

Исследования процессов кристаллизации тонких пленок гексагональных ферритов Ва-М

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

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

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

E-mail: KAMZIN@spb.cityline.ru

(Поступила в Редакцию 2 ноября 2001 г.)

Изучена технология синтеза тонких пленок феррита Ва-М методом реактивного радиочастотного диодного распыления керамической мишени $\text{BaO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$. Подложками служили предварительно отожженные пластинки из кварца. Исследовано влияние количества ионов Ва на кристаллические, магнитные свойства и микроструктуру пленок. Обсуждаются связи между величиной dH_c/dT и микроструктурой пленки. Полученные пленки удовлетворяют требованиям, предъявляемым к носителям 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).

Для использования тонких магнитных пленок в качестве носителей информации с высокой и сверхвысокой плотностью записи необходимы не только всесторонние исследования их свойств, но и новые технологические методы получения таких пленок с нужными для технического применения параметрами. Основной целью этих исследований является увеличение плотности записи информации. Один из путей повышения плотности записи состоит в уменьшении расстояния между средством записи и носителем, что накладывает на носитель такие требования, как механическая прочность и химическая стабильность. Пленки гексагональных ферритов типа Ва-М обладают высокой устойчивостью к механическим воздействиям, однако величины коэрцитивной силы этих пленок недостаточны для записи информации с высокой и сверхвысокой плотностью. Кроме того, важным является снижение себестоимости синтеза пленок Ва-М.

Возможность использования гексагонального феррита типа Ва-М (химическая формула $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) в виде тонких пленок для плотной и сверхплотной записи информации была показана достаточно давно (см., например, [1–3] и ссылки там). Однако жесткие требования к свойствам пленок гексагональных ферритов, применяемых в качестве запоминающих сред, определяли необходимость их выращивания на подложках из монокристаллических пластинок гранатов или других ферритов. Это существенно увеличивает стоимость пленок, причем только за счет монокристаллических подложек. Поэтому продемонстрированная в [4] возможность синтеза на аморфных кварцевых пластинках пленок типа Ва-М со свойствами, удовлетворяющими жестким требованиям сверхплотной записи информации, стимулировала поиск новых типов недорогих подложек и разработку технологий синтеза пленок на таких подложках. В [5] было показано, что свойства тонкой пленки ферритов Ва-М сильно зависят от ее химического состава. Тем не

менее, несмотря на большое число работ, процессы кристаллизации и формирования таких сложных оксидных соединений, как ферриты, в виде тонких пленок изучены явно недостаточно.

В данной работе исследовалось влияние количества ионов Ва на кристаллические, магнитные свойства и микроструктуру тонких пленок феррита Ва-М, синтезированных на аморфных подложках. Обсуждаются связи между величиной dH_c/dT (где H_c — коэрцитивная сила) и микроструктурой пленки. Пленки синтезировались методом реактивного радиочастотного диодного распыления мишени из керамического феррита Ва-М в смеси газов Ar и O_2 в соотношении 3.5:0.5 mTorr. Подложками для осаждения пленок служили предварительно отожженные пластинки из кварца. Мишени представляли собой керамические таблетки состава $\text{BaO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$, приготовленные отжигом в течение 5 h смеси BaCO_3 и Fe_2O_3 , взятых в соответствующих пропорциях. После напыления для формирования необходимой кристаллической и магнитной структуры пленки отжигались в течение часа при температуре 800°C , оптимальность которой была установлена экспериментально. Толщина полученных пленок составляла ~ 100 nm.

Состав пленок определялся методом индуктивно связанной плазмы. Для изучения кристаллической и магнитной структуры синтезированных пленок использовались рентгеновский дифракционный метод и мессбауэровская спектроскопия с регистрацией конверсионных и Оже-электронов. Магнитные свойства и их температурные зависимости исследовались с помощью вибрационного магнитометра. Морфология поверхности пленок изучалась с использованием электронного микроскопа.

