

05:06

Влияние напряжений на магнитные свойства пленок NiFe_2O_4 и CoFe_2O_4 на сапфире

© А.Э. Муслимов, А.В. Буташин, В.М. Каневский

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 мая 2018 г.

Исследовано влияние напряжений на магнитные свойства пленок ферритов никеля и кобальта на сапфире. Используются a - и c -плоскости кристалла сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности. Показано, что сжимающие напряжения способствуют усилению коэрцитивных полей в тонких пленках ферритов никеля и кобальта в направлении деформации. Получены пленки магнитомягкого материала феррита никеля с коэрцитивными полями 32.5 мТ, измеренными при комнатной температуре.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.16.46477.17370

Сложные оксиды металлов с общей формулой $M^{\text{II}}M^{\text{III}}_2\text{O}_4$ со структурой шпинели давно привлекают внимание исследователей возможностью их широкого применения в сверхвысокочастотной технике, а также в качестве запоминающих устройств для ряда поколений электронно-вычислительных машин [1,2]. Наиболее известные соединения NiFe_2O_4 (NFO) и CoFe_2O_4 (CFO) имеют кубическую структуру инверсной шпинели с параметрами решеток $a = 8.357 \text{ \AA}$ (NFO) и $a = 8.392 \text{ \AA}$ (CFO). Функциональные элементы современной электроники формируются в основном за счет тонкопленочных технологий. При этом имеется возможность управления механическими напряжениями в тонких пленках без внешнего воздействия. Следует учесть, что основание пленки химически закреплено на подложке, а толщина пленки может быть существенно ниже критической толщины релаксации напряжений за счет генерации и движения дислокаций в плоскости скольжения [3]. Это дает возможность управления сжимающими и растягивающими напряжениями в псевдоморфной пленке путем подбора несоответствия

Таблица 1. Режим отжига и параметры пленок

Тип	Толщина, nm	Режим отжига
CFO (тип Ic) CFO (тип Ia) NFO (тип Пс) NFO (тип Па)	30–35	Температура 700–800°C <i>a</i> - и <i>c</i> -ориентация подложки

параметров решеток на границе раздела пленка–подложка. Наиболее существенных напряжений можно достичь в высокоориентированных эпитаксиальных пленках при значительных несоответствиях параметров. Как нам представляется, такой подход применим и для текстурированных пленок, нормальный размер кристаллитов в которых существенно меньше латерального. В работе исследуется влияние величины и знака напряжения на магнитные свойства пленок ферритов никеля и кобальта. Для формирования пленок ферритов никеля и кобальта использовался наиболее доступный способ твердофазной эпитаксии, включавший в себя предварительное нанесение чередующихся слоев металлов на сапфировые подложки и дальнейший отжиг в атмосферных условиях. Для вариации напряжений в пленках ферритов использованы *a*(11 $\bar{2}$ 0)- и *c*(0001)-подложки кристалла сапфира, а также различные режимы термообработки. Поверхность подложек сапфира предварительно модифицировалась с образованием террасно-ступенчатой наноструктуры (ТСН) по методике [4].

Для формирования магнитных пленок ферритов никеля и кобальта на сверхгладкие сапфировые подложки *a*- и *c*-ориентации наносились чередующиеся слои (20 слоев) Ni–Fe и Co–Fe в вакууме, после чего образцы отжигались в атмосферных условиях в трубчатой печи. Фазовый анализ полученных пленок проводился методом рентгеновской дифракции (РД) на дифрактометре SmartLabRigaku, оснащенный источником излучения с вращающимся медным анодом ($\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$), и дополнительно методом комбинационного рассеяния (КР) на приборе „NtegraSpectra“ (НТ-МДТ) с возбуждением излучением диодного лазера ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Полученные структуры исследовались методами атомно-силовой микроскопии. Магнитные измерения выполнялись с

использованием методики индукционной магнитометрии: зависимость величины наведенного магнитного момента от значения магнитного поля, приложенного параллельно или перпендикулярно пленке (геометрия *in-plane* или *out-of-plane*), регистрировалась при комнатной температуре на коэрцитивном спектрометре с разверткой магнитного поля до 1500 мТ. Энергодисперсионная спектроскопия проводилась с использованием растрового электронного микроскопа JCM-6000 Neoscope.

