как можно видеть, пластинчатая форма зерен и их параллельная укладка скорее соответствует текстуре (001), нежели наличию наклоненных к плоскости пластинок с ориентацией (114). Этот эффект можно объяснить неудачным направлением среза (рисунок 53), которое отражается на наблюдаемой форме зерен.

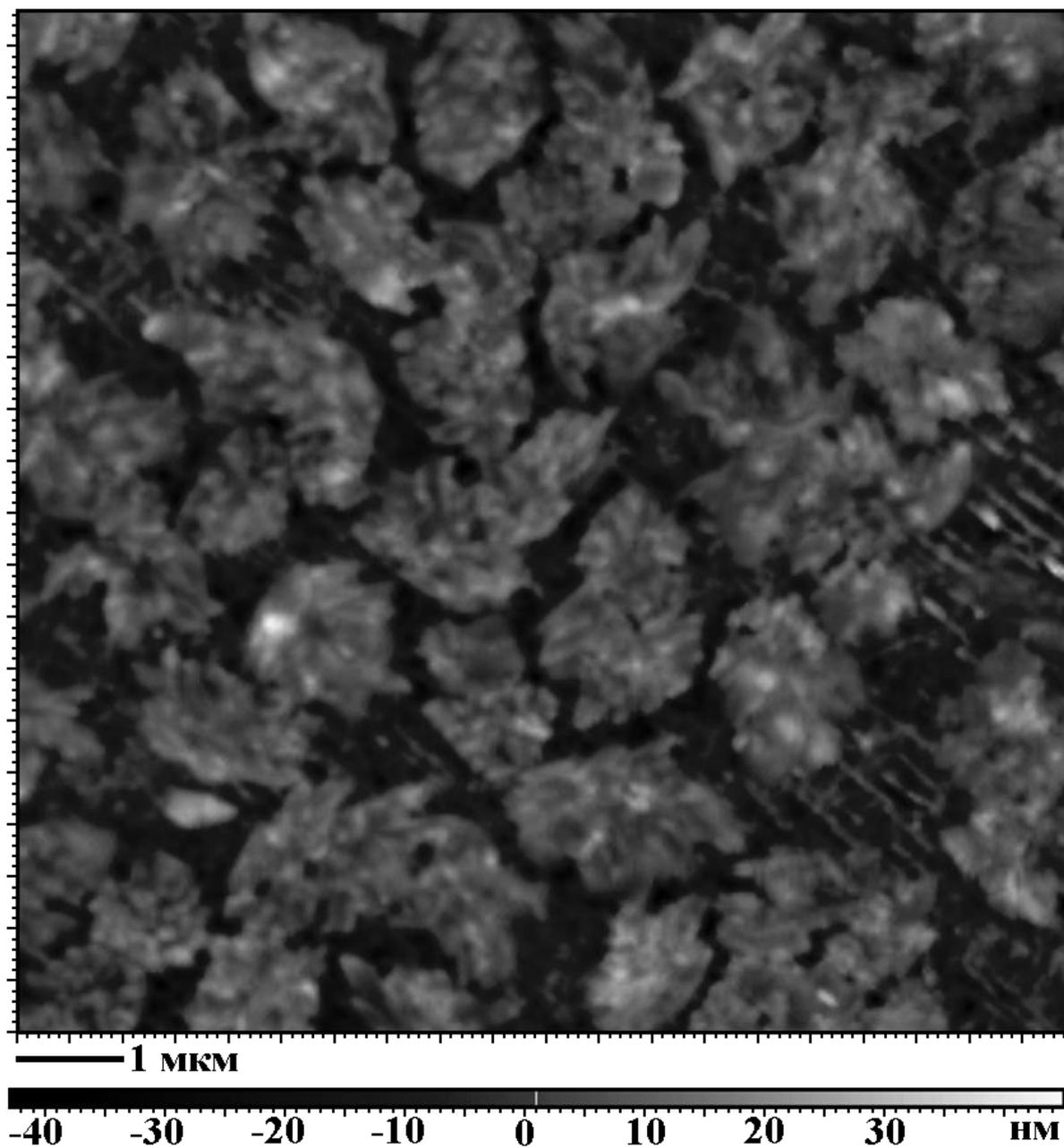


Рисунок 51 – АСМ-фотография пленки №1

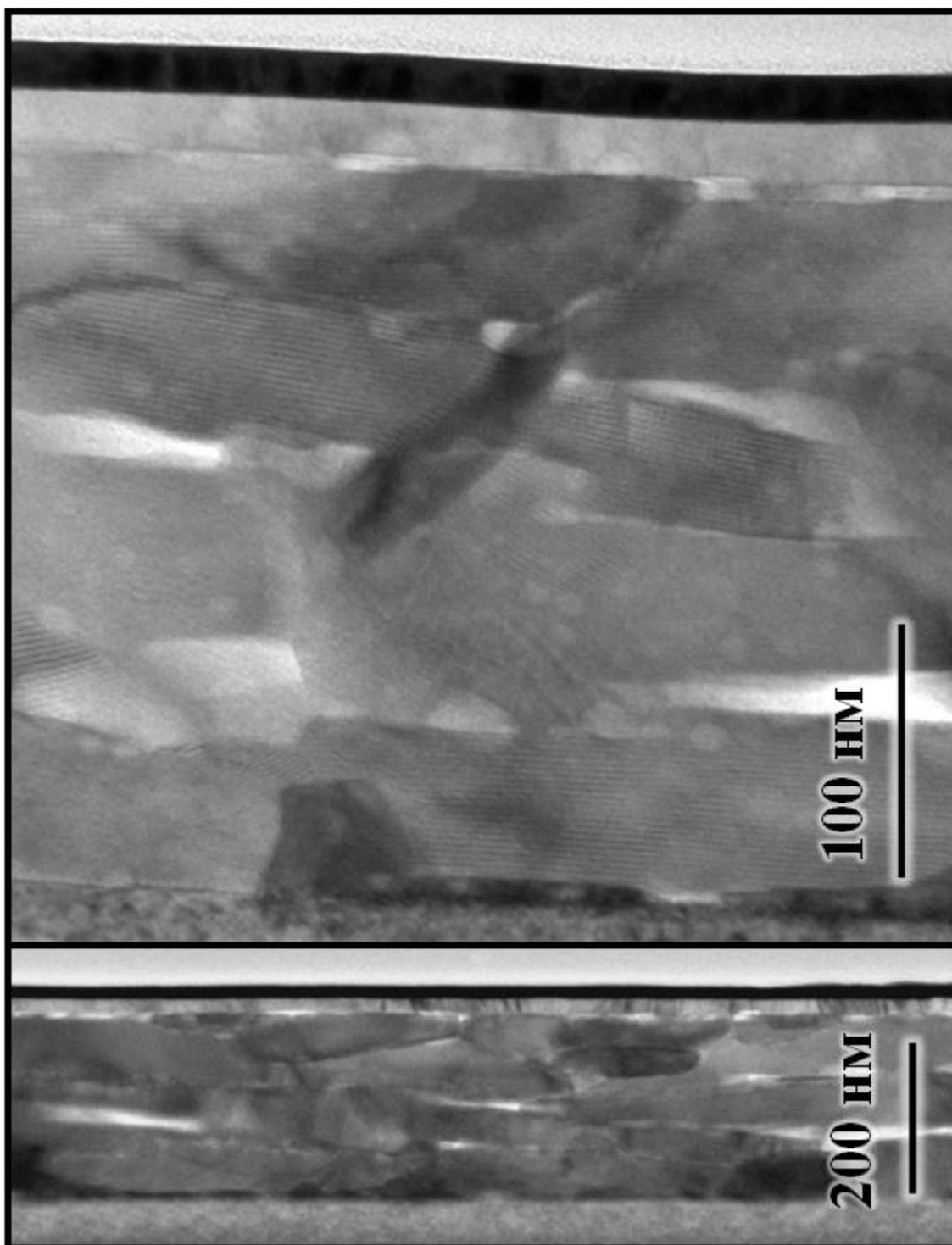


Рисунок 52 – ПЭМ-фотографии пленки №2

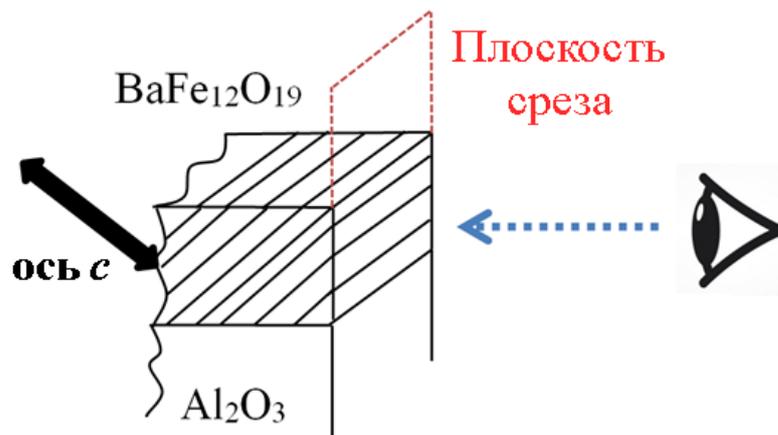


Рисунок 53 – Схематичное изображение сечения пленки №2

Согласно представленным выше данным на границе пленки и подложки должен наблюдаться слой гематита, в независимости от плоскости среза. Действительно, при большом увеличении можно видеть прослойку, структурно схожую с подложкой, но отличную по контрасту (рисунок 54). Энергодисперсионный анализ показал, что в этом слое присутствуют только железо и кислород, а вот барий появляется только на участке выше. При этом соотношение $Fe/Ba \approx 10$, что отличается от стехиометрии в сторону увеличения бария. Наличие лишнего бария можно интерпретировать как недостаток железа, который вполне должен наблюдаться вследствие образования гематита.

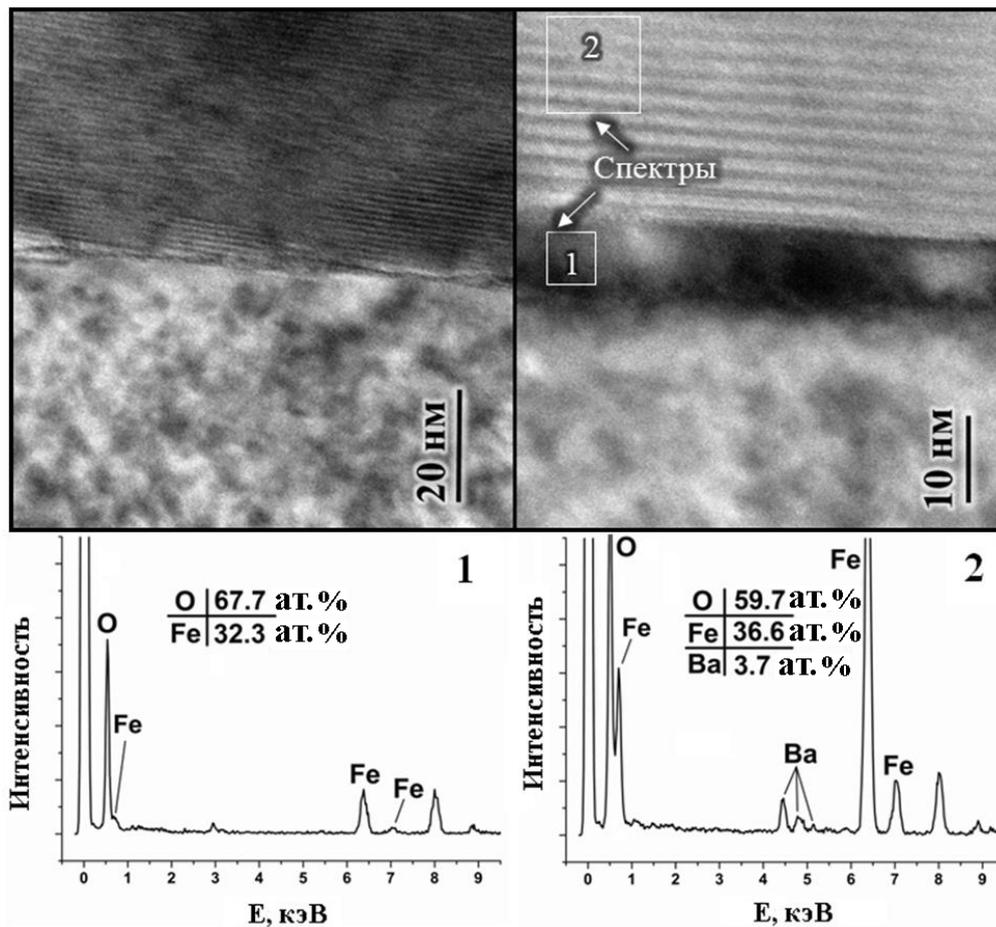


Рисунок 54 – Энергодисперсионные спектры и ПЭМ-фотографии границы раздела BaM/Al_2O_3 пленки №2

Пленки ВаМ/Al₂O₃(102) с разной величиной интервала

Одним из параметров интервального напыления, которые можно оптимизировать, является время выдержки при прерывании процесса. С экономической точки зрения наименьшее время является предпочтительным. При этом возникает риск того, что количества и геометрических параметров зерен-шаблонов гематита (001) будет недостаточно для получения качественной пленки ВаМ с текстурой (001).