На рис. 1 показаны рентгеновские дифракционные спектры пленок состава $\text{BaO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$. Величины $n = 4.5, 5.0, 5.25, 6.0, 6.5$ были определены с помощью метода индуктивно связанной плазмы. Наблюдаемые на рис. 1

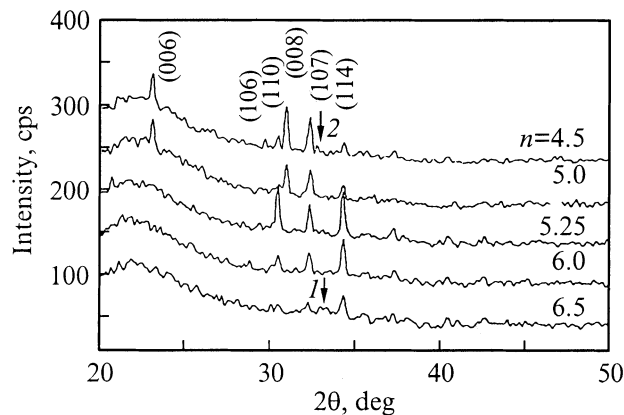


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные спектры пленок состава $\text{BaO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$. Величины $n = 4.5, 5.0, 5.25, 6.0, 6.5$ определены методом индуктивно связанной плазмы. В скобках указаны линии, относящиеся к гексагональному ферриту Ва-М. Стрелками 1 и 2 отмечены положения линий фаз Fe_2O_3 и BaOFe_2O_4 соответственно.

широкие пики в области 22° являются линиями отражения от подложки. Как видно из спектров, представленных на рис. 1, для пленки состава $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ доминирует линия (008). Это означает, что для пленок состава $\text{BaO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ при $n = 4.5$ кристаллографическая ось C ориентирована перпендикулярно плоскости роста пленки. Присутствие на рентгеновском дифракционном спектре пленок состава $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ линий небольшой интенсивности, соответствующих ферриту BaFe_2O_4 , можно объяснить большим количеством в таком соединении ионов Ва, содержание которых больше, чем в стехиометрическом соединении $\text{BaO} \cdot 6.0\text{Fe}_2\text{O}_3$. С увеличением концентрации n растет интенсивность линии, соответствующей плоскости (110), что указывает на отклонение кристаллографической оси C от нормали к плоскости роста пленки. При величине $n = 5.25$ интенсивность линии (110) становится доминирующей, т.е. для состава $\text{BaO} \cdot 5.25\text{Fe}_2\text{O}_3$ ось C ориентируется преимущественно в плоскости пленки. На спектре состава $\text{BaO} \cdot 6.5\text{Fe}_2\text{O}_3$, как видно из рис. 1, наблюдается линия, указывающая на присутствие в этом соединении гематита. Это объясняется отклонением данного состава от стехиометрии, что совпадает с результатами работы [5].

На рис. 2 представлены зависимости от температуры величин намагниченности насыщения, а также коэрцитивной силы в плоскости роста пленки и перпендикулярно ей для разных составов (n) пленок $\text{BaO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$. Температурные зависимости намагниченности насыщения M_s , измеренные с помощью вибрационного магнитометра в области температур от комнатной до 700 К, показаны на рис. 2, а. С повышением температуры наблюдается практически линейное уменьшение намагниченности M_s для всех исследуемых пленок. Величина dM_s/dT для пленок с концентрациями $n = 5.0, 5.5$ и 6.0 одна и та же.

Зависимости намагниченности насыщения M_s и коэрцитивной силы, измеренной в магнитном поле, приложенном параллельно и перпендикулярно плоскости роста пленок $\text{BaO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$, от концентрации представлены на рис. 3. При повышении n намагниченность насыщения M_s растет (кривая 1 на рис. 3), достигая максимума, равного $\sim 370 \text{ emu/cm}^3$, при $n = 5.25$. Дальнейшее увеличение значения n приводит к понижению величины M_s . Низкие значения M_s при $n < 4.5$ и $n > 6.0$ могут указывать на присутствие в данных составах парамагнитной фазы. Этот вывод согласуется с результатами анализа рентгеновских дифракционных спектров.

