На правах рукописи

ГЕРАСЬКИН АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O₄₋₆ НА ПОДЛОЖКАХ Si С ТЕРМОСТАБИЛЬНЫМИ МЕЖФАЗНЫМИ ГРАНИЦАМИ

02.00.21 – Химия твердого тела

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва 2014

Работа выполнена Федеральном государственном бюджетном В учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. PAH И Федеральном государственном Курнакова бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики"

Научный доктор химических наук Кецко Валерий Александрович руководитель:
Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор Ховив Александр Михайлович ФГБОУ Воронежский государственный университет доктор химических наук Казин Павел Евгеньевич ФГБОУ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Ведущая Институт металлургии и материаловедения им. А.А. организация: Байкова РАН

Защита диссертации состоится 10 июня 2014 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Автореферат и диссертацию см. на сайте: http://www.igic.ras.ru/union/diss2.php.

Автореферат разослан 25 апреля 2014 года.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат химических наук, доцент

Mary

Л.И. Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Известно, что увеличение скорости приема, обработки информации И передачи в современных устройствах микроэлектроники приближается обусловленному К пределу, принципиальными физическими ограничениями на дальнейшее уменьшение размеров активных элементов. В связи с этим, для расширения возможностей электронных устройств необходим поиск и создание новых технологий, которые позволили бы обеспечить дальнейший прогресс в этой области науки и техники.

В качестве одного из наиболее перспективных решений указанной проблемы рассматривается спинтроника – область науки и техники, в которой не только заряд, но и спин электрона могут использоваться для приема, обработки, хранения и передачи информации.

Однако до последнего времени развитие работ в этой области знаний сдерживалось отсутствием гомогенных магнитных полупроводниковых материалов, сохраняющих спиновую ориентацию носителей заряда выше комнатных температур и совместимых в пленочном виде с известными коммерческими полупроводниками (Si, GaN и др.). И только в последнее время, путем изоструктурного растворения в феррите состава MgFe₂O₄ шпинели MgGa₂O₄, были получены искомые полупроводниковые магнитные материалы, температура Кюри (T_c) которых заметно превышает комнатную [1].

Как оказалось, наиболее высокими функциональными характеристиками обладает твердый $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4.$ Материал раствор состава характеризуется полупроводниковой проводимостью, температурой магнитного разупорядочения T_C =180°C, коэрцитивной силой ~ 0,02 Тл, а Ms ~ $28 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, намагниченности насыщения также величиной превышающей величину M_S феррита MgFe₂O₄ (~23 A·m²·кг⁻¹).

Позднее, были получены пленки Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} на подложках монокристаллического кремния [2]. При этом свеженапыленные пленки характеризовались аморфной структурой. Было установлено, что температура кристаллизации пленок составляет 900 – 950°С. Оказалось, что величина M_S из-за взаимодействия пленки с подложкой в процессе кристаллизации

 $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ не превышала 16% от аналогичной величины для объемных аналогов.

В связи с этим <u>цель работы</u> – синтез и кристаллизация пленок состава Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} на подложках монокристаллического кремния с термостабильными межфазными границами и магнитными характеристиками, сопоставимыми с их объемными аналогами.

В качестве <u>объектов исследования</u> были выбраны порошкообразные материалы $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$ и пленочные гетероструктуры $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}/SiO_2/Si$. В качестве объектов сравнения использованы материалы состава $Mg(Fe_{0,8}Al_{0,2})_2O_4$, а также гетероструктуры Au/Co/Si.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

• разработка метода синтеза порошкообразных материалов состава $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$, а также порошков $Mg(Fe_{0,8}Al_{0,2})_2O_4$ в качестве объектов сравнения;

• синтез методом ионно-лучевого осаждения-распыления пленочных гетероструктур Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ}/SiO₂/Si и Au/Co/Si;

• анализ состава и морфологии получаемых свеженапыленных пленок в зависимости от условий их синтеза.

• анализ физико-химических характеристик закристаллизованных пленок Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O_{4-δ} на Si с буферными слоями SiO₂

исследование в синтезированных и закристаллизованных гетероструктурах Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ}/SiO₂/Si полупроводниковых характеристик и CBЧ свойств.

Научная новизна.

– разработан способ получения порошков $Mg(Fe_{0,8}Ga(Al)_{0,2})_2O_4$ с содержанием летучих соединений углерода менее 0,02 ат.%;

– установлено, что пленки Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ}, синтезированные методом ионно-лучевого распыления при величине ускоряющего напряжения 1,4−1,6 кВ и плотности тока пучка ионов аргона 0,2−0,3 мA/см², соответствуют составу мишени, являются плотными и однородными как по толщине, так и по площади;

разработан метод синтеза гетероструктур
Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ}/SiO₂/Si с термостабильными межфазными границами,

характеризующихся величиной намагниченности насыщения, сопоставимой с *M_s* для порошка аналогичного состава, и температурой Кюри 170°С;

предложена феноменологическая модель процесса кристаллизации пленочных гетероструктур Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ}/SiO₂/Si;

- впервые показано наличие в гетероструктурах $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}/SiO_2/Si$ полупроводниковых характеристик и CBЧ свойств.

