

УДК 544.72.023.26

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПСЕВДОМОРФНЫХ ПЛЕНОК СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ НА R-ПОДЛОЖКАХ САПФИРА

© 2019 г. А. В. Буташин¹, А. Э. Муслимов^{1, *}, А. Ш. Асваров^{1, 2},
А. М. Исмаилов³, В. А. Бабаев³, В. М. Каневский¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ
“Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

²Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, 367015 Россия

³Дагестанский государственный университет, Махачкала, 367000 Россия

*E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.03.2019 г.

После доработки 21.04.2019 г.

Принята к публикации 07.05.2019 г.

На сапфировые пластины для эпитаксии ориентации $R(10\bar{1}2)$ размером $\sim 10 \times 10 \times 0.5$ мм наносили суспензию кристаллитов ZnO субмикронных размеров в ацетоне и высушивали их. Композит отжигали на воздухе в трубчатой печи при температуре 1200°C в течение 60 мин. По данным электронной и зондовой микроскопии, рентгеновской и электронной дифракции на поверхности сапфировых пластин образовались тонкие ориентированные пленки цинковой шпинели $ZnAl_2O_4$, решетку которых с решеткой подложки связывают следующие эпитаксиальные соотношения: $(311)ZnAl_2O_4 \parallel (10\bar{1}2)Al_2O_3$; $\langle 332 \rangle ZnAl_2O_4 \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle Al_2O_3$; $\langle 110 \rangle ZnAl_2O_4 \parallel \langle 1\bar{1}01 \rangle Al_2O_3$. Вследствие сравнительно высокой температуры синтеза пленки (1200°C) и присутствия наиболее интенсивной линии катодолюминесценции пленки в ближнем ИК-диапазоне спектра можно предположить, что образуется нормальная цинковая шпинель. Выращенные пленки $ZnAl_2O_4$ с ориентацией (311) параллельно плоскости R сапфировой подложки предполагается использовать для получения магнитных пленок $NiFe_2O_4$ и $CoFe_2O_4$ ориентации (311) с анизотропией намагниченности типа “легкая ось” вдоль направления $\langle 311 \rangle$.

Ключевые слова: шпинель, дифракция, микроскопия, напряжения.

DOI: 10.1134/S1028096019120057

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды металлов – ферриты со структурой шпинели $NiFe_2O_4$ (NFO) и $CoFe_2O_4$ (CFO) – привлекают внимание исследователей возможностью их применения в сверхвысококачественной технике, а также в качестве материалов для элементов хранения информации – магнитной памяти [1, 2]. Соединения NFO и CFO имеют кубическую структуру обращенной шпинели с параметрами решеток $a = 8.357 \text{ \AA}$ (NFO) и $a = 8.392 \text{ \AA}$ (CFO). Функциональные элементы современной электроники создают в основном на базе тонкопленочных технологий. Имеется возможность управлять механическими напряжениями в тонких пленках без внешнего воздействия. Основание пленки находится в контакте с поверхностью подложки за счет химических связей, а ее толщина может быть существенно ниже критической толщины релаксации напряжений вследствие генерации и движения дислокаций в плоскости скольжения. Это дает возможность управлять

сжимающими и растягивающими напряжениями в псевдоморфной эпитаксиальной пленке путем подбора несоответствия параметров решеток на границе раздела пленка–подложка. Наиболее существенных напряжений можно достичь в высокоориентированных эпитаксиальных пленках при значительных несоответствиях параметров.

Такой подход применим и к текстурированным поликристаллическим пленкам, в которых нормальный размер кристаллитов существенно меньше латерального. Результаты [3, 4] демонстрируют существенную зависимость коэрцитивных полей, намагниченности насыщения от механических напряжений в пленках. Важным для развития технологии записи информации с высокой плотностью является требование необходимости записи магнитной доменной структуры в нормальной геометрии, предполагающей разворот легкой оси намагничивания пленок в направлении нормали к подложке. Для плотности записи 10^{10} бит/см² и более размер магнитных частиц

не должен превышать 5 нм, что накладывает требования на размер зерен в формируемых пленках. При таком подходе важность поликристаллических пленок возрастает, поскольку размеры зерен существенно зависят от технологических параметров процесса получения, толщины пленок. Также имеется возможность формирования поликристаллических пленок со значительными внутренними напряжениями методом твердофазного окисления и синтеза. В пользу развития сжимающих напряжений в оксидных пленках говорят несколько фактов: объемное расширение при образовании оксида на границе раздела оксид–металл, приводящее к возникновению сжимающих напряжений; сжимающие напряжения, связанные с диффузионным потоком атомов со свободной поверхности вглубь пленки, к границам зерен [5, 6].

