

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

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**

Автореферат диссертации
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

Общая характеристика работы

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, который 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 поставленной целью 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 Al₂O₃ и Si₃N₄ на микроструктуру пленок BaFe₁₂O₁₉.

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 высокотекстурированные микронные пленки гексаферрита бария на подложках условно произвольной ориентации при относительно низких температурах напыления (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 других веществ.

3. Представленный метод интервального напыления позволяет получать высокотекстурированные 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, на которых основан этот метод, гипотетически позволяют

получать пленки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (00l) на поликристаллических подложках. Такие подложки, как правило, значительно дешевле монокристаллических, необходимых для методов синтеза, 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 (00l) 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 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (00l)/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (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 (00l).

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 Al_2O_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 научных работ, 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.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 176 наименований. Работа изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит 6 таблиц и 64 рисунка.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи, представлены научная новизна, практическая ценность, а также основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору научных работ, связанных с получением и исследованием пленок гексагональных ферритов М типа.

В главе описаны кристаллическая структура и основные свойства гексаферритов. Разобраны возможные применения гексаферритовых пленок: планарные СВЧ-устройства с эффектом смещения, магнитная память высокой плотности записи, устройства спинтроники. Отражены наиболее распространенные методы исследования таких пленок: рентгеновская дифрактометрия, атомно-силовая и электронная микроскопия, магнитометрия. Описана возможность оценки текстуры пленок посредством этих методов. Представлены различные технологии синтеза тонких пленок, применимые к гексагональным ферритам. Проанализированы конкретные результаты работ по получению анизотропных пленок тем или иным методом.

Во второй главе описаны все проведенные эксперименты. Представлены характеристики исследовательского оборудования и установки синтеза.

Третья глава посвящена изучению пленок гексаферрита бария, полученных на кремниевых подложках с различными буферными слоями.

В начале главы на примерах конкретных работ доказана возможность и объяснены принципы получения текстурированных пленок гексаферрита на подложках Si. Такой подход способствует интеграции пленочных СВЧ-устройств в планарную технологию полупроводниковых схем. Также кремниевые пластины являются более доступным материалом, чем обычно используемые для синтеза (001) BaM подложки монокристаллического сапфира.

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 материалов с гексагональной плотнейшей упаковкой это будет плоскость (001). Учитывая наличие гексагональной плотнейшей упаковки в гексаферрите

бария, гипотетически имеется возможность получения пленок $\text{BaM}(001)/(\text{SiO}_2)/\text{Si}$. Однако на практике качество подобных образцов далеко от приемлемого, что обычно связывают с взаимной диффузией. **Ошибка! Источник ссылки не найден..** В таком случае для получения анизотропных пленок гексаферрита на кремниевых подложках требуется внедрение между BaM и SiO_2/Si промежуточного химически инертного слоя, способного выступать диффузионным барьером при высоких температурах, необходимых для синтеза. Под все описанные требования подходит платина, но ее использование имеет существенный экономический недостаток – высокую цену и незаменимость, а значит и сильную потребность, в других технических применениях. В связи с этим в данной главе приводятся результаты исследования по поиску альтернативных материалов, которые можно использовать для выращивания анизотропных пленок гексаферрита бария на кремниевых подложках.

Выбор буферного слоя между BaM и Si должен быть основан на двух основных критериях – химической инертности и способности образовывать спонтанные текстуры с таким строением поверхности, которое позволяет выращивать пленку $\text{BaM}(001)$.

Под описанные критерии подходит Al_2O_3 , но использование этого слоя не привело к желаемому результату. Под действием высоких температур, необходимых для кристаллизации гексаферрита, произошло значительное смешение катионов с образованием неуставленных фаз. Однозначно установлено лишь то, что с помощью рентгенофазового анализа не удалось обнаружить в таком образце фазы гексаферрита (рис. 1 (а)). Аналогичный результат получен для образца $\text{BaM}/\text{Ti}/\text{Si}$ (рис. 1 (б)).

Совместное использование Al_2O_3 и Ti привело к лучшему результату: пленка BaM преимущественно (001) ориентации была получена (рис. 2 (а)). Однако, в этом случае возникла новая проблема – образование макроскопических дефектов, приводящих к разрушению пленки (рис. 2 (б)).

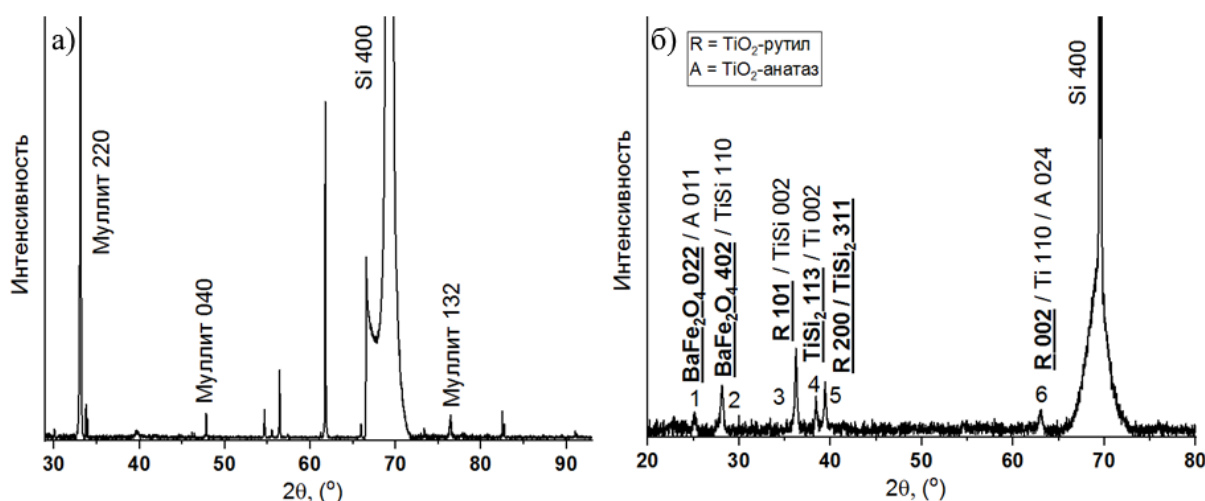


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы пленок ВаМ на а) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ и б) Ti/Si

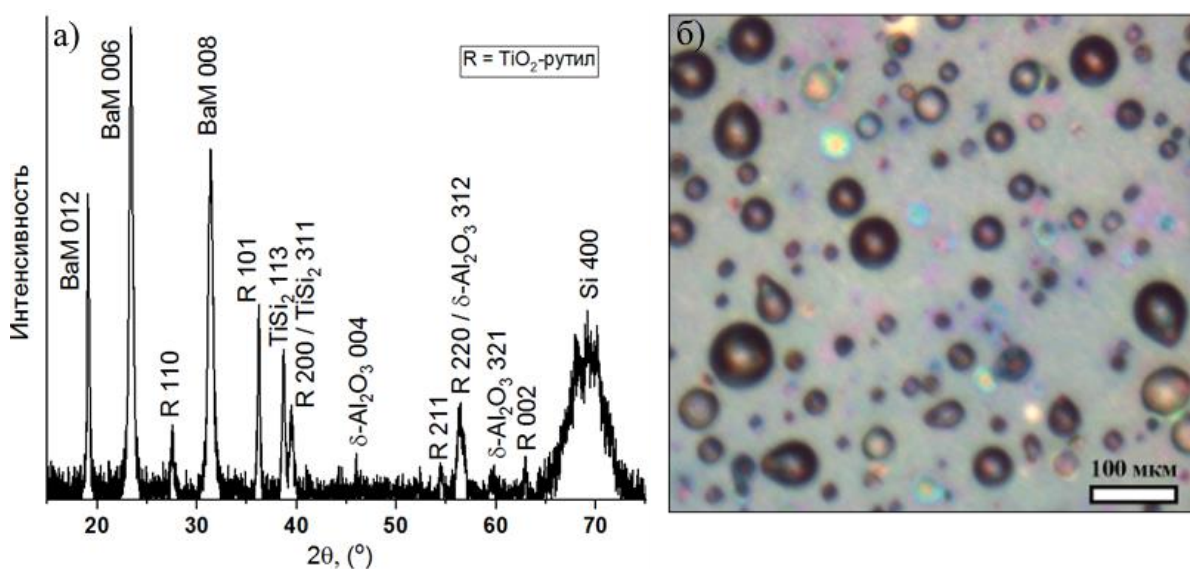


Рисунок 2 – Рентгеновская дифрактограмма пленки ВаМ/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Si}$ (а) и ее оптическая фотография (б)

Как правило, образование таких дефектов связывается с наличием в пленках механических напряжений сжатия. Эти напряжения могут быть обусловлены изменениями объемов различных слоев во время отжига, которые в свою очередь могут быть вызваны: 1) кристаллизацией аморфных пленок, вследствие чего их структура упорядочивается, уплотняется, а объем уменьшается (BaM , Al_2O_3); 2) полиморфными превращениями (анатаз→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. Этот подход действительно позволил избавиться от макроскопических дефектов при полном сохранении (00l) текстуры гексаферрита, что видно на рентгеновской дифрактограмме (рис. 3 (а)). С этим результатом соотносятся микрофотографии поверхности пленки ВаМ/ Al_2O_3 / TiO_2 /Si (рис. 3 (б)), на которой наблюдаются исключительно округлые зерна, характерные для гексаферрита с текстурой (00l).

