

Коваленко О.В.

Харьковский национальный
технический университет
сельского хозяйства
имени П.Василенко,
г. Харьков, Украина,
E-mail: 7109905@gmail.com

**ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНОГО ПОКРЫТИЯ
С НЕОБХОДИМЫМИ МАГНИТНЫМИ
СВОЙСТВАМИ**

УДК 669.017.3

В работе исследованы структуры поверхностных нанослоев, сформированных ионно-плазменным методом с помощью комплексного подхода для достижения необходимых магнитооптических свойств приборов различного назначения. Для получения пленок использовали метод ионно-лучевого распыления мишени. На всех этапах получения и обработки сравнительно исследовали структурные изменения, происходящие в них: оценивали степень формирования неоднородности, коэффициенты диффузии, оси легкого намагничивания в плоскость пленки, а также влияние подложки и переходного слоя.

***Ключевые слова:** ферриты, тонкие пленки, элементный и фазовый состав, диффузия, термообработка, имплантация, физические, магнитооптические и эксплуатационные свойства.*

Актуальность проблемы. Для качественных покрытий важно обеспечить совершенство их строения на подложке галлий-гадолиниевого граната (ГГГ). Для получения пленок гексаферритов с требуемыми свойствами необходим поиск эффективного сочетания технологических приемов их осаждения и получение сведений об элементном составе, структурно-фазовом и магнитном состоянии на различных этапах получения кристаллической структуры с минимальной долей дефектов и магнитоупорядоченной структурой.

Актуальными задачами являются определение элементного состава тонких пленок $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$ на подложках ГГГ и выявление переходного слоя на границе вакуум–пленка, а также исследование влияния имплантации на изменение ориентации оси легкого намагничивания (ОЛН).

Анализ последних публикаций по данной проблеме. Магнитные материалы специального назначения находят применение в радиоэлектронных средствах, к которым, в частности, относятся устройства хранения и запоминания информации, устройства СВЧ-техники, узкополостные фильтры, различные специализированные микроэлектронные схемы. Применение феррогранатовых эпитаксиальных структур в сверхвысокочастотной электронике вместо объемных монокристаллических резонаторов снижает производственные затраты, улучшает параметры приборов, позволяет использовать технологию интергалльных схем, обеспечивает уменьшение габаритов и повышение надежности СВЧ-узлов [1-2].

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают эпитаксиальные пленки феррит-гранатов с наклонной осью легкого намагничивания (ОЛН). Интерес к таким системам обусловлен, с одной стороны, большим разнообразием физических свойств по сравнению с традиционными (у которых ОЛН нормальна к поверхности), а с другой – тем, что анизотропия реальных пленок, как правило, отличается от одноосной. Наклонное расположение ОЛН таких материалов делает их более перспективными при создании устройств магнитооптической обработки информации и визуализации неоднородных магнитных полей, период неоднородности которых сравним с доменной структурой феррит-грантовых пленок [3-4].

При анализе публикаций, выполнен подход, который определяет дальнейшее развитие магнитооптического приборостроения, выявляющий новые подходы к использованию и получению нанопокрывтий в системах приема, хранения и отображения информации, отличающиеся стабильными и надежными показателями в эксплуатации.

Методический подход в проведении исследований. На основе новых научных направлений развития оптико-магнитного приборостроения использование феррит-граната $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$ будет эффективным в создании приборов прогрессивных поколений, т.к. они способны передавать информацию не с помощью перемещения электронов, а путем спиновых волн. Новая технология обеспечит минимизацию потерь и необходимые диэлектрические свойства. Решение этой проблемы будет достигаться за счет минимальной шероховатости поверхности подложки при нанесении нанопленок, однородности их кристаллического строения по всем направлениям с уменьшением ширины линии ферромагнитного резонанса. Такая композиция феррит-гранатового покрытия может найти широкое применение для приборов ВЧ печей для сушки зерна в сельском хозяйстве [5-6].

Разработанная технология получения оптимальных потребительских свойств такого феррит-граната защищена патентом Украины (№ 124660 № а201709050; заявл. 12.09.2017; опубл. 25.04.2018. Бюл. № 8) [7].

Экспериментальные исследования и методика модифицирования структуры тонких пленок ферритов. Для обеспечения формирования необходимых магнитных свойств пленки висмут-гадолиниевого граната $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$ наносили методом вакуумного осаждения при ионно-лучевом распылении (ИЛР) соответствующей мишени, обогащенной до 25% изотопом ^{57}Fe , на подложки галлий-гадолиниевого граната (ГГГ) ориентации (111). Метод ИЛР осуществляли путем формирования пучка ионов аргона с плотностью тока до 10 mA/cm^2 и энергией 1-3 кэВ в вакуумной камере и направлением пучка распиливаемого материала на мишень. Перед нанесением пленки на пластины ГГГ проводили ионно-термическую обработку (ИТО) подложек, заключающуюся в облучении ионами кислорода.

Распределение гадолиния в подложке ГГГ в исходном состоянии и после ионно-термической обработки приведены в таблице 1. Ионно-термическая обработка способствует существенному снижению концентрации гадолиния по сравнению, как с исходным, так и стехиометрическим значением.