Практическая значимость. Разработанный метод синтеза пленок на рассогласованных по кристаллографическим параметрам подложках позволяет получать пленочные гетероструктуры с термостабильными межфазными границами для спинтронных устройств и периодических структур магноники благодаря совместимости с технологическими операциями магнитной микроэлектроники. Имеется высокий потенциал для последующего коммерческого использования.

Основные положения, выносимые на защиту.

– Разработка метода получения порошков состава $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$ и $Mg(Fe_{0,8}Al_{0,2})_2O_4$ с содержанием летучих соединений углерода менее 0,02 ат.%.

Разработка способа синтеза пленок Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} толщиной
200–2000 нм с барьерными наноразмерными слоями SiO₂ на подложках Si.

 Влияние состава исходных порошкообразных прекурсоров и параметров ионно-лучевого распыления на физико-химические характеристики свежеосажденных пленок.

 Роль межфазной границы и толщины пленки на величину намагниченности насыщения пленок Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} с барьерными слоями SiO₂ в процессе их кристаллизации на подложках Si.

Феноменологическая модель процесса кристаллизации пленочных гетероструктур Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ}/SiO₂/Si.

 Результаты исследований полупроводниковых характеристик и СВЧ свойств пленок Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} на Si с барьерными слоями SiO₂.

<u>Личный вклад автора</u>. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором за время учебы в заочной аспирантуре в период 2009 – 2012 гг. в лаборатории энергоемких веществ и материалов ИОНХ РАН, по месту основной работы в

«Наноцентре МИРЭА», а также во время стажировок в НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (г. Минск) и ИФМ РАН (г. Н. Новгород).

Автором разработаны способы синтеза порошкообразных и пленочных образцов, исследованы их физико-химические свойства, Диссертантом проведены обработка, анализ и интерпретация полученных результатов, предложен механизм кристаллизации гетероструктур Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ}/SiO₂/Si, подготовлены материалы для публикаций, сформулированы выводы и положения, выносимые на защиту.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела в пунктах: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; 3. Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов; 7. Установление закономерностей "состав – структура – свойство" для твердофазных соединений и материалов. 10. Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

Настоящая работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (гранты № 10-08-01122-а и № 13-08-12402) и программ Президиума РАН 8П14 и 8П15.

Апробация работы. По материалам работы были представлены доклады следующих международных И всероссийских научных на конференциях: V Всероссийской конференции «ФАГРАН – 2012» (Воронеж, 2012), VI Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» ФТТ-2013 (Минск, 2013), III Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь» (Санкт-Петербург, 2102), Международной конференции «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Краснодар, 2010), XVI и XVII Международных симпозиумах «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2012, 2014), Всероссийской молодежной конференции «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (Уфа, 2012), XI Всероссийской научно-технической конференции «Информационные системы и модели в научных исследованиях, промышленности, образовании и

экологии» (Тула, 2013), 5-ой Всероссийской конференции молодых ученых «Микро–, нанотехнологии и их применение» (Черноголовка, 2012), Конференции молодых ученых ИОНХ РАН (Москва, 2012).

Публикации по теме диссертации. Содержание работы опубликовано в 5 статьях в рецензируемых российских научных журналах из списка ВАК, а также в 12 тезисах докладов Всероссийских и Международных научных конференций.

<u>Структура и объем работы</u>. Диссертация состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов и списка литературы. Работа изложена на 126 страницах, включая 76 рисунков и 3 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 150 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, поставлены цель и задачи, показана научная новизна и практическая значимость работы.

1 Обзор литературы

В обзоре литературы представлен анализ основных направлений поиска материалов для спинтроники. Рассмотрены кристаллическая и магнитная структура феррит–шпинелей, фазовые равновесия в системе Mg-Ga-Fe-O, проведен сравнительный анализ методов синтеза оксидных материалов в керамическом и пленочном виде. Проанализированы механизмы роста пленок.

Обзор литературы завершается постановкой задачи, в которой подробно описан выбор объектов для исследования, цели и задачи работы, способ их достижения, а также общая схема выполнения диссертационной работы.