Была получена серия образцов с толщинами 30–35 нм (табл. 1). Температура отжига определялась с учетом субсолидусных фазовых равновесий в системах Co–Fe–O [5] и Ni–Fe–O [6], конкретно их квазибинарных сечений оксид железа–оксид кобальта и оксид железа–оксид никеля. Для образцов типов I и II предполагалось получение механически напряженных псевдоморфных пленок ферритов.

Наиболее однофазная пленка CFO (JCPDS card N 22-1086) на *c*-подложках (тип *Ic*) получена путем отжига при температуре 750°C; она текстурирована в плоскости (111), параллельной плоскости подложки. Возможное присутствие фазы магнетита Fe₃O₄ (JCPDS card N 19-0629) отражается на рентгенограмме пленки. Следует отметить отсутствие в спектре КР пика 306 см⁻¹, соответствующего фазе гематита α-Fe₂O₃, который присутствует в пленках, подвергнутых отжигу при температурах ниже 750°C. Имеется незначительная особенность в области 661 см⁻¹, подтверждающая присутствие фазы Fe₃O₄. Аналогично после отжига при температуре 750°C на *c*-подложке сапфира формировалась пленка NFO (JCPDS card N 54-0964), текстурированная в плоскости (111) (тип *Ic*). В пленке кроме основной фазы шпинели NFO имеется примесь кубической фазы NiO (JCPDS card N 47-1049) со структурой бунзенина. Возможное присутствие фазы Fe₃O₄ отражается на рентгенограмме пленки. Исследования магнитных свойств всех образцов проводились при комнатной температуре. Известно, что объемные кристаллы CFO являются магнитомягким материалом с высоким значением коэрцитивных полей. Магнитомягкость пленок CFO (тип *Ic*) проявляется в сравнительно медленном выходе на насыщение кривой намагничивания (рис. 1, *a*). Форма и параметры петли гистерезиса не менялись при изменении ориентации магнитного поля в геометрии *in-plane*, что в совокупности с рентгеновскими данными свидетельствует о ярко выраженной текстурированности пленки CFO вдоль направления [111] и отсутствии упорядочения в азимутальной