В данной серии экспериментов методом интервального напыления изготавливались пленки ВаМ/Al₂O₃(102). Толщина пленок составляла 200 нм, а количество интервалов – 2. В такой конфигурации влияние времени интервала на образование неориентированных зерен должно быть особенно заметно. Поскольку на поверхности (102) сапфира растут игольчатые зерна, то при большом времени интервала и малой толщине пленки они могут выйти на поверхность. Это покажет, что большое время интервала может негативно влиять на процесс. С другой стороны, чем больше времени образец выдерживается без нарастания нового слоя, тем полноценнее произойдет кристаллизация поверхности. Таким образом, увеличение времени интервала гипотетически может повлиять на качество образца как положительно, так и отрицательно, а значит необходимы эмпирические данные.

На рисунке 55 представлены АСМ-микрофотографии поверхности образцов, полученных при времени интервала 5, 10, 15 или 20 мин. Различий в случае 15 и 20 мин не наблюдается. Большинство зерен имеет округлую форму, но есть включения вытянутых кристаллитов. В случае 10 мин количество игольчатых зерен заметно больше, среди них наблюдаются упорядоченные. При 5 мин форма зерен исключительно округлая, но все пленка покрыта крупными выступами. Такой характер микроструктуры резко выделяется на фоне остальных пленок. В связи с этим при таких же условиях был изготовлен дополнительный образец. Как видно, особенности рельефа воспроизводятся (рисунок 56(a)). Ранее обсуждалось, что образование выступов является механизмом релаксации напряжений. Действительно, пленки ВаМ(001)/Al₂O₃ (102) в силу значительного структурного несоответствия должны испытывать механические напряжения. Один из возможных механизмов релаксации – образование промежуточного слоя α -Fe₂O₃ (h02h), что наблюдается на рентгеновских дифрактограммах (рисунок 57). Так, объяснением микроструктурных различий в образцах может служить образование разного количества эпитаксиального гематита в каждом из случаев. Действительно, чем больше пленка находится при 300 °С, тем больше α -Fe₂O₃ может кристаллизоваться и тем меньше будут результирующие механические напряжения. Различие в величине механических напряжений в свою очередь приведет к реализации различных механизмов релаксации – образование выступов (5 мин), игольчатых зерен (10 мин) и, гипотетически, увеличение фракции гематита (15 и 20 мин).

Время интервала

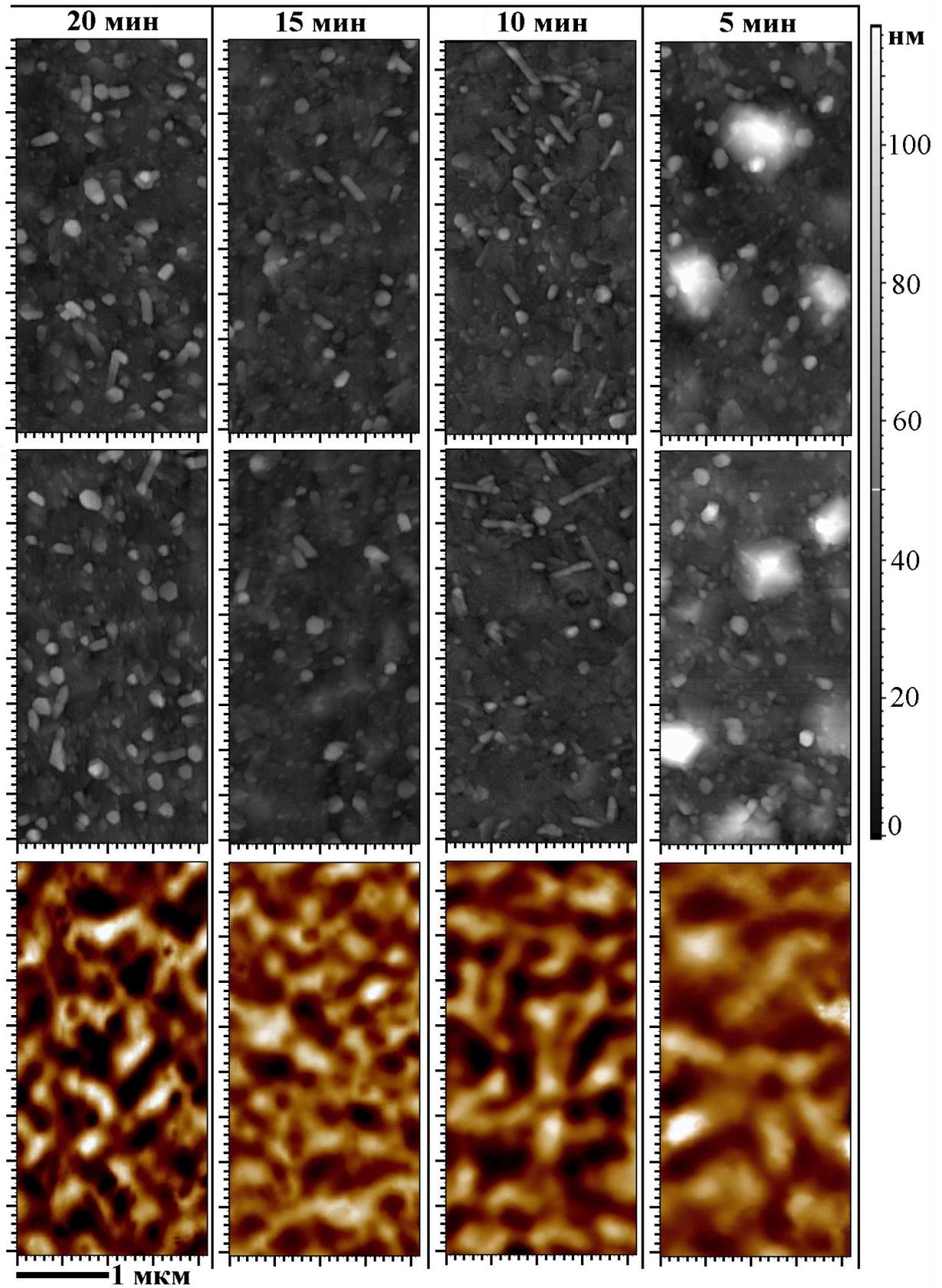


Рисунок 55 – АСМ- и МФМ-фотография пленок ВаМ/Al₂O₃ (102), полученных в режиме интервального напыления с различным временем интервала

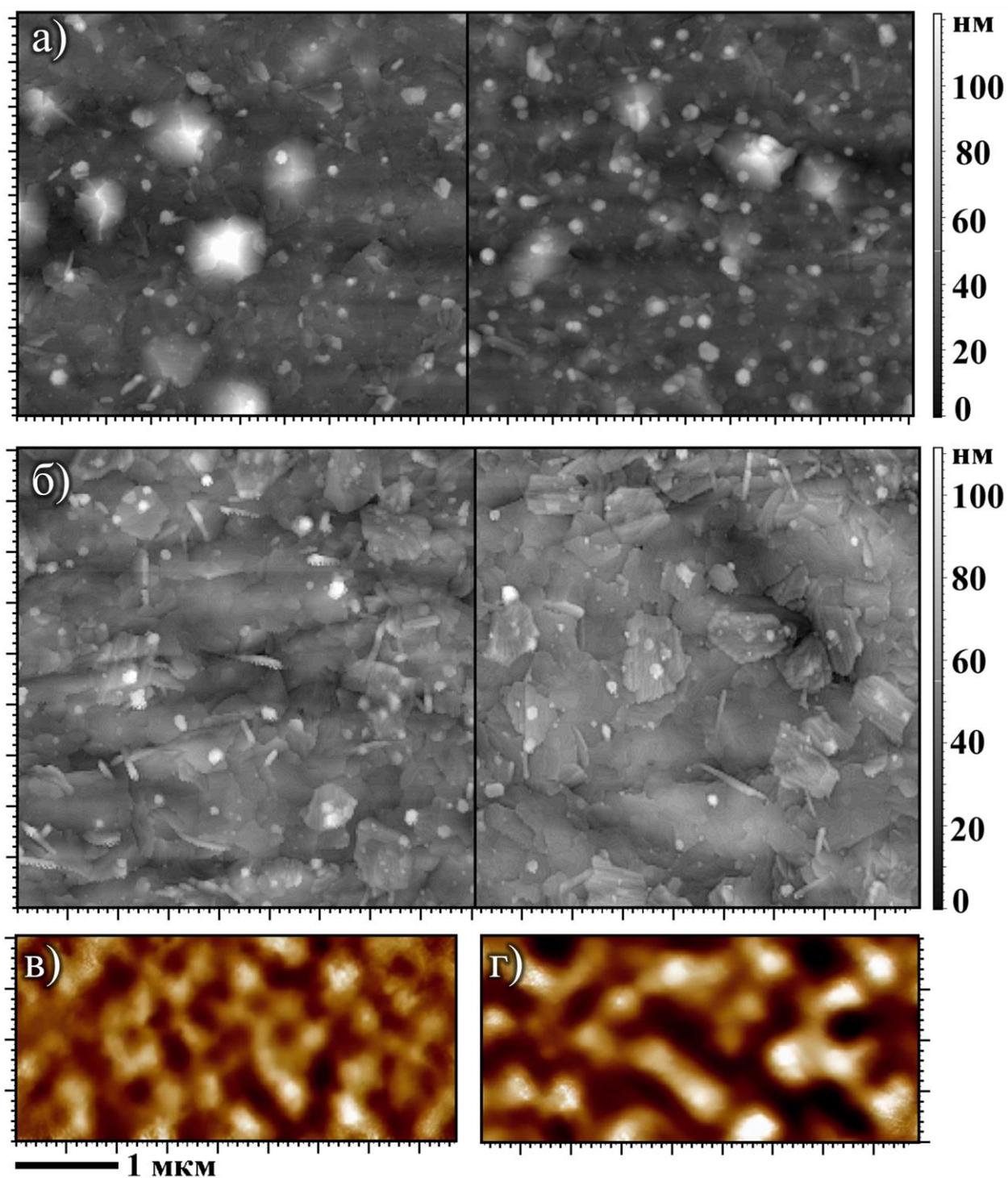


Рисунок 56 – АСМ- и МФМ-фотографии пленок ВаМ, полученных в режиме интервального напыления с временем интервала 5 мин на подложках Al_2O_3 (102) (а, в) и Al_2O_3 (001) (б, г)

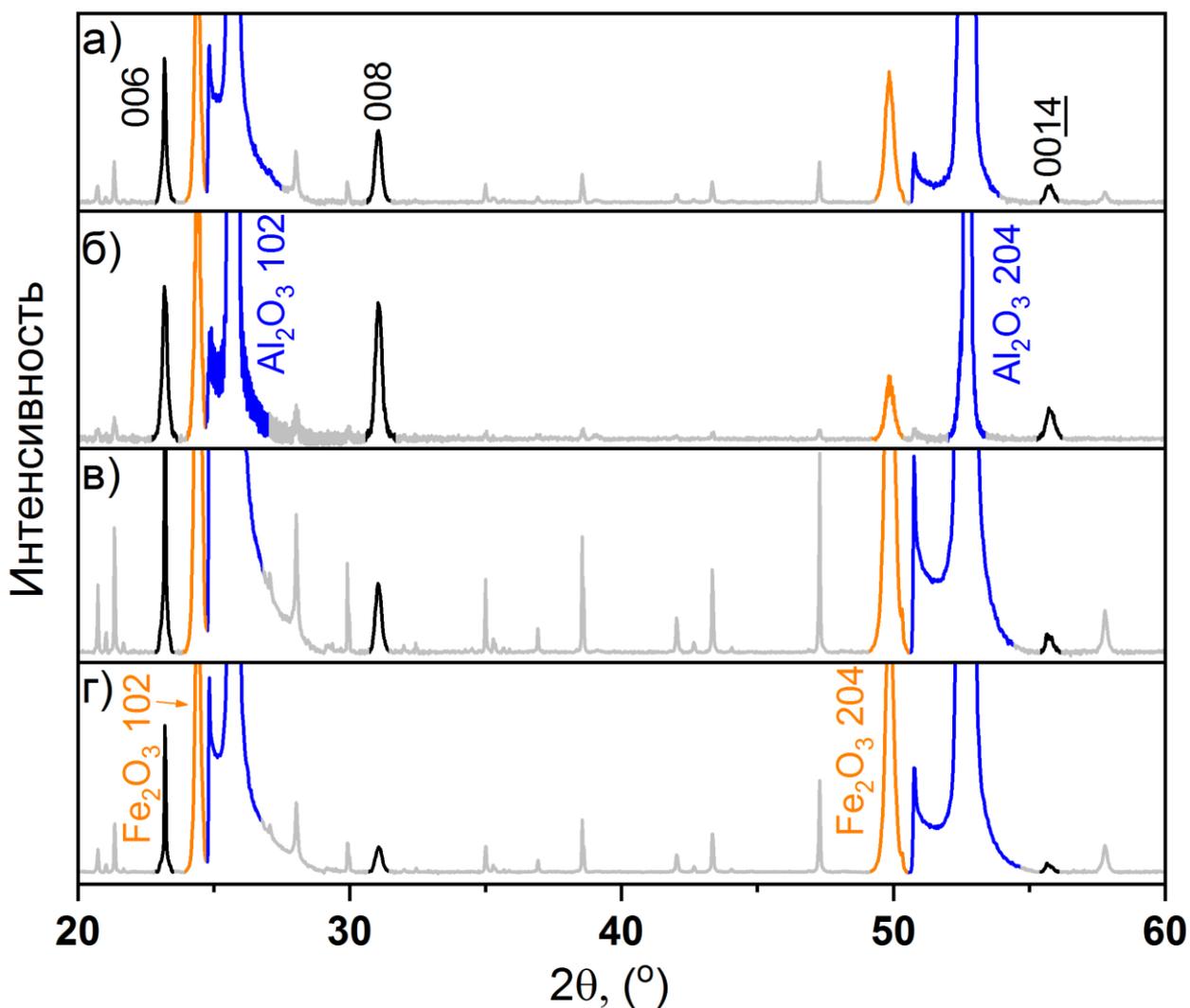


Рисунок 57 – Рентгеновские дифрактограммы пленок ВаМ/ Al_2O_3 (102), полученных в режиме интервального напыления с временем интервала 20 мин (а), 15 мин (б), 10 мин (в) и 5 мин (г)

Дополнительным косвенным свидетельством различий величины напряжений в полученных образцах могут служить изображения доменных структур (рисунок 55). Известно, что доменная структура чувствительна к наличию в материале внутренних напряжений, что можно наблюдать на примере [165] и [166]. По своей доменной структуре полученные пленки действительно заметно отличаются, однако это может быть и следствием микроструктурных различий. В целом такие доменные структуры скорее можно назвать кластерными, нежели лабиринтными. Схожая картина наблюдалась в работе [151] у пленок с низкой степенью кристалличности, при высокотемпературном отжиге которых доменная структура преобразовывалась из кластерной в лабиринтную. Вид представленных магнитных структур маловероятно связан с кристалличностью образцов, а скорее всего вызван наличием сторонней фазы Fe_2O_3 .

