

13.1

Влияние условий плазменной обработки на структурно-фазовый состав и магнитные свойства пленок гексаферрита бария (*M*-типа) на *c*-сапфире

© М.Х. Гаджиев¹, А.Э. Муслимов²¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия² Федеральный научно-исследовательский центр „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

E-mail: makhach@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 мая 2022 г.

В окончательной редакции 27 июля 2022 г.

Принято к публикации 27 июля 2022 г.

Исследовано влияние условий обработки потоком низкотемпературной плазмы азота на структурно-фазовый состав и магнитные свойства пленок гексаферрита бария (0001) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на *c*-сапфире. Образцы обрабатывались в открытой атмосфере в двух областях плазмы со среднемассовыми температурами 4–5 и 8–10 кК. Полученные пленки обладают коэрцитивными полями менее 500 Ое, что более чем в 10 раз ниже теоретических значений, и высокой намагниченностью в полях 5 кОе (до 62 emu/g). На примере магнитожесткого гексаферрита бария продемонстрирована возможность применения плазменной обработки для радикального изменения свойств материалов.

Ключевые слова: гексаферрит бария, сапфир, низкотемпературная плазма, плазмотрон, намагниченность.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.18.53392.19243

Прогресс в современных электромагнитных технологиях (трансформаторы, магнитные индукторы, высокоплотная магнитная запись, сенсоры, датчики) связывают с поиском новых магнитных материалов с уникальными свойствами. Одним из таких широко исследуемых материалов является замещенный гексаферрит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ *M*-типа (*ВаМ*) с большими значениями кристаллической анизотропии (17 кОе) и коэрцитивного поля (теоретическое значение более 7 кОе) [1]. Являясь классическим магнитотвердым материалом с высокой намагниченностью, гексаферрит бария давно применяется для изготовления постоянных магнитов в устройствах электро- и радиотехники, автоматики, приборостроения, электроники. Благодаря этому ранние исследования были направлены на дальнейшее усиление магнитных свойств *ВаМ*. Так, например, *Eu*- и *Sc*-замещенные *ВаМ* демонстрируют повышенные значения намагниченности и коэрцитивных полей [2,3]. Не менее широкое применение нашел бы *ВаМ*, если бы он был магнитомягким материалом. Магнитомягкие материалы используются в качестве сердечников катушек индуктивности и трансформаторов, через которые текут переменные токи. Потери в сердечниках можно свести к минимуму за счет снижения коэрцитивных полей и повышения сопротивления материала сердечника. Удельное сопротивление чистого *ВаМ* порядка $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ [4]. Кроме того, материалы с пониженными коэрцитивными полями и высокой намагниченностью насыщения рассматриваются для применения в технологии высокоплотной магнитной записи. Получение такого материала, как *ВаМ*, с ярко выраженной магнитной анизотропией, высокой намагниченностью насыщения и низким коэрцитивным

полем — сложная задача. Имеются только отдельные публикации [5], авторы которых путем сложного замещения добиваются снижения коэрцитивных полей в *ВаМ*, и эта задача остается актуальной. Новый виток интереса к *ВаМ* был связан с возможным его применением в качестве высокотемпературного мультиферроика. Были обнаружены магнитоиндуцированное сегнетоэлектричество и гигантские магнитоэлектрические эффекты, особенно проявляющиеся в замещенных *ВаМ* [6].

В современном материаловедении поиск материалов с новыми свойствами основан преимущественно на частичном замещении элементов матрицы. Этот подход использован в серии работ [7–9] для синтеза эффективных поглотителей электромагнитного излучения миллиметрового диапазона (интервал частот 30–100 GHz) на основе гексаферритов бария *M*-типа. Как нам представляется, не менее эффективным может быть экстремальное внешнее воздействие. Например, плазменная обработка, представляющая собой процесс высокотемпературного воздействия большой мощности, сопровождающаяся термохимическими реакциями. В зависимости от технологических параметров обработки и плазмообразующего газа можно варьировать свойства синтезируемых материалов в широком диапазоне. Кроме того, интенсивность воздействия позволяет получать необходимый результат за короткий промежуток времени. В нашем случае технологический процесс можно описать следующим образом: недоокисленная поликристаллическая пленка *ВаМ* наносится на подложку термически стойкого материала сапфира, а затем кратковременно обрабатывается в плазме, генерируемой плазмотроном. Для повышения безопасности в качестве

плазмообразующего газа можно использовать азот, аргон, а сам процесс проводить в открытой атмосфере. За счет высокой активности разогреваемый плазмой кислород окружающей атмосферы будет осуществлять основное химическое воздействие на образец. В работе приводятся результаты исследования влияния условий обработки потоком низкотемпературной плазмы азота на структурно-фазовый состав и магнитные свойства пленок ВаМ на сапфире.