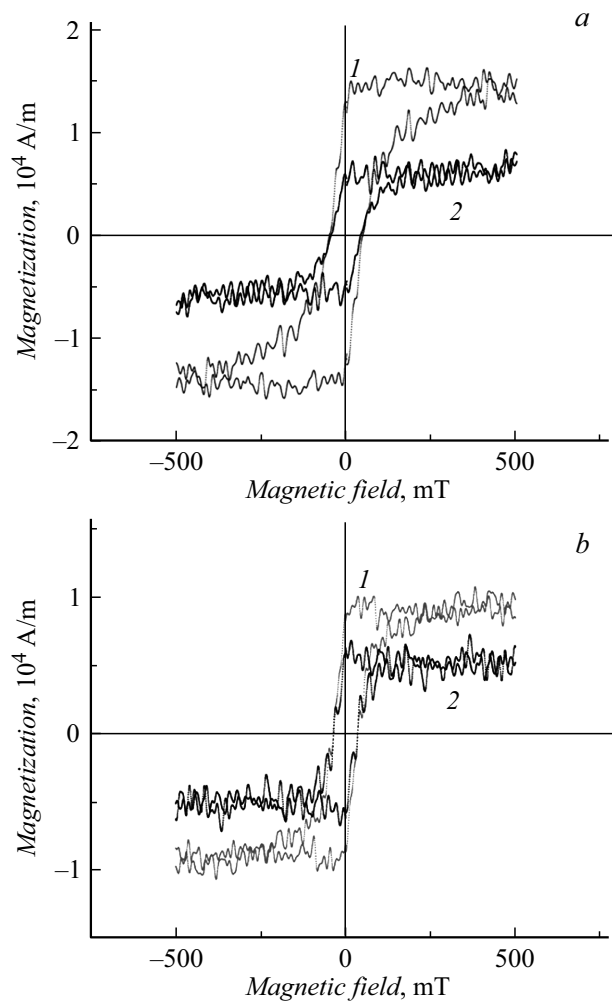


Рис. 1. Кривые магнитного гистерезиса пленок CFO (тип Ic) (a) и NFO (тип IIc) (b) на *c*-сапфире, полученных при 750°C, в геометрии in-plane (1) и out-of-plane (2).

плоскости. Отсутствие зависимости параметров регистрируемых сигналов от азимутального угла можно определить как анизотропию формы типа „легкая плоскость“, характерную для ферромагнитных слоев. Объемные кристаллы NFO, напротив, являются магнитомягким материалом с большой магнитной проницаемостью и малой коэрцитивной силой, вследствие чего он быстрее намагничивается в магнитном поле. Однако магнитные свойства наноразмерных пленок могут существенно отличаться от свойств объемных кристаллов. Пленки NFO (тип IIc) обладали довольно высоким для магнитомягкого материала значением коэрцитивной силы (рис. 1, b). Коэрцитивная сила H_c в геометрии out-of-plane и в геометрии in-plane составляет ~ 32.5 мТ. Величина намагниченности насыщения в геометрии out-of-plane немного ниже полученной в геометрии in-plane. Как и в случае пленок CFO, можно предположить, что играет роль размагничивающий фактор формы. Помимо этого возможно влияние на магнитные свойства присутствия фазы кубического NiO, которая допируется железом и приобретает ферромагнитные свойства.

Для пленок CFO (тип Ic) и NFO (тип IIc) проведен расчет деформации на границе раздела пленка–подложка. Пленкам с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой на сапфировых подложках базисной ориентации свойственна доменная структура [7] с осью текстуры вдоль направления [111] (рис. 2, a). Расчет деформации на границе раздела (111)CFO/(0001)Al₂O₃ можно произвести с учетом трансляционного параметра кубической решетки $a_{\text{CFO}} = 8.392/\sqrt{2} = 5.95$ Å для $[1\bar{1}0](111)\text{CFO}$ и $a = 4.7593$ Å для (0001)-сапфировой подложки. При расчете деформаций, проведенном с учетом параметров решеток, а также упругих коэффициентов C_{11} и C_{12} , равных 273 и 106 GPa, взятых из работ [8,9], получены значения $\varepsilon_{xx} \approx -20\%$ и $\varepsilon_{yy} \approx 15.5\%$. Эти данные показывают, что пленка сильно сжата in-plane и сильно растянута out-of-plane. Компонента воздействия вдоль границы раздела $\sigma_{xx} \approx -59$ GPa. Вследствие того что пленка текстурирована, возникающие напряжения, возможно, будут меньше, однако можно представить, под каким значительным компрессионным давлением вдоль границы раздела находится пленка CFO. Также следует учитывать магнитострикционные эффекты, возникающие в пленке CFO при приложении магнитного поля. Согласно [10], для изотропной магнитострикции можно использовать упрощенную модель расчета относительного удлинения. В приближении поликристалличе-

