

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики"

На правах рукописи

ГЕРАСЬКИН АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ НА
ПОДЛОЖКАХ Si С ТЕРМОСТАБИЛЬНЫМИ МЕЖФАЗНЫМИ
ГРАНИЦАМИ**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н. В.А.Кецко

Москва 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1 Основные направления поиска материалов для спинтроники	9
1.2 Кристаллическая структура феррит–шпинелей.....	12
1.3 Магнетизм в ферритах со структурой шпинели	16
1.4 Фазовые состояния в системе Mg–Ga–Fe–O.....	23
1.5 Методы синтеза керамических шпинелей.....	26
1.6 Методы получения пленок сложных оксидов	33
1.7 Механизмы роста пленок	36
ГЛАВА II ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	50
2.1 Синтез керамических образцов $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$	50
2.2 Синтез аморфных пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$	51
2.3 Методы исследования.....	54
ГЛАВА III РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	60
3.1 Оптимизация процесса получения мишеней для синтеза пленок	60
3.2 Выбор барьерного слоя при осаждении пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ на кремнии	63
3.3 Физико-химические характеристики свежесоздаваемых пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$	73
3.4 Особенности процессов кристаллизации пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ толщиной 200-2000 нм на кремнии.....	79
3.4.1 Выбор режимов постростового отжига пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$	79
3.4.2 Структура и магнитные свойства пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ толщиной 2 мкм	85
3.4.3 Структура и магнитные свойства пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ толщиной 0,8 мкм	88
3.4.4 Структура и магнитные свойства пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ толщиной 0,4 мкм	92
3.5 Модель процесса кристаллизации пленки $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ на кремнии.....	95

3.6	Электрические характеристики пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на кремнии.....	104
3.7	Ферромагнитный резонанс в пленках $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на кремнии.....	109
	ВЫВОДЫ	112
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	113

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Известно, что увеличение скорости приема, обработки и передачи информации в современных устройствах микроэлектроники приближается к пределу, обусловленному 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 MgFe_2O_4 шпинели MgGa_2O_4 , были получены искомые полупроводниковые магнитные материалы, температура Кюри (T_C) которых заметно превышает комнатную [1].

Как оказалось, наиболее высокими функциональными характеристиками обладает твердый раствор состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$. Материал характеризуется полупроводниковой проводимостью, температурой магнитного разупорядочения T_C 180°C, коэрцитивной силой $\sim 0,02$ Тл, а также величиной намагниченности насыщения $M_S \sim 28 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$, превышающей величину M_S феррита MgFe_2O_4 ($\sim 23 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$).

Позднее, были получены пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на подложках монокристаллического кремния [2]. При этом свеженапыленные пленки характеризовались аморфной структурой. Было установлено, что температура кристаллизации пленок составляет 900 – 950°C. Оказалось, что величина M_S из-за взаимодействия пленки с подложкой в процессе кристаллизации

$\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ не превышала 16% от аналогичной величины для объемных аналогов.

В связи с этим **цель работы** – синтез и кристаллизация пленок состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на подложках монокристаллического кремния с термостабильными межфазными границами и магнитными характеристиками, сопоставимыми с их объемными аналогами.

В качестве **объектов исследования** были выбраны порошкообразные материалы $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ и пленочные гетероструктуры $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. В качестве объектов сравнения использованы материалы состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_{0,2})_2\text{O}_4$, а также гетероструктуры $\text{Au}/\text{Co}/\text{Si}$.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- разработка метода синтеза порошкообразных материалов состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$, а также порошков $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_{0,2})_2\text{O}_4$ в качестве объектов сравнения;
- синтез методом ионно-лучевого осаждения-распыления пленочных гетероструктур $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ и $\text{Au}/\text{Co}/\text{Si}$;
- анализ состава и морфологии получаемых свеженапыленных пленок в зависимости от условий их синтеза;
- анализ физико-химических характеристик закристаллизованных пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на Si с буферными слоями SiO_2
- исследование в синтезированных и закристаллизованных гетероструктурах $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ полупроводниковых характеристик и СВЧ свойств.

Научная новизна.

- разработан способ получения порошков $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}(\text{Al})_{0,2})_2\text{O}_4$ с содержанием летучих соединений углерода менее 0,02 ат.%;
- установлено, что пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, синтезированные методом ионно-лучевого распыления при величине ускоряющего напряжения 1,4–1,6 кВ и плотности тока пучка ионов аргона 0,2–0,3 мА/см², соответствуют составу мишени, являются плотными и однородными как по толщине, так и по площади;
- разработан метод синтеза гетероструктур $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ с термостабильными межфазными границами,

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

– предложена феноменологическая модель процесса кристаллизации пленочных гетероструктур $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}/\text{SiO}_2/\text{Si}$;

– впервые показано наличие в гетероструктурах $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ полупроводниковых характеристик и СВЧ 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 $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_{0,2})_2\text{O}_4$ с содержанием летучих соединений углерода менее 0,02 ат. %.

– Разработка способа синтеза пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 200–2000 нм с барьерным наноразмерным слоем SiO_2 на подложках Si.

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

– Роль межфазной границы и толщины пленки на величину намагниченности насыщения пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ с барьерным слоем SiO_2 в процессе их кристаллизации на подложках Si.

– Феноменологическая модель процесса кристаллизации пленочных гетероструктур $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}/\text{SiO}_2/\text{Si}$.

– Результаты исследований полупроводниковых характеристик и СВЧ свойств пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на Si с барьерным слоем SiO_2 .

Личный вклад автора. 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 гетероструктуры $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-8}/\text{SiO}_2/\text{Si}$, 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 на следующих международных и всероссийских научных 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 «Нанопизика 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).

ГЛАВА 1

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Основные направления поиска материалов для спинтроники

В настоящее время поиск новых материалов и гетероструктур, обладающих одновременно полупроводниковыми и магнитными характеристиками при температурах выше комнатных ведется по двум основным направлениям [2, 4].

Первое направление связано с созданием пленочной композитной структуры «ферромагнетик/полупроводник», получаемой последовательным послойным распылением ферромагнетика и полупроводника (диэлектрика). Такой путь достаточно привлекателен ввиду многообразия существующих магнитных и полупроводниковых материалов, в комбинациях которых можно вести поиск нужных свойств. Такую гибридную структуру можно рассматривать как обменно-связанную. Необходимо отметить, что в этом случае контакт ферромагнетика с полупроводником сопровождается двумя эффектами: эффектом Холла в полупроводнике под действием магнитного поля ферромагнетика, и формированием барьера Шоттки за счет искажения зонной структуры [4], которое может сопровождаться накоплением вблизи межфазной границы пленка–подложка значительного числа носителей заряда. При этом сильное обменное взаимодействие (кулоновское взаимодействие с учетом принципа Паули) в околоинтерфейсной области между носителями заряда в полупроводнике и магнитными атомами в ферромагнетиках может приводить к возникновению объединенной спиновой системы. Недостатком такого подхода является малое время релаксации спина, которое ограничивает применение таких структур.

Так, в ряде работ сообщается о существовании ферромагнетизма (T_C выше 300 К) в легированных 3d-элементами широкозонных полупроводниках GaN [5], AlN [6], ZnO [7–11], TiO₂ [12, 13], SnO₂ [14–17]. Особенность возникновения ферромагнетизма в таких соединениях состоит в том, что концентрации легирующих ионов являются довольно низкими (менее 5%), что недостаточно для установления магнитного упорядочения

дальнего порядка, основанного на косвенном обмене между магнитными ионами.

Более того, в ряде работ [18–22] сообщается о возникновении ферромагнетизма в недопированном 3d-элементами SnO₂. При этом предполагается, что указанный эффект может возникать либо при большом количестве дефектов в кристаллической решетке, либо с размерным фактором.

Авторы [23] детально исследовали фазовые равновесия в системе Co–Zn–O и показали, что в твердых растворах Zn_{1-x}Co_xO_{1+δ}, где $x \leq 0.2$, существует только антиферромагнитное упорядочение, а проявление ферромагнетизма в поликристаллах и керамике, вероятнее всего, связано с нарушением гомогенности или присутствием примесей.

Неоднозначные результаты были получены при получении пленок кобальта на подложке оксида цинка в других работах. Так, в ряде работ авторы, используя различные методы синтеза: (золь-гель [24], реактивное напыление [25, 26] импульсное лазерное разложение [27, 28]) получили ферромагнитные (T_C выше 350 К) гомогенные пленки Zn_{1-x}Co_xO ($0 < x < 0,25$ [24], $0,035 < x < 0,115$ [25], $x < 0,4$ [26]), в которых отсутствовали кластеры кобальта. В работе [28], пленки Zn_{1-x}Co_xO ($x = 0,05-0,25$) нанесенные на сапфировую подложку методом импульсного лазерного разложения являлись ферромагнитными, сохраняя магнитное упорядочение при температурах выше комнатных.

Однако другие авторы утверждали, что твердые растворы Zn_{1-x}Co_xO со структурой вюртцита являются преимущественно парамагнитными [29–31]. При этом в пленках ($x = 0,25$), полученных методом импульсного лазерного разложения [32], ферромагнетизм обусловлен наличием кластеров кобальта, а в поликристаллах ($x = 0,05; 0,1$ и $0,15$), синтезированных твердофазным методом [30], и в монокристаллах, выращенных по расплавной методике [31], он обусловлен наличием примесей.

Второе направление поиска основывается на создании гомогенных материалов, обладающих одновременно полупроводниковыми и магнитными свойствами. Помимо того, что температура Кюри таких материалов должна быть выше рабочих интервалов температур функционирования микронэлектронных устройств (~150°C), необходимым условием также

является совместимость технологии создания таких структур со стандартной полупроводниковой технологией (на основе Si, Ge и GaAs).

В связи с этим в этой части обзора литературы представлены результаты анализа работ в этой области знаний.

Считается, что первым открытым ферромагнитным полупроводником является монооксид европия EuO [32]. Однако создание гетероструктур на основе EuO затруднительно ввиду низкой температуры Кюри (69,4 К). К тому же EuO не стабилен в атмосфере воздуха. В то же время, несмотря на эти недостатки, работы по получению гетероструктур на основе EuO продолжают до сих пор.

В работе [33] авторы синтезировали композиты EuO–Fe (Co), в том числе в виде тонких пленок наноразмерной толщины, температуры Кюри которых соответствовали указанным переходным ферромагнитным металлам, а сами композиты при этом оставались полупроводниками с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 0.75$ эВ.

Как сказано в обзоре [2], авторы попытались повысить температуру Кюри в EuO замещением европия самарием. Исследуя фазовые равновесия в системе Eu-Sm-O они установили, что предельная растворимость оксида самария в EuO составляет 14 мол.%, а величина $T_C=130$ К.

Попытки получить соединения EuS и EuSe с высокими T_C не увенчались успехом. Температура Кюри у этих соединений оказалась также не высокой (16.5 К и 3.8 К соответственно) [2]. Поиск и получение халькогенидных ферромагнитных полупроводников со структурой шпинели с общей формулой AB_2C_4 (где А – Cd, Hg, Zn, Cu; В – Cr, Fe; С – S, Se, Te), обладающих высокими T_C [23] также не решило проблему получения материалов для магнитных пленочных структур.

Основываясь на принципах изовалентного замещения катионов в структуре шпинелей, был получен твердый раствор $Ga_{1-x}Mn_xAs$ (где x до 5%), который обладал более высокой, по сравнению с EuO, температурой Кюри – 170 К [34]. Такие вещества, для которых характерно неупорядоченное распределение примесных магнитных ионов в кристаллической структуре, получили название разбавленных магнитных полупроводников – DMS (diluted magnetic semiconductors) [34]. Такими же предельными температурами характеризуется работа спинового транзистора

в работах [35] и др. В заключение этого раздела приведем два обзора, где детально представлено состояние исследований магнитных полупроводниковых материалов, в которых наблюдался высокотемпературный ферромагнетизм [36, 37].

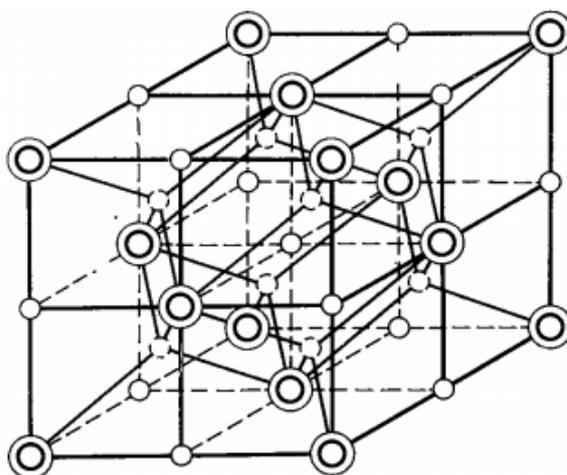
Из материалов представленного выше раздела видно, что до выполнения данной работы круг материалов, которые удовлетворяли бы необходимыми критериями для их использования в спинтронных устройствах, крайне ограничен. По-видимому, наибольший интерес представляют материалы на основе замещенных ферритов магния со структурой шпинели, полученных путем изоструктурного замещения части ионов железа на ионы галлия [2]. В связи с этим в следующих частях обзора остановимся на фазовых равновесиях в этой системе и на свойствах ферритов со структурой шпинели.

1.2 Кристаллическая структура феррит–шпинелей

Ферритами называют магнитные диэлектрики или полупроводники со структурой ионных кристаллов, образованные на основе Fe_2O_3 с оксидами других металлов [38]. Известен ряд структур ферритов. В частности к ферритам относят феррошпинели, имеющие кристаллическую структуру природного минерала шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Так как ионы кислорода значительно больше, чем ионы металлов, структура шпинели может быть представлена плотноупакованной решеткой, сформированной ионами O^{2-} , в междоузлиях которой расположены меньшие (двух-, трех-, четырехвалентные) ионы переходных металлов. В частности для ферритов со структурой шпинели катионом В являются Li, Mg, Cd или переходной элемент четвертого периода.

На рисунке 1.1 изображена элементарная ячейка решетки шпинели. В вершинах куба и в центрах граней расположены анионы O^{2-} . Октаэдрические междоузлия В (4 на ячейку) находятся в центре ребер и в центре куба. Каждое из них окружено шестью анионами O^{2-} . Тетраэдрические междоузлия А (восемь на ячейку) находятся в центре октантов куба. Каждое из них окружено четырьмя анионами O^{2-} [39].



○ - Октаэдрические междузлия; ◉ - Тетраэдрические междузлия;
 ◎ - Анионы кислорода

Рисунок 1.1 – Элементарная ячейка ГЦК-решетки шпинели с показанным окружением тетраэдрических и октаэдрических междузлий

Элементарная ячейка шпинели имеет вид куба с удвоенным ребром и увеличенной в 8 раз кратностью. Это связано с тем, что не все междузлия заняты катионами: из 32 октаэдрических междузлий занято 16, а из 64 тетраэдрических – всего 8 (рисунок 1.2).

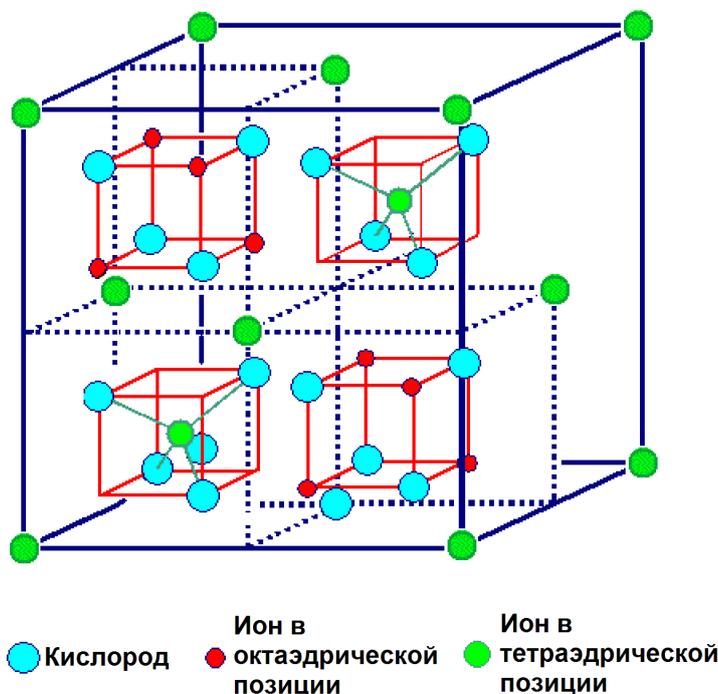


Рисунок 1.2 – Элементарная ячейка шпинели с занятыми междузлиями

В нормальной шпинели двухвалентные ионы металла занимают тетраэдрические позиции, в то время как трехвалентные ионы располагаются в октаэдрических (например, $(\text{Mg}^{2+})\text{Al}^{3+}_2\text{O}_4$).

В обращенных шпинелях напротив, тетраэдрические и половина октаэдрических позиций заняты трехвалентными ионами металла, в то время как двухвалентные ионы занимают оставшуюся половину октаэдрических позиций (например $(\text{Fe}^{3+})\text{Ni}^{2+}$, Fe^{3+}O_4).

Распределение катионов в кристаллической структуре шпинели характеризуется параметром γ , называемом степенью обращенности. Для нормальных шпинелей $\gamma=0$, для обращенных $\gamma=1$. Значение степени обращенности соответствует доли катионов В, находящихся в октаэдрических позициях.

В общем случае расположение катионов в узлах кристаллической решетки шпинелей в равновесных условиях должно соответствовать минимуму свободной энергии. Одним из факторов, приводящих к снижению энергии кристаллической решетки, является реализация минимальной электростатической энергии кристалла, определяемой кулоновской энергией притяжения, борновской энергией отталкивания и энергией упорядочения ионов в кристалле. В соответствии с этим наиболее выгодным является расположение двухвалентных катионов в тетраэдрическом, а трехвалентных катионов в октаэдрическом окружении [41].

В то время как большинство шпинелей имеют кубическую сингонию, некоторые из них, имея кубическую структуру при высоких температурах, при более низких могут претерпевать фазовые переходы, сопровождающиеся понижением симметрии. Например, CuFe_2O_4 претерпевает фазовый переход из кубической в тетрагональную сингонию при температуре 360°C [42]. При температурах выше 750°C имеет место статистическое распределение катионов железа и меди. Т.к. ионы Cu^{2+} предпочтительнее занимают октаэдрические позиции, при медленном охлаждении CuFe_2O_4 таким образом располагаются 92% ионов меди. При этом энергия ячейки CuO^{6-} становится меньше, вследствие искажения октаэдров, вызванного эффектом Яна-Теллера [42]. Макроскопический эффект наблюдается, когда все ячейки CuO^{6-} вытягиваются в одном направлении. Эффект Яна-Теллера, вызванный

стабилизацией ионов Cu^{2+} кристаллическим полем, приводит к формированию тетрагональной кристаллической структуры.

1.3 Магнетизм в ферритах со структурой шпинели

Магнетизм в ферритах со структурой шпинели впервые был описан Неелем [43], который предположил, что взаимодействия между ионами металлов в тетраэдрических (А) и октаэдрических позициях (В) (АВ – взаимодействие) являются более сильными по сравнению с взаимодействиями внутри подрешеток (АА- и ВВ- взаимодействия). Как известно, результирующий магнитный момент феррит шпинелей является разностью намагниченностей подрешеток А и В.

Например, распределение катионов в $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ может быть записано как $\text{Zn}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_{1-x}\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_{1+x}\text{O}_4$. Ионы Zn^{2+} диамагнитны, ионы Fe^{3+} имеют магнитный момент $5\mu_B$, Ni^{2+} $2\mu_B$ при 0 К. Предполагая антипараллельную спиновую ориентацию положений А и В при 0К магнитный момент элементарной ячейки может быть получен, как (1.1):

$$M = M_B - M_A = 2(1 - x)\mu_B + 5(1 + x)\mu_B - 5(1 - x)\mu_B = (2 + 8x)\mu_B \quad (1.1)$$

При разбавлении NiFe_2O_4 ZnFe_2O_4 происходит увеличение магнитного момента, вследствие уменьшения магнитного момента подрешетки А.

В общем, эффект магнитного разбавления, когда ионы Fe^{3+} замещаются немагнитными ионами, зависит от катионного распределения и предпочтительных позиций немагнитных ионов. Ионы Al^{3+} , например, имеют предпочтение к октаэдрическим позициям, а ионы Ga^{3+} к тетраэдрическим. Когда NiFe_2O_4 допируется ионами Al^{3+} , катионное распределение может быть описано формулой $\text{NiFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$. Магнитный момент такого соединения равен $(2-5x)\mu_B$ при 0 К. При низкой концентрации легирующей примеси ионы Al^{3+} замещают ионы Fe^{3+} в октаэдрических позициях. При высокой концентрации – в тетраэдрических.

Температурная зависимость магнитного момента шпинелей определяется температурной зависимостью намагниченностей ее подрешеток. Магнитные моменты подрешеток уменьшаются с ростом

температуры, однако их температурные зависимости могут отличаться друг от друга.

Несмотря на активное изучение, природа магнетизма в замещенных диэлектриках до сих пор не ясна. Dietl [44] применил модель ферромагнетизма предложенную Зенером [45], основанную на обменном взаимодействии между носителями заряда и локализованными спинами, для предсказания температур Кюри полупроводников р-типа – GaN и ZnO, содержащих 5% Mn. В этой модели механизм ферромагнитного упорядочения представляется как их косвенное взаимодействие, индуцированное свободными носителями заряда. Такой подход, однако, не объясняет возникновение ферромагнетизма в образцах с чрезвычайно низким содержанием дырок, в изоляторах и в полупроводниках n-типа. Для замещенных шпинелей n-типа $(A_{1-x}M_x)(O\Box_\delta)_n$, (A – немагнитный катион, M – магнитный катион, \Box – донорные дефекты), была предложена модель ферромагнетизма [46], индуцированного донорами, основанная на спиновом расщеплении 3d-электронных уровней в примесной зоне и локализации донорных электронов на магнитной примеси.

Т.к. большинство ферритов со структурой шпинелей проявляют ионный характер взаимодействия, т.е. катионы окружены анионами, и наоборот – ближайшие соседи анионов – катионы, магнитное упорядочение в ферритах имеет тенденцию к антиферромагнитному упорядочению, т.к. взаимодействия между катионами происходят через анионы [40]. Вследствие того, что в магнитных изоляторах нет электронов для участия в обменном взаимодействии между магнитными ионами, преобладает суперобменное взаимодействие, которое, согласно правилу Goodenough–Kanamori–Anderson [47], не может быть ферромагнитным и, поэтому, сильным. Однако в диэлектриках с более чем одним типом магнитных атомов – шпинелях, антиферромагнитное суперобменное взаимодействие может стать причиной ферромагнитного упорядочения [47].

В большинстве случаев наблюдаются результирующий магнитный момент, который является следствием того, что подрешетки ферритов со структурой шпинели содержат разное число катионов. В случае шпинелей магнитную структуру можно описать следующим образом (рисунок 1.4). Суперобменное взаимодействие можно представить в виде треугольника:

сильнейшим является АВ–взаимодействие между катионами в октаэдрической и тетраэдрической позициях, взаимодействие ВВ слабее [40].

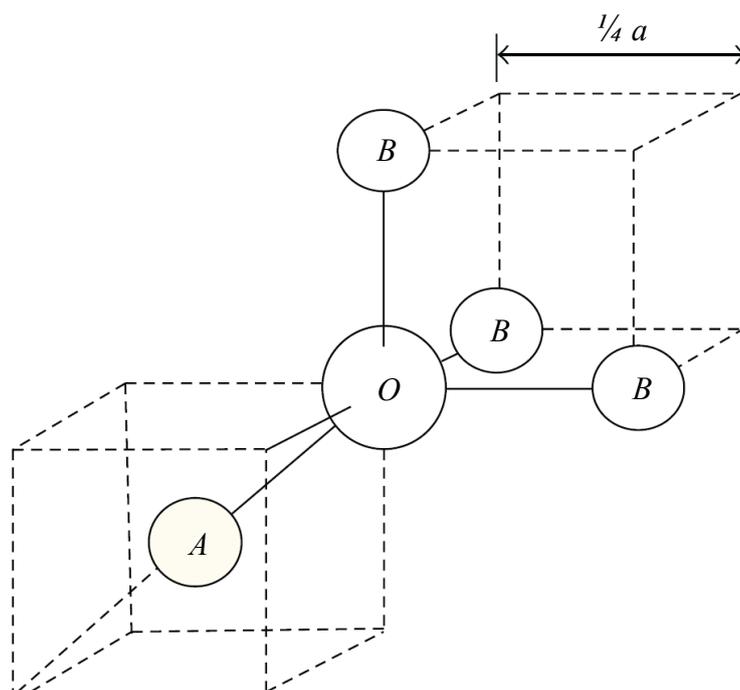


Рисунок 1.4 – Взаимодействия между А и В позициями в решетке шпинели

Магнетит Fe_3O_4 – одно из самых наиболее изученных соединений. Электростатическое упорядочение катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} делает его уникальным материалом. Ниже критической температуры Fe_3O_4 испытывает переход из кубической в моноклинную [48] фазу, что сопровождается значительным ростом электросопротивления в области 120 К [49] и уменьшением магнитного момента [50].

Исследования магнитных свойств пленок Fe_3O_4 показали сложное обменное взаимодействие, не характерное для объемного материала. Margulies et al обнаружили, что эпитаксиальные пленки Fe_3O_4 не выходят в насыщение даже при магнитных полях 5 Тл [51]. На рисунке 1.5 показаны аномальные кривые намагниченности. Такое поведение было объяснено с позиции обменных взаимодействий вдоль антифазных границ, возникающих вследствие структурных отличий пленки и подложки (MgO) несмотря на то, что пленка была монокристаллической.

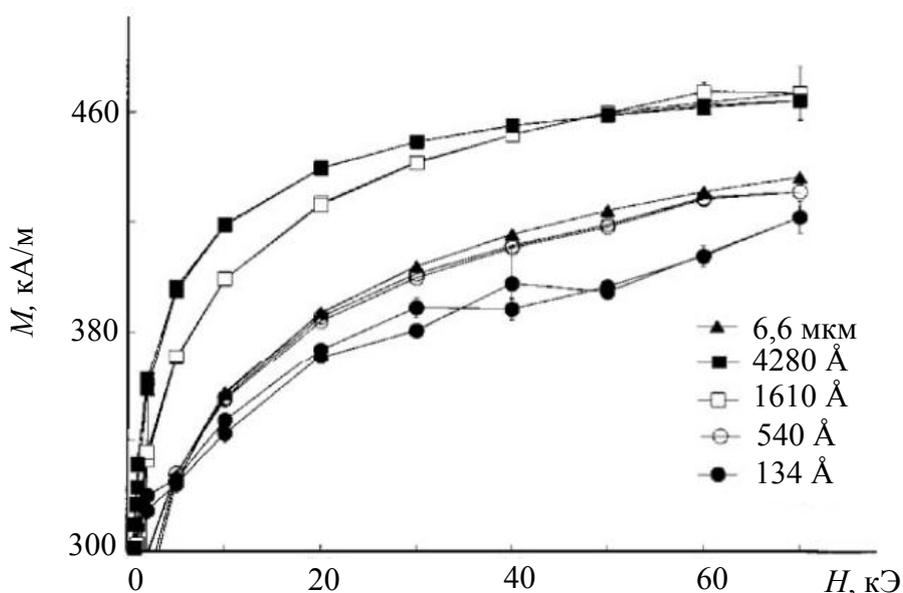


Рисунок 1.5 – Кривые намагниченности пленки Fe_3O_4 на подложке MgO [100] [49]

Стоит отметить, что улучшить магнитные характеристики путем перераспределения катионов не удалось: отжиг при 600°C не дал результатов, а повышение температуры привело к формированию α , γ – Fe_2O_3 , что только ухудшило характеристики. Также наблюдалась значительная диффузия материала подложки MgO в пленку.

Как и в случае Fe_3O_4 в пленках NiFe_2O_4 также наблюдаются аномалии магнитного поведения, но природа этих аномалий уже не может быть объяснена с точки зрения модифицированного обменного взаимодействия вдоль межфазных границ. На рисунке 1.6 показано аномальное поведение кривых намагничивания [52]. Пленки, отожженные при 400 – 700°C не выходили в насыщение даже в поле 5 Тл. Такая форма кривой не может быть объяснена высокой анизотропией магнитокристаллической природы. Однако пленки, отожженные при более высоких температурах (600 – 1300°C), достаточно быстро выходят в насыщение, при этом намагниченность насыщения близка к объемному аналогу. Важно отметить, что в отличие от Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 содержат только ионы Fe^{3+} , а ионы Ni^{2+} окисляются не так легко как Fe^{2+} , поэтому высокотемпературный отжиг не приводил к образованию сторонних фаз, как в пленках Fe_3O_4 . Впрочем, в ходе исследования кристаллической структуры, было установлено, что не весь материал пленки кристаллизовался, поэтому аномальное поведение

намагниченности может быть приписано магнитным взаимодействиям между кристаллическими и аморфными областями.

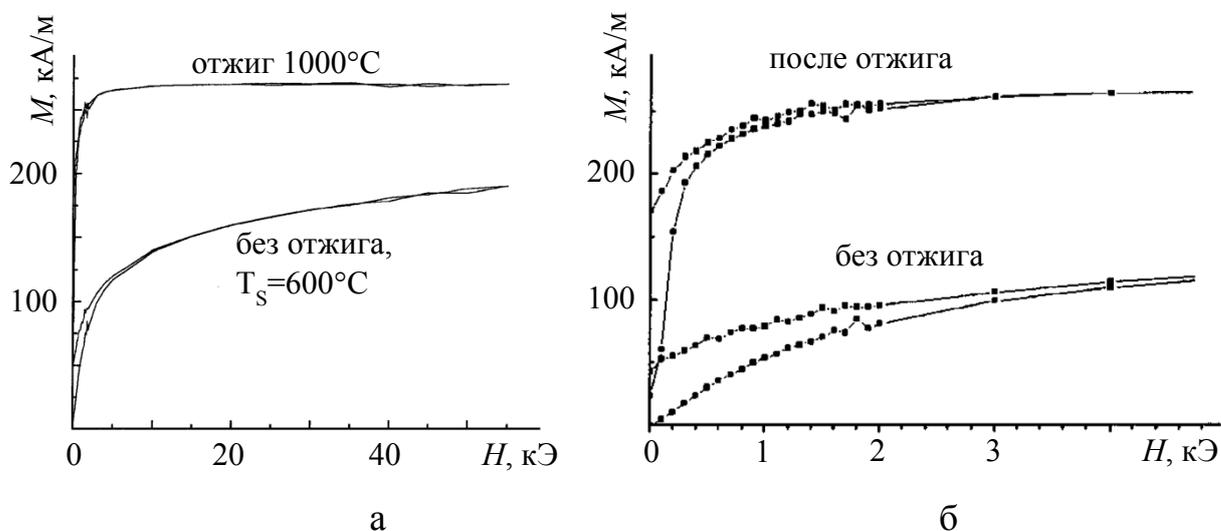


Рисунок 1.6 – Кривые намагничивания NiFe_2O_4 на подложке SrTiO_3 (а), кривые намагничивания массивных образцов NiFe_2O_4 (б) [52]

CoFe_2O_4 является уникальным материалом среди ферритов со структурой шпинели благодаря высокому значению магнитной анизотропии, сопровождаемого большим значением коэффициента магнитострикции. Однако вследствие малого значения константы спин-решеточной релаксации практическое применение пленок CoFe_2O_4 ограничено. В [53] было показано, что увеличение температуры синтеза пленок CoFe_2O_4 на подложках MgO приводит к увеличению значения намагниченности насыщения и меняет знак осевой магнитной анизотропии.