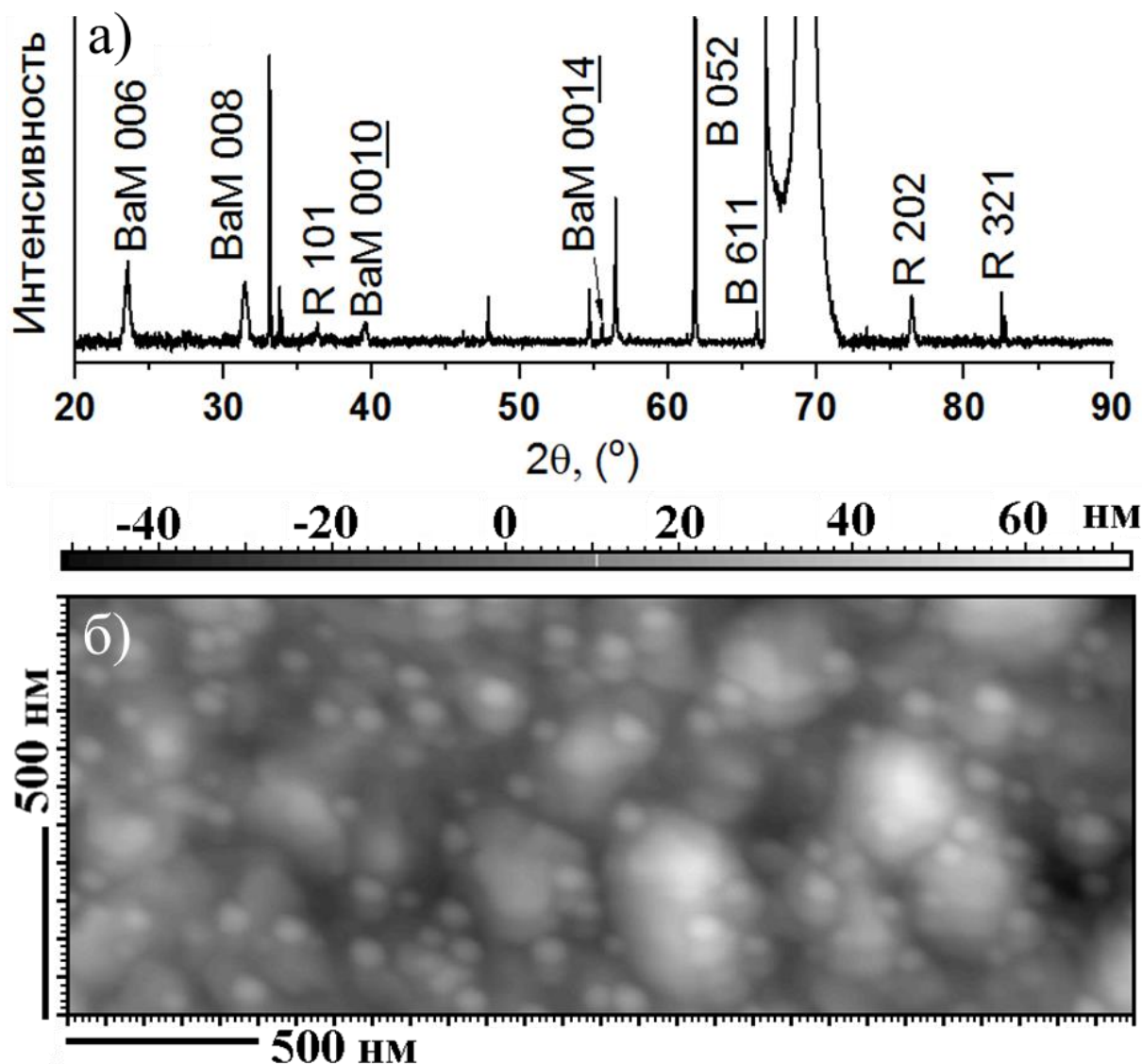


Рисунок 3 – Рентгеновская дифрактограмма пленки ВаМ/ Al_2O_3 / TiO_2 /Si (а) и ее микрофотография (б)

По данным рентгенофазового анализа в пленке ВаМ/ Al_2O_3 / TiO_2 /Si можно выделить следующие фазы: ВаМ (00l), TiO_2 (брукит и рутил), Al_2TiO_5 . В ходе анализа научных работ, посвященных исследованию этих фаз, был сделан следующий вывод: исследованное покрытие Al_2O_3 / TiO_2 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. 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.

Вышеописанные результаты можно свести к таблице 1.

Таблица 1. Качественная оценка пленок ВаМ на Si с различными буферными слоями

Структура образцов	Результат	Причина
ВаМ/ Al_2O_3 /Si	Образование сторонних силикатных фаз	Взаимная диффузия
ВаМ/Ti/Si	Образование BaFe_2O_4	Отток O и Fe в Ti
ВаМ/ Al_2O_3 /Ti/Si	Образование вспучиваний	Сильные напряжения сжатия вследствие фазовых превращений
ВаМ/ Al_2O_3 /TiO ₂ /(SiO ₂)/Si	Образование ВаМ (00l), неоднородности микрорельефа	Наследование микрорельефа TiO ₂

Также 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. К тому же 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. Так, в материале не должно происходить кристаллизации при используемых температурах (900 °C). Далее, принимая во внимание результаты предыдущих экспериментов, следует ограничить выбор аморфного барьера безкислородными материалами.

Под представленные требования подходит нитрид кремния Si_3N_4 .

Было подтверждено, что для пленок $\text{BaM}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ действительно характерно спонтанное текстурирование BaM (рис. 4). Также не было выявлено признаков взаимной диффузии и можно считать, что Si_3N_4 действительно выполняет барьерные функции.

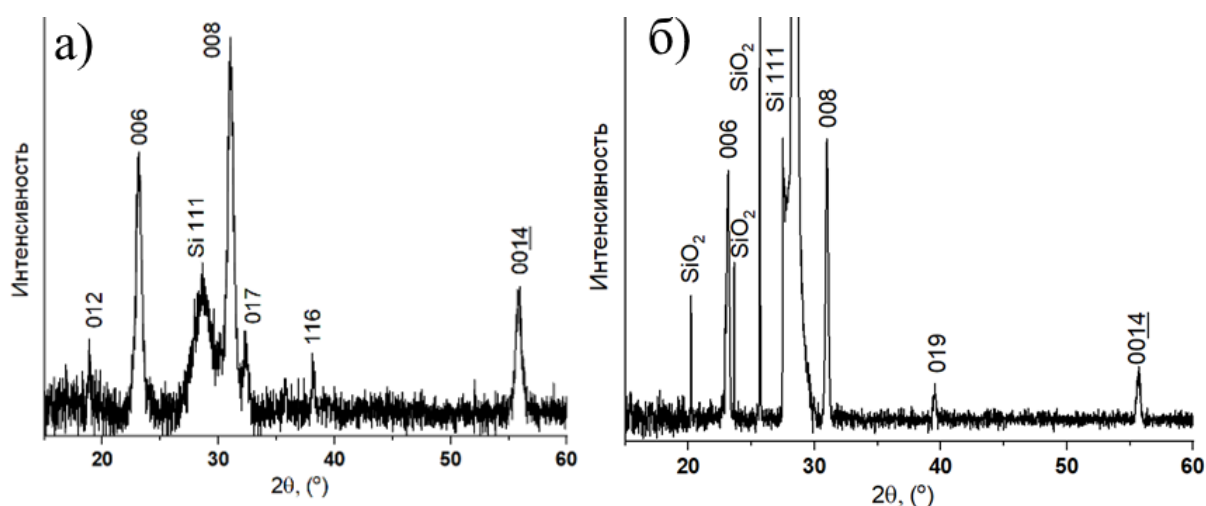


Рисунок 4 – Рентгеновские дифрактограммы пленок $\text{BaM}/\text{Si}_3\text{N}_4(50 \text{ нм})/\text{Si}$ (а) и $\text{BaM}/\text{Si}_3\text{N}_4(200 \text{ нм})/\text{Si}$ (б)

Однако, как и в случае $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Si}$, на поверхности $\text{BaM}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ наблюдаются вспучивания и даже места полного отрыва пленки (рис. 5). При разрыве вспучивания BaM нижележащая поверхность (Si_3N_4 или SiO_2) стала доступна атмосферному кислороду, вследствие чего произошло образование SiO_2 с его последующей кристаллизацией. Этот процесс отразился на виде рентгеновской дифрактограммы (рис. 4 (б)).

