

МАТЕРИАЛЫ И ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ ДЛЯ МАГНИТОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

Кецко В.А., Смирнова М.Н., Копьева М.А., Береснев Э.Н.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
г. Москва, Россия, E-mail: ketsko@igic.ras.ru

В докладе обсуждаются проблемы создания материалов и пленочных гетероструктур на основе ферритов для формирования методами микроэлектроники приборных структур спинтроники, при функционировании которых в составе электронных устройств для приема, хранения и передачи информации будет использован не только заряд, но и спин электрона [1,2]. Использование спина электрона позволит в будущем создавать приборные пленочные устройства с функциональными характеристиками, недоступными современной микроэлектронике.

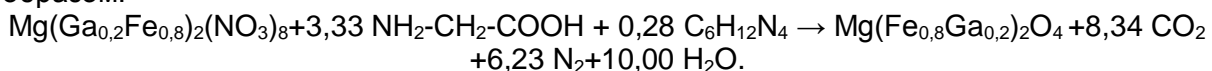
Известно, что пленки ферритов микроэлектронного качества на полупроводниковых подложках до сих пор не созданы. Это обусловлено тем, что кристаллизация ферритов происходит, как правило, при 900-950⁰С. При этом на межфазной границе протекают процессы диффузии и реакции взаимодействия между компонентами, приводящие к образованию слоев измененного состава и, как следствие, потере структурами функциональных свойств.

В докладе на примере магнитных полупроводников состава MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O₄ (T_C=450 К) рассмотрены новые подходы к созданию не эпитаксиальными методами поликристаллических пленок ферритов микроэлектронного качества на коммерческих подложках Si и GaN с функциональными характеристиками, сопоставимыми с объемными аналогами, которые будут характеризоваться отсутствием упругих напряжений.

Представлены новые подходы к синтезу материалов такого рода, основанные на реакции горения гелей, которые позволяют использовать их в качестве мишеней при создании пленочных структур [3].

Для синтеза MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O₄ использованы водный раствор нитратов магния, железа(III) и галлия в мольном соотношении 1:1,6:0,4, полученный путем растворения карбонильного железа («ос.ч»), металлических магния («х.ч.») и галлия («х.ч.») в разбавленной (1:3) азотной кислоте. Затем в раствор добавляли смесь уротропина (C₆H₁₂N₄ «ч.д.а») и глицина (H₂N-CH₂-C(O)OH «ч.д.а») в мольном соотношении 1:12. Далее реакционную смесь упаривали при постоянном перемешивании до состояния геля. При повышении температуры до ~ 140-150⁰С начиналась интенсивная реакция горения.

Уравнение, описывающее данный синтез, можно представить следующим образом:



Как следует из результатов термического анализа (ТГ/ДСК) (рис.1), при нагревании геля происходит многоступенчатое уменьшение массы. В интервалах температур 25-110 и 110-163⁰С наблюдается две ступени потери массы ~24 и 19% соответственно. Вероятно, это связано с выделением газов и испарением воды. При дальнейшем нагревании (в узком диапазоне 163-168 °С) на рисунке 1 (кривая ДСК) фиксируется значительный экзотермический эффект с уменьшением массы на 36% (кривая ТГ). Это связано с протеканием процесса горения, результатом которого является образование порошка. Последующий нагрев в диапазоне 168-600⁰С сопровождается незначительной потерей массы (на ~ 0,3%), которую можно отнести к окислению остаточного углерода.

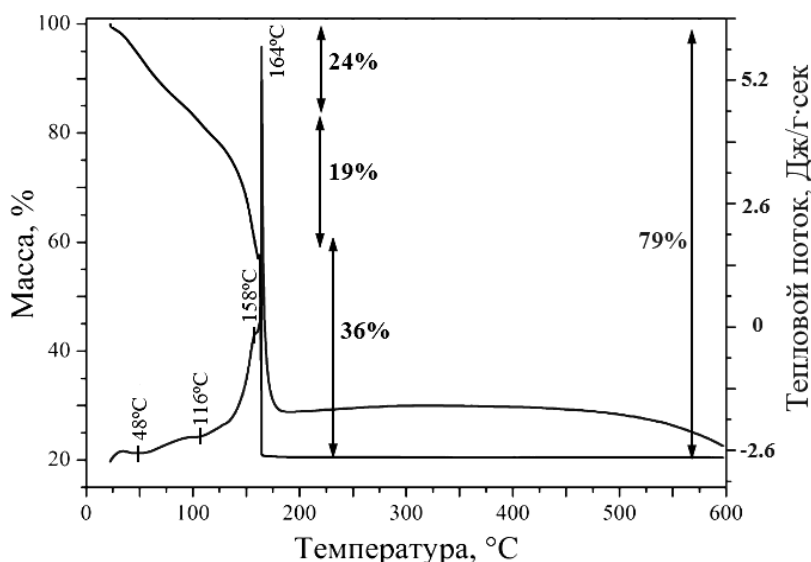


Рисунок 1 – ТГ–ДСК геля, приготовленного методом сжигания с использованием смеси восстановителей глицин:уротропин