На рисунке 1.7 приведены полевые зависимости значения намагниченности, приведенной к значению намагниченности насыщения пленок образцов CoFe_2O_4 на подложках MgO с буферным слоем CoCr_2O_4 .

Постростовой отжиг пленок привел к перераспределению катионов в кристаллической решетке и изменению магнитокристаллической энергии. Изменение знака магнитной анизотропии было объяснено уменьшением магнитоупругой энергии (вследствие снятия механических напряжений) и увеличением магнитокристаллической энергии, вследствие миграции катионов Co^{2+} из октаэдрических позиций в тетраэдрические, вызванного, как полагают авторы [55], миграцией ионов Cr^{3+} из буферного подслоя.

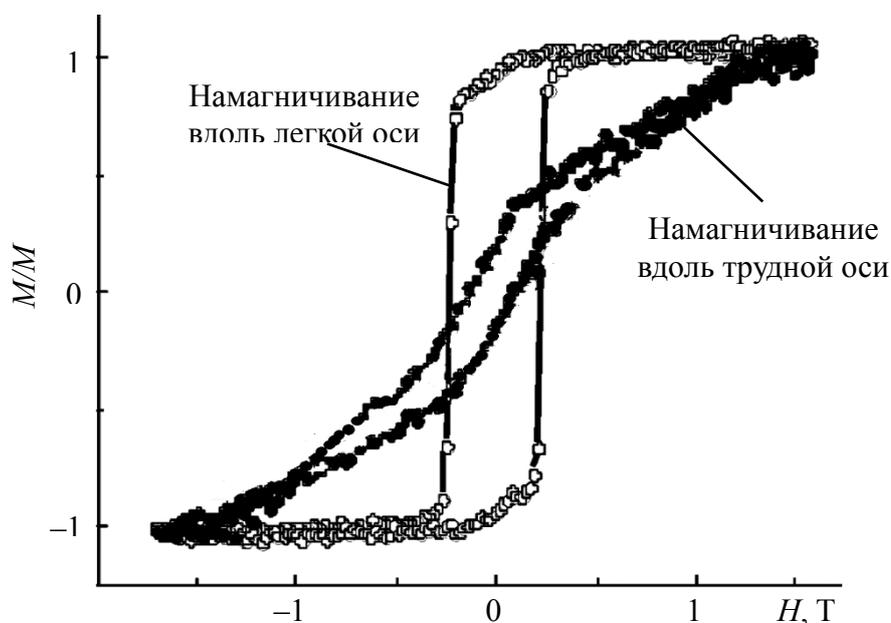


Рисунок 1.7 – Кривые намагничивания пленки CoFe_2O_4 на подложке CoCr_2O_4 с буферным слоем MgAl_2O_4 [54]

Исследования пленок $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ [52] на подложках MgO показали, что, несмотря на взаимодействие на межфазных границах, магнитные характеристики пленки (намагниченность насыщения, магнитокристаллическая анизотропия, линии ферромагнитного резонанса) были близки к объемному аналогу, несмотря на сильную зависимость указанных характеристик от химического состава и катионного распределения.

На рисунке 1.8 приведена типичная кривая намагничивания $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, не проявляющая аномального поведения.

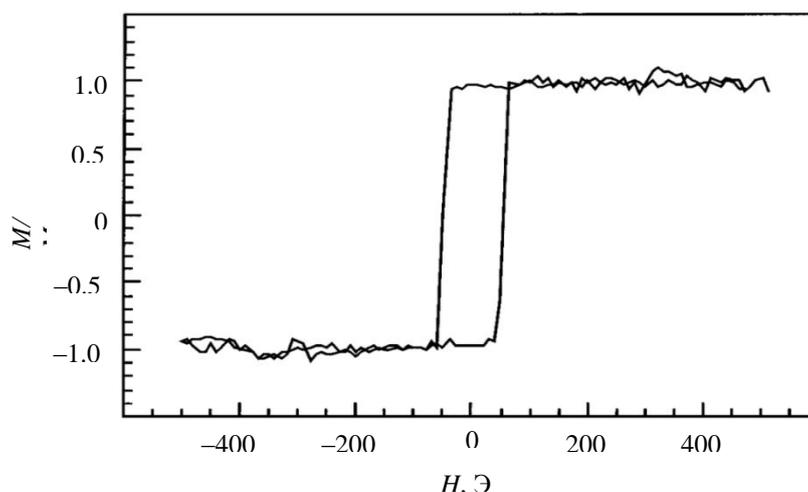


Рисунок 1.8 – Кривые намагничивания $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ [52]

Феррит шпинели $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ и $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ относятся к YK-типу (Yafel-Kittel), и также представляют особый интерес [56, 57]. При определенных концентрационных замещениях направление магнитных моментов ионов в октаэдрическом окружении перестает быть строго коллинеарным, что приводит к увеличению значения магнетосопротивления. На рисунке 1.9а показаны кривые намагниченности для $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ с разной степенью замещения. При этом чистый $MnFe_2O_4$ характеризуется присущей парамагнетику линейной полевой зависимостью намагниченности. Кривые намагниченности не выходят в насыщение даже при полях 5 Тл, что указывает на неколлинеарность векторов в В-подрешетке.

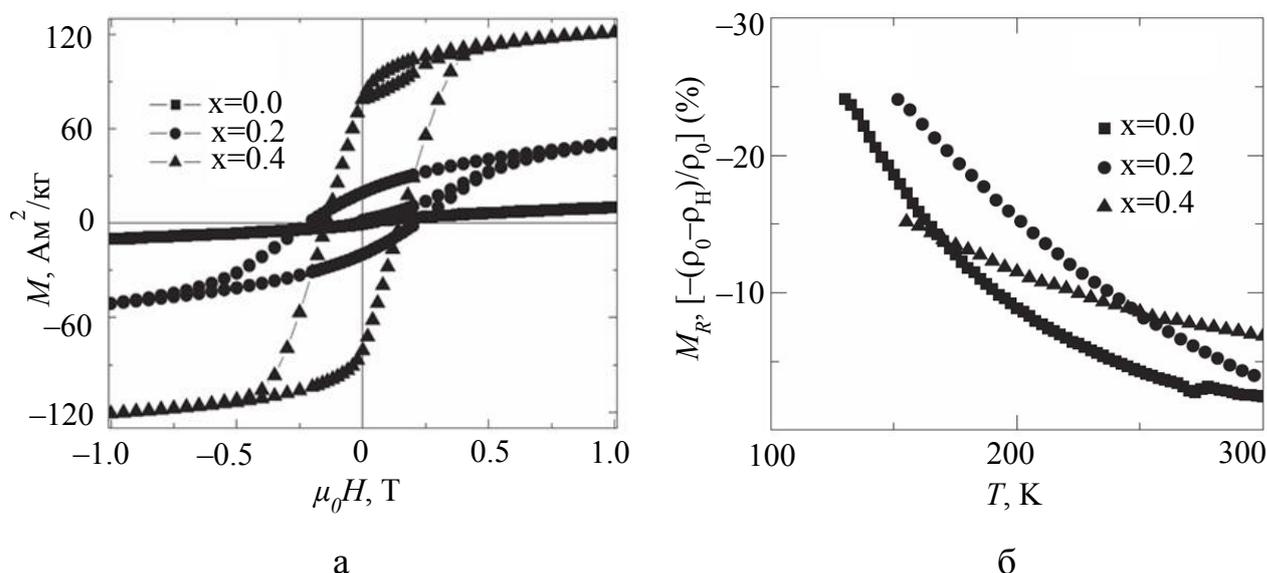


Рисунок 1.9 – Полевые зависимости удельной намагниченности $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ($x=0; 0,2$ и $0,4$) при $T=300$ К (а) и температурная зависимость магнетосопротивления $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ во внешнем магнитном поле 9 Тл (б) [56]

Исследование температурных зависимостей магнетосопротивления показало, что максимальных значений коэффициент M_R ($\Delta\rho/\rho$) $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ достигает при $x=0,2$ (рисунок 1.9б). Этот результат показывает, что отсутствует корреляция между концентрацией ионов кобальта и значением магнетосопротивления. Можно предположить, что в замещенных ферритах существуют критические концентрации, при достижении которых свойства материала изменяются в значительной степени.

Вообще, ферриты со структурой шпинели характеризуются множеством магнитных фазовых переходов. Помимо фазового перехода магнитный порядок – беспорядок возникают переходы магнитный порядок – порядок, среди которых различают:

1. Изменение знака первой константы магнитной анизотропии K_1 при определенных температурах. Это приводит к переориентации вектора I_S в кристалле из одного направления легкого намагничивания в другое (спонтанный ориентационный переход), и резкому изменению физических свойств [58].

2. В силу различия межподрешеточного и подрешеточного обменных взаимодействий может возникнуть неколлинеарное расположение магнитных моментов подрешеток. При приложении определенного поля происходит разрушение этой неколлинеарной структуры – происходит переход ориентационного типа, который характеризуется резким изменением магнетосопротивления [58].

3. При температуре магнитной компенсации происходит изменение намагниченности, поэтому ее можно считать температурой фазового перехода ориентационного типа (в присутствии внешнего магнитного поля) [58].

Остановимся далее фазовых состояниях в исследуемых нами материалах.

1.4 Фазовые состояния в системе Mg–Ga–Fe–O

На рисунке 1.10 представлена область составов сложных оксидов (кислородная нестехиометрия не учитывается) в системе Mg–Ga–Fe–O [59]. Как указывают авторы, шпинель можно получить при любом катионном соотношении Mg:Ga:Fe, принадлежащем четырехугольнику Fe_3O_4 – $MgFe_2O_4$ – $MgGa_2O_4$ – $FeGa_2O_4$.

Кроме твердого раствора со структурой шпинели, в системе Mg–Ga–Fe–O в определенных условиях и при определенных концентрациях может образовываться твердый раствор на основе ортоферрита галлия $GaFeO_3$, взаимные твердые растворы α - Fe_2O_3 и β - Ga_2O_3 [60], а также непрерывный твердый раствор магнезиовюстита [60]. При этом в изобарно-изотермических

условиях наблюдалось расслаивание шпинелей, образованных лишь в системе Mg–Al–Fe–O [59, 61].

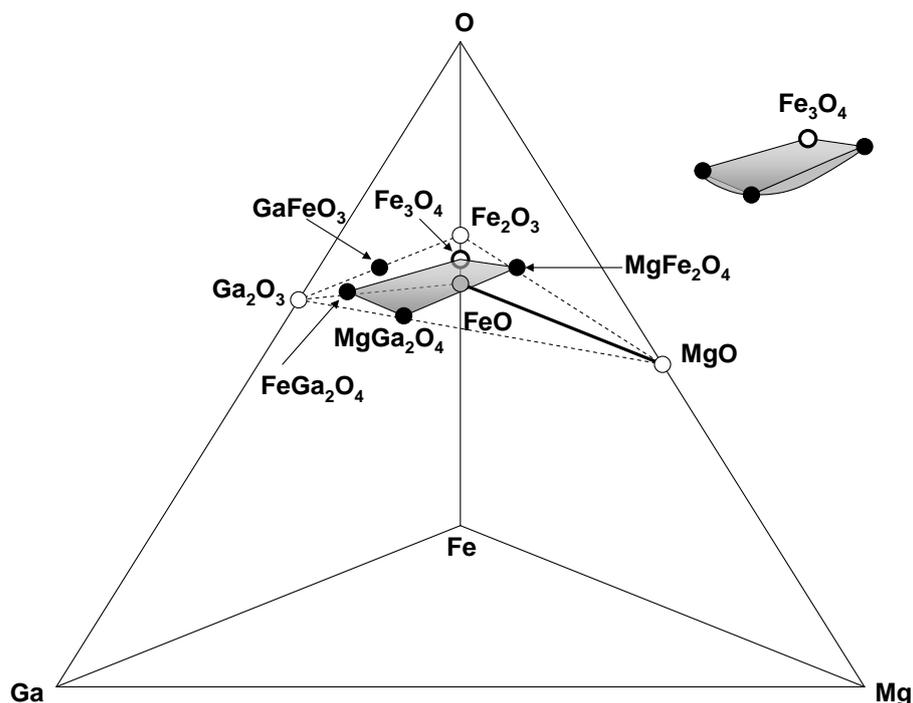


Рисунок 1.10 – Область шпинели в концентрационном тетраэдре Mg–Ga–Fe–O [59]

В системе Mg–Ga–Fe–O все соединения образуют «обращенные» шпинели и расслаивание в стабильном состоянии не наблюдается. Как указано в [59], сохранение гомогенности шпинелей в широком диапазоне составов делает возможным получение однородных керамик и поликристаллических пленок для микроэлектронных устройств.

Авторы исследовали кристаллическую структуру и фазовый состав твердых растворов $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$), полученных как методом твердофазных реакций, так и пирогидролитическим методом [62]. Все керамические образцы, синтезированные пирогидролитическим методом, являлись однофазными, характеризовались структурой типа природного минерала шпинели $MgAl_2O_4$ – кубический тип симметрии, и пространственной группой $Fd\bar{3}m$ [59].

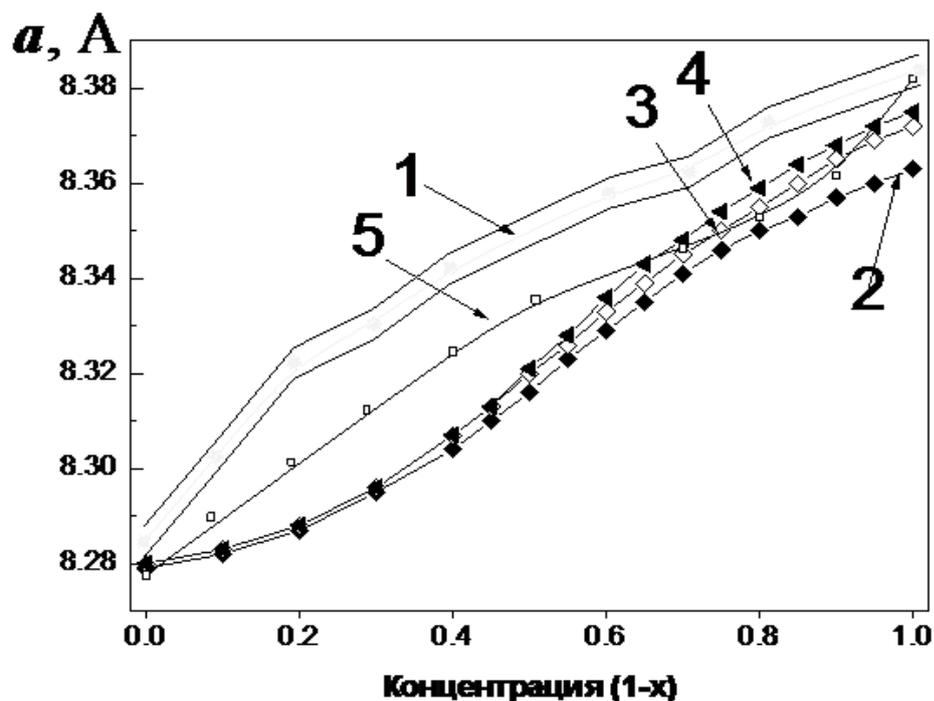
Спектры рентгенографических исследований образцов, синтезированных пирогидролитическим способом и отожженных при 950°C свидетельствуют в пользу того факта, что феррит и галлат магния образуют

между собой непрерывный ряд твердых растворов. При этом зависимость параметра решетки от состава значительно отклоняется от правила Вегарда [62]. Вероятно, это связано с переходом части катионов Fe^{3+} в Fe^{2+} .

В то же время зависимость параметра решетки a от состава синтезируемых материалов значительно отличается от величин a , полученных в [63]. Это связано с тем обстоятельством, что полученные в [63] материалы не были однофазными. В подтверждение вышесказанного следует отметить, что попытки получить однофазные твердые растворы в указанной системе твердофазным методом оказались безуспешными. Составы в этом случае всегда содержали некоторое количество примесных фаз. Вероятнее всего, что данный факт связан с малым коэффициентом диффузии ионов магния, а так же невысокой продолжительностью процессов синтеза.

Из данных рентгеновской дифракции были рассчитаны значения параметров элементарной ячейки керамических образцов в ряду твердых растворов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_{4-\delta}$. На рисунке 1.11 представлены зависимости значений параметров элементарной ячейки твердых растворов от степени замещения во всем интервале составов [64], установленные экспериментально и взятые из работ других авторов [63, 65].

Определяющим фактором, влияющим на ход кривых $a(1-x)$, является способ синтеза керамических образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_{4-\delta}$ (а именно длительность и температура отжига). При твердофазном синтезе образцов из оксидов или смесей феррита магния с галлатом на воздухе (1370 К), с последующим закаливанием или охлаждением со скоростью 10 К/ч на кривых $a(1-x)$ можно отметить перегиб (в области замещений $1-x = 0,5-0,6$) [65], который свидетельствует о близости области расслаивания. В результате отжига в течение 12 ч при 1670 К на воздухе спрессованных оксидов, полученных из высушенной и прокаленной смеси оксидов, образовались два твердых раствора – на основе MgGa_2O_4 и MgFe_2O_4 [62] (рисунок 1.11), что не отрицает возможность расслаивания при высоких температурах.



1- экспериментальные данные; 2-закаливание от 1373 К, 3-охлаждение от 1373 К,
4-охлаждение от 1170 К, 5-отжиг при 1670 К

Рисунок 1.11 – Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки (a) в ряду твердых растворов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_{4-\delta}$ [64]

1.5 Методы синтеза керамических шпинелей

Получение оксидных керамических шпинелей, характеризующихся химической и фазовой однородностью, а также высокой воспроизводимостью структурно-чувствительных свойств, представляет собой достаточно сложную задачу. В первую очередь это связано с тем, что указанные вещества и материалы обычно представляют собой многокомпонентные системы, и процесс их синтеза традиционным керамическим методом, использующим в качестве исходных смеси оксидов, полученных механической гомогенизацией твердых реагентов, включает в себя несколько последовательно протекающих стадий, связанных с образованием более простых промежуточных продуктов [66]. Многостадийность синтеза неизбежно приводит к возникновению

неоднородностей химического и фазового состава, что в значительной степени затрудняет возможность получения многокомпонентных продуктов в однофазном состоянии. Кроме того, исходные и промежуточные продукты сочетают такие химически различающиеся компоненты как стехиометрические по кислороду щелочноземельные (BaO, MgO) и довольно легкоплавкие оксиды переходных металлов, проявляющие различную степень окисления. Это еще более усложняет общую картину последовательности формирования фаз и затрудняет оптимизацию процессов получения многокомпонентных шпинельных материалов.

Для решения этой проблемы часто используют различные методы химической гомогенизации, которые основаны на использовании для этих целей гомогенных исходных веществ – солевых или гидроксидных систем, представляющих собой твердые растворы или достаточно высокооднородные дисперсные смеси. Для синтеза гомогенных (однородных) исходных веществ широко используются как равновесные, так и неравновесные приемы кристаллизации [66–68] (рисунок 1.12).

Равновесную кристаллизацию твердых растворов солей осуществляют методом изотермического и изоконцентрационного снятия микропересыщения или методом изотермического и изоконцентрационного испарения растворителя [66].

Метод изотермического и изоконцентрационного снятия микропересыщения состоит в том, что к раствору, насыщенному при температуре T_1 , прибавляют при интенсивном перемешивании небольшие порции другого раствора (теоретически бесконечно малые объемы), имеющего температуру T_2 ($T_2 > T_1$) и более высокую концентрацию. Если концентрации компонентов подобраны соответствующим образом, то при быстром снятии микропересыщений в микрообъеме из раствора выпадают кристаллы, катионное соотношение солевых компонентов в которых отвечает составу получаемого керамического порошка.

Метод изотермического и изоконцентрационного испарения основан на непрерывном испарении растворителя из раствора, равновесного с кристаллами заданного состава. По мере удаления растворителя и отбора выпадающих кристаллов концентрация маточного раствора постоянно

корректируется добавлением насыщенного раствора, соотношение солевых компонентов в котором отвечает составу кристаллизуемой соли.



Рисунок 1.12 – Основные методы синтеза исходных веществ

После получения твердых растворов солей следуют стадии их дегидратации и термического разложения. При правильном выборе режимов обработки синтезированных прекурсоров (скорости и продолжительности нагрева) процесс их дегидратации и разложения можно совместить в узком температурном интервале с процессами формирования продуктов реакции. Оксиды, получаемые разложением солей, в момент образования имеют чрезвычайно высокую степень дефектности и, следовательно, повышенную реакционную способность. Использование данного метода позволяет получать конечный продукт с размерами кристаллитов 1 – 10 нм при температуре на 150 – 200°C ниже и продолжительности процесса в 3 – 5 раз меньше по сравнению с керамическим методом синтеза. Необходимо отметить, что керамический метод используется, в основном, для синтеза конструкционных и функциональных керамических материалов, свойства

которых характеризуются невысокой чувствительностью к таким параметрам, как размеры образующихся кристаллов, химическая и гранулометрическая однородность керамического материала, скорость роста кристаллов и т.п.[67–69].

В основе *неравновесных приемов кристаллизации* лежит общий принцип – гомогенизация реагентов на молекулярном (ионном) уровне в растворе с последующим превращением полученного раствора в смесь твердых прекурсоров, в которой формируется степень однородности реагентов, близкая к их однородности в растворе. Целесообразность использования приема гомогенизации на молекулярном (ионном) уровне очевидна, но он эффективен только в тех случаях, когда удастся сохранить в твердом материале степень однородности реагентов, близкую их однородности в растворе. Это означает, что на стадии превращения «раствор → смесь твердых реагентов» следует исключить возможность отдельного выделения компонентов, а, напротив, добиться их одновременного, параллельного формирования в виде смеси высокодисперсных частиц. Эта задача может быть решена различными способами. Наиболее известные из неравновесных методов: соосаждение в форме малорастворимых соединений, распылительная сушка, замена растворителя, золь-гель процесс, пиролиз аэрозолей, криохимическая обработка растворов, RESS-технология (*rapid expansion supercritical solution* – быстрое испарение сверхкритического раствора). Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки.

Так, например, соосаждение в форме малорастворимых соединений подразумевает однородное распределение компонентов в осадке с необходимым соотношением катионов. В большинстве случаев для получения исходных веществ используются оксалаты и карбонаты [73, 74]. Процесс осаждения зависит от pH раствора, концентрации и многих других факторов, согласовать которые для компонентов, обладающих разной химической природой, довольно сложно, но, тем не менее, этот метод применяется в синтезе многих видов порошков и керамик даже в промышленном масштабе. При удачном выборе условий осаждения можно получить после отжига агрегаты размером $\approx 0.3 - 3$ мкм.

Распылительная сушка заключается в диспергировании исходного раствора в потоке газа теплоносителя [66, 68]. Как правило, в качестве теплоносителя используется воздух. Скорость испарения растворителя и степень пересыщения раствора зависят от температуры теплоносителя и скорости его подачи. Основными недостатками метода являются значительные потери материала и нарушение его химической однородности, связанное с перераспределением компонентов в частицах синтезируемого порошкообразного образца в ходе процесса.

Метод замены растворителя основан на эффекте «высаливания» – резком уменьшении растворимости солей в водно-органических смесях по сравнению с чистой водой [68, 70]. Отметим, что метод замены растворителя удобнее всего применять к солям, которые характеризуются высокой растворимостью в воде и практически нулевой растворимостью в водно-органических смесях с малым содержанием органического компонента.

Золь–гель метод получения оксидных перовскитных и перовскитоподобных материалов базируется на способности гидроксокислот образовывать хелаты с ионами металлов [67, 71]. Нагревание полученных продуктов при 100 – 140°C приводит к полимеризации исходных компонентов и образованию геля, термическое разложение которого ведет к образованию оксидов. Гомогенное распределение компонентов в растворе сохраняется после полимеризации и не нарушается при отжиге. Возможность контроля этих процессов позволяет использовать золь-гель метод для приготовления не только порошков, но и пленок. Эта техника не требует применения дорогостоящей аппаратуры. Порошки, полученные этим методом, высокоактивны, что позволяет использовать их для отжига при более низких температурах и использовать более кратковременную продолжительность процесса. Недостаток данного метода состоит в длительной температурной обработке при полимеризации (в течение нескольких часов), а также в сегрегации, которая может сопровождать данный процесс. Кроме того, этот метод неприемлем для синтеза тех материалов, в состав которых входят катионы, чья химическая природа препятствует образованию полимерного геля.

Широкое применение в последнее время находит метод пиролиза аэрозолей. Идея этого метода состоит в следующем: при ультразвуковой

пульверизации раствор смеси солей переводится в аэрозоль (размер капель 0.5 – 0.8 мкм), который с потоком газа-носителя переносится в горячую зону, где и происходит его разложение. Сочетание смешивания компонентов на молекулярном уровне с практически мгновенной дегидратацией раствора в микрокаплях позволяет получить гомогенный продукт. Недостатками данного метода являются необходимость использования большого объема газа (O₂) и дорогостоящей аппаратуры. Относительно низкие температуры и небольшое время термообработки ведут к формированию пористых частиц (25 – 50 мкм) и их агломератов [67].

Криохимический метод, основанный на сочетании низко- и высокотемпературных воздействий, в значительной степени лишен недостатков методов, перечисленных выше [68, 72]. Для получения продуктов растворы индивидуальных солей с известной концентрацией смешиваются в заданных соотношениях. Затем проводится их криокристаллизация – быстрое замораживание при высоких скоростях охлаждения. При этом не происходит сегрегации отдельных компонентов и сохраняется высокая однородность их распределения, присущая исходному раствору. Затем из продуктов криокристаллизации удаляется замороженный растворитель (чаще всего им является вода), а полученные исходные компоненты (твердые соли и их кристаллогидраты) подвергаются термической обработке: сначала дегидратации, а затем разложению, приводящему к образованию индивидуальных или смешанных оксидов [72]. Размер полученных агрегатов составляет 0,2-0,4 мкм и они объединены в достаточно прочные агрегаты.

Другим примером дополнительной активации реакционной смеси в ходе термической обработки является метод получения материалов с использованием микроволнового воздействия на химические реакции, протекающие в гидротермальных условиях [73–76]. Метод получения материалов основан на трансформации энергии электромагнитного поля в тепловую энергию. В гомогенных растворах поглощение микроволновой энергии происходит по двум механизмам: за счет ионной проводимости раствора и вследствие вращения диполей молекул воды. В случае гетерогенных систем, состоящих из фаз, заметно различающихся по диэлектрической проницаемости, неоднородность электрического поля в

системе приводит к локальным микроперегревам или селективному нагреву отдельных частей системы. Реально данный эффект выражается в увеличении на несколько порядков скорости протекания гидролиза солей при микроволновом воздействии и, соответственно, формирования оксидных продуктов. Образующиеся в результате гидротермально–микроволновой обработки частицы, характеризуются однородностью по размеру и имеют преимущественно сферическую форму. Направленное воздействие на микроструктуру керамических порошков в данных условиях может осуществляться за счет изменений температуры в ячейке, концентрации растворов солей и продолжительности обработки.

Отдельно следует остановиться на методе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В ряде работ [77–80] описывается метод получения шпинелей, основанный на использовании лимонной кислоты в качестве прекурсора в исходной смеси нитратов металлов, входящих в состав шпинели. Полученный раствор упаривается до образования геля, который разогревается на керамической плитке. При достижении гелем определенной температуры происходит его возгорание – инициация реакции окисления–восстановления или самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). К достоинствам метода можно отнести сравнительную простоту реализации и, в особенности, получаемый высокоомогенный мелкодисперсный порошок рентгеноаморфной шпинели, причем частичная кристаллизация порошка может происходить уже на этапе синтеза. В силу этого обстоятельства в ряде работ сообщается о получении шпинелей при температурах 400°C [81], 350°C [82], и даже 100°C [83]. Однако детальный анализ результатов показывает, что такие порошки кристаллизовались не полностью, и в некоторых работах акцентируется внимание на необходимости длительного высокотемпературного отжига (как и в случае керамического метода).

В работе [62] рассматривались керамический и СВС методы получения шпинелей состава $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$, а также свойства пленок, полученных ионнолучевым распылением керамических мишеней, полученных этими методами. Важно отметить, что температура кристаллизации порошков, полученных керамическим и СВС метода различалась: 1300°C для керамического метода, и 1100°C – для СВС. Причем пленки проявляли

аналогичные свойства. Поэтому в качестве основного достоинства метода СВС следует выделить именно снижение температуры кристаллизации как объемных, так и пленочных образцов.

В тоже время метод не лишен недостатков, к наиболее значимым из которых относится высокое содержание углеродосодержащих остатков непосредственно после синтеза и высокая вероятность неполного протекания реакции СВС в геле. Эти недостатки позволяет частично или полностью нивелировать высокотемпературный отжиг.

В работе [84] показано, что изменением отношения окислитель/восстановитель можно менять параметры синтеза и физические свойства получаемых порошков шпинели. В качестве восстановителя использовался глицин $C_2H_5NO_2$. Отношение окислитель/восстановитель описано с точки зрения кислородного баланса (КБ) – метода, используемого для расчета требуемого количества исходных веществ. $КБ=0$ в случае, если количество окислителя и восстановителя с точки зрения протекания химической реакции равны. Если количество восстановителя преобладает, тогда $КБ<0$, если преобладает количество окислителя $КБ>0$. Для обеспечения протекания реакции СВС в условиях избытка окислителя в раствор нитратов металлов и глицина дополнительно добавляли нитрат аммония NH_4NO_3 , который в ходе реакции СВС разлагается на воду и закись азота N_2O , которая поддерживает горение в ходе реакции СВС.