Образование подобных дефектов есть следствие наличия в структуре сильных сжимающих напряжений. Один из способов избавиться от напряжений в пленке – покрыть ее материалом, в котором напряжения носят противоположный характер. В данной работе в качестве такого материала использовался Al_2O_3 .

В результате действительно удалось получить бездефектную пленку со структурой $\text{BaM}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, результаты исследования которой

свидетельствуют о наличии высокой степени кристаллографической текстуры гексаферрита типа (00l) (рис. 6).

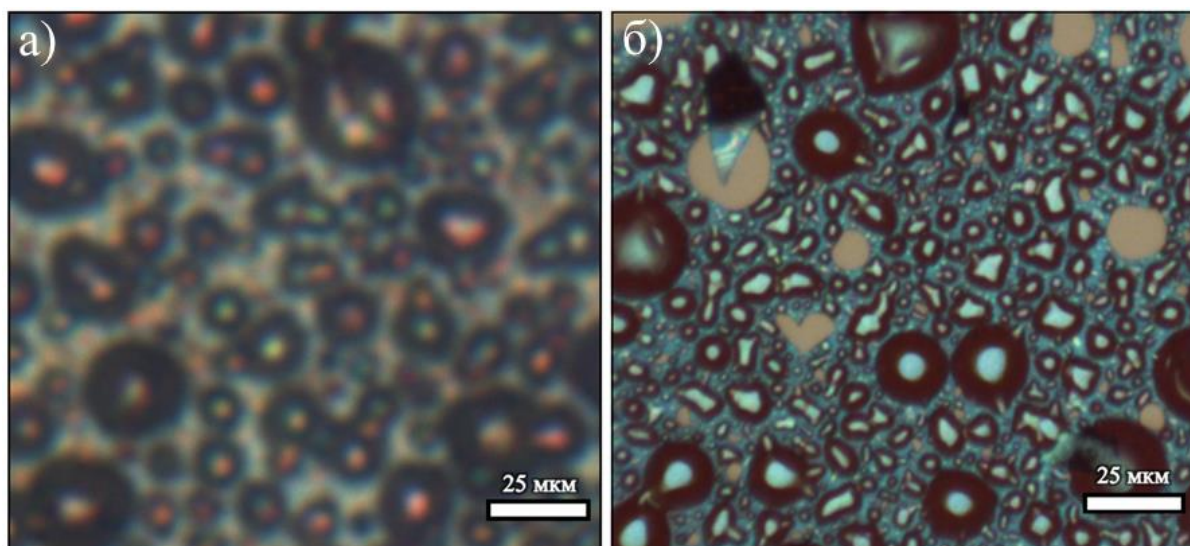


Рисунок 5 – Оптические снимки пленок BaM/Si₃N₄(50 нм)/Si (а) и BaM/Si₃N₄(200 нм)/Si (б)

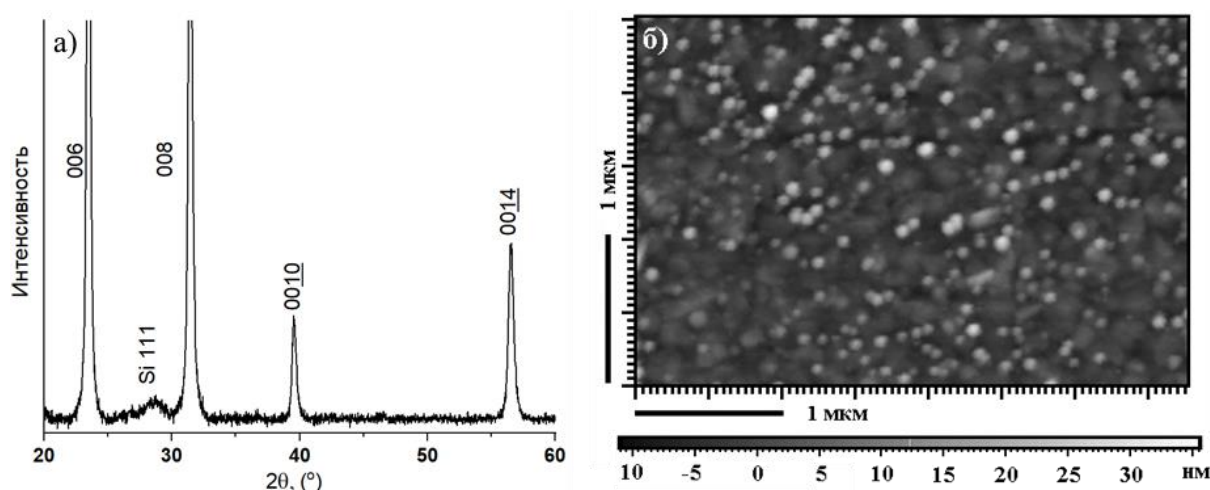


Рисунок 6 – Рентгеновская дифрактограмма пленки BaM/Al₂O₃/Si₃N₄/Si (а) и ее микрофотография (б)

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 BaM возможность менять микроструктуру может быть полезна. Одной из характеристик микроструктуры является размер зерен, который, в случае пленок, коррелирует с величиной механических напряжений.

В следующей серии экспериментов использовались образцы типа ВаМ/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. Факторами, влияющими на величину напряжений, выступали предварительный отжиг и толщина Al_2O_3 . Зависимость величины напряжений от толщины присуща пленкам различных материалов и Al_2O_3 не является исключением. Термическая обработка также может влиять на напряжения в пленках посредством различных механизмов. К примеру, в связи с условиями синтеза пленки Si_3N_4 часто содержат водород, концентрация которого положительно коррелирует с величиной напряжений сжатия. При высокотемпературном отжиге водород довольно быстро диффундирует из пленки в подложку, 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.

В описываемом эксперименте образцы изготавливались по четырем маршрутам, представленными на рисунке 7.

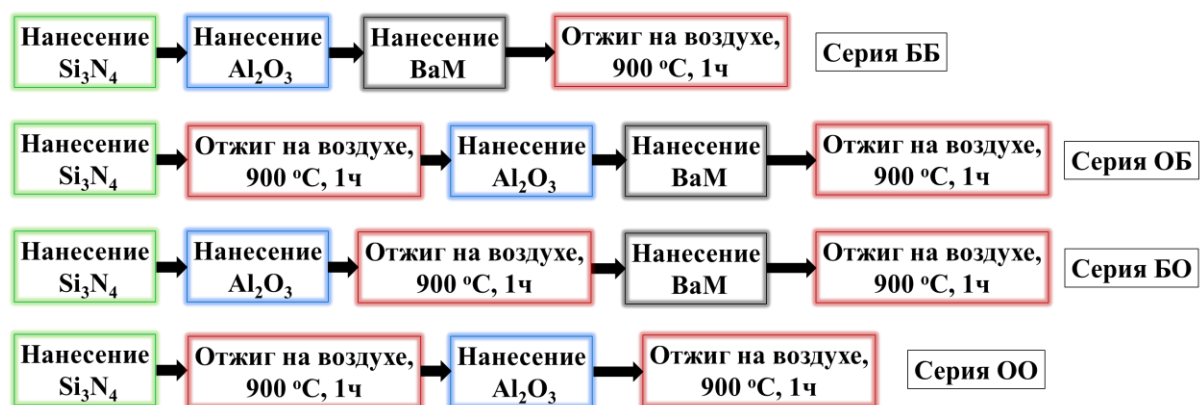


Рисунок 7 – Схема синтеза образцов типа ВаМ/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ с различным режимом отжига

Полученные образцы действительно различались как по микроструктуре (рис. 8), так и по концентрации макродефектов (рис. 9).