Как видно из данных измерений коэрцитивной силы, параллельной и перпендикулярной плоскости роста пленок $\text{BaO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$, в зависимости от параметра n (кривые 2, 3 на рис. 3), по мере увеличения n коэрцитивность понижается в обоих направлениях. Значения dH_c/dT в области комнатных температур уменьшаются с повышением величины n . Следует отметить, что чем

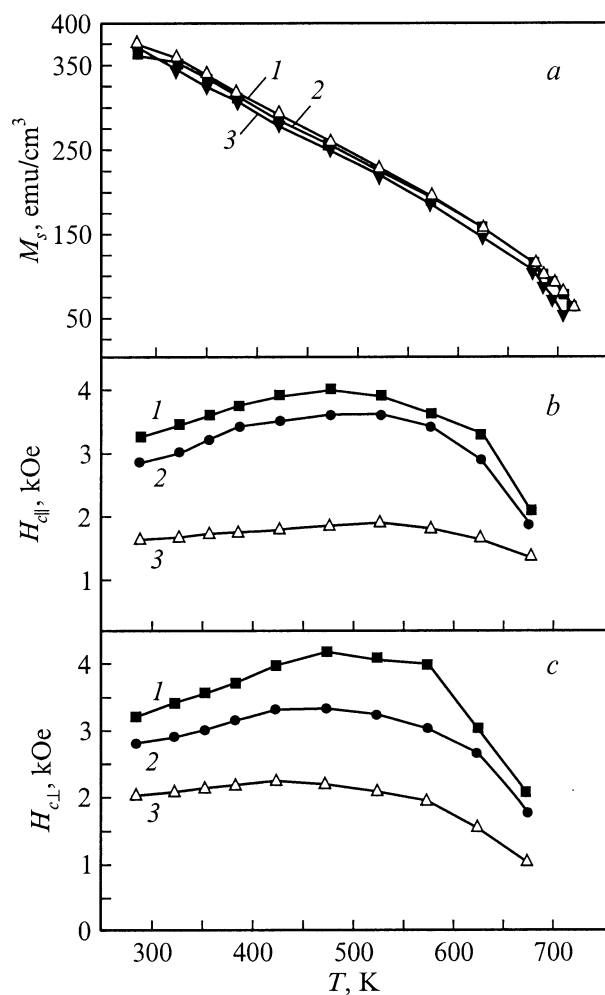


Рис. 2. Намагниченности насыщения M_s (а), а также величины коэрцитивной силы, измеренные при приложении магнитного поля параллельно (b) и перпендикулярно (c) плоскости роста пленки $\text{BaO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$, в зависимости от температуры для разных значений n . n : 1 — 5.0, 2 — 5.5, 3 — 6.0.

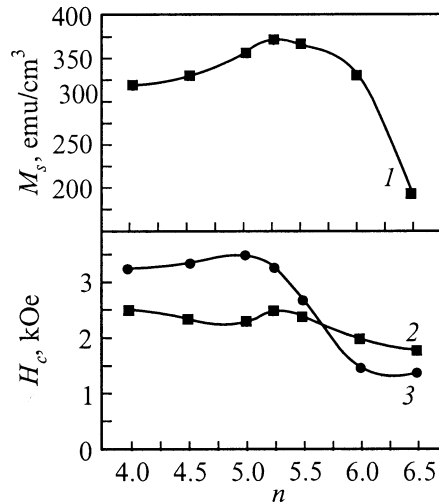


Рис. 3. Зависимости от концентраций n намагниченности насыщения M_s (1), коэрцитивной силы, измеренной в магнитном поле, приложенном перпендикулярно (2) и параллельно (3) плоскости роста пленок $\text{BaO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$.

