

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК CuFe_2O_4

© В. Ю. Попова¹, В. В. Петров², И. А. Гуляева², А. П. Иванищева²,
М. И. Толстунов¹, Е. М. Баян¹

¹ Химический факультет, Южный федеральный университет,
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7

² Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Южный федеральный университет,
347922, г. Таганрог, ул. Чехова, д. 2
E-mail: viktoriasorojenko@gmail.com

Поступила в Редакцию 1 октября 2022 г.

После доработки 8 ноября 2022 г.

Принята к публикации 15 декабря 2022 г.

Тонкие пленки феррита меди синтезированы методом твердофазного пиролиза. Исследование свойств получаемого материала проводили в зависимости от температурных условий синтеза. При увеличении температуры прокаливания выше 800°C пленки шпинели CuFe_2O_4 становятся однофазными и имеют тетрагональную структуру. Полученные пленки состоят из нанокристаллитов размером 20–40 нм в зависимости от температуры обработки. Пленка, прокаленная при 800°C , характеризуется наибольшим пьезооткликом среди синтезированных материалов. Исследована зависимость электрического сопротивления полученных материалов от температуры, на основании чего рассчитаны значения энергии активации электрической проводимости материалов.

Ключевые слова: феррит меди; пленочные материалы; нанокристаллиты; твердофазный пиролиз
DOI: 10.31857/S0044461822080059; EDN: NXIJYP

В последние годы значительно возрос интерес к тонким пленкам ферритов металлов из-за их химической стабильности, механической твердости, умеренной намагниченности насыщения и высоких значений коэрцитивной силы, благодаря этим свойствам они могут быть реализованы для практического применения в микроэлектронике [1, 2]. Одними из перспективных магнитных материалов являются тонкие пленки, изготовленные на основе CuFe_2O_4 . Тонкие нанокристаллические пленки ферритов характеризуются высокой удельной площадью поверхности, высокой плотностью дефектов, которые в свою очередь значительно зависят от метода синтеза [3, 4].

Как правило, синтез пленок CuFe_2O_4 осуществляется пиролизом аэрозолей [5], электрохимическим осаждением [6] и высокочастотным напылением [7]. Однако перечисленные методы имеют недостатки, которые затрудняют точный контроль стехиометрического состава ферритов металлов. Так, например, при использовании метода высокочастотного напыления возникает вероятность потери исходных ком-

понентов веществ, так как происходит распыление раствора на подложку. На свойства пленочных материалов CuFe_2O_4 существенное влияние оказывают размерные характеристики и структура CuFe_2O_4 . Перечисленными выше методами синтезируют толстые пленки (толщина — 110–300 нм, размер кристаллитов — 30–50 нм) [8], что ограничивает возможность создания устройств с меньшими размерами.

Отметим, что при имеющихся возможностях получения пленочных материалов задача синтеза нанокристаллических тонких пленок CuFe_2O_4 простым методом, при котором не требуются специальные условия (повышенное давление, определенная атмосфера при прокаливании) и дорогостоящие реактивы и оборудование, до сих пор не решена. В данной работе представлен метод твердофазного пиролиза с применением абиеатов в качестве промежуточных продуктов, который ранее использовали для синтеза пленок ферритов никеля и кобальта [9, 10].

Цель работы — получение нанокристаллических тонких пленок тетрагональной фазы CuFe_2O_4 ме-

тодом твердофазного пиролиза и исследование их морфологии, фазового состава и электрофизических свойств.

Экспериментальная часть

В качестве прекурсоров для получения тонких пленок CuFe_2O_4 использовались $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, (х.ч., АО «ЛенРеактив»), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), абиетиновая кислота (ч., Honeywell) и 1,4-диоксан (ч.д.а., АО «ЭКОС-1»).