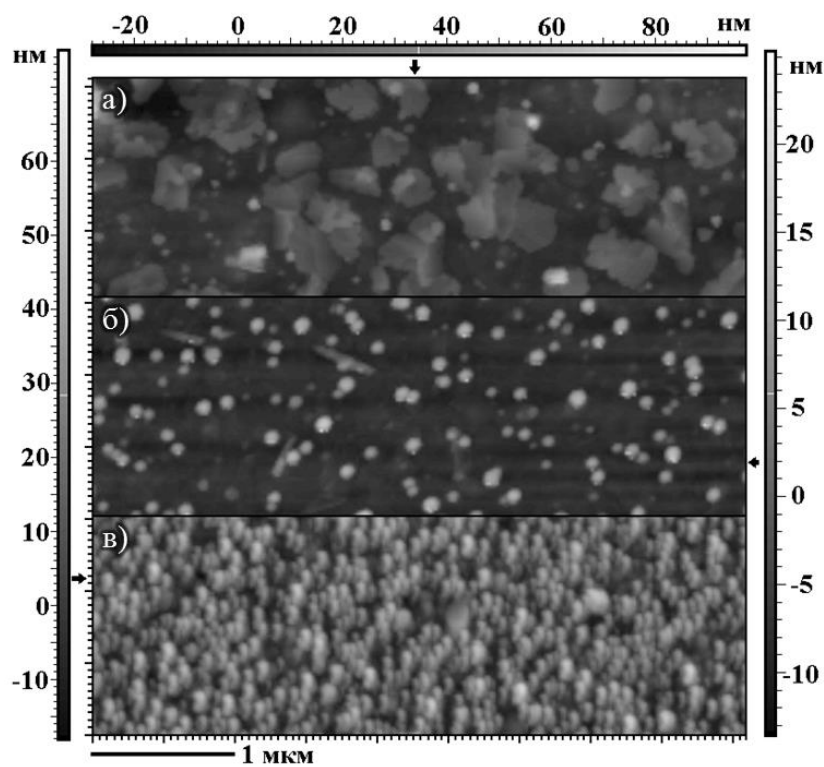


Рисунок 8 – Микрофотографии поверхности пленок серии «ОБ» с толщиной оксида алюминия а) 50 нм, б) 100 нм и в) 200 нм

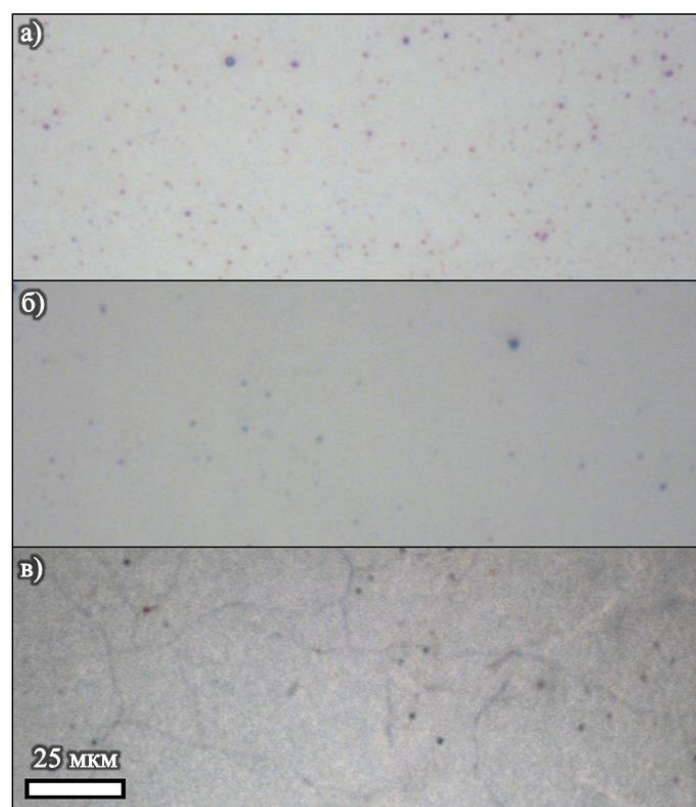


Рисунок 9 – Оптические фотографии поверхности пленок серии «БО» с толщиной оксида алюминия а) 50 нм, б) 100 нм и в) 200 нм

Поскольку для применения в планарных СВЧ-устройствах необходимы микронные пленки ВаМ, далее исследовалась возможность увеличить толщину гексаферрита на структуре $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. 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.

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 (рис. 10), 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 (рис. 11) демонстрируют образование макроскопических дефектов, что свидетельствует об увеличении напряжений в пленке. Описанные изменения оказали влияние и на вид рентгеновской дифрактограммы (рис. 12) – помимо пиков ВаМ (001) появились наблюдаемые ранее в дефектных пленках рефлексы (012) и « SiO_2 ».

Таким образом, интеграция планарных СВЧ-устройств на гексаферритовых пленках в полупроводниковые схемы с использованием барьерных слоев $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ не представляется возможной. 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. Подобные пленки также 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). 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.

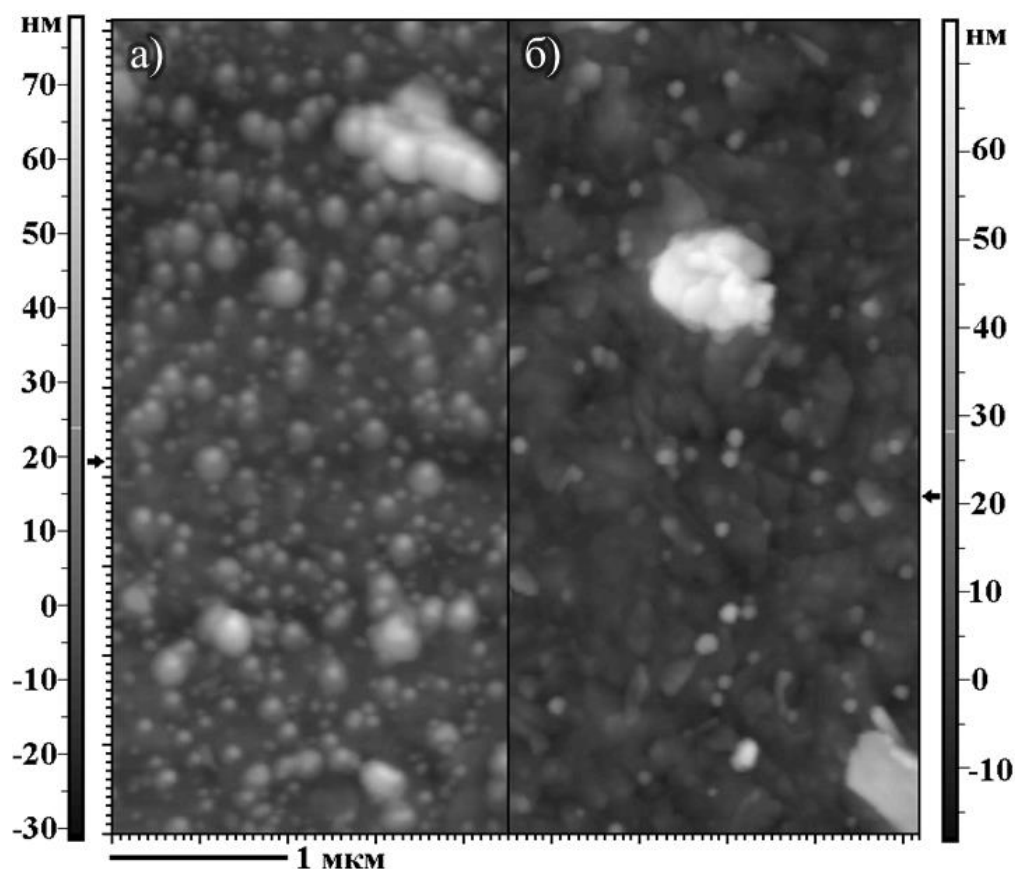


Рисунок 10 – Микрофотографии поверхности пленки «ОБ-200» после увеличения толщины ВаМ до а) 200 нм и б) 300 нм

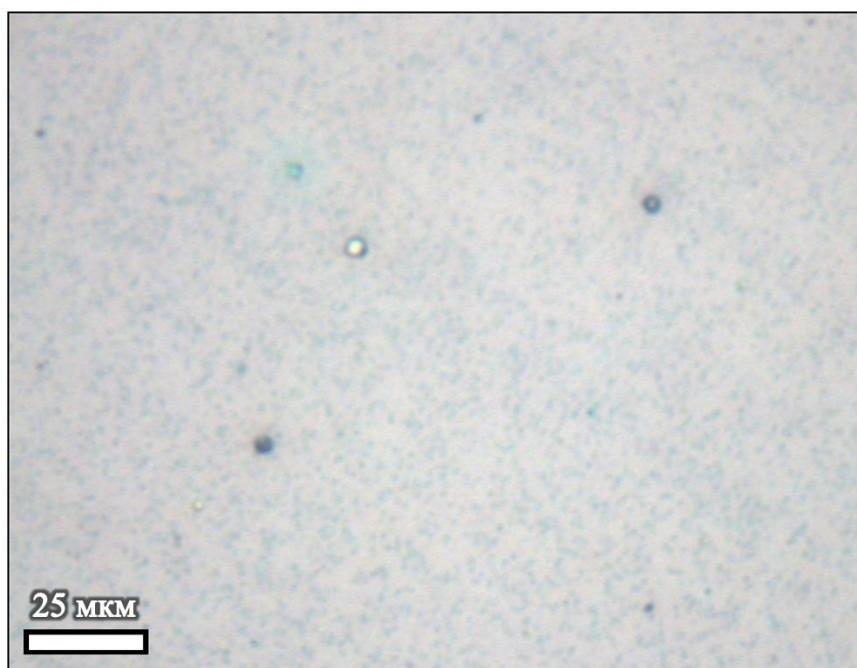


Рисунок 11 – Оптическая фотография поверхности пленки «ОБ-200» после увеличения толщины ВаМ до 300 нм