Таблица 1

Элементный состав подложек ГГГ

| Элемент | Стехиометрический состав, % | Ионно-термическая обработка, $T=570 \text{ K}$, $t=0,5 \text{ ч}$ |
|---------|-----------------------------|--|
| Gd | 15 | 9 ± 5 |
| Ga | 25 | 24 ± 5 |
| O | 60 | 67 ± 10 |

Показано, что концентрация Gd уменьшается на 60%, Ga – не диффундирует на поверхность ГГГ, а кислород на границе накапливается до 12%.

Пленки $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$ наносили при вакуумном осаждении методом ИЛР на ГГГ с параметрами: $U=1-5 \text{ кВ}$; $I=200 \text{ mA}$; $t=1-3 \text{ ч}$. После нанесения пленочные покрытия находятся в аморфном состоянии. Последующий отжиг подложки влияет на исходное состояние пленки: спектральные линии становятся более узкими по сравнению с неотожженной подкладкой и пленкой Bi-Gd-Fe-Ga-O, что соответствует менее дисперсному состоянию материала.

Отжиг висмутсодержащих пленок производили при 1070 K в интервале времени от 10 мин. до 10 ч. Уже через 10 мин, отжига дублет в спектре рассеяния заменяется

спектром магнитоупорядоченной фазы. Этот спектр соответствует наличию двух неэквивалентных атомов ^{57}Fe в кристаллической решетке, характеризующимися средними значениями магнитных полей на ядрах $N_1 = (460+10)$ кЭ и $N_2 = (490+10)$ кЭ. Такие поля можно отнести к октаэдрическим и тетраэдрическим положениям соответственно. Увеличение длительности отжига до 10 ч. приводит к появлению трех неэквивалентных положений атомов Fe в решетке пленки, что способствует интенсивному увеличению зерна в покрытии.

Полученные в аморфном состоянии парамагнитные пленки гексаферритов можно перевести в магнитоупорядоченное состояние только путем оптимальных температурных параметров дополнительной обработки.

Из соотношения интенсивностей I спектральных линий магнитоупорядоченной фазы были оценены средние значения угла θ между нормалью к поверхности пленки и направлением магнитного момента атомов железа, совпадающими с направлением оси легкого намагничивания.

Угол θ определяли с помощью зависимости:

$$\bar{\theta} = \arccos \sqrt{(4-3\beta)/(4+3\beta)}, \quad (1)$$

где $\beta = \frac{I_2 + I_5}{I_1 + I_6}$; I_1, I_2, I_5, I_6 – интенсивности первой, второй, пятой и шестой спектральных линий.

При увеличении продолжительности отжига также наблюдается тенденция к уменьшению угла θ . Известно, что отклонение магнитного момента Fe от нормали к поверхности для феррит-гранатов по данным Мессбауеровской спектроскопии конверсионных электронов уменьшается по глубине поверхностного слоя и является очевидным следствием дефектности поверхности.

Имплантация ионами He^+ пленок магнитооптических структур является завершающим этапом формирования монокристаллических пленок. После отжига они характеризуются углом наклона оси легкого намагничивания (ОЛН) к нормали, к поверхности пленки равным $\theta \approx 0^\circ$. Основной задачей имплантации является поворот ОЛН в плоскость пленки в поверхностном слое для уменьшения жестких цилиндрических магнитных доменов (ЦМД). При этом значение угла θ изменяется от 0° до 90° .

Таблица 2

Значения угла θ для облученных магнитоупорядоченных ферритов

| № | Образец | θ , град |
|---|--|-----------------|
| 1 | $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$ | |
| | а) отожженная подложка отжиг 1070 К, t=2,5 ч | 42 |
| | б) неотожженная подложка отжиг 1070 К, t=2,5 ч | 45 |
| | в) неотожженная подложка отжиг 1070 К, t=5 ч | 32 |
| | г) неотожженная подложка отжиг 1070 К, облучение He^+ , E=0,6 МэВ, $\Phi=3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ | 48 |
| 2 | $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$ | |
| | а) отжиг 1070 К, 10 м + He^+ , E=26 кэВ, $\Phi=1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ | 90 |
| | б) отжиг 1070 К, 10 м + He^+ , E=26 кэВ, $\Phi=2,25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ | 90 |

Оптимальными параметрами обеспечения магнитоупорядоченного состояния являются: дополнительная обработка покрытия отжигом и имплантацией при которых достигается угол $\theta=90^\circ$.

В таблице 2 наведены результаты, характеризующие изменение угла θ при различных параметрах обработки.

Учитывая развитие новых научных направлений спинтроники, использование феррит-гранатов будет эффективным в создании прогрессивных поколений приборов,

поскольку они являются переносом информации, которая будет осуществляться не путем перемещения электронов, а с помощью спиновых волн.

Выводы. Пленки после нанесения являются аморфными, отжиг обеспечивает их кристаллизацию в поликристаллические, мелкодисперсные структуры. Предварительный отжиг подложек практически не сказывается на изменении значения угла θ для пленок $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$. С увеличением продолжительности отжига пленок $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$ наблюдается тенденция к уменьшению угла θ , поворотом их зерна и уменьшению дефектов.