Метод низкотемпературного пиролиза включает два этапа. На первом этапе получали промежуточные продукты — абиетаты меди(II) и железа(III) в расплаве. Количество прекурсоров для получения промежуточных продуктов рассчитывали исходя из мольных соотношений: $\text{Cu}:\text{Fe}:\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH} = 1:2:5$ (моль:моль:моль). Соли железа(III) и меди(II) перемешивали до однородного состояния. На втором этапе получали пленки CuFe_2O_4 . Для этого абиетаты меди(II) и железа(III) растворяли в 1,4-диоксане в соотношении 1:10 (г:г) соответственно, полученный раствор наносили методом налива на подготовленные подложки.

В качестве подложек использовали стекло LEVENHUK G50 1H (LEVENHUK), кремний КЭФ 1 (ООО «РУССКИЙ-МЕТАЛЛ») и поликор ВК-1 (АО «Поликор»). Подложки с нанесенным раствором высушивали на воздухе. Образцы прокаливали в атмосфере воздуха при температуре 500, 600, 700, 800 или 900°C в течение 2 ч. Нагревание со скоростью 10 град·мин⁻¹ проводили после установки образцов в муфельную печь. После температурной обработки пленки постепенно охлаждали до комнатной температуры, не вынимая из муфельной печи.

Материалы, синтезированные на стекле, использовали для рентгенофазового анализа, который проводили на дифрактометре ARLX'TRA, Thermo ARL [Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL], CuK_α -излучение. Регистрацию рентгенограмм проводили в диапазоне углов 2θ 20°–80°. Области когерентного рассеяния рассчитывали по формуле Шеррера.

Пленки, полученные на кремниевой подложке, использовали для исследования методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии, а также для изучения пьезоэлектрических свойств.

Морфологию и толщину пленок изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа EMXplus 10/12 Bruker (Bruker). Исследования толщины пленок и рельефа поверхности, а также измерения поверхностного потенциала были проведены с использованием зондовой нанолаборатории

Ntegra (ООО «НТ-МДТ»). Параметры S_y (перепад высот) и S_q (среднеквадратичная шероховатость) рассчитывали в программе Image Analysis (ООО «НТ-МДТ»).

Морфологию поверхности образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии, затем проводили измерения поверхностного потенциала методом Кельвин-зондовой силовой микроскопии. Сканирование поверхности, оценку толщины образцов и измерения потенциала на поверхности пленок проводили зондом в полуконтактном режиме.

Также исследовали пьезоэлектрические свойства пленок методом силовой микроскопии пьезоотклика. Измерения проводили в контактном режиме. На образец локально с помощью зонда подавали потенциал и анализировали результирующее смещение поверхности потенциала под зондом. Напряжение прикладывали латерально и нормально к поверхности. Знак потенциала отсчитывали от потенциала, который подавали на кантилевер. Напряжение смещения возникало между проводящим зондом и образцом во время сканирования. Кантилевер приводили в контакт с поверхностью образца CuFe_2O_4 и между поверхностью образца и зондом прикладывали переменное электрическое напряжение частотой 173 кГц и амплитудой $-50 \div +50$ В. В результате в пленке возникало внутреннее электрическое поле.

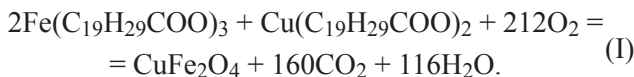
При исследовании пленок атомно-силовой микроскопией, Кельвин-зондовой силовой микроскопией и силовой микроскопией пьезоотклика использовали кантилевер NSG10/Pt (TipsNano). Качество пленок, толщину и размер нанокристаллитов в объеме и на поверхности контролировали с помощью растрового электронного микроскопа NovaNanoLab 600 (FEI Company).

Термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию образцов проводили с использованием синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter (NETZSCH-Geratebau GmbH) в атмосфере воздуха.

Пленки CuFe_2O_4 , синтезированные на поликоре, использовали для изучения электрофизических свойств. На поверхности пленок методом вакуумного термического напыления формировали металлические контакты V–Ni толщиной 0.2–0.3 мкм. Температурную зависимость сопротивления пленок исследовали при нагревании до 300°C и последующем охлаждении. На основании данных температурной зависимости удельного сопротивления пленки по уравнению Аррениуса была рассчитана энергия активации проводимости исследуемого образца по методике, описанной в работе [11].