Образцы сапфировых пластин базисной (0001) ориентации полировались химико-механическим способом. Далее на подложки сапфира при температуре 350°C наносилась пленка ВаМ методом магнетронного напыления из керамической мишени $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в атмосфере аргона ($p_{\text{Ar}} \sim 5.6 \cdot 10^{-3}$ Torr) для формирования аниондефицитной поликристаллической пленки.

В качестве источника азотной плазмы использовался плазмотрон постоянного тока с вихревой стабилизацией и расширяющимся каналом выходного электрода, генерирующий на выходе слаборасходящуюся плазменную струю азота диаметром $D = 8-10$ mm [10]. Образцы обрабатывались в открытой атмосфере в двух областях плазмы: *L* (со среднемассовой температурой плазмы 4–5 kK) и *H* (со среднемассовой температурой плазмы 8–10 kK). Время обработки менее 0.5 min. Более длительная обработка приводила к разрушению образца.

Для микроскопических исследований применялся настольный растровый электронный микроскоп JCM-6000. Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре X'PERTPRO (PANalytical, Нидерланды) в геометрии „на отражение“ по Брэггу–Брентано на излучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) с β -фильтром Ni. Измерение кривых магнитного гистерезиса проводилось на вибрационном магнитометре NUVO Mk2 (производство Fairgrieve Moulding, Ltd, Великобритания) в диапазоне величин намагничивающего поля от –5000 до 5000 Oe в геометрии out-of-plane и in-plane.

Первоначально в процессе магнетронного осаждения в атмосфере аргона по данным рентгеновской дифракции формировалась пленка ВаМ со структурой магнетоплюмбита. Аниондефицитность пленки подтверждается данными рентгеновской дифракции: межплоскостное расстояние d вдоль [0001]-оси текстуры исходной пленки составляет 0.2846 nm, что меньше параметра d для стехиометрического образца (0.29 nm) [11]. Структура пленки близка к поликристаллической, наблюдалось слабое текстурирование вдоль оси c [0001]. После плазменной обработки в режимах *L* и *H* (далее пленки типа *L* и *H*) формировалась ориентированная пленка с ярко выраженной текстурой вдоль оси c (рис. 1). Топография поверхности образцов по данным электронной микроскопии отличалась параметрами элементов рельефа (рис. 2). Обработка в режиме *H* при высокой температуре приводила к укрупнению кристаллитов. Было обнаружено радикальное различие в толщине образцов: 2.8 и 1.3 μm для пленок типа *L* и *H* соответственно.

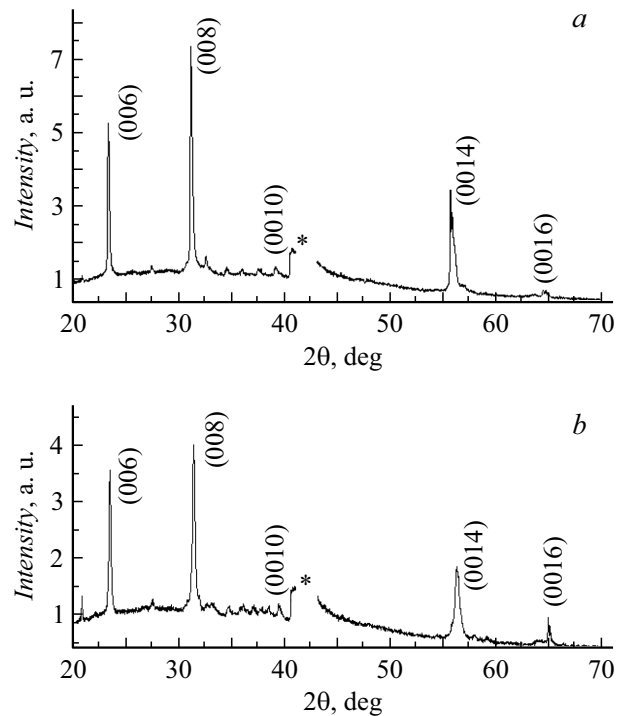


Рис. 1. Дифрактограммы образцов типа *L* (а) и *H* (б). Звездочкой обозначен рефлекс подложки c -сапфира. JCPDS: 84-0757.