2 Экспериментальная часть

2.1 Синтез керамических образцов $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4.$ Порошкообразные образцы состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$, а также $Mg(Fe_{0.8}Al_{0.2})_2O_4$ были получены пирогидролитическим методом синтеза. Для их получения готовили растворы, содержащие нитратов водные смесь магния (квалификации («чда»), галлия (алюминия) («осч»), и железа («осч»),

лимонную кислоту и нитрат аммония (квалификации «ч»). Количество нитратов и лимонной кислоты вычисляли по реакции окисления— восстановления (горения), составленной с учётом кислородного баланса [3]:

$$Mg(NO_3)_2 + 0.4Ga(Al)(NO_3)_3 + 1.6Fe(NO_3)_3 + 2.22C_6H_8O_7 + nNH_4NO_3 \rightarrow MgGa(Al)_{0.4}Fe_{1.6}O_4 + 13.32CO_2 + (8.88+2n)H_2O_7 + (4+n)N_2 + 0.5nO_2$$

Приготовленный раствор при постоянном перемешивании упаривали на роторном испарителе. При упаривании раствор превращался в вязкую жидкость, а затем в гель, который переносили в кварцевый стакан, и нагревали на электроплитке. При достижении температуры воспламенения (130–190°С) протекала самораспространяющаяся реакция горения с образованием коричневого мелкодисперсного порошка.

Полученные порошкообразные образцы перетирались, а затем прессовались в виде штабиков размерами 40х5х5 мм на гидравлическом прессе в стальных прессформах под давлением ~ 10⁸ Па. Мишень, составленная из нескольких штабиков, использовалась в дальнейшем для синтеза пленок.

2.2 Синтез аморфных пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ на подложках кремния марки КБЭ–2 (100) диаметром 76 мм осуществлялся методом ионноголучевого распыления керамической мишени высокоэнергетическим пучком ионов аргона. Скорость напыления пленок составляла 400 нм/ч. Перед процессом нанесения пленочных образцов пластины кремния подвергались обработке в кислородной плазме СВЧ разряда. Кристаллизация осажденных аморфных пленок производилась на воздухе, при этом варьировались длительность и температура отжига.

2.3 Методы исследования. Анализ поверхности и поперечных сечений структур проводился методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на базе двухлучевой установки (FIB/SEM) Helios NanoLab (FEI Company, CIIIA, МИРЭА). Термический анализ порошков с проводили помошью термоанализатора Q-1500 D (МОМ, Венгрия, ИОНХ РАН) на воздухе в интервале температур 20–700°С в алундовых тиглях. Рентгенофазовый анализ образцов (РФА) выполнен с помощью дифрактометра ДРОН-3М (ИОНХ РАН) Для изучения морфологии поверхности СиКа-излучении. В пленок использовался атомно-силовой микроскоп (ACM) "Ntegra Maximus" (HT-

МДТ, Россия, МИРЭА) с полем сканирования до 100×100 мкм, работающий в полуконтактном режиме с использованием кремниевых кантилеверов, имеющих радиус закругления острия 20 нм. Качественный анализ состава образцов пленочных проводился методом рентгеноспектрального приставки PCMA X-Max (Oxford (РСМА) с помощью микроанализа Instruments, Великобритания, МИРЭА), интегрированной в двулучевую систему Helios NanoLab 400. Для оценки распределения элементов по толщине пленки и на межфазной границе пленка-подложка использовался электронный сканирующий Оже-микрозонд PHI – 660 (Perkin Elmer, США, НПЦ НАН Беларуси по материаловедению). Исследования магнитных характеристик проводили с помощью вибрационного магнитометра «Liquid Helium Free High Field Measurement System» (Cryogenic LTD, Великобритания, НПЦ НАН материаловедению). Температуру Кюри Беларуси ПО определяли пондеромоторным методом (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению). Исследование вольтамперных характеристик образцов проводилось на ИППП1/6 (НПЦ HAH Беларуси установке по материаловедению) двухзондовым методом в интервале напряжений от -100 В до +100 В при комнатной температуре. Спектры ЭПР были измерены на спектрометре РЭ 1306 (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению) на частоте F=9,4 ГГц при комнатной температуре. Элементный анализ порошков осуществляли с помощью лазерного масс-спектрального анализатора ЭМАЛ-2 (ИОНХ РАН).

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Оптимизация процесса получения мишеней для синтеза пленок.

В процессе синтеза порошков состава $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$ и $Mg(Fe_{0,8}Al_{0,2})_2O_4$ методом сжигания гелей было отмечено, что в конечном продукте (наряду с целевым продуктом) образуется повышенное содержание углеродсодержащих примесей. В связи с этим на первом этапе работы разработан подход, позволяющий минимизировать их содержание. Для этого в исходную смесь, состоящую из нитратов соответствующих металлов и лимонной кислоты, вводили дополнительный окислитель – нитрат аммония (NH₄NO₃).

