

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 54-162.2

МИКРОСТРУКТУРА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$,
ПОЛУЧЕННЫХ НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ
С РАЗЛИЧНЫМИ АМОΡФНЫМИ ПОДСЛОЯМИ

© 2021 г. В. Г. Костишин^а, А. Ю. Миронович^{а, *}, А. В. Тимофеев^а, Р. И. Шакирзянов^а,
И. М. Исаев^а, А. С. Курочка^{а, b}, А. И. Риль^с, А. А. Сергиенко^а

^аНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия

^бАО “НПП “Исток” им. Шокина”, Вокзальная ул., 2а, Фрязино, Московская обл., 141190 Россия

^сИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: amironovich24@gmail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2020 г.

После доработки 24.11.2020 г.

Принята к публикации 30.11.2020 г.

Методом ионно-лучевого нанесения с последующим отжигом получены наноразмерные пленки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с аксиальной текстурой. В качестве подложек использовали пластины кремния с подслоями аморфного оксида алюминия (Al_2O_3), нитрида кремния (Si_3N_4) и их комбинациями. Полученные пленки изучены методами рентгеновской дифрактометрии и атомно-силовой микроскопии. Подтверждено, что на аморфной поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ спонтанно образуется гексаферрит с осью c , перпендикулярной плоскости пластины. Пленки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, выращенные на подслоях Si_3N_4 , характеризовались наличием сильных механических напряжений, приводящих к разрушению ферритового покрытия после кристаллизационного отжига. В отожженном образце $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ присутствовали сторонние фазы, признаков (00 l) текстуры гексаферрита не обнаружено.

Ключевые слова: кристаллографическая текстура, тонкие пленки, гексаферрит бария, нитрид кремния, оксид алюминия

DOI: 10.31857/S0044457X21040152

ВВЕДЕНИЕ

Гексагональные ферриты (ГФ) типа М, в частности $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaM), находят широкое применение в устройствах СВЧ-техники, радиотехники, системах связи и электроники [1]. Хотя ГФ бария используется достаточно давно, исследования материалов на его основе продолжают до сих пор. Такой интерес обусловлен возможностью управлять функциональными свойствами ферритов посредством изоморфных замещений [2–4]. Другим актуальным направлением в исследованиях этого материала является изучение тонких пленок ГФ для создания малогабаритных СВЧ-устройств нового поколения. Однако для функционирования подобных приборов необходимы пленки с выраженной анизотропией магнитных свойств и, как следствие, определенной кристаллографической текстурой [5]. Обычно для синтеза текстурированных ферритовых пленок используются принципы эпитаксиального роста. В качестве подложек широкое распространение получили монокристаллические пластины

сапфира Al_2O_3 (001) [6–9]. Такой выбор обусловлен подобием кислородных плоскостей сапфира (001) и гексаферрита (001), в которых атомы расположены в узлах гексагональной сетки. С другой стороны, высокая стоимость производства и обработки монокристаллов Al_2O_3 ограничивает их использование в качестве подложек. Более доступным аналогом сапфира является композиция Pt(111)/ SiO_2/Si [10–12]. Помимо химической инертности платины дополнительным преимуществом такой структуры является простота ее получения. Текстурированный рост платины на аморфных подложках происходит спонтанно, что обуславливается наименьшей поверхностной энергией зародышей ориентации (111) и высокой вероятностью их образования [13]. Этот факт связан с тем, что в кристаллах с гранецентрированной решеткой в направлении {111} атомы упакованы наиболее плотно. Примечательно, что данный принцип образования текстуры применим непосредственно к гексаферриту [14–16], для которого направление плотной упаковки совпадает с осью c (направление [001], ось легкого намагни-