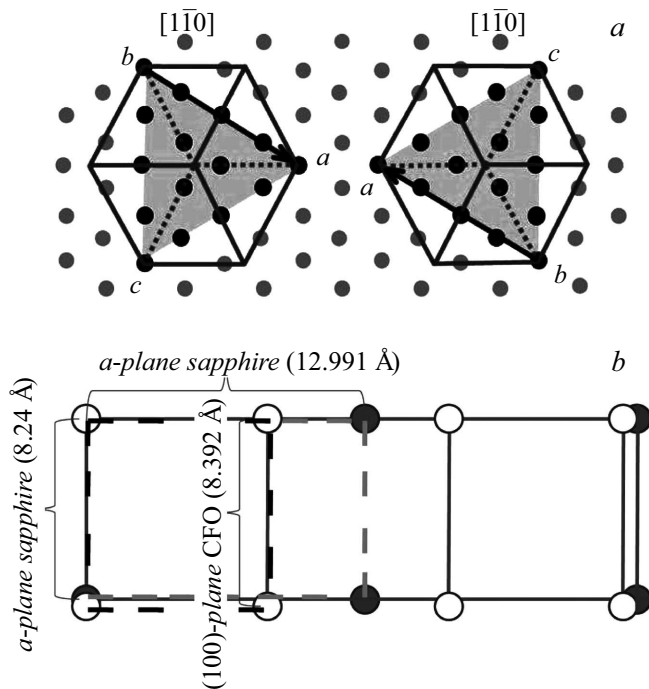


Рис. 2. Схема сопряжения атомных решеток на границе раздела (111)-кристаллов с гранецентрированной кубической решеткой и *c*-сапфира [7] (а) и (100)CFO/*a*-сапфир (б).

ского образца магнитоэлектрический коэффициент $\lambda = (2\lambda_{100} + 3\lambda_{111})/5$ [11], где $\lambda_{100}(\text{CFO}) = -590 \cdot 10^{-6}$ и $|\lambda_{100}| \gg |\lambda_{111}|$ [8]. С учетом этого магнитоэлектрический коэффициент $\lambda(\text{CFO}) < 0$ и при приложении поля in-plane дополнительно к компрессионному давлению вследствие несоответствия параметров решеток добавляется магнитоэлектрическое сжатие. По аналогии можно провести расчет деформации на границе раздела (111)NFO/(0001)Al₂O₃. Трансляционный параметр a_{NFO} кубической решетки $8.357/\sqrt{2} = 5.92 \text{ \AA}$ для $[1\bar{1}0](111)\text{NFO}$ и $a = 4.7593 \text{ \AA}$ для (0001)-сапфировой подложки. Расчет деформаций с учетом параметров решеток, а также упругих коэффициентов C_{11} и

C_{12} , равных 174 и 67 GPa, взятых из работы [12], позволил получить значения $\varepsilon_{xx} \approx -19.7\%$ и $\varepsilon_{yy} \approx 7.5\%$. При этом компонента воздействия $\sigma_{xx}(\text{NFO}) \approx -14.21$ GPa, что намного меньше по абсолютной величине, чем $\sigma_{xx}(\text{CFO}) \approx -59$ GPa. Вдоль границы раздела пленка испытывает компрессионное давление. Дополнительным вкладом в компрессионное давление может быть отрицательная магнитострикция $\lambda_{100}(\text{NFO}) \approx -46 \cdot 10^{-6}$, $\lambda_{111}(\text{NFO}) \approx -21 \cdot 10^{-6}$ [13].