На рис. 1 представлены сравнительные результаты РЭМ-изображения продуктов синтеза порошков, полученных без NH_4NO_3 и с ~10 мол. NH_4NO_3 на 1 моль замещенного феррита. Видно, что порошки, полученные без NH_4NO_3 , судя по форме кристаллитов игольчатой формы, обладают избыточным количеством свободной энергии. При этом размер частиц варьируется от 300 до 800 нм, а количество летучих соединений углерода по данным анализатора ЭМАЛ–2 составляет ~10%. Напротив, порошки $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$, полученные с добавлением в исходную смесь NH_4NO_3 , характеризуется существенной однородностью (размер частиц составляет ~ 200 нм.), а количество летучих соединений углерода в порошке не превышает 0,02 мас.%.



Рис.1. РЭМ-фото порошка $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$, полученного $a - 6e3 NH_4NO_3$, $6 - c \ 10$ мол. NH_4NO_3

Из данных рентгенофазового анализа (РФА) следует, что порошки $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$, полученные без NH_4NO_3 , являются рентгеноаморфными. В то же время, в присутствии в реакционной смеси NH_4NO_3 реакция в гелях протекает с образованием как аморфной, так и кристаллической фаз (рис.2).

Как показывают результаты термического анализа $Mg(Fe_{0,8}Al_{0,2})_2O_4$ (рис.3 слева), в отсутствии NH_4NO_3 убыль массы наблюдается вплоть до температуры 500°С. В интервале температур ~ 180°С процесс синтеза сопровождается слабым экзотермическим эффектом. Напротив, в присутствии NH_4NO_3 синтез порошков происходит практически в одну стадию с ярко выраженным экзотермическим эффектом. При этом убыли массы в интервале температур 200-500°С не наблюдается.



3.2 Выбор барьерного слоя при осаждении пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ на кремнии.

В работе особое внимание было уделено выбору барьерного слоя для гетероструктуры Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O₄₋₆/Si. Ранее для этих целей был предложен наноразмерный TiO₂ [4]. Однако M_{S} после кристаллизации Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O₄₋₈/TiO₂/Si составила только 56 % от объемного аналога. Это было связано с локальными нарушениями сплошности барьерного слоя TiO₂ при кристаллизации пленок, возникающими из-за значительных различий коэффициентов термического расширения решеток И параметров Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O_{4-δ}, TiO₂ и Si и, как следствие, формированием примесей на межфазной границе.

Исходя из этого предположения для эффективного подавления взаимодействий между пленкой и подложкой при кристаллизации, в качестве барьерного слоя при синтезе гетероструктуры Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ}/Si был выбран родственный материалу подложки SiO₂.

В работе с целью получения материалов с улучшенными характеристиками, были синтезированы пленочные гетероструктуры Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ}/SiO₂/Si с толщинами Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} от 200 до 2000 нм в различных режимах напыления. Следует отметить, что перед процессом

напыления $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$ с поверхности кремния предварительно удалялся естественный слой SiO₂, а затем, в едином вакуумном цикле на Si распылялся барьерный слой SiO₂ с толщинами 4–100 нм.

3.3 Физико-химические характеристики свежеосажденных пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}.$

Свежеосажденные пленки характеризовались зеркально гладкой поверхностью и являлись прозрачными в оптическом диапазоне длин волн. Как видно из результатов послойного оже-анализа пленок Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O_{4-δ} с толщинами слоев 250, 350 и 550 нм (рис. 4), полученных при ускоряющем напряжении 800 В и плотности тока разряда 0,4 мА/см², напыленный состав однороден по всей толщине. При этом распределение кремния В всей $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ равномерно по толщине пленки. Можно предположить, что свеженапыленная пленка содержит проколы, которые фиксируются по наличию кремния по всей толщине Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O_{4-δ}. Повидимому, случае условия синтеза В ЭТОМ материала не являются оптимальными для получения пленки требуемого качества. В тоже время пленки $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$, полученные при увеличении ускоряющего напряжения с 0,8 до 1,4 – 1,6 кэВ и плотности тока пучка ионов аргона 0,2 - 0,3 мА/см², соответствуют составу мишени и не содержат кремния по толщине пленки (рис. 4).

Следует отметить, что получить пленки Mg(Fe_{0,8}Al_{0,2})₂O_{4-δ} на подложках Si не удалось. Причина – сложность контроля элементного состава пленки в процессе синтеза, обусловленного близостью атомных масс Mg и Al.

Моделирование при помощи пакета программного обеспечения SRIM (рис.5) кинетики процесса распыления мишени ионами аргона с энергиями 0,8 кэВ и 1,5 кэВ показало, что глубина проникновения, и, как следствие глубина выхода атомов мишени, напрямую зависит от энергии первичного ионного пучка. Поэтому повышение ускоряющего напряжения не только обеспечивает высокую подвижность адатомов, но и позволяет нивелировать влияние приповерхностных дефектов и примесей, адсорбированных на поверхности мишени.