чивания). Использование аморфных подложек может значительно снизить стоимость изготовления пленок гексаферритов. К сожалению, самый распространенный в электронике аморфный материал – диоксид кремния – не подходит для этих целей. Было показано, что на подложках Si или SiO_2/Si не образуется удовлетворительной текстуры ГФ [17, 18]. Считается, что такой результат связан с необходимостью использования для синтеза кристаллических ГФ-пленок высоких температур [19–21], при которых кремний интенсивно диффундирует в пленку и влияет на ориентацию образующихся зерен [11, 22]. Тем не менее возможность получения (00 l) ориентированной пленки гексаферрита на аморфных поверхностях другого рода была продемонстрирована в нескольких работах. В [14] и [15] текстурированный ГФ синтезировали на структурах AlO (10 нм)/ Si_3N_4 и AlO (10 нм)/ SiO_2 соответственно. Хотя в обоих случаях с пленкой контактировал только слой AlO , результаты магнитных измерений и рентгеновские дифрактограммы отличались при использовании оксида и нитрида кремния. Авторы объясняют эти различия большей термической устойчивостью Si_3N_4 и, как следствие, меньшей взаимной диффузией между материалами пленки и подложки. Также было установлено, что значительная диффузия алюминия из его оксида в пленку ГФ происходит при 1200°C (для кристалла Al_2O_3) [23], в то время как для синтеза ВаМ достаточно 800–900°C [19–21]. Таким образом, выращивание анизотропных пленок гексагональных ферритов на кремниевых пластинах возможно при нанесении дополнительных аморфных слоев таких материалов, как оксид алюминия и нитрид кремния. Тем не менее воздействие типа аморфного слоя на свойства и структуру пленок до конца не изучено. Настоящая работа посвящена исследованию влияния строения аморфного подслоя на текстуру пленок гексаферритов, полученных методом ионно-лучевого нанесения в вакууме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложек для ГФ использовали пластины монокристалла кремния с аморфными подслоями Si_3N_4 или $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$. Пленки нитрида кремния толщиной 50 и 200 нм наносили методом плазмохимического осаждения на установке Corial D250. Температура подложек составляла 250°C, рабочее давление 2000 мТорр, мощность ВЧ-генератора 90 Вт. Осаждение проводили в смеси SiH_4 , NH_3 , N_2 и Ar с расходом 50, 180, 1500 и 100 стандартных $\text{см}^3/\text{мин}$ соответственно. Нанесение последующих пленок (Al_2O_3 (~200 нм) и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (~100 нм)) осуществляли методом ионно-лучевого распыления мишеней – диска $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, изготовленного по стандартной керамической

технологии, и поликорровой пластины. Перед нанесением пленок пластины обрабатывали в ультразвуковой ванне с изопропиловым спиртом. Затем подложки размещали на расстоянии 35 мм от мишени в вакуумной камере установки УВН-71. В процессе нанесения ток разряда ионного источника составлял 40 мА, напряжение разряда 2 кВ, давление рабочего газа (Ar) поддерживали на уровне 3×10^{-4} Торр. Температура подложек при напылении составляла 300–330°C. Полученные пленки отжигали на воздухе в течение 1 ч при 900°C (скорость нагрева составляла 300 град/ч). Толщину пленок измеряли на контактном профилометре DekTak 150 с погрешностью не более 5.6%. Рентгеновские дифрактограммы (РД) получали на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.154$ нм, $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА). Съемку производили с шагом 0.02° в диапазоне 2θ 15°–100°. Морфологию поверхности пленок изучали посредством атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT NTEGRA Prima.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сначала пленки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ наносили непосредственно на Si_3N_4 . Рентгеновские дифрактограммы и АСМ-микротографии поверхности синтезированных образцов представлены на рис. 1. Как видно из полученных данных, ГФ-пленки обладают определенной кристаллографической текстурой. Так, наиболее интенсивные рефлексы ГФ на РД относятся к типу (00 l), а на АСМ-изображении не наблюдается случайно ориентированных зерен.

С другой стороны, на поверхности образцов были обнаружены множественные вспучивания пленок (рис. 2) в виде образовавшихся макропор. Такие дефекты являются следствием сильных механических напряжений, возникающих во время синтеза нитрида и после высокотемпературной обработки. Образующиеся дефекты значительно крупнее в пленке $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Si}_3\text{N}_4$ (200 нм), при этом они видимы невооруженным глазом. В указанном образце заметны также места разрыва пор, обнажающие поверхность подложки. Отсюда можно заключить, что величина механических напряжений в пленках $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Si}_3\text{N}_4$ неодинакова и зависит, скорее всего, от толщины нитрида.

Из полученных результатов следует, что в описанных условиях синтеза подложки типа Si_3N_4 (аморфный)/Si не могут быть использованы для изготовления анизотропных ГФ-пленок.