После отжига при температуре 750°C многослойных структур Co–Fe на подложке *a*-сапфира с ТСН (тип Ia) по данным РД и КР наблюдалась близкая к поликристаллической пленка CFO с преимущественной ориентацией кристаллитов (100), а также присутствием кристаллитов с ориентацией (111), (311) параллельно *a*-плоскости сапфира. Близость параметров решеток и изоструктурность соединений CFO и NFO приводит к аналогичным структурным особенностям для пленки NFO, формирующейся после отжига при температуре 750°C многослойных структур Ni–Fe, нанесенных на подложку *a*-сапфира с ТСН (тип IIa). По данным РД и КР на *a*-срезах сапфира наблюдается однофазная пленка NFO с преимущественной ориентацией кристаллитов вдоль направления [100]. Также наблюдались кристаллиты с ориентацией (111), (311) параллельно *a*-плоскости сапфира. Исследования магнитных свойств пленок CFO на *a*-срезах сапфира (тип Ia) (рис. 3, *a*) показали существенное уменьшение коэрцитивных полей по сравнению с таковыми для пленок типа Ic, полученных на *c*-срезах (рис. 1, *a*). Коэрцитивные поля имели значение 25 мТ в геометрии out-of-plane и 8 мТ в геометрии in-plane. Исследования магнитных свойств пленок NFO на *a*-срезах сапфира (тип IIa) также показали существенное изменение магнитной структуры пленок. Коэрцитивные поля проявлялись только в геометрии out-of-plane и составляли ~ 25 мТ (рис. 3, *b*). В геометрии in-plane пленка NFO вела себя как магнитомягкий объемный материал. Прямоугольность кривой гистерезиса имела значение $P_{out-of-plane} \sim 25\%$. Пленки CFO, NFO на *a*-срезах сапфира формируются с преимущественной ориентацией кристаллитов (100), а также с присутствием кристаллитов с ориентацией (111), (311) параллельно *a*-плоскости сапфира (рис. 2, *b*). Трансляционные параметры для *a*-плоскости сапфира составляют $4.76 \cdot \sqrt{3} = 8.24$ Å и 12.99 Å. Пленки CFO имеют трансляционные параметры $8.392/\sqrt{2} = 5.95$ Å для ориентации (111) и 8.392 Å для ориентации (100). По аналогии с пленками CFO (рис. 2, *b*) пленки NFO имеют трансляционные

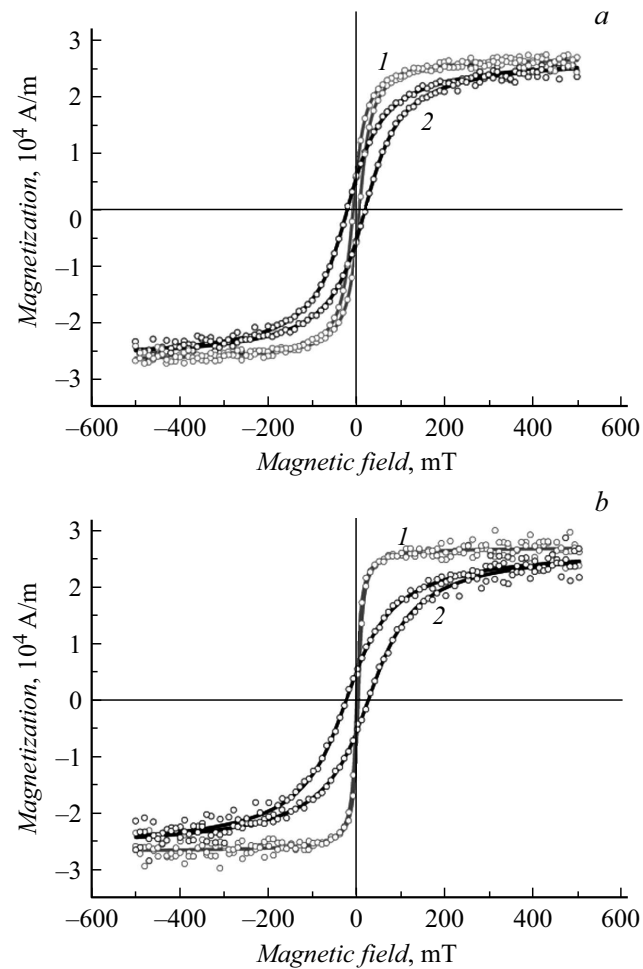


Рис. 3. Кривые магнитного гистерезиса пленок CFO (тип Ia) (a) и NFO (тип IIa) (b) на *a*-сапфире, полученных при 750°C, в геометрии in-plane (1) и out-of-plane (2).