1.6 Методы получения пленок сложных оксидов

Методы получения пленок можно разделить на две большие группы: химические и физические. К химическим методам относят осаждение металлоорганических соединений из газообразной фазы (metalorganic chemical vapour deposition), гидротермальный синтез, золь–гель. К физическим – термическое и магнетронное распыление, импульсное лазерное распыление (ИЛР), молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), ионно-лучевое распыление.

Для получения пленок золь–гель методом готовится раствор оксидов металлов в соответствующем растворителе с добавлением других химических компонентов, позволяющих контролировать свойства раствора. Затем, из полученного раствора удаляется вода – происходит образование

геля, в результате полимеризации которого формируется гель. Для получения тонких пленок используют технику центрифугирования: гель постепенно наносится на вращающуюся на высокой скорости подложку. Под действием центробежных сил гель покрывает подложку, образуя тонкий слой. В ходе высокотемпературной обработки происходит термическое разложение компонентов геля (пиролиз) и удаление углерода из пленки. Такой метод позволяет получать тонкие (50 нм и менее) пленки сложных оксидов. Для получения пленок большей толщины процедуру центрифугирования и высокотемпературной обработки необходимо повторить несколько раз. К существенным недостаткам метода следует отнести, прежде всего, нарушения в пленке, вызванные процессами испарения растворителя из объема пленки в ходе высокотемпературной обработки.

Гидротермальный метод синтеза позволяет получать как массивные керамические образцы, так и пленки сложных оксидов при низких температурах (до 200°C). Основным недостатком метода является невозможность контроля. В работах [85] зафиксировано формирование простых оксидов металлов, входящих в состав пленки PZT.

Метод осаждения металлоорганических соединений из газообразной фазы (MOCVD) заключается в термическом разложении металлоорганических соединений в газовой фазе на подогреваемой подложке. Метод позволяет получать пленки с высокой степенью однородности и гомогенности на подложках любой формы с достаточно высокой скоростью. В ряде работ (например, [86, 87]) показано, что температура роста пленок перовскита несколько ниже (370–475°C), чем для других методов (550–600°C) [88]. Однако контроль состава многокомпонентной пленки в случае MOCVD является достаточно сложной задачей.

Метод магнетронного распыления позволяет получать пленки сложных оксидов требуемой толщины на сравнительно больших площадях с высокими скоростями напыления. Однако, наряду со сложностью контроля состава переносимого с мишени материала, существенным недостатком является низкое, по сравнению с другими методами, качество пленки. Это связано с тем, что перенос материала мишени на подложку осуществляется не поатомно, а в виде агломератов оксидов металлов, входящих в состав мишени.

Суть метода импульсного лазерного распыления заключается в испарении вещества мишени импульсным лазерным излучением. Благодаря тому, что источник лазерного излучения вынесен за пределы рабочей камеры, можно легко менять режимы распыления регулируя параметры лазера (вплоть до изменения длины волны лазерного излучения путем замены источника). Однако недостатки этого метода ограничивают его применение лишь единичными лабораториями. Прежде всего, это высокая стоимость и сложность оборудования. Более того, аналогично магнетронному распылению, в ходе процесса ИЛР может происходить осаждение агломератов оксидов металлов, входящих в состав мишени, или собственно агломератов мишени, которые, осаждаясь на поверхности подложки, существенно влияют на структуру и свойства формируемой пленки. Высокая локальность взаимодействия лазерного излучения с мишенью не только позволяет работать с малыми образцами (что является несомненным преимуществом), но с другой стороны делает невозможным получение пленок больших площадей. Поэтому метод ИЛР преимущественно используется не в промышленности, а для лабораторных исследований. Кроме того, получаемые этим методом пленки имеют невысокую плотность.

Несмотря на то, что метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), благодаря возможности точного контроля роста, используется в микроэлектронике достаточно широко для получения полупроводниковых пленок SiGe , $\text{A}_{\text{III}}\text{B}_{\text{IV}}$, $\text{A}_{\text{II}}\text{B}_{\text{IV}}$, получения оксидных материалов этим методом затруднено, ввиду окисления в выходных ячейках. Несмотря на этот факт, ряду авторов [89, 90] удалось получить пленки сложных оксидов (перовскитов) этим методом.

В подавляющем числе случаев указанных недостатков лишен метод ионно-лучевого осаждения [91]. Метод позволяет количественно переносить материал на осаждаемую поверхность. При этом получаемые пленки характеризуются высокой плотностью и воспроизводимостью характеристик.

1.7 Механизмы роста пленок

Рост пленки - неравновесный процесс. Механизмы роста пленок зависят от лимитирующих стадий процесса. Часто выделяют следующие механизмы роста [92]:

1. Послойный рост (по механизму Франка – ван дер Марве), который реализуется в случае, когда атомы пленки связаны с атомами подложки более сильными связями, чем друг с другом. В результате, рост следующего слоя пленки не начинается, пока не завершится формирование предыдущего. Такой рост также называют двумерным.

2. Островковый рост (по механизму Вольмера – Вебера). В этом случае атомы пленки сильнее связаны друг с другом, чем с атомами подложки, что приводит к формированию трехмерных островков.

3. Послойный–островковый рост (по механизму Странского Крастанова). Этот механизм является промежуточным между послойным и островковым, в котором после завершения роста двумерного слоя происходит формирование трехмерных островков. При этом толщина промежуточного слоя определяется природой взаимодействующих веществ и кинетикой реакции.

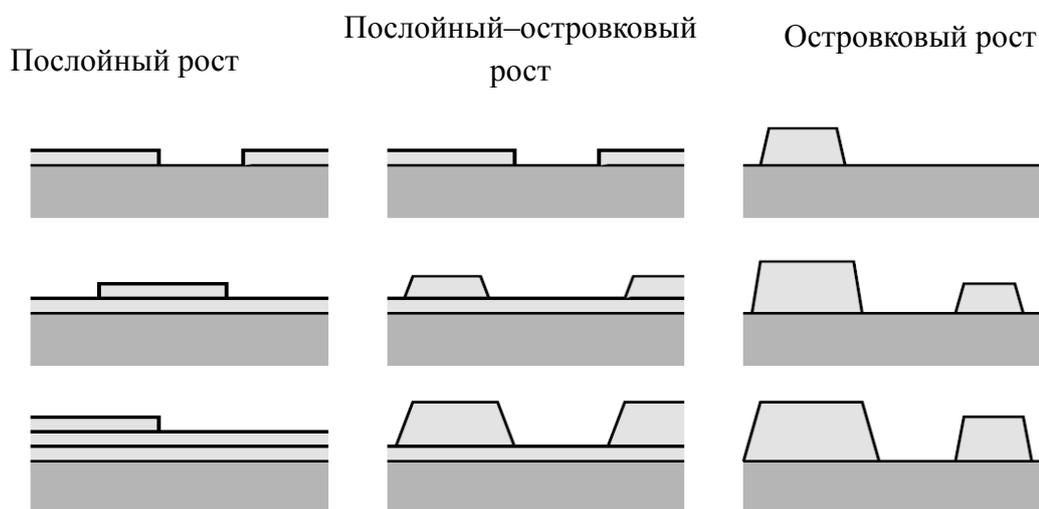


Рисунок 1.13 – Иллюстрация механизмов эпитаксиального роста пленок

В работе [93] представлена математическая модель, описывающая различные механизмы роста исходя из поверхностных натяжений (работы

выхода по созданию поверхности единичной площади) подложки, пленки и границы раздела:

$$\gamma_S = \gamma_{S/F} + \gamma_F \cos \varphi \quad (1.1)$$

где γ_S – поверхностное натяжение подложки, γ_F – поверхностное натяжение пленки, $\gamma_{S/F}$ – поверхностное натяжение границы раздела, φ – угол смачивания. Рассматривая (1.1) для случая послойного ($\varphi=0$) и островкового ($\varphi>0$) роста, можно получить следующие условия:

$$\gamma_S \geq \gamma_{S/F} + \gamma_F \text{ (послойный рост)} \quad (1.2)$$

$$\gamma_S < \gamma_{S/F} + \gamma_F \text{ (островковый рост)} \quad (1.3)$$

В случае послойного–островкового роста выполняется условие (1.3), однако формирование промежуточного слоя приводит к изменению величин γ_S и $\gamma_{S/F}$, и далее выполняется условие (1.2).

Формирование островков происходит следующим образом. Атомы из газовой фазы могут оседают на подложке с количеством посадочных мест n_0 , а также могут мигрировать по ее поверхности [92]:

$$D = \left(\nu / 4n_0 \right) \exp \left(- E_{diff} / k_B T \right) \quad (1.4)$$

В результате может произойти, как испарение атома обратно в газовую фазу, так и присоединение атома к уже существующим островкам (дефектам, ступенькам) или слияние адсорбированных атомов между собой.

Форма островков зависит от условий роста. Они могут иметь разветвленный (фракталоподобный) вид, или представлять собой компактные островки правильной геометрической формы с относительно прямыми и равноосными краями. Компактность островка определяется способностью захваченного атома мигрировать вдоль края островка и пересекать углы, где сходятся два края. Формирование разветвленных островков происходит, как правило, при пониженных температурах, когда диффузионная активность атомов невелика. В предельном случае, атом

присоединяется к островку и остается неподвижным. Этот случай описывается моделью агрегации при ограниченной диффузии, согласно которой будут образовываться островки, не зависящие от геометрии решетки, толщина ветвей которых составляет порядка одного атома [93]. Однако на практике описанная модель, как правило, никогда не выполняется, т.к. атомы, присоединяющиеся к островку, всегда проходят некоторый путь до того, как найдут наиболее энергетически выгодное положение. При этом происходит рост поликристаллической мелкозернистой, или аморфной пленки. В общем случае, равновесная форма островков определяется минимизацией свободной энергии ступеней, их ограничивающих.

Рост островков может происходить по механизму коалесценции (слияния островков), и в результате «дозревания» (за счет диффузионного потока адатомов от более мелких островков). Подвижность атомов, как правило, достаточна для образования островка равновесной формы в результате коалесценции. Если островки коалесцируют в результате собственного движения, то говорят о динамической коалесценции. Ситуацию, когда островки коалесцируют за счет увеличения их размера в ходе напыления называют статической коалесценцией [92].

Аналогично образованию островков из адатомов, возможно образования объединений вакансий (например, при ионной бомбардировке), при этом характеристики (форма, рост) островков обоих типов во много схожи.

Наряду с описанным выше механизмом, в ряде случаев экспериментально наблюдается механизм, в ходе которого на начальной стадии формируется расплав осаждаемого материала на поверхности подложки. Это связано с тем, что температура плавления небольших зародышей ниже, чем температура плавления объемной фазы, и реализуется при температурах $T < (2/3)T_{пл}$.

В случае гомоэпитаксии, при сравнимых значениях свободной энергии поверхности пленки и подложки, происходит послойный рост пленки по механизму Франка – ван дер Мерве. Однако на практике условия роста далеки от равновесных, и кинетические ограничения, связанные с конечными скоростями массопереноса, могут сильно влиять на механизм роста.

Наибольшую роль играют внутрислойный и межслойный массоперенос, относительные скорости которых определяют механизм роста [94].

В случае гетероэпитаксиального роста несоответствие пленки и подложки можно оценить зависимостью (1.5):

$$\varepsilon = \frac{b - a}{a} \quad (1.5)$$

где b – параметр решетки пленки, a – параметр решетки подложки.

В зависимости от значения ε различают соразмерный, псевдоморфный и дислокационный рост (рисунок 1.14) [92].

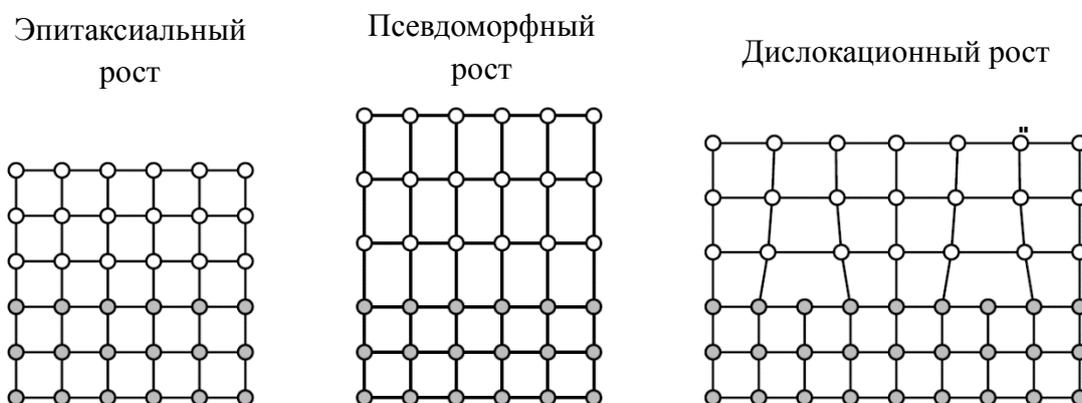


Рисунок 1.14 – Эпитаксиальный и гетероэпитаксиальный рост пленок

Небольшие расхождения в параметрах решеток пленки и подложки могут быть скомпенсированы за счет упругих напряжений (псевдоморфный рост). При больших значениях ε напряжение релаксируется за счет образования дислокаций на границе раздела. Расстояние между дислокациями можно определить как (1.6):

$$d = \frac{ab}{|b - a|} \quad (1.6)$$

Разновидностью послойного механизма является спиральный механизм роста на выходах винтовых дислокаций.

Авторы [95] разработали модель гетероэпитаксиального роста, в которой рассмотрены две крайние ситуации. В случае малого несоответствия

пленка эластично натягивается, приводя к соответствию параметров решетки пленки и подложки на интерфейсе. Т.к. подложка значительно массивнее пленки, она не деформируется. В условиях роста (при повышенной температуре) пленка остается в напряженном состоянии. В процессе охлаждения до комнатной температуры, из-за различия в коэффициентах термического расширения, напряжение в пленке изменяется. В случае если эластичное поведение преобладает во всем температурном диапазоне, напряжение в пленке можно описать (1.7):

$$\sigma_1 = \left(\frac{a_s - a_f}{a_f} \right) \frac{E}{1 - \nu} \quad (1.7)$$

где E и ν – модуль Юнга и коэффициент Пуассона соответственно, значения a_s и a_f – постоянные решеток массивных материалов подложки и пленки при комнатной температуре.

При больших несоответствиях постоянных решеток формируются дислокации на интерфейсе. На некотором удалении от интерфейса пленка приходит в равновесие и становится ненапряженной. В этом случае

$$\sigma_2 = (a_f - a_s) \Delta T \frac{E}{1 - \nu} \quad (1.8)$$

где ΔT – разность между комнатной и температурой роста.

Коэффициенты σ_1 и σ_2 зависят не только от несоответствия постоянных решеток, но и от толщины пленки. Авторы [96] определили критическую толщину пленки (1.9):

$$D_c = \frac{b}{8\pi(1 + \nu)\varepsilon} \left(\ln \frac{r}{b} + 1 \right) \quad (1.9)$$

где b – вектор Бюргерса, r – радиус поля напряжения дислокаций, ε – коэффициент несоответствия.

Из (1.9) следует, что критическая толщина уменьшается с увеличением несоответствия решеток пленки и подложки.

Значительное рассогласование решеток является обязательным условием реализации механизма роста Странского Крастанова, который заключается в формировании смачивающего слоя толщиной в несколько

моноатомных слоев по послойному механизму, на котором далее происходит рост трехмерных островков. При этом смачивающий слой деформируется (за счет упругих напряжений) так, чтобы его постоянная решетки соответствовала постоянной решетки подложки. Если энергия деформации смачивающего слоя ниже поверхностной энергии пленки, то дальнейший рост будет послойным, с дислокационной релаксацией напряжений на интерфейсе. В противном случае, компенсация напряжений приведет к образованию островков.

В работе [97] авторы, изучая кристаллизацию пленок различных составов на подложке LaAlO_3 , полученные пиролитическим методом, наблюдали влияние подложки на зародышеобразование: соответствие параметров подложки и пленки позволило понизить температуру кристаллизации на 100°C (по данным работ [98, 99] температуру кристаллизации удавалось снизить на 250°C). Рассогласование постоянных решеток привело к росту разноориентированных монокристаллитов, при этом полная кристаллизация пленки происходила при много больших температурах. Аналогичные данные были получены при кристаллизации металлических пленок в [100].

Авторами [97] было рассмотрено два механизма кристаллизации. Первый из них заключался в формировании промежуточного эпитаксиального слоя на интерфейсе пленка/подложка. Второй механизм описывает формирование разнонаправленных кристаллитов. Первым этапом является формирование поликристаллической пленки, размеры кристаллитов которой сравнимы по толщине с самой пленкой. За счет разницы внутренней и поверхностной энергий кристаллитов происходит их увеличение. Когда размер кристаллита достигает величины толщины пленки, его рост происходит за счет соседних с ним кристаллитов, ориентированных отличным образом. Так формируется монокристаллическая пленка. При этом строгое соответствие параметров решеток пленки и подложки не обязательно (рисунок 1.15).

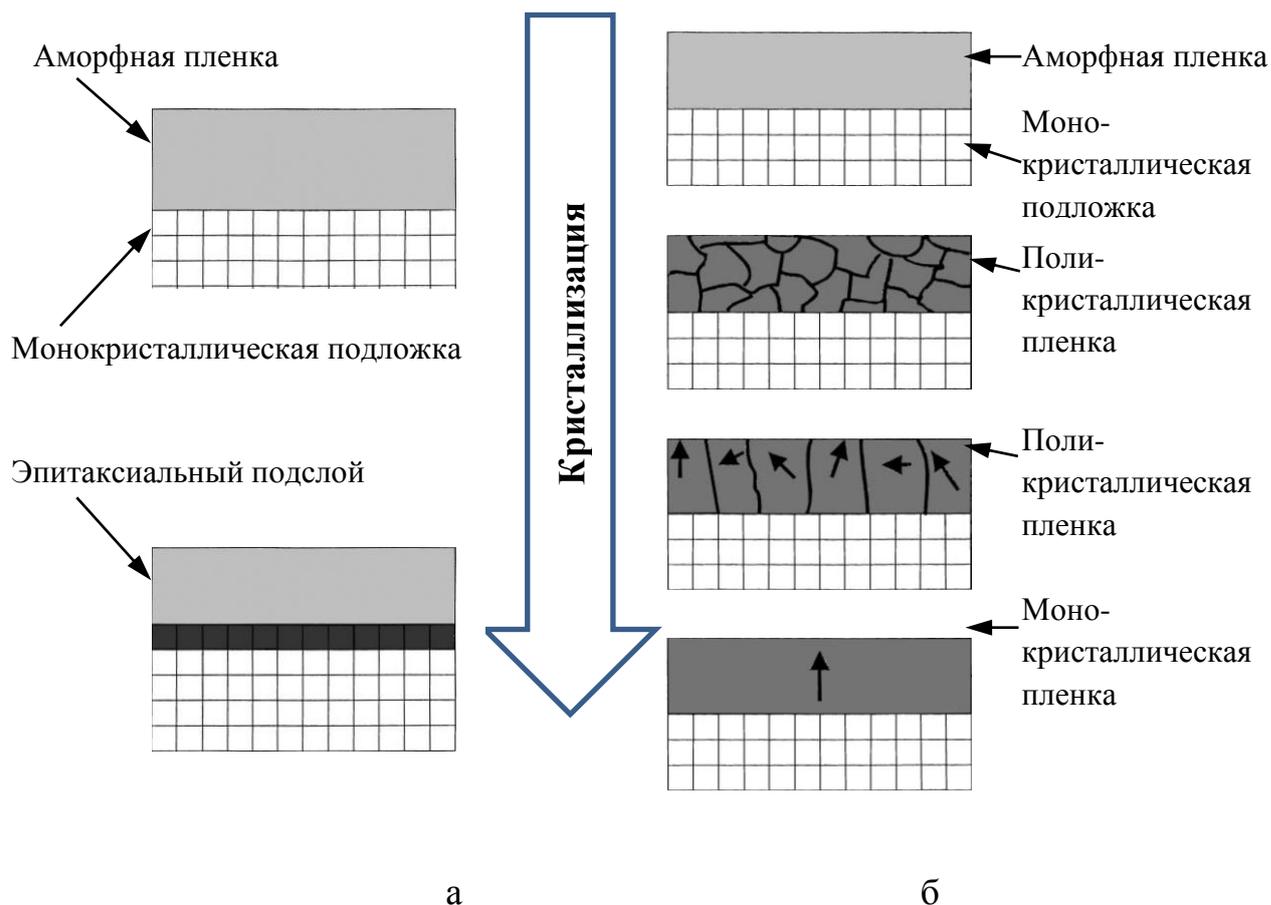


Рисунок 1.15 – Механизмы кристаллизации тонких пленок [97]

В работе [84] методом ИЛЭ были получены пленки CoFe_2O_4 и NiFe_2O_4 на подложках MgO , MgAl_2O_4 , SrTiO_3 . Авторы уделили значительное внимание качеству пленки, и, в особенности, интерфейсу пленка/подложка. Синтез пленок проводился в широком диапазоне температур, начиная с 175°C , что позволило нивелировать взаимодиффузию на интерфейсе. Однако авторы отмечают, что в отличие от, например, Fe_3O_4 , для синтеза кристаллической фазы CoFe_2O_4 и NiFe_2O_4 необходим отжиг при 600°C и более.

Анализ морфологии пленок различной толщины (200 нм и более) показал, что механизм роста не зависит от подложки. Благодаря низкому давлению и температуре, адатомы обладают сравнительно малой кинетической энергией, и поэтому их кристаллизация происходит в ближайшей доступной позиции на подложке. Авторы приписывают это явление уникальной кристаллической структуре шпинели, которая, в особых условиях, позволяет реализовать на практике послойный механизм роста.

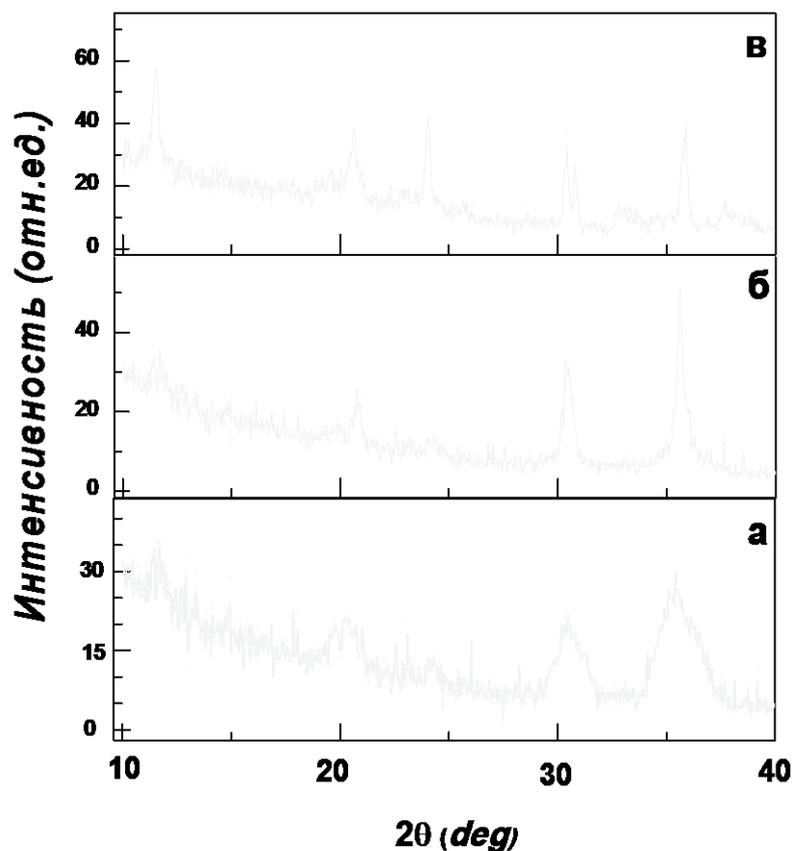
Также экспериментально было установлено, что при увеличении температуры синтеза до 690°C наблюдается островковый рост.

Как следует из анализа литературы, в подавляющем большинстве случаев синтез пленок шпинелей осуществлялся на согласованных по кристаллографическим параметрам подложках.

Главное же отличие работ авторов [101] состоит в том, что в этом случае развивается подход к получению пленок состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})\text{O}_{4-\delta}$ на эпитаксиально рассогласованных подложках кремния, в том числе, и с использованием барьерных слоев.

Методом ионно–лучевого распыления мишеней были получены пленки состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}$ различной толщины (200 нм и 400 нм) на подложках кремния, характеризующиеся аморфной структурой.

Рентгенофазовый анализ показал, что в результате высокотемпературного отжига произошло формирование фазы шпинели, которая идентифицировалась лишь по трем рефлексам, причем интенсивность регистрируемых рефлексов прямо зависела от температуры отжига. Так, пленки, отожженные при 800°C , характеризовались широкими рефлексамми, не более чем в три раза превышающими уровень шума. Такой вид указывает на формирование малых (менее 10 нм) по размерам кристаллитов, а также на присутствие значительного количества аморфной фазы. Повышение температуры отжига привело к сужению пиков РФА и росту их интенсивности, однако при увеличении температуры отжига до 1000°C , вследствие интенсивных взаимодействий на интерфейсе пленка/подложка, происходило формирование примесных фаз гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (размытый пик в районе 33° и характерный пик в районе 24°), фазу полиморфной модификации оксида кремния – тридимита (пик в районе 20°), а так же результат взаимодействия материала пленки и подложки – силикат магния – MgSiO_3 (расщепление пика в районе структурного рефлекса шпинели – 30°) (рисунок 1.16) [101].



а – отжиг при 800°С, б – отжиг при 900°С, в – отжиг при 1000°С;
все отжиги производились в течение 30 мин.

Рисунок 1.16 – Рентгенограммы пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ [101]

Данные послойного оже-анализа наглядно демонстрируют интенсификацию взаимодействий вследствие активной взаимной диффузии на интерфейсе пленка/подложка с ростом температуры отжига [101]. Происходит заметное уширение интерфейсной области с 20 нм (отжиг при 800°С) до более 100 нм (отжиг при 1000°С). Очевидно, такие существенные структурные нарушения негативно сказываются на формировании магнитных характеристик пленкой. В качестве оптимальной температуры отжига была выбрана температура в 900°С (рисунок 1.17). Несмотря на низкую степень кристаллизации, этот режим характеризуется сравнительно небольшой интерфейсной областью и наиболее высокими магнитными характеристиками. В этот случае, данный режим является оптимальным в условиях конкуренции процессов кристаллизации и межинтерфейсных взаимодействий.

Намагниченность насыщения пленки толщиной 200 нм, отожженной при температуре 900°C не превышала 4 Ам²/кг (при комнатной температуре), что составляет не более 15% от намагниченности насыщения объемного аналога (28 Ам²/кг).

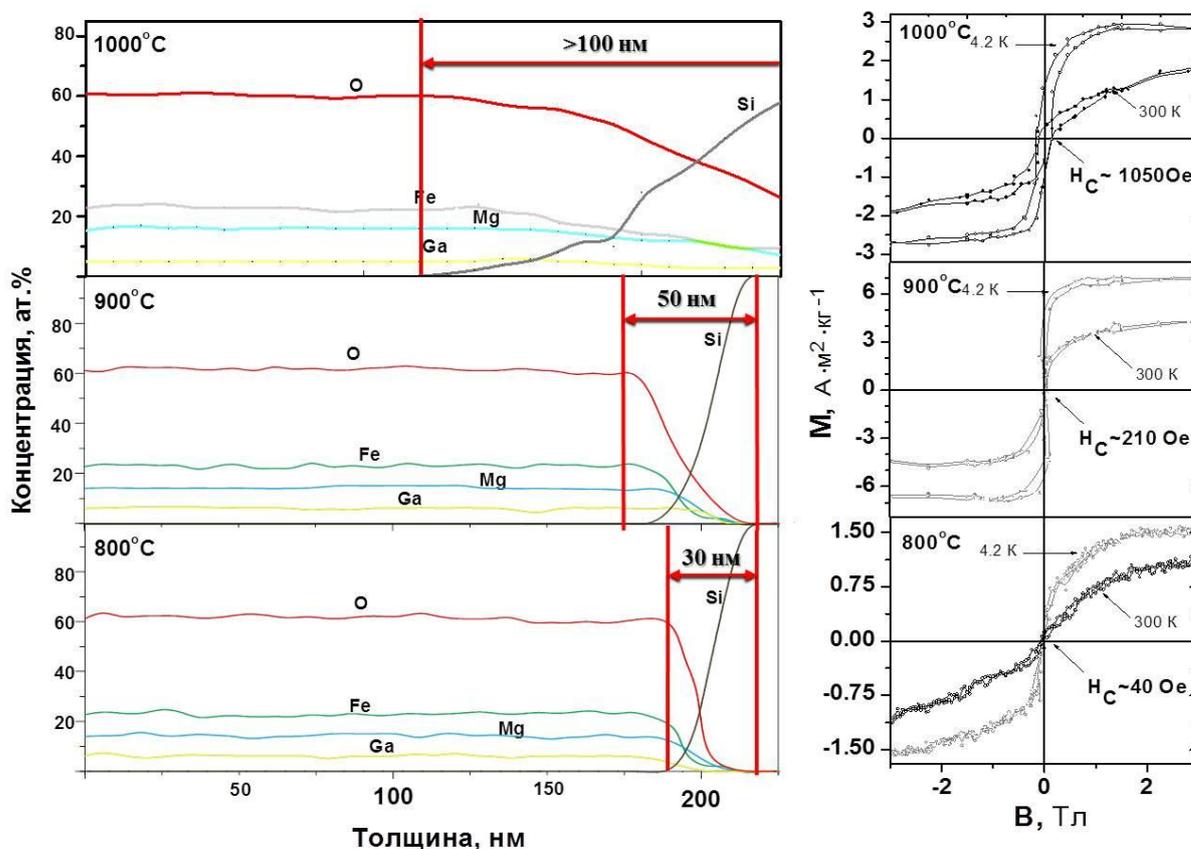


Рисунок 1.17 – Послойный оже-анализ пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$, отожженных при различных температурах (слева) и соответствующие им кривые намагниченности (справа) [101]

Анализ морфологии поверхности полученных пленок показал, что для формирования кристаллической фазы по всему объему пленки температуры отжига 900°C явно недостаточно. Формирование рельефа, обусловленного образованием кристаллитов, происходит при 1000°C в условиях интенсивного взаимодействия на интерфейсе

Т.о., несмотря на попытку снизить температуру кристаллизации пленки шпинели путем получения мишени, характеризующейся пониженной температурой кристаллизации (по сравнению с твердофазным методом синтеза), этого оказалось недостаточно, чтобы избежать влияния химических взаимодействий и явлений взаимодиффузии, протекающих на интерфейсе

пленка/подложка в процессе высокотемпературного отжига на структурные и, как следствие, физические характеристики пленок.

