

PACS numbers: 61.05.ср, 68.08.Вс, 68.37.Нк, 68.65.Ас, 75.70.-і, 78.30.-j, 81.20.Fw

## Влияние условий золь–гель-синтеза на свойства тонких плёнок гексаферрита бария М-типа

Е. Д. Соловьева, Е. В. Пашкова, А. Г. Белоус, Л. М. Кальзада\*

*Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины,  
просп. Акад. Палладина, 32/34,  
03680, МСП, Киев-142, Украина  
\*Instituto de ciencia de materials de Madrid,  
Sor Juana Ines de la Cruz, 3,  
28049 Madrid, Spain*

Разработаны плёнообразующие растворы для получения тонких нанокристаллических плёнок гексаферрита бария (ГФБ) М-типа. Методом ‘spin-coating’ синтезированы тонкие плёнки ГФБ с равномерным распределением ионов бария и железа на поверхности плёнки толщиной 200 нм, с зёрнами в виде стержней ( $d_{\text{ср}} = 62$  нм,  $l_{\text{ср}} = 320$  нм,  $l_{\text{ср}}/d_{\text{ср}} = 5$ ) и высоким уровнем магнитных характеристик ( $H_{\text{с}\perp} = 334,23$  кА/м и  $M_{\text{с}\perp} = 0,005$  ему;  $H_{\text{с}\parallel} = 167,11$  кА/м и  $M_{\text{с}\parallel} = 0,003$  ему).

Розроблено плівкоутворювальні розчини для одержання тонких нанокристалічних плівок гексафериту барію (ГФБ) М-типу. Методом ‘spin-coating’ синтезовано тонкі плівки ГФБ з рівномірним розподілом йонів барію і заліза на поверхні плівки товщиною у 200 нм, із зернами у вигляді стрижнів ( $d_{\text{ср}} = 62$  нм,  $l_{\text{ср}} = 320$  нм,  $l_{\text{ср}}/d_{\text{ср}} = 5$ ) та високим рівнем магнетних характеристик ( $H_{\text{с}\perp} = 4334,23$  кА/м і  $M_{\text{с}\perp} = 0,005$  ему;  $H_{\text{с}\parallel} = 167,11$  кА/м і  $M_{\text{с}\parallel} = 0,003$  ему).

The film-forming solutions to fabricate thin nanocrystalline films are developed. The thin films of the M-type barium hexaferrite (BHF) with the thickness of 200 nm, rod-like grains ( $d_{\text{av}} = 62$  nm,  $l_{\text{av}} = 320$  nm,  $l_{\text{av}}/d_{\text{av}} = 5$ ), and high magnetic characteristics ( $H_{\text{c}\perp} = 334.23$  kA/m,  $M_{\text{c}\perp} = 0.005$  emu;  $H_{\text{c}\parallel} = 167.11$  kA/m,  $M_{\text{c}\parallel} = 0.003$  emu) are fabricated by means of the ‘spin-coating’ method, and the uniform distribution of Ba and Fe ions over the film surface is demonstrated.

**Ключевые слова:** гексаферрит бария, тонкие плёнки, золь–гель-синтез, магнитные характеристики, микроструктура.

(Получено 19 ноября 2013 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Гексаферрит бария со структурой магнетоплюмбита (ГФБ М-типа) характеризуется относительно высокими значениями коэрцитивной силы ( $H_c$ ) и остаточной намагниченности ( $M_r$ ), что обусловлено высокой одноосной магнитокристаллической анизотропией, которая совпадает с гексагональной осью  $c$  [1]. Такие свойства в сочетании с химической стабильностью, коррозионной стойкостью, а также с дешевизной исходных компонентов, определяют перспективность использования ГФБ М-типа. Для технических применений важным является синтез нанокристаллических тонких плёнок. Такие плёнки могут находить своё применение в системах высокоплотной записи с низким уровнем шумов, а также в СВЧ-приборах [2, 3].

