

## ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНОСИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

В.В. Паньков<sup>1,2,3</sup>, С.В. Смоленчук<sup>3</sup>, О. Бабушкин<sup>4</sup>, А. Барсолдсон<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси.

<sup>2</sup> Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси.

<sup>3</sup> Белорусский государственный технологический университет.

<sup>4</sup> Технологический университет г. Лулеа (Швеция).

### ВВЕДЕНИЕ

Гексагональные ферриты ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) со структурой магнетоплюмбита (М-тип), обладая высокой одноосной магнитокристаллической анизотропией, широко используются в качестве постоянных магнитов. В виде пленок они нашли применение в вертикальной записи информации [1], магнитооптической записи [2], а также в микроволновой технике [3]. Обычно пленки гексагональных ферритов получают с помощью таких методов, как катодное, ионно-плазменное, лазерное напыление при непосредственном [3]. Вместе с тем высокотемпературный обжиг в вакууме является дорогостоящим процессом, сопряженным с необходимостью иметь сложное оборудование [4]. В настоящей работе для получения пленок  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  использован метод реакционной диффузии [5], посредством которого пленка синтезируется за счет реакции между предварительно нанесенной на подложку методом лазерного напыления пленкой  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  и монокристаллической подложкой  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ориентированной в направлении [0001]:



Следует отметить, что в процессах синтеза тонких пленок традиционными способами, свойства пленок ухудшаются из-за их взаимодействия с материалом подложек. В исследованиях таких способов осаждения тонких пленок, как например, электронное распыление, молекулярно-лучевая эпитаксия, испарение импульсным лазером, сообщается о реакциях на границе пленка – подложка. При этом наиболее очевидным результатом изменения химического состава пленок является снижение их эксплуатационных свойств. Поэтому поиск способов получения пленок многокомпонентных оксидов, синтезированных без примесей, попадающих в них из подложек, является актуальной задачей.

Метод синтеза пленок с помощью реакционной диффузии, происходящей в момент взаимодействия подложки с предварительно нанесенным на нее предшественником, устраняет образование промежуточного слоя на границе пленка – подложка. Однако в этом случае необходимо правильно, на основе детального исследования фазовой диаграммы рассматриваемой системы, определиться с выбором подходящих компонентов, которые будут участвовать в процессах реакционной диффузии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  были выращены на монокристаллических подложках  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на основной плоскости (001). Методика получения пленок изложена в работе [6].

После осаждения прекурсора  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  гетероструктура пленка-подложка подвергалась термообработке при 900, 1000, 1100 °С в течение 1 часа для проведения твердофазной реакции образования пленки  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Толщина пленок  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  в зависимости от термообработки изменялась в пределах 50-280 нм.

Микроструктура пленок была изучена с использованием рентгенофазового анализа (X-Pettr MRD Philips), сканирующей электронной микроскопии (Hitachi S-806) и атомно-силовой микроскопии ( Nanoskop II, Fentoskan-001 ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Как установлено, пленки  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  со структурой магнетоплюмбита образуются при всех исследуемых температурах обжига гетероструктур  $\text{BaFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (подложка). Вместе с тем для температуры обжига 1000 °С при толщине пленки прекурсора более 50 нм, образующаяся за счет реакции прекурсора с подложкой  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  пленка, содержала наряду с фазой  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и другие промежуточные фазы. На

