

УДК 537.563; 537.533.9

EDN: JRVZZV



PACS: 52.50.Dg

О влиянии подслоя хрома на магнитные свойства магнито-диэлектрических покрытий на основе никеля и оксида алюминия при их осаждении в форвакуумной области давлений

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

Приводятся результаты исследования влияния подслоя хрома на магнитные свойства (эффективную намагниченность насыщения) магнито-диэлектрических покрытий, состоящих из тонких (1,2–1,8 мкм) слоев магнитных металлов (никеля, железа) и алюмооксидной керамики, и получаемых при испарении мишеней электронным пучком в форвакуумном диапазоне (5–8 Па) давлений гелия. Обнаружено, что добавление подслоя хрома ухудшает магнитные свойства пленок, поэтому синтез магнито-диэлектрических покрытий в описанных условиях целесообразно осуществлять без такого подслоя.

Ключевые слова: магнито-диэлектрические покрытия, тонкие пленки, железо, никель, алюмооксидная керамика, форвакуумные плазменные источники электронов, пучковая плазма.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-3-73-78

Введение

Использование подслоя, состоящего из одного или нескольких слоев металлов (титана, циркония, хрома, молибдена, гафния, вольфрама, тантала, ванадия или ниобия) широко используется для обеспечения надежной адгезии вышележащих слоев тонкопленочного

покрытия с подложкой. Одним из наиболее распространенных металлов, используемых для получения адгезионного подслоя, особенно при нанесении покрытий на алюминиевые изделия, является хром [1–3]. Причиной тому является совокупность примечательных свойств этого вещества: высокий коэффициент диффузии, низкий коэффициент температурного линейного расширения [4] и высокое давление насыщенных паров, обеспечивающее удобство возгонки его паров с последующей конденсацией на подложке. Давление насыщенных паров хрома превышает соответствующий параметр для большинства магнитных (Fe, Ni), конструкционных (Ti) и тугоплавких (Mo, W, Ta) металлов практически во всем диапазоне температур [5]. Благодаря этим свойствам слои хрома находят свое применение при синтезе тонкопленочных магнитных покрытий в высоком вакууме [6–8]. Использование для получения паров форвакуумных плазменных источников электронов, способных эффективно испарять диэлектрики

Золотухин Денис Борисович¹, с.н.с., д.ф.-м.н.

E-mail: zolotukhinden@gmail.com

Тюньков Андрей Владимирович¹, доцент, к.т.н.

Фролова Валерия Петровна^{1,2}, н.с., доцент, к.т.н.

Юшков Юрий Георгиевич^{1,2}, в.н.с., зав. лаб.,

профессор, д.т.н.

¹Томский государственный университет систем

управления и радиоэлектроники.

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

²Институт сильноточной электроники СО РАН.

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

Статья поступила в редакцию 17.02.2023

После доработки 27.02.2023

Принята к публикации 9.03.2023

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

при повышенных давлениях среднего вакуума (уровня единиц Па), открыло возможность синтеза не только магнитных, но и магнито-диэлектрических покрытий, в которых магнитные свойства обеспечивались при непосредственном электронно-лучевом испарении магнитных металлов (например, железа), а диэлектрические – алюмооксидной керамики; действительная часть относительной диэлектрической проницаемости таких покрытий составила от 6 до 2×10^3 , а мнимая – от 10^7 до 10^2 , с удельной проводимостью типичной для диэлектриков и находящейся в диапазоне 10^{-2} – 10^{-7} См/м [9].

Ранее обнаружено [9], что при синтезе в форвакууме магнито-диэлектрических покрытий, состоящих из железа и оксида алюминия, магнитные свойства сильно зависят от давления и рода газа и заметно ухудшаются (кривые ферромагнитного резонанса уширяются с уменьшением амплитуды) при использовании в качестве плазмообразующего газа химически-активного кислорода и повышения его давления до 8–10 Па. Помимо варьирования параметров рабочего газа, альтернативным путем улучшения магнитных свойств покрытий может быть добавление подслоя, способного нивелировать возможные дефекты в магнитном слое. Таким образом, целью данной работы было изучение возможности улучшения магнитных свойств покрытий, состоящих из никеля и оксида алюминия, при их синтезе в форвакуумной области давлений в инертном газе – гелии, за счет использования подслоя хрома, осажденного в этом же эксперименте электронно-лучевым испарением мишени из хрома форвакуумным источником электронов.