Тонкие нанокристаллические плёнки ГФБ М-типа могут быть получены различными химическими и физическими методами синтеза [4–7]. Одним из перспективных методов получения плёнок ГФБ является золь–гель-технология, что объясняется возможностью получения нанокристаллических тонких высокоплотных однородных плёнок с высоким уровнем магнитных характеристик и без использования дорогостоящего оборудования [8–10].

Синтез нанокристаллических высокоплотных однородных плёнок зависит от многих факторов, в частности от: адгезии плёнокообразующих растворов к подложке (угла смачивания, вязкости геля), скорости нанесения плёнки на подложку (для техники ‘spin-coating’ — скорости вращения подложки), условий термообработки и др.

Поэтому исследования условий синтеза тонких нанокристаллических золь–гель-плёнок ГФБ М-типа с высоким уровнем магнитных характеристик является актуальным.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные золь–гель-прекурсоры плёнок ГФБ получали методом Печини. В качестве исходных реагентов были использованы аналитически чистые соли  $Ba(NO_3)_2$  и  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , лимонная кислота (СА), этиленгликоль (EG) и водный 25% раствор аммиака. Нитраты железа и бария (в соотношении  $Fe:Ba = 12$ ) растворяли в дистиллированной воде. Концентрация ионов бария составляла 0,08, 0,16, 0,24 и 0,30 моль/л. К водному раствору нитратов солей добавляли лимонную кислоту в соотношении к общей концентрации катионов металлов (мол.)  $СА/М = 1,5$ . После гомогенизации (при 360–370 К и перемешивании в течение 5 мин) к раствору добавляли этиленгликоль (EG). Молярное отношение лимонной кислоты к этиленглико-

лю составляло 1/3 (для раствора с концентрацией ионов бария равной 0,08 моль/л) и 1/5 (концентрация ионов бария составляет 0,08, 0,16, 0,24 и 0,30 моль/л). К полученному раствору при непрерывном перемешивании добавляли 25%-водный раствор аммиака до достижения pH = 8. Полученные растворы нагревали до  $T = 353$  К в течение 15, 30, 45, 60, 75 и 90 минут.

ИК-спектры воздушно-сухих и прокалённых (при  $T = 573, 723, 873$  и  $1073$  К в течение 1 ч) золь-гель-порошков снимали на спектрометре Specord-M31 в области  $200-4000$  см<sup>-1</sup>. Образцы для исследований готовили в виде таблеток с KBr.

Вязкость плёнообразующего раствора определяли на капиллярном стеклянном вискозиметре ВПЖ-4. Кинематическую вязкость плёнообразующих растворов определяли по формуле:

$$V = \frac{g}{980,7} \tau \cdot 0,01187,$$

где  $V$  — кинематическая вязкость жидкости в сантистоксах (сСт);  $g$  — ускорение силы тяжести в месте измерения в см/сек<sup>2</sup>;  $\tau$  — время истечения жидкости в секундах.

Полученные гели наносили методом ‘spin-coating’ (при 3600 об/мин в течение 20 с) на поверхность подложек поликора  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Каждый слой подвергали термообработке при  $T = 473$  К и  $T = 673-683$  К. Окончательную термообработку плёнок выполняли при  $T = 973, 1073$  и  $1173$  К.

Полученные тонкие нанокристаллические плёнки ГФБ были исследованы методом рентгенофазового (РФА) анализа на дифрактометре ДРОН-3М (CuK<sub>α</sub>-излучение, съёмка в каждой точке 10 с). В качестве внешних стандартов использовали SiO<sub>2</sub> (стандарт 2θ) и сертифицированный стандарт интенсивности — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11]. Для РФА использовали базу данных JCPDS.

Микрофотографии плёнок были получены методом сканирующей микроскопии (микроскоп FEG-SEM, фирмы Nova Nanosem 230 FEI, Хиллсборо, Орегон). Плёнки также исследовались с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX) в сочетании со сканирующей электронной микроскопией (СЭМ).