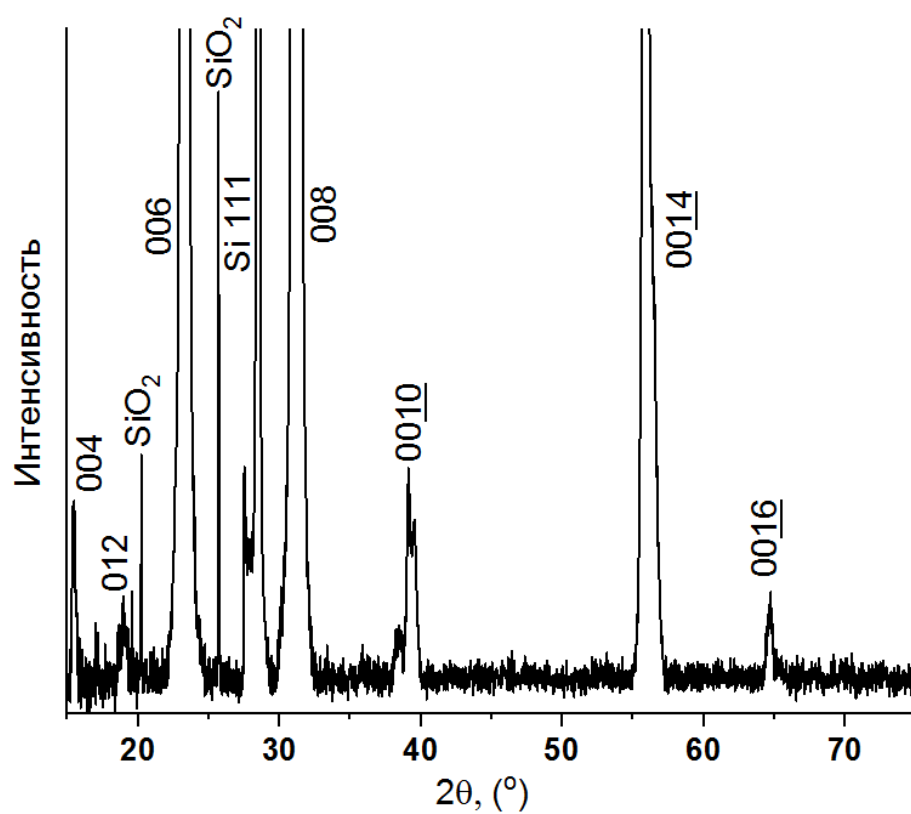


Рисунок 12 – Рентгеновская дифрактограмма пленки «ОБ-200» после увеличения толщины ВаМ до 300 нм

В четвертой главе представлены результаты экспериментов по получению текстурированных пленок ВаМ на сапфировых подложках (001) и (102).

Поскольку после напыления пленки аморфны, для кристаллизации ВаМ необходим высокотемпературный отжиг. 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, что после отжига в гексаферрите наблюдаются случайно ориентированные зерна, которые «ослабляют» анизотропию. Количество таких зерен, что естественно, положительно коррелирует с объемом пленки (или, что эквивалентно, с толщиной).

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 целом, такой подход приводит к весьма впечатляющим результатам 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 барьера из аморфной системы Ва-Fe-O необходимы достаточно высокие температуры (минимум 800 °C). Работа в вакууме с такой температурой имеет свою специфику, в связи с которой возрастают капитальные и эксплуатационные затраты на производство. В ходе данного исследования был разработан альтернативный метод, позволяющий получать относительно толстые анизотропные пленки гексаферрита при умеренных температурах подложки. Метод назван «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 °C. Метод основан на нескольких особенностях кристаллизации пленок гексаферрита:

1) Кристаллизация тонких слоев гексаферрита (< 100 нм) 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 ($300\div 500$ °С). Кристаллизация непосредственно ВаМ начинается при 500 °С.

3) Кристаллизация аморфных пленок чистого гематита 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 (00l).

5) Гематит с текстурой (00l) вследствие диффузии бария трансформируется в ВаМ с текстурой (00l).

Таким образом, метод интервального напыления подразумевает нанесение тонкого слоя гексаферрита, а затем его выдержку при 300 °С для кристаллизации на поверхности гематита (00l). Процесс повторяется до достижения необходимой толщины пленки. В итоге, пленка ВаМ будет не полностью аморфной, а с включениями (00l) ориентированных зерен или даже слоев гематита, которые после отжига трансформируются в гексаферрит (00l) (рис. 13).

В ходе работы было показано, что использование метода интервального напыления определенно оказывает положительное влияние на текстуру пленок гексаферрита (рис. 14). В то же время для получения пригодных к практическому применению образцов требуется оптимизация технологии. Для этого предпринималась попытка подвергнуть полученные образцы длительному отжигу при 1280 °С, что привело к полному разрушению текстуры и существенной взаимной диффузии материалов пленки и подложки.

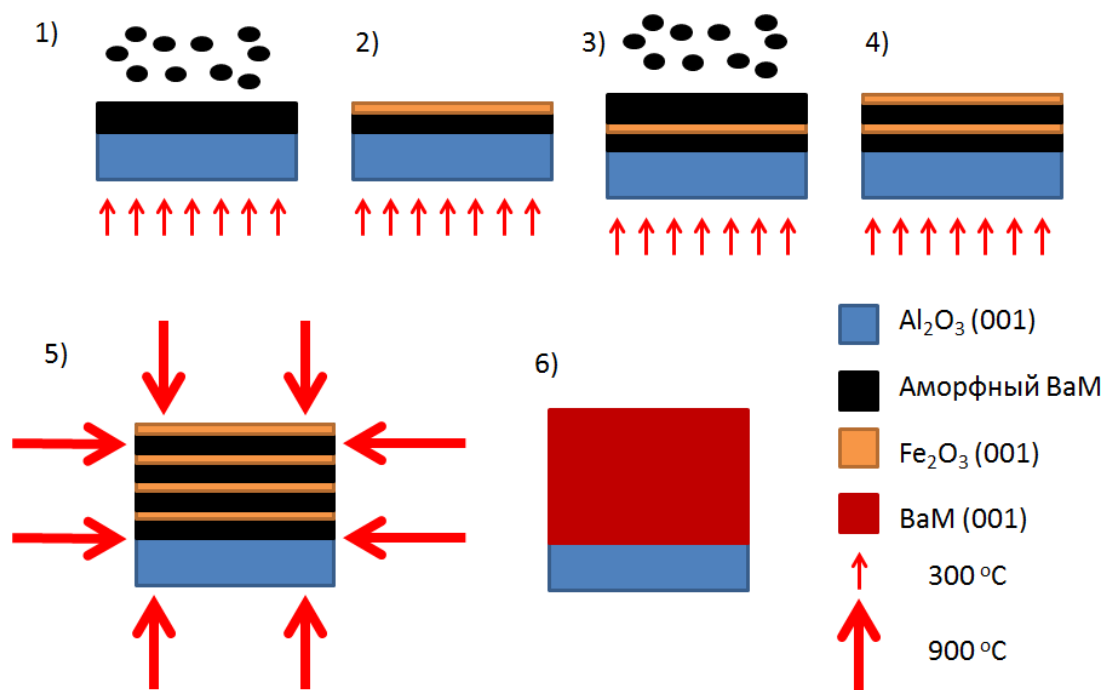


Рисунок 13 – Схема получения анизотропной пленки BaM методом интервального напыления