Обсуждение результатов

Для выявления оптимальной температуры пиролиза проводили термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию промежуточных продуктов — абиеатов железа(III) и меди(II). В температурном интервале 220–530°C наблюдается потеря массы, сопровождающаяся экзотермическим эффектом (рис. 1), которая связана с выделением газообразных продуктов реакции разложения (H_2O и CO_2). Выше 530°C масса образца стабилизируется, что свидетельствует о завершении термического процесса разложения. Общая потеря массы составляет 90.5%. Согласно теоретическим расчетам по уравнению реакции (I), потеря массы составляет 90.7%, что согласуется с экспериментальными данными (рис. 1).



Полное превращение промежуточного продукта в $CuFe_2O_4$ удается достичь при температуре выше 900°C. На рентгенограммах образцов, полученных при 500–800°C (рис. 2), присутствуют сигналы, относящиеся к Fe_2O_3 . На рентгенограмме материала, прокаленного при 900°C, все максимумы соответствуют тетрагональной фазе $CuFe_2O_4$ (ICDD 00-034-0425), следовательно, получен чистый $CuFe_2O_4$. С увеличением температуры прокаливания возрастает интенсивность и уменьшается ширина сигналов, соответствующих $CuFe_2O_4$. Это объясняется повышением кристалличности материалов с увеличением температуры прокаливания образцов. Так, средний размер частиц $CuFe_2O_4$ составил 25, 26, 29, 31 и 34 нм для материалов, полученных при 500, 600, 700, 800 и 900°C соответственно.

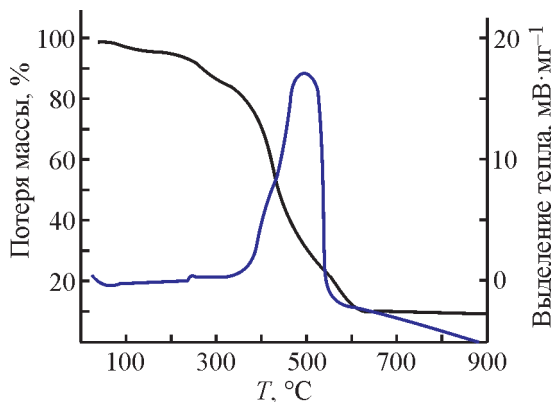


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии смеси абиеатов железа(III) и меди(II).

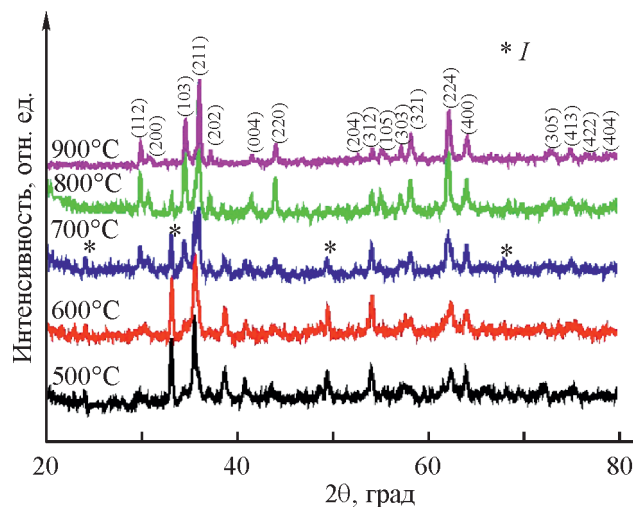


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа тонких пленок $CuFe_2O_4$, прокаленных при различных температурах.

I — примесь Fe_2O_3 .