Техника и методика эксперимента

Покрyтия наносились в едином вакуумном цикле электронно-лучевым испарением в форвакууме. Внутри рабочей камеры были размещены 3 графитовых тигля с разными материалами: фрагменты хрома, никеля (либо стали-3 как источника железа) и алюмооксидной керамики. Источником непрерывного электронного пучка служил форвакуумный плазменный источник электронов на основе тлеющего разряда с полым катодом [10].

Рабочие объемы форвакуумного источника и вакуумной камеры откачивались форвакуумным насосом VocEdwards 80 до предельного вакуума 0,5 Па. Рабочим газом служил гелий, который напускался в камеру до рабочего давления 5–8 Па. После установления рабочего давления, электронный пучок, создаваемый при фиксированном токе эмиссии 100 мА, последовательно фокусировался на каждую из мишеней, и, с постепенно увеличивающейся мощностью, определяемой ускоряющим пучком напряжением величиной от 6 до 10 кВ, нагревал и испарял ее, формируя многокомпонентную плазму, состоящую из частиц рабочего газа и испаренного вещества. Покрyтия осаждались из этой плазмы при конденсации паров на подложке и кремниевом свидетеле, размещенных на держателе (квадратная тонкая металлическая пластина размером 5 см на 5 см).

В качестве подложки использовалась тонкая прямоугольная корундовая пластинка толщиной 0,5 мм, длиной 5,2 мм и шириной 2,6 мм, размеры которой были обусловлены внутренним сечением прямоугольного волновода установки для оценки магнитных свойств методом ферромагнитного резонанса (ФМР), детально описанной в работе [9]. Подложка была укреплена на держателе зажатием ее длинных граней между двумя изогнутыми металлическими пластинами. Свидетель использовался для измерения толщины осажденного покрытия микроинтерферометром Линника МИИ-4 (АО ЛОМО, Санкт-Петербург, Россия). Расстояние между тиглями и подложкой было выбрано величиной 5–6 см исходя из достижения компромисса: с одной стороны, достаточного потока испаренного вещества, и, с другой стороны, предотвращения термической деформации подложки. Вследствие высокой летучести хрома, во избежание испарения уже осажденной на образец пленки хрома, температура образца контролировалась в процессе испарения всех трех мишеней и не превышала 80 градусов по Цельсию. Длительность осаждения каждого слоя покрытия отсчитывалась с момента визуально определяемого формирования капли расплава на поверхности облучаемой пучком мишени.

В результате эксперимента были получены покрyтия, описанные в таблице.

Таблица

Параметры полученных покрытий

Номер образца	Осажденное покрытие	Длительность осаждения всех слоев, секунд	Общая толщина, нм
1	Cr-Ni-Al ₂ O ₃	120 (25 – Cr, 35 – Ni, 60 – Al ₂ O ₃)	1775
2	Cr-Ni-Al ₂ O ₃	60 (10 – Cr, 20 – Ni, 30 – Al ₂ O ₃)	1210
3	Ni-Al ₂ O ₃	120 (60 – Ni, 60 – Al ₂ O ₃)	1465
4	Cr-Fe-Al ₂ O ₃	120 (25 – Cr, 35 – Fe, 60 – Al ₂ O ₃)	1745

Результаты эксперимента и их обсуждение

Основные результаты эксперимента изложены на рисунках 1–3. В образцах № 1 (Cr-Ni-Al₂O₃) и № 2 (Cr-Ni-Al₂O₃) ФМР не обнаружен (рис. 1).

В образце № 3 (Ni-Al₂O₃) ФМР наблюдается, вместе с дополнительным немагнитным резонансом, ухудшающим качество магнитных свойств (рис. 2). Этот немагнитный резонанс проявляется в виде направленных вниз пиков на зависимости коэффициента поглощения от магнитного поля.

Оценка величины эффективной намагниченности насыщения $4\pi M_s$ дает величину $5,9 \pm 1,0$ кГс, что близко к намагниченности массивного никеля, которая, по разным дан-

ным, равна от 6,1 до 6,3 кГс. Таким образом, магнитные свойства этого образца обеспечены именно металлическим слоем никеля, а не какого-либо содержащего его синтезированного в толще пленки химического соединения.

В образце № 4 (Cr-Fe-Al₂O₃, рис. 3), в целом четкого ферромагнитного резонанса не наблюдается, но можно заметить на некоторых частотах (50–54 ГГц) зашумленный сигнал ФМР. Оценка намагниченности по сигналам на этих частотах дает вместо табличного значения 22 кГс для железа значение около 27 кГс. Такое завышенное значение объясняется, скорее всего, высокой погрешностью измерений, вызванной малым уровнем сигнала и высоким уровнем шумов из-за большого количества дефектов в покрытии.