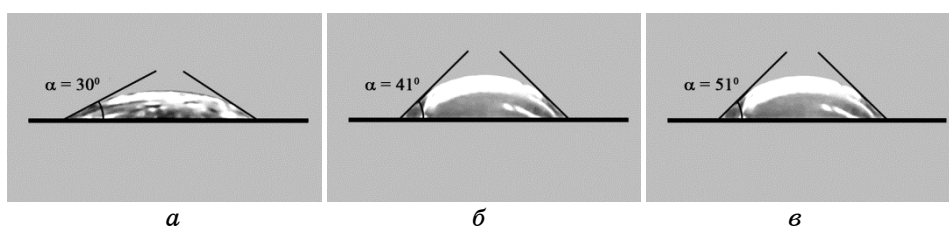
Магнитные измерения характеристики плёнок выполняли в вибрационном магнитометре (VSM, MLVSM9 MagLab 9 Т, Оксфорд инструмент). Образцы помещали параллельно и перпендикулярно к магнитному полю, кривые намагничивания регистрировали при 295 К, в поле ±5 Тл при 0,5 Тл/мин.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведены результаты исследования влияния продол-

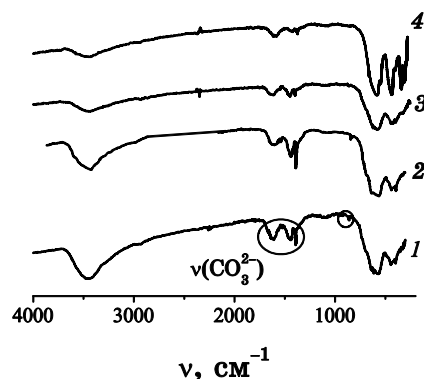
**ТАБЛИЦА 1.** Вязкость золь-гель-систем в зависимости от соотношения  $CA/EG$ , концентрации ионов бария и времени кипячения  $t$ .

№ образца	$CA/EG$	Концентрация ионов бария, моль/л	Вязкость золь-гель-системы ( $\eta$ , сСт) после термообработки при 353К в течение различного времени ( $t$ , мин.)						Стабильность геля (кол-во дней)
			15 мин	30 мин	45 мин	60 мин	75 мин	90 мин	
1	1/3	0,08	2,67	2,97	3,12	3,29	3,45	3,63	10
2	1/5	0,08	2,87	3,07	3,30	3,56	3,72	3,85	12
3	1/5	0,16			3,67	3,96	4,32		20
4	1/5	0,24			3,72	4,26	4,82		20
5	1/5	0,30			4,02	4,53	5,32		25

**Рис. 1.** Угол смачивания плёнкообразующего раствора (образец № 5) на подложке  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от его вязкости.  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — образцы с вязкостью 4,02, 4,53 и 5,32 сСт соответственно.

жительности термообработки ( $t$ , мин), соотношения лимонной кислоты к этиленгликолю ( $CA/EG$ ) и концентрации ионов бария на вязкость золь-гель-систем ( $\eta$ ). Из таблицы 1 видно, что вязкость увеличивается с увеличением времени термообработки, концентрации этиленгликоля и ионов бария. С увеличением вязкости увеличивается стабильность гелей.

При нанесении на подложку поликора ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) плёнкообразующего раствора (ПОР) с концентрацией ионов бария, равной 0,08 моль/л (табл. 1, образцы 1 и 2) и с различным временем термообработки определено, что лучшая адгезия наблюдается для гелей с соотношением  $CA/EG = 1/5$  и величиной вязкости, измеренной в интервале 3,30–3,85 сСт. При использовании данных гелей были синтезированы нанокристаллические плёнки ГФБ М-типа с разным количеством слоёв (от 4 до 10). Однако, даже на плёнках с 10 слоями, полученных после термообработки при  $T = 1073\text{--}1273\text{ К}$ , кристаллических фаз ГФБ не обнаружено. Это объясняется низкой концентрацией исходных ионов металлов и, соответственно, низким выходом ГФБ.



**Рис. 2.** ИК-спектры золь-гель-образцов ГФБ, полученных при соотношении  $Ca/EG = 1/5$  и различных температурах прокаливания. 1, 2, 3, 4 — образцы после термообработки при  $T = 573, 723, 873$  и  $1073$  К соответственно.