В качестве доказательства причастности ориентации подложки к образованию выступов, при таких же параметрах была изготовлена пленка ВаМ (001)/ Al_2O_3 (001). Как видно (рисунок 56(б)), поверхность образца не имеет образований, аналогичных наблюдаемым на рисунке 56(а). При этом все же наблюдается повышенное количество

игольчатых зерен. Для предотвращения их образования в дальнейших экспериментах была уменьшена толщина монослоя (до 80 нм), что возымело положительный эффект.

Итоги экспериментов

При кристаллизации пленки ВаМ на подложке сапфира (102) на границе раздела спонтанно образуется слой гематита ($h02h$). По все видимости, количество этой фазы связано со временем воздействия относительно низких температур (< 350 °С). Часть гематита ($h02h$) в ходе отжига (< 900 °С) преобразуется в гексаферрит (114). На поверхности кристаллиты ВаМ (114) проявляются как игольчатые зерна, но на самом деле представляют собой наклоненные пластинки. При определенной толщине пленки или при применении специальной техники нанесения возможно получение на поверхности сплошного слоя ВаМ (001).

Изменение времени выдержки при интервальном напылении пленок ВаМ/ $Al_2O_3(102)$ приводит к микроструктурным различиям их поверхностей. По всей видимости, это связано с активацией различных механизмов релаксации напряжений, вызванных различием структур атомных плоскостей ВаМ (001) и $Al_2O_3(102)$. К таким механизмам относятся образование игольчатых зерен или формирование выступов. Вид механизма, вероятно, определяется величиной напряжений, которая в свою очередь зависит от количества гематита ($h02h$), выступающего буферным слоем. Толщина гематита может определяться временем температурного воздействия на пленку, то есть величиной интервала. Оптимальным интервалом можно считать 5 мин, поскольку в таком режиме не образовывалось игольчатых зерен. Кроме того, наименьшая длительность интервалов является экономически выгодной. Образование выступов в пленках при использовании такого режима можно не учитывать, поскольку этот эффект может быть устранен заменой подложки.

4.3 Применение технологии интервального нанесения для получения пленок ВаFe₁₂O₁₉/ $Al_2O_3(102)$ и ВаFe₁₂O₁₉/ $Al_2O_3(001)$ микронной толщины

Учитывая результаты предыдущих экспериментов, для получения пленок микронной толщины использовалась техника интервального нанесения со временем интервала 5 мин и толщиной монослоя 80 нм.

Пленки ВаМ/ $Al_2O_3(102)$ с различным режимом отжига

Дополнительной модификацией техники интервального напыления может служить двухступенчатый отжиг. В работе [71] было показано, что предварительная выдержка пленки при 600 °С (перед кристаллизационным отжигом при 800 °С) способствовала улучшению (001) текстуры. По представлениям авторов, в аморфных пленках гексаферритов существуют зародыши двух типов: «поверхностные» (с ориентацией (001)) и «объемные» (со случайной ориентацией). Из результатов экспериментов они заключили, что низкотемпературная обработка изменяет количественное распределение зародышей в пользу «поверхностных». Учитывая описанные в данной работе концепции, эти результаты можно интерпретировать несколько иначе: при температуре, недостаточной для полного образования ВаМ, имеет место интенсификация поверхностной кристаллизации гематита (001), который при высокотемпературном отжиге

трансформируется в ВаМ (001). Таким образом, предварительный отжиг при относительно низких температурах действительно может улучшить текстуру пленок ВаМ.

В данной работе двухступенчатый отжиг реализовывался по следующей схеме: полученные пленки отжигались 1 ч при температуре T_1 , а затем 1 час при 900 °С для полной кристаллизации ГФ. Набор температур T_1 представлен в таблице 6.

Таблица 6. Температура предварительного отжига образцов ВаМ/Al₂O₃(102)

Температура T_1 , °С	Интерпретация
300	Начало кристаллизации гематита
400	Промежуточное значение
500	Начало кристаллизации ВаМ
700	Промежуточное значение
900	Полная кристаллизация ВаМ

Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов представлены на рисунке 58. Как видно, этот метод не выявляет существенных различий между пленками. Более того, дифрактограммы аналогичны полученным в ходе предыдущего эксперимента (рисунок 57) – наблюдаются рефлексы ВаМ (001) и гематита ($h02h$).

Использование других методов исследования (АСМ, МФМ, магнитометрия) позволило выявить изменения в микроструктуре и свойствах пленок, вызванных повышением температуры предварительного отжига.

На рисунке 59 представлены микрофотографии поверхности полученных образцов. Все фотографии можно охарактеризовать набором общих черт: 1) имеются области с низкой неоднородностью рельефа, представляющие из себя сросшиеся пластинчатые зерна; 2) над обозначенными областями наблюдаются выступы, представляющие собой либо агломераты сросшихся плоских зерен, либо единичные кристаллиты. С ростом температуры предварительного отжига увеличивается концентрация выступов, вплоть до того, что в случае $T_1 = 900$ °С поверхность практически полностью покрыта ими. Полученные данные концептуально соответствуют выводам и результатам предыдущего эксперимента: выступы являются следствием напряжений в пленках, величина которых зависит от условий эксперимента (значений T_1) и влияет на концентрацию выступов. Изменение величины напряжений может быть связано с количеством буферного слоя гематита ($h02h$), который остается в пленках даже после высокотемпературного отжига вследствие высокой термодинамической стабильности [167]. Так, при низких T_1 на кристаллизацию гематита отведено больше времени: общее время нагрева от 300 до 500 °С и время выдержки. В случае высоких T_1 образование гематита происходит только во время нагрева, выдержка проходит при температурах, достаточных для вступления бария в процесс кристаллизации. Таким образом можно выделить следующую тенденцию: рост $T_1 \rightarrow$ уменьшение количества гематита \rightarrow увеличение напряжений \rightarrow увеличение концентрации выступов.

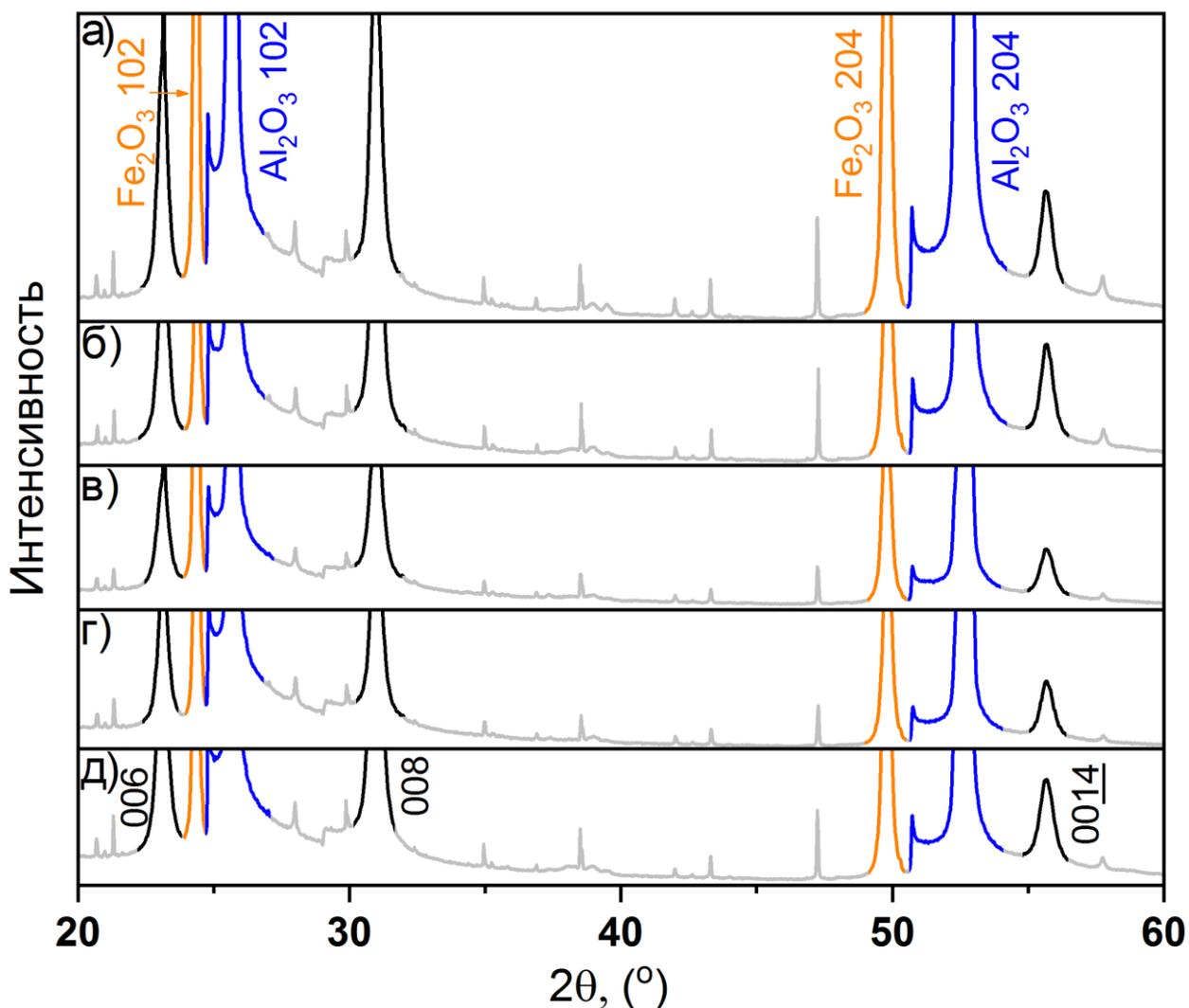


Рисунок 58 – Рентгеновские дифрактограммы пленок ВаМ/Al₂O₃ (102), полученных в режиме интервального напыления с последующим двухступенчатым отжигом при температуре первой ступени 900 °С (а), 700 °С (б), 500 °С (в), 400 °С (г) и 300 °С (д)

Магнитная структура полученных пленок представлена на рисунке 60. Различия в доменной структуре, как и в случае эксперимента со временем интервала, могут быть вызваны либо микроструктурными особенностями, либо величиной напряжений. При этом доменную структуру пленок в целом можно назвать более совершенной, в большей степени лабиринтной, чем в эксперименте со временем интервала. Это косвенно подтверждает предположение о том, что кластерный вид доменной структуры (рисунок 55) связан с воздействием гематита. В случае последних образцов (рисунок 60) толщина непосредственно гексаферритовой пленки значительно больше и влияние Fe₂O₃ на доменную структуру не проявляется.