параметры $8.357/\sqrt{2} = 5.92 \text{ \AA}$ для ориентации (111) и 8.357 \AA для ориентации (100). Согласно этим данным, пленки NFO, CFO, осажда-

Таблица 2. Магнитные свойства пленок

Тип образца	Деформация вдоль границы раздела	Коэрцитивное поле, мТ		Намагниченность, G	
		in-plane	out-of-plane	in-plane	out-of-plane
CFO (тип Ic)	Сжатие	65	62	20	8
CFO (тип Ia)	Растяжение	8	25	25	23
NFO (тип IIc)	Сжатие	32.5	32.5	10	5
NFO (тип IIa)	Растяжение	0	25	26	23

емые на a -плоскости сапфира, испытывают деформации растяжения вдоль границы раздела и соответственно сжатие в нормальном направлении.

Результаты всех экспериментов систематизированы в табл. 2. На основании полученных данных можно сделать вывод, что сжимающие напряжения способствуют увеличению коэрцитивных полей. Это согласуется с результатами работы [14], в которой авторы объясняют экстремально высокое значение коэрцитивного поля в пленках CFO и разворот оси легкого намагничивания с сжимающими напряжениями в направлении [311] в пленке. Кроме того, следует отметить, что в тонких оксидных пленках магнитомягкого NFO и магнито жесткого CFO присутствуют коэрцитивные поля в геометрии out-of-plane. Имеет место анизотропия типа „легкая плоскость“, характерная для двумерных слоев. Важным моментом для развития технологии высокоплотной записи является необходимость записи магнитной доменной структуры в нормальной геометрии, требующей разворота оси легкого намагничивания пленок в направлении нормали к пленке. По всей видимости, для разворота оси легкого намагничивания в направлении нормали к плоскости образцов необходимо создавать в этом направлении значительные сжимающие напряжения.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) в части экспериментов по синтезу пленок ферритов никеля и кобальта и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-02-00515 а) в части исследования свойств пленок.

Список литературы

- [1] *Вест А.* Химия твердого тела. М.: Мир, 1988. 558 с.
- [2] *Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М.* Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979. 472 с.
- [3] *Matthews J.W.* // *J. Vac. Sci. Technol.* 1975. V. 12. N 1. P. 126–133.
- [4] *Власов В.П., Буташин А.В., Каневский В.М., Рабаданов М.Х., Исмаилов А.М., Бабаев В.А.* // *Кристаллография.* 2014. Т. 59. № 3. С. 467–470.
- [5] *Jung I.-H., Deckerov S.A., Pelton A.D., Kim H.-M., Kang Y.-B.* // *Acta Mater.* 2004. V. 52. N 2. P. 507–519.
- [6] *Rhamdhani M.A., Hayes P.C., Jak E.* // *Met. Mater. Trans. B.* 2008. V. 39. N 5. P. 690–701.
- [7] *Buršík J., Soroka M., Uhrecký R., Kužel R., Mika F., Huber Š.* // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 376. P. 209–218.
- [8] *Gatel C., Warot-Fonrose Bk., Matzen S., Moussy J.-B.* // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. N 9. P. 092405.
- [9] *Hu G., Choi J.H., Eom C.B., Harris V.G., Suzuki Y.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. N 2. P. R779–R782.
- [10] *Kittel C.* // *Rev. Mod. Phys.* 1949. V. 21. N 4. P. 541–583.
- [11] *Kim J.H., Hwang I.S.* // *Nucl. Eng. Design.* 2005. V. 235. N 9. P. 1029–1040.
- [12] *Patange S.M., Shirsath S.E., Jadhav S.P., Hogade V.S., Kamble S.R., Jadhav K.M.* // *J. Mol. Struct.* 2013. V. 1038. P. 40–44.
- [13] *Smith A.B., Jones R.V.* // *J. Appl. Phys.* 1966. V. 37. N 3. P. 1001–1002.
- [14] *Shirsath S.E., Liu X., Yasukawa Y., Li S., Morisako A.* // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 30074.