Более наглядно определяющая роль энергии пучка ионов аргона в процессе распыления была зафиксирована при получении пленок кобальта на









моделирования пленок Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ}

Установлено, что при распылении кобальта ионами аргона с энергией менее 0,8 кэВ на начальной стадии распыления формируется структура, состоящая из гранул правильной формы с характерными поперечными размерами 20 – 30 нм, содержащая пустоты и проколы (рис. 6). Заполнение



Рис. 6. РЭМ– и АСМ–изображения (на вставках) поверхности гетероструктур Au(2 нм)/ Co (2 нм)/Si, полученных при энергии пучка ионов аргона 0,5 кэВ (а) и 1,5 кэВ (б)

пустот в области проколов и образование сплошного слоя, а также преимущественное заращивание впадин рельефа поверхности происходит при увеличении толщины слоя кобальта. В тоже время при энергии ионов Ar⁺ более 1,2 кэВ наблюдается рост сплошных пленок с момента зарождения (рис.6).

Анализ морфологии пленки и интерфейсной области средствами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и глубокого ионного профилирования (рис.7) показали высокую степень однородности пленки и ее равномерность по толщине. Этот факт подтверждает выбор оптимальных параметров ионно–лучевого напыления пленок.



Рис.7. РЭМ-изображение поверхности и поперечного среза свеженапыленной пленки Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O_{4-б} толщиной 200 нм на кремнии

3.4 Особенности процессов кристаллизации пленок Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-б} толщиной 200-2000 нм на кремнии.

Как показывают данные РФА, в результате отжига произошло формирование кристаллической фазы (рис.8). Сравнительный анализ полученных рентгенограмм с рентгенограммами объемных керамических образцов [2], показал, что пленка по основным рефлексам в области 30.24° [220], 35.6° [311], 43.24° [400], 57.2° [511] соответствует своему объемному аналогу. Интенсивный рефлекс в области 34° соответствует барьерному слою SiO₂ [111] (рис.8).

Отсутствие рефлекса шпинели в области 53,64° [422], а также отличие



Рис.8. Рентгенограмма пленки Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O_{4-δ} толщиной 400 нм на Si с буферным слоем SiO₂ толщиной 40 нм

относительной интенсивности пиков пленки от керамического аналога, свидетельствуют о текстурированности пленки, и, возможно, о наличии выделенного направления роста. Это дает основания полагать, что выбранные режимы отжига являются наиболее оптимальными, и приводят к формированию поликристаллической пленки, кристаллиты которой особым образом ориентированы друг относительно друга.

РЭМ-исследования пленки поверхность обладает показали, что развитым рельефом, обусловленным формированием относительно крупных кристаллитов в поверхностном слое. Кристаллиты имеют характерную огранку, и их размеры лежат в диапазоне от 300 до 500 нм. Исследование объемной структуры пленки показало, что пленка не является однородной по толщине и состоит, по крайней мере, из двух областей с нечеткими границами, шероховатость которых существенно увеличивается по направлению к поверхности. Верхняя область характеризуется крупными кристаллитами, которые формируют рельеф пленки. Промежуточная область сформирована на порядок меньшими по сравнению с верхней областью кристаллитами. Такая кристаллическая структура обусловлена, неоднородная по-видимому, механизмом кристаллизации пленки Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O₄₋₆.

На рис. 9 приведен поперечный срез пленки толщиной 800 нм. Толщина переходной области пленка-подложка составила ~ 150 нм, толщина оставшейся части пленки – 650 нм, при этом толщина промежуточного подслоя составила 30–40% от толщины всей пленки. Видно, что в

промежуточном слое также присутствуют редкие полости, однако их размеры существенно меньше размеров полостей верхнего слоя.



Рис. 9. РЭМ изображение поверхности и поперечного среза пленки $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ с буферным слоем SiO₂ толщиной 800 нм на Si.

Исследование кривых намагничивания пленок (рис.10) показывают, что M_S выходит в насыщение при полях 0,05 Тл и составляет более 40 Am²/кг, что превышает величину, полученную для керамического аналога – 28 Am²/кг, на 43%. При этом, достаточно плавный переход в насыщение (в диапазоне полей 0,05–0,15 Тл) свидетельствует о неоднородности пленки по толщине, а нестабильность значения намагниченности насыщения является следствием диамагнитного вклада подложки (рис. 10). Вероятно, такое значительное



Рис. 10. Кривые намагниченности пленок Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O_{4-δ} толщиной 0,5; 0,8; 2 мкм с буферным слоем SiO₂ и порошка аналогичного состава

увеличение намагниченности связано с образованием кристаллитов, имеющих размеры, достаточные для установления дальнего порядка, и, в тоже время, обладающие поверхностной энергией достаточно высокой, чтобы привести к понижению обращенности шпинели. Также, вероятно, плотность пленки значительно превышает плотность объемного аналога. Температура Кюри пленки, определенная пондеромоторным методом, составила 170⁰C.