Сравнение элементного состава в образцах ВаМ на подложках сапфира затруднено, поскольку кислород содержится как в пленке, так и в подложке. По этой причине сравнивалось содержание атомов бария и железа. По данным микроанализа отношение Ва/Fe, в пленках типа *L* и *H* было одинаковым и составило 0.1, содержание азота было менее 1%. Несмотря на полуколичественный характер анализа, можно сказать, что обработка в азотной плазме аниондефицитных образцов ВаМ не приводит к значительному азотному легированию. На рис. 3 показаны петли магнитного гистерезиса пленок ВаМ. Результаты исследования магнитных свойств представлены в таблице (M_s — намагниченность в полях 5 kOe, M_r — остаточная намагниченность, M_r/M_s — прямоугольность, H_c — коэрцитивное поле). Намагниченность определялась законом приближения намагниченности к насыщению [12].

Можно увидеть, что в случае пленок типа *L*, полученных при сравнительно низкой температуре, наблюдается явно выраженная магнитная анизотропия (рис. 3, а). В пленках типа *H*, полученных при высокой температуре, магнитная анизотропия выражена очень слабо (рис. 3, б), при этом намагниченность в полях 5 kOe выше и достигает 62 emu/g. Следует отметить, что теоретическое значение намагниченности насыщения для ВаМ составляет 72 emu/g [13]. Коэрцитивные поля для всех образцов (рис. 3, а, б) менее 500 Oe, что более чем в 10 раз ниже теоретического значения (6700 Oe) [13]. Несмотря на наблюдаемую магнитную

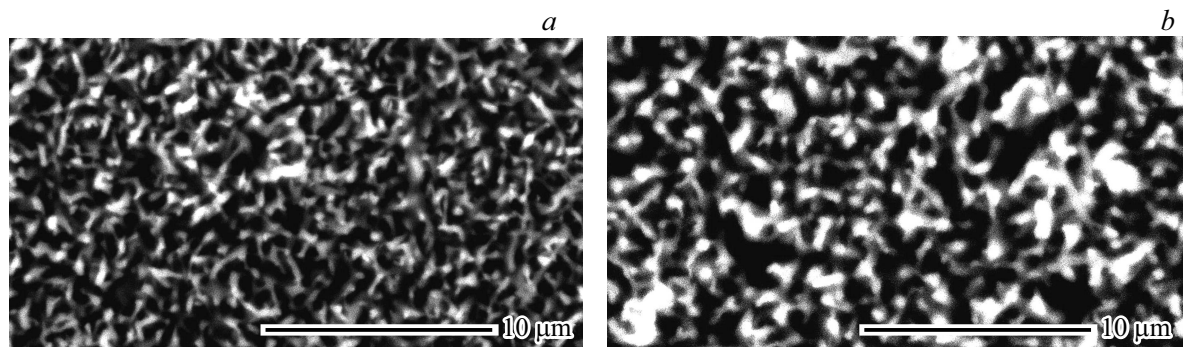


Рис. 2. Снимки поверхности образцов типа L (a) и H (b), полученные с помощью растровой электронной микроскопии.

