

05;12

## Синтез и исследования тонких пленок гексагональных ферритов типа Ва–М

© А.С. Камзин, Фулинь Вей, Зхенг Янг, Хсиоахси Лиу

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

E-mail: KAMZIN@spb.cityline.ru

Исследовательский институт магнетизма и магнитных материалов,  
Ланчжоуский университет, Ланчжоу 230000, Китайская Народная  
Республика

Поступило в Редакцию 2 октября 2001 г.

Показаны возможности синтеза на аморфной подложке пленок гексагональных ферритов типа Ва–М толщиной  $\sim 100$  нм, необходимых для записи информации со сверхвысокой плотностью. Пленки осаждались на кварцевые ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) подложки методом магнетронного распыления керамической мишени из феррита Ва–М в смеси газов Ar и  $\text{O}_2$ , взятых в соотношении 3.5/0.5 mTorr. Для формирования необходимой кристаллической и магнитной структуры пленки отжигались в течение 1 h при температуре 700, 800 и 900°C. Исследования показали, что отжиг пленок при 800°C приводит к кристаллизации напыленного аморфного состава в феррит гексагональной структуры типа Ва–М.

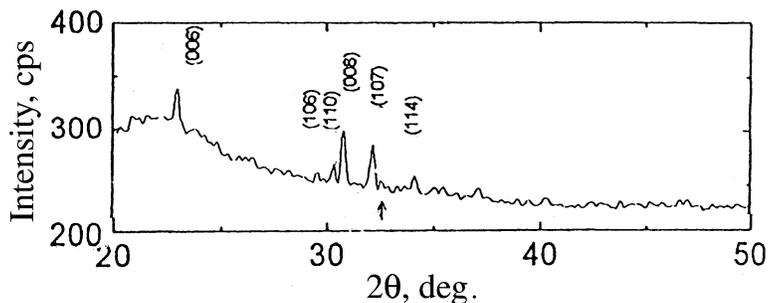
Последние 10 лет интенсивно изучаются возможности применения тонких пленок гексагональных ферритов типа Ва–М в качестве носителей информации с высокой и сверхвысокой плотностью записи. Увеличение плотности записи на магнитных носителях требует повышения коэрцитивной силы материала носителя. Другой возможностью является уменьшение расстояния между средством записи и носителем, что накладывает на носитель такие требования, как механическая прочность и химическая стабильность. Как было показано многими исследователями (см., например, [1]), тонкие пленки гексагонального феррита типа Ва–М (химическая формула  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  удовлетворяют вышеперечисленным условиям. Однако широкому практическому использованию тонких пленок ферритов Ва–М препятствовала необходимость синтеза их на подложках из монокристаллических пластинок. Это связано с жесткими требованиями к ориентации в пленках кристаллографической оси С, причем разные области технического применения таких пленок требуют

различных ориентаций оси  $C$ . Использование подложек из монокристаллических пластин существенно повышает стоимость полученных тонких пленок ферритов Ва–М, причем в основном за счет большой себестоимости самих подложек. Это значительно ограничивает области применения ферритов Ва–М в виде тонких пленок. Поэтому в последние годы усилия исследователей направлены на разработку технологий получения пленок с нужными параметрами на подложках из дешевых материалов. И казалось бы, что использование аморфных подложек не позволит получать пленки с наперед заданной ориентацией оси  $C$ . Однако (см. [2] и ссылки) было показано, что пленки ферритов Ва–М, кристаллографическая ось  $C$  в которых ориентирована по нормали к поверхности, можно получать на подложках из кварцевых пластинок с использованием усовершенствованного метода радиочастотного распыления. Эти работы дали новый импульс как для поиска в качестве подложек других аморфных материалов, так и для разработки новых технологических приемов для синтеза пленок с наперед заданными параметрами, в частности с необходимой ориентацией кристаллографической оси  $C$ .

Одним из широко используемых методов синтеза тонких пленок Ва–М является распыление мишени необходимого состава, осаждение на подложку и последующий отжиг. В [3] было показано, что свойства тонкой пленки ферритов Ва–М сильно зависят от ее химического состава. Несмотря на большое число работ, процессы кристаллизации и формирования свойств таких сложных оксидных соединений, как ферриты в виде тонких пленок, изучены явно недостаточно.

Целью данной работы была разработка нового метода синтеза на аморфной подложке тонких пленок гексагональных ферритов типа Ва–М высокого качества с параметрами, удовлетворяющими требованиям записи информации с высокой и сверхвысокой плотностью.

