

УДК 537.563; 537.533.9  
EDN: IQLCWX

PACS: 52.50.Dg



## Электронно-лучевое осаждение тонкопленочного магнито-диэлектрического покрытия на основе железа и алюмооксидной керамики форвакуумным плазменным источником электронов

Д. Б. Золотухин, А. В. Тюньков, В. П. Фролова, Ю. Г. Юшков

*Описаны результаты эксперимента по осаждению тонкопленочного магнито-диэлектрического покрытия при последовательном электронно-лучевом испарении в гелии и кислороде форвакуумного диапазона давлений (5 Па) мишени из стали и алюмооксидной керамики. Методом ферромагнитного резонанса продемонстрировано наличие у покрытия магнитных свойств, рентгенографическое исследование подтвердило наличие в покрытии магнитного оксида  $Fe_3O_4$ , а измеренные оптическим профилометром толщины покрытий составили 3–6 мкм.*

*Ключевые слова:* магнито-диэлектрические покрытия, форвакуумные плазменные источники электронов, пучковая плазма.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-1-61-65

### Введение

Тонкие пленки, обладающие одновременно магнитными и диэлектрическими свойствами, используются для обеспечения электромагнитной совместимости и помехозащитности устройств, в том числе в СВЧ-диапазоне. Одним из перспективных методов синтеза таких покрытий является осаждение

пленок из многокомпонентной пучковой плазмы, генерируемой при электронно-лучевом испарении мишеней. Мощные электронные пучки в вакууме давно и успешно используются для нагрева различных металлических и других проводящих материалов, однако, создание магнито-диэлектрических покрытий требует распыления не только электропроводящих материалов, таких как железо и различные сплавы [1], но и полупроводников (ферритов) и диэлектриков (высокотемпературных керамик). На сегодняшний день электронно-лучевое испарение является одним из наиболее востребованных методов, обеспечивающих набор необходимых свойств покрытий в сочетании с высокой скоростью их осаждения и технологичностью операций. Именно электронно-лучевое испарение позволяет наносить теплозащитные покрытия на лопатки турбин [2]. Однако традиционное электронно-лучевое испарение осуществляется, как правило, в высоком вакууме  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  Па, что обусловлено, главным образом, применением оборудования с термоэмиссион-

Золотухин Денис Борисович<sup>1</sup>, с.н.с., д.ф.-м.н.

E-mail: zolotukhinden@gmail.com

Тюньков Андрей Владимирович<sup>1</sup>, доцент, к.т.н.

Фролова Валерия Петровна<sup>1,2</sup>, н.с., доцент, к.т.н.

Юшков Юрий Георгиевич<sup>1,2</sup>, в.н.с., зав. лаб., профессор, д.т.н.

<sup>1</sup> Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники.

Россия, 634050, г. Томск, просп. Ленина, 40.

<sup>2</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН.

Россия, 634055, г. Томск, просп. Академический, 2/3.

Статья поступила в редакцию 26.09.2022

После доработки 17.10.2022

Принята к публикации 31.10.2022

© Золотухин Д. Б., Тюньков А. В., Фролова В. П., Юшков Ю. Г., 2023

ными катодами. Осаждение испаренного вещества в таком вакууме приводит чаще всего к формированию сплошного слоя с поликристаллической или монокристаллической структурой. Электронно-лучевое формирование структур, в которых присутствуют диэлектрики, требует специальных подходов [3–5], связанных с необходимостью компенсации электрического заряда на поверхности диэлектрической мишени при облучении электронным пучком [6]. Проблема нейтрализации зарядки диэлектрика эффективно решается при использовании так называемых форвакуумных плазменных источников электронов [7]. Создаваемая в области повышенных давлений форвакуумного диапазона плотная пучковая плазма обеспечивает интенсивный ионный поток, компенсирующий процессы зарядки поверхности диэлектрика электронным пучком.

Целью работы являлось исследование характеристик (магнитных свойств, профиля поверхности, фазовый состав) магнито-диэлектрических покрытий, осажденных в атмосфере химически активного (кислорода) и инертного (гелий) газов в результате электронно-лучевого испарения мишеней из алюмооксидной керамики и стали с использованием форвакуумного плазменного источника электронов.