Для предотвращения интенсивных взаимодействий на интерфейсе пленка/подложка в [101] применили химически инертный к компонентам системы барьерный слой TiO_2 нанометровой толщины. Было показано, что барьерный слой эффективно препятствует формированию примесных фаз, что позволило увеличить температуру отжига до 1000°C . В то же время толщина пленки была увеличена до 400 нм.

Морфология пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 400 нм, отожженных при температуре 1000°C , демонстрирует более развитый рельеф, характеризующийся повышенной (по сравнению с образцами, отожженными при 900°C) шероховатостью (перепады по высоте превышали 10 нм), а также кристаллитами, на что указывает появление контуров характерной (шестигранной) формы (рисунок 1.18).

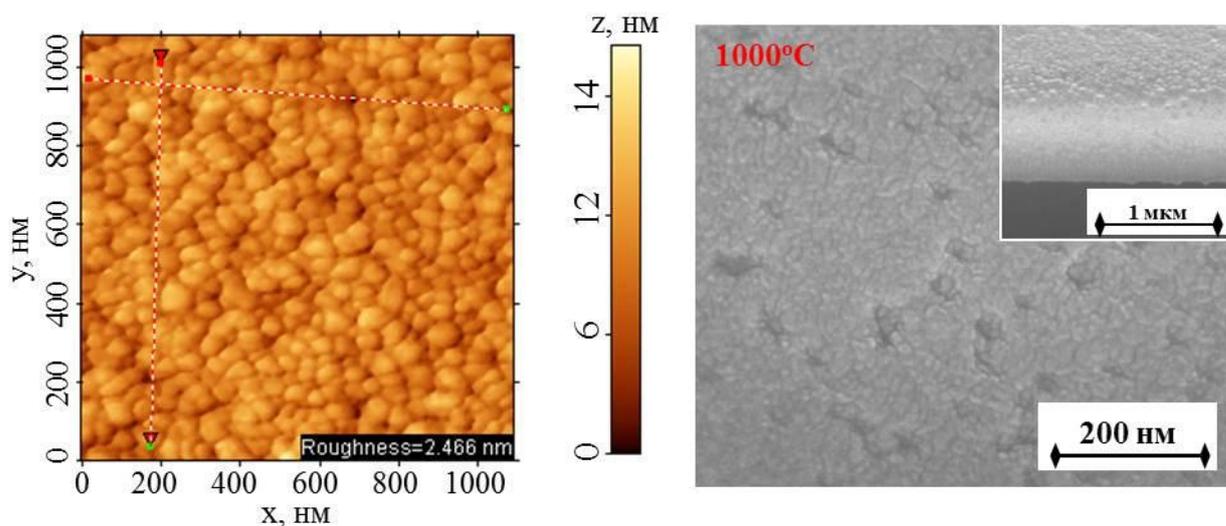


Рисунок 1.18 – Морфология поверхности пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, полученной с применением барьерного слоя TiO_2 и отожженной при температуре 1000°C . Справа АСМ изображение, слева РЭМ изображение

Послойный оже-анализ показал, что даже при температурах отжига 1000°C ширина интерфейсной области не превышает 20 нм.

Также произошло существенное увеличение значения намагниченности насыщения – до $14,6 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, что составляет 52% от намагниченности насыщения объемного аналога. Несмотря на позитивное влияние барьерного слоя на формирование магнитных характеристик (в отсутствие примесных

фаз), такое увеличение связано, прежде всего, с увеличением толщины пленки (как показано в [101]).

Этот важный вывод свидетельствует о том, что, несмотря на очевидно неоптимальные (с точки зрения кристаллизации) условия получения пленок, для формирования пленок с наибольшим значением намагниченности насыщения необходимо увеличивать их толщину. Причем, таких исследований в работе [101] проведено не было.

Более того, в работе [101] не рассмотрено влияние упругих напряжений, неизбежно возникающих при кристаллизации вещества на подложке, кристаллографические параметры которых рассогласованы. Ввиду малой толщины слоя TiO_2 затруднительно сказать в какой именно фазе, аморфной или кристаллической, он находится, тем не менее, формирование «темных впадин» (рисунок 1.17 справа) может быть следствием нарушения сплошности барьерного слоя в процессе кристаллизации пленки и барьерного слоя на неэпитаксиальной подложке, или в процессе кристаллизации пленки на аморфном нанометровом слое TiO_2 .

Несмотря на это, данные РФА показали значительное увеличение рефлексов пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ в области 30° и 36° (рисунок 1.19).

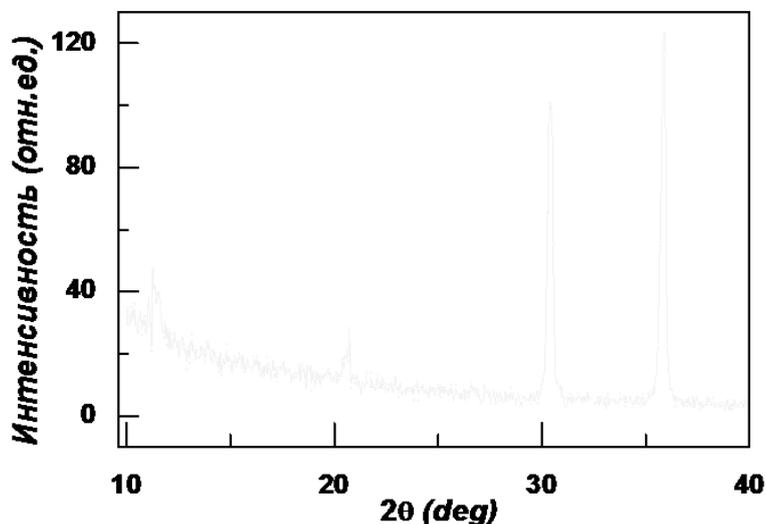


Рисунок 1.19 – Рентгенограмма пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, полученной с применением барьерного слоя TiO_2 и отожженной при температуре 1000°C [101]

Комплексный анализ результатов, полученных в работе [101] позволяет сделать следующие выводы:

1. При высокотемпературном отжиге свеженапыленных пленок на кремниевых подложках происходит интенсивное взаимодействие материалов пленки и подложки на интерфейсе, приводящее к образованию примесных фаз (вероятно, силицидов и силикатов), которые негативно сказываются на формировании кристаллической фазы шпинели, а также препятствующие наследованию пленкой магнитных свойств мишени.

2. Применение барьерного слоя TiO_2 препятствует взаимодействиям на интерфейсе пленка/подложка, что позволяет выбрать наиболее оптимальные условия кристаллизации пленки.

3. Выбор материала барьерного слоя – TiO_2 , не является оптимальным ни по составу, ни по толщине.

4. Несмотря на тщательный подбор режимов напыления и отжига пленок, выбранные условия не являются оптимальными, на что указывают данные РФА, исследование морфологии, а также значение намагниченности насыщения, вдвое меньшее, чем у объемного аналога.

5. Показанная связь наследования пленками физических свойств мишеней (в частности температура отжига) позволяет сделать вывод, что выбор более оптимальных режимов синтеза мишеней, позволит улучшить свойства пленок,

Анализируя обзор литературы в целом необходимо отметить, что несмотря на значительные усилия многих авторов, направленные на создание гомогенных магнитных полупроводниковых материалов для спинтронных устройств, задача получения таких материалов остается актуальной до сих пор. Такие материалы должны удовлетворять следующим требованиям:

- постоянной величиной намагниченности, прямоугольной петлей гистерезиса и небольшой коэрцитивной силой при изменении индукции магнитного поля;

- сохранению намагниченности насыщения при температурах выше 293 К;

- простоте и надежности методик синтеза материалов, возможности их конструкционного включения в стандартные полупроводниковые схемы. По

–видимому, этим требованиям в полной мере может удовлетворять $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$.

В связи с этим целью настоящей работы является разработка указанного материала в пленочном виде с указанными выше требованиями. Общая схема работы включает в себя: синтез порошкового материала, который будет использован в качестве мишени при синтезе пленок. Главные требования к порошковым прекурсорам – гомогенность материала, однородный гранулометрический состав и отсутствие углеродсодержащих остатков. От этого будет зависеть качество получаемой пленки. Вместе с подобранными режимами напыления это обеспечит получение пленки требуемого качества. Правильный выбор материала барьерного слоя и его оптимальной толщины для эффективного подавления взаимодействий между пленкой и подложкой при кристаллизации – еще одно условие получения пленки с термостабильными свойствами. Еще одна важная часть работы – кристаллизация пленок. Ну и наконец - в заключительной части работы предполагалось исследование электрических и СВЧ свойств полученных пленочных гетероструктур.

Такова общая схема выполнения диссертационной работы.

ГЛАВА II ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

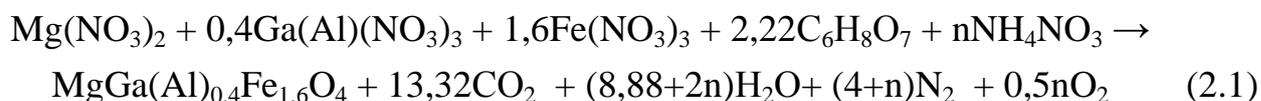
2.1 Синтез керамических образцов $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$

Керамические 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.

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 водные растворы, содержащие смесь нитратов магния (квалификации («чда»)), галлия (алюминия) («осч»), и железа («осч»), лимонную кислоту и нитрат аммония (квалификации «ч»).

Необходимое соотношение смеси нитратов (окислителя) и лимонной кислоты (восстановителя) вычислялось на основании метода кислородного баланса [102], основанного на определении количества кислорода, требуемого для полного окисления компонентов, входящих в состав раствора. Расчет осуществлялся в предположении, что в результате реакции образуются оксиды металла в высшей степени окисления; CO_2 , H_2O и N_2 , а кислородный баланс нитрата магния равен 5 (при разложении нитрата магния выделяется пять молей атомарного кислорода), нитратов галлия и железа – 7.5, лимонной кислоты – 9 [103].

Общее уравнение химической реакции, описывающее получение исходных составов методом СВС (2.1):



Приготовленный раствор при постоянном перемешивании упаривали на роторном испарителе. Раствор, упариваясь, превращался в вязкую жидкость, а затем в гель. При дальнейшем увеличении температуры протекала самораспространяющаяся реакция горения с образованием коричневого мелкодисперсного порошка.

Полученные порошкообразные образцы перетиралась, а затем прессовались в виде штабиков с размерами 40x5x5 мм на гидравлическом

прессе в стальных прессформах под давлением $\sim 10^8$ Па. Мишень, составленная из нескольких штабиков, использовалась в дальнейшем для синтеза пленок.

Необходимо отметить, что кристаллизация мишеней для последующего синтеза пленок не проводилась: полученные штабики – мишени для распыления, характеризовались аморфной структурой.

Схема получения порошкообразных образцов и мишеней для синтеза пленок приведена на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Общая схема процесса синтеза керамических образцов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$

2.2 Синтез аморфных пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$

Пленки состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ были получены методом двойного ионно–лучевого распыления, который состоит в бомбардировке мишени потоком ионов, и переносе продуктов распыления на подложку. Такой

подход позволяет реализовать поэлементный перенос материала подложки сложного состава (в т.ч. и сложных оксидов) на любую подложку (в данном случае, подложку из монокристаллического кремния марки КБЭ-2).

Схема ионно-лучевой установки для получения оксидных пленок [91] приведена на рисунке 2.2.

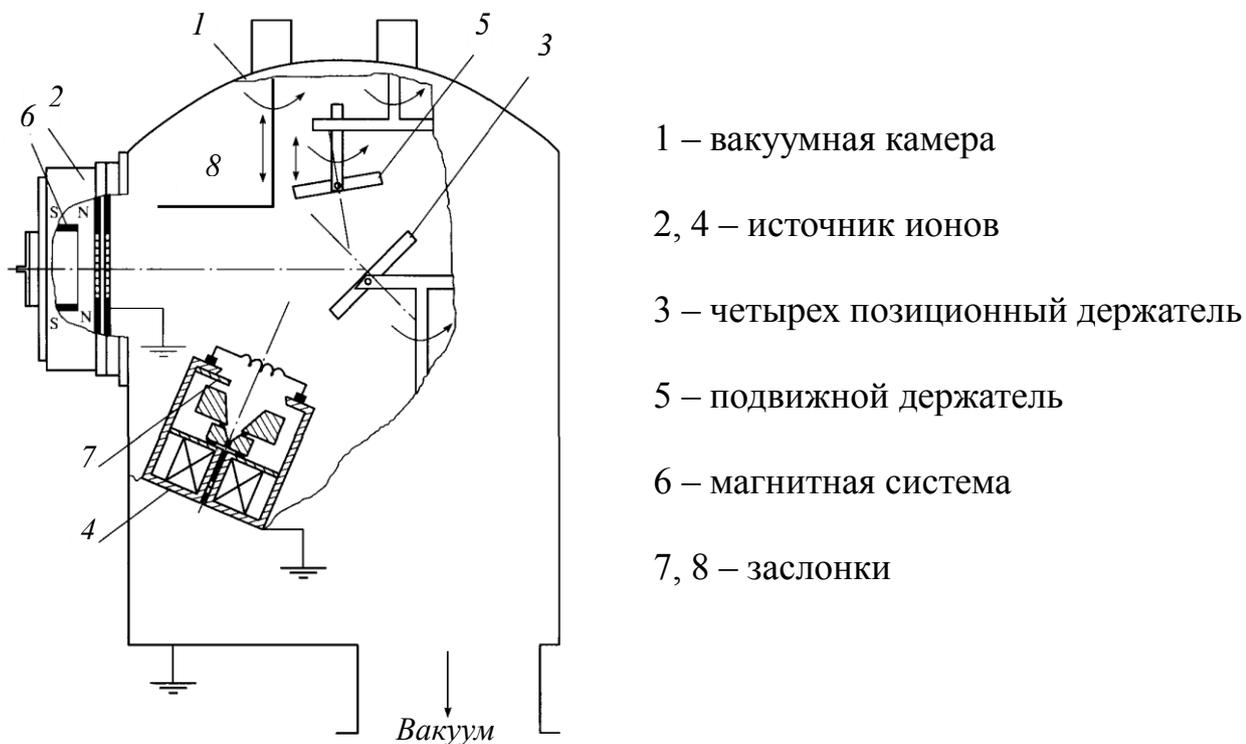


Рисунок 2.2 – Схема ионно-лучевой установки для получения оксидных пленок [91]

Установка создана на базе вакуумного поста A700Q «Leybold-Heraeus GmbH» с турбомолекулярным насосом.

В вакуумной камере 1 установлен источник ионов 2 для распыления мишеней диаметром до 100 мм, располагаемых на четырехпозиционном держателе 3. Источник ионов 4 аналогичен по конструкции источнику ионов 2 и предназначен для предварительной подготовки поверхности подложки перед нанесением пленки. Пленки осаждаются на подложки, закрепленные на подвижном держателе 5. Дополнительная осесимметричная магнитная система 6 создает продольное магнитное поле величиной до 20 мТл. Дополнительная заслонка 7 полукруглой формы перекрывает 40% площади

выходного отверстия источника ионов 4 со стороны источника ионов 2, что позволяет предотвратить выход в камеру той части ионного потока, который не попадает на рабочую подложку. Подвижная заслонка 8 защищает поверхность подложки от загрязнений во время установления рабочего режима [91].

Перед распылением проводилась очистка подложек очищенным сжатым воздухом от инородных частиц из окружающей атмосферы и удаление мелких частиц и органических образований в плазме СВЧ разряда (давление 10^{-2} Торр, 750 Вт, 120 с).

Формирование барьерного слоя SiO_2 осуществлялось на установке двойного ионного распыления прямым воздействием ионного пучка в следующих условиях: атмосфера кислорода, давление $2 \cdot 10^{-4}$ Торр, ток пучка $0,15 \text{ мА/см}^2$, ускоряющее напряжение 300 кВ, длительность 900 с). В результате ионного распыления происходило удаление естественного слоя SiO_2 с поверхности кремния, при этом, как следствие ионно–плазменных процессов и окислительных реакций в атмосфере кислорода, одновременно формировался аморфный слой SiO_2 , толщина которого по окончании составила 10–100 нм.

Распыляемая мишень представляла собой керамические брикеты стехиометрического состава, помещенные в держатель мишени (рисунок 2.3). При этом ионный луч от источника укладывается в площадь мишени.

Перед нанесением материала мишени на подложки проводилась ионная чистка мишени – распыление ее «вхолостую» в течение часа в атмосфере аргона.

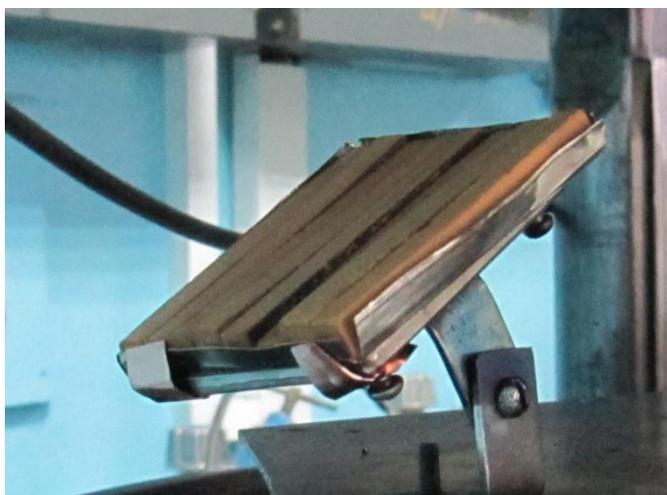
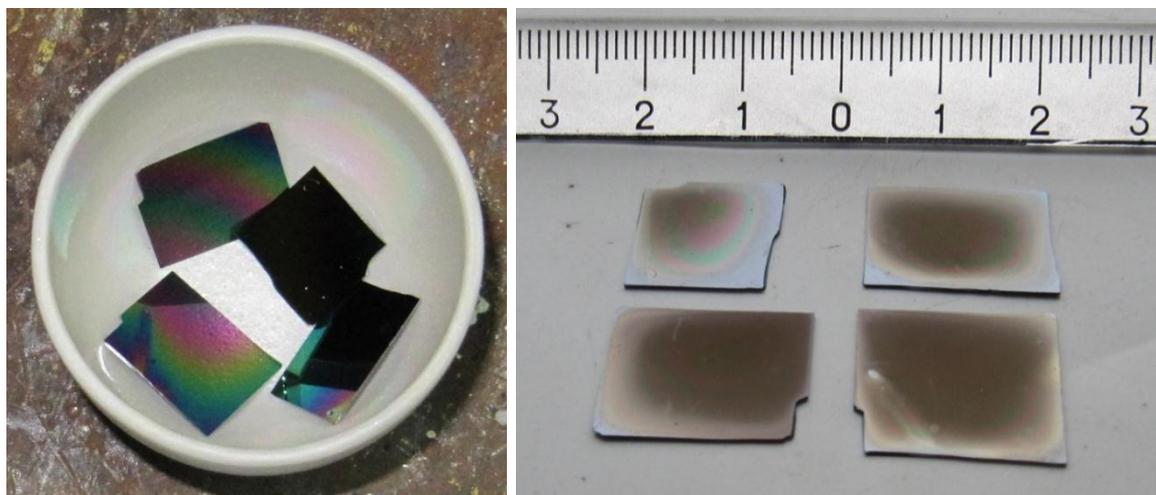


Рисунок 2.3 – Внешний вид керамической мишени

Непосредственно после напыления пленки характеризовались аморфной структурой. Для их кристаллизации требовался высокотемпературный отжиг, который проводился в муфельной печи при температуре 950°C в течение 1 часа (рисунок 2.4).



До отжига

После отжига

Рисунок 2.4 – Свеженанесенные (слева) и отожженные (справа) пленочные образцы

2.3 Методы исследования

Для исследования *морфологии поверхности пленок* и их *объемной структуры* использовался двухлучевой электронно–ионный аналитический комплекс.

Двухлучевые установки представляют собой высокоразрешающий растровый электронный микроскоп с интегрированной ионной колонной Helios Nanolab 400 (FEI Company, США), предназначенной, прежде всего, для реактивного ионного травления поверхности образца (рисунок 2.5). Такие установки часто называют ФИП (Фокусированный Ионный Пучок) системами.

Ионная пушка расположена под углом 52° относительно электронной (оптической) оси, и откалибрована таким образом, чтобы ионный пучок, электронный пучок и исследуемая поверхность находились в одной точке. Поэтому при повороте образца под 90° относительно ионного пучка не происходило смещение области травления.

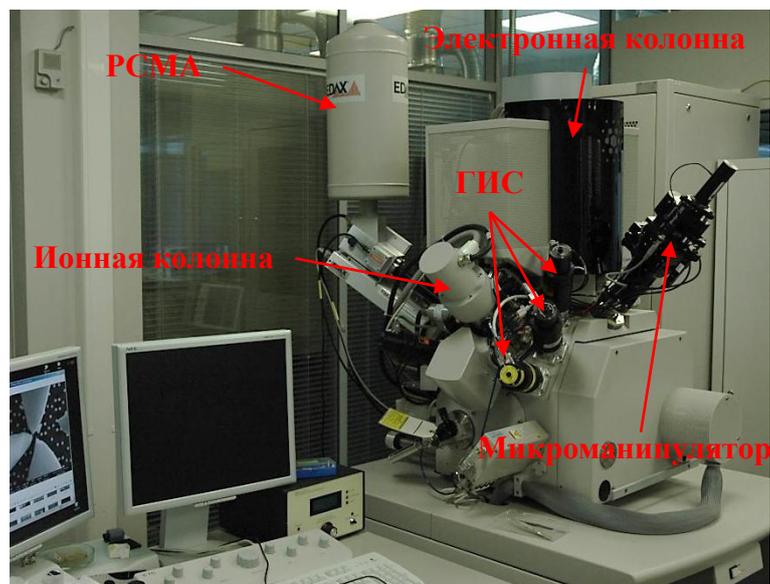


Рисунок 2.5 – Внешний вид и основные узлы электронно–ионного комплекса PHI Helios Nanolab 400

Отличительной особенностью ФИП системы от электронного микроскопа заключается в наличии газо–инжекционной системы (ГИС), которая позволяет локально наносить различные покрытия (платина, углерод, золото, вольфрам). Для получения высококачественных поперечных срезов предварительно напыляют платину. Это позволяет снизить количество дефектов травления, связанных с влиянием рельефа поверхности, а также четко визуализировать границу поверхности и провести более точные измерения.

Важной особенностью является наличие системы РСМА (Рентгеноспектральный Микроанализ) – X–Max (Oxford, Великобритания), позволяющей детектировать характеристическое рентгеновское излучение, индуцированное первичным электронным пучком, и, таким образом, определять состав исследуемого материала. К сожалению, точность этого метода существенно уступает, например, вторичным ион–масс спектрометрам, и оже–спектрометрам, поэтому применение его для определения состава шпинели $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ было ограничено лишь качественной оценкой.

Погрешность линейных измерений для данного класса приборов не превышает 5%.

Для исследования *морфологии поверхности*, наряду с РЭМ, использовался атомно–силовой микроскоп (АСМ) Ntegra Maximus (НТ–МДТ, Россия).

Существенным недостатком метода является сложность интерпретации данных о магнитном распределении, полученных в условиях развитого рельефа поверхности.

Для измерения *магнитных характеристик* вещества использовалась универсальная измерительная система (автоматизированный вибрационный магнитометр) «Liquid Helium Free High Field Measurement System» (Cryogenic LTD, Великобритания).

В основе метода вибрационного магнитометра лежит индукционный способ измерения магнитных свойств. Образец, укрепленный на штоке, приводится в колебательное движение в системе измерительных катушек. При колебательном движении образца в катушках наводилась ЭДС, пропорциональная намагниченности образца и частоте его колебаний (2.2):

$$\bar{E} \sim \frac{\partial \bar{M}}{\partial z} \nu_z \quad (2.2)$$

где M – намагниченность образца;

z – условное направление оси катушек и оси колебания образца;

ν_z – частота колебания образца вдоль оси катушек.

Система из двух пар катушек, соединенных «встречно» и «последовательно», обеспечивает наиболее точные измерения, минимизируя паразитные сигналы от внешних магнитных полей.

Величина переменного напряжения фиксируется фазочувствительным вольтметром, который посредством цифрового канала связи передает измеренную величину напряжения в программу управления VSM Software-v081018 на управляющий персональный компьютер.

Данный метод обеспечивает погрешность результата измерения намагниченности не хуже 1,5% при измеряемой величине намагниченности не ниже $\pm 1 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ ($\pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2$).

Исследование *кристаллической структуры* образцов проводилось методом рентгено–фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН–3М

(ЛНПО «Буревестник», Россия) в Cu-K_α излучении при комнатной температуре в диапазоне углов от 20° до 65° .

Определение *химического состава пленки*, а также исследование распределения химических элементов по глубине было проведено методом электронной оже-спектроскопии с использованием электронного сканирующего оже-спектрометра РНІ – 660 (Perkin Elmer, США).

Возбуждение атомов производилось первичным остророфокусированным электронным пучком с энергией электронов порядка 10 кэВ. Диаметр пучка 0,1 – 10 мкм определял локальность анализа в плоскости объекта. Измерения проводились в сверхвысоком вакууме, порядка 10^{-10} мм. рт. ст., из-за низкой энергии анализируемых электронов и высокой чувствительности к поверхностным загрязнениям, оже-спектры регистрировали с помощью дисперсионных энергоанализаторов в режиме дифференциального спектра $dN(E)/dE$. Количественный анализ проводился по методу чистых стандартов, где интенсивность токов оже-электронов корректируется на коэффициент элементной чувствительности.

Несмотря на высокую локальность метода, его погрешность составляет ~5 ат. %.

Исследование *вольтамперных характеристик* пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ проводилось на установке ИППП1/6 – Измеритель Параметров Полупроводниковых Приборов (ОАО «МНИПИ», Белоруссия) двухзондовым методом. Контактные площадки формировались путем локального напыления золота, а также при помощи проводящей пасты на основе серебра. Измерения проводились в автоматическом режиме при комнатной температуре в интервале напряжений от -100 В до +100 В.

Зонды располагались на поверхности пленки с одной стороны и на поверхности подложки с другой (рисунок 2.6). Такая схема продиктована развитым рельефом пленки и позволяет исследовать вольт-амперные характеристики интегрально по объему пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ с учетом структурных особенностей. ВАХ кремниевой подложки измерялись в едином цикле и учитывались при анализе электрических свойств пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$.

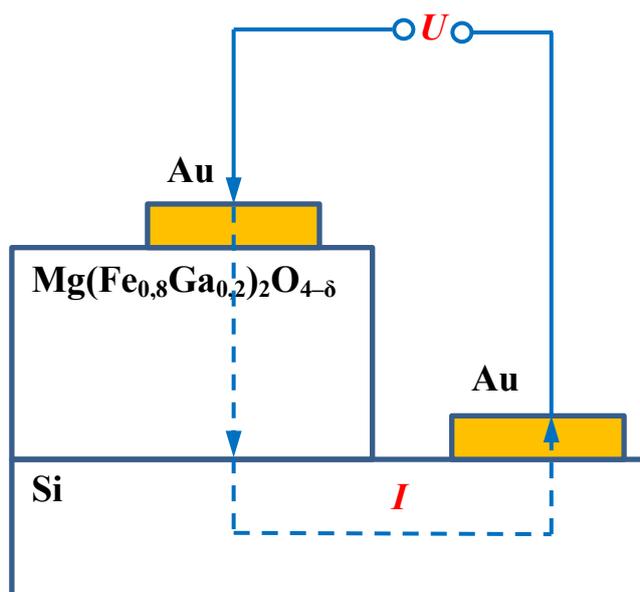


Рисунок 2.6 – Схема проведения исследований ВАХ пленочных образцов

Предложенная схема измерений позволяет получать лишь качественную информацию о гетероструктуре пленка/барьерный слой/подложка, указывающую на принадлежность пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ к полупроводникам, диэлектрикам или металлам.

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

Ввиду нанометровой толщины исследуемых образцов, развитого рельефа поверхности и неоднородной структуры, спектры ЭПР пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ несут лишь качественную информацию.

Термический анализ порошков проводился с помощью термоанализатора Q-1500 D (МОМ, Венгрия, ИОНХ РАН) на воздухе в интервале температур 20-700°C в алундовых тиглях.

Температура Кюри определялась *пондеромоторным методом* (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению).

Элементный анализ порошков осуществлялся с помощью лазерного масс-спектрального анализатора ЭМАЛ-2 (ИОНХ РАН).

Моделирование экспериментов ионно-лучевого распыления-осаждения проводилось с использованием стандартной программы SRIM–2008 (www.srim.org) [104]. Программа позволяет рассматривать развитие каскада столкновений первичного иона с атомами мишени в приближении парных столкновений. Предполагается, что энергия иона до его полной остановки расходуется на неупруго-ионизационные столкновения и генерацию вакансий при столкновениях с атомами мишени, а также на возбуждение фононов в упругих взаимодействиях и процессы распыления. В результате столкновений часть атомов мишени (атомы отдачи) приходят в движение. Их энергия расходуется аналогичным образом, но развитием каскада столкновений в этом случае пренебрегается. Изменение состава мишени при облучении не учитывается.

ГЛАВА III

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Оптимизация процесса получения мишеней для синтеза пленок

В процессе синтеза порошков состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_{0,2})_2\text{O}_4$ методом сжигания гелей было отмечено, что в конечном продукте образуется (наряду с целевым продуктом) повышенное содержание углеродсодержащих примесей. В связи с этим был разработан подход, позволяющий минимизировать их содержание. Для этого в исходную смесь, состоящую из нитратов соответствующих металлов и лимонной кислоты, вводили дополнительный окислитель – нитрат аммония.

На рисунке 3.1 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 [105].

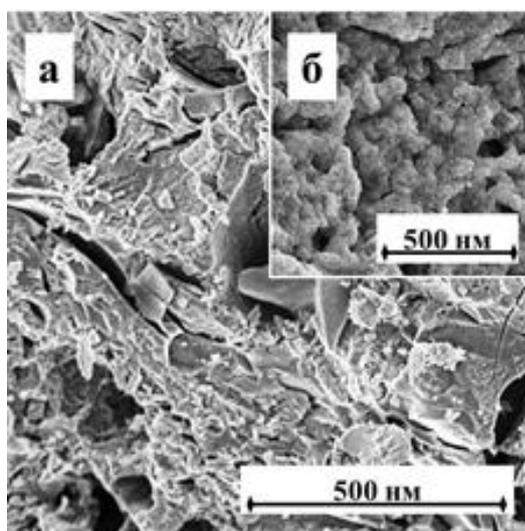


Рисунок 3.1 – РЭМ-фото порошка $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$, полученного:
а – без NH_4NO_3 , б – с 10 мол. NH_4NO_3

При этом размер частиц варьируется от 300 до 800 нм, а количество летучих соединений углерода по данным анализатора ЭМАЛ–2 составляет $\sim 10\%$. Напротив, порошки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$, 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 масс.%.