3.5 Модель процесса кристаллизации пленки Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} на кремнии.

Процесс кристаллизации пленки Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} можно описать моделью, представленной на рис. 11. В процессе изотермического отжига первоначально происходит рост зародышей и формирование кристаллитов на поверхности, а затем и в объеме пленки (рис. 11, б). При этом барьерный слой





SiO₂ остается аморфным до тех пор, пока не начинается кристаллизация пленки Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O_{4-б} на межфазной границе Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O_{4-б}/SiO₂. Повидимому, достаточно высокая температура отжига гетероструктуры в совокупности межфазной границе с высокими давлениями на $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}/SiO_2$, вызванными механическими напряжениями co $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$, стороны создают благоприятные условия для

кристаллизации барьерного слоя SiO₂ (рис. 11, в) в полиморфной обладающей кристаллической модификации, решеткой флюорита. Образование SiO₂ с решеткой флюорита связано с высокой плотностью напыленной аморфной пленки и, прежде всего, с кристаллографическим согласованием удвоенного параметра решетки SiO₂ с параметром решетки Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O_{4-δ}. То есть, в рассмотренных условиях кристаллизация барьерного слоя SiO₂ инициируется на межфазной границе Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O_{4-δ}/SiO₂. При этом фронт кристаллизации слоя SiO₂ направлен вглубь гетероструктуры к подложке Si (рисунок 11, г).

Необходимо отметить, что при таком характере кристаллизации не требуется эпитаксиальное согласование подложки с пленкой, а только хорошая адгезия и отсутствие взаимодействия на межфазной границе.

3.6 Электрические характеристики пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ на кремнии.

На рис. 12 и 13 приведена схема измерений и вольт–амперная характеристика (BAX) системы Au/Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ}/SiO₂/Si/Au соответственно.

Кривая ВАХ имеет характерный для полупроводниковых материалов вид: экспоненциальное возрастание тока с увеличением напряжения в режиме прямого смещения и лавинным пробоем в режиме обратного смещения. Такой вид возрастания тока обусловлен, прежде всего, наличием барьеров Шоттки в местах контакта Au/Si и, вероятно, Au/Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4- δ}. Пологий вид кривой связан с наличием барьерного слоя SiO₂, а также с более высоким, по сравнению с Si, электросопротивлением пленки Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4- δ}. Важно отметить, что в пленке Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4- δ} ток протекает преимущественно через объем кристаллитов, а не по их поверхности, на что указывает отсутствие линейных участков на кривой ВАХ и ее однородность.

Разность кривых ВАХ во внешнем магнитном поле указывает на наличие эффекта магнетосопротивления, однако, учитывая то, что в максимальном внешнем поле прибора 100 мТл пленка Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} не выходит в насыщение, можно ожидать усиление эффекта магнетосопротивления в более высоких внешних магнитных полях.



Рис. 12. Схема получения ВАХ пленок Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ}



3.7 Ферромагнитный резонанс в пленках Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O_{4-δ} на кремнии.

Анализ спектров ферромагнитного резонанса (ФМР) для пленок толщинами 400 и 200 нм показал, что Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} характеризуются максимумом поглощения при частоте внешнего СВЧ поля 9,4 ГГц. В тоже время значения напряженности постоянного внешнего магнитного поля и амплитуда зависят как от толщины пленки, так и от направления вектора СВЧ поля относительно пленки.

При ориентации вектора СВЧ параллельно плоскости пленки поля вид резонансной спектре ΦMP кривой В имеет характерный ДЛЯ сверхвысокочастотных ферритов вид, что указывает на магнитную однородность пленок. Ширина резонансной кривой составляет 166 Э для пленки толщиной 400 нм, и 213 Э для пленки толщиной 200 нм (рис.14, 15). При ориентации вектора СВЧ поля перпендикулярно плоскости пленок на вид резонансных кривых оказывает влияние наличие промежуточных слоев, которые приводят к возникновению локального максимума на обратной ветви резонансной кривой пленки Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O_{4-б} толщиной 400 нм. В то же толщиной 200 нм характеризуется время, пленка наличием лишь магнитоднородного слоя, и, поэтому, характеризуется мелкозернистого единственным резонансным максимумом.