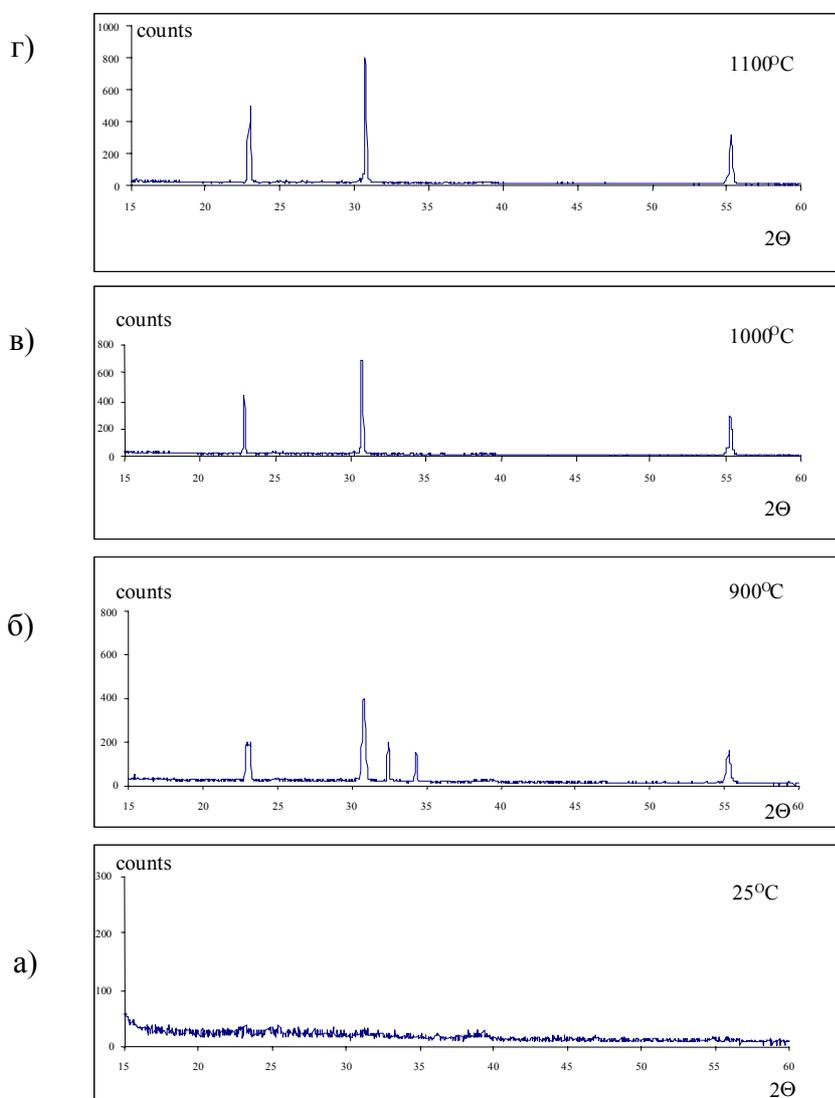


Рис.1. Рентгеновские спектры а) пленки прекурсора  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  на подложке  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и пленок, полученных после синтеза при температурах: б) 900°С, в) 1000°С, г) 1100°С.

рентгенограмме прекурсора  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  на подложках  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до обжига не обнаруживается никаких рефлексов, что указывает на аморфный характер этой пленки после ее нанесения методом лазерного напыления (рис. 1а). Об этом же свидетельствуют данные анализа микроструктуры этой пленки.

Рентгенограммы, снятые с поверхности пленок после проведения реакционной диффузии, показывают, что они имеют ориентацию в направлении  $[001]$ , которое является перпендикулярным плоскости  $(0001)$  подложки  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 1). Для пленок, обожженных при  $1100^\circ\text{C}$  и  $1000^\circ\text{C}$  четко просматриваются интенсивные рефлексы от плоскостей  $(006)$  с межплоскостным расстоянием  $d=3,795$  и  $(008)$  с  $d=2,882$ . Кроме вышеназванных рефлексов для пленок с наилучшей ориентацией присутствует и рефлекс  $(0014)$  с  $d=1,657$ . Установлено, что для достаточно толстой пленки (280 нм), обожженной при не очень высокой температуре  $900^\circ\text{C}$  на рентгеновском спектре присутствуют незначительные по величине рентгеновские рефлексы  $(114)$  и  $(107)$  (рис. 1б). Это свидетельствует о небольшом отклонении  $C$ -оси образующихся кристаллитов от перпендикулярного направления к подложке. Для данных образцов возможно большая толщина пленки прекурсора и недостаточно высокая температура обжига не позволяют провести процесс рекристаллизации до конца.