Полученные пленочные материалы характеризуются развитым рельефом поверхности с выступами высотой до 80 нм. Объем пленки составляют прилегающие друг к другу нанокристаллиты округлой формы. При повышении температуры прокаливания материалов повышается сплошность и однородность поверхности пленок. Образцы, прокаленные при 600°C, состоят из наночастиц $CuFe_2O_4$, размеры которых составляют 13–21 нм, средний размер — 18 нм (рис. 3). Выступы на поверхности пленки состоят из

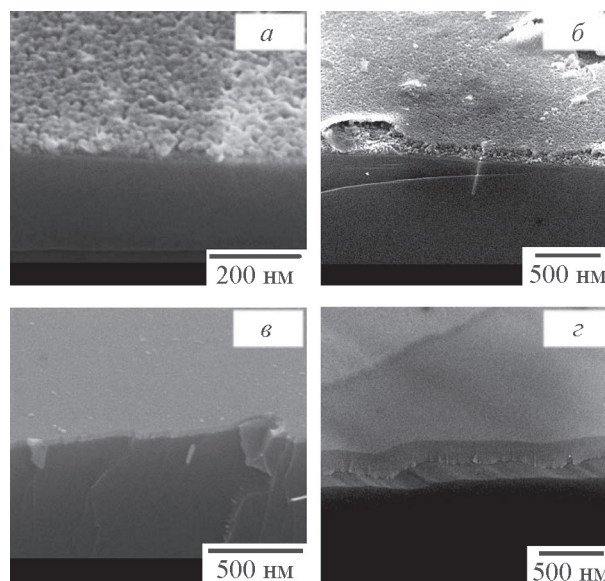


Рис. 3. Изображения поверхностей, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, пленок $CuFe_2O_4$, прокаленных при 600 (а), 700 (б), 800 (в), 900°C (г).