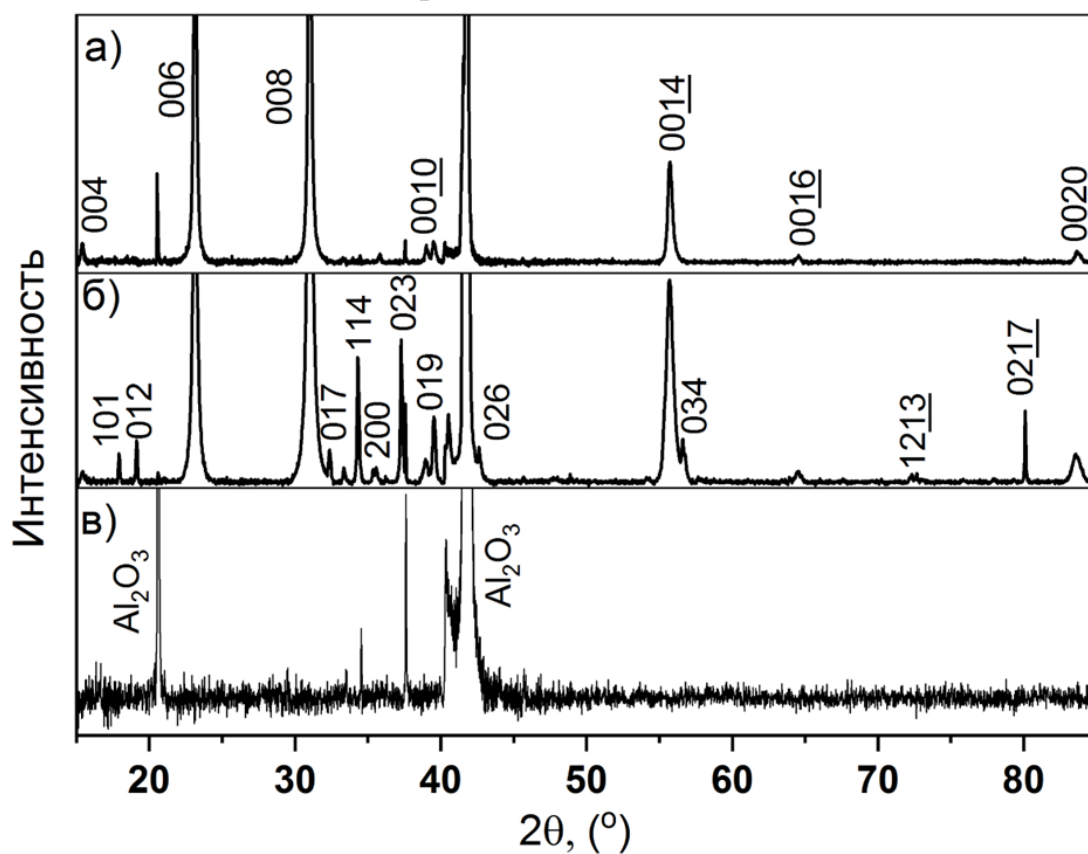


Рисунок 14 – Рентгеновские дифрактограммы пленок BaM/ $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$, полученных в различных режимах напыления: а) нанесение-отжиг монослоя; б) интервальное напыление; в) непрерывное напыление

Оптимизация метода интервального напыления проводилась на пленках типа ВаМ/ $\text{Al}_2\text{O}_3(102)$. Такая система выбрана с целью четкого разделения областей поверхностной кристаллизации и наследования структуры подложки. В случае сапфира (001) эти процессы неразличимы, поскольку в обоих случаях преимущественно образуется ВаМ (00l). В случае $\text{Al}_2\text{O}_3(102)$ на границе с подложкой образуется ВаМ (114), что было установлено экспериментально (рис. 15).

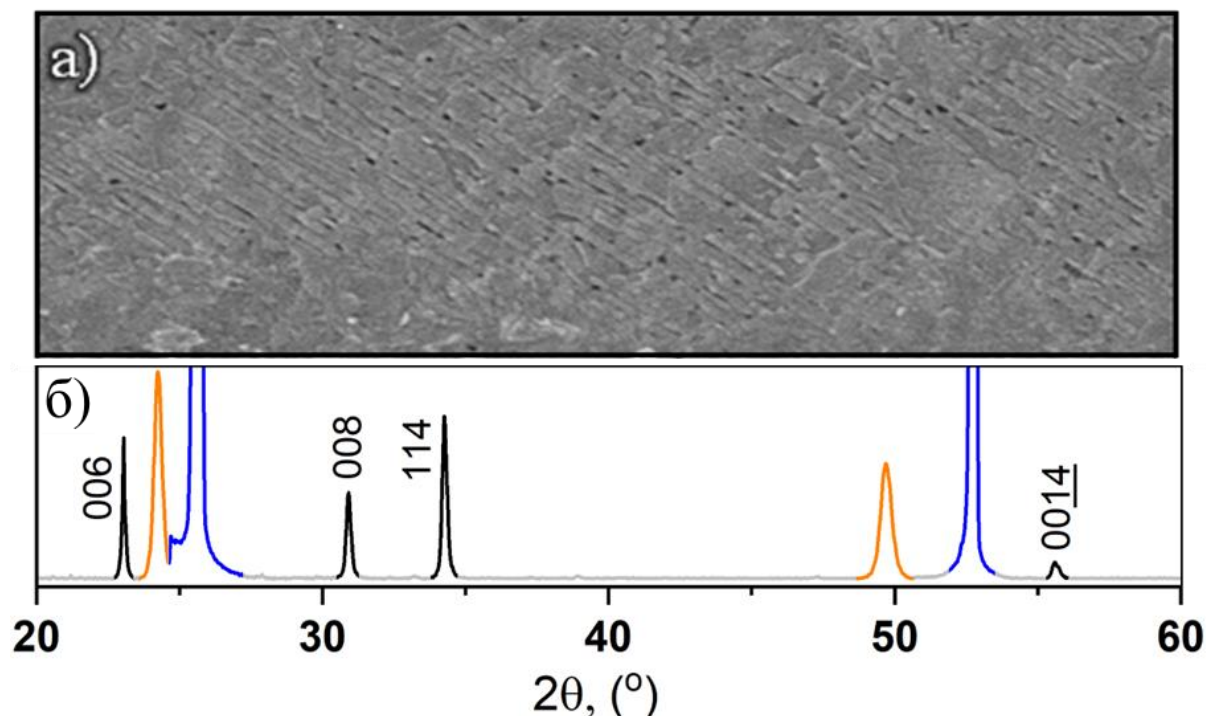


Рисунок 15 – Микрофотография поверхности (а) и рентгеновская дифрактограмма (б) пленки ВаМ/ $\text{Al}_2\text{O}_3(102)$

Оптимизация режима интервального нанесения началась с эксперимента по влиянию времени интервала на свойства пленок. В результате анализа поверхности полученных образцов (рис. 16) оптимальным выбрано значение интервала 5 мин.

Следующий этап оптимизации – внедрение двухступенчатого отжига. Существует представление о наличии в аморфных пленках гексаферритов зародышей двух типов: «поверхностных» (с ориентацией (00l)) и «объемных» (со случайной ориентацией). Считается, что низкотемпературная обработка может изменить количественное распределение зародышей в пользу «поверхностных» и улучшить (00l) текстуру. Учитывая описанные в данной работе концепции, можно представить это мнение несколько иначе: при температуре, недостаточной

для полного образования ВаМ, в пленке интенсивнее протекает поверхностная кристаллизация гематита (00l), который при высокотемпературном отжиге трансформируется в ВаМ (00l). Таким образом, предварительный отжиг при относительно низких температурах действительно может улучшить текстуру пленок ВаМ.