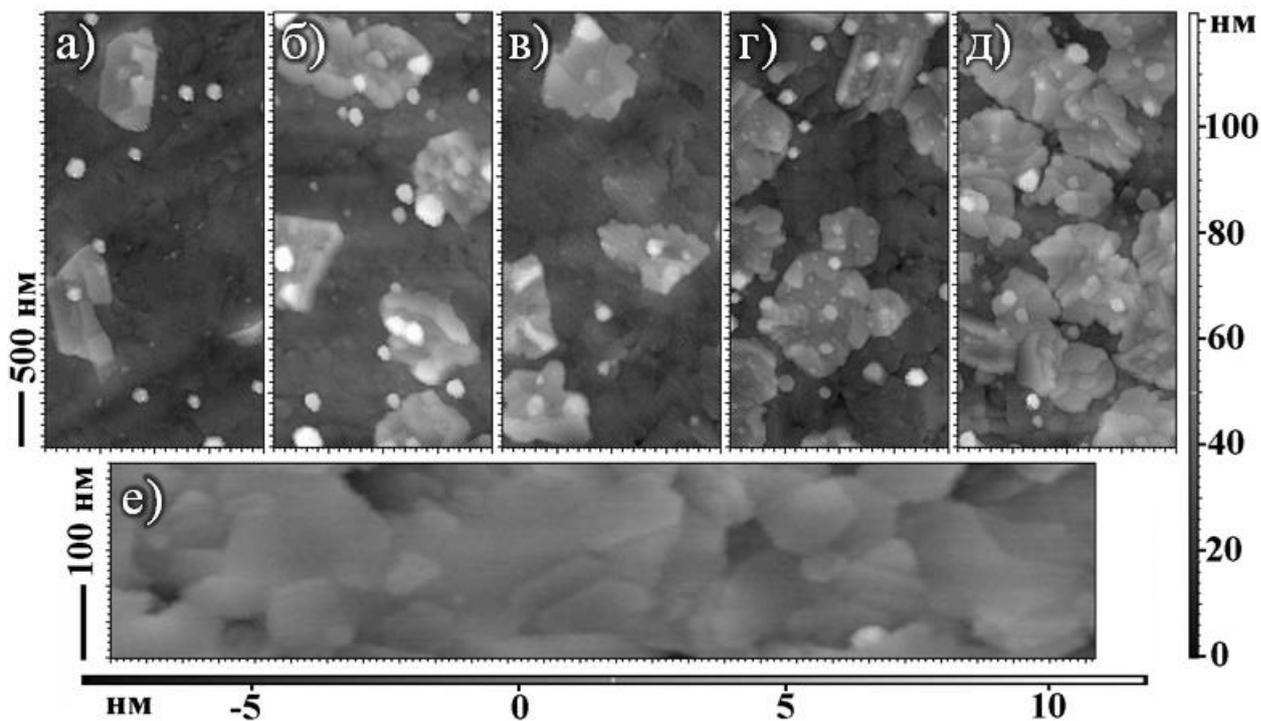


Рисунок 59 – АСМ-фотографии пленок ВаМ/ Al_2O_3 (102), полученных в режиме интервального напыления с последующим двухступенчатым отжигом при температуре первой ступени 300 °С (а), 400 °С (б), 500 °С (в), 700 °С (г) и 900 °С (д). АСМ-фотография поверхности образца с $T_1 = 300$ °С высокого разрешения

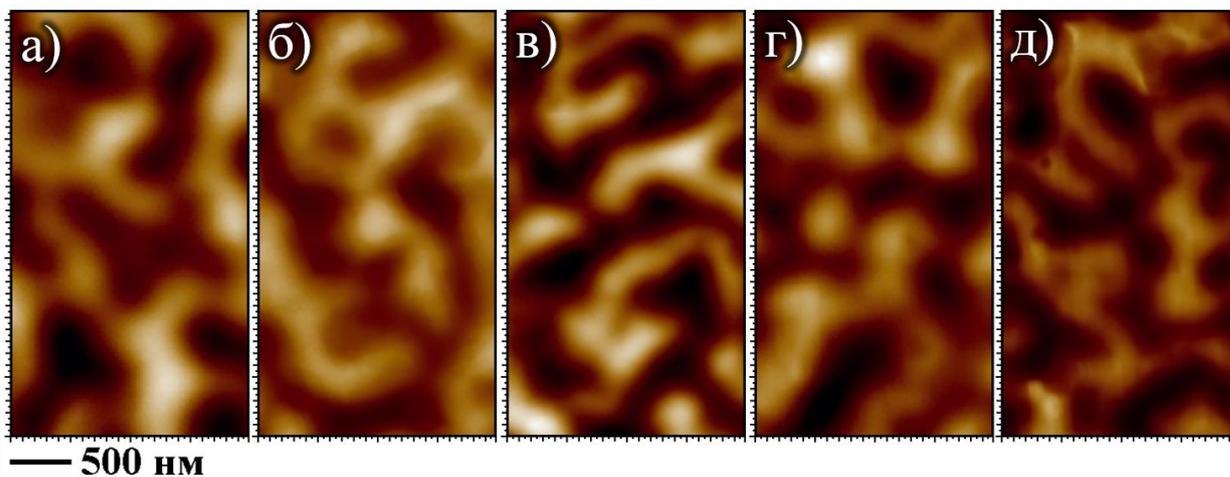


Рисунок 60 – МФМ-фотографии пленок ВаМ/ Al_2O_3 (102), полученных в режиме интервального напыления с последующим двухступенчатым отжигом при температуре первой ступени 300 °С (а), 400 °С (б), 500 °С (в), 700 °С (г) и 900 °С (д)

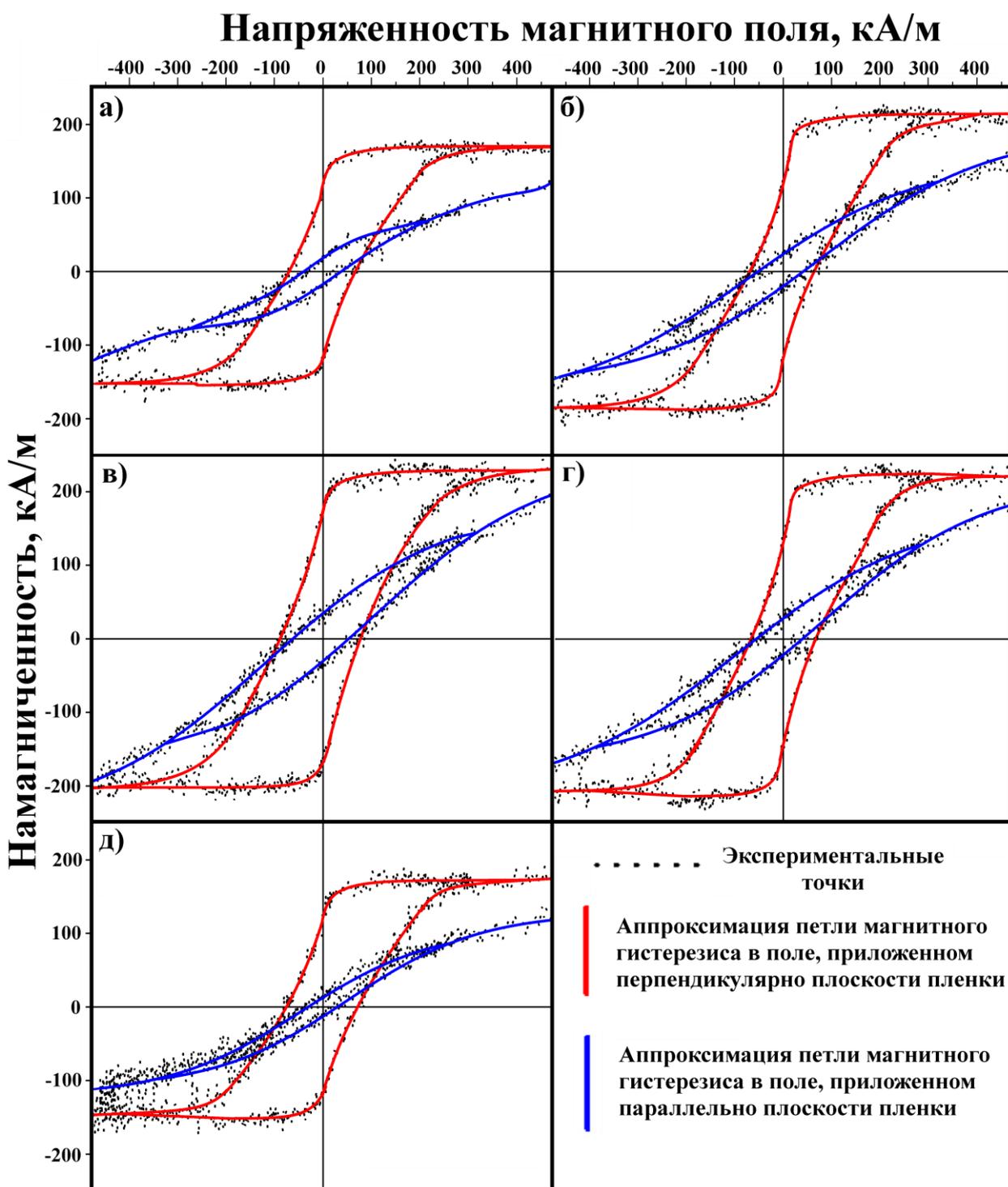


Рисунок 61 – Петли магнитного гистерезиса пленок BaM/Al₂O₃ (102), полученных в режиме интервального напыления с последующим двухступенчатым отжигом при температуре первой ступени 300 °С (а), 400 °С (б), 500 °С (в), 700 °С (г) и 900 °С (д)

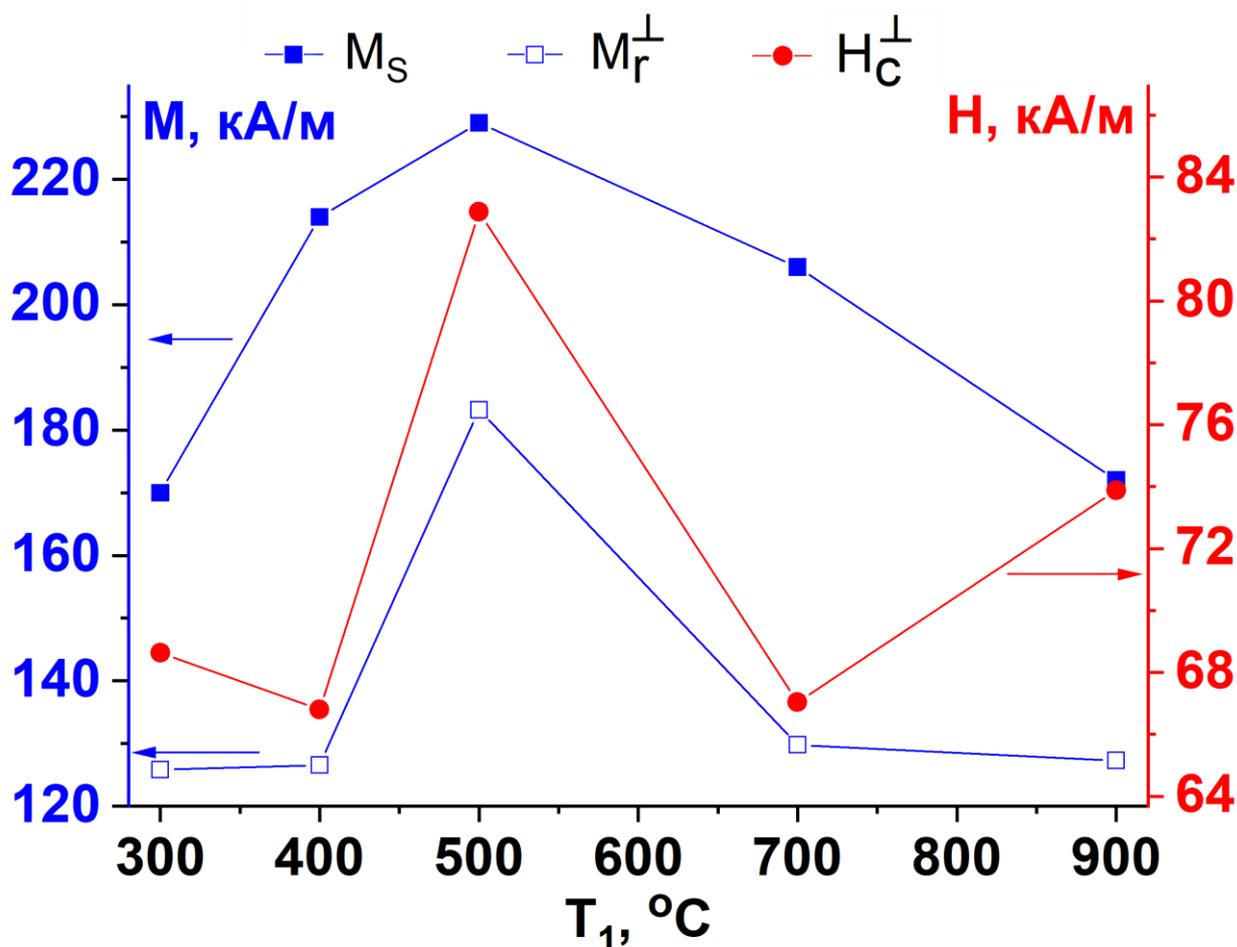


Рисунок 62 – Зависимости магнитных параметров пленок ВаМ/Al₂O₃ (102), полученных в режиме интервального напыления, от температуры первой ступени отжига

Все полученные пленки характеризуются наличием существенной магнитной анизотропии с осью легкого намагничивания направленной по нормали к плоскости. Этот эффект проявляется при измерении петель магнитного гистерезиса (рисунок 61). Несмотря на общий для всех образцов вид петель, их магнитные характеристики отличаются. Наибольший интерес представляют измерения в поле, направленном перпендикулярно плоскости пленки. Как видно из графика (рисунок 62) намагниченность насыщения M_s , остаточная намагниченность M_r и коэрцитивная сила H_c нелинейно зависят от температуры первой ступени отжига. Для всех характеристик наблюдается максимум при $T_1 = 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Поведение намагниченности насыщения можно интерпретировать в соответствие с предположением об изменении количества гематита в пленках. Действительно, Fe₂O₃ как антиферромагнетик/слабый ферромагнетик уменьшает общий магнитный момент образца. Соответственно, как ранее упоминалось, с ростом T_1 уменьшается количество гематита и намагниченность насыщения возрастает. Однако после точки $500 \text{ }^\circ\text{C}$ M_s снова начинает уменьшаться, хотя при повышении температуры уменьшение гематита должно приводить к ее дальнейшему росту. Для этого участка графика изменение намагниченности насыщения должно объясняться по-другому. Уменьшение M_s в пленках гексаферритов по сравнению с объемными образцами это известное явление. В [38] этот эффект объясняется диффузией алюминия из подложки. Действительно, замещения железа диамагнитными ионами Al³⁺ способно вызывать уменьшение намагниченности гексаферрита [168]. Однако, большинство исследователей

не упоминают о диффузии алюминия при таких температурах синтеза/обработки как 900 °С. С другой стороны, авторы [38] подтверждают свое предположение экспериментально – с помощью фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения. При этом проникновение алюминия в гексаферрит было зафиксировано после температурной обработки при 850 °С в течение 30 мин, в то время как в обсуждаемом эксперименте условия были более «жесткие». Следовательно, некоторая диффузия алюминия из подложки все же имеет место и этим легко объяснить поведение намагниченности насыщения на участке 500÷900 °С. Так, с ростом T_1 диффузия Al протекает интенсивнее и вызывает уменьшение намагниченности насыщения. Аналогичным образом можно объяснить зависимости H_c и M_r от T_1 . Пиковые значения наблюдаются при $T_1 = 500$ °С, поскольку в этом случае диффузия алюминия не так интенсивна, а количество гематита снижено по сравнению с меньшими T_1 , что в совокупности приводит к скачку магнитных характеристик. Интересно, что в объемных образцах гексаферритов, замещенных алюминием, коэрцитивная сила растет с увеличением концентрации алюминия [169]. Это объясняется уменьшением параметра решетки вследствие разницы ионных радиусов железа и алюминия, что в свою очередь усиливает магнитные взаимодействия между имеющимися ионами Fe^{3+} и вызывает рост константы кристаллографической анизотропии [170]. Действительно, в случае изотропных образцов все это приведет к росту коэрцитивной силы, однако при намагничивании анизотропного образца вдоль легкой оси, напротив, коэрцитивная сила уменьшится. Также следует заметить, что на коэрцитивную силу оказывает влияние микроструктура образцов, которая также изменяется с ростом T_1 . Что касается остаточной намагниченности, то ее поведение, как правило, коррелирует с коэрцитивной силой, что в некоторой степени наблюдается и в данном случае.