Следующие образцы изготавливали нанесением ГФ на $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ (50 нм) и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ (200 нм). Следует отметить, что в данном случае вспучиваний пленки не наблюдалось. Результаты рентгеновской дифрактометрии и измерений АСМ

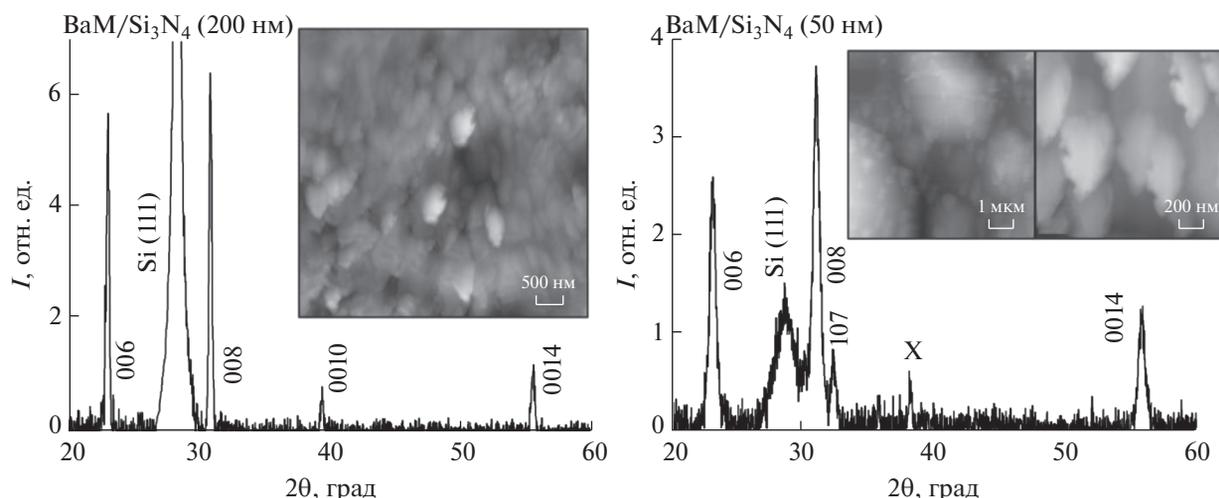


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы и АСМ-микрофотографии пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Si}_3\text{N}_4$; X – неидентифицированная фаза.

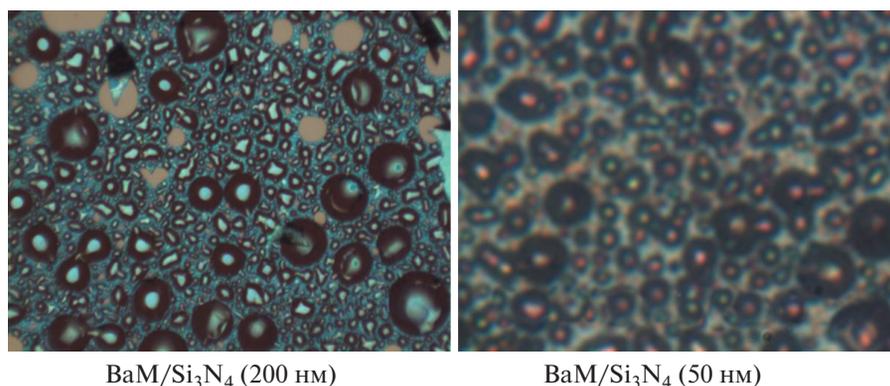


Рис. 2. Оптические микрофотографии поверхности пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Si}_3\text{N}_4$.

представлены на рис. 3. На РД синтезированных пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ не прослеживается качественных различий. Все рефлексы пленок принадлежат семейству (00*l*) фазы ГФ. Зерна ГФ на $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ имеют округлую форму и однородны по размеру. Однако кристаллиты в образце $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ (50 нм) в среднем больше, чем в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ (200 нм). Кроме того, у пленки ГФ с толщиной подслоя нитрида кремния 200 нм фиксируются выраженные неоднородности по высоте.