Рис. 15. Спектр ФМР пленок Мg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-б} при ориентации внешнего СВЧ поля параллельно поверхности пленки



Выводы

1. Разработан пирогидролитический метод синтеза порошкообразных материалов состава Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O₄ и Mg(Fe_{0,8}Al_{0,2})₂O₄ с минимальным количеством углеродсодержащих примесей для их последующего использования в качестве мишеней при получении пленок.

2. Впервые с использованием метода ионно-лучевого распыления разработан способ синтеза гомогенных магнитных полупроводниковых пленок состава Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4- δ} толщиной 200–2000 нм с термостабильными межфазными границами на подложках Si с буферными наноразмерными слоями SiO₂, характеризующихся величиной магнитонасыщения 40 A·м²/кг и температурой Кюри 170⁰C, не требующий эпитаксиального согласования пленки с подложкой.

3. Ha электронной основании данных микроскопии впервые установлено, что процессе кристаллизации гетероструктуры В Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O₄₋₈/SiO₂/Si из-за рассогласования параметров кристаллических решеток на межфазной границе пленка-подложка формируется слой Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})₂O_{4-δ} с пустотами и полостями. Напротив, в приповерхностном слое пленки происходит формирование плотного крупнокристаллического

слоя Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ}, характеризующегося величиной магнитонасыщения, сопоставимого с аналогичной величиной для керамического аналога.

4. Предложена феноменологическая модель процесса кристаллизации Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} на Si с буферным слоем SiO₂.

5. На основе результатов SRIM-моделирования кинетики процесса распыления мишени ионами аргона и данных ОЖЕ-спектрального анализа выявлены особенности состава и морфологии пленок в зависимости от режимов распыления мишени Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O₄.

6. Установлено, что гетероструктуры Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ}/SiO₂/Si характеризуются полупроводниковой проводимостью, а также обладают СВЧ свойствами.

Список цитируемой литературы

1. Кецко В.А., Нипан Г.Д., Стогний А.И., Кузнецов Н.Т. и др. Полупроводниковый ферримагнитный материал // Патент РФ № 2436859, опубл. 20.12.2011, бюл. № 25.

2. Нипан, Г.Д. Оксидные ферромагнитные полупроводники: покрытия и пленки / Г.Д. Нипан [и др.] // Успехи химии.– 2012. – № 5. – С.458-473.

3. Кецко, В.А.. Особенности синтеза твердых растворов в системе (MgGa₂O₄)_x(MgFe₂O₄)_{1-x} пирогидролитическим и твердофазным методами / В.А. Кецко, Э.Н. Береснев, Н.Т. Кузнецов [и др.] // Журн. неорган. химии.– 2010.– Т. 55.– № 3.– С. 476-479.

4. Труханов А.В. Магнитные и электрические свойства твердых растворов Mg(Fe_{1-x}Ga_x)₂O₄ со структурой шпинели // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. 2011. Минск.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Стогний, А.И. Контролируемое получение наноразмерных пленок Со на Si(100) ионно-лучевым осаждением / А.И. Стогний, М.В. Пашкевич, Н.Н. Новицкий, Б.А. Грибков, В.Л. Миронов, А.А. Гераськин, F. Fettar, H. Garrad, В.А.Кецко // Неорганические материалы.– 2011.– Т. 47.– № 8.– С. 962–968.

2. Кецко, В.А. Порошки MgAl_{0,4}Fe_{1,6}O₄, получаемые сжиганием гелей / В.А. Кецко, Э.Н. Береснев, М.Г. Комова, М.А. Копьева, **А.А. Гераськин**, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии.– 2012.– Т. 57.– № 6.– С. 864– 866.

3. Гераськин А.А. Синтез и структура пленочных материалов состава Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} / А.А. Гераськин, О.Л. Голикова, А.В. Беспалов, В.А. Кецко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 9. – С. 87–90.

4. Труханов А.В. Кристаллическая структура и магнитные свойства наноразмерных пленок Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} на подложках кремния / А.В. Труханов, А.И. Стогний, С.В. Труханов, А.А. Гераськин, В.А. Кецко // Кристаллография.– 2013.– Т. 58.– № 3.– С. 508–514.

5. Гераськин А.А. Исследование процесса формирования Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} на Si / А.А. Гераськин, А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, А.В. Труханов, А.В. Беспалов, О.Л. Голикова, Э.Н. Береснев, М.А. Копьева, В.А. Кецко // Журнал неорган. химии.– 2014. –№ 3.– Т. 59.– С. 323–326.

6. Ketsko V.A. The role of interfaces under creating materials for spintronics / V.A. Ketsko, A.I. Stogniy, A.V. Bespalov, O.L. Golikova, A.A. Evdokimov, **A.A. Geraskin** // International conference "Ion transport in organic and inorganic membranes". – Krasnodar, 2010. – 7–12 June. – P. 76.