В связи с этим для синтеза плёнок ГФБ были использованы ПОР с большей концентрацией ионов бария равной 0,16, 0,24 и 0,30 моль/л и с соотношением  $Ca/EG = 1/5$ . Из таблицы 1 видно, что вязкость полученных ПОР в зависимости от времени термообработки (45–75 мин.), колеблется в пределах 3,67–5,32 сСт. При нанесении данных гелей на подложку было показано, что гели с концентрацией ионов бария, равной 0,3 моль/л (образец № 5) характеризуются хорошей адгезией. Поэтому, для того, чтобы определить оптимальное время термообработки плёнкообразующего раствора образца № 5, при которой обеспечивается наилучшая адгезия к подложке, определили его угол смачивания после термообработки в течение 45, 60 и 75 мин. с вязкостью равной 4,02, 4,53 и 5,32 сСт соответственно (рис. 1). Как видно из рис. 1, наименьший угол смачивания, а соответственно, и наилучшая адгезия к поверхности подложки  $\alpha-Al_2O_3$  характерны для ПОР с вязкостью 4,02 сСт, полученного при термообработке в течение 45 мин. Поэтому в дальнейшем, для синтеза плёнок ГФБ использовали ПОР образца № 5 (концентрация ионов бария равна 0,3 моль/л,  $\eta = 4,02$  сСт).

Для определения условий предварительной термообработки плёнок были получены результаты ИК-спектроскопии прокалённых в интервале  $T = 673–1073$  К прекурсоров, полученных золь-гель-методом (рис. 2). Из рисунка 2 видно, что на ИК-спектре прокалённого при  $T = 873$  К образца происходит уменьшение интенсивности колебаний  $CO_3^{2-}$  групп, что указывает на разложение карбоната бария и практически полную деструкцию органической составляющей. В связи с этим предварительную термообработку плёнок выполняли при данной температуре.

На рисунке 3 представлены дифрактограммы нанокристалличе-

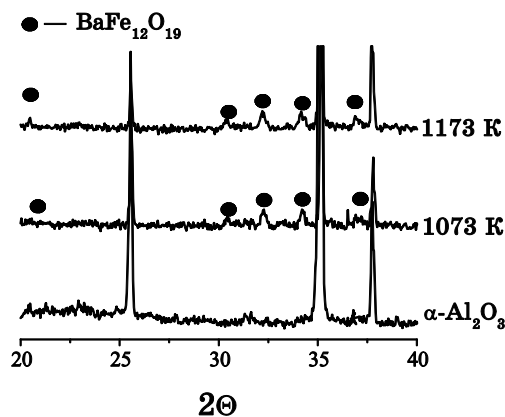


Рис. 3. Дифрактограммы тонких плёнок ГФБ (4 слоя, образец № 5) после термообработки при различных температурах.

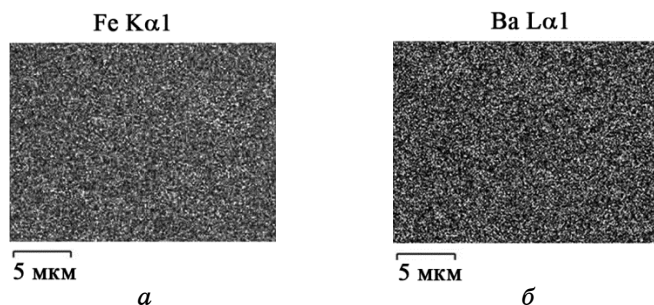
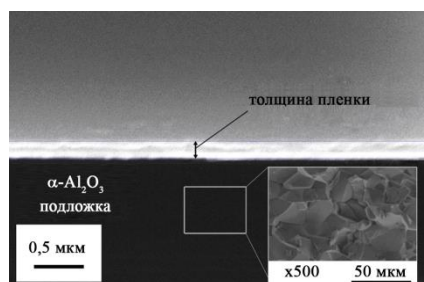


Рис. 4. Распределение ионов железа и бария на поверхности плёнки ГФБ (образец № 5) после термообработки при  $T = 1173$  К (EDX).

