

УДК 54.057

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФОТОРЕЗИСТА И НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА



© 2024 г. А. И. Серокурова^а, С. А. Шарко^а, Н. Н. Новицкий^а, М. Н. Смирнова^б,
Г. Е. Никифорова^б, Е. С. Романова^б, В. А. Кецко^{б, *}, А. И. Стогний^а

^аНаучно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ketsko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 07.10.2023 г.

После доработки 25.10.2023 г.

Принята к публикации 31.10.2023 г.

Получено двухкомпонентное магнитодиэлектрическое покрытие на основе органической матрицы — фоторезиста серии ФП-9120, в который равномерно инкорпорирован порошок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_x$. Покрытие характеризуется сохранением свойств исходных компонентов и равномерным распределением частиц, обладает фазовой устойчивостью и стабильными магнитными свойствами, что позволяет применять его в СВЧ-области с малыми потерями.

Ключевые слова: покрытие фоторезист/ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_x$, РФА, РЭМ, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X24050046, **EDN:** YFMCMY

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительно выросло число публикаций, посвященных синтезу и исследованию материалов и пленочных структур на основе ферритов, которые могут быть использованы в устройствах микроэлектроники [1–9].

подавляющее число публикаций по указанной тематике связано с созданием пленочных структур ферромагнетик–диэлектрик [10–16]. Это обусловлено многообразием существующих магнитных и диэлектрических материалов, комбинацией которых можно получать структуры с заданными свойствами. Однако существенным недостатком таких структур, удовлетворяющих требованиям микроэлектроники, являются высокая (850–950°C) температура кристаллизации и значительное рассогласование кристаллографических параметров их решеток с такими коммерческими полупроводниками, как Si, GaN и GaAs. При указанных температурах в процессе кристаллизации пленок ферритов в гетероструктурах возникают упругие напряжения и протекают нежелательные реакции компонентов на межфазной границе, что приводит к значительному уменьшению их функциональных характеристик [17].

Анализ литературы свидетельствует о том, что также растет интерес к созданию неоднородных функциональных магнитных материалов [18, 19]. К ним относятся композиты типа ферромагнитный материал–органический диэлектрик. Эти материалы и структуры объединяет их практическая значимость в качестве функциональных материалов для элементов наноэлектроники, спинтроники и магнитной памяти.

Отметим, что неоднородные магнитодиэлектрические материалы также могут использоваться в качестве защитных терморегулирующих покрытий. Для таких покрытий предъявляются повышенные требования к оптическим характеристикам, антистатическим свойствам, срокам эксплуатации, радиационной стойкости и рабочему диапазону температур [8].

В работах [20, 21] представлены результаты, полученные при изучении в области сантиметровых длин волн электрических свойств композитов, состоящих из парафинового воска и погруженных в него металлических частичек малого размера. Авторы называют такие материалы “искусственными” диэлектриками, подчеркивая этим, что электрические свойства такого композиционного материала резко отличаются от свойств основного (связующего) диэлектрика — парафина. В то же время использование в качестве диэлект-

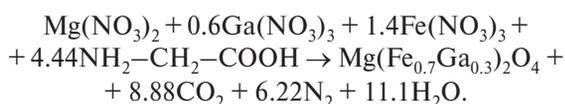
рика парафина ограничивает применение таких структур в условиях повышенных температур и не позволяет создавать эти структуры групповыми методами микроэлектроники.

В связи с этим целью настоящей работы было создание композиционного покрытия на основе наноразмерного порошка $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_x$ и фоторезиста серии ФП-9120. При этом способ получения покрытия должен быть совместимым со стандартными в микроэлектронике методами его нанесения и последующей финишной обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез порошков $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_4$ проводили методом сжигания геля [22, 23]. Для этого стехиометрические количества карбонильного железа (ос. ч.), металлических галлия (ос. ч.) и магния (х. ч.) растворяли в разбавленной (1 : 3) азотной кислоте. Затем в раствор добавляли глицин ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ квалификации “ч. д. а.”), после чего реакционную смесь упаривали в открытой фарфоровой чаше при постоянном перемешивании на электрической плитке. По мере испарения воды раствор постепенно превращался в гель. При дальнейшем повышении температуры начиналась интенсивная реакция горения. В результате синтеза был получен мелкодисперсный порошок коричневого цвета.

Этот процесс можно описать следующим уравнением:



Синтез покрытий проходил в несколько этапов. На первом этапе готовили раствор смеси порошка $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_4$ и органического растворителя — фоторезиста серии ФП-9120 — в соотношении 1 : 4 мас. %.