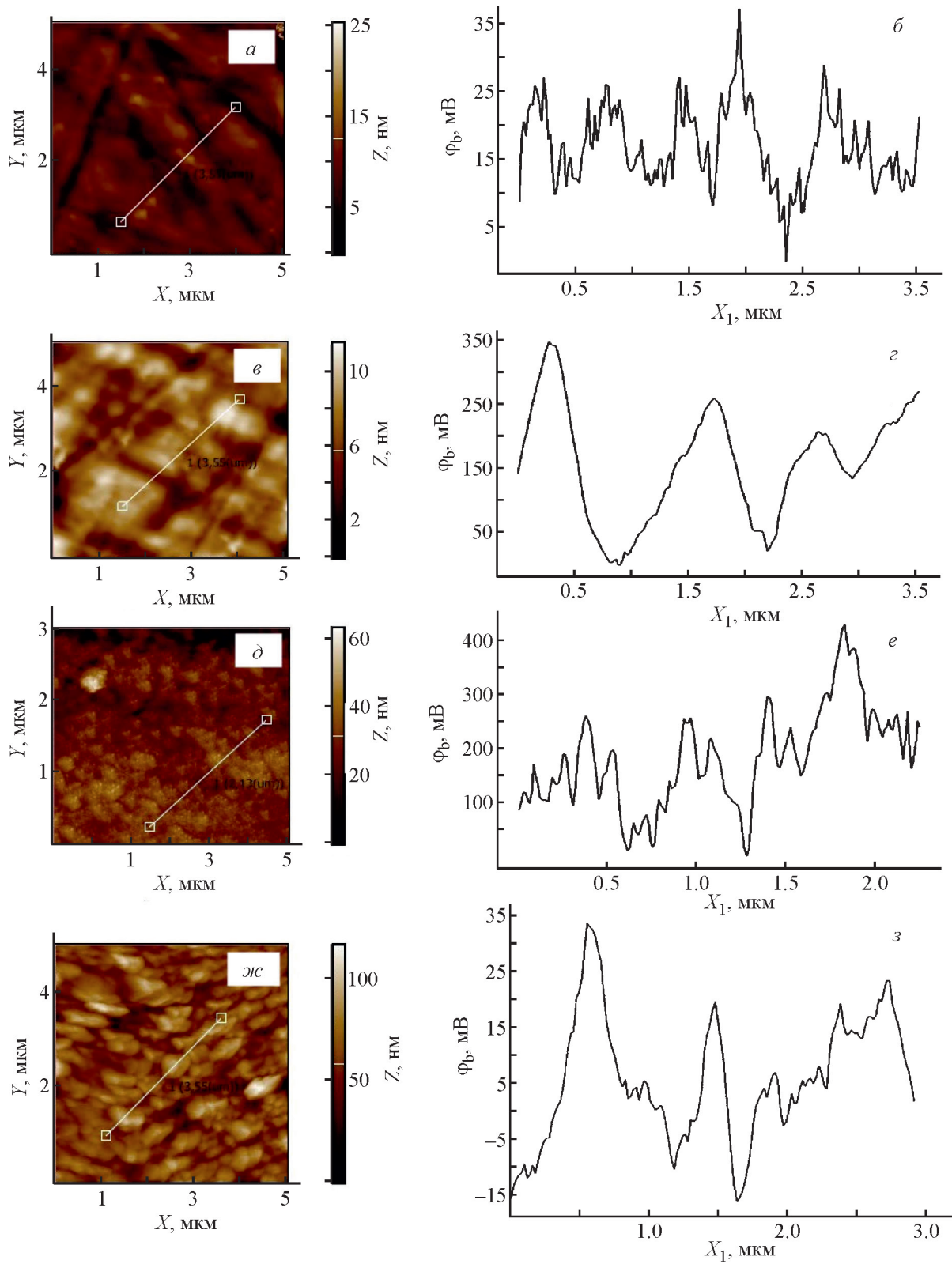


Рис. 4. Морфология поверхности (а, в, д, ж) и распределение поверхностного потенциала ϕ_b (б, г, е, з) пленок CuFe_2O_4 , сформированных на кремниевой подложке и прокаленных при 600 (а, б), 700 (в, г), 800 (д, е) и 900°C (ж, з). Z — цветовая шкала по высоте, X и Y — длина и ширина исследуемого участка поверхности пленки; X_1 — расстояние, соответствующее движению кантилевера по отрезку.

двух-трех нанокристаллов (рис. 4), о чем свидетельствуют их латеральные размеры (24–32 нм).

С увеличением температуры прокаливания от 600 до 900 °С пленок CuFe_2O_4 изменяются морфология поверхности, фазовый контраст и значения поверхностного потенциала материалов. Наименьший поверхностный потенциал 32 мВ характерен для пленки CuFe_2O_4 , полученной при температуре 600 °С (рис. 5, а). Пленки CuFe_2O_4 , прокаленные при температурах 700 и 800 °С, характеризуются большими значениями потенциалов 900–930 мВ. При повышении температуры прокаливания до 900 °С поверхностный потенциал уменьшается до 77 мВ, что может быть следствием трансформации структуры пленок CuFe_2O_4 при прокаливании.

Поверхность пленок имеет зернистую структуру. Среднеквадратичная шероховатость S_q составляет 5–12 нм во всем интервале температур прокаливания (рис. 5, б). Значения S_y при температурной обработке 600 и 700 °С невысоки (1.7–8.3 нм), при более высоких температурах прокаливания наблюдается резкий рост S_y до 105 нм. Пленка CuFe_2O_4 , полученная при 700 °С, характеризуется наименьшими значениями S_y и S_q — 11.5 и 1.7 нм соответственно и наибольшим значением поверхностного потенциала, равным 939 мВ.

Образцы, прокаленные при температурах 800 и 900 °С, характеризуются ненулевым пьезоэлектрическим коэффициентом. Коэффициенты вертикального и латерального пьезоотклика пленок CuFe_2O_4 , прокаленных при 800 и 900 °С, составили 0.09 и 0.072 $\text{пм}\cdot\text{В}^{-1}$, и 0.054 и 0.029 $\text{пм}\cdot\text{В}^{-1}$ соответственно.