Петли гистерезиса, снятые при приложении поля параллельно плоскости образцов, также отличаются друг от друга. Теоретически в идеальном анизотропном материале петля магнитного гистерезиса для трудной оси коллапсирует в прямую линию. Наблюдение гистерезиса свидетельствует о наличии в образцах нетекстурированной фракции. По-видимому, количество неупорядоченных зерен может различаться для предлагаемого набора температур предварительного отжига и приводить к наблюдаемым различиям. Наиболее узкая петля наблюдается при $T_1 = 900$ °С. В этом режиме происходит более интенсивное срастание зерен (что подтверждается АСМ-измерениями) и преобладающая текстурированная часть фазы поглощает меньшую часть беспорядочно ориентированных кристаллитов. В связи с этим данный режим выбран для дальнейших экспериментов.

Поскольку методом интервального напыления фактически удалось получить пленки гексаферрита с высокой степенью кристаллографической текстуры и магнитной анизотропией, было принято решение запатентовать данную технологию [171].

Пленка ВаМ/Al₂O₃(001)

После отработки метода интервального напыления на пластинах Al₂O₃ (102) и получения пленок ВаМ толщиной 1 мкм, был поставлен эксперимент по получению более толстых пленок. При этом, чтобы уменьшить напряжения в пленке и получить однородную поверхность без выступов, использовалась пластина Al₂O₃ (001). При переходе аморфной пленки ВаМ в кристаллическое состояние происходит ее уплотнение. Чтобы этот процесс протекал «плавно» и не вызвал разрушение пленки вследствие

резкого уменьшения объема, синтез был разбит на несколько циклов «напыление 1 мкм – отжиг». Измерения проводились в промежутках между циклами.

На рисунке 63 представлены АСМ микрофотографии поверхности полученной пленки при толщине 1 мкм. Как видно, на поверхности не наблюдается ни игольчатых кристаллитов, ни выступов.

При толщине 2 мкм проводилось исследование образца на рентгеновском дифрактометре (рисунок 64). Как видно, (001) текстура сохраняется на достаточно высоком уровне, однако начинают проявляться низкоинтенсивные рефлексы от других плоскостей.

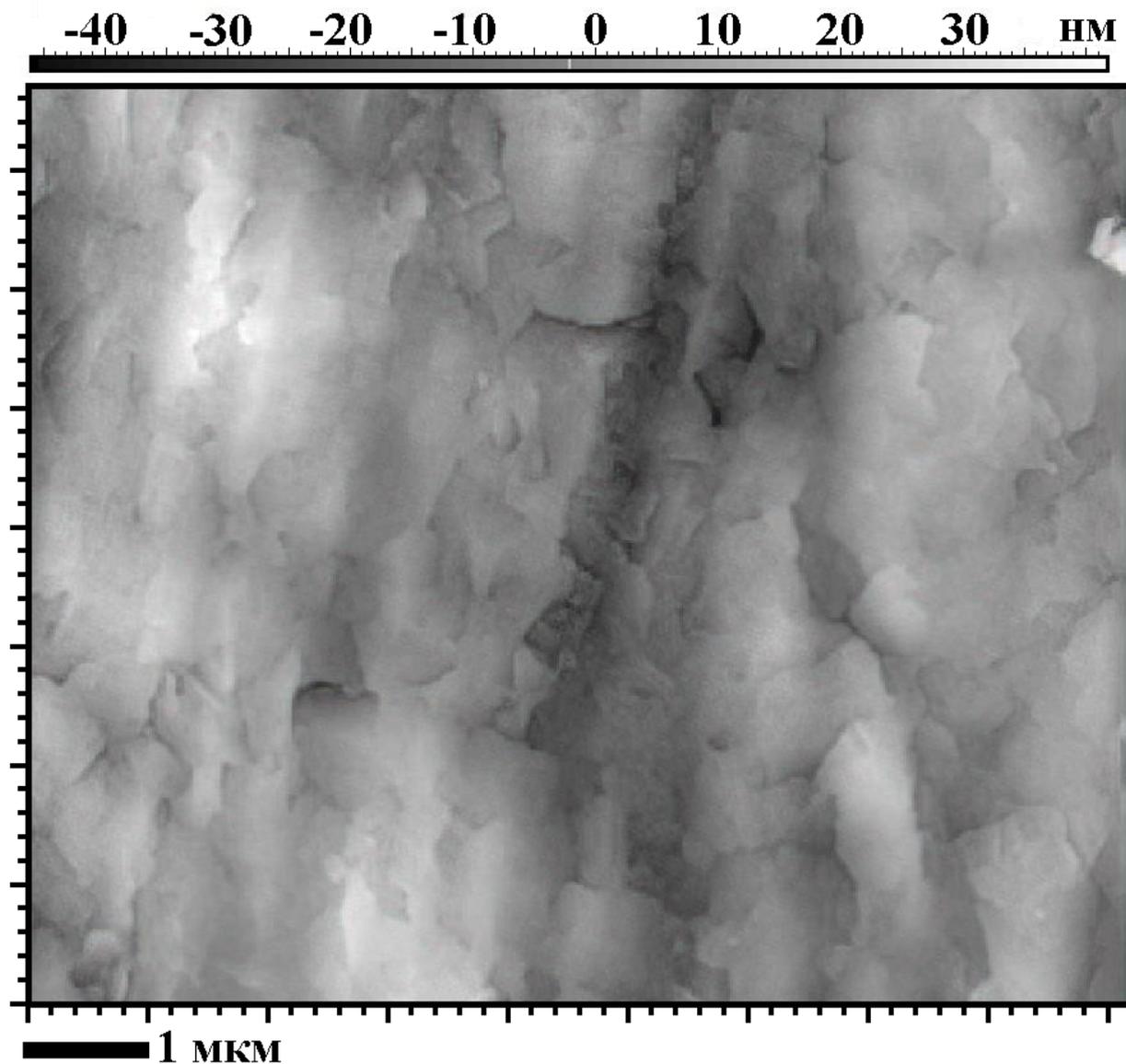


Рисунок 63 – АСМ-фотография поверхности пленки ВаМ/Al₂O₃ (001) толщиной 1 мкм, полученной в режиме интервального напыления

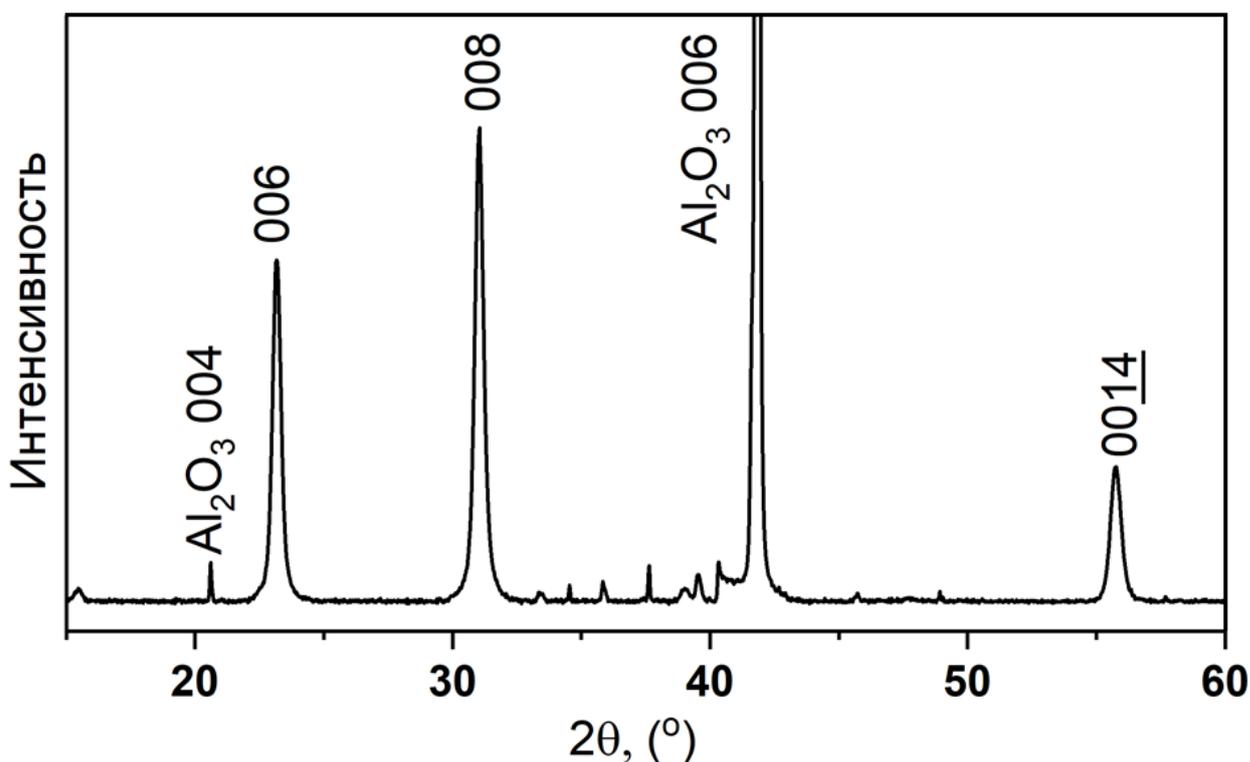


Рисунок 64 – Рентгеновская дифрактограмма пленки ВаМ/ Al_2O_3 (001) толщиной 2 мкм, полученной в режиме интервального напыления

После 4 циклов начало происходить разрушение пленки, проявляющееся в отслаивании полос $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ от поверхности подложки. Вероятно, это обусловлено существенным различием в ТКЛР ВаМ [172] и Al_2O_3 [173] которое приводит к возникновению сильных напряжений при увеличении толщины пленки ГФ. Возможно, разрушение пленки при такой толщине обусловлено особенностями термической обработки (циклическостью отжига, скоростью нагрева, неконтролируемой скоростью охлаждения), ее микроструктурой, а также, вследствие анизотропности ТКЛР. Например, в [140] на такой же подложке Al_2O_3 (001) получили пленку ВаМ толщиной 8 мкм. Однако для сохранения ее целостности при напылении применялся специальный температурный режим, без которого пленки такой толщины разрушались. Стоит отметить, что полученный в [140] образец характеризовался практически полной изотропностью, то есть его зерна имели случайную ориентацию, а значит и ТКЛР можно считать изотропным. В случае образца, полученного методом интервального напыления, ТКЛР должен быть анизотропным, вследствие наличия кристаллографической текстуры (001). Этот фактор может оказывать влияние на величину толщины пленки ВаМ, при которой она начинает разрушаться.

Для решения этой проблемы необходимо подобрать подложку с лучшим соответствием ТКЛР. Например, можно изоморфно заместить алюминий в сапфире на хром или железо. Их оксиды имеют такую же структуру корунда, но характеризуются другими значениями ТКЛР ([174] и [175]), что позволяет модулировать этот параметр путем создания твердого раствора. Более простым решением может быть использование подложки MgO (111), на которой получали целостные пленки ВаМ толщиной 27 мкм методом лазерного осаждения [142] и 23 мкм методом жидкофазной эпитаксии [176].

4.4 Выводы к главе 4

В ходе описанного исследования пленок гексаферрита бария на сапфировых подложках были установлены следующие положения:

- 1) При изготовлении пленок ВаМ без использования *in situ* отжига степень текстуры может быть значительно улучшена посредством внедрения особых технологических приемов. Известный метод последовательного напыления и отжига монослоев ВаМ позволяет получить пленки со степенью текстуры порядка 97 %, но данный процесс характеризуется большими временными затратами. Предложен новый, более быстрый, метод получения текстурированных пленок – метод интервального напыления.
- 2) Длительный высокотемпературный отжиг пленок ВаМ/Al₂O₃ приводит к полному исчезновению текстуры и значительной диффузии алюминия из подложки в гексаферрит.
- 3) В пленках ВаМ/Al₂O₃(102) при кристаллизации образуется слоистая структура. На границе раздела с подложкой образуется эпитаксиальный слой Fe₂O₃ (102), а на поверхности – ВаМ (001). Над гематитом при определенных условиях может образоваться слой ВаМ (114), представляющий собой набор упорядоченных пластинок, наклоненных к плоскости подложки. Наличие того или иного слоя, а также их количественное соотношение зависят от режима напыления – температуры подложки, толщины пленки и времени интервала в случае метода интервального напыления. Соотношение между гематитом/гексаферритом влияет на напряжения в пленке, что вызывает изменения в микроструктуре. Показана возможность получения пленок типа ВаМ(001)/Fe₂O₃(102)/Al₂O₃(102).
- 4) Техника интервального напыления позволяет получить пленки ВаМ (001) микронной толщины на подложках Al₂O₃ (102) несмотря на то, что структуры соответствующих атомных плоскостей кардинально различаются. На магнитные параметры и микроструктуру полученных пленок оказывает влияние режим двухступенчатого отжига, в частности – температура первой ступени.
- 5) С помощью техники интервального напыления можно получать пленки ВаМ(001)/Al₂O₃(001) микронной толщины. Однако по достижению толщины пленки около 4 мкм начинается ее разрушение, вызванное несоответствием ТКЛР гексаферрита и сапфира. Для получения анизотропных пленок большей толщины рекомендуется использование альтернативных подложек.