Нанесение покрытия на подложку осуществляли методом центрифугирования. Для формирования равномерного слоя раствор смеси наносили на вращающуюся со скоростью 5000–7000 об/мин кварцевую пластину. При таком способе нанесения равномерное по толщине покрытие получали в течение 10 с.

С целью удаления растворителя из покрытия проводили его последующую сушку при температуре 85–100°C, после чего при необходимости наносили следующий слой.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов осуществляли на дифрактометре Bruker

Advance D8 (CuK_α -излучение) в интервале углов 2θ 10°–70° с шагом сканирования 0.0133°. Морфологию покрытия фоторезист/ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_x$ изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе MIRA3 (Tescan, Чехия). Температурные зависимости удельной намагниченности получали пондеромоторным методом в магнитном поле с индукцией $B = 0.86$ Тл в интервале температур 80–500 К с шагом 5 К. Погрешность измерения составляла ± 0.005 Ам²/кг.

Спектры ферромагнитного резонанса (ФМР) были измерены на спектрометре РЭ 1306 (Россия) на частоте $F = 9.4$ ГГц при комнатной температуре в двух положениях образца относительно магнитного поля. Магнитное поле H прикладывалось перпендикулярно и касательно к образцу. Измеряли производную A сигнала S относительно магнитного поля $A = dS/dH$.

Для определения величины магнитонасыщения использовали универсальную измерительную систему (автоматизированный вибрационный магнитометр) Liquid Helium Free High Field Measurement System (Cryogenic LTD, Лондон, UK). Измерения выполняли индукционным методом с погрешностью не более 1.5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен внешний вид покрытия, полученного на кварцевой подложке (а), и показано его изображение на экране после воздействия лазерного излучения с длиной волны 600 нм (б).

Как видно из рис. 1, покрытие является частично прозрачным в оптическом диапазоне частот лазерного излучения.

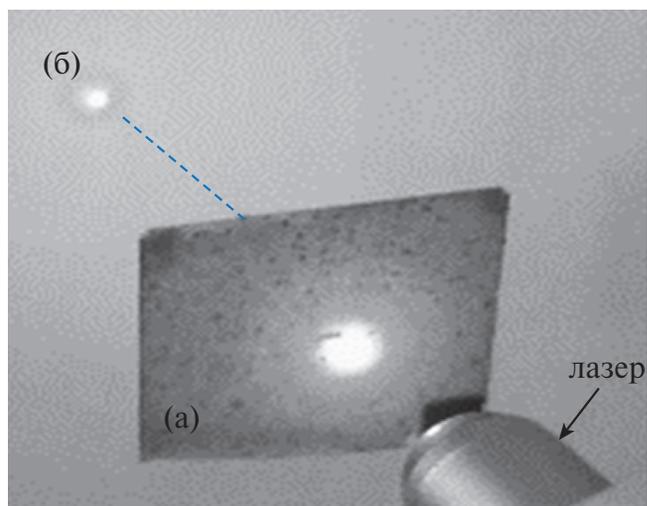


Рис. 1. Внешний вид покрытия на кварце (а) и его оптическая прозрачность (б).

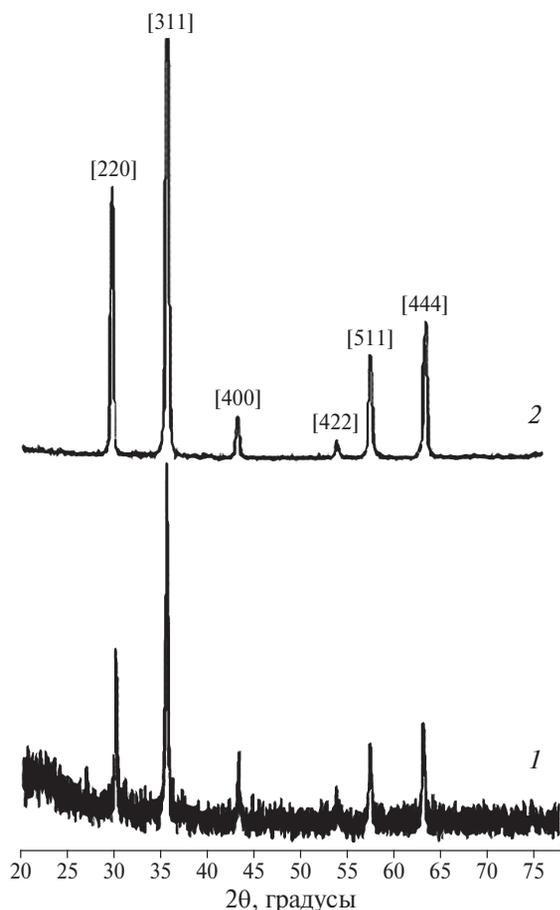


Рис. 2. Рентгенограмма покрытия фоторезист/ $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_x$ (1) и объемного поликристаллического образца $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_4$ (2).