### Техника и методика эксперимента

Для осаждения пленок использовалась установка, схематически изображенная на рис. 1. Используемый для испарения мишеней сфокусированный непрерывный электронный пучок круглого сечения (диаметром в фокальном пятне 4–6 мм) генерировался форвакуумным плазменным источником на основе тлеющего разряда с полым катодом.

В эксперименте ток пучка был в диапазоне от 10 до 100 мА, а энергия от 1 до 10 кэВ. Для минимизации влияния паров испаряемого вещества на функционирование источника электронов, держатель мишени располагался на некотором удалении от оси источника, позиционирование пучка осуществлялось электромагнитной системой отклонения. Мишенями служили фрагменты из алюмооксидной керамики и стали-3, расположенные рядом друг с другом на держателе. Подложками

служили тонкие пластинки из покровного стекла либо кремния, укрепленные на держателе на некотором удалении (~ 7 см) от места попадания пучка на облучаемую мишень во избежание деформации подложек из-за теплового излучения мишени; температура подложек контролировалась пирометром MARATHON 1 МН (Raytek, США) и не превышала 80 °С. Рабочие объемы форвакуумного источника и вакуумной камеры откачивались форвакуумным насосом VocEdwards 80 до предельного вакуума 0,5 Па, после чего в камеру напускался один из рабочих газов (гелий, либо кислород) до давления 5 Па. Длительность осаждения после установки параметров источника электронов и фокусировки пучка на мишень составляла порядка нескольких минут.

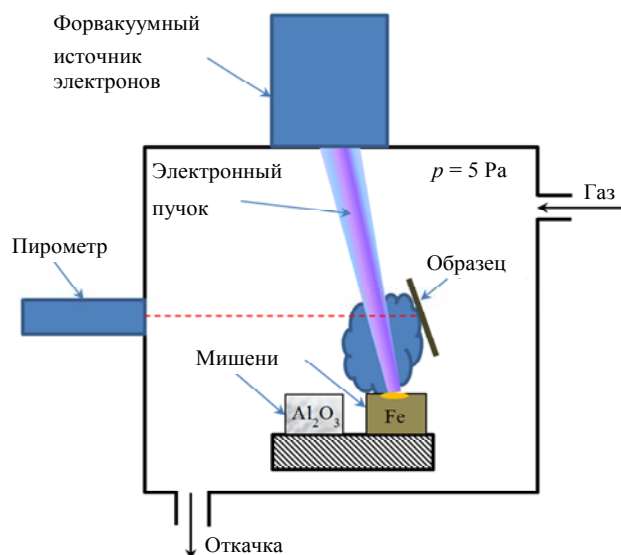


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для осаждения магнито-диэлектрических покрытий

Магнитные свойства покрытий оценивались методом ферромагнитного резонанса (ФМР) на установке, детально описанной ранее в [8]. Профиль осажденных покрытий и их толщина оценивалась профилометром Profilm3D Лаборатории химии и технологии органических материалов ТУСУР.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Профили и толщины осажденных покрытий приведены на рис. 2. Обращает на себя внимание тот факт, что вне зависимости от рабочего газа, осажденные покрытия лишены сквозных дефектов («пор»), а также макро-

частиц – крупных капель, которые наблюдались бы при чрезмерно интенсивном кипении либо взрывном испарении материала мишени. Однородность и бездефектность покрытий свидетельствует о правильном выборе режима испарения мишеней из обоих материалов.