Пленки синтезировались методом диодного распыления мишени из феррита Ва–М в смеси газов  $Ar$  и  $O_2$ , взятых в соотношении 3.5/0.5 mTorr. Пленки осаждались на кварцевые ( $SiO_2/Si$ ) подложки, предварительно подвергнутые температурному отжигу. Подложки при напылении пленок находились при комнатной температуре. Мишени представляли собой керамические таблетки состава  $BaO \cdot 4.5Fe_2O_3$ , приготовленные отжигом в течение 5 h смеси  $BaCO_3$  и  $Fe_2O_3$ , взятых в соответствующей пропорции. Для формирования необходимой кристаллической и магнитной структуры пленки отжигались в течение 1 h



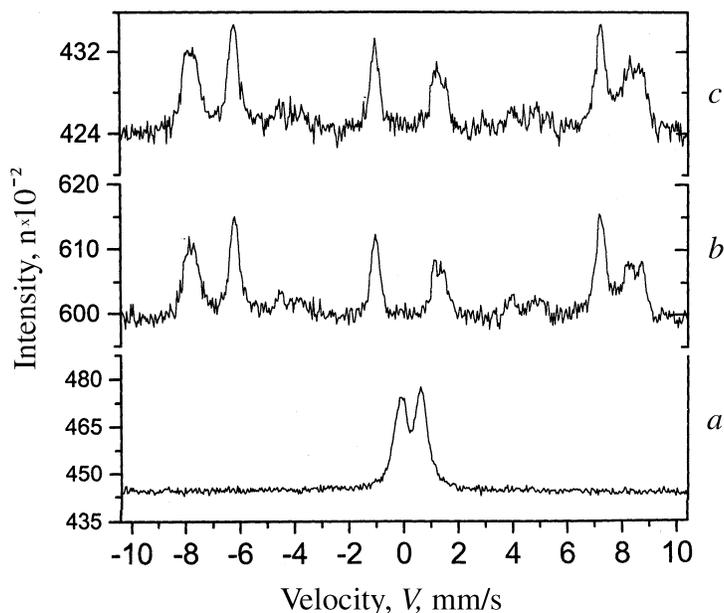
**Рис. 1.** Рентгеновский дифракционный спектр пленки состава  $\text{BaO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Величина  $n = 4.5$  определена методом индуктивно связанной плазмы. Обозначения в скобках относятся к ферриту Ва–М. Стрелкой отмечена линия, соответствующая ферриту  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ .

при температуре 700, 800 и 900°С. Толщина полученных пленок была  $\sim 100$  нм.

Состав синтезированных пленок определялся методом индуктивно связанной плазмы. Для изучения кристаллической и магнитной структуры полученных пленок использовались рентгеновский дифракционный метод и мессбауэровская спектроскопия на конверсионных электронах. Морфология поверхности пленок изучалась с помощью электронного микроскопа.

На рис. 1 показан рентгеновский дифракционный спектр синтезированных пленок состава  $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ , определенного по данным метода индуктивно связанной плазмы после отжига при 800°С. Присутствие на рис. 1 широкой линии в области 22° объясняется влиянием подложки. На рентгеновском дифракционном спектре в области 32° можно обнаружить линию (на рис. 1 она отмечена стрелкой), указывающую на присутствие в пленке феррита  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ . Однако интенсивность этой линии находится в пределах ошибки эксперимента. Как видно из спектра (рис. 1), для пленки состава  $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$  наиболее интенсивным является пик (008), что указывает на ориентацию кристаллографической оси  $C$  перпендикулярно плоскости роста пленки.

Величина намагниченности насыщения пленки  $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре оказалась равной  $325 \text{ emu/cm}^3$ . Значения коэр-



**Рис. 2.** Мессбауэровские спектры ферритовой пленки состава  $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ , полученные после ее отжига в течение 1 h при температурах 700, 800 и 900°C — соответственно *a*, *b* и *c*.

цитивной силы, измеренные перпендикулярно и параллельно плоскости роста пленки, составили 2.4 и 3.3 kOe соответственно.

Мессбауэровская спектроскопия предоставляет прямые данные как о фазовом состоянии исследуемых веществ, так и об ориентации магнитных моментов в образце. Исходя из этого, синтезированные пленки были исследованы с помощью эффекта Мессбауэра, но регистрировались конверсионные и Оже-электроны в геометрии обратного рассеяния [4]. Это обусловлено невозможностью использования традиционной мессбауэровской спектроскопии с регистрацией гамма-излучения в геометрии пропускания через образец, потому что толщина исследуемых пленок очень мала.