Сравнительный анализ рентгенограмм покрытия, состоящего из $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_x$ и фоторезиста (рис. 2, кривая 1), с рентгенограммой объемного $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_4$ (рис. 2, кривая 2) показал, что кристаллическая фаза шпинели, которая характеризуется шестью рефлексами на дифрактограмме, соответствует своему объемному аналогу [22].

На рис. 3 представлено РЭМ-изображение поверхности покрытия фоторезист/ $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_x$. Видно, что в фоторезист равномерно инкорпорирован порошок $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_x$. Покрытие характеризуется сплошностью слоя, равномерным распределением частиц, высокой адгезией и достаточно гладкой поверхностью.

Анализ спектров ФМР для пленок толщиной 400 и 200 нм (рис. 4) показал, что материал имеет максимум поглощения в спектре ФМР при частоте внешнего СВЧ-поля 9.4 ГГц, однако значения напряженности постоянного внешнего магнитного поля, амплитуда и вид максимумов в спектре ФМР зависят от толщины пленки.

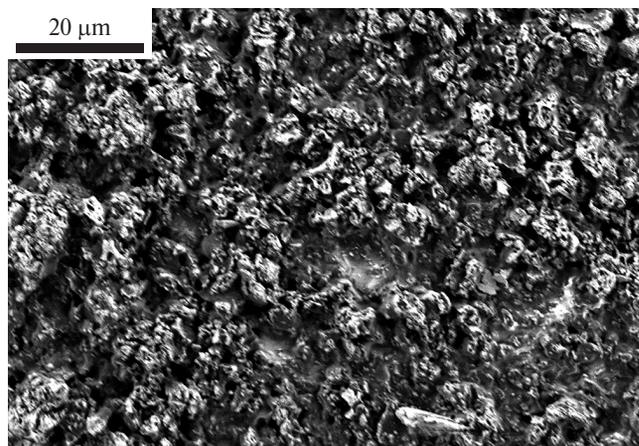


Рис. 3. РЭМ-изображение покрытия фоторезист/ $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_x$.

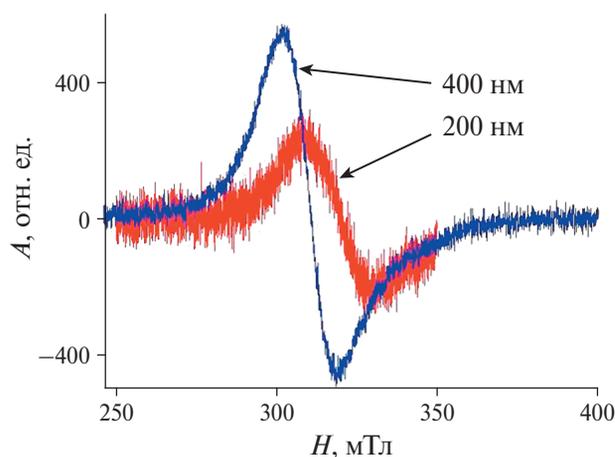


Рис. 4. Спектр ФМР покрытия фоторезист/ $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_x$ толщинами 200 нм и 400 нм при частоте внешнего СВЧ-поля 9.4 ГГц.

Ширина резонансной кривой составляет 166 Э для покрытия толщиной 400 нм и 213 Э для покрытия толщиной 200 нм (рис. 4). Резонансная кривая в спектре ФМР имеет характерный для сверхвысокочастотных ферритов вид, что указывает на магнитную однородность покрытий в области СВЧ. Данные магнитных измерений (рис. 5) показывают, что кривая намагниченности покрытия композита фоторезист/ $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_x$ толщиной 200 нм выходит на насыщение уже при полях 0.2 Тл. Как видно из рис. 5, полевые зависимости намагниченности образца имеют вид, характерный для магнитомягких материалов, достигают насыщения даже в сравнительно небольших магнитных полях и характеризуются узкой петлей гистерезиса с коэрцитивной силой $H_c = 12$ мТл. Намагниченность насыщения композита фоторезист/ $Mg(Fe_{0.7}Ga_{0.3})_2O_x$ в пересчете