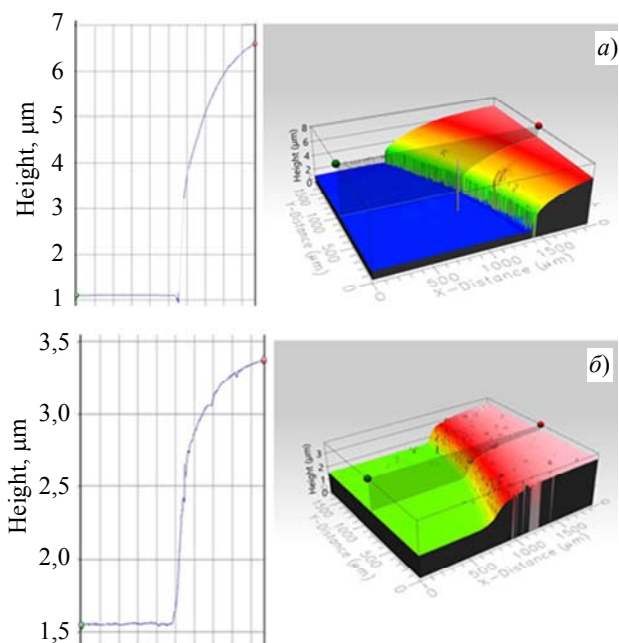


Рис. 2. Профиль и измеренные толщины образцов осажденных при испарении в гелии (а) и кислороде (б). Ток пучка 100 мА, энергия пучка 10 кэВ, длительность осаждения каждого покрытия 3 минуты, давление газа 5 Па

При осаждении покрытия в гелии (рис. 2а), в отличие от осаждения в кислороде, его поверхность лишена небольших (характерным размером в десятки микрометров) неоднородностей, а толщина почти в два раза

больше, чем для покрытия, осажденного в кислороде (рис. 2б). Вероятной причиной этого является более эффективная транспортировка электронного пучка в гелии, ведущая к повышенному энерговыделению на мишени и как следствие, более интенсивному и равномерному испарению мишени, по сравнению с кислородом. Другой причиной появления неоднородностей и пониженной толщины покрытия может быть воздействие (травление, окисление) химически активных кислородсодержащих частиц пучковой плазмы, генерируемой при напуске кислорода. Рентгенографические исследования осажденных покрытий приведены в таблице.

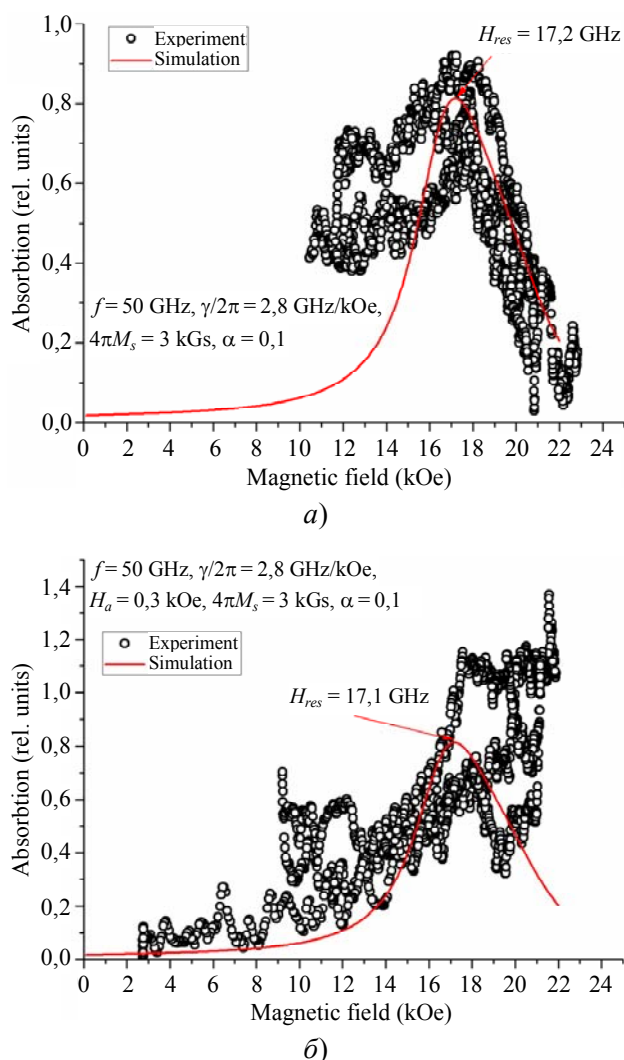
Из таблицы видно, что вне зависимости от рода напускаемого газа, в составе покрытий всегда присутствуют оксиды железа ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ) и алюминия ( $Al_2O_3$ ). Наличие оксидов в покрытиях при их получениях в инертном газе свидетельствует, во-первых, об окислении частиц испаренного вещества компонентами остаточной атмосферы (водяного пара), во-вторых, о некоторой доле молекул  $Al_2O_3$ , испаряющихся без диссоциации и конденсирующихся затем на подложке. Но влияние кислородной атмосферы все же заметно – в покрытии, полученном в этом газе, велика доля оксидов двухвалентного железа ( $FeO$ ). Следует отметить, что в составе покрытия элементы примеси материала мишени из стали-3, которых в упомянутой стали суммарно менее 3% [9], не были обнаружены. Отсутствие элементов примесей в покрытии, скорее всего, связано с тем фактом, что покрытие