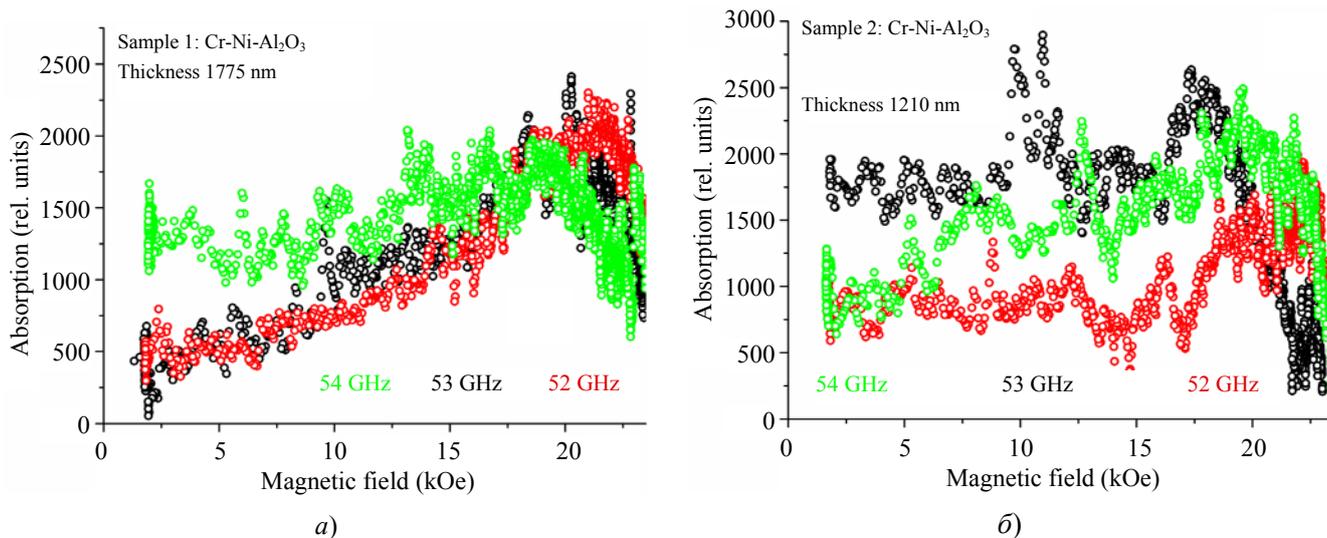


Рис. 1. ФМР образцов Cr-Ni-Al₂O₃, осажденных в течение 120 (№ 1, а) и 60 секунд (№ 2, б)

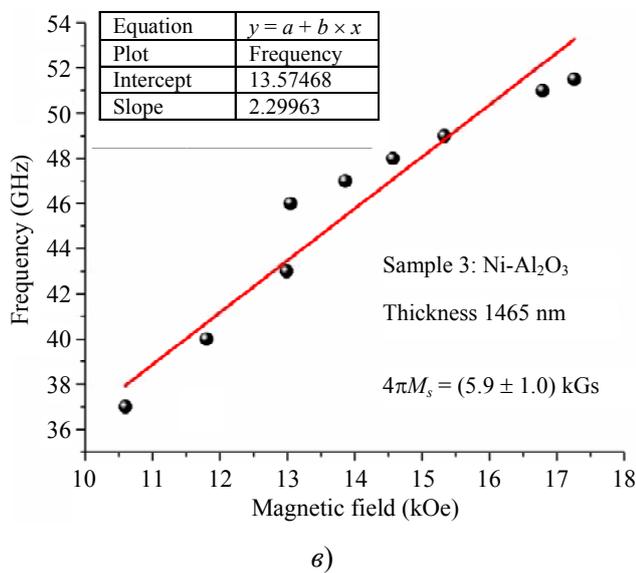
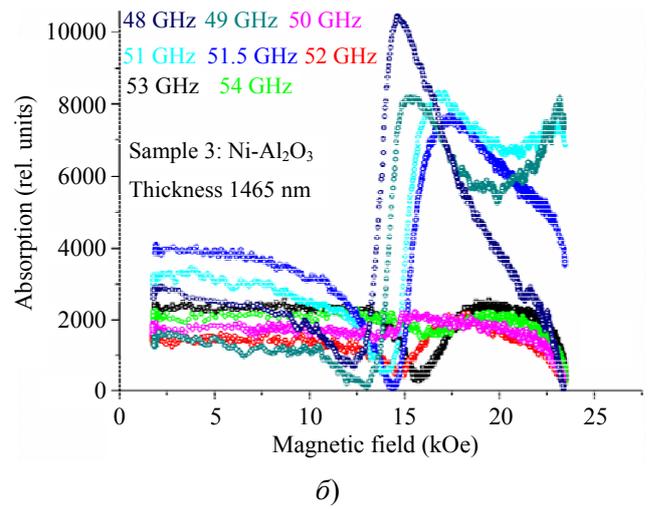
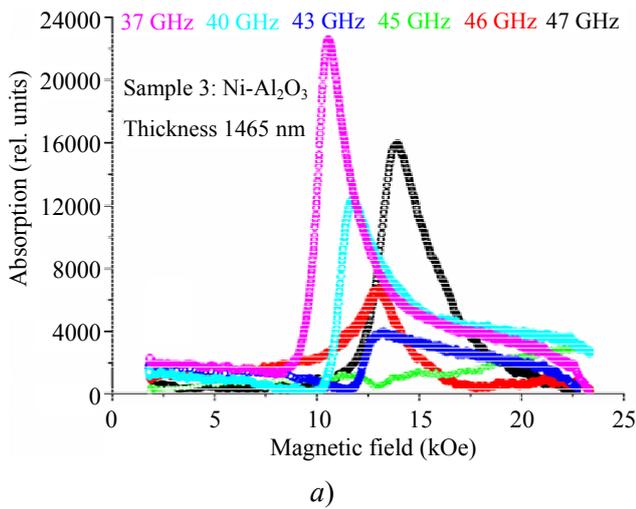