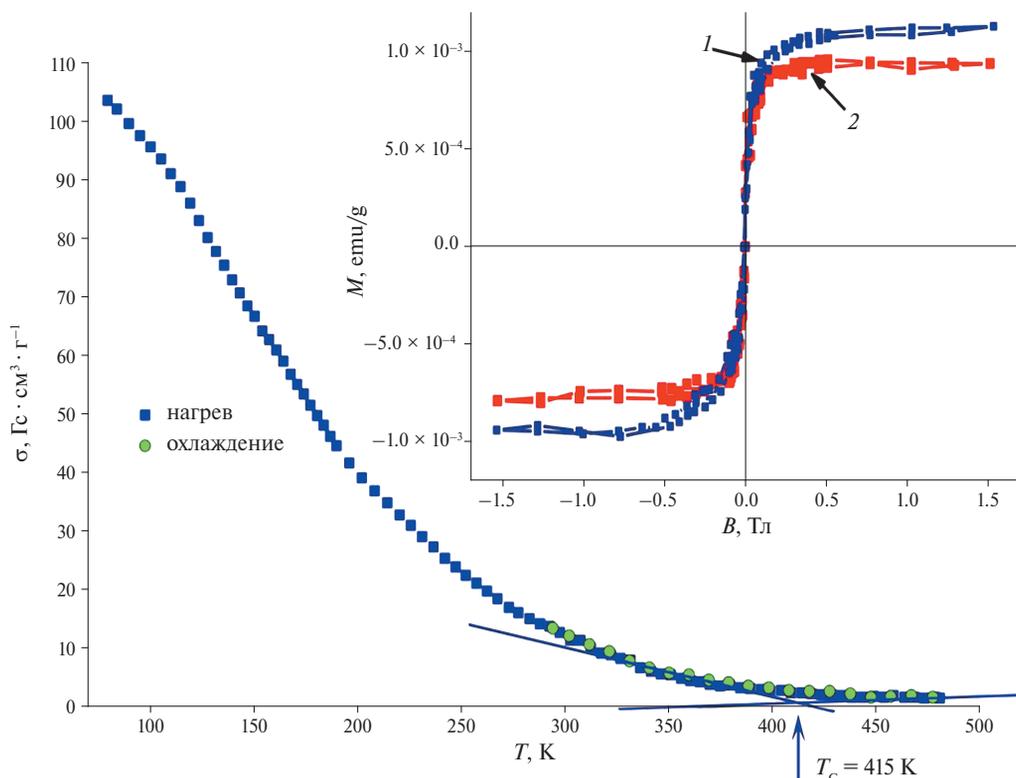


Рис. 5. Магнитные свойства покрытия на основе композита фоторезист/ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_x$ (1 — поле приложено перпендикулярно плоскости слоя; 2 — параллельно плоскости слоя).

на массу магнитного материала составляет $33.2 \text{ (Гс} \cdot \text{см}^3\text{)/г}$, что несколько выше по сравнению со значениями 28 и 18 ($\text{Гс} \cdot \text{см}^3\text{)/г}$, полученными ранее в работах [24, 25]. Согласно [24], увеличение намагниченности может быть связано с увеличением размера частиц. Отсутствие выраженных аномалий на температурных (рис. 5) и полевых (рис. 5, вставка) зависимостях намагниченности свидетельствует о том, что исследуемый образец является однородным ферромагнетиком с равномерным распределением частиц в покрытии.

Совпадение кривых нагревания и охлаждения в разных циклах показывает отсутствие формирования примесных фаз в покрытии при высоких температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что полученное магнитодиэлектрическое покрытие на основе композита фоторезист/ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_x$ характеризуется высокой адгезией, гладкой поверхностью и сплошностью слоев от 200 до 400 нм и является частично прозрачным в оптическом диапазоне излучений, а также обладает термостабильностью магнитных свойств в диапазоне температур от -25 до $+150^\circ\text{C}$. Отдельно следует от-

метить технологичность синтеза данных материалов. Способ изготовления совместим со стандартными в микроэлектронике методами нанесения и последующей финишной обработки, включая формирование рельефа, травление и удаление фоторезиста. Это дает возможность формирования 1D-, 2D- и 3D-магнитных кристаллов и дискретных элементов МЭМС-структур.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-43-10004) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Т23РНФ-010). Исследования проводили на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garskaite E., Gibson K., Leleckaite A. et al. // Chem. Phys. 2006. V. 323. P. 204. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.08.055>