Таблица

Результаты кристаллографического исследования образцов

Рабочий газ	Обнаруженные фазы в покрытии	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
Гелий	Fe 225	54	$a = 3,5068$	21	4
	$Fe_2O_3$ _96	20	$a = 8,4460$ $c = 25,1340$	24	2
	$Al_2O_3$ _167	18	$a = 4,6851$ $c = 13,0910$	21	9
	$Fe_3O_4$ 227	8	$a = 8,3715$	28	2
	Fe 225	47	$a = 3,5120$	39	1
Кислород	FeO 225	43	$a = 4,3930$	22	0.9
	$Fe_2O_3$ _96	3	$a = 8,4460$ $c = 25,1340$	24	2
	$Al_2O_3$ _167	3	$a = 4,6851$ $c = 13,0910$	21	9
	$Fe_3O_4$ 227	4	$a = 8,3699$	41	1

формирует малая доля испаренного материала, и количество осажденных на подложку атомов примеси оказывается ниже чувствительности аналитических приборов. Следовательно, для изучения возможности целенаправленного формирования доли примесей в осаждаемом покрытии (которые, безусловно, способны влиять на параметры и характеристики пленки), следует проводить дополнительные эксперименты с варьированием долей и состава этих примесей в исходной мишени. Присутствие в составе покрытий фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , обладающей ярко выраженными магнитными свойствами, позволяет ожидать наличие этих свойств и у всего покрытия. Данный тезис был подтвержден ФМР-анализом (рис. 3).



**Рис. 3.** Экспериментальный и расчет ФМР образцов осажденных в гелии (а) и кислороде (б) при давлении 5 Па. Подложка – тонкая стеклянная пластинка размером 5,2 на 2,6 мм

Из рис. 3 следует, что покрытия независимо от рода плазмообразующего газа обла-

дают магнитными свойствами, что выражается в наличии пика резонансного поглощения электромагнитной волны частотой 50 Гц при внешнем магнитном поле индуктивностью 17,1–17,2 кЭ. Оцененная из резонансной кривой эффективная намагниченность образцов  $4\pi M_s$  составила величину 3 кГс, что значительно меньше, чем эта величина для цельного железа ( $\sim 22 \text{ кГс}$ ). Вместе с низкой амплитудой и зашумленностью сигнала, эти факты свидетельствуют о наличии заметного количества структурных дефектов в железосодержащем (магнитном) слое тонкой пленки, которые накопились, возможно, вследствие низких температур осаждения этого слоя подложки. Возможным улучшением качества магнитных свойств покрытия стало бы повышение температуры подложки, вместе с понижением уровня предельного вакуума в камере и уменьшением доли водяных паров в остаточной атмосфере.

### Заключение

При последовательном испарении мишеней из алюмооксидной керамики и железосодержащего вещества (стали-3) получены тонкие (3–6 мкм) покрытия, обладающие как диэлектрическими (за счет алюмооксидного слоя), так и магнитными (за счет железа и его высших оксидов) свойствами. Исследования профиля покрытий не выявили существенных структурных дефектов, в виде, например, следов пробоев либо макро-капель, характерных, например, для вакуумно-дугового способа осаждения тонких пленок. Несмотря на обнаруженные методом ферромагнитного резонанса магнитные свойства у этих покрытий, низкий уровень и высокая зашумленность сигнала резонансного поглощения свидетельствует о необходимости дальнейшего совершенствования режимов осаждения таких покрытий с целью улучшения их именно магнитных свойств.