Известно, что размеры кристаллитов пленок, помимо прочих факторов, зависят от величины механических напряжений [24]. Из отсутствия макроскопических дефектов в пленках $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ следует, что нанесение Al_2O_3 на нитрид кремния снижает напряжения. Если допустить, что в связи с одинаковой толщиной слоя оксида алюминия напряжения уменьшаются на одну и ту же величину, то пленка

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ (200 нм) будет испытывать большие напряжения, чем $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ (50 нм). В этом случае с учетом результатов исследований образцов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Si}_3\text{N}_4$ можно ожидать, что зерна образца $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ (200 нм) будут в среднем меньше, чем у $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ (50 нм), что и наблюдается на АСМ-изображениях.

Таким образом, исследованные образцы демонстрируют возможность получать анизотропные пленки ГФ с текстурой (00*l*) на аморфных структурах $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. Кроме того, можно управлять размерами зерен таких пленок без изменения режима температурной обработки, а значит, и такими параметрами, как коэрцитивная сила.

Поскольку текстурированный ГФ был успешно выращен на структуре $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, естественным образом возникает вопрос о необходимости использования слоя нитрида кремния. В связи с этим в последнем эксперименте пленку

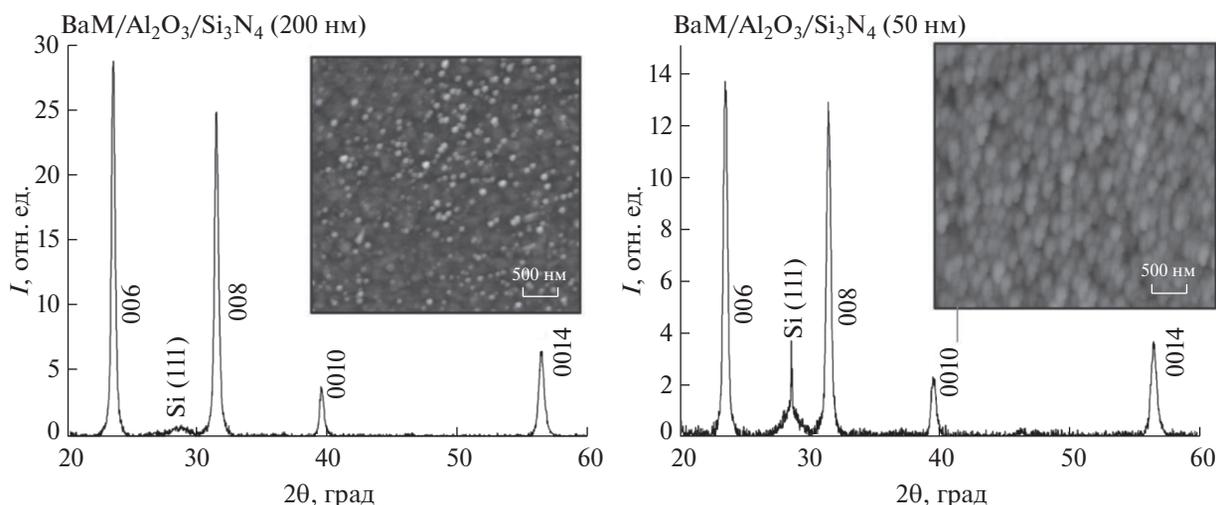


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы и АСМ-микрофотографии пленок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$.