меньше величина dH_c/dT , тем выше такой параметр носителя (в данном случае пленки $\text{BaO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$), как количество перезаписей бита информации. Анализ данных, аналогичной проведенному в [6], с использованием подхода, описанного в [7], показал, что это свойство исследуемых пленок, имеющих структуру Ва-М, зависит только от формы образующих ее кристаллитов. Данные электронной микроскопии указывает на то, что в пленках с высоким содержанием ионов Ва (малые величины n) размеры гранул сравнительно малы, при $n \leq 5.0$ в пленках присутствуют только частицы пластинчатой формы. В пленках с $n \geq 6$ размеры зерен существенно увеличиваются и их средняя величина превышает 200 nm. Количество кристаллитов игольчатой формы с соотношением сторон, равным ~ 6 , является преобладающим при $n \geq 6$. По-видимому, при $n \geq 6$ размеры зерен больше однодоменных и присутствие доменных стенок в зернах приводит к уменьшению коэрцитивной силы этих пленок. При концентрациях $n \geq 6$ коэрцитивность в плоскости пленок выше, чем в перпендикулярном направлении, тогда как при $n \leq 5.75$ наблюдается противоположная картина, т.е. величина коэрцитивной силы, измеряемой в плоскости роста пленки, меньше, чем в направлении, перпендикулярном этой плоскости. Отсюда можно сделать вывод, что параметр n является определяющим при формировании ориентации оси C в синтезируемых пленках $\text{BaO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Мессбауэровская спектроскопия предоставляет прямые данные как о фазовом состоянии исследуемых веществ, так и об ориентации магнитных моментов в образце. С учетом этого синтезированные пленки были исследованы с помощью эффекта Мессбауэра, но с регистрацией конверсионных и Оже-электронов в геометрии обратного рассеяния [8]. Последнее обусловлено

невозможностью использования традиционной мессбауэровской спектроскопии с регистрацией гамма-излучения в геометрии пропускания через образец, поскольку при данной толщине пленок соотношение сигнал/шум очень мало. На рис. 4 показаны мессбауэровские спектры пленок $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$, полученные при комнатной температуре, в зависимости от температуры отжига пленки в течение часа. Волновой вектор распространения гамма-квантов был направлен перпендикулярно плоскости роста пленок.

Как видно из рис. 4, *a*, после отжига пленки $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ при температуре 700°C мессбауэровский спектр состоит из двух линий, образующих дублет. Аналогичный вид имеют спектры пленок, не подвергнутых отжигу, а также отожженных в течение часа при температурах ниже 700°C . Значения изомерных сдвигов 0.25 mm/s (относительно Fe) и квадрупольных расщеплений 0.75 mm/s, рассчитанные из таких спектров (рис. 4, *a*), совпадают с величинами, полученными для пленок Ва-М непосредственно после синтеза методом радиочастотного распыления [9], и соответствуют параметрам немагнитного объемного аморфного феррита Ва-М, приведенным в [10].

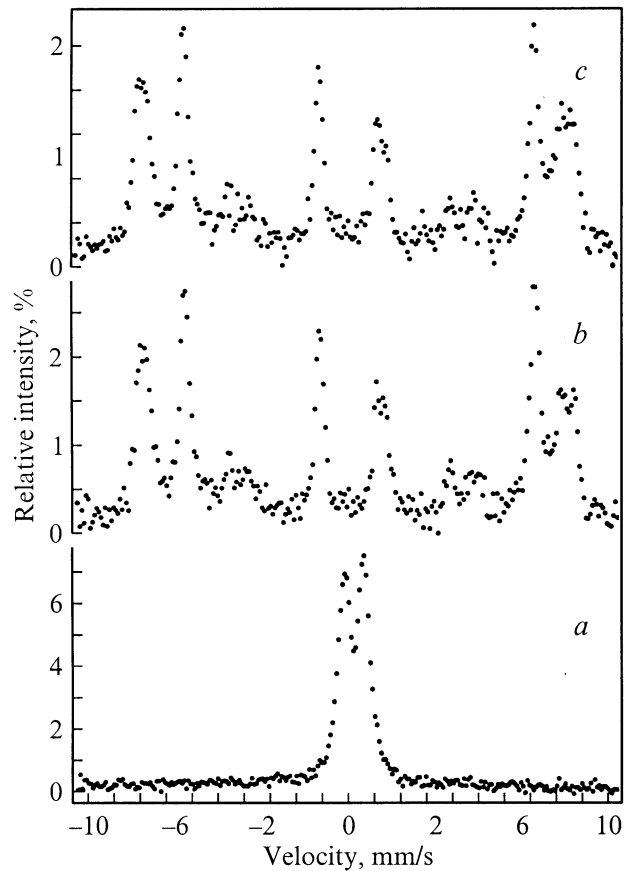


Рис. 4. Мессбауэровские спектры ферритовой пленки состава $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$, полученные после ее отжига в течение часа при температурах 700°C (*a*), 800°C (*b*) и 900°C (*c*).