Экспериментальные мессбауэровские спектры пленок  $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ , снятые при комнатной температуре, показаны на

рис. 2 для разных температур отжига образца в течение 1 h. Как видно из рис. 2, *a*, после отжига пленки  $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$  при температуре  $700^\circ\text{C}$  мессбауэровский спектр состоит из двух линий, образующих дублет с изомерным сдвигом  $0.25 \text{ mm/s}$  (относительно Fe) и квадрупольным расщеплением  $0.75 \text{ mm/s}$ . Эти величины совпадают с данными, полученными на пленках Ва–М непосредственно после синтеза методом радиочастотного распыления [5], и соответствуют параметрам немагнитного объемного аморфного гексагонального феррита Ва–М, полученного в [6].

Отжиг пленки при температуре  $800^\circ\text{C}$  приводит к появлению спектра с зеемановским расщеплением линий (рис. 2, *b*), вид которых не меняется после отжига при  $900^\circ\text{C}$  (рис. 2, *c*). Из анализа экспериментально полученных спектров с помощью компьютера по методу наименьших квадратов было установлено, что их структура указывает на принадлежность исследуемой пленки к гексагональному ферриту типа Ва–М. Линий, указывающих на присутствие в пленке других фаз, в том числе и присутствие феррита  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ , не обнаружено в пределах ошибки, составляющей 5%. Полученные из спектров величины эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа, занимающих положения в  $4f_1$ ,  $4f_2$  и  $12k$  подрешетках, оказались равными  $342 \pm 5 \text{ kOe}$ ,  $348 \pm 5 \text{ kOe}$  и  $327 \pm 5 \text{ kOe}$  соответственно.

Из рис. 2, *b, c* видно, что интенсивности вторых и пятых компонент зеемановских секстиплетов малы. Это означает, что магнитные моменты в исследуемом объекте незначительно отклонены от волнового вектора гамма-излучения, направленного перпендикулярно плоскости пленки. Угол  $\Theta$ , определяющий ориентацию магнитных моментов в кристалле относительно волнового вектора  $\gamma$ -излучения, можно рассчитать из мессбауэровских спектров, используя формулу (см. например [7]):

$$\theta = \arccos\left(\frac{4A_{1,6} - 3A_{2,5}}{4A_{1,6} + 3A_{2,5}}\right)^{1/2} = \arcsin\left(\frac{(3/2)A_{2,5}/A_{1,6}}{1 + (3/4)A_{2,5}/A_{1,6}}\right)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $A_{1,6}$  — это интенсивности первой и шестой линий, а  $A_{2,5}$  — второй и пятой. Расчеты по формуле (1) дали для угла  $\theta$  значение, равное  $\sim 30^\circ \pm 7^\circ$ .

Изучение синтезированных пленок  $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$  с помощью электронного микроскопа показало, что они состоят из частиц пластинчатой формы. Как известно [8], в гексагональных ферритах типа Ва–М магнитные моменты ориентированы вдоль кристаллографической

оси *C*. Сопоставляя данные электронной микроскопии с результатами мессбауэровских исследований, можно утверждать, что у подавляющего количества пластинок, образующих исследуемую пленку  $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ , кристаллографическая ось *C* ориентирована перпендикулярно плоскости пленки.

Таким образом, в работе показано, что на аморфной подложке из отожженного кварца с использованием метода диодного распыления и последующего отжига можно синтезировать пленки гексагонального феррита  $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$  с параметрами, удовлетворяющими требованиям создания носителей информации со сверхвысокой плотностью записи.

Работа выполнена при поддержке Китайского фонда поддержки науки (National Scientific Foundation of China) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-17889).

## Список литературы

- [1] *Speliotis D.E.* // IEEE Trans. Magn. 1987. V. 23. P. 3134.
- [2] *Matsuoka M., Naoe M., Hoshi Y.* // IEEE Trans. Magn. 1985. V. 21. P. 1474.
- [3] *Chen V.J., Laugh D.E., Ma X., Kryder M.H.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 4380.
- [4] *Камзин А.С., Григорьев Л.А.* // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. С. 38.
- [5] *Gerard P., Lacroix E., Marest G., Blanchard B., Rolland G., Rolland B., Bechevet B.* // Solid State Communications. 1989. V. 71. P. 52.
- [6] *Fa-Shen L., Rongjie Z., Jand-Zhong L., Zheng Y.* // Hyperfine Interactions. 1988. V. 41. P. 491.
- [7] *Химические применения мессбауэровской спектроскопии. Сб. статей / Под ред. В.И. Гольданского, Л.И. Крижанского, В.В. Храпова. М.: Мир, 1977.*
- [8] *Башкиров Ш.Ш., Либерман А.Б., Синявский В.И.* Магнитная микроструктура ферритов. Казань: Изд-во Казанского гос. университета, 1978.