В силу анизотропии механических и магнитных свойств пленки существенным фактором в управлении магнитными свойствами является также и ее ориентация. Так, было обнаружено, что пленки CFO толщиной около 40 нм с преимущественной ориентацией (311) характеризуются анизотропией намагниченности типа “легкая ось” в перпендикулярном пленке направлении и значительной коэрцитивной силой ~ 11.3 кЭ [7]. Однако полученные в [7] пленки CFO лишь частично обладали текстурой (311), причиной могло быть использование аморфных подложек. Целью настоящей работы был поиск условий получения пленок со структурой шпинели с ориентацией (311) на кристаллических подложках, конкретно на *R*-плоскости сапфира, поскольку предварительные оценки метрики обеих решеток дают основания ожидать закономерное срастание обоих кристаллов. Учитывая некоторую неопределенность состава пленок NFO и CFO, обусловленную возможностью образующих их ионов железа, никеля и кобальта находиться в различных валентных состояниях, и, как следствие, присутствии в пленках примесных кристаллических фаз [3, 4], проводили эксперименты по получению пленок цинковой шпинели (ганита) $ZnAl_2O_4$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Поскольку $ZnAl_2O_4$ – единственное квазидвойное соединение в системе Al_2O_3 – ZnO [8], для синтеза тонких пленок $ZnAl_2O_4$ использовали твердофазные реакции между сапфировой (α - Al_2O_3) подложкой и нанесенным на нее слоем ZnO . Для этого на пластины размером $\sim 10 \times 10 \times 0.5$ мм, вырезанные из стандартных сапфировых подложек для эпитаксии ориентации $R(10\bar{1}2)$ собственного

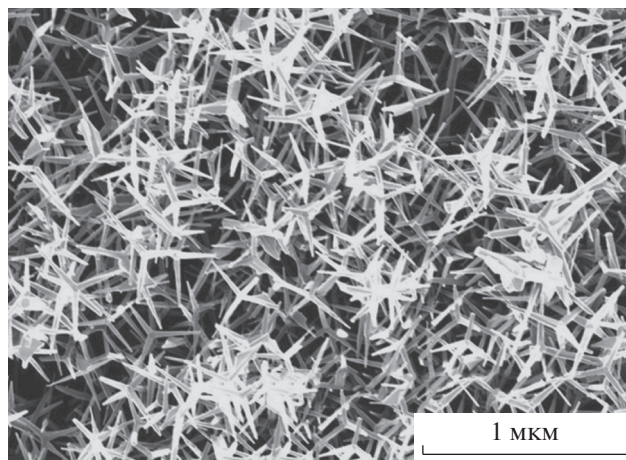


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение ансамбля кристаллитов ZnO .

производства [9], наносили суспензию кристаллитов ZnO (рис. 1) субмикронных размеров в ацетоне, центрифугировали и высушивали. Сапфировые пластины со слоем ZnO отжигали на воздухе в трубчатой печи при температуре $1200^\circ C$ в течение 60 мин.

Для определения фазового состава и ориентации пленок после обжига в газовой среде использовали дифракцию быстрых электронов (электронов высокой энергии) на отражение (электронограф ЭМР 102, ускоряющее напряжение 75 кВ). Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды) в геометрии “на отражение” методом Брэгга–Брентано, излучение CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) с использованием Ni β -фильтра. Морфологию поверхности пленок исследовали в режиме топографии с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra Aura (НТ-МДТ) и электронного микроскопа JEOL, который также позволял определять состав пленок с помощью встроенного рентгеновского энергодисперсионного спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенное микроскопическое исследование пластин после отжига показало некоторое увеличение шероховатости их поверхности (рис. 2). В энергодисперсионных спектрах пластин появились дополнительные линии цинка. Рентгенография показывает, что на поверхности сапфировой пластины образовалась пленка соединения $ZnAl_2O_4$, относящегося к структурному типу шпинели (рис. 3). Пленка сильно текстурированная: плоскость (311) пленки $ZnAl_2O_4$ параллельна поверхности сапфировой подложки ($10\bar{1}2$),