Размеры и форма зерен образовавшихся пленок  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии. Определено, что для пленок, закристаллизовавшихся при  $900^\circ\text{C}$ , размер зерна составляет порядка  $\sim 0,3 - 0,2$  мкм. Увеличение температуры обжига до  $1100^\circ\text{C}$  приводит к явному росту размеров зерен, которые в этом случае составляют  $1 - 1,5$  мкм. Причем в последнем случае форма зерен соответствует шестигранным пластинкам с острыми углами. Иная картина наблюдается для образцов, обожженных при температуре  $900^\circ\text{C}$ , где закристаллизовавшиеся зерна несколько разориентированы относительно плоскости подложки.

На АСМ-изображениях закристаллизовавшейся пленки гексаферрита бария, наряду с четко видимыми шестигранными зернами, следует обратить внимание на присутствие в них отдельных ступеней роста фазы  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Установлено, что толщина этих ступеней лежит в пределах  $2-3$  нм, что соответствует параметру элементарной ячейки  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  в кристаллографическом  $C$ -направлении, который равен  $2,32$  нм (рис. 2) [7].

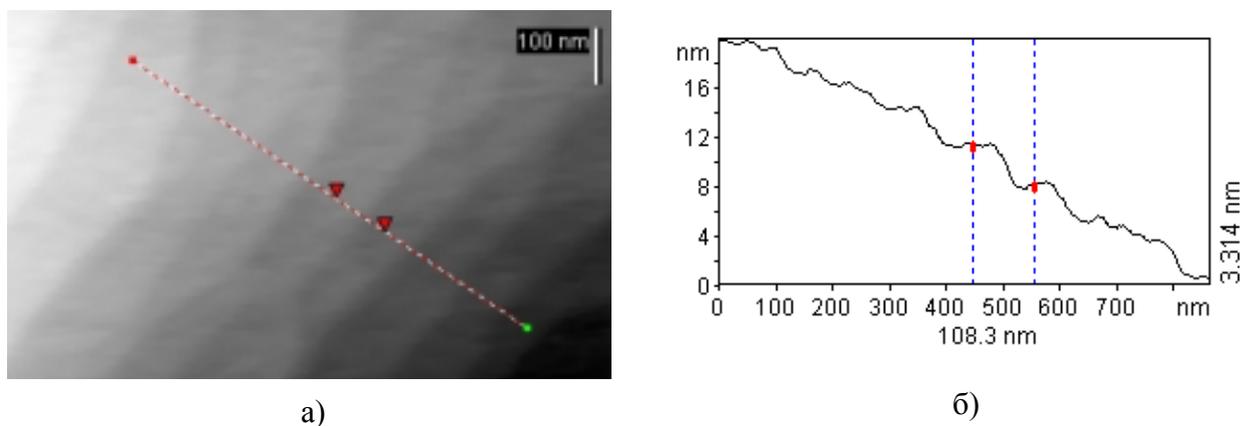
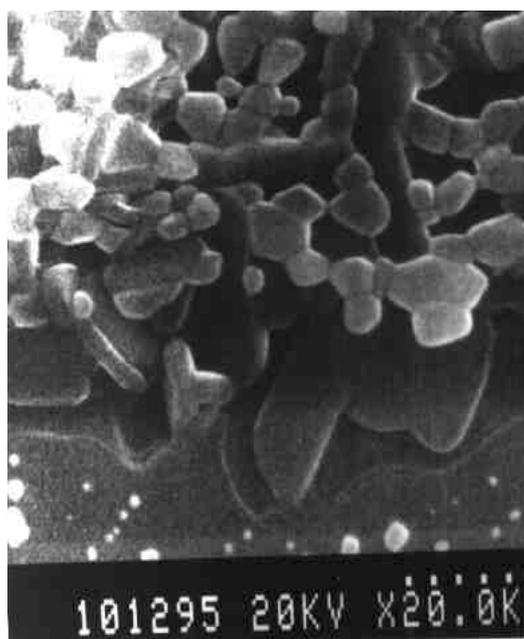
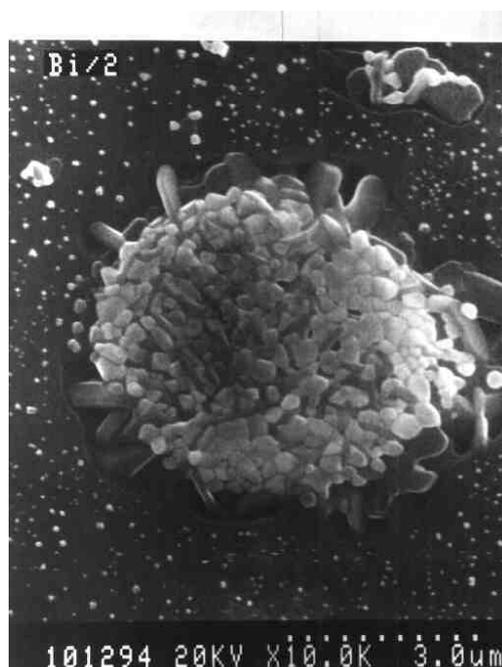