Основные результаты и выводы

1. Текстурированные пленки ВаМ (001) толщиной 100 нм могут быть получены на кремниевых подложках, предварительно покрытых барьерным слоем. На роль барьерного слоя было предложено несколько материалов. Установлено, что оксид алюминия не подходит для этой цели; получить пленку ВаМ/ Al_2O_3 /Si не удалось из-за сильной взаимной диффузии. Аналогичный результат получен при использовании пленки Ti. Комбинация Al_2O_3 /Ti позволяет замедлить диффузионные процессы, но на таком покрытии пленка ВаМ разрушается из-за механических напряжений, возникающих в процессе синтеза. Этого эффекта можно избежать, проведя предварительное окисление титана. Полученная на покрытии Al_2O_3 /TiO₂ пленка ВаМ оказалась целостной и текстурированной. Однако такой материал характеризуется заметной шероховатостью, что связано с воспроизведением слоями ВаМ и Al_2O_3 микрорельефа TiO₂. Обнаружено, что при условиях проведенного эксперимента оксиды титана и алюминия взаимодействуют с образованием Al_2TiO_5 . В данном случае реакция прошла не полностью и не оказала заметного негативного эффекта на гексаферрит. Таким образом, структура Al_2O_3 /TiO₂/Si принципиально может быть использована для получения тонких текстурированных пленок ВаМ.

2. Среди исследованных барьерных слоев наиболее эффективным является аморфный нитрид кремния. При этом в пленках типа ВаМ/Si₃N₄/Si наблюдалось повышенное число макроскопических дефектов, вызванных напряжениями сжатия, возникающими в этой системе во время кристаллизационного отжига гексаферрита. Для нивелирования этих напряжений в структуру введен слой Al_2O_3 , в котором при температурной обработке возникали напряжения растяжения. Показано, что величина результирующих напряжений структуры ВаМ/ Al_2O_3 /Si₃N₄/Si меняется в зависимости от толщины слоя оксида алюминия и режима предварительной температурной обработки Al_2O_3 и/или Si₃N₄. При этом могут быть получены текстурированные пленки ВаМ без макроскопических дефектов, в том числе с низкой неоднородностью рельефа и узким распределением кристаллитов по размерам. Увеличение толщины ВаМ посредством последовательных операций нанесения 100 нм и отжига приводило к росту напряжений в структуре и деградации пленки. Таким образом, пленки ВаМ/ Al_2O_3 /Si₃N₄/Si с высокой степенью кристаллографической текстуры не могут быть использованы как материал СВЧ устройств в силу своей малой толщины, но могут найти применение в других сферах – магнитной памяти и спинтронике.

3. Разработана методика интервального напыления, основа которой – периодическое прерывание процесса. Внедрение пауз необходимо для осуществления поверхностной кристаллизации гематита (001), происходящей при 300 °С. После синтеза пленка представляет собой аморфную матрицу Ва-Fe-О с включениями Fe₂O₃ (001), которые выступают шаблоном для кристаллизации ВаМ (001). Эффективность данного метода продемонстрирована на образцах пленок ВаМ/ Al_2O_3 (001) толщиной 500 нм. Более того, предложенная методика не основана на эпитаксиальном принципе образования текстуры, так что пленка ВаМ (001) может быть получена на подложке с любым строением атомных плоскостей. Для подтверждения этого эффекта впервые получены и исследованы пленки ВаМ на сапфировых подложках с ориентацией (102). Установлено, что в такой системе на границе пленка/подложка формируется эпитаксиальный слой гематита (102),

который вследствие отжига частично трансформируется в гексаферрит (114). Изготовление микрометровых пленок ВаМ/Al₂O₃(102) с применением техники интервального напыления привело к формированию феррита с текстурой (001) и соответствующей ей выраженной магнитной анизотропии с осью легкого намагничивания, направленной перпендикулярно плоскости пленки. Показано, что практически аналогичным образом могут быть получены высокотекстурированные пленки ВаМ(001)/Al₂O₃(001) толщиной до 4 мкм.

Список использованных источников

- [1] Singh V. P. et al. A current review on the synthesis and magnetic properties of M-type hexaferrites material //World Journal of Condensed Matter Physics. – 2018. – Т. 8. – №. 02. – С. 36.
- [2] Maltoni P. et al. Complex correlations between microstructure and magnetic behavior in SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite nanoparticles //Scientific reports. – 2021. – Т. 11. – №. 1. – С. 1-8.
- [3] Zi Z. F. et al. Structural and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite synthesized by a modified chemical co-precipitation method //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – Т. 320. – №. 21. – С. 2746-2751.
- [4] Pullar R. C. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics //Progress in Materials Science. – 2012. – Т. 57. – №. 7. – С. 1191-1334.
- [5] Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практическое применение //Монография/Я. Смит, Х. Вейн.–М.: Издательство иностранной литературы. – 1962.
- [6] Pereira F. M. M., Sombra A. S. B. A review on Ba_xSr_{1-x}Fe₁₂O₁₉ hexagonal ferrites for use in electronic devices //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications Ltd, 2013. – Т. 202. – С. 1-64.
- [7] Hessien M. M. et al. Synthesis and magnetic properties of strontium hexaferrite from celestite ore //Journal of alloys and compounds. – 2009. – Т. 476. – №. 1-2. – С. 373-378.
- [8] Лебедев И. В. Техника и приборы сверхвысоких частот. Т. I. Техника сверхвысоких частот. М //Высшая школа. – 1970. – С. 439.
- [9] Harris V. G. Modern microwave ferrites //IEEE Transactions on Magnetics. – 2011. – Т. 48. – №. 3. – С. 1075-1104.
- [10] Pullar R. C., Bdiqin I. K., Bhattacharya A. K. Magnetic properties of randomly oriented BaM, SrM, Co₂Y, Co₂Z and Co₂W hexagonal ferrite fibres //Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Т. 32. – №. 4. – С. 905-913.
- [11] Pullar R. C., Appleton S. G., Bhattacharya A. K. The manufacture, characterisation and microwave properties of aligned M ferrite fibres //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1998. – Т. 186. – №. 3. – С. 326-332.
- [12] Труханов А. В. и др. Мессбауэровские исследования и микроволновые свойства гексаферритов бария с замещением ионами Al³⁺ и In³⁺ //Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60. – №. 9. – С. 1723-1732.
- [13] Семенов А. С. Микрополосковые ферритовые развязывающие приборы миллиметрового диапазона длин волн с улучшенными характеристиками : дис. – диссертация на соискание учёной степени кандидата техн. наук–АО «НПП «Исток» им. Шокина», Фрязино, 2020–156 с.
- [14] Микаэлян А. Л. Теория и применение ферритов на сверхвысоких частотах //Л.: Госэнергоиздат. – 1963. – С. 664.
- [15] Chrisey D. B. et al. Microwave magnetic film devices //Thin Films. – Elsevier, 2001. – Т. 28. – С. 319-374.
- [16] Полунов Ю. «Подари мне кольцо ...» // PC Week/Re. – 2007. – №. 42 (600).

- [17] Sui X. et al. Barium ferrite thin-film recording media //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1996. – T. 155. – №. 1-3. – C. 132-139.
- [18] Furrer S. et al. 317 Gb/in² Recording Areal Density on Strontium Ferrite Tape //IEEE Transactions on Magnetics. – 2021. – T. 57. – №. 7. – C. 1-11.
- [19] Li P. et al. Spin-orbit torque-assisted switching in magnetic insulator thin films with perpendicular magnetic anisotropy //Nature communications. – 2016. – T. 7. – №. 1. – C. 1-8.
- [20] Emori S., Li P. Ferrimagnetic insulators for spintronics: Beyond garnets //Journal of Applied Physics. – 2021. – T. 129. – №. 2. – C. 020901.
- [21] Alahmed L., Li P. Perpendicular magnetic insulator films for spintronics //Magnetic Materials and Magnetic Levitation. – IntechOpen, 2020. – C. 37.
- [22] Xu Z. et al. Properties of Ba-hexaferrite thin films with different thicknesses //Applied surface science. – 2013. – T. 271. – C. 362-368.
- [23] Stoner E. C., Wohlfarth E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys //Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. – 1948. – T. 240. – №. 826. – C. 599-642.
- [24] Wane I. et al. Thick barium hexaferrite (Ba-M) films prepared by electron-beam evaporation for microwave application //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2000. – T. 211. – №. 1-3. – C. 309-313.
- [25] Vérité M. et al. Properties of barium hexaferrite thick films deposited by electron beam evaporation //Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – T. 25. – №. 9. – C. 1689-1695.
- [26] Sui X. et al. Growth of perpendicular barium hexaferrite thin film media on a Pt underlayer for high density perpendicular magnetic recording //Journal of The Magnetics Society of Japan. – 1994. – T. 18. – №. S_1_PMRC_94_1. – C. S1_319-322.
- [27] Hiratsuka N., Niizuma E., Kakizaki K. Preparation of c-axis Oriented Barium Ferrite Thin Films on an AlN Underlayer //Journal of The Magnetics Society of Japan. – 1997. – T. 21. – №. S_2_PMRC_97_2. – C. S2_77-80
- [28] Kamzin A. S. et al. Crystallization of Ba-Me hexagonal ferrite thin films //Physics of the Solid State. – 2002. – T. 44. – №. 9. – C. 1711-1714.
- [29] Zhang L. et al. Radio-frequency magnetron sputter-deposited barium hexaferrite films on Pt-coated Si substrates suitable for microwave applications //Scripta Materialia. – 2010. – T. 63. – №. 5. – C. 492-495.
- [30] Meng S., Yue Z., Li L. In-plane c-axis oriented barium hexaferrite films prepared by magnetron sputtering //Materials Letters. – 2012. – T. 86. – C. 92-95.
- [31] Peng B. et al. Self-biased microstrip junction circulator based on barium ferrite thin films for monolithic microwave integrated circuits //IEEE transactions on magnetics. – 2011. – T. 47. – №. 6. – C. 1674-1677.
- [32] Guo Z. et al. Influence of substrate temperature on the texture of barium ferrite film by magnetron sputtering //Applied surface science. – 2009. – T. 255. – №. 8. – C. 4443-4445.
- [33] Li Q. F. et al. Modulating microstructure and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ thin films by using Pt and yttria stabilized zirconia underlayers //Journal of Applied Physics. – 2009. – T. 106. – №. 12. – C. 123914.

- [34] Xu Z. et al. Properties of Ba-hexaferrite thin films with an interfacial layer deposited at various substrate temperatures //Journal of alloys and compounds. – 2013. – Т. 575. – С. 257-262.
- [35] Достанко А. П. и др. Технологические процессы и системы в микроэлектронике: плазменные, электронно-ионно-лучевые, ультразвуковые // Минск: Бестпринт. – 2009. – С. 199.
- [36] Dehlinger A. S. et al. Microstructural and magnetic properties of thick ($\geq 10 \mu\text{m}$) magnetron sputtered barium ferrite films //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2010. – Т. 322. – №. 21. – С. 3293-3297.
- [37] Zhang X., Yue Z., Zhang Y. Structure characterization and magnetic properties of barium hexaferrite films deposited on 6H-SiC with random in-plane orientation //Ceramics International. – 2017. – Т. 43. – №. 12. – С. 8611-8615.
- [38] Zhang X., Yue Z., Li L. Orientation growth and magnetic properties of BaM hexaferrite films deposited by direct current magnetron sputtering //Journal of the American Ceramic Society. – 2016. – Т. 99. – №. 3. – С. 860-865.
- [39] Zhang X. et al. Magnetic properties of in-plane oriented barium hexaferrite thin films prepared by direct current magnetron sputtering //Journal of Applied Physics. – 2014. – Т. 116. – №. 24. – С. 243909.
- [40] Zhang X. et al. BaFe₁₂O₁₉ films prepared on Al₂O₃ (0 0 0 1) by direct current magnetron sputtering //Materials Letters. – 2019. – Т. 248. – С. 24-27.
- [41] Zhang X. et al. Epitaxially grown BaM hexaferrite films having uniaxial axis in the film plane for self-biased devices //Scientific reports. – 2017. – Т. 7. – №. 1. – С. 1-9.
- [42] Snyder J. E. et al. Local structure of the amorphous precursor to Ba-hexaferrite thin films: An anisotropic octahedral Fe-O glass network //Physical review letters. – 1996. – Т. 77. – №. 16. – С. 3383.
- [43] Pan'kov V. V. et al. BaFe₁₂O₁₉ films produced from BaFe₂O₄/ α -Fe₂O₃ heterostructures //Inorganic Materials. – 2008. – Т. 44. – №. 9. – С. 1022-1025.
- [44] Kostishin V. G. et al. Microstructure of BaFe₁₂O₁₉ Nanofilms Produced on Silicon Substrates with Various Amorphous Sublayers //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – Т. 66. – №. 4. – С. 603-607.
- [45] Kostishin V. G. et al. Thickness effect on structural properties of post annealed barium hexaferrite films deposited by ion beam sputtering //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – Т. 527. – С. 167786.
- [46] Kostishin V. G. et al. Influence of the deposition interruption on the texture degree of barium hexaferrite BaFe₁₂O₁₉ films //Superlattices and Microstructures. – 2021. – Т. 158. – С. 107005.
- [47] Dorsey P. C. et al. Oriented barium hexaferrite thick films grown on c-plane and m-plane sapphire substrates //IEEE Transactions on magnetics. – 1994. – Т. 30. – №. 6. – С. 4512-4517.
- [48] Masoudpanah S. M., Ebrahimi S. A. S., Ong C. K. Effect of oxygen pressure on microstructure and magnetic properties of strontium hexaferrite (SrFe₁₂O₁₉) film prepared by pulsed laser deposition //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2012. – Т. 324. – №. 7. – С. 1440-1443.
- [49] Suzuki D. et al. Magnetic field effects during deposition on crystal structure and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ thin films prepared using PLD in the magnetic field