Рис. 2. ФМР образца № 3 (Ni-Al₂O₃) в диапазоне частот 37–47 ГГц (а), 48–54 ГГц (б), а также взаимосвязь частоты и резонансного магнитного поля (в) в диапазоне 37–54 ГГц

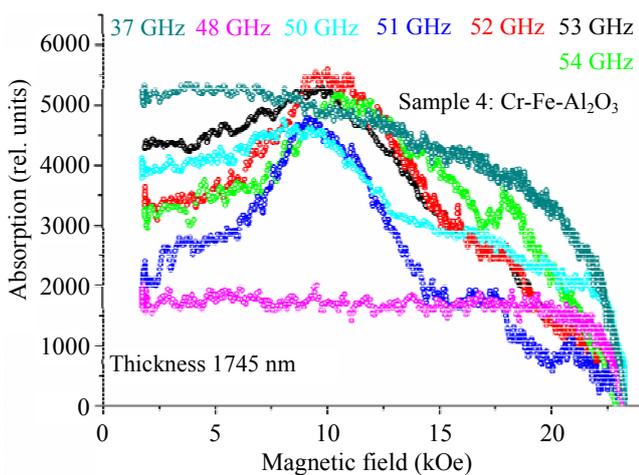


Рис. 3. ФМР образца № 4 (Cr-Fe-Al₂O₃)

Анализируя результаты, приведенные на рис. 1–3, можно заключить, что добавка подслоя хрома скорее ухудшает магнитные свой-

ства покрытий, нежели улучшает их. Так, в содержащем хром образце № 1 (Cr-Ni-Al₂O₃), несмотря на большую толщину, чем образец № 3 (Ni-Al₂O₃), сигнал ФМР отсутствует, в то время как в последнем образце ФМР детектируется в широком диапазоне частот. Одной из возможных причин может быть тот факт, что в обоих образцах, при сходной общей толщине, толщина непосредственно магнитного материала Ni может быть различной, и для образца № 1 меньше, чем для образца № 3. Полученное ранее в аналогичных условиях покрытие Fe-Al₂O₃ [9] имело гораздо более ярко выраженный сигнал ФМР, чем покрытие с подслоем из хрома (рис. 3). Следует заключить, что вопрос о позитивном влиянии подслоя хрома на магнитные свойства пленок требует дальнейшего исследования.

Заключение

Синтезированы слоистые магнито-диэлектрические покрытия, содержащие магнитные слои из железа и никеля, и диэлектрические слои из алюмооксидной керамики, методом электронно-лучевого испарения мишеней в инертном газе форвакуумного диапазона давлений. Обнаружено, что при добавлении подслоя из хрома, магнитные свойства покрытий ухудшаются. Возможной физической причиной этого может быть высокая летучесть и окисляемость хрома, приводящая к образованию толстого окисленного подслоя на подложке, а высокая диффузия хрома и его соединений в толщу вышележащих магнитных слоев увеличивает число дефектов в них и, следовательно, снижает магнитные свойства.