После отжига пленки $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ при температуре 800°C на мессбауэровских спектрах наблюдается зеемановское расщепление линий (рис. 4, *b*), вид которых не меняется после отжига при 900°C (рис. 4, *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 [11]. Линий, указывающих на присутствие в пленке других фаз, в том числе и феррита BaFe_2IO_4 , не обнаружено в пределах ошибки, составляющей 5%. Полученные из спектров величины эффективных магнитных полей в ядрах ионов железа, занимающих положения в $4f_{1-}$, $4f_{2-}$ и $12k$ -подрешетках, оказались равными 342 ± 5 , 348 ± 5 и 327 ± 5 кОе соответственно.

Из рис. 4, *b* и *c* видно, что интенсивности вторых и пятых компонент зеемановских секстетов малы. Это означает, что магнитные моменты в исследуемом объекте незначительно отклонены от волнового вектора гамма-излучения, направленного перпендикулярно плоскости пленки. Угол θ , определяющий ориентацию магнитных моментов в кристалле относительно волнового вектора γ -излучения, можно рассчитать из мессбауэровских спектров, используя формулу (см., например, [12])

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

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

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*. Из сопоставления данных электронной микроскопии с результатами мессбауэровских исследований следует, что у подавляющего большинства пластинок, образующих исследуемую пленку $\text{BaO} \cdot 4.5\text{Fe}_2\text{O}_3$, кристаллографическая ось *C* ориентирована перпендикулярно плоскости роста пленки.

Таким образом, в настоящей работе показано, что на аморфной подложке из отожженного кварца с использованием метода реактивного радиочастотного диодного распыления и последующего отжига можно синтезировать тонкие пленки гексагонального феррита Ва-М с параметрами, отвечающими требованиям к носителям информации со сверхвысокой плотностью записи.

Список литературы

- [1] M. Matsuoka, Y. Hoshi, M. Naoe, S. Yamada. IEEE Trans. Magn. **18**, 1119 (1982).
- [2] D.E. Speliotis. IEEE Trans. Magn. **23**, 3134 (1987).
- [3] Xiaoyu Sui, Matthias Scherge, Mark H. Kryder, John E. Snyder, Vincent J. Harris, Norman C. Koon. J. Magn. Mater. **155**, 132 (1996).
- [4] M. Matsuoka, M. Naoe, Y. Hoshi. IEEE Trans. Magn. **21**, 1474 (1985).
- [5] V.J. Chen, D.E. Laughlin, X. Ma, M.H. Kryder. J. Appl. Phys. **81**, 4380 (1997).
- [6] Xiaoxi Liu, Jianmin Bai, Fulin Wei, Zheng Yang, Akimitsu Morisako, Mitsunori Matsumoto. J. Magn. Mater. **212**, 273 (2000).
- [7] A.A. Aharoni. Introduction to the Theory of Ferromagnetism. Oxford University Press, Oxford (1996). 360 p.
- [8] А.С.Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖТФ **16**, 38 (1990).
- [9] P. Gerard, E. Lacroix, G. Marest, B. Blanchard, G. Rolland, B. Rolland, B. Bechevet. Solid State Commun. **71**, 52 (1989).
- [10] L. Fa-Shen, Z. Rong-Jie, L. Jand-Zhong, Y. Zheng. Hyperfine Interact. **41**, 491 (1988).
- [11] Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, В.И. Синявский. Магнитная микроструктура ферритов. Изд-во Казан. ун-та (1978). 181 с.
- [12] Химические применения мессбауэровской спектроскопии. Сб. статей / Под ред. В.И. Гольданского, Л.И. Крижанского, В.В. Храпова. Мир, М. (1977). 50 с.