Рис.2. (а) – АСМ-изображение поверхности кристаллита пленки  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , синтезированной при  $900^\circ\text{C}$ , толщина прекурсора –  $130$  нм; (б) – размеры рельефа поверхности кристаллита.

На отдельных образцах пленка прекурсора  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  напылялась не на всю подложку  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , поэтому на имеющихся границах: свободный от пленки участок подложки - пленка  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  методом АСМ удобно изучать начальные этапы формирования фазы  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (рис. 3). Оказалось, что в этом случае при маленькой толщине пленки прекурсора  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  кристаллизуются монокристаллические протяженные участки пленки  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . А на участках, где пленка  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  была сформирована отдельными вкраплениями, кристаллизуются отдельные кристаллы  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  причем со строго параллельными формами своих граней (рис. 4). На АСМ – изображениях четко видно, что новая фаза кристаллизуется за счет роста по поверхности отдельных плоскостей и в этом процессе существенную роль, безусловно, играет поверхностная диффузия. На рис. 5, 6 отчетливо видны отдельные изогнутые участки новой фазы, распространяющейся по поверхности.



а)



б)

Рис.3. (а) – SEM изображение сферы  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , образовавшейся на подложке  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при  $900^\circ\text{C}$ ; (б) – Фрагмент участка межфазовой границы сферы ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) и подложки ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Анализ морфологии отдельно расположенных кристаллов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , образующихся на подложке  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  свидетельствует о том, что предполагаемый механизм фазообразования в гетероструктуре  $\text{BaFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  может быть следующим