Отработка методов осаждения железных и никелевых покрытий выполнялась в рамках Гранта Президента (МК-1399.2022.4). Анализ характеристик осажденных покрытий осуществлялся при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках конкурса FEWM-2021-0013. Авторы выражают благодарность Журавлеву В. А. (ТГУ) за проведение измерений магнитных свойств покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилина Т. И. Технология тонкопленочных микросхем. – Томск: ТУСУР, 2006.
2. Мансуров Г. Н., Петрий О. А. Электрохимия тонких металлических пленок: монография. – М.: МГОУ, 2011.
3. Борыняк Л., Непочатов Ю. / Технологии в электронной промышленности. 2007. Т. 5. С. 67–71.
4. Электронный ресурс: https://temperatures.ru/pages/temperaturnyi_koefficient_lineinogo_rasshireniya (дата обращения: 03.02.2023).
5. Электронный ресурс: <https://www.kaybrazing.com/brazing-articles/1000970-don-t-vacuum-braze-metals-containing-zinc.html> (дата обращения: 27.02.2023).
6. Зайончковский В. С., Аунг Ч. Ч., Миляев И. М., Перов Н. С., Прохоров И. А., Климов А. А., Андреев А. В. / Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21. № 4. С. 505–518.
7. 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.
8. Riedel R., Chen I. W. Ceramic Science and Technology. – New York: John Wiley & Sons, 2011.
9. Zolotukhin D. B., Tyunkov A. V., Yushkov Yu. G., Zhuravlev V. A. / Ceramics International. 2021. Vol. 47. P. 34704–34711.
10. Бурдовицин В. А., Климов А. С., Медовник А. В., Окс Е. М., Юшков Ю. Г. Форвакуумные плазменные источники электронов. – Томск: Изд-во Томск. ун.-та, 2014.

PACS: 52.50.Dg

Effect of chromium sub-layer on the magnetic properties of nickel- and alumina-based magneto-dielectric coatings deposited in forevacuum

D. B. Zolotukhin¹, A. V. Tyunkov¹, V. P. Frolova^{1,2} and Yu. G. Yushkov^{1,2}

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

² Institute of High Current Electronics SB RAS
2/3 Academicheskoy Ave., Tomsk, 634055, Russia

Received 17.02.2023; revised 27.02.2023; accepted 9.03.2023

We present our research of the effect of a chromium sublayer on the magnetic properties (effective saturation magnetization) of the magneto-dielectric coatings consisting of 1.2–1.8 μm thin layers of magnetic metals (nickel, iron) and alumina ceramics, obtained by electron-beam evaporation of the targets in helium at fore-vacuum (5–8 Pa) pressures. We found that, contra-

ry to what was expected, the addition of a chromium sublayer deteriorates the magnetic properties of the films; therefore, it seems that it is more productive to synthesize such magneto-dielectric coatings under the described conditions without such sublayer.

Keywords: magneto-dielectric coatings, thin films, iron, nickel, alumina, fore-vacuum plasma electron sources, beam plasma.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-3-73-78

REFERENCES

1. Danilina T. I., Technology of thin-film micro-circuits, Tomsk, TUSUR, 2006 [in Russian].
2. Mansurov G. N. and Petriy O. A., Electrochemistry of thin metallic films: monograph. Moscow, MGOU, 2011 [in Russian].
3. Borynyak L. and Nepochatov Yu., Technologies in electronic industry **5**, 67–71 (2007) [in Russian].
4. Electronic resource: https://temperatures.ru/pages/temperaturnyi_koefficient_lineinogo_rasshireniya (access date: 03.02.2023).
5. Electronic source: <https://www.kaybrazing.com/brazing-articles/1000970-don-t-vacuum-braze-metals-containing-zinc.html> (access date: 27.02.2023).
6. Zaionchkovsky V. S., Aung C. C., Milyaev I. M., Perov N. S., Prokhorov I. A., Klimov A. A. and Andreyev A. V., Condensed media and inter-phase boundaries **21** (4), 505–518 (2019).
7. 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).
8. Riedel R. and Chen I. W., Ceramic Science and Technology, New York, John Wiley & Sons, 2011.
9. Zolotukhin D. B., Tyunkov A. V., Yushkov Yu. G. and Zhuravlev V. A., Ceramics International **47**, 34704–34711 (2021).
10. Burdovitsin V. A., Klimov A. S., Medovnik A. V., Oks E. M. and Yushkov Yu. G., Fore-vacuum plasma electron sources, Tomsk, Tomsk University Press, 2014 [in Russian].