Пленки, прокаленные при 700–900 °С, характеризуются низкой проводимостью и незначительной зависимостью сопротивления от температуры, что скорее характеризует их как диэлектрики (рис. 6). В то же время пленки CuFe_2O_4 , прокаленные при температуре 600 °С, показывают более сильную зависимость изменения электрического сопротивления от температуры, чем другие образцы. Удельное сопротивление пленок CuFe_2O_4 , прокаленных при 600 °С, при температурах нагрева выше 473 К снижается примерно на половину порядка. В диапазоне температур 473–573 К энергия активации проводимости составила 0.47 эВ. Такое значение энергии активации проводимости обычно характерно для кислородных вакансий, присутствующих в оксидах металлов, и означает наличие в структуре пленок Fe_2O_3 (рис. 2). Различие характера зависимости удельного сопротивления пленок CuFe_2O_4 от температуры нагревания (рис. 6) также свидетельствует об увеличении

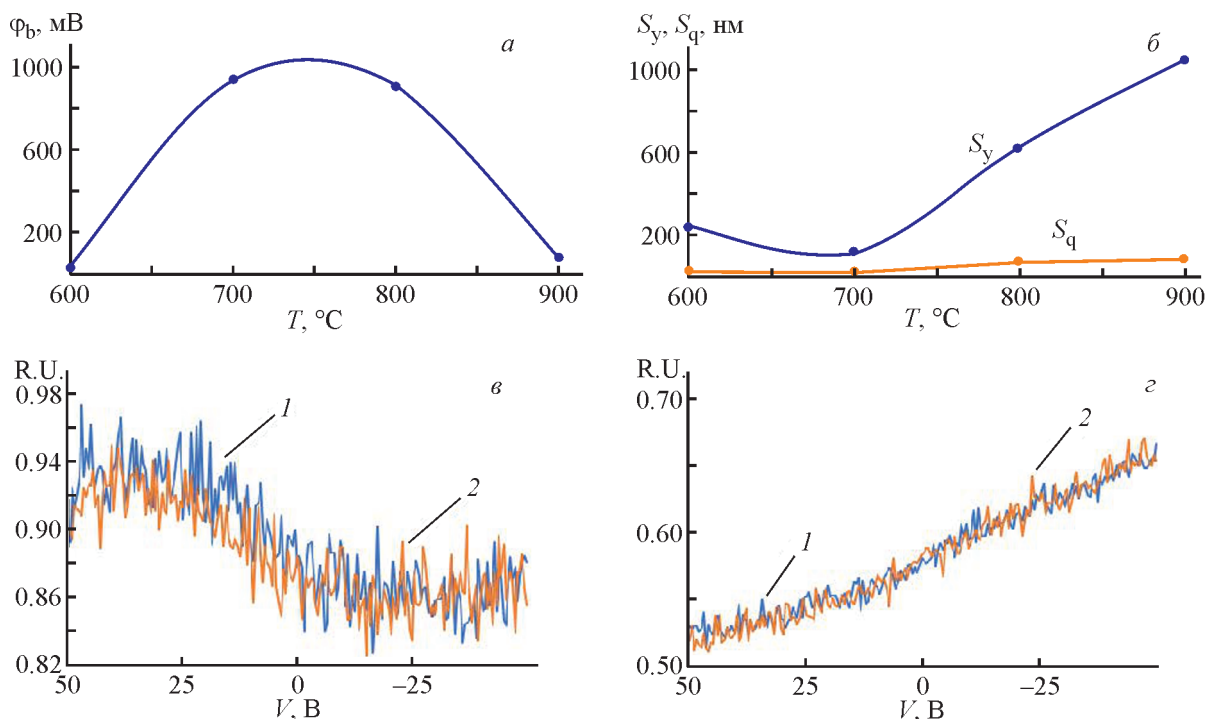


Рис. 5. Зависимость поверхностного потенциала (а) и параметров перепада высот S_y и среднеквадратичной шероховатости S_q (б) пленок CuFe_2O_4 от температуры прокаливания; вертикальные пьезоотклики пленок CuFe_2O_4 , прокаленных при температурах 800 (в) и 900 °С (г).

1 — прямой ход, 2 — обратный ход.