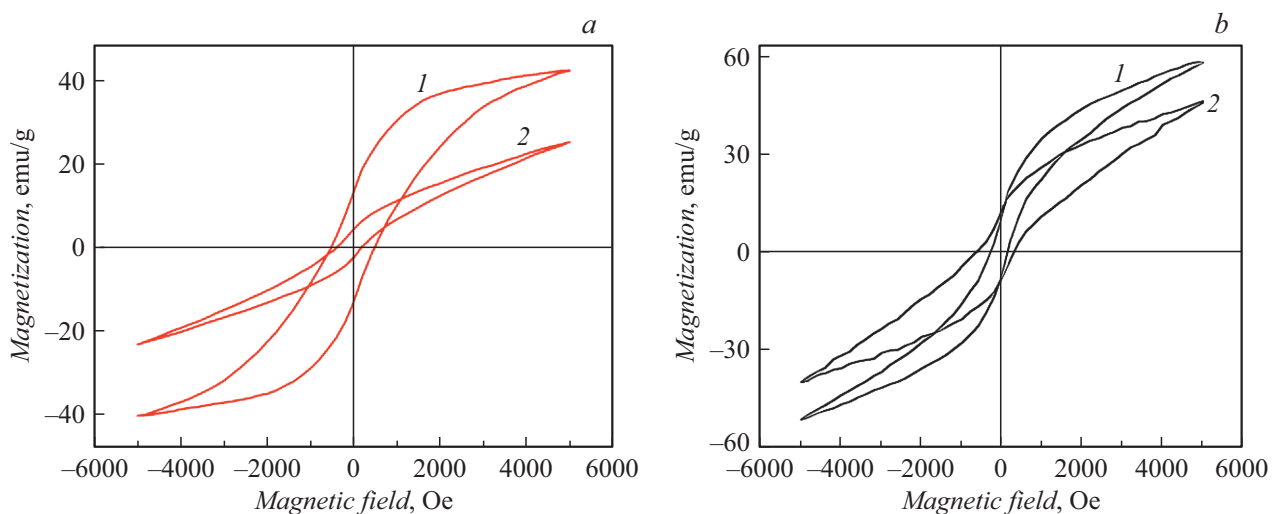


Рис. 3. Кривые магнитного гистерезиса пленок ВаМ, обработанных в режимах L (a) и H (b). Кривая 1 — в геометрии out-of-plane, кривая 2 — в геометрии in-plane.

анизотропию в случае пленок типа L , прямоугольность магнитной кривой сравнительно низкая (~ 0.28). Обработка образцов происходит в термодинамически неоднородных условиях. Протекание термохимических реакций сопровождается высокой скоростью распространения фронта окисления от поверхности в глубь образца. С другой стороны, так как время воздействия мало для протекания интенсивных диффузионных процессов, можно ожидать сохранения аниондефицитности. Расчет межплоскостного расстояния d вдоль $[0001]$ -оси текстуры пленок типа H и L по данным рентгеновской дифракции дает следующие значения: $d_H = 0.288$ nm, $d_L = 0.2855$ nm. Параметр кристаллической ячейки обеих пленок вдоль оси $[0001]$ уменьшен в сравнении со стехиометрическим кристаллом. Это связано с нарушением стехиометрии недостатком кислорода. Судя по резкому уменьшению толщины пленки типа H и сохранению отношения Ва/Fe в процессе обработки при высокой температуре наблюдается конгруэнтное испарение с поверхности пленки. В более глубоких слоях реализуются процессы высокотемпературного спекания, являющиеся причиной увеличения размеров кристалли-

тов (рис. 2, b). Пленки типа L имеют меньшую полуширину рефлексов семейства $\{000n\}$, что свидетельствует о больших размерах кристаллитов. Непосредственный расчет области когерентного рассеяния по формуле Шеррера дает оценку размеров кристаллитов 87 nm для пленки типа L и 29 nm для пленки типа H . С большим размером кристаллитов связана магнитная анизотропия (рис. 3, a) пленок типа L . Причина общего снижения коэрцитивных полей (см. таблицу) всех образцов связана с фрустрацией магнитной структуры и ослаблением обменных взаимодействий (уменьшение количества связей Fe—O—Fe). Те же факторы должны влиять и на величину намагниченности в полях 5 kOe, однако можно видеть, что она максимальна для пленки типа H (рис. 3, b), для которой характерны значительная нестехиометричность и уменьшение параметра d вдоль оси $[0001]$. На данном этапе объяснить наблюдаемую особенность сложно, требуются дополнительные исследования. Вероятно, большое влияние оказывают особенности плазменного высокотемпературного спекания. Стандартная методика высокотемпературного спекания требует длительной обработки образцов. В процессе

Магнитные свойства пленок ВаМ на сапфире в полях намагниченностью до 5 кОе

Тип образца	Out-of-plane				In-plane			
	M_s , emu/g	M_r , emu/g	M_r/M_s	H_c , Ое	M_s , emu/g	M_r , emu/g	M_r/M_s	H_c , Ое
<i>L</i>	42	12	0.28	490	25	5	0.2	210
<i>H</i>	62	11	0.18	180	50	11	0.22	430

медленного спекания в твердых образцах имеет место переход от зернограничной диффузии к объемной, который в итоге позволяет достигнуть термодинамически устойчивого состояния с наименьшей площадью поверхности зерен. В условиях кратковременной плазменной обработки образцов процесс более всего близок к закалке, особенностью которой является фиксация механических напряжений. Именно эти напряжения способствуют сохранению коэрцитивного поля в пленках даже при значительном снижении магнитокристаллической анизотропии. Температура плавления стехиометрического ВаМ 1580°С [14], а для аниондефицитных образцов она может быть ниже. При высокотемпературной обработке формируется расплавленная фаза, которая первоначально снижает пористость образца и при последующей кристаллизации формирует области локализованного растягивающего напряжения. Как известно, растягивающие напряжения способствуют увеличению намагниченности насыщения [15]. Наибольшие механические напряжения сосредоточены в плоскости пленки, что является причиной повышения коэрцитивного поля в геометрии сканирования in-plane (рис. 3, *b*, кривая 2).