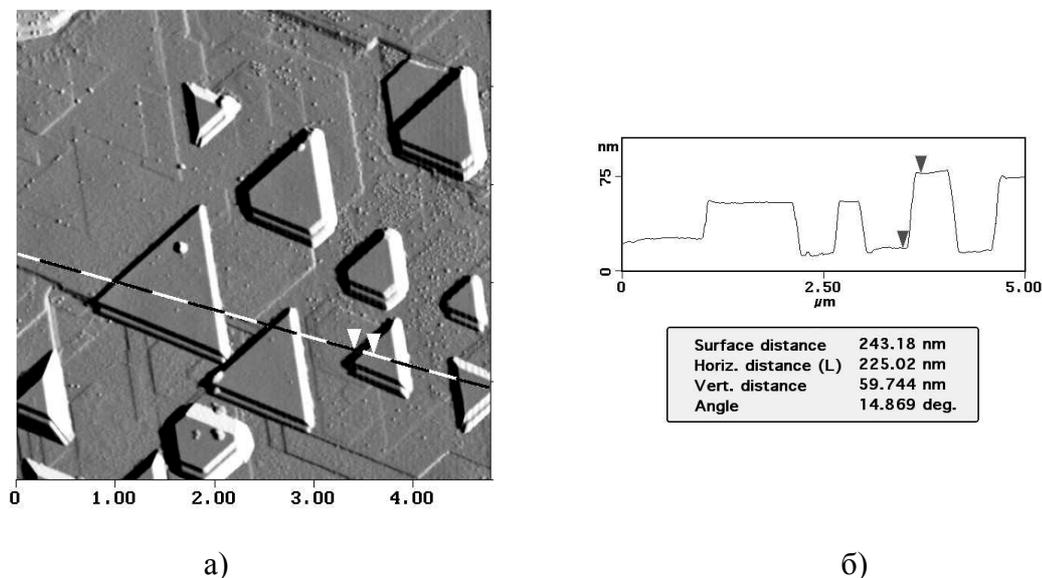


Рис.4. (а) – Треугольные кристаллы пленки  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , с параллельными друг другу гранями. (б) – Профиль вдоль указанной на рис. 4а линии.

(рис. 7 а-г). Появившийся первый зародыш фазы  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  растет по поверхности подложки гораздо быстрее, (вследствие низкой энергии активации поверхностной диффузии) чем в направлении, перпендикулярном плоскости подложки  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . А так как скорость роста гексаферрита бария в базисной плоскости ( $a$ -направление) превышает скорость его роста в  $C$  – направлении [10], то формируется гексагональная структура, ось  $C$  которой направлена перпендикулярно подложке  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Таким образом, зародыш гексаферрита бария постепенно превращается в тонкую пластинку, лежащую параллельно плоскости подложки  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Доставка ионов к растущей грани в этом случае осуществляется за счет поверхностной диффузии (рис. 7в). При этом постепенно истощаются близлежащие участки исходных фаз  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ . Таким образом, в фазе  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  рядом с возникшей новой фазой  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  появляется углубление, а фаза  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  окружающая появившийся кристаллит  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  в конце концов расходится в реакции до конца (рис. 7г). На фрагменте (рис. 3б) хорошо видно, как вокруг отдельных кристаллов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  в фазе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , вследствие ее расхода на образование новой фазы, образуются контурные углубления, повторяющие очертание появившегося кристалла  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

После достижения какого-то критического размера при росте кристалла в  $a$ -направлении, на тонкой пластинке  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  появляется еще один слой, который формируется уже в  $C$ -направлении гексагональной структуры  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Было замечено, что верхний слой возникает не из зародыша на (0001) плоскости первого

слоя, а является результатом винтового роста все того же первого слоя за счет поверхностной диффузии. В этом случае первый слой наползает как бы сам на себя. АСМ анализ, позволяет зафиксировать множество таких винтовых пирамидок в ходе роста пленки  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (рис. 7 в, г). То есть монокристаллические грани  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  растут по кругу одна над одной, образуя подобие спирали (рис. 5). Дальнейшее развитие процесса кристаллизации ведет к совершенствованию формы зерен и перехода их от округлой формы к форме шестигранной пластины с острыми углами. Приобретая совершенные кристаллографические очертания, зерно в то же время сохраняет последствия своего послойного роста, что хорошо проявляется в наличии отдельных ступенек (рис. 6), располагающихся по толщине зерна. Это еще раз подтверждает предполагаемый нами механизм преимущественной поверхностной диффузии при кристаллизации пленки гексаферрита бария.