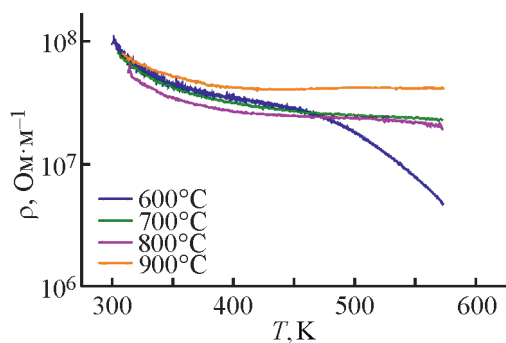


Рис. 6. Зависимость удельного сопротивления пленок CuFe_2O_4 , прокаленных при 600, 700, 800 и 900°C, от температуры.

однородности их структуры и кристалличности. Незначительная зависимость сопротивления от температуры, которая наблюдается до температур нагревания 450 К, может быть связана с процессами адсорбции и десорбции кислорода поверхностью пленок, которые приводят к изменению концентрации носителей заряда.

При сравнении пленочных материалов, полученных разными методами, установлено, что твердофазный пиролиз применим для синтеза сплошных и однородных пленок CuFe_2O_4 . Полученные нами материалы имеют тетрагональную структуру шпинели и характеризуются наличием пьезоэлектрических свойств и низкой энергией активации электрической проводимости. Рассчитанные значения энергии активации проводимости (0.47 эВ) больше, чем для пленок CuFe_2O_4 , полученных в других исследованиях, а сопротивление ($1 \cdot 10^8$ Ом·см) пленок — ниже. В работе [12] удельное сопротивление и энергия активации пленки CuFe_2O_4 , полученной методом пиролиза аэрозоля, составили $3.36 \cdot 10^{11}$ Ом·см и 0.35 эВ соответственно. Такие значения электрофизических параметров материалов свидетельствуют о полупроводниковом поведении синтезированных пленок.

Размеры частиц, из которых состоят полученные пленки, меньше, чем размеры кристаллитов пленочных материалов, синтезированных другими методами [13]. Следовательно, метод твердофазного пиролиза является предпочтительным для получения пленок с кристаллитами меньших размеров, за счет чего уменьшается толщина слоя пленок CuFe_2O_4 и соответственно увеличивается удельное поверхностное сопротивление. Толщина полученных пленок при трехкратном нанесении промежуточного продукта (80 нм) меньше, чем толщина пленок, полученных другими методами [14, 15].

Выводы

Разработанный метод твердофазного пиролиза позволяет получать тонкие однородные сплошные пленки CuFe_2O_4 толщиной до 100 нм с размером кристаллитов 25–34 нм. Данный метод экономичный, не требует дорогостоящего специализированного оборудования. Температурная обработка выше 600°C позволяет получать материалы фазы шпинели CuFe_2O_4 с тетрагональной структурой. Чистая фаза шпинели образуется при температуре синтеза выше 800°C. Оптимальной температурой прокаливания для получения материалов с высоким пьезооткликом является 700°C.

Благодарности

Исследования методами сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, Кельвин-зондовой силовой микроскопии и силовой микроскопии пьезоотклика были проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, государственное задание в области научной деятельности N FENW-2022-0001.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В. Ю. Попова и Е. М. Баян — синтез пленочных материалов и исследование фазового состава; В. В. Петров, И. А. Гуляева, А. П. Иванищева — изучение поверхности пленок методами сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, Кельвин-зондовой силовой микроскопии, силовой микроскопии пьезоотклика и проведение электрофизических измерений; М. И. Толстунов — термогравиметрический и калориметрический анализ.