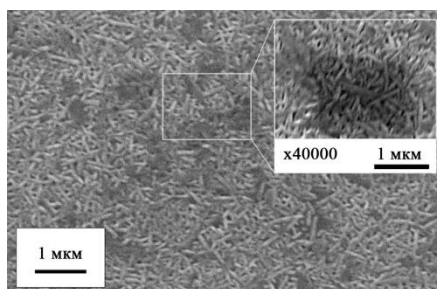
ских плёнок ГФБ, полученных при использовании ПОР образца № 5 (концентрация ионов бария равна 0,3 моль/л,  $\eta = 4,02$  сСт). Как видно из рис. 3, однофазные плёнки ГФБ были получены в интервале температур 1073–1173 К. Результаты EDX-анализа полученных после термообработки при  $T = 1173$  К плёнок показали, что данные плёнки характеризуются равномерным распределением ионов бария и железа на поверхности плёнки (рис. 4). Согласно результатам СЭМ, толщина 4-хслойной плёнки составляет 200 нм (рис. 5).

Микроструктура плёнки характеризуется стержнеобразной формой частиц ( $d_{\text{cp}} = 62$  нм,  $l_{\text{cp}} = 320$  нм,  $l_{\text{cp}}/d_{\text{cp}} = 5$ ) (рис. 6).

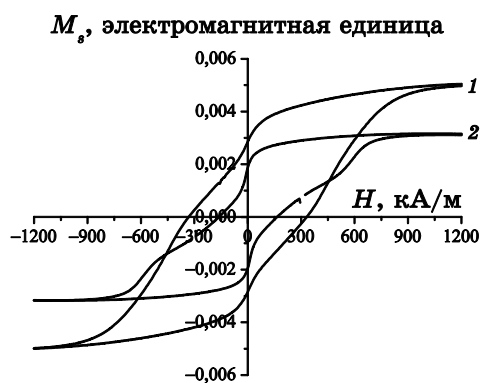
Анизотропия формы частиц способствует получению высококоэрцитивных плёнок, о чем свидетельствуют результаты магнитных измерений данной плёнки (рис. 7). На рисунке 7 представлены петли гистерезиса полученной после термообработки при  $T = 1173$  К плёнки ГФБ, измеренные как параллельно, так и перпендикулярно



**Рис. 5.** Микроструктура поперечного сечения плёнки ГФБ (образец № 5) после термообработки при  $T = 1173$  К (СЭМ).



**Рис. 6.** Микроструктура плёнки ГФБ (образец № 5) после термообработки при  $T = 1173$  К (СЭМ).



**Рис. 7.** Петли гистерезиса плёнки ГФБ (образец № 5) после термообработки при  $T = 1173$  К, измеренные в поле, перпендикулярном (кривая 1) и параллельном (кривая 2) плоскости плёнки.

плоскости плёнки.

Как видно из рис. 7, для плёнок ГФБ, измеренных в магнитном поле, направленном перпендикулярно плоскости плёнки, значение

величин коэрцитивной силы и намагниченности насыщения ( $H_{c\perp} = 334,23$  кА/м и  $M_{s\perp} = 0,005$  ему соответственно) больше таковых величин для плёнок, измеренных в магнитном поле, направленном параллельно плоскости плёнки ( $H_{c\parallel} = 167,11$  кА/м и  $M_{s\parallel} = 0,003$  ему). Это указывает на преобладание перпендикулярной магнитной анизотропии в данной плёнке.

#### 4. ВЫВОДЫ

Исследованы условия золь–гель-синтеза плёнкообразующих растворов (продолжительность термообработки гелей ( $t$ , мин), соотношение лимонной кислоты к этиленгликолю ( $CA/EG$ ) и концентрация ионов бария) для получения на их основе тонких нанокристаллических плёнок ГФБ М-типа.

На основании полученных плёнкообразующих растворов методом ‘spin-coating’ синтезированы тонкие гомогенные плёнки ГФБ М-типа номинального состава с равномерным распределением ионов железа и бария на поверхности плёнки.