Литература:

1. Muller R. Nanocrystalline iron oxide and Ba ferrite particles in the super-paramagnetism-ferromagnetism transition range with ferrofluid applications / R. Muller, R. Hergt, S. Dutz, M. Zeisberger, W. Gawalek // Journal of Physics: Condensed Matter, 2006, Vol. 18, p. S2527-S2542.
2. Коваленко О.В. Разработка материала для пленочных покрытий оптического приборостроения / О.В. Коваленко // Агротехника и энергообеспечение, 2017, № 3 (16), с. 71-78.
3. Старостин Ю.В. Напыление и параметры пленок ферритов-гранатов для магнитооптических дисков / Ю.В. Старостин, Е.Н. Николаев, В.С. Песин, В.В. Кочетков и др. // Неорганические материалы, 1993, Т. 32, № 7, - с. 988-991.
4. Бутрим В.И. Анизотропия и фазовые состояния феррит-гранатовых пленок с разориентированными поверхностями / В.И. Бутрим, С.В. Дубинко, Ю.Н. Мицай // Физика твердого тела., 2003, Т. 45, Вып. 6, с. 1052-1055.
5. Schultes N. Structural properties of sputter deposited iron-garnet from Mossbauer spectroscopy / N. Schultes, H. Schieder, J. Litterst, G. M. Kalvius. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1982, Vol. 199, № 1–2, p. 343-346.
6. Sun Y. Growth and ferromagnetic resonance properties of nanometer-thick yttrium iron garnet films / Y. Sun [et al.] // Applied Physics Letters, 2012, V. 101, p. 152405.
7. Патент України на корисну модель № 124660 МПК (2018.01) G01G 29/00, B82Y 25/00. Спосіб одержання кристалічного стану плівкового покриття для забезпечення магнітовпорядкованого стану / Т.С. Скобло, В.Г. Кіріченко, О.І. Сідашенко, О.В. Коваленко – № а201709050; заявл. 12.09.2017; опубл. 25.04.2018. – Бюл. № 8.

Summary

Kovalenko O.V. Formation of film coating with necessary magnetic properties

In this paper we propose a dimensionless criterion for the quality of motor oil for two-stroke internal combustion engines. Criterion takes into account antiwear, extreme pressure, anti-friction, antipitting properties and viscosity index oil gasoline indelibly with friction surfaces and the ability to sludging and laking.

In this paper we study the structure of surface nanolayers formed by the ion-plasma method with the help of an integrated approach to achieve the necessary magneto-optical properties of devices for various purposes. In sputtering process at the same time radiation or electronic heating of substrate was used. At all stages of obtaining and processing were compared the structural changes that took place in them: the formation degree of heterogeneity and transparency, the diffusion coefficients, the axis of light magnetization in the film plane, and the effect of the substrate and the transition layer.

Keywords: ferrites, thin films, element and phase composition, diffusion, heat treatment, implantation, physical, magneto-optical and operational properties

References

1. Muller R. Nanocrystalline iron oxide and Ba ferrite particles in the super-paramagnetism-ferromagnetism transition range with ferrofluid applications / R. Muller, R. Hergt, S. Dutz, M. Zeisberger, W. Gawalek // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006, Vol. 18, p. S2527-S2542.
2. Kovalenko O.V. Razrabotka materiala dlya plenochnyh pokrytij opticheskogo priboroostroeniya / O.V. Kovalenko // *Agrotehnika i ehnergoobespechenie*, 2017, № 3 (16), s. 71-78.
3. Starostin Yu.V. Napylenie i parametry plenok ferritov-granatov dlya magnitoopticheskikh diskov / Yu.V. Starostin, E.N. Nikolaev, V.S. Pesin, V.V. Kochetkov i dr. // *Neorganicheskie materialy*, 1993, T. 32, № 7, - s. 988-991.
4. Butrim V.I. Anizotropiya i fazovye sostoyaniya ferrit-granatovykh plenok s razorientirovannymi poverhnostyami / V.I. Butrim, S.V. Dubinko, YU.N. Micaj // *Fizika tverdogo tela.*, 2003, T. 45, Vyp. 6, s. 1052-1055.
5. Schultes N. Structural properties of sputter deposited iron-garnet from Mossbauer spectroscopy / N. Schultes, H. Schieder, J. Litterst, G. M. Kalvius. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1982, Vol. 199, № 1-2, p. 343-346.
6. Sun Y. Growth and ferromagnetic resonance properties of nanometer-thick yttrium iron garnet films / Y. Sun [et al.] // *Applied Physics Letters*, 2012, V. 101, p. 152405.
7. Patent Ukrainu na korisnu model № 124660 МПК (2018.01) G01G 29/00, B82Y 25/00. Sposib oderzhannya kristalichnogo stanu plivkovogo pokrittya dlya zabezpechennya magnetovporyadkovanogo stanu / T.S. Skoblo, V.G. Kirichenko, O.I. Sidashenko, O.V. Kovalenko – № a201709050; zayavl. 12.09.2017; opubl. 25.04.2018. – Byul. № 8.