*Отработка методов осаждения комбинированного покрытия выполнялась в рамках Гранта Президента (МК-1399.2022.4). Анализ характеристик осажденных покрытий осуществлялся при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 20-08-00370 А).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hasan M., Shafi M. N., Siddiquy M. N., Rahim M. A., Islam M. / Journal of Scientific Research. 2016. Vol. 8. № 1. P. 21–28.
2. Tamarin Y. Protective Coatings for Turbine Blades. – ASM International, 2002.
3. Lyado N. M., Bazarov V. V., Vagizov F. G., Vakhitov I. R., Dulov E. N., Kashapov R. N., Noskov A. I., Khaibullin R. I., Shustov V. A., Faizrakhmanov I. A. / Applied Surface Science. 2016. Vol. 378. P. 114–119.
4. Sikola T., Spousta J., Dittrichova L., Stran-sky M., Zlamal J., Matejka F., Nebojsa A., Zemek J., Perina V., Rafaja D., Ranno L. / Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 1999. Vol. 148. P. 907–911.
5. Riedel R., Chen I. W. Ceramic Science and Technology. – New York: John Wiley & Sons, 2011.
6. Burdovitsin V. A., Klimov A. S., Oks E. M. / Technical Physics Letters. 2009. Vol. 35. P. 511–513.
7. Li W.-Q., Mu K., Xia R.-H. / Micron. 2011. Vol. 42. № 5. P. 443–448.
8. Zolotukhin D. B., Tyunkov A. V., Yushkov Yu. G., Zhuravlev V. A. / Ceramics International. 2021. Vol. 47. P. 34704–34711.
9. Электронный ресурс: <https://truststal.by/stati/55-stal-st3-khimicheskij-sostav-i-svoystva.html> (дата обращения: 31.10.2022).

PACS: 52.50.Dg

## Electron-beam deposition of a thin-film magneto-dielectric iron and alumina based coating by a fore-vacuum plasma electron source

*D. B. Zolotukhin<sup>1</sup>, A. V. Tyunkov<sup>1</sup>, V. P. Frolova<sup>1,2</sup> and Yu. G. Yushkov<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics  
40 Lenin Ave., Tomsk, 634050, Russia  
E-mail: ZolotukhinDen@gmail.com

<sup>2</sup> Institute of High Current Electronics SB RAS  
2/3 Academicheskyy Ave., Tomsk, 634055, Russia

*Received 26.09.2022; revised 17.10.2022; accepted 31.10.2022*

***The results of an experiment on a thin-film magneto-dielectric coating deposition under successive electron-beam radiation in helium and oxygen at a fore-vacuum pressure (5 Pa) of samples made of steel and alumina ceramics are described. The presence of a coating of magnetic properties was demonstrated by the method of ferromagnetic resonance, the X-ray study confirmed the presence of a coating of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic oxide, and the coatings measured by an optical profilometer were 3–6 μm.***

**Keywords:** magneto-dielectric coatings, fore-vacuum plasma electron sources, beam plasma.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-1-61-65

## REFERENCES

1. Hasan M., Shafi M. N., Siddiquy M. N., Rahim M. A. and Islam M., Journal of Scientific Research **8** (1), 21–28 (2016).
2. Tamarin Y. Protective Coatings for Turbine Blades, ASM International, 2002.
3. Lyado N. M., Bazarov V. V., Vagizov F. G., Vakhitov I. R., Dulov E. N., Kashapov R. N., Noskov A. I., Khaibullin R. I., Shustov V. A. and Faizrakhmanov I. A., Applied Surface Science **378**, 114–119 (2016).
4. Sikola T., Spousta J., Dittrichova L., Stran-sky M., Zlamal J., Matejka F., Nebojsa A., Zemek J., Perina V., Rafaja D. and Ranno L., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **148**, 907–911 (1999).
5. Riedel R. and Chen I. W., Ceramic Science and Technology, New York, John Wiley & Sons, 2011.
6. Burdovitsin V. A., Klimov A. S. and Oks E. M., Technical Physics Letters **35**, 511–513 (2009).
7. Li W.-Q., Mu K. and Xia R.-H., Micron **42** (5), 443–448 (2011).
8. Zolotukhin D. B., Tyunkov A. V., Yushkov Yu. G. and Zhuravlev V. A., Ceramics International **47**, 34704–34711 (2021).
9. See website <https://truststal.by/stati/55-stal-st3-khimicheskij-sostav-i-svoystva.html> (available at 31.10.2022).