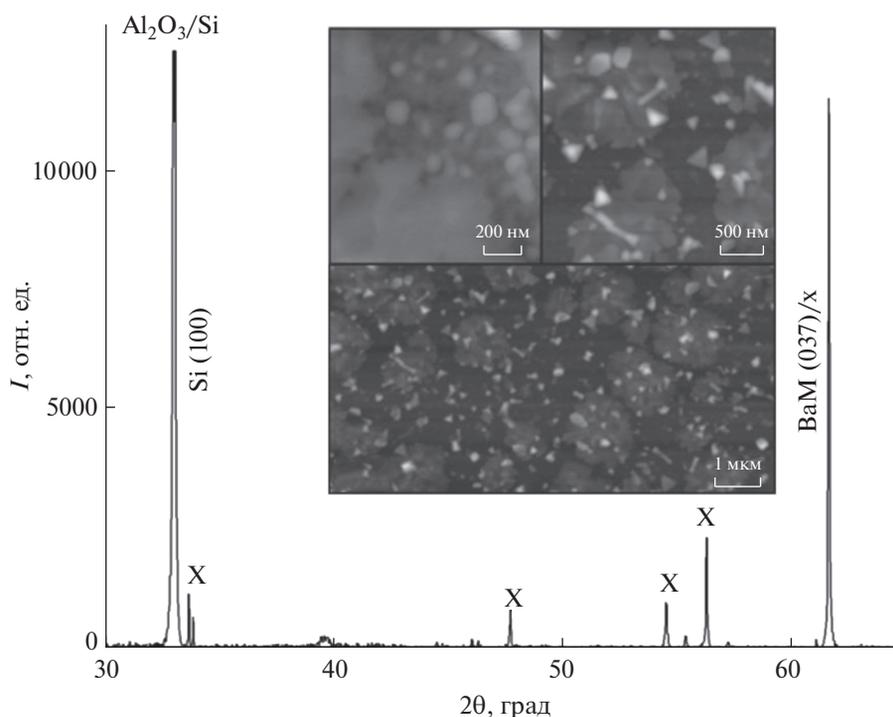


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма и АСМ-микрофотографии пленки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$; X – неидентифицированные фазы.

ГФ наносили на подложку $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$. Результаты исследований полученного образца представлены на рис. 4. Присвоить рефлексам пленки индексы плоскостей гексаферрита оказалось затруднительно. Наиболее интенсивный пик можно отнести к ГФ (037), однако справедливость такой идентификации сомнительна. Также нельзя однозначно интерпретировать наблюдаемую морфологию поверхности. Как видно из микро-

фотографий с различным разрешением, на поверхности можно выделить три класса объектов: крупные области без выраженных межзеренных границ, слой из мелких округлых зерен и крупные кристаллиты различной формы.

Совокупность полученных данных свидетельствует об образовании в пленке сторонних фаз. Этот вывод подтверждается следующими положениями. Во-первых, как минимум часть ре-

флексов на РД не относится к ГФ. Во-вторых, на поверхности пленки наблюдается существенное количество округлых зерен, характерных для ГФ ориентации (00 l), но соответствующих пиков на РД нет. В то же время такую форму могут иметь кристаллиты шпинелей с ориентацией (111). Аналогично ГФ (00 l) шпинели с текстурой (111) могут спонтанно формироваться на аморфных подложках [25]. Кроме того, небольшой пик на РД около 56.4° совпадает с рефлексом (333) структуры шпинели [25]. В-третьих, наблюдаемые треугольные зерна скорее характерны для кристаллов кубической сингонии. Так, кристаллиты подобной формы образовывались в пленках ферритов-шпинелей в работе [26].

В данном образце нет макроскопических дефектов, наблюдаемых в пленках $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Si}_3\text{N}_4$, что свидетельствует об отсутствии сильных напряжений, способных повлиять на характеристики пленки. В связи с этим полученные результаты свидетельствуют о химическом взаимодействии между пленкой и подложкой, обусловленном отсутствием промежуточного слоя Si_3N_4 . При этом реакция с оксидом алюминия маловероятна, поскольку такое предположение противоречит результатам исследований образцов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$, где феррит, как и в случае $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, находился в непосредственном контакте с поверхностью Al_2O_3 . Следовательно, только кремний, проникающий в пленку из подложки сквозь аморфный слой Al_2O_3 , может мешать образованию ГФ-фазы.

Таким образом, из исследуемых аморфных подслоев наиболее подходящим для выращивания анизотропного ГФ является $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$. При такой конфигурации нитрид кремния с высокой термической устойчивостью выступает диффузионным барьером, а оксид алюминия компенсирует внутренние напряжения, возникающие в нитриде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На пластинах кремния с аморфными покрытиями различной конфигурации были получены пленки ГФ бария, в том числе высокотекстурированные. В образцах $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ наблюдалось существенное количество дефектов, обусловленных сильными внутренними механическими напряжениями в пленках. При использовании аморфных слоев типа $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ трансформации текстуры ГФ при изменении толщины нитрида не наблюдалось, но были зафиксированы различия в размерах зерен. В отсутствие слоя нитрида (композиция $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$) в пленке формировались сторонние фазы, а признаков наличия анизотропного гексаферрита обнаружено не было. Установлено, что для выращивания текстурированного ВаМ наиболее подходящей является комбинация аморфных слоев $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$. При