Исходя из данных термического анализа, была рассчитана истинная температура этого процесса, которая составила 1036°C . В литературе обычно приводится температура адиабатического горения гелей, которая значительно превышает истинную. Так, рассчитанная нами температура адиабатического горения гелей составила $\sim 3200^{\circ}\text{C}$. Как можно видеть, такой подход дает завышенные результаты относительно реальной температуры горения. Это связано с тем, что обычно горение рассматривается как изолированный процесс, при котором не происходит обмена теплотой и веществом

Для выбора оптимального барьерного слоя с целью изготовления гетероструктур $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{Si}$ со стабильными межфазными границами проанализированы возможные взаимодействия $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ с SiO_2 и TiO_2 , которые могут протекать в процессе кристаллизации пленок на подложках Si. При этом использованы два подхода:

- термодинамический анализ взаимодействий и рентгенофазовый анализ смесей $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ с SiO_2 и TiO_2 после их совместного отжига.

Согласно изменению величин свободной энергии Гиббса (ΔG°_T) в интервале $298 \div 1000$ K, термодинамическая вероятность протекания реакции с TiO_2 выше, чем реакции с SiO_2 . Результаты термодинамических расчетов были сопоставлены с экспериментальными данными. Для этого эквимольные смеси $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ с SiO_2 и TiO_2 перетирались и отжигались при 900°C .

В смеси $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ с TiO_2 зафиксированы рефлексы MgTiO_3 , что подтверждает данные термодинамического анализа. Напротив, взаимодействий между компонентами смеси $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ с SiO_2 не происходит.

Таким образом, SiO_2 обладает меньшей реакционной способностью с материалом пленки по сравнению с TiO_2 . Однако более достоверную информацию можно получить, используя анализ гетероструктур с помощью метода электронной микроскопии.

Из мишени, скомпактированной из гомогенного, нанокристаллического порошка, полученного с использованием смеси: глицин + уротропин, методом ионно-лучевого напыления получены пленки $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ на подложках Si.

На рисунке 2 представлены РЭМ-изображения поперечных срезов гетероструктур $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{Si}$ с барьерными слоями SiO_2 и TiO_2 после термической обработки при 900°C . Данная температура позволяет закристаллизовать пленку, но приводит к нарушению сплошности барьерных слоев, то есть межфазные границы содержат отдельные участки поверхности, не подверженные деградации, а также участки, на которых отчетливо видны нарушения. При этом количество разрушений слоя SiO_2 меньше по сравнению с TiO_2 .

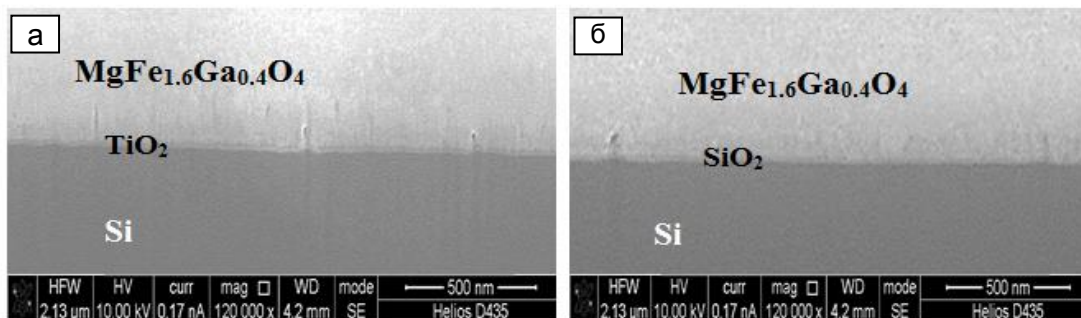


Рисунок 2 – РЭМ-изображения поперечных срезов гетероструктур $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{Si}$ с барьерными слоями SiO_2 и TiO_2 (10 нм)

Исходя из полученных данных, предложен метод создания пленочных структур на основе ферритов микроэлектронного качества.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проектов РФФИ №№16-08-00933 и 16-29-05204.

Список литературы:

1. Г.Д. Нипан, А.И. Стогний, В.А. Кецо Оксидные ферромагнитные полупроводники: покрытия и пленки // Успехи химии. – 2012. - Том 81, № 5. - с. 458–475.
2. Alexander Stognij, Leonid Lutsev, Nikolay Novitskii, Alexey Besimalov, Olga Golikova, Valeriy Ketsko, Ryszard Gieniusz and Andrzej Maziewski Synthesis, magnetic properties and spin-wave propagation in thin $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ films sputtered on GaN-based substrates J. Phys. D: Appl. Phys. 48 (2015) 485002 (8pp).