Определена температура предварительной термообработки плёнкообразующих растворов (873 К), позволяющая получить тонкие плёнки толщиной 200 нм, с зёрнами в виде наностержней ( $d_{cp} = 62$  нм,  $l_{cp} = 320$  нм,  $l_{cp}/d_{cp} = 5$ ), с высокими значениями магнитных характеристик и перпендикулярной магнитной анизотропией ( $H_{c\perp} = 334,23$  кА/м,  $M_{s\perp} = 0,005$  ему;  $H_{c\parallel} = 167,11$  кА/м,  $M_{s\parallel} = 0,003$  ему).

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Смит, Х. Вейн, *Ферриты* (Москва: Изд. иностр. лит.: 1962) (пер. с англ.).
2. F. Lei, L. Xiagang, Yi Zhang, and P. Vinayak, *Nano Lett.*, **3**, No. 6: 757 (2003).
3. V. G. Harris, Z. Chen, Y. Chen, S. Yoon, T. Sakai, A. Gieler, A. Yang, Y. He, K. S. Ziemer, N. X. Sun, and C. Vittoria, *J. Appl. Phys.*, **99**: 08M911 (2006).
4. *Технология тонких пленок* (ред. Л. Майссел, Р. Глэнг) (Москва: Советское радио: 1970), т. 1 (пер. с англ.).
5. Г. Симон, М. Тома, *Прикладная техника обработки поверхности металлических материалов: Справочник* (Челябинск: Металлургия. Челяб. отд.: 1991) (пер. с нем.).
6. Ю. Ф. Комник, *Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты* (Москва: Атомиздат: 1979).
7. Л. С. Палатник, И. И. Папилов, *Ориентированная кристаллизация* (Москва: Металлургия: 1964).
8. A. Ghasemi, R. S. Alam, and A. Morisako, *Physica B*, **403**: 2987 (2008).
9. W. Zhang, H. Tang, B. Peng, and W. Zhang, *Applied Surface Science*, **257**: 176 (2010).
10. H. Li, J. Huang, Q. Li, Q. Li, and X. Su, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **309**, No. 52: 314 (2009).



11. *Certificate of Analysis: Standard Reference Material® 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction* (Gaithersburg: Nat'l Inst. of Standards & Technology: 1991), p. 1–5.

## REFERENCES

1. J. Smit and H. P. J. Wijn, *Ferrites* (Moscow: Izd. Inostr. Lit.: 1962) (Russian translation).
2. F. Lei, L. Xiagang, Yi Zhang, and P. Vinayak, *Nano Lett.*, **3**, No. 6: 757 (2003).
3. V. G. Harris, Z. Chen, Y. Chen, S. Yoon, T. Sakai, A. Gieler, A. Yang, Y. He, K. S. Ziemer, N. X. Sun, and C. Vittoria, *J. Appl. Phys.*, **99**: 08M911 (2006).
4. *Tekhnologiya Tonkikh Plyonok* [Thin Film Technology: Handbook] (Eds. L. I. Maissel and R. Glang) (Moscow: Sovetskoe Radio: 1970), vol. 1 (Russian translation).
5. H. Simon und M. Thoma, *Prikladnaya Tekhnika Obrabotki Poverkhnosti Metallicheskih Materialov* [Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe] (Chelyabinsk: Metallurgiya: 1991) (Russian translation).
6. Yu. F. Komnik, *Fizika Metallicheskih Plyonok. Razmernyye i Strukturnyye Effekty* [Physics of Metal Films. Size and Structural Effects] (Moscow: Atomizdat: 1979) (in Russian).
7. L. S. Palatnik and I. I. Papirova, *Orientirovannaya Kristallizatsiya* (Moscow: Metallurgiya: 1964) (in Russian).
8. A. Ghasemi, R. S. Alam, and A. Morisako, *Physica B*, **403**: 2987 (2008).
9. W. Zhang, H. Tang, B. Peng, and W. Zhang, *Applied Surface Science*, **257**: 176 (2010).
10. H. Li, J. Huang, Q. Li, Q. Li, and X. Su, *J. Sol–Gel Sci. Techn.*, **309**, No. 52: 314 (2009).
11. *Certificate of Analysis: Standard Reference Material® 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction* (Gaithersburg: Nat'l Inst. of Standards & Technology: 1991), p. 1–5.