- (Dynamic aurora PLD) //Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2013. – T. 121. – №. 1409. – C. 45-48.
- [50] Yu C. et al. Stoichiometry, phase, and texture evolution in PLD-grown hexagonal barium ferrite films as a function of laser process parameters //Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – T. 814. – C. 152301.
- [51] Kulik P. et al. BaFe₁₂O₁₉ magnetoplumbite films grown on SiO₂/Si substrates for widescale magnetic film semiconductor systems integration //Scripta Materialia. – 2020. – T. 188. – C. 190-194.
- [52] Schneller T. et al. (ed.). Chemical solution deposition of functional oxide thin films. // Vienna : Springer Vienna. – 2013. – C. 796.
- [53] Schwartz R. W., Schneller T., Waser R. Chemical solution deposition of electronic oxide films //Comptes Rendus Chimie. – 2004. – T. 7. – №. 5. – C. 433-461.
- [54] Zi Z. F. et al. Magnetic properties of c-axis oriented Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{11.8}Co_{0.2}O₁₉ ferrite film prepared by chemical solution deposition //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2010. – T. 322. – №. 22. – C. 3638-3641.
- [55] Meng S., Yue Z., Li L. Effect of ethylene glycol on the orientation and magnetic properties of barium ferrite thin films derived by chemical solution deposition //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2014. – T. 354. – C. 290-294.
- [56] Meng S. et al. Quasi-epitaxial barium hexaferrite thin films prepared by a topotactic reactive diffusion process //Applied surface science. – 2014. – T. 290. – C. 340-345.
- [57] Soroka M. et al. Characterization of W-type hexaferrite thin films prepared by chemical solution deposition //Thin Solid Films. – 2021. – T. 726. – C. 138670.
- [58] Velez C. et al. Low-temperature micropatterning of thick-film BaFe₁₂O₁₉ composites on semiconductor substrates for integrated millimeter wave devices //2018 IEEE MTT-S International Microwave Workshop Series on Advanced Materials and Processes for RF and THz Applications (IMWS-AMP). – IEEE, 2018. – C. 1-3.
- [59] Verma S. et al. Structural and magnetic properties of CoTi substituted barium hexaferrite thick films //Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – T. 678. – C. 284-289.
- [60] Mahadevan S. et al. Structural, dielectric and magnetic properties of BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ hexaferrite thick films //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – T. 441. – C. 465-474.
- [61] Chen Y. et al. Oriented barium hexaferrite thick films with narrow ferromagnetic resonance linewidth //Applied physics letters. – 2006. – T. 88. – №. 6. – C. 062516.
- [62] Herrault F. et al. Synthesis and binder-free assembly of SrFe₁₂O₁₉ nano-platelets for wafer-scale patterning of magnetic components //Microelectronic Engineering. – 2021. – T. 236. – C. 111467.
- [63] Kato K., Watanuki R., Ito A. High-speed epitaxial growth of M-type Strontium hexaferrite films on sapphire using metal-organic chemical vapor deposition and their magnetic property //Materials Letters. – 2020. – T. 274. – C. 128046.
- [64] Thompson C. V., Carel R. Texture development in polycrystalline thin films //Materials Science and Engineering: B. – 1995. – T. 32. – №. 3. – C. 211-219.
- [65] Глезер, А. М. Аморфно-нанокристаллические сплавы / А. М. Глезер, Н. А. Шурыгина. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 452 с.

- [66] Lita A. E., Sanchez J. E. Effect of the underlayer on the microstructure and surface evolution in Al-0.5 wt.% Cu polycrystalline thin films //Journal of electronic materials. – 2002. – T. 31. – №. 1. – C. 55-65.
- [67] Chawla V. et al. Morphological study of magnetron sputtered Ti thin films on silicon substrate //Materials Chemistry and Physics. – 2008. – T. 111. – №. 2-3. – C. 414-418.
- [68] Abuzir A. R., Salman S. A. Fabrication and micromagnetic modeling of barium hexaferrite thin films by RF magnetron sputtering //Results in physics. – 2018. – T. 8. – C. 587-591.
- [69] Masoudpanah S. M., Ebrahimi S. A. S., Ong C. K. Comparison of the microstructure and magnetic properties of strontium hexaferrite films deposited on Al₂O₃ (0001), Si (100)/Pt (111) and Si (100) substrates by pulsed laser technique //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2014. – T. 350. – C. 81-85.
- [70] Hylton T. L. et al. Ba-ferrite thin-film media for high-density longitudinal recording //Journal of Applied Physics. – 1994. – T. 75. – №. 10. – C. 5960-5965.
- [71] Chen Y., Bain J. A., Kryder M. H. Fine grain barium ferrite thin films with perpendicular C-axis orientation //Journal of The Magnetics Society of Japan. – 1997. – T. 21. – №. S_2_PMRC_97_2. – C. S2_65-68.
- [72] Cao L. et al. Preparation of highly (001)-oriented α -Fe₂O₃ film on Si-substrate from drop coated BaFe₁₂O₁₉ via barium diffusion-induced transformation //Ceramics International. – 2017. – T. 43. – №. 6. – C. 5362-5366.
- [73] Zhang J. X. J., Hoshino K. Fundamentals of nano/microfabrication and scale effect //Molecular Sensors and Nanodevices; Zhang, J.X.J., Hoshino, K., Eds. – 2019. – C. 43-111.
- [74] Chen D. M. et al. Perpendicularly oriented barium ferrite thin films with low microwave loss, prepared by pulsed laser deposition //Chinese Physics B. – 2016. – T. 25. – №. 6. – C. 068403.
- [75] Frank F. C., Van der Merwe J. H. One-dimensional dislocations. II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth //Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1949. – T. 198. – №. 1053. – C. 216-225.
- [76] Huseynov R. E. et al. Infrared Spectroscopy, X-ray Diffraction and Neutron Diffraction Study of BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ Solid Solutions //Journal of the Korean Physical Society. – 2019. – T. 74. – №. 6. – C. 584-588.
- [77] Leivo J. et al. Evolution of aluminosilicate structure and mullite crystallization from homogeneous nanoparticulate sol-gel precursor with organic additives //Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – T. 28. – №. 9. – C. 1749-1762.
- [78] Da Rosa E. B. O. et al. Diffusion reaction of oxygen in aluminum oxide films on silicon //Physical Review B. – 2002. – T. 65. – №. 12. – C. 121303.
- [79] Copel M. et al. Robustness of ultrathin aluminum oxide dielectrics on Si (001) //Applied Physics Letters. – 2001. – T. 78. – №. 18. – C. 2670-2672.
- [80] Manning J. R. Vacancy-wind effect in diffusion and deviations from thermodynamic equilibrium conditions //Canadian Journal of Physics. – 1968. – T. 46. – №. 23. – C. 2633-2643.

- [81] Yu J. et al. Characteristics of hexagonal c-oriented titanium film as the template for GaN epitaxy on glass substrate by electron beam evaporation //Thin Solid Films. – 2017. – Т. 624. – С. 160-166.
- [82] Kwon J. H. et al. Preparation of highly (002) oriented Ti films on a floating Si (100) substrate by RF magnetron sputtering //Electronic Materials Letters. – 2020. – Т. 16. – №. 1. – С. 14-21.
- [83] Roy S., Divinski S. V., Paul A. Reactive diffusion in the Ti–Si system and the significance of the parabolic growth constant //Philosophical Magazine. – 2014. – Т. 94. – №. 7. – С. 683-699.
- [84] Murarka S. P., Fraser D. B. Thin film interaction between titanium and polycrystalline silicon //Journal of Applied Physics. – 1980. – Т. 51. – №. 1. – С. 342-349.
- [85] Gemelli E., Camargo N. H. A. Oxidation kinetics of commercially pure titanium //Matéria (Rio de Janeiro). – 2007. – Т. 12. – С. 525-531.
- [86] Brzozowski E., Castro M. S. Synthesis of barium titanate improved by modifications in the kinetics of the solid state reaction //Journal of the European ceramic Society. – 2000. – Т. 20. – №. 14-15. – С. 2347-2351.
- [87] Cordischi D. et al. Structural characterization of Fe/Ti oxide photocatalysts by X-ray, ESR, and Mössbauer methods //Journal of Solid State Chemistry. – 1985. – Т. 56. – №. 2. – С. 182-190.
- [88] Афонин Н. Н., Логачева В. А. Взаимодиффузия и фазообразование в тонкопленочной системе Fe-TiO₂ //Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51. – №. 10. – С. 1351-1356.
- [89] Tonejc A. et al. Transformation of γ -AlOOH (boehmite) and Al(OH)₃ (gibbsite) to α -Al₂O₃ (corundum) induced by high energy ball milling //Journal of materials science letters. – 1994. – Т. 13. – №. 7. – С. 519-520.
- [90] Nayar P. et al. Structural, optical and mechanical properties of amorphous and crystalline alumina thin films //Thin Solid Films. – 2014. – Т. 568. – С. 19-24.
- [91] Jakschik S. et al. Crystallization behavior of thin ALD-Al₂O₃ films //Thin Solid Films. – 2003. – Т. 425. – №. 1-2. – С. 216-220.
- [92] Ungar T. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening //Scripta Materialia. – 2004. – Т. 51. – №. 8. – С. 777-781.
- [93] Guo T. et al. High temperature brittle film adhesion measured from annealing-induced circular blisters //Acta materialia. – 2017. – Т. 138. – С. 1-9.
- [94] Malerba C. et al. Blistering in Cu₂ZnSnS₄ thin films: correlation with residual stresses //Materials & Design. – 2016. – Т. 108. – С. 725-735.
- [95] Kirillova S. A., Almjashv V. I., Gusarov V. V. Phase relationships in the SiO₂-TiO₂ system //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2011. – Т. 56. – №. 9. – С. 1464-1471.
- [96] Gracia L., Beltran A., Errandonea D. Characterization of the TiSiO₄ structure and its pressure-induced phase transformations: Density functional theory study //Physical Review B. – 2009. – Т. 80. – №. 9. – С. 094105.
- [97] Brassard D., El Khakani M. A. Pulsed-laser deposition of high-k titanium silicate thin films //Journal of applied physics. – 2005. – Т. 98. – №. 5. – С. 054912.
- [98] Brassard D., El Khakani M. A. Thermal behavior of the microstructure and the electrical properties of magnetron-sputtered high-k titanium silicate thin films //Journal of Applied Physics. – 2008. – Т. 103. – №. 11. – С. 114110.

- [99] Vojtěch D., Bártová B., Kubatík T. High temperature oxidation of titanium–silicon alloys //Materials Science and Engineering: A. – 2003. – T. 361. – №. 1-2. – C. 50-57.
- [100] Li J. G., Ishigaki T. Brookite→ rutile phase transformation of TiO₂ studied with monodispersed particles //Acta materialia. – 2004. – T. 52. – №. 17. – C. 5143-5150.
- [101] Huberty J., Xu H. Kinetics study on phase transformation from titania polymorph brookite to rutile //Journal of Solid State Chemistry. – 2008. – T. 181. – №. 3. – C. 508-514.
- [102] Gonullu M. P., Ates H. Investigation of the impact of annealing on the structural, optical and morphological evolution of mixture-phase ALD-TiO₂ films containing brookite //Superlattices and Microstructures. – 2020. – T. 147. – C. 106699.
- [103] Mangum J. S. et al. Selective brookite polymorph formation related to the amorphous precursor state in TiO₂ thin films //Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – T. 505. – C. 109-114.
- [104] Azarniya A. et al. Nanostructured aluminium titanate (Al₂TiO₅) particles and nanofibers: Synthesis and mechanism of microstructural evolution //Materials Characterization. – 2015. – T. 103. – C. 125-132.
- [105] Tang W. et al. First-principles investigation of aluminum intercalation and diffusion in TiO₂ materials: Anatase versus rutile //Journal of Power Sources. – 2018. – T. 384. – C. 249-255.
- [106] Bhoi Y. P. et al. Single step combustion synthesis of novel Fe₂TiO₅/α-Fe₂O₃/TiO₂ ternary photocatalyst with combined double type-II cascade charge migration processes and efficient photocatalytic activity //Applied Surface Science. – 2020. – T. 525. – C. 146571.
- [107] Dondi M. et al. Pseudobrookite ceramic pigments: crystal structural, optical and technological properties //Solid state sciences. – 2007. – T. 9. – №. 5. – C. 362-369.
- [108] Seitz G. et al. Near the ferric pseudobrookite composition (Fe₂TiO₅) //Inorganic chemistry. – 2016. – T. 55. – №. 5. – C. 2499-2507.
- [109] Shi S. et al. Fine Ti-dispersed Al₂O₃ composites and their mechanical and electrical properties //Journal of the American Ceramic Society. – 2018. – T. 101. – №. 7. – C. 3181-3190.
- [110] Fedorov V. A. et al. Structure and properties of SiO_x films prepared by chemical etching of amorphous alloy ribbons //Physics of the Solid State. – 2018. – T. 60. – №. 4.
- [111] Kolosov V. Y. et al. Combined TEM-AFM study of “transrotational” spherulites growing in thin amorphous films //Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2007. – T. 71. – №. 10. – C. 1442-1446.
- [112] Nicolet M. A. Diffusion barriers in thin films //Thin Solid Films. – 1978. – T. 52. – №. 3. – C. 415-443.
- [113] Kaloyeros A. E. et al. Silicon nitride and silicon nitride-rich thin film technologies: state-of-the-art processing technologies, properties, and applications //ECS Journal Of Solid State Science And Technology. – 2020. – T. 9. – №. 6. – C. 063006.
- [114] Cheng M. C. et al. Ultralow-stress silicon-rich nitride films for micro structure fabrication //Sensors and Materials. – 1999. – T. 11. – №. 6. – C. 349-358.
- [115] Jehanathan N. et al. Crystallization and compositional changes in amorphous PECVD SiN_x thin films //International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering. – International Society for Optics and Photonics, 2007. – T. 6423. – C. 64230C.