В представленной работе предложена методика плазменной обработки для многократного понижения магнитотвердости образцов. Исследовано влияние условий обработки потоком низкотемпературной плазмы азота на структурно-фазовый состав и магнитные свойства пленок гексаферрита бария (0001) ВаFe₁₂O₁₉ на *c*-сапфире. Использовались два режима обработки: со среднемагнитной температурой плазмы 4–5 и 8–10 кК. Показано, что пленки, полученные при низкой температуре обработки, обладают явно выраженной магнитной анизотропией и намагниченностью в полях 5 кОе порядка 42 emu/g. Несмотря на наблюдаемую магнитную анизотропию, прямоуглольность магнитной кривой сравнительно низкая (~ 0.28). Пленки, полученные при высокой температуре, обладают слабой магнитной анизотропией, однако имеют более высокое значение намагниченности в полях 5 кОе (порядка 62 emu/g). Все пленки обладают низкими коэрцитивными полями менее 500 Ое. На примере магнитожегосткого гексаферрита бария продемонстрирована возможность применения плазменной обработки для радикального изменения свойств материалов.

Финансирование работы

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ при поддержке Минобрнауки России (проект RFMEFI62119X0035) в рамках выполнения работ по государственному заданиюм ФГБУ ОИВТ РАН и ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части воздействия плазмы азота, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-0800598) в части проведения исследований образцов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Vinnik, A. Tarasova, D. Zherebtsov, S. Gudkova, D. Galimov, V. Zhivulin, R. Niewa, *Materials*, **10** (6), 578 (2017). DOI: 10.3390/ma10060578
- [2] F. Khademi, A. Poorbafrani, P. Kameli, P., H. Salamati, J. Supercond. Novel Magn., **25** (2), 525 (2011). DOI: 10.1007/s10948-011-1323-1
- [3] X. Dong, X. Zuo, Y. Wang, X. Cao, Y. Wang, M. Feng, *J. Magn. Mater.*, **513**, 167073 (2020). DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.167073
- [4] S. Kumar, S. Supriya, M. Kar, *Mater. Res. Express*, **4** (12), 126302 (2017). DOI: 10.1088/2053-1591/aa9a51
- [5] A. Gurbuz, N. Onar, I. Ozdemir, A.C. Karonglanli, E. Celik, *Mater. Technol.*, **46** (3), 305 (2012).
- [6] T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.*, **94** (13), 137201 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.137201
- [7] A.V. Trukhanov, V.G. Kostishyn, L.V. Panina, V.V. Korovushkin, V.A. Turchenko, P. Thakur, A. Thakur, Y. Yang, D.A. Vinnik, E.S. Yakovenko, L.Yu. Matzui, E.L. Trukhanova, S.V. Trukhanov, *J. Alloys Compd.*, **754**, 247 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.150
- [8] A.V. Trukhanov, V.O. Turchenko, I.A. Bobrikov, S.V. Trukhanov, I.S. Kazakevich, A.M. Balagurov, *J. Magn. Mater.*, **393**, 253 (2015). DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.05.076
- [9] S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, V.A. Turchenko, A.V. Trukhanov, E.L. Trukhanova, D.I. Tishkevich, S.A. Gudkova, *Ceram. Int.*, **44** (1), 290 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.172

- [10] Э.Х. Исакаев, О.А. Синкевич, А.С. Тюфтяев, В.Ф. Чиннов, ТВТ, **48** (1), 105 (2010). [E.Kh. Isakaev, O.A. Sinkevich, A.S. Tyuftyaev, V.F. Chinnov, High Temp., **48** (1), 97 (2010). DOI: 10.1134/S0018151X10010141].
- [11] P. Sharma, R.A. Rocha, S.N. Medeiros, B. Hallouche, A. Paesano, J. Magn. Magn. Mater., **316** (1), 29 (2007). DOI: 10.1016/j.jmmm.2007.03.207
- [12] T. Kahmann, E.L. Rösch, K. Enpuku, T. Yoshida, F. Ludwig, J. Magn. Magn. Mater., **519**, 167402 (2021). DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.167402
- [13] B.T. Shirk, W.R. Buessem, J. Appl. Phys., **40** (3), 1294 (1969). DOI: 10.1063/1.1657636
- [14] Y. Goto, T. Takada, J. Jpn. Soc. Powder Powder Met., **7** (2), 35 (1960). DOI: 10.2497/jjspm.7.35
- [15] G. Huang, Q. Zhang, M. Yu, Results Phys., **28**, 104572 (2021). DOI: 10.1016/j.rinp.2021.104572