Из данных рентгенофазового анализа (РФА) следует, что порошки, полученные без NH_4NO_3 , являются рентгеноаморфными [105]. В тоже время порошки, полученные с применением дополнительного окислителя, характеризовались слабыми пиками шпинели $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ в областях 35° , 57° и 63° (рисунок 3.2). Малая интенсивность пиков свидетельствует о преобладании аморфной фазы, однако факт их наличия не только согласуется с данными работы [6], теоретически предсказывающими принципиальную возможность получения кристаллической фазы шпинелей $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ уже при температурах 200°C , но и объясняют результаты многочисленных работ, посвященных «низкотемпературному» синтезу шпинелей.

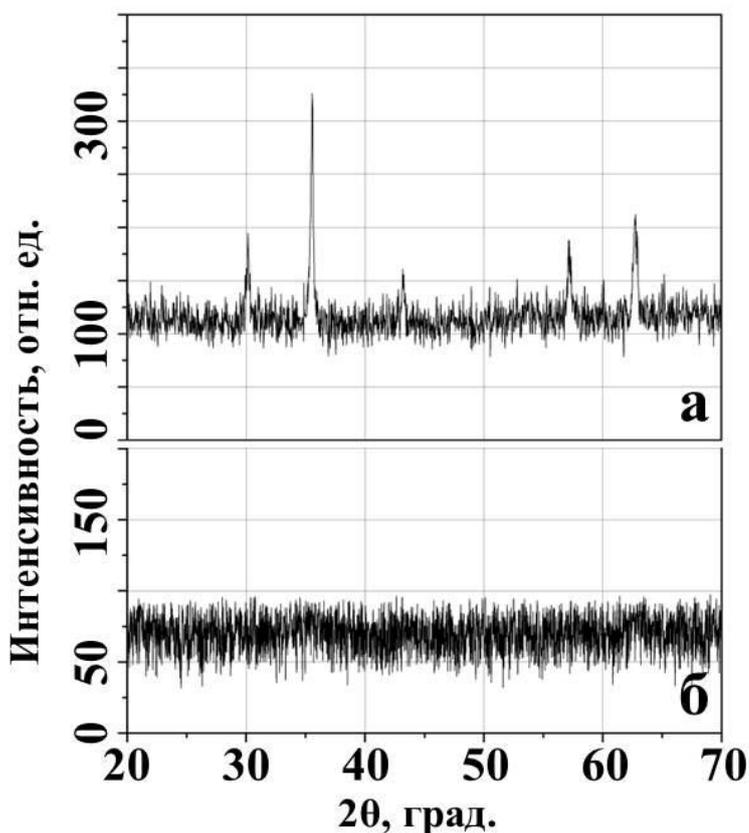


Рисунок 3.2 – РФА порошка $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$, полученного с 10 мол. NH_4NO_3 (а) и без NH_4NO_3 (б)

Сравнительный термический анализ исходного геля в отсутствие нитрата аммония, показал, что реакция СВС протекает в несколько стадий, о чем свидетельствуют два пика на кривой ДТА (рисунок 3.3), и характерные

изменения кривой ТГА, демонстрирующие поэтапное изменение массы геля, в соответствии с пиками ДТА. Видно, что первый этап реакции СВС (170°C) не инициирует второй (300°C), следовательно при синтезе на керамической плитке при постоянной температуре 200°C в конечном продукте остается значительная часть непрореагировавших исходных веществ.

В тоже время применение нитрата аммония позволяет интенсифицировать реакцию СВС (увеличение пика ДТА на рисунке 3.3), что в свою очередь обеспечивает полное и единовременное протекание реакции. Отсутствие убыли массы непосредственно после протекания реакции СВС (190°C) свидетельствует о минимальном содержании углеродных остатков в конечном продукте. Т.о., использование нитрата аммония в качестве дополнительного окислителя, позволяет получать аморфные порошки состава $Mg(Fe_{0.8}Al_{0.2})_2O_4$ исключая последующее длительное высокотемпературное прокаливание.

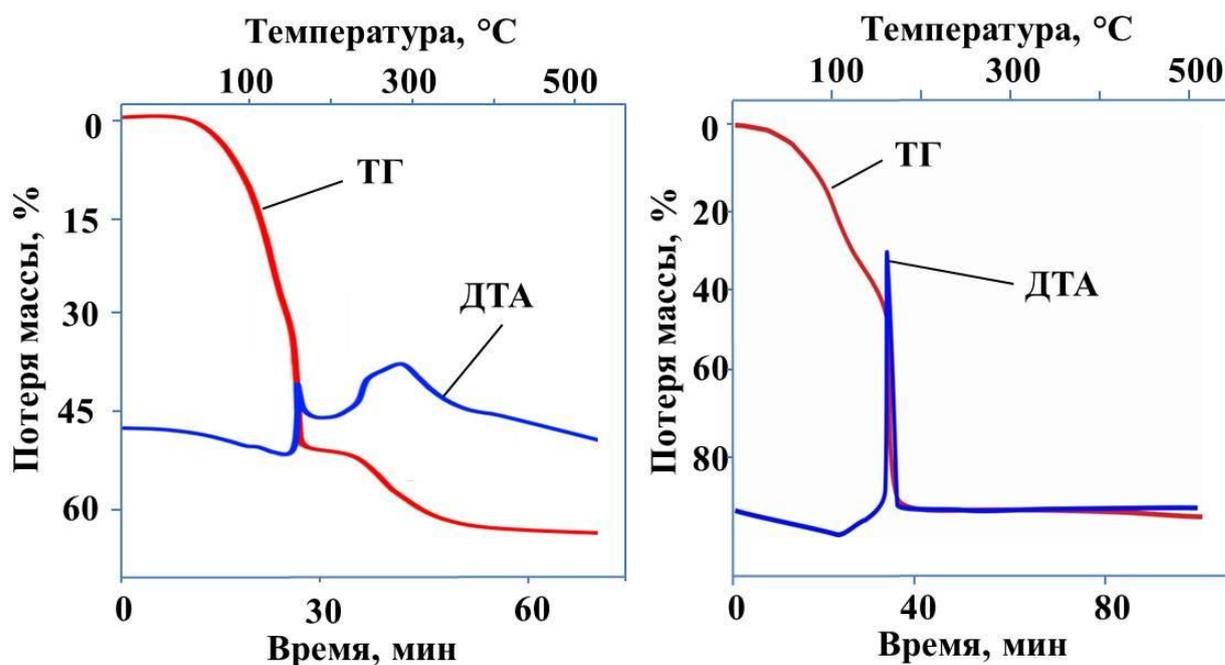


Рисунок 3.3 – Результаты термического анализа смеси геля нитратов Mg, Al, Fe и лимонной кислоты без NH_4NO_3 (слева) и с 10 мол. NH_4NO_3 (справа)

Следует отметить, что нитрат аммония добавлялся не зависимо от катионного соотношения компонентов. Его оптимальная концентрация в растворе была определена эмпирически и составила 10 моль (таблица 3.1).

Содержание летучих соединений в продуктах реакции СВС

№	Количество NH_4NO_3			Летучие соединения, %
	Граммы	Моли	N	
1	0,0	0,0	0,0	9,10
2	10,6	0,1	5,0	4,75
3	16,0	0,2	7,5	1,90
4	21,4	0,3	10,1	0,02

3.2 Выбор барьерного слоя при осаждении пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на кремнии

Несмотря на химическую инертность к компонентам системы, высокую температуру плавления (выше 1800°C), а также магнитную нейтральность слой TiO_2 нанометровой толщины не является оптимальным буферным слоем для системы Mg-Ga-Fe-O/Si . Как было показано в Главе 1, применение барьерного слоя TiO_2 эффективно препятствует образованию силицидов и силикатов с ионами металлов Mg, Ga, Fe [106], однако не позволяет получать гетероструктуры с высокими функциональными характеристиками. Вероятно, возникающие упругие напряжения на интерфейсах подложка/барьерный слой и барьерный слой/пленка, вследствие рассогласования кристаллографических параметров, могут привести к локальному разрушению барьерного слоя, и формированию неоднородной по своим физико-химическим параметрам пленки шпинели.

В качестве барьерного слоя целесообразно применить родственный материалу подложки диоксид кремния. В отличие от диоксида титана, который при температурах выше 750°C существует в полиморфной модификации рутила [107], диоксид кремния обладает несколькими полиморфными модификациями, стабильными при высоких температурах, и имеющими параметры решетки, близкие к компонентам гетероструктуры.

Температуры перехода при нормальном давлении: α -кварц \rightarrow β -кварц 575°C (ΔH_0 перехода составляет $0,41$ кДж/моль), β -кварц \rightarrow β -кристобалит 927°C ($2,26$ кДж/моль), β -кварц \rightarrow α -тридимит 867°C ($0,50$ кДж/моль), α -

тридимит \rightarrow β -тридимит 115°C (0,27 кДж/моль), β -тридимит \rightarrow γ -тридимит 160°C (0,15 кДж/моль), γ -тридимит \rightarrow α -кристобалит 1470°C (0,21 кДж/моль), α -кристобалит \rightarrow β -кристобалит 270°C. Температура плавления β -кварца 1610°C (ΔH_{0nl} =8,53 кДж/моль), α -тридимита 1680°C, β -кристобалита 1723°C (ΔH_{0nl} =9,6 кДж/моль). Полиморфные превращения кварца, тридимита и кристобалита сопровождаются изменением объема. Кристаллические формы диоксида кремния построены из тетраэдров SiO₄, α - и β -формы отличаются небольшим смещением и поворотом тетраэдров. В природе встречается также кубическая модификация SiO₂ – меланфлогит (a=1,3402 нм, z=48). При высоких давлениях образуются китит (80-130 МПа, 400-500°C), коэсит (1,5-4 ГПа, 300-1700°C), стишовит (16-18 ГПа, 1200–1400°C) [108–112].

Описанные выше полиморфные модификации сгруппированы в таблице 3.2, где также приведены их основные физико–химические параметры.

Таблица 3.2 – Полиморфные модификации диоксида кремния

Модификация	Сингония	Параметры элементарной ячейки, нм			Число формульных единиц в ячейке	Пространственная группа	Плотность, г/см ³	Показатели преломления		Энтальпия образования, $\Delta H_{обр}$, кДж/моль	Теплоемкость, Ср, Дж/(моль К)
		a	b	c				Большой, N_g	Меньший, N_e		
α -кварц	тригон.	0,491		0,540	3	P3 ₁ 21	2,65	1,553	1,544	-910,7	44,60
β -кварц	гексагон.	0,500		0,547	3	P6 ₂ 2, P6 ₄ 2	2,53	1,54	1,53		
α -тридимит	ромбич.	0,988	1,71	1,63	64	Fmm	2,30	1,473	1,469	-905,2	
β -тридимит	гексагон.	0,503		0,822	4	P6 ₃ /mmc	2,26	1,473	1,469		
α -кристобалит	тетрагон.	0,497		0,693	4	P4 ₁ 2 ₁	2,33			-908,0	44,56
β -кристобалит	кубич.	0,713			8	Fd3m	2,23	1,487	1,484	-905,4	44,60
Китит	тетрагон.	0,764		0,861	12	P4 ₁ 2 ₁	2,50	1,522	1,513		
Коэсит	моноклинная	0,717	1,238	0,717	16	C2/c	3,01	1,604	1,599	-905,9	45,39
СТИШОВИТ	тетрагон.	0,418		0,267	2	P4/mnm	4,35	1,826	1,799	-861,5	42,97
Волокнистый кремнезем	ромбич.	0,472	0,836	0,516	4	Ibam	1,97				
SiO ₂ с реш. флюорита	кубич.	0,450				Fm $\bar{3}m$					

При этом для обеспечения оптимальных условий роста и кристаллизации пленок шпинели должны быть выполнены следующие условия.

Во-первых, слой диоксида кремния должен быть изначально аморфным и кристаллизоваться вместе с пленкой в процессе высокотемпературного отжига. Это условие связано с разницей коэффициентов теплового расширения для SiO_2 (например, для кварца $0,77\text{--}1,4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) и Si ($5,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [113], которая может привести к нарушению сплошности изначально кристаллической пленки SiO_2 в процессе высокотемпературного отжига и последующего охлаждения.

Во-вторых, толщина SiO_2 должна быть выбрана таким образом, чтобы не только обеспечить химическую «изоляцию», но и не допустить накопления механических напряжений, связанных с разницей кристаллографических параметров в системе шпинель/диоксид кремния/кремний. Видно, что сформулированные требования являются конкурирующими, поэтому выбор толщины барьерного слоя SiO_2 целесообразно подбирать эмпирически.

Метод двойного ионно-лучевого распыления позволяет перераспылить естественный слой SiO_2 , формируя при этом аморфный слой SiO_2 требуемой толщины. В отличие от метода нанесения пленки, где распылению высокоэнергетичными ионами подвергалась мишень, здесь происходит распыление непосредственно кремниевой подложки ионами кислорода под прямым углом. В ходе этого процесса происходит распыление и переосаждение естественного слоя SiO_2 с одновременным окислением кремниевой подложки. Выбор оптимальных режимов позволил стабильно получать аморфные пленки диоксида кремния требуемой толщины на кремниевой подложке.

С целью определения оптимальной толщины барьерного слоя были получены пленки шпинели $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на кремниевых подложках марки КБЭ-2, с предварительно нанесенным на них аморфным слоем SiO_2 различной толщины (4–100 нм). После этого, полученные образцы отжигались в муфельной печи при температуре 950°C в течение 2 часов в атмосфере воздуха.

Данные РФА пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ (рисунок 3.4), полученной с использованием барьерного слоя SiO_2 толщиной 150 нм, показывают, что произошло формирование кристаллической фазы шпинели, которая характеризовалась пятью рефлексами на дифрактограмме: $30,24^\circ$ [220], $35,6^\circ$

[311], $43,24^\circ$ [400], $57,2^\circ$ [511], а также слабым пиком в районе $62,8^\circ$ [044]. Отсутствие пика $53,64^\circ$ [422] указывает на текстурированность пленки. В тоже время на дифрактограмме присутствует пик в районе 34° , который не относится ни к шпинели, ни к кремнию. Очевидно, что он характеризует буферный слой SiO_2 .

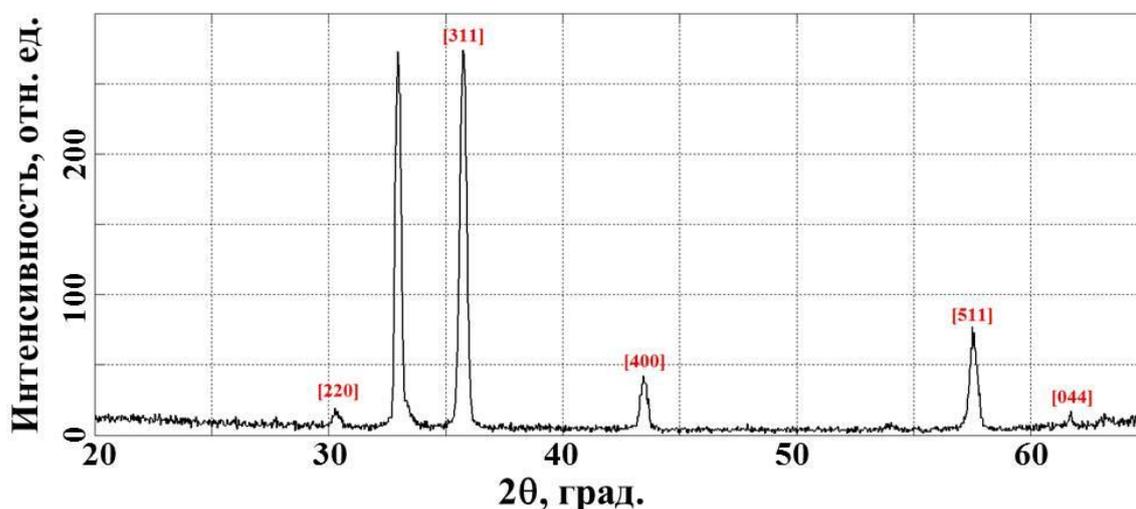


Рисунок 3.4 – Дифрактограмма пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, полученной с применением барьерного слоя SiO_2 толщиной 100 нм

Анализ дифрактограмм SiO_2 , обладающих различными пространственными группами, показал, что наблюдаемый пик в районе $34,3^\circ$ характеризует диоксид кремния с кубической сингонией, параметром решетки $a=0,45$ нм и пространственной группой $Fm\bar{3}m$ (ICSD№: 044271) (рисунок 3.5). Это подтверждает тот факт, что SiO_2 в такой модификации характеризуется лишь тремя рефлексами, два из которых ($57,6^\circ$ [220] и $68,8^\circ$ [331]) совпадают с рефлексами шпинели $57,2^\circ$ [511] и $62,8^\circ$ [044].

Важно отметить, что эта полиморфная модификация оксида кремния не только является нестабильной, но и существенно отличается по кристаллографическим параметрам от кремния. Это указывает, что кристаллизация аморфного слоя SiO_2 проходила под влиянием со стороны кристаллизующейся пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, для которой буферный слой выполняет роль подложки. Эти обстоятельства говорят о том, что буферный слой эффективно «развязывает» по кристаллографическим параметрам пленку $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ ($a=8,35$ Å) и кремниевую подложку ($a=5,43$ Å)

(удвоенный параметр решетки SiO_2 с кубической сингонией в пределах 10% совпадает с параметром решетки шпинели).

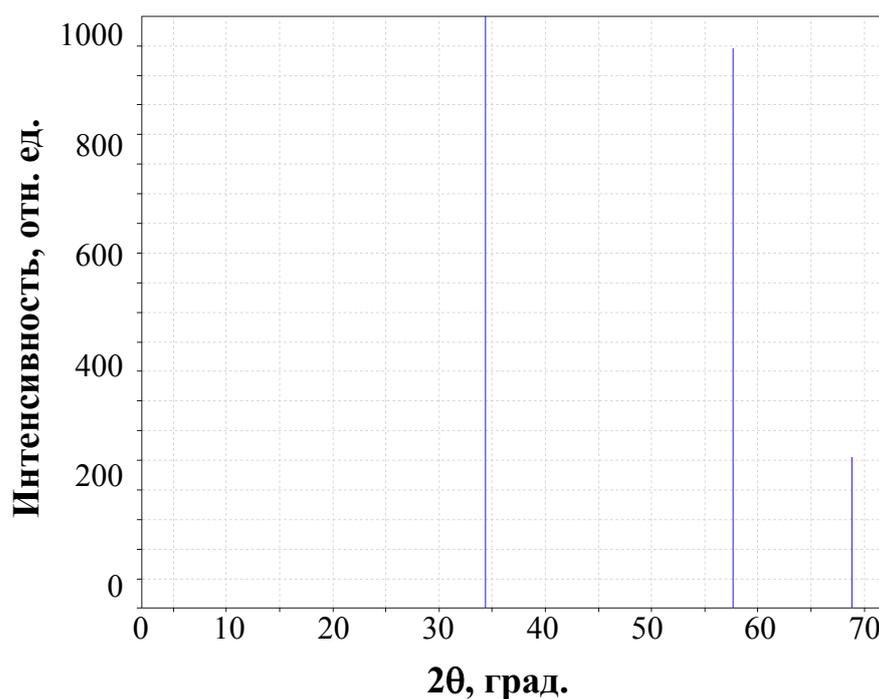


Рисунок 3.5 – Дифрактограмма полиморфной модификации SiO_2 с решеткой флюорита

Ввиду рассогласования кристаллографических параметров системы, кристаллизация пленки и барьерного слоя протекают в условиях механических напряжений, которые приводят, по-видимому, к возникновению сильных давлений на интерфейсе, поэтому кристаллизация барьерного слоя SiO_2 происходит в виде полиморфной модификации флюорита [114]. Такая полиморфная модификация оксида кремния возникает при температурах и давлениях, превышающие условия образования даже стишовита. Важно отметить, что по своей плотности и энергии решетки такая полиморфная модификация превосходит все остальные. В работах [115–118] отмечается, что плотность может быть выше, чем у стишовита. Такой высокой плотностью обусловлена достаточно низкая сжимаемость [119] и высокий коэффициент эластичности (отношение модуля упругости к плотности).

Анализ морфологии пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ полученной на кремниевой подложке с использованием барьерного слоя SiO_2 толщиной 100 нм показал, что пленка является сплошной, обладает развитым рельефом,

обусловленным образованием относительно крупных кристаллитов в поверхностно–приповерхностном слое в процессе высокотемпературного отжига пленки. Кристаллиты имеют характерную огранку, и их размеры лежат в диапазоне от 300 до 500 нм [105].

На поверхности образцов наблюдаются «пузыри» – места вспучивания пленки. Вершины некоторых «пузырей» разрушены, что позволяет сделать вывод об образовании полостей в местах вспучивания (рисунок 3.6). Анализ поперечных сечений образцов показывает, что причиной образования «пузырей» являются отслоения пленки от подложки в местах, где происходит отрыв подслоя диоксида кремния от подложки или его разрушение.

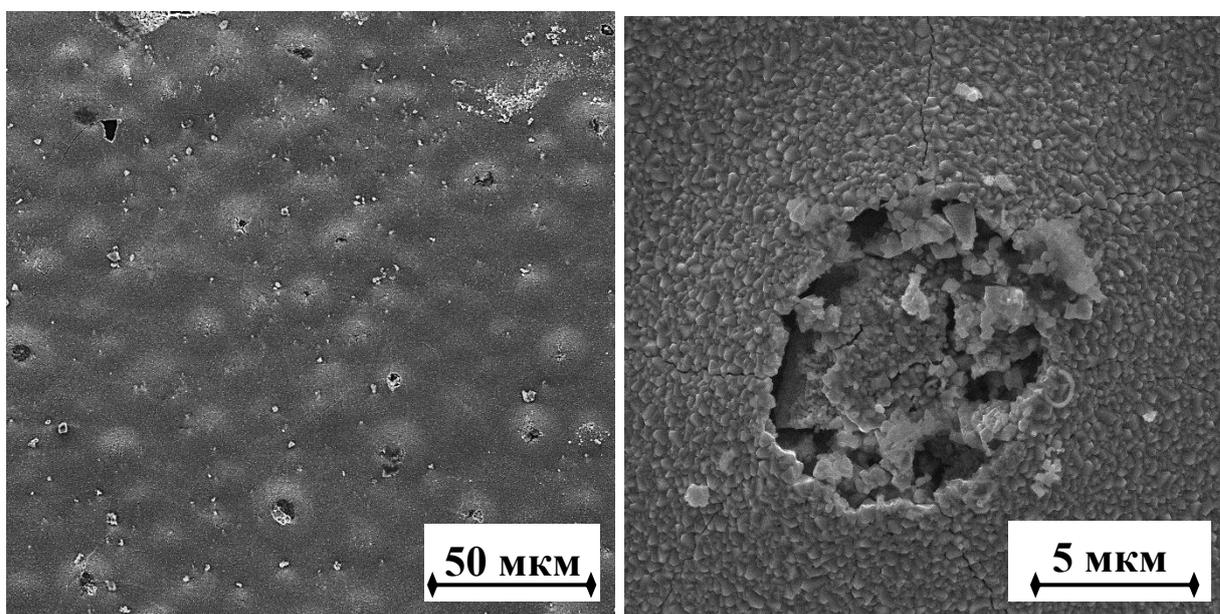


Рисунок 3.6 – Микрофотография пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, полученной с применением барьерного слоя SiO_2 толщиной 100 нм

Анализ поперечного реза пленки в сочетании с РСМА в области «пузыря» показал, что отслоение пленки от подложки происходит в окрестности барьерного слоя SiO_2 , формирующегося в процессе кристаллизации при отжиге. Толщина барьерного слоя достигает своего максимального значения (1,2 мкм) под верхней точкой «свода» (рисунок 3.7) при средней толщине в десятки нанометров. Причинами утолщения следует искать в совокупности реакций в твердой и жидкой фазе, протекающих в переходной области и стимулированных упругими напряжениями сжатия из-за рассогласования формирующейся решеток шпинели, диоксида кремния и подложки кремния. Места максимальной концентрации упругих напряжений

подвергают механическому разрушению сплошные границы, что способствует ускоренной встречной диффузии кремния с одной стороны и кислорода, и материала пленки с другой стороны. В условиях доступа кислорода при отжиге из атмосферы и вышележащих слоев через поры и трещины происходит кристаллизация полиморфных модификаций SiO_2 .

В верхней точке «свода» наблюдается растрескивание пленки шпинели (рисунок 3.7), связанное с возникновением значительных механических напряжений на изгибе (это также подтверждают трещины и разрушение пленки в вершинах «пузырей»).

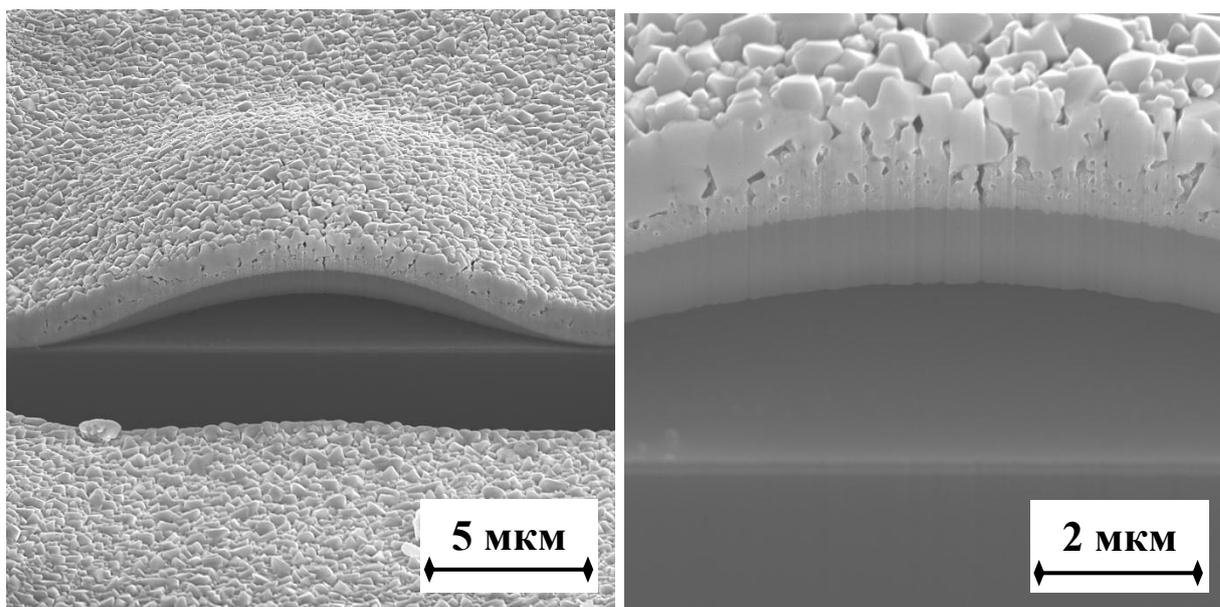


Рисунок 3.7 – Микрофотография области вспучивания пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, полученной с применением барьерного слоя SiO_2 толщиной 100 нм

Также наблюдается наличие тонких слоев на кремниевой подложке. Ввиду особой геометрии поверхности, а также малой толщины слоев, анализ РСМА не позволил определить их химический состав. Отчетливо видно, что на поверхности кремниевой подложки находятся два слоя – толщинами 70 и 100 нм (рисунок 3.8). Вероятно, это слои SiO_2 (на это указывает косвенный признак – особый контраст во вторичных электронах относительно кремниевой подложки), обладающие различной полиморфной модификацией (ввиду неэпитаксиального согласования, приведшего к четкому визуальному разделению слоев). В этом случае можно предположить, что нижний слой был сформирован на начальном этапе кристаллизации пленки, в то время как

верхний образовался после возникновения «пузыря» (появления свободной поверхности над технологическим слоем SiO_2). Такой вывод является косвенным подтверждением значительной диффузии кислорода из атмосферы (либо из пленки шпинели), а также позволяет далее предположить, что механизм и причина образования этого слоя аналогична толстому слою SiO_2 на «своде» с внутренней стороны пленки.

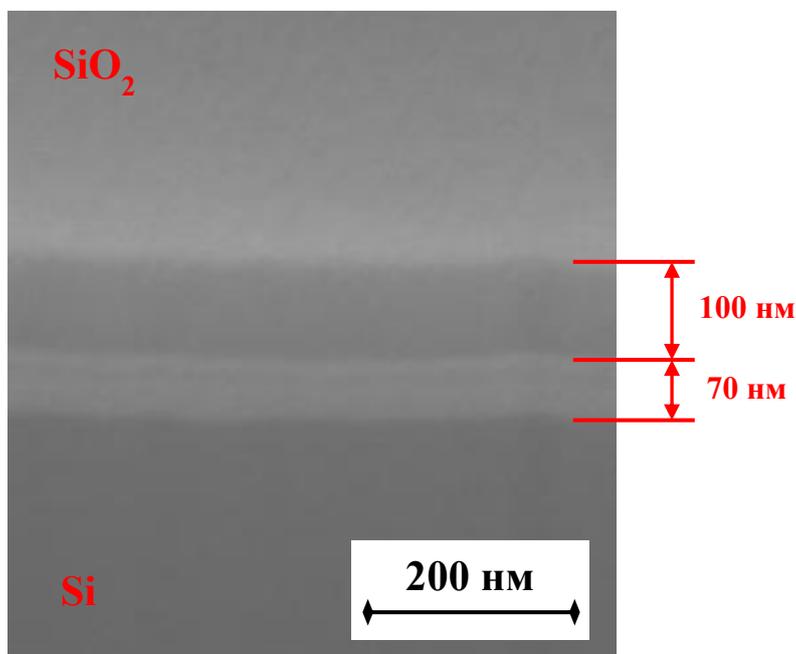


Рисунок 3.8 – Интерфейс пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, полученной с применением барьерного слоя SiO_2 толщиной 100 нм

Также интерес представляет крайняя область «свода», в которой пленка SiO_2 плавно «смачивает» угол, на котором происходит отслоение пленки шпинели (рисунок 3.9). Такое поведение не характерно для твердых тел, поэтому может быть связано с образованием эвтектической расплава Si с компонентами шпинели. Это явление также можно объяснить с точки зрения предположения, высказанного выше, о том, что образование верхнего слоя SiO_2 произошло после формирования «пузыря», т.е. такой плавный переход обусловлен ростом пленки SiO_2 на наклонной поверхности.