Топотактические реакции представляют собой химические твердофазные реакции, которые приводят к образованию продукта с кристаллографической ориентацией, коррелирующей с ориентацией кристалла, на котором этот продукт образуется. В нашем случае данные рентгенофазового анализа, электронно-микроскопического анализа и АСМ-анализа свидетельствуют о том, что ориентационное отношение между  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  будет следующим:  $[001]_{\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}} \parallel [0001]_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ . На кристаллизацию и рост Ва-гексаферрита непосредственно влияет кристаллография поверхности  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Однако надо иметь в виду, что, вследствие различия параметров кристаллографических структур  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , должно существовать решеточное несоответствие, обусловленное гексагональным порядком сдвиговых краевых дислокаций на поверхности. Кроме того, как было замечено для случая роста фазы  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , различие кристаллографических структур на поверхности роста приводит к определенному вращению между этими двумя фазами, которое устанавливает соответствующее разориентационное соотношение их решеток [11]. Вполне возможно, что рост зерен в соответствии со спиральным послойным механизмом и является откликом системы на указанное несоответствие кристаллографических структур.

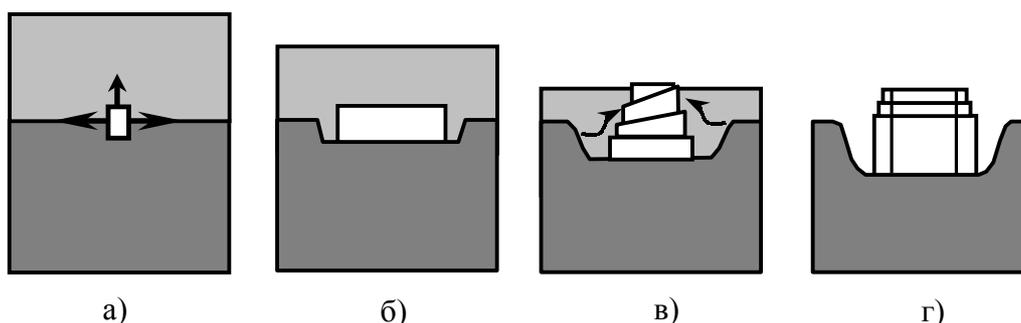


Рис.7. Схематическое изображение различных этапов формирования кристаллита  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (а-г).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Исследования начальных этапов твердофазной реакции между пленкой прекурсора  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  и подложкой  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  показали, что в температурном диапазоне

900-1100°C в этом случае кристаллизуется фаза  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Кристаллографическое отношение между  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  определялось как:  $(0001)_{\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}} \parallel (0001)_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ . Показано, что основную роль в механизме кристаллизации пластинчатых зерен  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  играет поверхностная диффузия. Формирование граней зерен происходит за счет их послойного роста. Установлено, что толщина слоя совпадает с размером элементарной ячейки  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  в С-направлении и приблизительно равна 2.3 нм. Отмечается, что формирование слоев один над другим происходит по спиральному механизму.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.

1. Speliotis D.E., IEEE Trans. Magn., 25 (1989) 4048-4051.
2. Papakonstantinou P., Atkinson R., Salter I.W., Gerber R., J. Magn. Soc. Jpn., S1 (1995) 177.
3. Carosella C.A., Chrisey D.B., Lubitz P., Horwitz J.S., J. Appl. Phys., 71 (1992) 5107.
4. Sui X., Kruder M.H. // Appl. Phys. Lett, 63 (1993) 1582.
5. M.T. Johuson, C.B. Carter // Microsc. Microanal, 4 (1998) 141.
6. В.В. Паньков, О.М. Стукалов, Л.И. Куницкий, С.В. Смоленчук // Труды Белорусского государственного технологического университета, серия III, химия и технология, выпуск IX, Минск, (2001) 24.
7. J.D. Dunitz, L.E. Orgel // J. Phys. Chem. Solids, 3 (1957) 318.
8. F Haberey // Trans. on Magn. Mag. 23 (1987) 29
9. P.G. Kotula, C.B. Carter // Phys. Rev. Lett, 77 (1996) 3367.
10. P. Gornet // Prog. Crystal Growth and Charact., 20 (1990) 263.
11. M.P. Mallamaci, K.B. Sertain, C.B. Carter // Phil. Mag. A, 77 (1998) 561.