этом возможно получение пленок ГФ с различным размером зерен без изменения режима температурной обработки, что достигается посредством варьирования толщины слоя нитрида кремния.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pullar R.C. // Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57. № 7. P. 1191. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001>
2. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Читанов Д.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 294. [Kostishin V.G., Chitanov D.N., Nalagin A.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 3. P. 279. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16030119>]
3. Коровушкин В.В., Труханов А.В., Шунко М.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 65. № 5. С. 463. [Korovushkin V.V., Trukhanov A.V., Kostishin V.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 5. P. 574. <https://doi.org/10.1134/S0036023619050115>]
4. Коровушкин В.В., Труханов А.В., Костишин В.Г. и др. // Физика тв. тела. 2020. Т. 62. № 5. С. 789. [Korovushkin V.V., Trukhanov A.V., Kostishin V.G. et al. // Phys. Solid State. 2020. V. 62. № 5. P. 891. <https://doi.org/10.1134/S1063783420050145>]
5. Harris V.G., Geiler A., Chen Y. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. № 14. P. 2035. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.01.004>
6. Cho T.S., Doh S.J., Je J.H. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. Suppl. 38-1. P. 444. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.38S1.444>
7. Peng B., Jiang J.Y., Zhang W.L. et al. // Mater. Res. Innov. 2015. V. 19. Suppl. 8. P. S654. <https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001767>
8. Xu Z., Lan Z., Sun K. et al. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 271. P. 362. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.203>
9. Lu Y.F., Song W.D. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. № 4. P. 490. <https://doi.org/10.1063/1.125797>
10. Zhang L., Su X.D., Chen Y. et al. // Scr. Mater. 2010. V. 63. № 5. P. 492. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.05.013>
11. Chen Y., Bain J.A., Kryder M.H. // J. Magn. Soc. Jpn. 1997. V. 21. № S2. P. 65. https://doi.org/10.3379/jmsjmag.21.S2_65
12. Li Q.F., Su X.D., Li H. et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. № 12. P. 123914. <https://doi.org/10.1063/1.3272811>
13. Глезер А.М., Шурыгина Н.А. Аморфно-нанокристаллические сплавы. М.: Физматлит, 2013. С. 509.
14. Shams N.N., Matsumoto M., Morisako A. // IEEE Trans. Magn. 2004. V. 40. № 4. P. 2955. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2004.829276>
15. Morisako A., Shams N.N., Miura Y. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272-276. P. 2191. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.632>

16. *Morisako A., Liu X., Matsumoto M. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. № 8. P. 4374.
<https://doi.org/10.1063/1.364828>
17. *Abuzir A.R., Salman S.A.* // *Results Phys.* 2018. V. 8. P. 587.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.01.003>
18. *Xu Z., Lan Z., Sun K. et al.* // *IEEE Trans. Magn.* 2013. V. 49. № 7. P. 4226.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2245306>
19. *Capraro S., Chatelon J.P., Joisten H. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. № 12. P. 9898.
<https://doi.org/10.1002/pssc.200405460>
20. *Bayard B., Chatelon J.P., Le Berre M. et al.* // *Sens. Actuator, A: Phys.* 2002. V. 99. № 1–2. P. 207.
[https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(01\)00888-3](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(01)00888-3)
21. *Камзин А.С., Вей Ф., Янг З. и др.* // *Письма в ЖТФ.* 2002. Т. 28. № 5. С. 64.
22. *Hylton T.L., Parker M.A., Ullah M. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. № 10. P. 5960.
<https://doi.org/10.1063/1.356987>
23. *Hylton T.L., Parker M.A., Howard J.K.* // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 61. P. 867.
<https://doi.org/10.1063/1.107772>
24. *Abadias G., Chason E., Keckes J. et al.* // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2018. V. 36. P. 020801.
<https://doi.org/10.1116/1.5011790>
25. *Huang S.-Y., Chong C.-W., Chen P.-H. et al.* // *J. Magn. Mater.* 2017. V. 441. P. 537.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.05.082>
26. *Guo D., Fan X., Chai G. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 256. P. 2319.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.059>