Проведенный комплексный анализ полученных данных подтверждает предположение о возникновении значительных упругих напряжений в буферном слое SiO_2 , которые приводят к локальному отслоению и частичному разрушению пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$. Т.о. можно сделать

вывод о том, что для формирования бездефектной гетероструктуры необходимо использовать более тонкие слои SiO_2 .

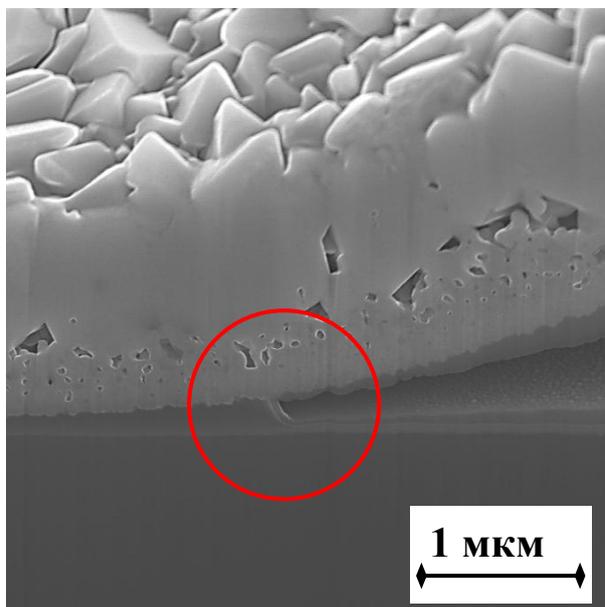


Рисунок 3.9 – Область отрыва пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ от подложки

Данные РФА пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, полученной с использованием барьерного слоя SiO_2 толщиной 40 нм (рисунок 3.10), аналогичным образом демонстрируют формирование кристаллической фазы шпинели, совместно с пиками SiO_2 , обладающего кубической сингонией и пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Однако интенсивность рефлекса SiO_2 в этом случае оказалась заметно ниже.

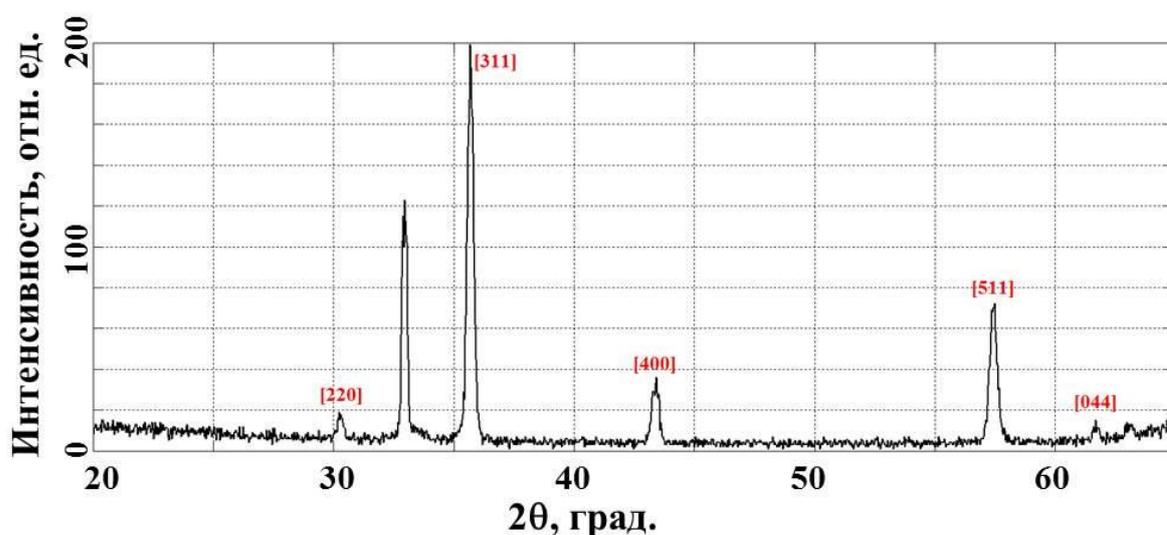


Рисунок 3.10 – Дифрактограмма пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, полученной с применением барьерного слоя SiO_2 толщиной 40 нм

Второго подслоя SiO_2 не наблюдается, однако локально произошло отслоение пленки шпинели вместе с SiO_2 от кремниевой подложки (рисунки 3.11, 3.12).

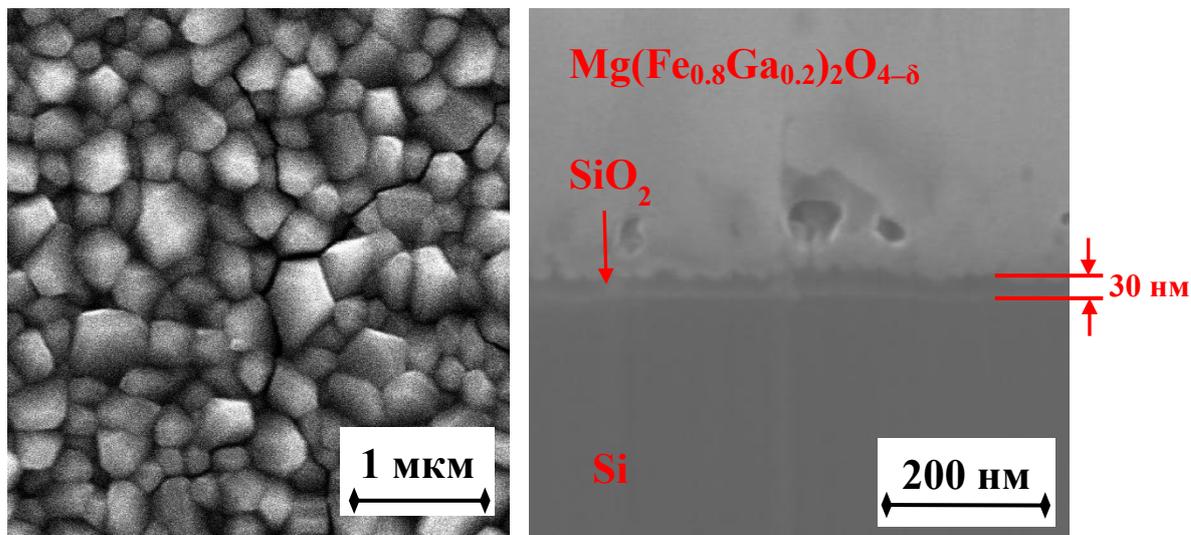


Рисунок 3.11 – Рельеф поверхности (слева) и поперечный раз (справа) пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}$, полученной с применением барьерного слоя SiO_2 толщиной 40 нм

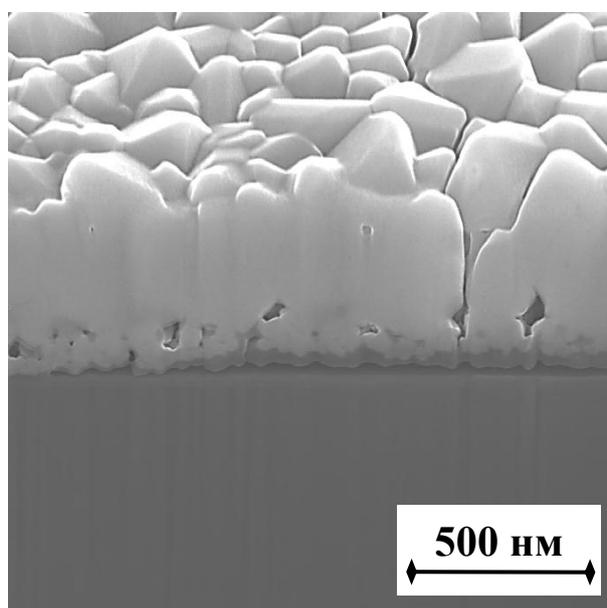


Рисунок 3.12 – Локальное отслоение от подложки пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}$, полученной с применением барьерного слоя SiO_2 толщиной 40 нм

Т.о. можно сделать вывод о том, что толщина барьерного слоя SiO_2 не должна превышать 40 нм. В этом случае барьерный слой удовлетворяет сформулированным требованиям и выполняет следующие функции:

- препятствует протеканию химических реакций между материалами пленки и подложки, приводящих к образованию примесных фаз, при этом сам остается химически нейтральным к компонентам системы;
- обеспечивает оптимальные условия роста пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ благодаря формированию полиморфной модификации с «промежуточными» кристаллографическими параметрами, что позволяет получить сплошную поликристаллическую пленку шпинели на кремниевой подложке.

3.3 Физико-химические характеристики свежесоздаваемых пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$

В качестве мишени для синтеза пленок использовались прессованные брикеты (5 x 5 x 80 мм) аморфного материала, полученного методом СВС (см. Глава II), катионное содержание которого количественно соответствовало керамической мишени состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$.

Методом ионно–лучевого распыления–осаждения были получены пленки состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ различной толщины (от 200 до 2000 нм) на кремниевой подложке с использованием буферного слоя диоксида кремния толщиной 40 нм.

Свеженанесенные пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ характеризуются зеркально гладкой поверхностью, и являются частично прозрачными в оптическом диапазоне излучений, на что указывает наличие интерференционных колец (рисунок 3.13).

Как видно из рисунка 3.14 поверхность пленок является гладкой на нанометровом уровне, среднеквадратичная шероховатость пленки не превышает 1 нм. Такая слаборазвитая структура поверхности указывает на отсутствие кристаллической фазы шпинели, для которой характерно образование крупных кристаллитов, что также подтвердили данные рентгеноструктурного анализа показавшие лишь пики, характерные для

кремниевой подложки. Также отсутствовали пики барьерного слоя SiO_2 , что указывает на его аморфную структуру.

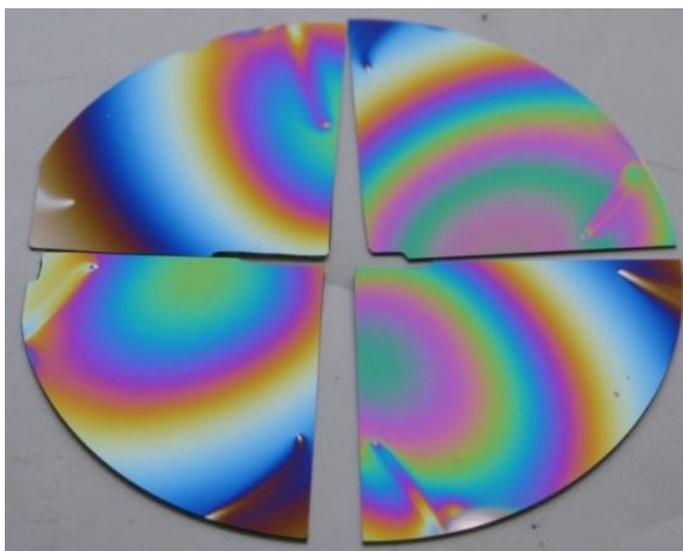


Рисунок 3.13 – Свеженапыленные пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$

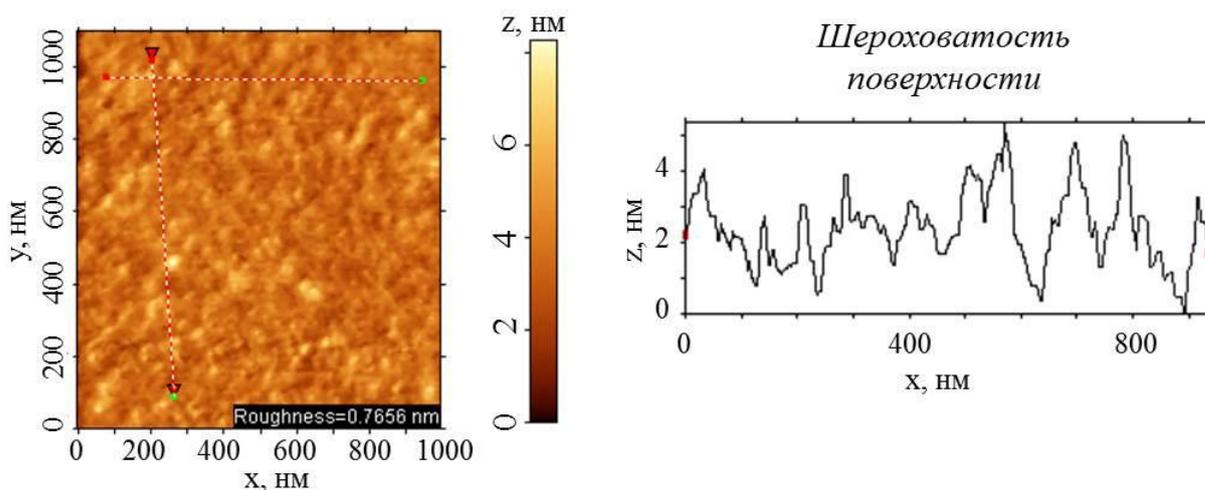


Рисунок 3.14 – АСМ изображение поверхности свеженапыленной пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$

Как видно из результатов послойного оже-анализа свежесажженных пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщинами 250, 350 и 550 нм (рисунок 3.15), полученных в различных условиях, в состав пленки, полученной при ускоряющем напряжении 800 В и плотности тока разряда 0,4 mA/cm^2 , входит значительное (до 7 ат %) количество кремния [105]. При этом распределение кремния в пленке $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ равномерно по всей толщине пленки. Можно предположить, что свеженапыленная пленка содержит проколы, которые фиксируются по наличию кремния по всей толщине

$\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$. По-видимому, в этом случае условия синтеза материала не являются оптимальными для получения пленки требуемого качества. В тоже время пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, полученные при увеличении ускоряющего напряжения с 0,8 до 1,4–1,6 кэВ и плотности тока пучка ионов аргона $0,2 \div 0,3 \text{ mA/cm}^2$ соответствуют составу мишени и не содержат кремния по толщине пленки.

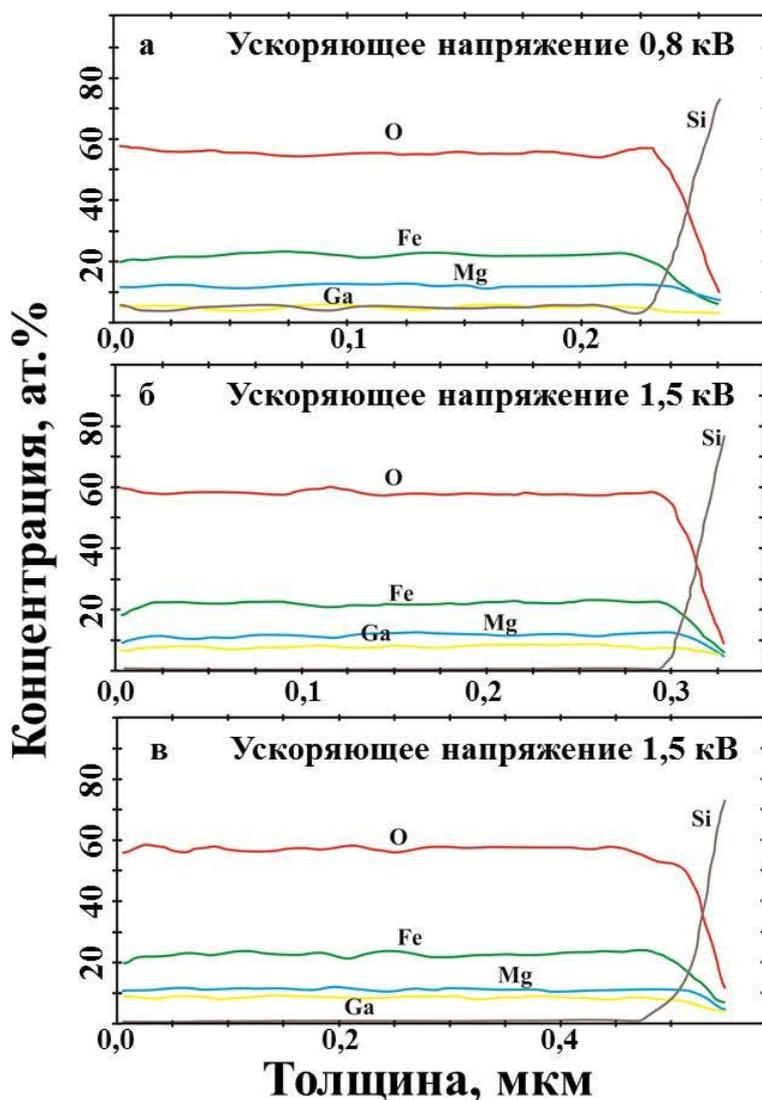


Рисунок 3.15 – Послойный оже–анализ пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, напыленных в различных условиях [105]

Необходимо отметить, что перед процессом напыления мишень состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ предварительно распылялась в течение 4 часов для того, чтобы выровнять скорости распыления всех ее компонент. Как известно, первоначально в процессе распыления многокомпонентных мишеней за счет различий в коэффициентах распыления компонент происходит обеднение

поверхностного слоя наиболее легкораспыляемой компонентой. Вследствие этого, состав пленки отличается от состава поверхности мишени. Затем вследствие обогащения поверхности компонентами с малым коэффициентом распыления и более глубоким залеганием компоненты с высоким коэффициентом распыления скорости распыления компонент выравниваются. В работе экспериментально установлено, что в течение 4 часов происходило выравнивание скоростей распыления компонент, т.е. состав пленки соответствовал составу исходной мишени, находящемуся на некоторой глубине, которая, как правило, сравнима с длиной пробега иона в твердом теле.

Следует подчеркнуть, что исследования по распределению элементов проводились при различных толщинах пленки $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ (рисунок 3.15), однако как показывают результаты измерений, этот фактор практически не влияет на состав пленок. Из этих экспериментов можно сделать вывод об определяющей роли параметров распыления на состав пленки.

Как оказалось (рисунок 3.15), все полученные пленки являются анионодефицитными (отклонение от кислородной стехиометрии составляет порядка 5%). Это можно объяснить тем обстоятельством, что процессы получения пленок осуществлялись при низком парциальном давлении кислорода. Наиболее значительное отклонение от катионной стехиометрии наблюдалось на межфазной границе пленка–подложка.

Таким образом, послойный оже–анализ, проведенный для свеженапыленных пленок шпинели, полученных при значения ускоряющего напряжения на катоде ионного источника 0,8 кэВ и 1,5 кэВ показывает, что условия распыления мишени ионами аргона с энергиями 0,8 кэВ и выше обеспечивают поэлементный перенос материала мишени на подложку с точностью не хуже 5%. В случае ускоряющего напряжения 0,8 кэВ энергии адатомов, осаждаемых на поверхность подложки не достаточно для равномерного распределения по поверхности. Поэтому данные послойного оже–анализа пленки в этом случае показывают наличие кремния по всей толщине пленки. Иными словами, пленка является существенно неравномерной по толщине, вплоть до формирования «проколов».

В тоже время, значение ускоряющего напряжения 1,8 кэВ обеспечивает достаточную энергию адатомов для формирования однородной и равномерной по толщине пленки.

SRIM моделирование кинетики атомов аргона с энергиями 0,8 кэВ и 1,5 кэВ (рисунок 3.16) в мишень 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.

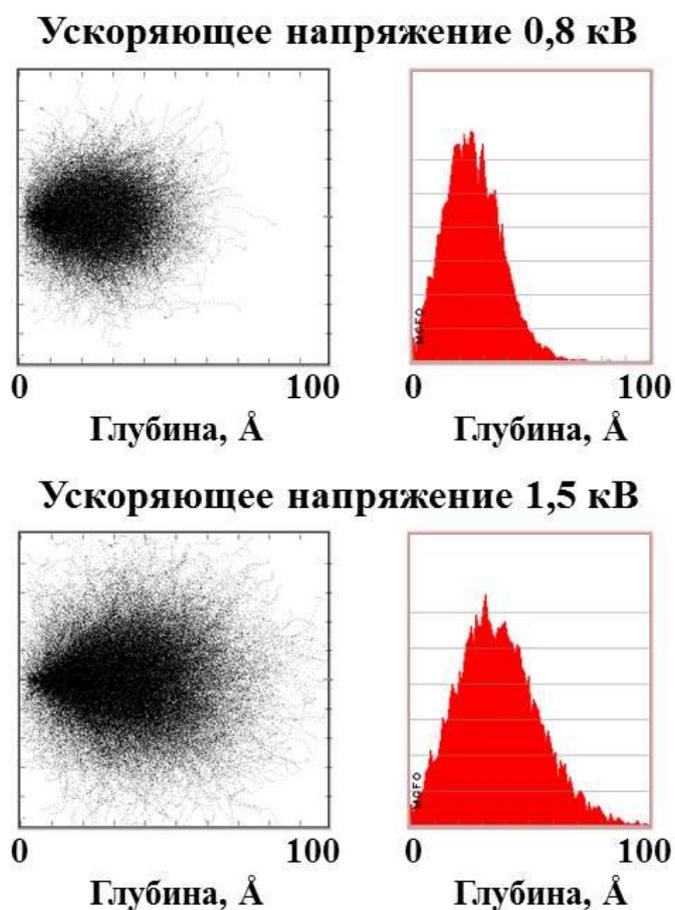


Рисунок 3.16 – SRIM моделирование проникновения атомов аргона в мишень

В таблице 3.3 отражены основные параметры химических элементов, входящих в состав шпинели, а также их стехиометрическое соотношение, в т.ч. выраженное в процентах. Данные получены на основе моделирования с использованием пакета программ SRIM2012.

Таблица 3.3 – Основные параметры химических элементов, входящих в состав $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$

Химический элемент	Ат. номер	Ат. масса, г/моль	Отн. кол-во	Отн. кол-во, %	Энергия сублимации, эВ	Энергия решетки, эВ	Поверхностная энергия, эВ
Магний	12	24,305	1	14,29	25	3	1,54
Галлий	31	69,72	0,4	5,77	25	3	2,82
Железо	26	55,847	1,6	22,80	25	3	4,34
Кислород	8	15,999	4	57,14	28	3	2

Следует отметить, что значения граф «энергия сублимации», «энергия решетки», «поверхностная энергия» могут являться оценочными, и основываются на математической аппарате пакета программ SRIM2012.

Более наглядно определяющая роль энергии пучка ионов аргона в процессе распыления была зафиксирована при получении пленок кобальта на кремниевой подложке [120]. 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 и высотой до 8 нм с пустотами и проколами (рисунок 3.17). При увеличении толщины слоя кобальта происходит преимущественное зарастивание впадин рельефа поверхности, заполнение пустот в области проколов и образование сплошного слоя. В тоже время при энергии ионов Ag^+ более 1,2 кэВ наблюдается рост сплошных пленок с момента зарождения.

Анализ свеженапыленной пленки $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ и интерфейсной области показали высокую степень однородности пленки и ее равномерность по толщине (рисунок 3.18). Отсутствие полостей и неоднородностей в объеме пленки, четкая интерфейсная граница, и гладкая на нанометровом уровне поверхность пленки указывают на ее высокую плотность. Этот факт подтверждает выбор оптимальных параметров ионно–лучевого напыления пленок: атмосфера аргона, ток пучка 0,3 мА, ускоряющее напряжение 1,5 кВ, давление $2 \cdot 10^{-4}$ Торр.

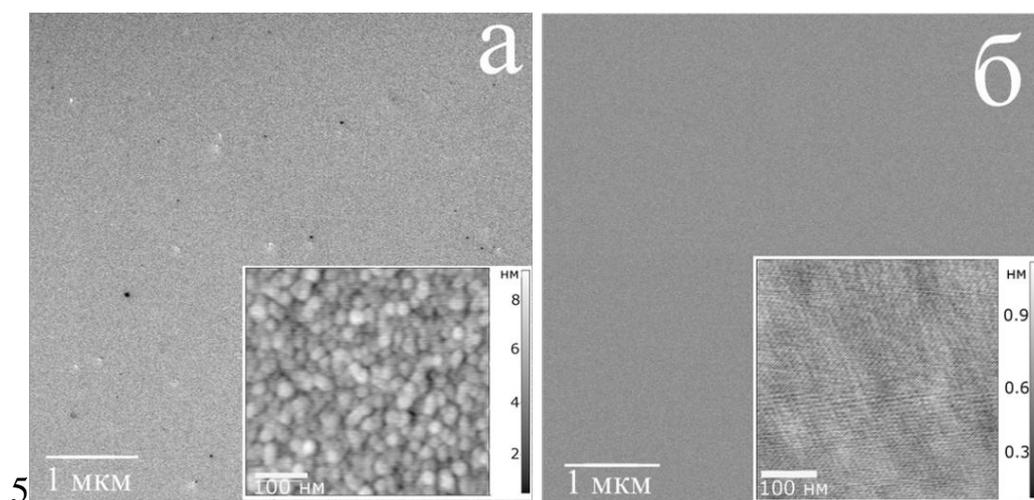


Рисунок 3.17 – РЭМ- и АСМ-микрофотографии (на вставках) поверхности гетероструктур Au(2 нм)/Co(2 нм)/Si, полученных при энергии пучка ионов аргона 0,5 кэВ (а) и 1,5 кэВ (б) [120]

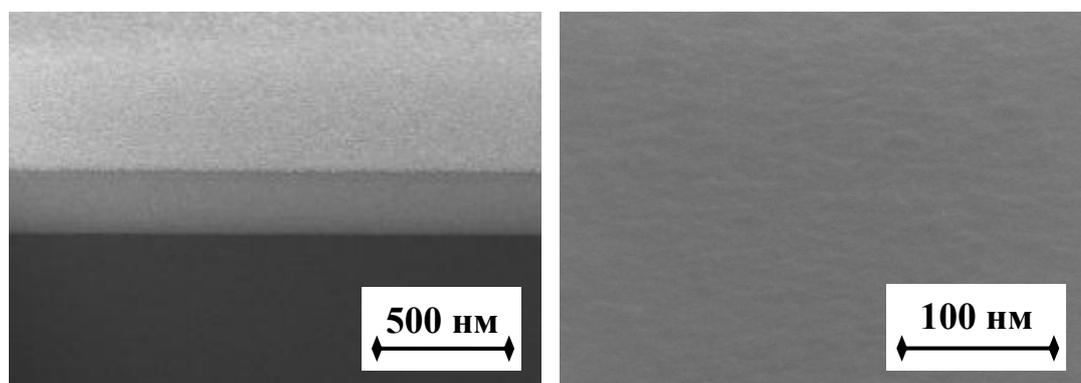


Рисунок 3.18 – Поперечное сечение (слева) и рельеф поверхности (справа) свеженапыленной пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$

3.4 Особенности процессов кристаллизации пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 200-2000 нм на кремнии.

3.4.1 Выбор режимов постростового отжига пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$

Постростовой отжиг наиболее важный этап с точки зрения формирования магнитных свойств и кристаллографической структуры пленок. Высокотемпературное воздействие приводит к интенсивной взаимной диффузии материалов пленки и подложки, вследствие чего происходит формирование интерфейсной области, негативно влияющей на наследование пленкой магнитных свойств мишени. Толщина интерфейсной

области определяется, прежде всего, температурой и продолжительностью отжига, причем ее формирование начинается при температурах меньших, чем требуется для кристаллизации пленки.

Для создания пленок состава $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$, обладающих свойствами объемного аналога, наряду с режимами ионно–лучевого распыления–осаждения, необходимо подобрать эффективный барьерный слой, определить его минимальную толщину, и выбрать наиболее оптимальные режимы постростового отжига.

Кристаллизация при отжиге $900^{\circ}C$ в течение 40 мин. приводит к формированию достаточно плотных кристаллитов в виде прямоугольных наклонных призмных блоков, опирающихся основанием на подложку кремния. Кристаллиты смыкаются друг с другом, формируя чешуйчатую структуру, у которой в местах состыковки наблюдаются неглубокие дефекты упаковки с примерно правильными 60° границами (рисунок 3.19).

Можно считать, что поликристаллическая структура пленки $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ толщиной 0,22 мкм (отжиг при $1000^{\circ}C$, 40 мин на воздухе) состоит из кристаллитов в виде столбиков поперечных размеров 40–70 нм, нормально ориентированных к поверхности подложки. В местах сопряжения нескольких кристаллитов, присутствуют сквозные проколы, не превышающие в поперечных размерах 10 нм.

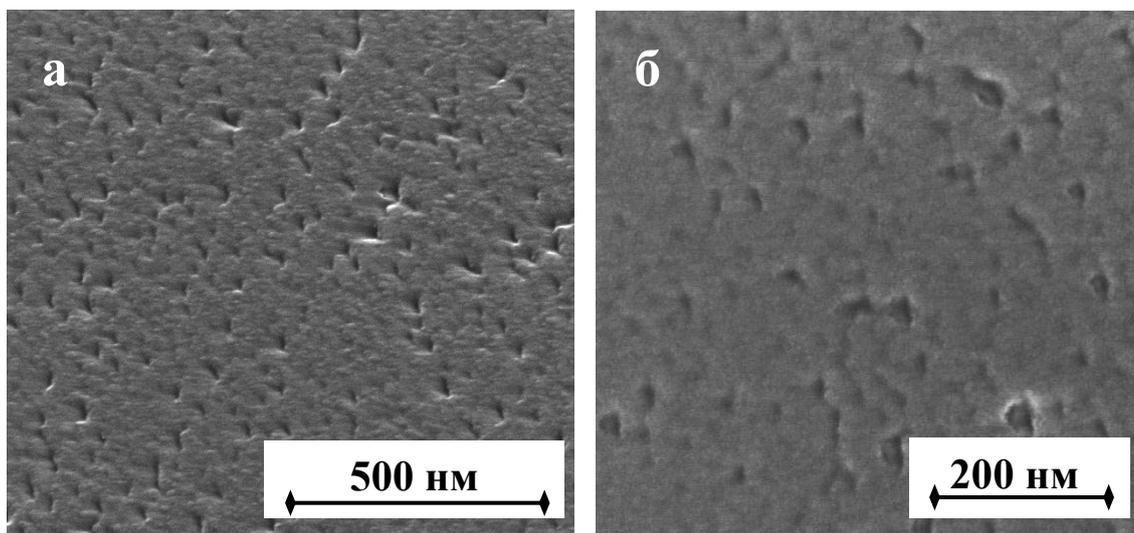


Рисунок 3.19 – Микрофотография поверхности пленки $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ толщинами 0.22 (а) и 0.16 мкм (б)

Такая морфология поверхности пленки соответствует завершенности процессов кристаллизации осажденной пленки. Т.е., если при $900^{\circ}C$ отжиг

недостаточен для получения однофазной поликристаллической пленки в виде феррит-шпинели (не весь осажденный материал аморфного металлоксида кристаллизуется), то при 1000°C, наряду с завершенностью процесса кристаллизации, наблюдается формирование примесей из-за взаимодействия пленки с подложкой [121]. Именно наличие проколов как каналов протекания реакций зернограничной диффузии в твердой фазе является фактом, который свидетельствует об интенсивном взаимодействии материала пленки с подложкой [122].