- [116] Raider S. I. et al. Surface oxidation of silicon nitride films //Journal of The Electrochemical Society. – 1976. – Т. 123. – №. 4. – С. 560.
- [117] Enomoto T. et al. Thermal oxidation rate of a Si₃N₄ film and its masking effect against oxidation of silicon //Japanese Journal of Applied Physics. – 1978. – Т. 17. – №. 6. – С. 1049.
- [118] Shams N. N., Matsumoto M., Morisako A. C-axis oriented Ba-ferrite thin film with perpendicular anisotropy deposited on Si₃N₄ substrate //IEEE transactions on magnetics. – 2004. – Т. 40. – №. 4. – С. 2955-2957.
- [119] Костишин В. Г. и др. Структурные особенности текстурированных пленок оксида цинка, полученных методом ионного распыления //Физика и техника полупроводников. – 2021. – Т. 55. – №. 3. – С. 230-236.
- [120] Fenner C. N. The various forms of silica and their mutual relations //Journal of the Washington Academy of Sciences. – 1912. – Т. 2. – №. 20. – С. 471-480.
- [121] Van Santen R. A. The Ostwald step rule //The Journal of Physical Chemistry. – 1984. – Т. 88. – №. 24. – С. 5768-5769.
- [122] Jo M. C., Park S. K., Park S. J. A study on resistance of PECVD silicon nitride thin film to thermal stress-induced cracking //Applied surface science. – 1999. – Т. 140. – №. 1-2. – С. 12-18.
- [123] Ilescu C. et al. Residual stress in thin films PECVD depositions //Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2011. – Т. 13. – №. 4. – С. 387-394.
- [124] Saito Y., Kagiya T., Nakajima S. Thermal expansion and atomic structure of amorphous silicon nitride thin films //Japanese journal of applied physics. – 2003. – Т. 42. – №. 10A. – С. L1175.
- [125] Mikolajūnas M. et al. A study of stacked PECVD silicon nitride films used for surface micromachined membranes //Thin solid films. – 2008. – Т. 516. – №. 23. – С. 8788-8792.
- [126] Abadias G. et al. Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2018. – Т. 36. – №. 2. – С. 020801.
- [127] Krauthem G. et al. Mechanical stress in ALD-Al₂O₃ films //Applied surface science. – 2005. – Т. 252. – №. 1. – С. 200-204.
- [128] Ay F., Aydinli A. Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides //Optical materials. – 2004. – Т. 26. – №. 1. – С. 33-46.
- [129] Paduschek P., Höpfl C., Mitlehner H. Hydrogen-related mechanical stress in amorphous silicon and plasma-deposited silicon nitride //Thin Solid Films. – 1983. – Т. 110. – №. 4. – С. 291-304.
- [130] Sheoran M. et al. Hydrogen diffusion in silicon from plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon nitride film at high temperature //Applied Physics Letters. – 2008. – Т. 92. – №. 17. – С. 172107.
- [131] Xu Z. et al. Deposition of perpendicular c-axis oriented BaM thin films on (001) Al₂O₃ substrates by introducing an interfacial BaM buffer layer //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2013. – Т. 345. – С. 72-76.
- [132] Chaudhari P. Hillcock growth in thin films //Journal of Applied Physics. – 1974. – Т. 45. – №. 10. – С. 4339-4346.

- [133] Jackson M. S., Che-Yu L. Stress relaxation and hillock growth in thin films //Acta Metallurgica. – 1982. – Т. 30. – №. 11. – С. 1993-2000.
- [134] Powers M. et al. Hillock formation in co-deposited thin films of immiscible metal alloy systems //Thin Solid Films. – 2020. – Т. 693. – С. 137692.
- [135] Ozawa E. Microwave-assisted magnetization reversal in dispersed nanosized barium ferrite particles for high-density magnetic recording tape //IEEE Transactions on Magnetics. – 2019. – Т. 55. – №. 7. – С. 1-4.
- [136] Sui X. et al. Microstructural origin of the perpendicular anisotropy in M-type barium hexaferrite thin films deposited by RF magnetron sputtering //IEEE transactions on magnetics. – 1993. – Т. 29. – №. 6. – С. 3751-3753.
- [137] Bayard B. et al. The effects of deposition and annealing conditions on crystallographic properties of sputtered barium ferrite thick films //Sensors and Actuators A: Physical. – 2002. – Т. 99. – №. 1-2. – С. 207-212.
- [138] Kreisel J. et al. Raman study of BaFe₁₂O₁₉ thin films //Applied physics letters. – 1998. – Т. 73. – №. 9. – С. 1194-1196.
- [139] Gerard P. et al. Crystallization phenomena in thin films of amorphous barium hexaferrite //Solid state communications. – 1989. – Т. 71. – №. 1. – С. 57-62.
- [140] Peng B. et al. Thickness effects in barium hexaferrite films deposited by magnetron sputtering //Materials Research Innovations. – 2015. – Т. 19. – №. sup8. – С. S8-654-S8-656.
- [141] Cho T. S. et al. Thickness dependence of the crystallization of Ba-ferrite films //Journal of applied physics. – 1999. – Т. 86. – №. 4. – С. 1958-1964.
- [142] Oliver S. A. et al. Growth and characterization of thick oriented barium hexaferrite films on MgO (111) substrates //Applied Physics Letters. – 2000. – Т. 76. – №. 24. – С. 3612-3614.
- [143] Камзин А. С. и др. Синтез и исследование тонких пленок гексагональных ферритов типа Ва–М //Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28. – №. 5. – С. 64.
- [144] Cho T. S., Je J. H., Noh D. Y. Formation of crystalline Ba-ferrite phase from α -Fe₂O₃ phase in amorphous precursor //Applied Physics Letters. – 2000. – Т. 76. – №. 3. – С. 303-305.
- [145] Shipko M. N., Kostishyn V. G., Chitanov D. N. The Physical Model of Formation of Hexagonal Ferrites BaFe₁₂O₁₉ //Журнал нано-та електронної фізики. – 2015. – №. 7, № 4. – С. 04046-1-04046-4.
- [146] Lisjak D., Drogenik M. The mechanism of the low-temperature formation of barium hexaferrite //Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Т. 27. – №. 16. – С. 4515-4520.
- [147] Sharma A., Hesterberg D. Synchrotron radiation-based spatial methods in environmental biogeochemistry //Multidimensional Analytical Techniques in Environmental Research. – Elsevier, 2020. – С. 231-265.
- [148] Багмут А. Г. О классификации видов кристаллизации аморфных пленок по структурно-морфологическим признакам // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38. – №. 10. – С. 79-85.
- [149] Kolosov V. Y., Thölen A. R. Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films //Acta Materialia. – 2000. – Т. 48. – №. 8. – С. 1829-1840.

- [150] Messing G. L. et al. Templated grain growth of textured piezoelectric ceramics //Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2004. – T. 29. – №. 2. – C. 45-96.
- [151] Lisfi A., Lodder J. C. Magnetic domains in epitaxial BaFe₁₂O₁₉ thin films with perpendicular anisotropy //Journal of physics: Condensed matter. – 2002. – T. 14. – №. 47. – C. 12339.
- [152] Lotgering F. K. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1959. – T. 9. – №. 2. – C. 113-123
- [153] Liu X. H. et al. Pulsed laser deposition of oriented barium ferrite (BaFe₁₂O₁₉) thin films //Applied Physics A. – 2004. – T. 78. – №. 3. – C. 423-425.
- [154] Lu Y. F., Song W. D. Properties of BaFe₁₂O₁₉ films prepared by laser deposition with in situ heating and post annealing //Applied Physics Letters. – 2000. – T. 76. – №. 4. – C. 490-492.
- [155] Chen Y. et al. Low-loss barium ferrite quasi-single-crystals for microwave application //Journal of applied physics. – 2007. – T. 101. – №. 9. – C. 09M501.
- [156] Junliang L. et al. Ba-hexaferrite quasi-single crystals prepared with single-domain crystallites fabrication, structural characterization and magnetic properties //Journal of crystal growth. – 2009. – T. 311. – №. 8. – C. 2363-2366.
- [157] Junliang L. et al. Formation mechanism and magnetic properties of barium hexaferrite quasi-single crystals fabricated via magnetic forming and liquid participation sintering //Journal of crystal growth. – 2013. – T. 363. – C. 234-241.
- [158] Liu H. et al. Epitaxial relationship of MBE grown barium hexaferrite (0001) films on sapphire (0001) //Journal of crystal growth. – 2010. – T. 312. – №. 5. – C. 671-675.
- [159] Sandiumenge F., Gali S., Rodriguez J. X-ray profile analysis of cation distribution in SrAl_xFe_{12-x}O₁₉ solid solution //Materials research bulletin. – 1988. – T. 23. – №. 5. – C. 685-692.
- [160] Hylton T. L., Parker M. A., Howard J. K. Preparation and magnetic properties of epitaxial barium ferrite thin films on sapphire with in-plane, uniaxial anisotropy //Applied physics letters. – 1992. – T. 61. – №. 7. – C. 867-869.
- [161] Zhou K. et al. Effects of crystal structure, morphology and ion diffusion during annealing on magnetic properties of hexagonal barium ferrite films //Journal of Electronic Materials. – 2021. – T. 50. – №. 8. – C. 4819-4826.
- [162] Chen Y. et al. Influence of Ba content on grain size and dynamics of crystallization in barium ferrite thin films //Journal of applied physics. – 1997. – T. 81. – №. 8. – C. 4380-4382.
- [163] Zainuri M. Hematite from natural iron stones as microwave absorbing material on X-band frequency ranges //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2017. – T. 196. – №. 1. – C. 012008.
- [164] Hu B. et al. Epitaxial growth of 100-µm thick M-type hexaferrite crystals on wide bandgap semiconductor GaN/Al₂O₃ substrates //Journal of Applied Physics. – 2014. – T. 115. – №. 17. – C. 17A513.
- [165] Peng B. et al. Study on the magnetic domain and anisotropy of FeCoSiB amorphous films fabricated by strained growth method //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2007. – T. 318. – №. 1-2. – C. 14-17.

- [166] Peng B. et al. An investigation of the magnetic domains in the stressed amorphous FeCoSiB magnetoelastic films //Journal of non-crystalline solids. – 2008. – Т. 354. – №. 10-11. – С. 978-981.
- [167] Yourdkhani A. et al. Liquid phase deposition of barium hexaferrite thin films //The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Т. 118. – №. 4. – С. 1774-1782.
- [168] Turchenko V. A. et al. Investigation of the crystal and magnetic structures of BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ solid solutions (x= 0.1–1.2) //Crystallography Reports. – 2015. – Т. 60. – №. 5. – С. 629-635.
- [169] Bsoul I., Mahmood S. H. Structural and Magnetic Properties of BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ Prepared by Milling and Calcination // Jordan Journal of Physics. – 2009. – Т. 2. – №. 3. – С. 171-179.
- [170] Костишин В. Г. и др. Влияние базового состава и легирующих добавок на свойства гексагональных ферритов //Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – №. 3. – С. 294-299.
- [171] Миронович А.Ю., Исаев И.М., Костишин В.Г. и др. Заявка на изобретение № 2022111043/20(023271) от 22.04.2022. Способ получения пленок феррита
- [172] Dorsey P. C. et al. Coefficients of thermal expansion for barium hexaferrite //Journal of applied physics. – 1996. – Т. 79. – №. 7. – С. 3517-3520.
- [173] Kostanovskii A. V. et al. Measurements of the coefficient of linear thermal expansion of single-crystal aluminum oxide //Measurement Techniques. – 2015. – Т. 58. – №. 2. – С. 179-183.
- [174] Sharma S. S. Thermal expansion of crystals: Part V. Hematite //Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A. – Springer India, 1951. – Т. 32. – №. 5. – С. 285-291.
- [175] Pai R. V. et al. Synthesis, characterization and thermal expansion of Cr_{2-x}Ti_xO_{3+δ} //Journal of alloys and compounds. – 2010. – Т. 507. – №. 1. – С. 267-272.
- [176] Wang S. G., Yoon S. D., Vittoria C. Microwave and magnetic properties of double-sided hexaferrite films on (111) magnesium oxide substrates //Journal of applied physics. – 2002. – Т. 92. – №. 11. – С. 6728-6732.