7. Гераськин А.А. Синтез и структура пленок Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O₄ на кремнии / А.А. Гераськин, В.А. Кецко // Тезисы докладов Всероссийской молодежной конференции «Актуальные проблемы нано– и микроэлектроники». – Уфа, 2012. – С.81.

8. Труханов, А.В. Кристаллическая структура и магнитные свойства наноразмерных пленок Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} на подложках кремния / А.В. Труханов, А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, С.В. Труханов, А.Н. Васильев, В.А. Кецко, **А.А. Гераськин** // Сборник трудов XXII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах». – Астрахань, 2012. – 17-21 сентября. – С. 558–560.

9. Береснев, Э.Н. Синтез мелкодисперсного порошка MgGa_{0,4}Fe_{1,6}O₄ / Э.Н. Береснев, А.А. Гераськин, В.А. Кецко, М.А. Копьева // Тезисы докладов III Международной научной конференции «Наноструктурные материалы-

2012: Россия-Украина-Беларусь». – Санкт-Петербург, 2012. – 19-22 ноября. – С.34.

10. Гераськин, А.А. Синтез и структура пленочных материалов состава Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} / А.А. Гераськин, О.Л. Голикова, А.В. Беспалов, В.А. Кецко // Труды XVI международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника», Т.1. – Н. Новгород, 2012. – 12-16 марта. – С. 104–105.

11. Гераськин, А.А. Сравнительный анализ свойств пленок Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} с толщинами 200–2000 нм на Si / **А.А. Гераськин**, А.В. Труханов, Н.Н. Новицкий, В.А. Кецко // Сборник докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» ФТТ-2013, Т.1. – Минск, 2013. – 15-18 октября. – С. 101-103.

12. Кецко, В.А. Роль межфазных границ в создании пленочных структур для устройств спинтроники и магноники / В.А. Кецко, А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, **А.А. Гераськин** // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции «ФАГРАН 2012». – Воронеж, 2012. – С. 193-195.

13. Гераськин, А.А. Моделирование процесса кристаллизации пленок состава Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ} на кремнии / А.А. Гераськин, М.Н. Смирнова, В.А. Кецко // Тезисы докладов 11-ой Всероссийской научно-технической конференции «Информационные системы и модели в научных исследованиях в промышленности, образовании и экологии». – Москва, 2013. – С. 13-16.

14. Кецко, В.А. Роль межфазных границ в создании нового поколения пленочных материалов и покрытий для устройств электроники / В.А. Кецко, А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, **А.А. Гераськин** // Тезисы докладов XXII Всероссийского совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям. – Санкт-Петербург, 2012. – 24-26 апреля. – С. 27.

15. Гераськин, А.А. Синтез и свойства пленочных материалов состава Mg(Fe_xGa_{1-x})₂O_{4-δ} / А.А. Гераськин, О.Л. Голикова, А.В. Беспалов, В.А. Кецко // Тезисы докладов II Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. – Москва, 2012. – 17–19 апреля. – С. 16.

16. **Гераськин, А.А**. Синтез пленок состава MgGa_{0,4}Fe_{1,6}O₄ с термостабильными границами / **А.А. Гераськин**, М.Н. Смирнова // Сборник тезисов V-й Всероссийской конференции молодых ученых «Микро-,

нанотехнологии и их применение» им. Ю.В. Дубровского. – Черноголовка, 2012. – 19-22 ноября. – С. 19.

17. Беспалов, А.В. Наноразмерные пленки ферритов гранатов, шпинелей на кремнии: синтез и свойства / А.В. Беспалов, А.А. Гераськин, О.Л. Голикова, В.А. Кецко, Н.Н. Новицкий, А.И. Стогний // Труды XVIII международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника», Т.1. – Н. Новгород, 2014. – 10-14 марта. – С. 197–198.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю Кецко В.А. за помощь при синтезе и исследовании образцов, обсуждении результатов, безусловную поддержку на всех этапах выполнения работы и терпение.

Автор благодарит заведующего лабораторией энергоемких веществ и материалов ИОНХ РАН академика Н.Т.Кузнецова за возможность обучаться в заочной аспирантуре, внимательное отношение к работе и полезные советы.

Особую благодарность автор выражает А.И.Стогнию и А.В.Беспалову за помощь при синтезе, обработке и обсуждении результатов и дружеское отношение.

Автор выражает благодарность всем коллегам, в сотрудничестве с которыми была выполнена данная диссертационная работа, а именно: О.Л. Голиковой, Э.Н.Бересневу, М.А.Копьевой, А.В.Труханову, К.И.Янушкевичу, Н.Н.Новицкому, А.В.Стеблевскому.

Самую искреннюю благодарность автор выражает друзьям и близким за моральную поддержку и понимание.