В условиях обеспечения стабильности процессов распыления–осаждения и состава были получены плёнки шпинели толщиной 0,16 мкм, 0,82 мкм и 2 мкм на подложках кремния с предварительно выращенным слоем диоксида кремния толщинами 20 нм и 40 нм. На рисунке 3.20 приведены результаты отжига образцов толщиной 0,16 мкм с естественным слоем SiO₂. Согласно изменениям внешнего вида поверхности, микроскопическим измерениям, данным рентгеноструктурного анализа и РСМА можно сделать вывод, что при кристаллизации плёнки шпинели на барьерном слое в виде естественной плёнки SiO₂ на начальной стадии происходит разрушение барьерного слоя и прорастание кремния в плёнку. На завершающей стадии это приводит к разрушению всей плёночной гетероструктуры в результате интенсивного взаимодействия материала подложки с осажденным и кристаллизующимся слоем. Причиной интенсивного взаимодействия могут быть упругие напряжения, которые возникают на интерфейсе плёнка/барьерный слой в процессе кристаллизации плёнки, деформации и растрескивания в барьерном слое под действием упругих напряжений и зернограничной миграции кремния по диффузионному механизму. Интенсивность этих процессов увеличивается из-за встречных потоков диффундирующих химически активных компонентов плёнки в направлении подложки, что приводит к полной деградации плёночной структуры. Таким образом, несмотря на химическую инертность SiO₂ к материалу свеженапыленной плёнки шпинели, механические факторы играют определяющую роль в активном взаимодействии плёнки с подложкой.

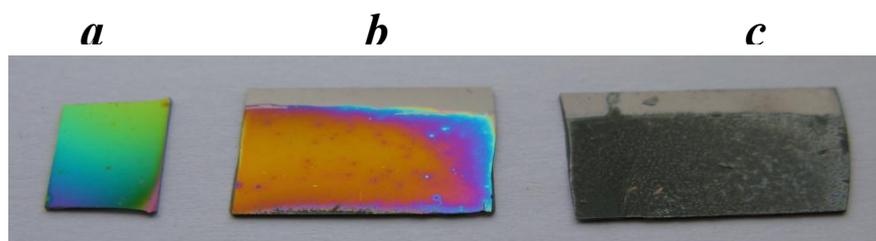


Рисунок 3.20 – Внешний вид поверхности пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 0,16 мкм на подложке кремния а – до отжига, б – отжиг в течение 1 часа, с – двух часов, 950°C, воздух.

Устранение упругих факторов деградации пленок возможно путём использования аморфных вместо кристаллических барьерных слоёв.

Было установлено, что наиболее активно барьерные функции выполняет аморфный буферный слой SiO_2 толщиной 40 нм, полученный путем окисления поверхности кремния ионным пучком кислорода. На рисунке 3.21 показан внешний вид поверхности плёнок шпинели состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ и толщиной 0,16 мкм находящейся в исходном состоянии (рисунок 3.21, а) и после отжигов (рисунок 3.22, б,с). На рисунке 3.22 приведен внешний вид свеженапыленных пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 2 мкм отожженных в течение 1, 1.5, 2, 3 часов. Было установлено, что заметные деградации в составе плёнки шпинели происходят, по сравнению с составом свеженапыленной только при длительности отжига более 3 часов. Образец на рисунке 3.22, е резко отличается не только по внешнему виду и цвету от остальных кристаллизующихся плёнок, но и не обладает магнитными свойствами, сохраняя диэлектрическое состояние.

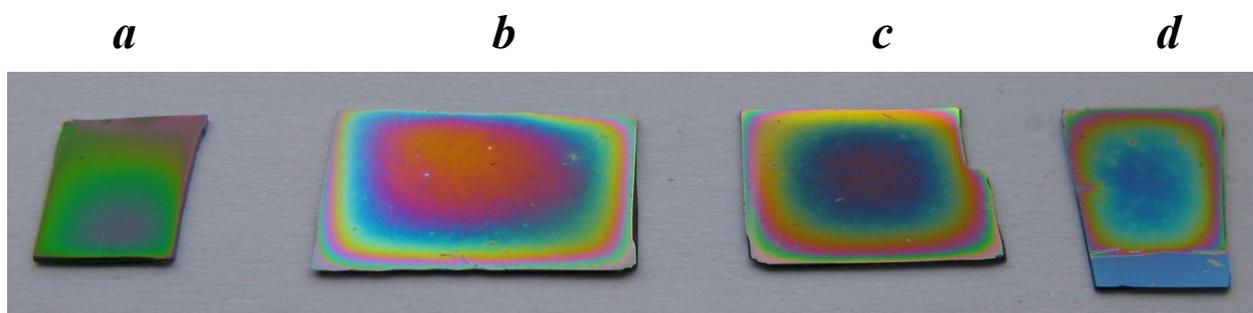


Рисунок 3.21 – Внешний вид поверхности пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 0,16 мкм на подложке кремния с барьерным слоем SiO_2 (30 нм): а – исходное состояние, б – отжиг 1 час, с – отжиг 1,5 часа, д – отжиг 2 часа. 950°C, воздух.

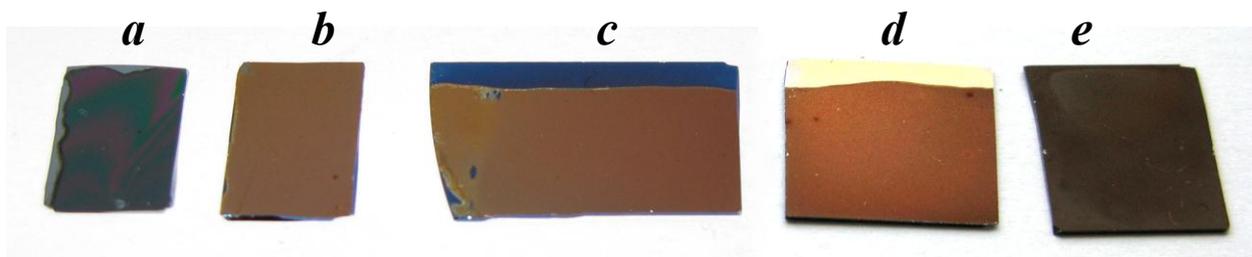


Рисунок 3.22 – Внешний вид поверхности пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 2 мкм на подложке кремния с барьерным слоем SiO_2 (40 нм): а – исходное состояние, б – отжиг 1 час, с – отжиг 1,5 часа, d – отжиг 2 часа, е – отжиг 3 часа. 950°C, воздух.

В результате высокотемпературного отжига происходит кристаллизация пленки, сопровождающаяся формированием разноориентированных кристаллитов, размеры которых лежат в диапазоне 300–500 нм (рисунок 3.23). Характерная форма кристаллитов, а также большое количество «двойников» (взаимноориентированных сросшихся гранями кристаллитов) указывает на равновесные условия кристаллизации. В некоторых местах наблюдаются полости, обусловленные взаимным расположением разупорядоченных друг относительно друга кристаллитов, что характерно для поликристаллических пленок [123].

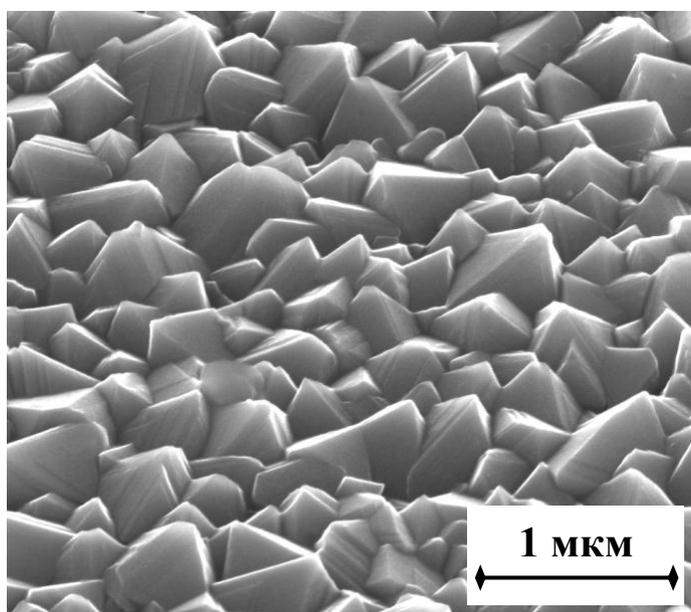


Рисунок 3.23 – Микрофотография отожженной пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$

Исследование структуры пленки на естественном сколе показало, что пленка не является однородной по толщине и состоит из трех областей с

нечеткими границами, размеры которых существенно увеличивается по направлению к поверхности. Верхняя область характеризуется крупными кристаллитами, которые формируют рельеф пленки. Средняя область сформирована на порядок меньшими по сравнению с верхней областью кристаллитами. Третья область – в десятки нанометров по высоте – собственно интерфейсная область на границе с подложкой (рисунок 3.24). Такая неоднородная кристаллическая структура обусловлена механизмами кристаллизации шпинели на подложке кремния в условиях постростового отжига. Рассогласование кристаллических параметров и параметров теплопроводности, упругих свойств и химических связей кремния и шпинели приводят к тому, что при переходе от аморфного состояния к кристаллическому формируются, по крайней мере, три области – переходной слой пленка-подложка, слой пленки, связанный с подложкой и слой пленки, не связанный с подложкой, формирующий рельеф поверхности.

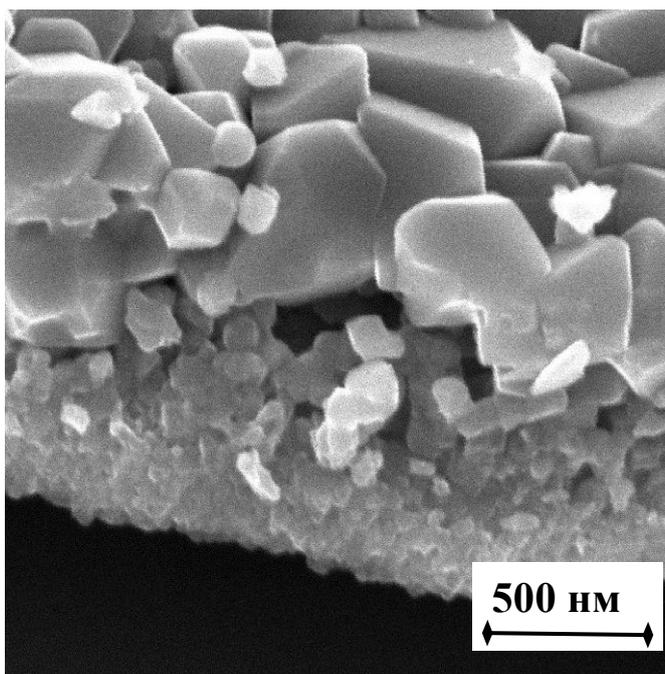


Рисунок 3.24 – Микрофотография естественного скола пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$

Также в объеме и вблизи поверхности пленки наблюдаются полости, как следствие смыкания крупных кристаллитов поверхностной области друг с другом и с более мелкими кристаллитами нижележащего слоя.

3.4.2 Структура и магнитные свойства пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 2 мкм

Сравнительный анализ рентгенограмм пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 2 мкм на кремнии с использованием буферного слоя SiO_2 с рентгенограммами объемных керамических образцов, полученными в [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 буферному слою SiO_2 [111] (рисунок 3.25).

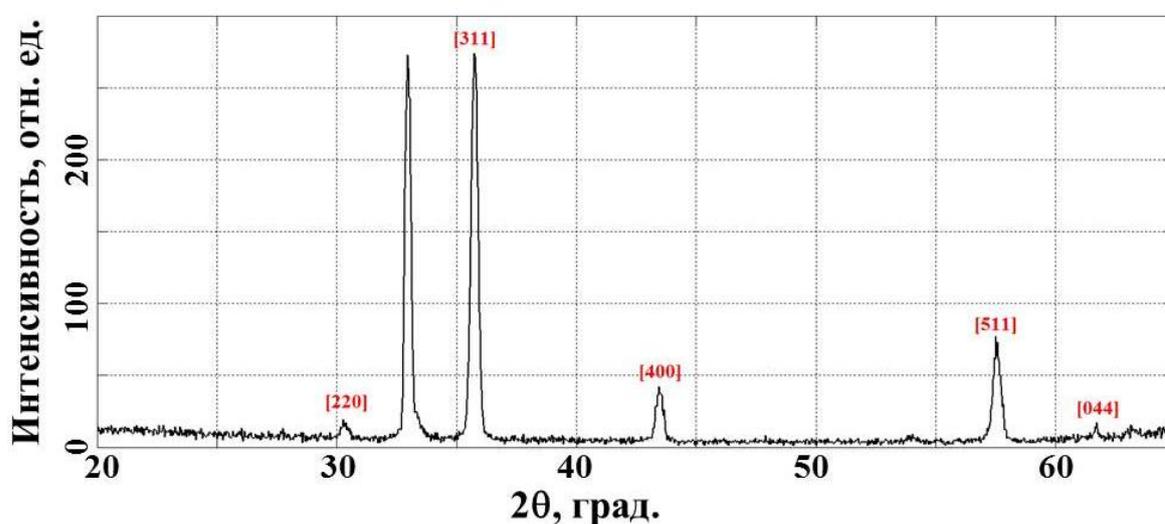


Рисунок 3.25 – Рентгенограмма пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 2 мкм

Отсутствие рефлекса шпинели в области $53,64^\circ$ [422], а также отличие 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 синтеза являются наиболее оптимальными, и приводят к формированию поликристаллической пленки, кристаллиты которой особым образом ориентированы друг относительно друга.

Поверхность обладает развитым рельефом, обусловленным формированием относительно крупных разноориентированных кристаллитов в поверхностно–приповерхностном слое. Кристаллиты имеют характерную огранку, и их размеры лежат в диапазоне от 300 до 500 нм (рисунок 3.26).

Четкие грани кристаллитов указывают на равновесные условия кристаллизации.

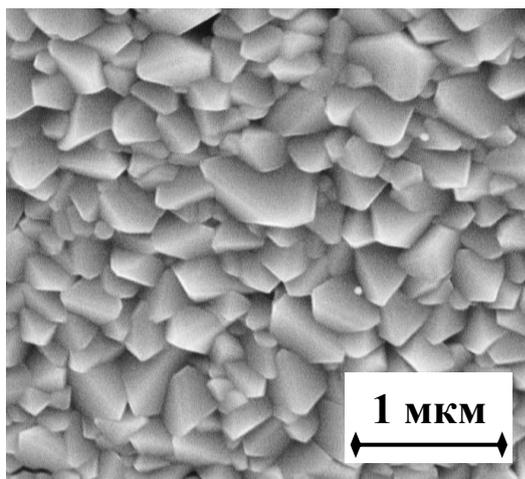


Рисунок 3.26 – Микрофотография поверхности пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 2 мкм

На рисунке 4.3 видно, что пленка не является однородной по толщине и состоит из верхнего подслоя, характеризующимся кристаллитами с размерами 300–500 нм, и нижнего мелкодисперсного подслоя (размер кристаллитов 50–80 нм). В областях смыкания кристаллитов наблюдаются полости, по своим размерам пропорциональные размерам кристаллитов их образующих.

Толщина барьерного слоя SiO_2 составила 80 нм, что превышает заданные значения. Вероятно, такое уширение связано с интенсивной диффузией атомов кислорода из пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ через барьерный слой SiO_2 и окислением кремниевой подложки. Толщина пленки – 1,7 мкм, при этом толщина среднего слоя составила 18% от толщины всей пленки (рисунок 3.27).

Температура Кюри составила 435 К (162°C). Значение намагниченности 25 Гс·см³/Г носит лишь оценочный характер, т.к. на эту величину в значительной степени влияет масса диамагнитной кремниевой подложки (рисунок 3.28). Несовпадение кривых нагрева в разных циклах обусловлено, вероятно, формированием примесных магнитных фаз в пленке при высоких температурах. На это косвенно указывает видимый перегиб при 300К, который может быть связан с переориентацией спинов магнитно активных ионов от одной кристаллической оси к другой, сопровождаемый переходом кристалла из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние

(т.н. точка Морина). Такое поведение характерно, прежде всего, для гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [124].

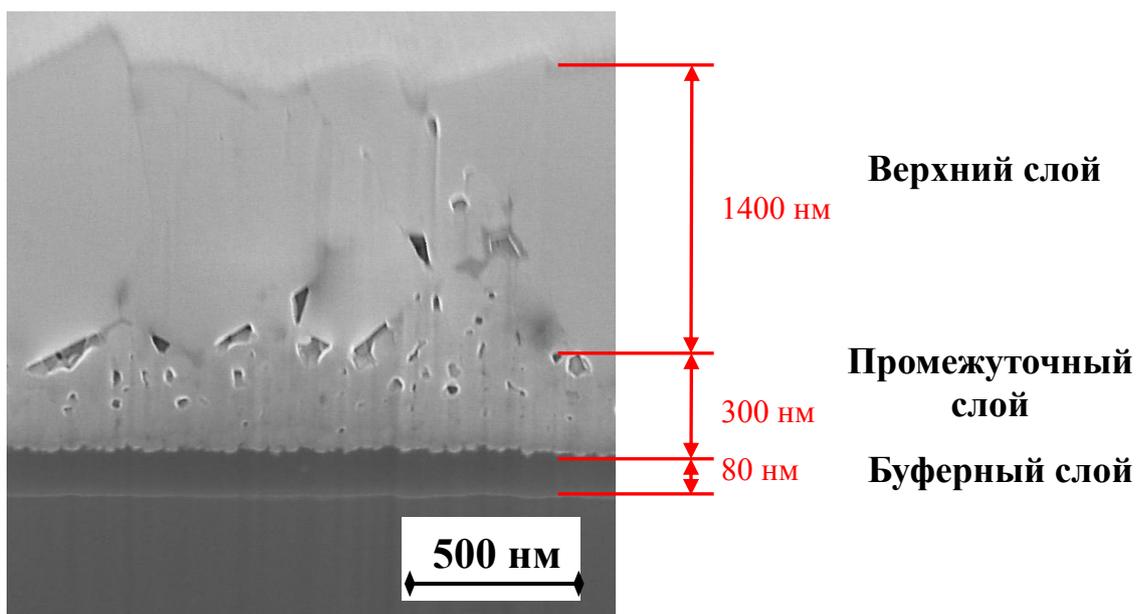


Рисунок 3.27 – Поперечный рез пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 2 мкм

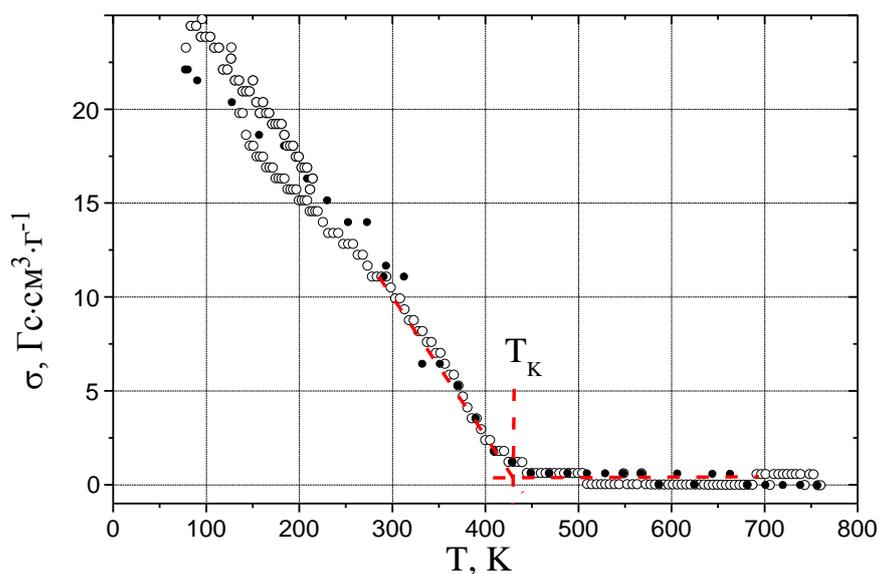


Рисунок 3.28 – Температурная зависимость намагниченности пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 2 мкм

Как показано на рисунке 3.29, кривая намагниченности выходит в насыщения уже при полях 0,05 Тл, при этом намагниченность насыщения составляет более $40 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$, что превышает величину, полученную для керамического аналога – $28 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$, на 30%.

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.

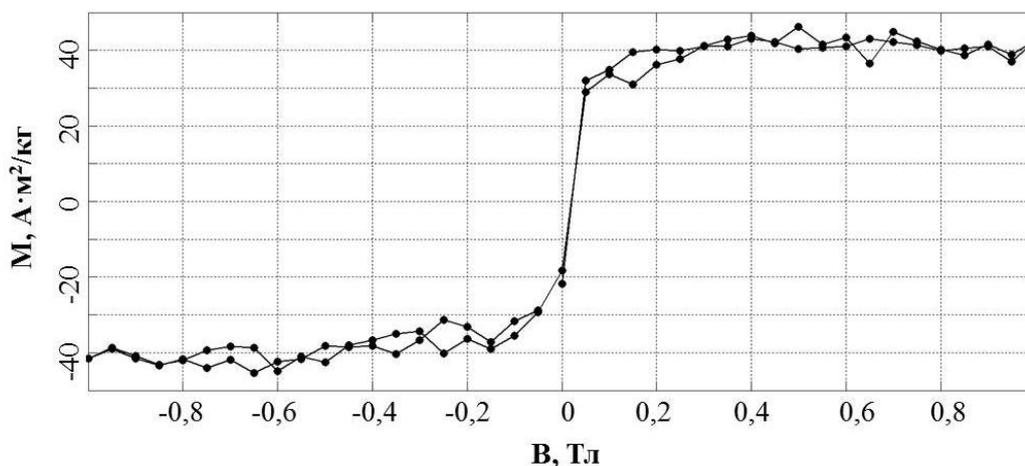


Рисунок 3.29 – Кривая намагничивания пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 2 мкм

Вероятно, такое значительное увеличение намагниченности насыщения связано с образованием кристаллитов, обладающими достаточными размерами для установления дальнего порядка, и, в тоже время, формированием структуры, превосходящей по своей плотности керамический объемный аналог.

3.4.3 Структура и магнитные свойства пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 0,8 мкм

Как и в случае пленок толщиной 2 мкм, пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ 0,8 мкм характеризуются пятью рефлексами на дифрактограмме: $30,24^\circ$ [220], $35,6^\circ$ [311], $43,24^\circ$ [400], $57,2^\circ$ [511]. Относительная интенсивность рефлексов, а также отсутствие пика в области $53,64^\circ$ [422] указывает на аналогичную текстуру пленки, и, как следствие, на аналогичный механизм роста пленки в выбранных условиях синтеза (рисунок 3.30).

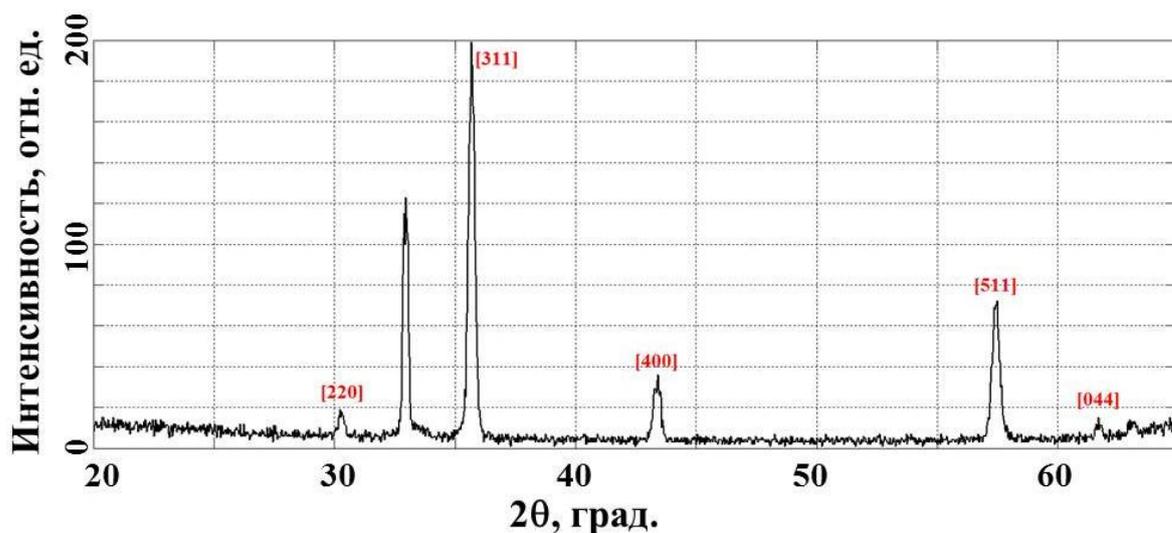


Рисунок 3.30 – Рентгенограмма пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 0,8 мкм

Морфология пленки и ее строение аналогичны морфологии пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 2 мкм, и характеризуется наличием двух слоев – промежуточного мелкозернистого слоя и крупнокристаллического, формирующего рельеф пленки. Размеры кристаллитов лежащих на поверхности пленки также составляют от 300 до 500 нм (рисунок 3.31). При этом наблюдается уменьшение толщины как верхнего, так и промежуточного слоев (рисунок 3.32). Т.о. можно утверждать, что формирование крупных кристаллитов обусловлено режимами синтеза пленок, и в выбранных условиях размеры кристаллитов 500 нм являются максимальными. Исходя из этого, можно сказать, что минимальная толщина верхнего сплошного подслоя, шероховатость которого будет равномерна по всей площади, равна размеру кристаллитов и составляет не более 500 нм. Аналогично можно оценить минимальную толщину промежуточного слоя, которая примерно составляет 100 нм.

В то же время, с изменением толщины пленки толщины слоев, входящих в ее состав меняются пропорционально. Однако эта зависимость, очевидно, носит сложный характер, обусловленный множеством физико-химических факторов, влияющих в процессе синтеза.

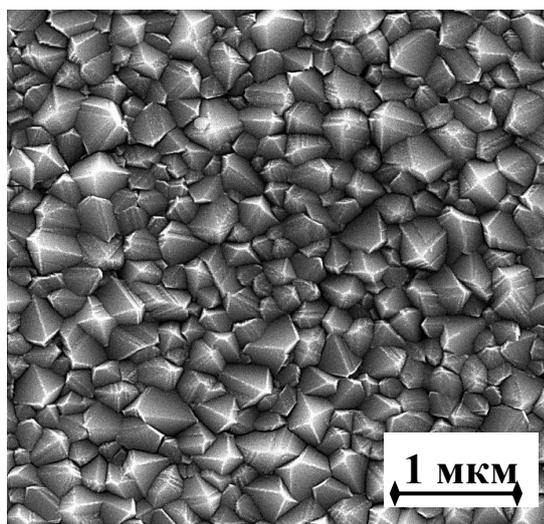


Рисунок 3.31 – Микрофотография поверхности пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 0,8 мкм

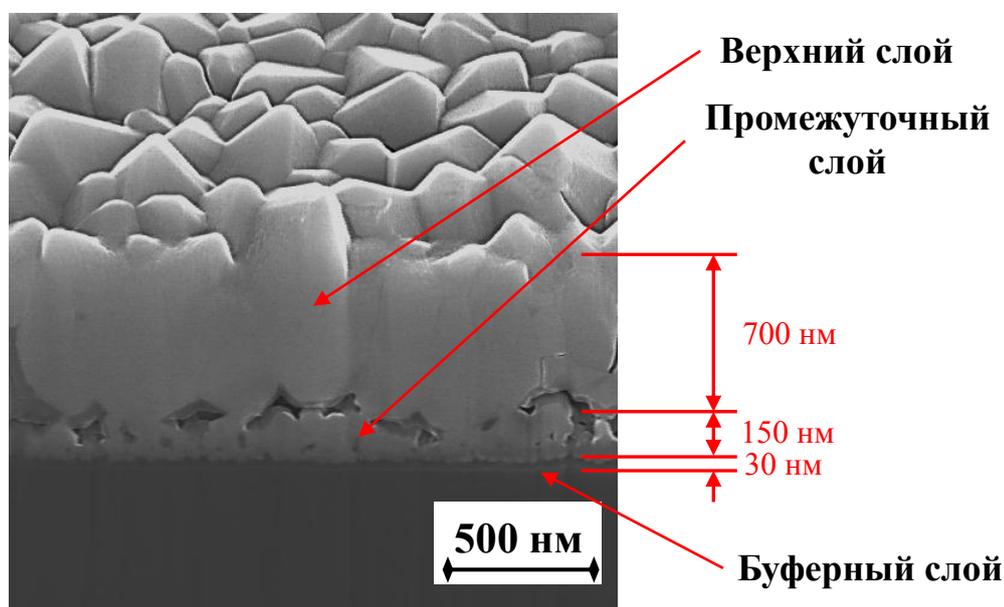


Рисунок 3.32 – Поперечный рез пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 0,8 мкм

Температурная зависимость намагниченности аналогична пленке $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 2 мкм (рисунок 3.33). Наблюдается перегиб в районе 300 К, свидетельствующий об изменении ориентации спинов магнитно активных ионов. Температура Кюри составила 435 К (162°C).

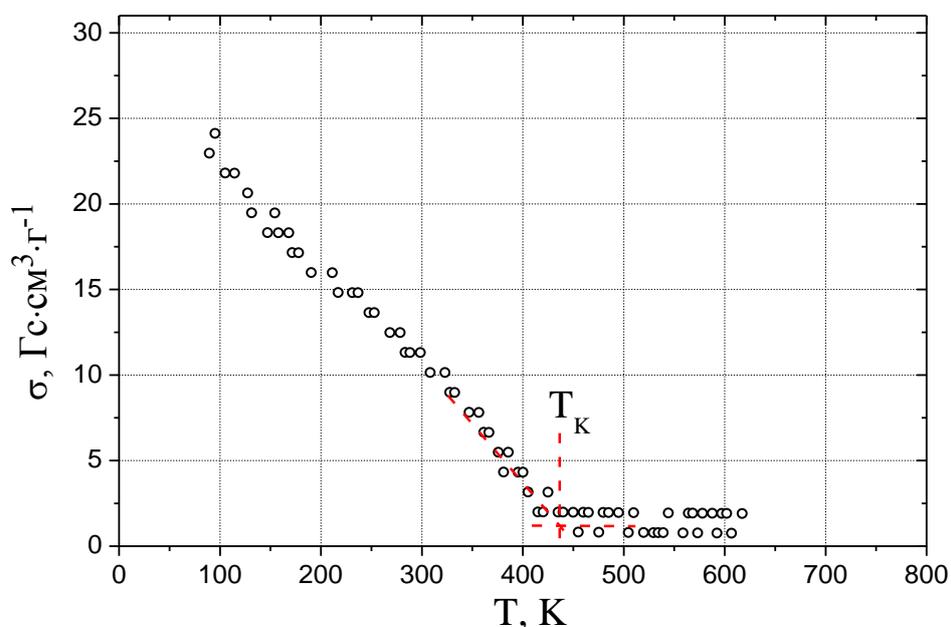


Рисунок 3.33 – Температурная зависимость намагниченности пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 0,8 мкм

Как показано на рисунке 3.34, намагниченность насыщения пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 0,8 мкм составила $37 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, что превышает намагниченность насыщения объемного аналога на 24%.