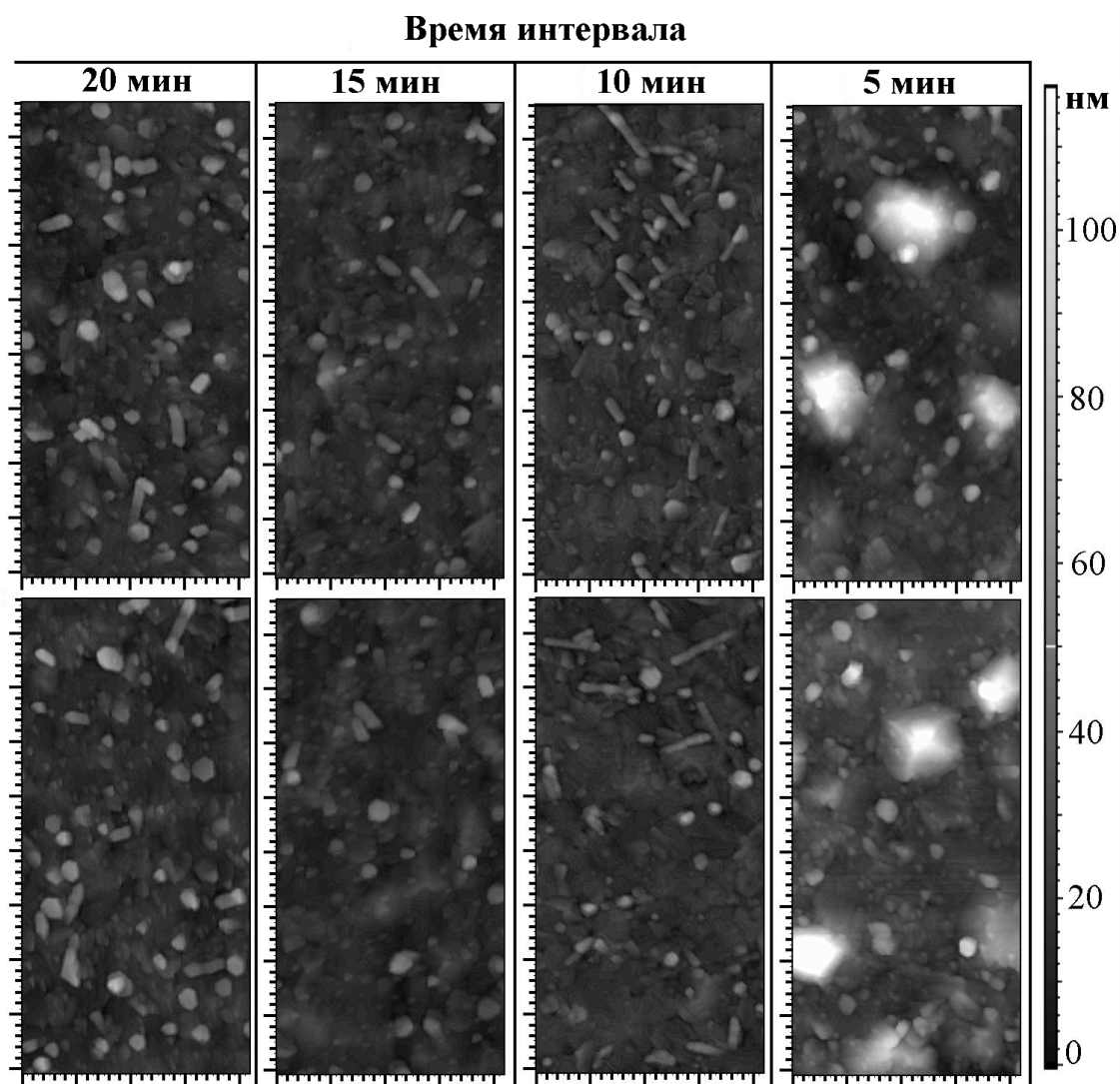


Рисунок 16 – Микрофотографии поверхности пленок ВаМ/ $\text{Al}_2\text{O}_3(102)$, полученных методом интервального напыления при различных значениях интервала

Таким образом, в ходе эксперимента менялась температура первой ступени отжига. Ее величина влияла как на микроструктуру (рис. 17), так и на магнитные свойства пленок (рис. 18).

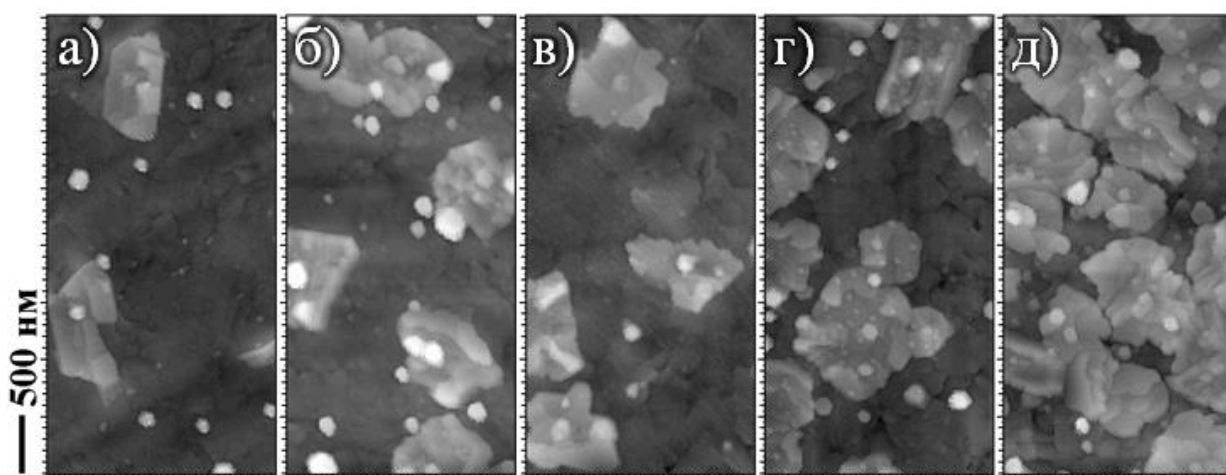


Рисунок 17 – Микрофотографии поверхности пленок ВаМ/ $\text{Al}_2\text{O}_3(102)$, полученных методом интервального напыления с применением двухступенчатого отжига. Температура первой ступени составляла а) 300 °С; б) 400 °С; в) 500 °С; г) 700 °С; д) 900 °С

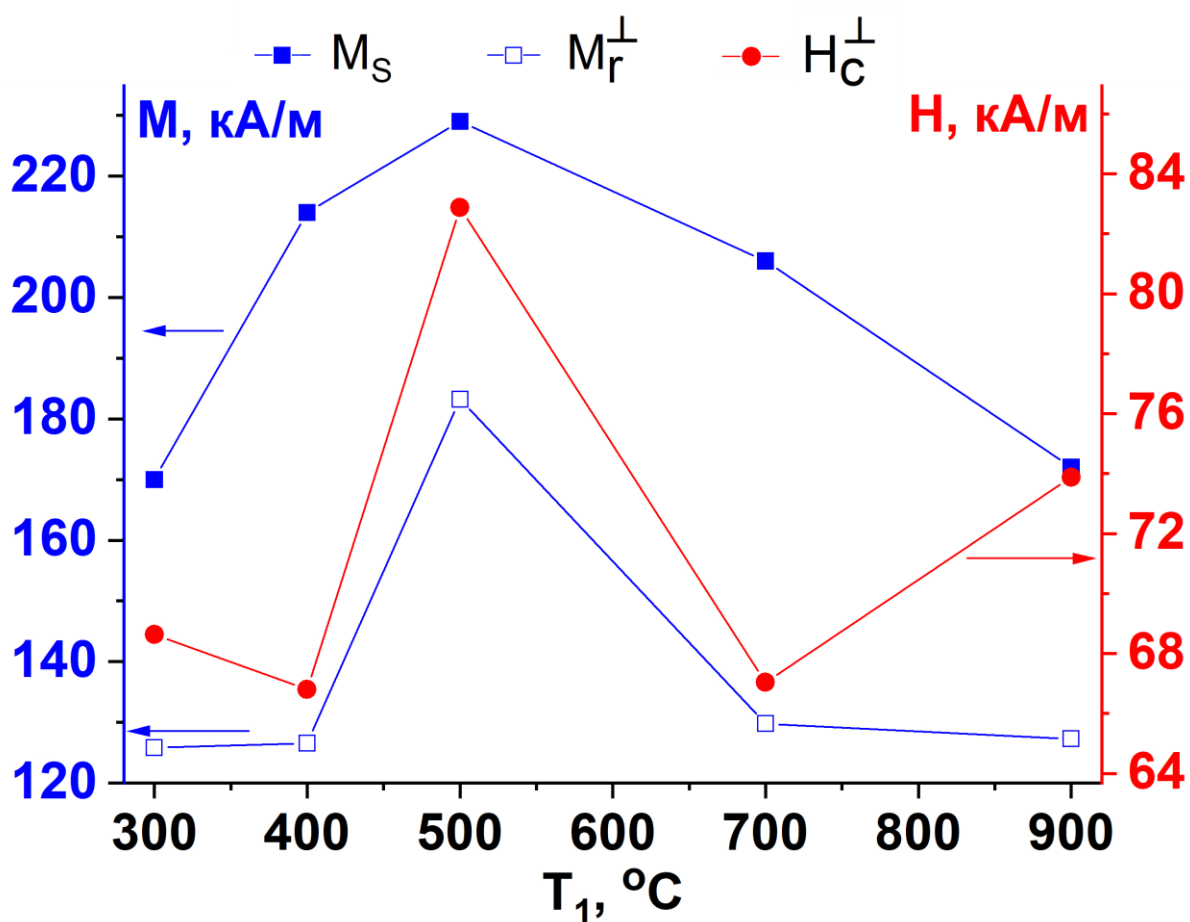


Рисунок 18 – Зависимости магнитных параметров пленок ВаМ/ $\text{Al}_2\text{O}_3(102)$, полученных методом интервального напыления, от температуры первой ступени отжига

При этом все пленки характеризовались выраженной магнитной анизотропией (рис. 19).