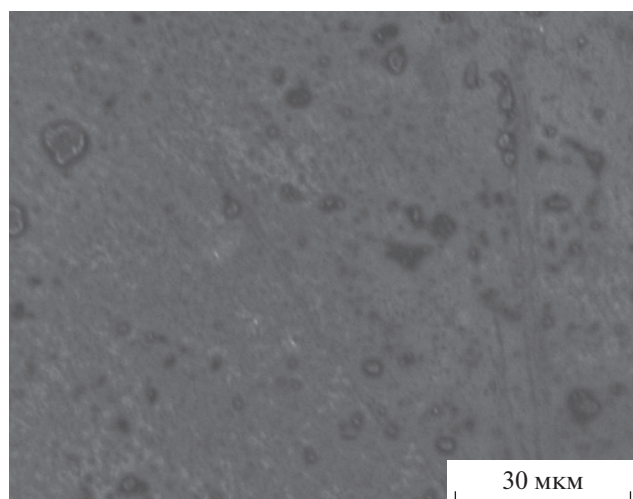
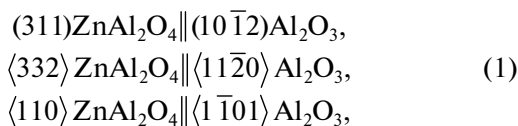


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности сапфировой *R*-пластины со слоем ZnO после отжига при температуре 1200°C в течение 60 мин.

доля зерен других ориентаций (111) и (110) незначительна. По данным атомно-силовой микроскопии толщина пленки составляет около 90 нм, отсутствие на дифрактограмме линий цинкита ZnO указывает на завершенность реакции твердофазного синтеза $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} = \text{ZnAl}_2\text{O}_4$.

Плоскость (311) в структуре шпинели не относится к наиболее плотноупакованным плоскостям, таким как (111), (110) и (001), которые формируют габитус кристаллов [10], поэтому наблюдаемые в эксперименте эпитаксиальные соотношения:



могут быть объяснены приемлемым уровнем согласования метрики кристаллических решеток обоих соединений (рис. 4).

Дополнительный отжиг эпитаксиальных пленок ZnO на сапфировых подложках *R*-ориентации [12] также приводил к образованию на границе раздела ZnO–Al₂O₃ слоя цинковой шпинели, однако с другой ориентацией: $(011)\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \parallel (10\bar{1}2)\text{Al}_2\text{O}_3$. Это различие может быть обусловлено тем, что полученная в [12] пленка ZnO имела толщину до 300 нм, твердофазная реакция $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} = \text{ZnAl}_2\text{O}_4$ прошла не полностью, и пленка цинковой шпинели формировалась под воздействием атомных сил как со стороны сапфировой подложки, так и эпитаксиальной пленки ZnO.

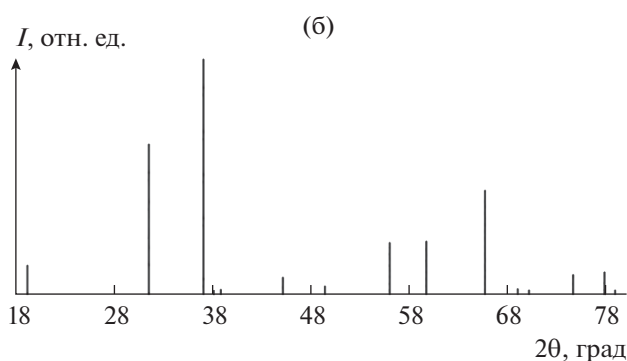
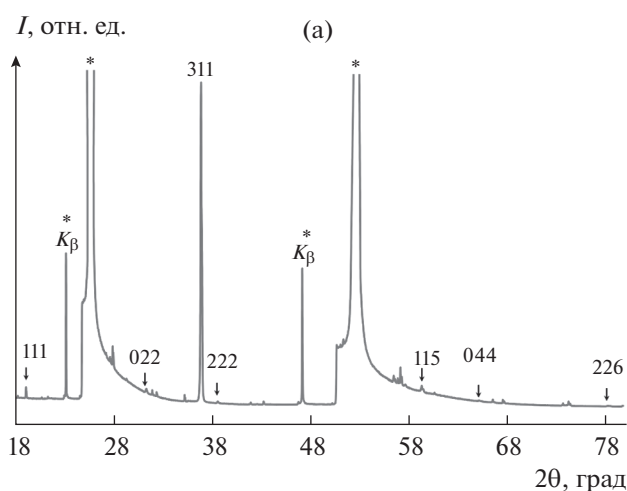


Рис. 3. Дифрактограмма поверхности сапфировой *R*-пластины со слоем ZnO после отжига (а) и стандартная штрих-дифрактограмма ганита ZnAl₂O₄ (б). Звездочкой отмечены дифракционные отражения от сапфировой подложки *R*-ориентации.