Информация об авторах

Попова Виктория Юрьевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5348-7324>
Петров Виктор Владимирович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3725-6053>
Гуляева Ирина Александровна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9364-1007>
Иванищева Александра Павловна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3779-8242>

Толстунов Михаил Игоревич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5835-1450>

Баян Екатерина Михайловна, к.т.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8445-9139>

Список литературы

- [1] Kucera M., Brom P. Magneto-optical properties of nano-crystalline cubic and tetragonal copper ferrite thin films // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. N 17. ID 17B738. <https://doi.org/10.1063/1.4918757>
- [2] Jiang C., Wu L., Wei W., Dong C., Yao J. The resistive switching memory of CoFe_2O_4 thin film using nanoporous alumina template // *Nanoscale Res. Lett.* 2014. N 9. ID 584. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-584>
- [3] Kučera M., Kolinský V., Višňovský S., Chvostová D., Venkataramani N., Prasad S., Kulkarni P. D., Krishnan R. Faraday effect in cubic and tetragonal copper ferrite CuFe_2O_4 films — Comparative studies // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 316. N 2. P. e688–e691. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.03.076>
- [4] Manikandan V., Singh M., Yadav B. C., Denardin J. C. Fabrication of lithium substituted copper ferrite ($\text{Li-CuFe}_2\text{O}_4$) thin film as an efficient gas sensor at room temperature // *J. Sci.: Adv. Mater. Devices.* 2018. V. 3. N 2. P. 145–150. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.03.008>
- [5] Ham D., Chang J., Pathan S. H., Kim W. Y., Mane R. S., Pawar B. N., Joo Oh-Sh., Chung H., Yoon M.-Y., Han S.-H. Electrochemical capacitive properties of spray-pyrolyzed copper-ferrite thin films // *Current Appl. Phys.* 2009. V. 9. P. 98–100. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.08.042>
- [6] Nu Li Y.-N., Qin Q.-Z. Nanocrystalline transition metal ferrite thin films prepared by an electrochemical route for Li-ion batteries // *J. Power Sources.* 2005. V. 142. N 1–2. P. 292–297. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.10.015>
- [7] Nawle A. C., Humbe A. V., Babrekar M. K., Deshmukh S. S., Jadhav K. M. Deposition, characterization, magnetic and optical properties of Zn doped CuFe_2O_4 thin films // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 695. P. 1573–1582. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.301>
- [8] Nedkov I., Merodiiska T., Milenova L., Koutzarova T. Modified ferrite plating of Fe_3O_4 and CuFe_2O_4 thin films // *J. Magn. Magn. Mater.* 2000. V. 211. N 1–3. P. 296–300. [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(99\)00750-7](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(99)00750-7)
- [9] Трубников И. Л., Зубков А. А. Синтез пленочных материалов на основе ферритов кобальта и никеля // *Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Сер.: Естествозн. науки.* 2009. № 3 (151). С. 74–76.
- [10] Bayan E. M., Storozhenko V. Y., Bunin M. A. Low-temperature solid-phase pyrolysis: A New method for the synthesis of nanocrystalline NiFe_2O_4 thin films // *Mater. Lett.* 2021. V. 302. N 1. ID 130385. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130385>
- [11] Gunjekar J. L., More A. M., Gurav K. V., Lokhande C. D. Chemical synthesis of spinel nickel ferrite (NiFe_2O_4) nano-sheets // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. N 18. P. 5844–5848. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.03.065>
- [12] Chavan A. R., Kounsalye J. S., Chilwar R. R., Kale S. B., Jadhav K. M. Cu^{2+} substituted NiFe_2O_4 thin films via spray pyrolysis technique and their high-frequency devices application // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 769. P. 1132–1145. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.061>
- [13] Deki S., Miki H., Sakamoto M., Mizuhata M. Fabrication of copper ferrite thin films from aqueous solution by the liquid-phase deposition method // *Chem. Lett.* 2007. V. 36. N 4. P. 518–519. <https://doi.org/10.1246/cl.2007.518>
- [14] Lokhande C. D., Kulkarni S. S., Mane R. S., Han S.-H. Room temperature single-step electrosynthesized copper ferrite thin films and study of their magnetic properties // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 313. N 1. P. 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.12.005>
- [15] Lokhande C. D., Kulkarni S. S., Man R. S., Han S.-H. Copper ferrite thin films: Single-step non-aqueous growth and properties // *J. Cryst. Growth.* 2007. V. 303. N 2. P. 387–390. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.12.063>