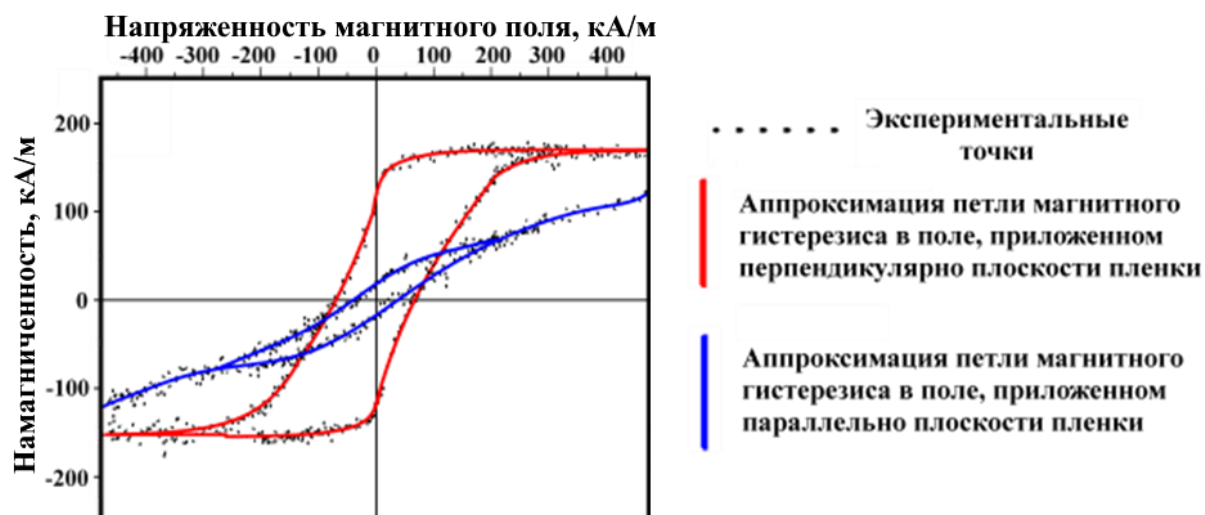


Рисунок 19 – Типичный вид петель магнитного гистерезиса пленок BaM/Al₂O₃(102), полученных методом интервального напыления

После отработки метода интервального напыления на пластинах Al₂O₃ (102) и получения анизотропных пленок BaM толщиной 1 мкм, был поставлен эксперимент по получению еще более толстых пленок. При этом чтобы уменьшить напряжения в пленке и получить однородную поверхность без выступов, использовалась пластина Al₂O₃ (001). При переходе аморфной пленки BaM в кристаллическое состояние происходит ее уплотнение. Чтобы этот процесс протекал «плавно» и не вызвал разрушения пленки вследствие резкого уменьшения объема, синтез был разбит на несколько циклов «напыление 1 мкм – отжиг». Измерения проводились в промежутках между циклами.

После двух циклов проводилось исследование образца на рентгеновском дифрактометре (рис. 20). Как видно, (001) текстура сохраняется на достаточно высоком уровне, однако начинают проявляться низкоинтенсивные рефлексy других плоскостей.

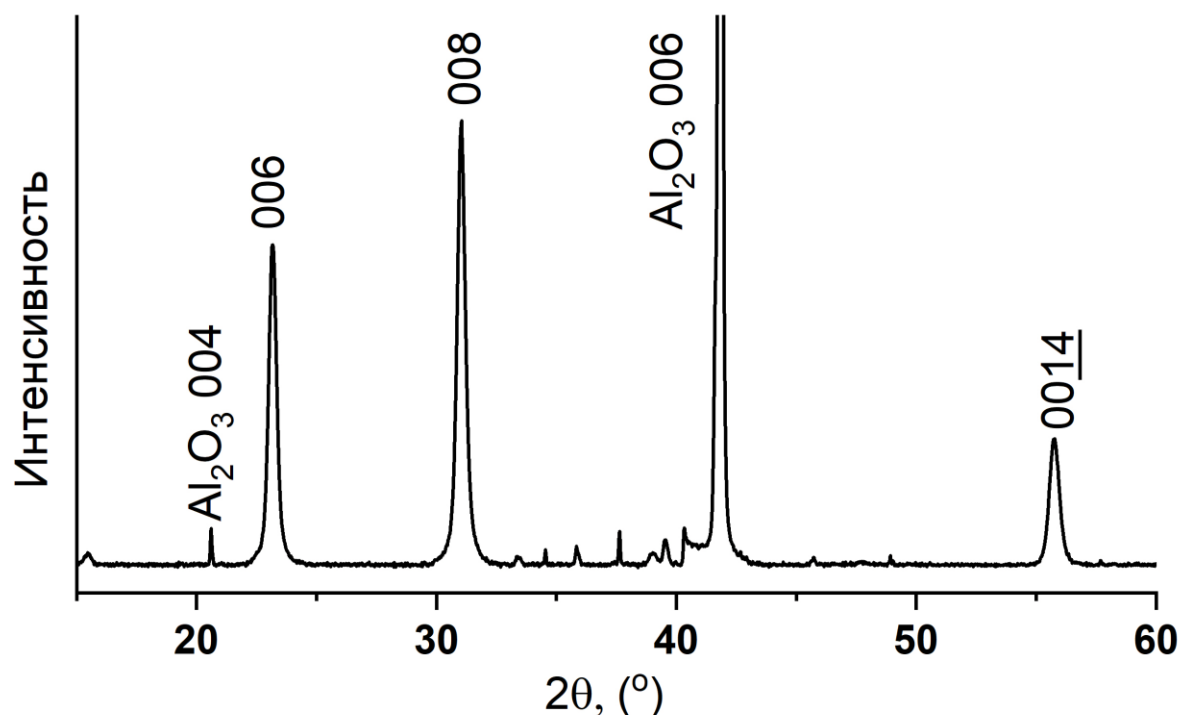


Рисунок 20 – Рентгеновская дифрактограмма пленки BaM/Al₂O₃(001), полученной оптимизированным методом интервального напыления

После четырех циклов произошло разрушение пленки, выраженное в отслаивании полос BaFe₁₂O₁₉ от поверхности подложки. Вероятно, это обусловлено существенным различием в температурных коэффициентах линейного расширения (ТКЛР) BaM и Al₂O₃.

Для решения этой проблемы необходимо подобрать подложку с ТКЛР, более близким к ТКЛР гексаферрита. Например, можно изоморфно заместить алюминий в сапфире на хром или железо. Их оксиды имеют такую же структуру корунда, но характеризуются другими значениями ТКЛР, что позволяет модулировать этот параметр путем создания твердого раствора. Более простым решением может быть использование подложки MgO (111), значение ТКЛР которой, согласно литературным данным, подходит для выращивания толстых пленок гексаферрита.

Основные результаты и выводы

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

1. Текстурированные пленки ВаМ (00l) 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/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 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 Fe_2O_3 (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/ Al_2O_3 (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)/ Al_2O_3 (001) толщиной до 4 мкм.

Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Технологические способы и механизмы формирования магнитной текстуры в пленках гексаферритов типа М при их вакуумном осаждении / В.Г. Костишин, **А.Ю. Миронович**, Р.И. Шакирзянов, И.М. Исаев, А.А. Сергиенко // Успехи прикладной физики. – 2020. – Т. 8. – № 5. – С. 370-394.

2. Микроструктура наноразмерных пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученных на кремниевых подложках с различными аморфными подслоями / В.Г.

Костишин, **А.Ю. Миронович**, А.В. Тимофеев, Р.И. Шакирзянов, И.М. Исаев, А.С. Курочка, А.И. Риль, А.А. Сергиенко // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66. – № 4. – С. 567-572.

3. Синтез текстурированных пленок гексаферрита бария на кремниевых подложках с барьерными слоями из оксидов алюминия и титана / В.Г. Костишин, **А.Ю. Миронович**, А.В. Тимофеев, Р.И. Шакирзянов, И.М. Исаев, А.В. Сорокин, А.И. Риль // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66. – № 12. – С. 1684-1692.

4. Thickness effect on structural properties of post annealed barium hexaferrite films deposited by ion beam sputtering / Kostishin V.G., **Mironovich A.Y.**, Shakirzyanov R.I., Isaev I.M., Timofeev A.V., Ril A.I., Lega P.V. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – V. 527. – 167786.

5. Influence of the deposition interruption on the texture degree of barium hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ films / Kostishin V.G., **Mironovich A.Y.**, Timofeev A.V., Isaev I.M., Shakirzyanov R.I., Skorlupin G.A., Ril A. I. / Superlattices and Microstructures. – 2021. – V. 158. – 107005.

6. Characterization of c-oriented $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ films synthesized by ion beam deposition on Al_2O_3 (102) substrate / Kostishin V.G., **Mironovich A.Y.**, Timofeev A.V., Shakirzyanov R.I., Isaev I.M., Skorlupin G.A., Ril A. I. / Materials Today Communications. – 2022. – V. 31. – 103804.

7. Synthesis of textured films of hexagonal barium ferrite on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ amorphous structure / **Mironovich A. Y.**, Kostishyn V.G., Isaev I.M. / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 1198, New Nanomaterials and their Electromagnetic Properties (NNEP 2021) 4th-6th April 2021, Tomsk, Russia.

8. Получение пленок гексагонального феррита бария на монокристаллических подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ с ex situ отжигом / **Миронович А.Ю.**, Костишин В.Г., Исаев И.М. / Новое в магнетизме и магнитных материалах: Сборник трудов, Москва, 01–08 июля 2021 года. – Москва: МИРЭА, 2021.

Заявки на изобретения

Миронович А.Ю., Исаев И.М., Костишин В.Г., Тимофеев А.В., Шакирзянов Р.И., Коровушкин В.В., Щербаков С.В., Налогин А.Г., Алексеев А.А. Заявка на изобретение № 2022111043/20(023271) от 22.04.2022. Способ получения пленок феррита