В ходе экспериментов в электронографе установлено, что дифракция электронов от пленок ZnAl₂O₄ сопровождается интенсивной катодолуминесценцией (рис. 5), положения максимумов интенсивности которой в целом соответствуют длинам волн линий фотолуминесценции нанопорошков ZnAl₂O₄ при УФ-возбуждении [13]. Опираясь на результаты синтеза, отжига при различных температурах в диапазоне 750–1300°C и характеристику нанопорошков ZnAl₂O₄ [13], можно предположить, что в структурном отношении получены пленки ZnAl₂O₄ преимущественно нормальной шпинели: тетраэдрическое окружение ионами кислорода для ионов Zn²⁺ и октаэдрическое для ионов Al³⁺.

Полученные пленки цинковой шпинели с ориентацией плоскости (311) параллельно плоскости *R* сапфировой подложки предполагается использовать для получения магнитных пленок NFO и CFO ориентации (311) с анизотропией на-

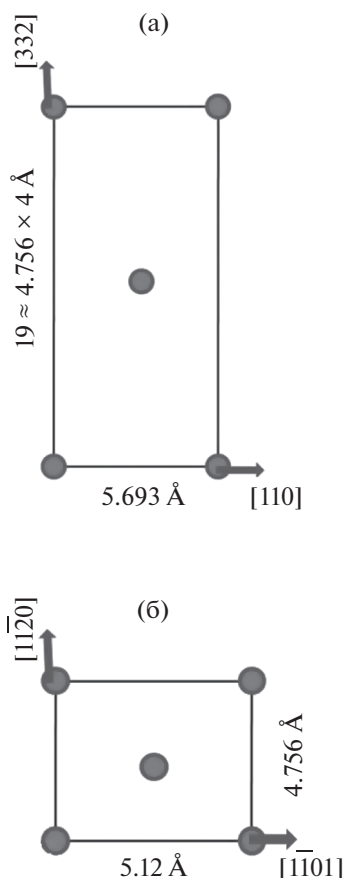


Рис. 4. Схема расположения узлов кристаллических решеток сапфира и шпинели: а – цинковая шпинель ZnAl_2O_4 , плоскость (311) [8]; б – сапфир $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, R -плоскость $(\bar{1}012)$ [11].

магнитности типа “легкая ось” вдоль направления $\langle 311 \rangle$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате взаимодействия поверхности сапфировой подложки R -ориентации и нанесенного на нее слоя кристаллитов ZnO субмикронных размеров за счет твердофазных реакций и диффузионных процессов при температуре отжига 1200°C на воздухе получена тонкая ориентированная пленка цинковой шпинели ZnAl_2O_4 . Для взаимной ориентации решеток пленки и подложки в целом справедливы следующие эпитаксиальные соотношения: $(311)\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \parallel (10\bar{1}2)\text{Al}_2\text{O}_3$; $\langle 332 \rangle \text{ZnAl}_2\text{O}_4 \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle \text{Al}_2\text{O}_3$; $\langle 110 \rangle \text{ZnAl}_2\text{O}_4 \parallel \langle 1\bar{1}01 \rangle \text{Al}_2\text{O}_3$. С учетом сравнительно высокой температуры синтеза пленки (1200°C) и присутствия наиболее интенсивной линии катодолуминесценции пленки в ближнем ИК-диапазоне спектра ($\lambda_{\text{кл}} \approx 780 \text{ нм}$)