2. *Glazkova I.S., Smirnova M.N., Kondrat'eva O.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 547.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623600387>
3. *Тетерин Ю.А., Смирнова М.Н., Маслаков К.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 904.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600135>
4. *Mkwaе P.S., Kortidis I., Kroon R.E.* // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. P. 16252.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.11.079>
5. *McCloy J.S., Walsh B.* // IEEE Trans. Magn. 2013. V. 49. № 7. P. 4253.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2238510>
6. *Park M.B., Cho N.H.* // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 231. P. 253.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00068-3)
7. *Onbasli V.C., Goto T., Sun X. et al.* // Opt. Express. 2014. V. 22. P. 25183.
<https://doi.org/10.1364/OE.22.025183>
8. *Ishibashi T.* // J. Magn. Soc. Jpn. 2020. V. 44. № 5. P. 108.
<https://doi.org/10.3379/msjmag.2009RV002>
9. *Nikitov S.A., Safin A.R., Kalyabin D.V. et al.* // Phys. Usp. 2020. V. 63. P. 945.
<https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.07.038609>
10. *Lutsev L.V., Dubovoy V.A., Stognij A.I. et al.* // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. P. 183903.
<https://doi.org/10.1063/5.0007338>
11. *Sharko S.A., Serokurova A.I., Novitskii N.N.* // Ceramics. 2023. V. 6. P. 1415.
<https://doi.org/10.3390/ceramics6030087>
12. *Karoblis D., Mazeika K., Raudonis R. et al.* // Materials. 2022. V. 15. P. 7547.
<https://doi.org/10.3390/ma15217547>
13. *Jiang X., Gerrit E., Bauer W. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 214418.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.214418>
14. *Mezin N.I., Ulyanov A.N., Abramov V.A.* // Physica B. 2003. V. 327. P. 218.
[https://doi.org/10.1016/s0921-4526\(02\)01732-5](https://doi.org/10.1016/s0921-4526(02)01732-5)
15. *Kostishin V.G., Mironovich A.Yu., Shakirzyanov R.I. et al.* // Russ. Usp. Prikl. Fiz. 2020. V. 8. № 5. P. 370.
16. *Гераськин А.А., Голикова О.Л., Беспалов А.В., Кецо В.А.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 9. С. 87.
<https://doi.org/10.7868/S020735281307010X>
17. *Nipan G.D., Stogniy A.I., Ketsko V.A.* // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 85. P. 458.
<https://doi.org/10.1070/RC2012v081n05ABEH004251>
18. *Cherkashina N.I., Pavlenko V.I., Mikhailov M.M. et al.* // Acta Astronautica. 2022. V. 193. P. 209.
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2021.12.034>
19. *Гантмахер В.Ф.* Электроны в неупорядоченных средах. М: Физмат-лит., 2003. 175 с.
20. *Singh C., Nikolic M.V., Narang S.B. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 888. P. 161611.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161611>
21. *Dastjerdi O.D., Shokrollahi H., Yang H.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 2709.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.261>
22. *Смирнова М.Н., Гоева Л.В., Симоненко Н.П. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. С. 1354.
23. *Смирнова М.Н., Копьева М.А., Береснев Э.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. С. 411.
24. *Гераскин А.А., Стогний А.И., Новицкий Н.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2014. № 3. Т. 59. С. 323.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X14030064>
25. Handbook of Magnetic Materials / Ed. Buschow K.H.J. Amsterdam: Elsevier Science, 2006. V. 16. 550 p.
[https://doi.org/10.1016/S1567-2719\(05\)16003-X](https://doi.org/10.1016/S1567-2719(05)16003-X)

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MAGNETODIELECTRIC COATINGS BASED ON PHOTORESIST AND NANO-SIZED $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_x$ POWDER

A. I. Serokurova^a, S. A. Sharko^a, N. N. Novitsky^a, M. N. Smirnova^b, G. E. Nikiforova^b,
E. S. Romanova^b, V. A. Ketsko^{b,*}, A. I. Stogniy^a

^aScientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus on Materials Science, Minsk, 220072 Belarus,

^bN.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: ketsko@igic.ras.ru

A two-component magnetodielectric coating based on an organic matrix, photoresist of the FP-9120 series, in which $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_4$ powder is uniformly incorporated, has been obtained. It is characterized by preservation of the properties of the initial components. The coating is characterized by uniform distribution of particles, possesses phase stability and stable magnetic properties, which allows its application in the microwave region with low losses.

Keywords: coating photoresist/ $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})_2\text{O}_x$, RFA, SEM, magnetic properties