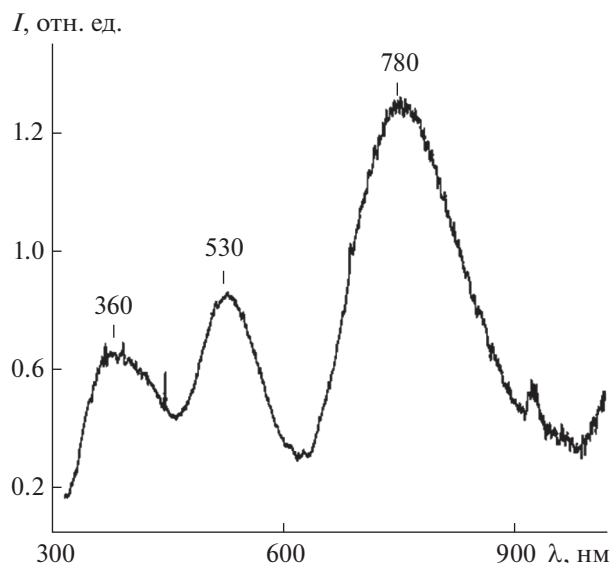


Рис. 5. Спектр катодолуминесценции пленки ZnAl_2O_4 на R -подложке сапфира.

можно предположить, что образовалась нормальная цинковая шпинель ZnAl_2O_4 . Полученные пленки цинковой шпинели с ориентацией (311) параллельно плоскости R сапфировой подложки предполагается использовать для получения магнитных пленок NFO и CFO ориентации (311) с анизотропией намагниченности типа “легкая ось” вдоль направления $\langle 311 \rangle$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.С. Лаврикову и Л.А. Задорожной за любезно предоставленные образцы кристаллитов ZnO . Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и Института физики ДНЦ РАН в части синтеза пленок со структурой шпинели и РФФИ (грант № 18-02-00515 а) в части их характеристики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phua L.X., Xu F., Ma Y.G., Ong C.K. // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 5858.
2. Lüders U., Bibes M., Bouzehouane K. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 082505.
3. Муслимов А.Э., Буташин А.В., Каневский В.М. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. Вып. 16. С. 57.
4. Каневский В.М., Буташин А.В., Муслимов А.Э. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 12. С. 17.
5. Chason E., Sheldon W., Freund L.B. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. № 15. P. 156103.

6. *Floro J.A., Chason E., Cammarata R.C., Srolovitz D.J.* // MRS Bull. 2002. V. 27. P. 19.
7. *Shirsath S.E., Liu X., Yasukawa Y. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 30074.
8. *Sharma A., Yoo S.-I.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 740. P. 536.
9. *Муслимов А.Э., Асадчиков В.Е., Буташин А.В. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. С. 703.
10. *Штрюбель Г., Циммер З.Х.* // Минералогический словарь. М.: Недра, 1987. С. 253.
11. *Chauveau J.-M., Vennéguès P., Lüigt M. et al.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 073535.
12. *Gorla C.R., Mayo W.E., Liang S., Lua Y.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 87. № 8. P. 3736.
13. *Pathak N., Ghosh P.S., Saxena S. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 3963.

Structural Features of the Spinel-Like Pseudomorphic Films on *R*-Sapphire Substrates

**A. V. Butashin, A. E. Muslimov, A. Sh. Asvarov,
A. M. Ismailov, V. A. Babaev, V. M. Kanevsky**

A suspension of submicron ZnO crystallites in acetone was applied on the epi-ready $R(10\bar{1}2)$ sapphire plates with $\sim 10 \times 10 \times 0.5$ mm in sizes. The composite was dried and annealed in air in a tube furnace at 1200°C for 60 min. According to electron and scanning probe microscopy, X-ray and electron diffraction, thin oriented ZnAl₂O₄ zinc spinel films were formed on the sapphire substrate with the mutual orientation of lattices according to the following epitaxial relationships: $(311)\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \parallel (10\bar{1}2)\text{Al}_2\text{O}_3$; $\langle 332 \rangle \text{ZnAl}_2\text{O}_4 \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle \text{Al}_2\text{O}_3$; $\langle 110 \rangle \text{ZnAl}_2\text{O}_4 \parallel \langle 1\bar{1}01 \rangle \text{Al}_2\text{O}_3$. Due to the relatively high temperature of film synthesis (1200°C) and the most intense cathode-luminescence of the film in the near IR spectrum, the formation of normal zinc spinel can be assumed. The obtained ZnAl₂O₄ films with orientation plane (311) parallel to the *R*-plane of sapphire substrate are supposed to be used to grow magnetic NiFe₂O₄ and CoFe₂O₄ films of (311) orientation with an “easy axis” magnetization anisotropy along the $\langle 311 \rangle$ direction.

Keywords: spinel, diffraction, microscopy, tension.