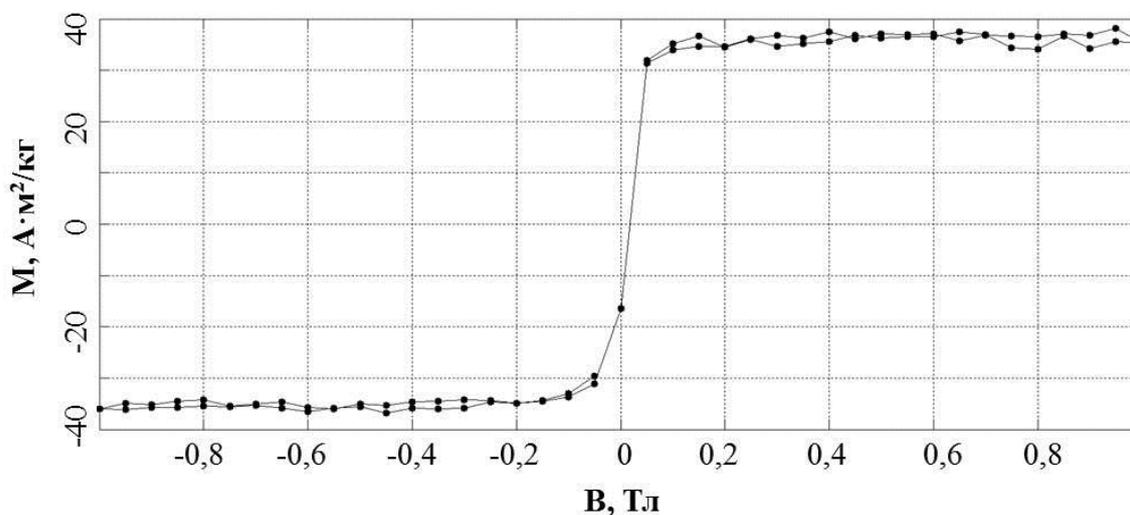


Рисунок 3.34 – Кривая намагничивания пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 0,8 мкм

Несмотря на то, что имеет место заметное изменение относительных толщин подслоев, входящих в состав пленки, можно утверждать, что разница в 10% обусловлена технологическими и аналитическими погрешностями и является несущественной. При этом относительные толщины подслоев

пленок (относительно общей толщины пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$) не изменились и составили 82% – доля верхнего подслоя, 18% – доля нижнего подслоя.

3.4.4 Структура и магнитные свойства пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 0,4 мкм

В отличие от пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщинами 2 и 0,8 мкм более интенсивными стали рефлексы в области $30,24^\circ$ [200] и $62,8^\circ$ [044] (рисунок 3.35). Это указывает на формирование несколько отличной текстуры, вызванного, вероятно, выбором толщины пленки менее 600 нм.

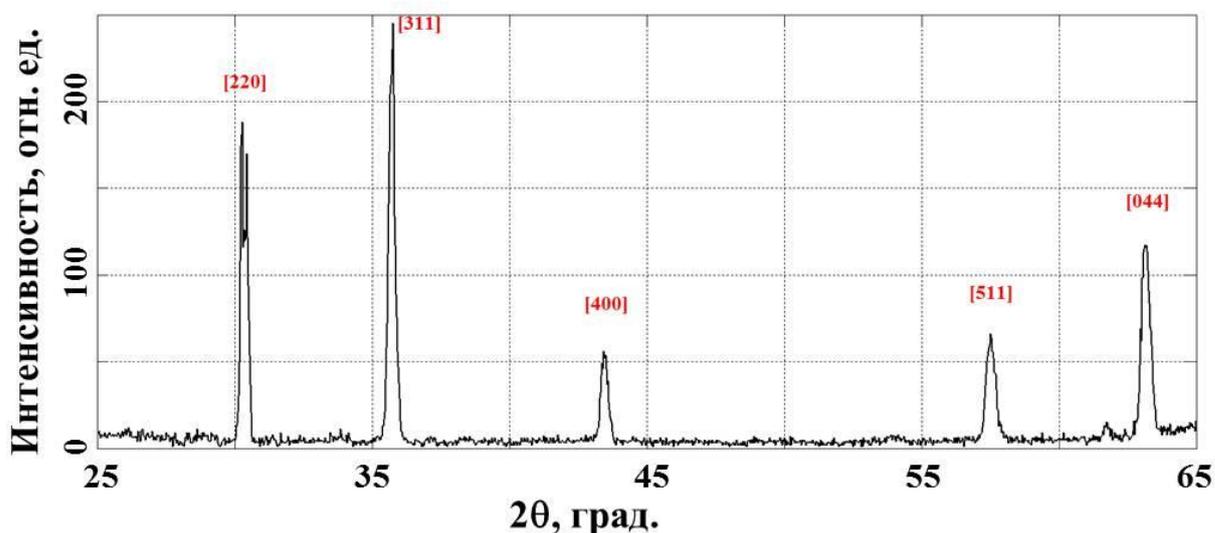


Рисунок 3.35 – Рентгенограмма пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 0,4 мкм

Поверхность пленки характеризуется развитым рельефом, характеризующимся как кристаллитами с размерами 500 нм, так и мелкими кристаллитами, размеры которых не превышают 100–200 нм (рисунок 3.36). В этом случае утверждение, что основное тело мелких кристаллитов скрыто в объеме пленки (как в предыдущих случаях) некорректно, особенно учитывая сравнительно малую толщину пленки, на что также указывают данные глубокого ионного профилирования. Т.е. верхний подслоя является несплошным. При этом, как показано на рисунке 3.37, толщина промежуточного подслоя не изменилась, и, как отмечалось выше, является минимальной (~100 нм).

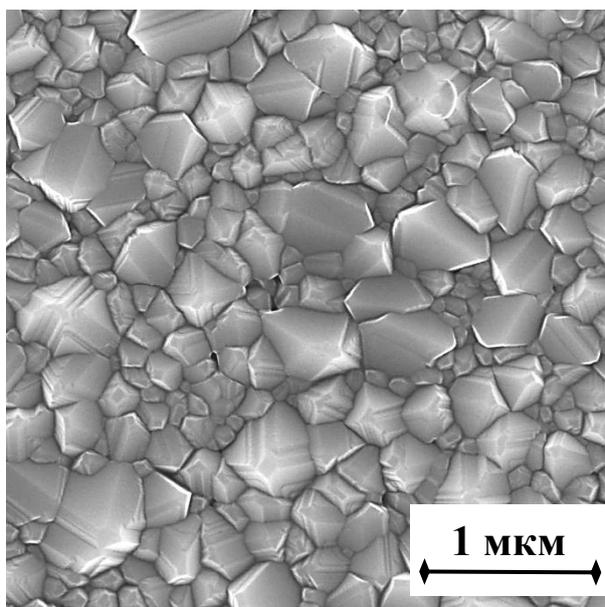


Рисунок 3.36 – Микрофотография поверхности пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 0,4 мкм

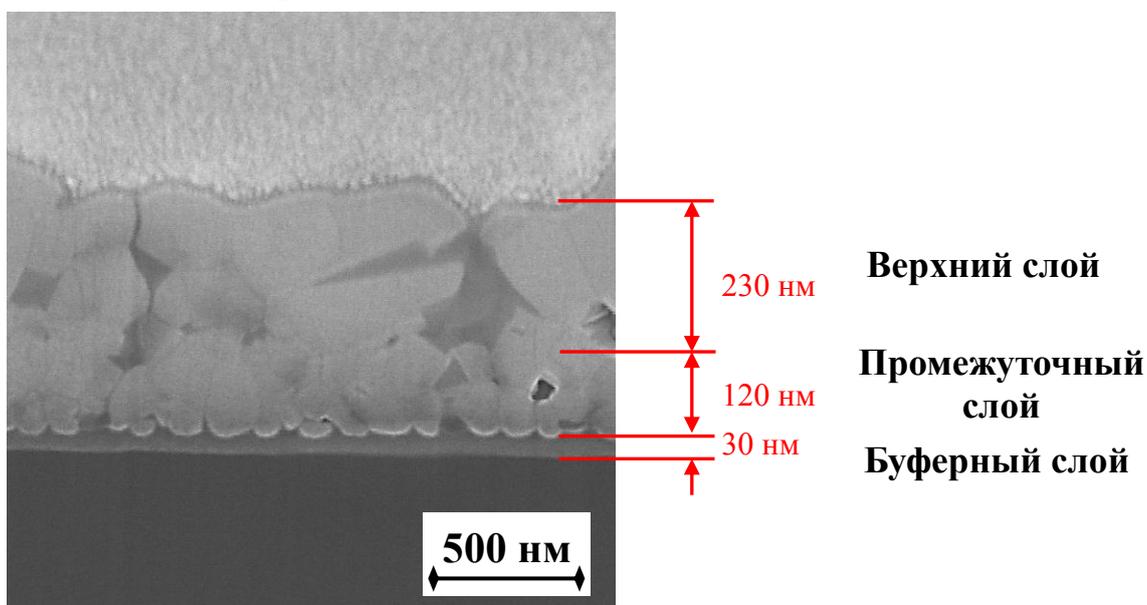


Рисунок 3.37 – Поперечный рез пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 0,4 мкм

Температура Кюри, измеренная пондеромоторным методом, как и для рассмотренных выше пленок аналогичного состава, составила 435 К.

Намагниченность насыщения пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 0,4 мкм составила $29 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$, что лишь на 3% превышает намагниченность насыщения объемного аналога (рисунок 3.38).

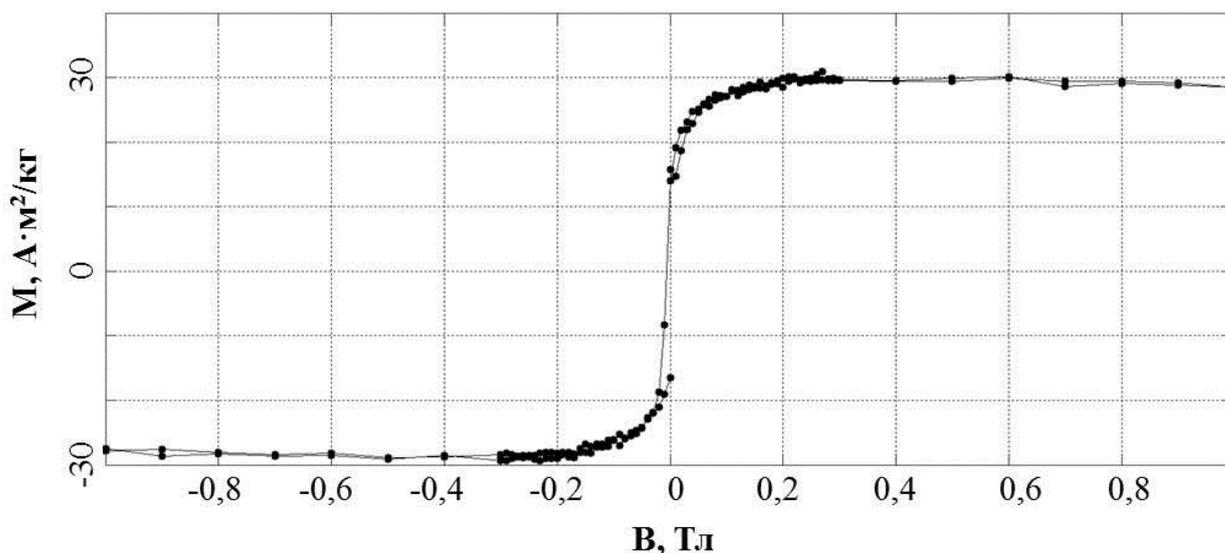


Рисунок 3.38 – Кривая намагничивания пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 0,4 мкм

Как видно из рисунка 3.38 имеет место значительное ухудшение магнитных свойств пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ связанное, прежде всего, с формированием несплошного верхнего подслоя, обусловленного малой толщиной пленки. Как видно из рисунка 3.36, поверхность пленки характеризуется существенно более различными по размеру кристаллитами, чем для пленок больших толщин, а в объеме пленки наблюдаются полости (размер которых сравним с размерами кристаллитов (300–500 нм)), вызванные не только различием формы соседних кристаллитов, но и их локальным отсутствием.

Относительная толщина верхнего подслоя составила 66% от общей толщины пленки (без учета указанных полостей), что заметно меньше для пленок толщиной более 0,6 мкм (82%). Последнее обстоятельство явно указывает на тот факт, что магнитные свойства в значительной степени определяет верхний подслой.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что основной вклад в магнитные характеристики определяются прежде всего строением верхнего слоя, т.е крупными кристаллитами. В связи с этим возникает вопрос о магнитном вкладе промежуточного слоя, характеризующегося значительно меньшими кристаллитами, и, поэтому, наиболее перспективном для применения в микроэлектронной промышленности.

3.5 Модель процесса кристаллизации пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на кремнии

На микрофотографиях поверхности пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ видны отдельные кристаллиты, образовавшиеся в результате отжига, с кристаллографической огранкой, характерной для шпинелей. Также наблюдается значительное количество двойников – разноориентированных кристаллитов, выросших на гранях других кристаллитов (рисунок 3.39). Формирование такого рода структур свидетельствует о том, что процесс кристаллизации является в высокой степени равновесным вследствие высокой плотности и однородности свеженапыленной пленки и оптимально подобранных условий отжига.

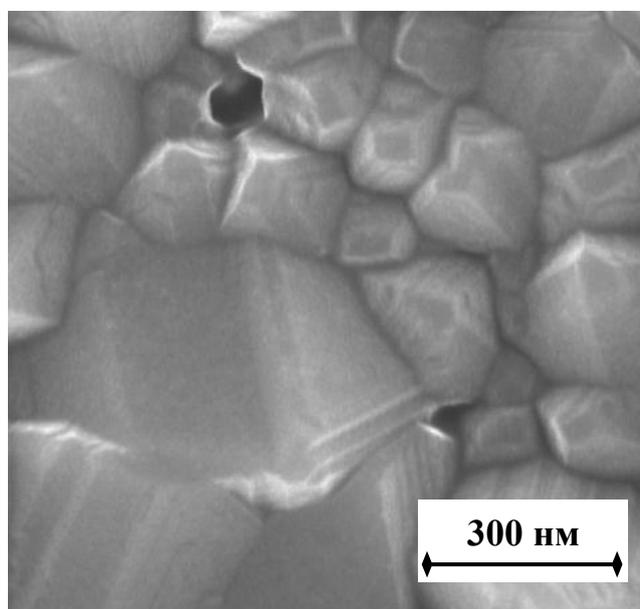


Рисунок 3.39 – Микрофотография поверхности пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$

Кристаллиты имеют специфическую огранку, связанную с их кристаллографической структурой и условиями их роста. В условиях термодинамического равновесия поверхностная энергия кристаллита должна стремиться к минимуму, т.е. выполняться условие (3.1):

$$\sum_{(hkl)} \gamma_{(hkl)} A_{(hkl)} = \min \quad (3.1)$$

где $\gamma_{(hkl)}$ – энергия поверхности грани (hkl),

$A_{(hkl)}$ – площадь грани (hkl).

Кристаллическая форма описывается плоскостями, перпендикулярными кристаллографическим плоскостям, причем расстояние r этой плоскости до центра ячейки пропорционально поверхностной энергии $\gamma_{(hkl)}$. Из этого обстоятельства вытекает теорема Вульфа [125] (3.2):

$$\frac{\gamma_1}{r_1} = \frac{\gamma_2}{r_2} \quad (3.2)$$

Однако в неравновесных условиях роста форма кристаллитов уже не подчиняется этому условию, т.к. еще одним важным фактором является скорость роста грани, которая пропорциональна подвижности адатомов, которую обеспечивает кристаллографическая плоскость. Т.е. грань, препятствующая диффузии адатомов по ее поверхности растет быстрее остальных по нормали. Напротив, грани обеспечивающие высокую подвижность адатомов обладают более высокими латеральными скоростями роста. В свою очередь, подвижность адатомов определяется количеством соседних граней, и, в случае, если грань имеет малое количество соседних граней, диффузия адатомов на ней будет предпочтительной. Поэтому, скорость роста грани обратна пропорциональна числу соседних граней. В конечном счете, грани, характеризующие наименьшей скоростью роста в нормальных условиях будут расти, в то время как грани с высокой скоростью роста просто перестанут существовать [126].

Кристаллизация пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ происходит по механизму спонтанной (гомогенной) кристаллизации, обусловленной не только равновесными условиями, но и отсутствием центров кристаллизации на интерфейсе $\text{SiO}_2/\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ (прежде всего потому, что слой SiO_2 изначально также являлся аморфным). При этом интенсивность спонтанной кристаллизации возрастает с увеличением температуры, что указывает на образование устойчивых зародышей в первую очередь на поверхности пленки [127]

Механизм спонтанной кристаллизации включает в себя три основные стадии: зародышеобразование, диффузию материала к центрам

кристаллизации и рост кристаллитов. Условия ионно–лучевого напыления подобраны таким образом, чтобы обеспечить высокую стехиометрию по всему объему напыленных пленок. Таким образом, основную роль в процессах кристаллизации в данном случае играют зародышеобразование и рост кристаллитов. В зависимости от физико–химических параметров тех или иных веществ, один из этих процессов (или оба) может быть существенно затруднен [128].

В фундаментальной работе [129] спонтанное образование центров кристаллизации объясняется с позиции молекулярно–кинетической теории вещества при температурах ниже температуры плавления. Согласно [129], молекулы в расплаве обладают достаточно высокой кинетической энергией, которая препятствует образованию устойчивых зародышей кристаллизации. Однако при уменьшении кинетической энергии с температурой, образующиеся скопления молекул становятся более стабильными, что создает условия для образования кристаллических центров. Если центр имеет малые размеры, то значительная часть молекул, входящих в его состав, являются поверхностными, тогда центр неустойчив и может исчезнуть. Рост происходит в случае, если центр достигает некоторого критического размера, при котором число поверхностных молекул становится малым, по сравнению с числом молекул в объеме.

С другой стороны [130, 131], процесс кристаллизации рассматривают, как процесс обратный плавлению, в ходе которого происходит накопление дефектов в веществе за счет теплового воздействия. Поэтому авторы [130, 131] связывают скорость образования центров кристаллизации, прежде всего, с дефектами. Из этого следует, что предпочтительно зародышеобразование происходит на заведомо дефектных границах раздела фаз.

В работе [132, 133] авторы предложили статистико–термодинамический подход для описания спонтанного зародышеобразования, согласно которому возможны два механизма кристаллизации многокомпонентных соединений: с предкристаллизационной метастабильной ликвацией, подразумевающей образование метастабильных микрообластей, способных быстро упорядочиваться и кристаллизоваться; и с образованием неустойчивых микрообластей, рассасывающихся в отсутствие

их упорядочения. Результаты этих кооперативных процессов описываются формулой (3.3):

$$I = N^* N_1^* = \left(\tilde{N} e^{-\frac{\Delta\Phi^*}{kT}} \right) \left(A e^{-\frac{\Delta\Phi_A^*}{kT}} \right) \quad (3.3)$$

где I – число центров кристаллизации;

N^* – среднее число рассасывающихся центров кристаллизации;

N_1^* – среднее число растущих центров кристаллизации;

\tilde{N} – величина, пропорциональная числу мест появления центров кристаллизации;

A – величина, определяемая механизмом активации роста центра кристаллизации;

$\Delta\Phi^*$ – приращение термодинамического потенциала системы при возникновении центра кристаллизации критического размера;

$\Delta\Phi_1^*$ – барьер термодинамического потенциала, преодолеваемого при переводе этого центра в состояние дальнейшего роста.

На начальном этапе кристаллизации пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ происходит формирование и рост зародышей кристаллитов на поверхности и в объеме пленки (рисунок 3.40, а,б). Барьерный слой SiO_2 остается аморфным до тех пор, пока не начнется кристаллизация пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на интерфейсе $\text{SiO}_2/\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$. Таким образом, вероятно, в области локализации пленки SiO_2 , в особенности на интерфейсе, создаются условия, благоприятные для формирования кристаллической фазы SiO_2 (рисунок 3.40, в). При этом высокая температура отжига гетероструктуры в совокупности с высокими давлениями на интерфейсе $\text{SiO}_2/\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, создают благоприятные условия для кристаллизации барьерного слоя SiO_2 в полиморфной модификации, обладающей кристаллической решеткой флюорита. Важно отметить, что условия образования такой полиморфной модификации SiO_2 (в случае объемных материалов) превышают условия образования стишовита, и, по-сути, являются экстремальными. Поэтому, образование SiO_2 с решеткой флюорита связано с высокой плотностью напыленной аморфной пленки и, прежде всего, с кристаллографическим согласованием удвоенного параметра решетки SiO_2 с параметром решетки

шпинели (рисунок 3.41, а). Т.о. в описанных условиях кристаллизация барьерного слоя SiO_2 инициируется на интерфейсе $\text{SiO}_2/\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$. Фронт кристаллизации слоя SiO_2 направлен вглубь гетероструктуры к кремниевой подложке.

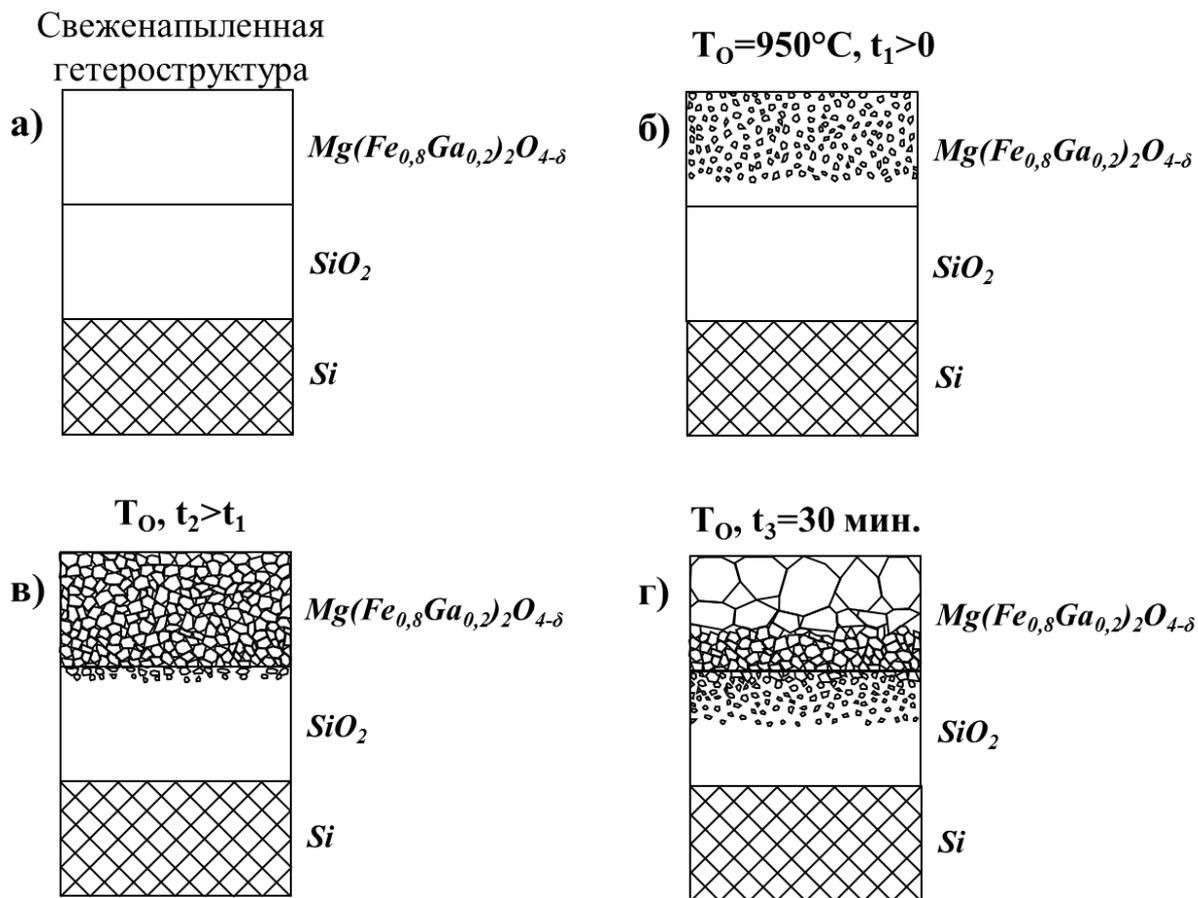


Рисунок 3.40 – Схематичное изображение процесса кристаллизации пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$

Относительно мягкие условия отжига (для образования указанной полиморфной модификации SiO_2), ограничивают рост кристаллитов SiO_2 . Анализ микрофотографий интерфейсной области $\text{SiO}_2/\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ показывает, что материал SiO_2 равномерно проникает между образованными ранее кристаллитами пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ (рисунок 3.41, б), что указывает на то, что размеры кристаллитов SiO_2 не превышают 10 нм. Более того, гладкий на нанометровом уровне, сплошной и бездефектный интерфейсный слой SiO_2/Si указывает на то, что материал SiO_2 на удалении от пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ остался аморфным.

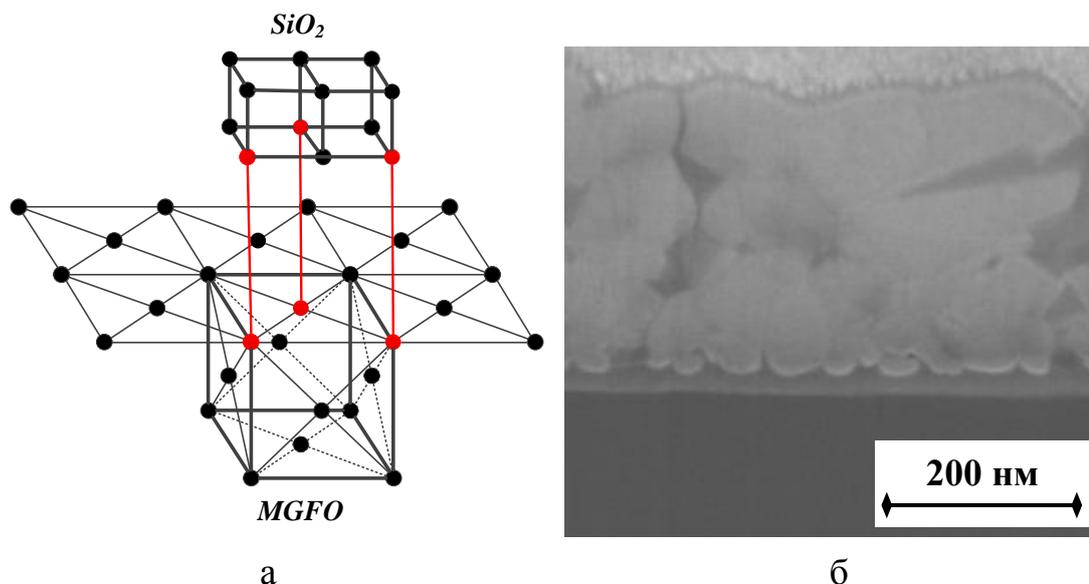


Рисунок 3.41 – Схематичное изображение согласования решеток $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ и SiO_2 (а) и интерфейсная область $\text{SiO}_2/\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ (б)

Несмотря на это, в ходе высокотемпературного отжига происходит дальнейший рост кристаллитов пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$. При этом на завершающем этапе отжига происходит разделение пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на крупнокристаллитный приповерхностный подслой и мелкодисперсный промежуточный подслой, граничащий с барьерным слоем SiO_2 . Видимо, локальное согласование кристаллографических параметров между $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ и SiO_2 ограничивают рост кристаллитов $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на интерфейсе $\text{SiO}_2/\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, что приводит к накоплению упругих напряжений в пленке $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, релаксация которых и приводит к разделению пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на подслои.

При более общем рассмотрении, такой механизм роста и кристаллизации пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ хорошо согласуется с зонной моделью роста пленок, описанной в литературе [134–139]. Зонная модель описывает процессы кристаллообразования в тонких пленках, полученных путем ионного напыления, с учетом энергии осаждаемых частиц и их подвижности на поверхности подложки [140, 141]. В зависимости от условий роста и кристаллизации процесс может быть разделен на несколько стадий (зон).

Зона *I* образуется в процессе низкоэнергетического напыления, когда энергии адатомов недостаточно для диффузии по поверхности. Налетающие адатомы занимают позиции там, куда они попали. Поэтому этот режим называют «hit-and-stick» – «упал и застрял». Образующаяся структура может быть описана баллистической моделью [142]. При этом образуется большое количество островков, которые, однако, не обладают кристаллической структурой. На этом этапе пленка состоит из вертикально ориентированных столбов с нависающими краями, которые создают тень и препятствуют проникновению адатомов к подложке, формируя, таким образом, пористую структуру (в особенности на интерфейсе) (рисунок 3.42).

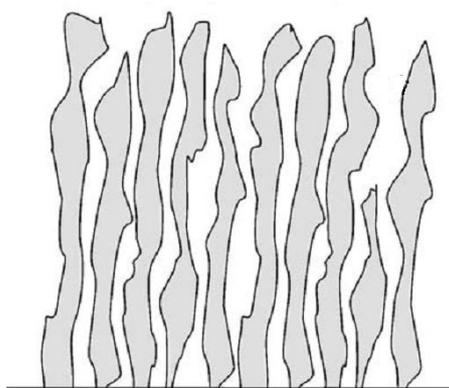


Рисунок 3.42 – Схематичное изображение структуры пленки в зоне *I* [142]

В целом, структура пленки, формируемая на этой стадии, зависит, прежде всего, от режимов напыления. Так, однородный поток адатомов, налетающий на подложку под некоторым непрямым углом, может привести к возникновению наклонных столбов, причем угол их наклона относительно подложки (β) будет определяться уравнением [143, 144] (3.4):

$$\tan \beta = \frac{1}{2} \tan \alpha \quad (3.4)$$

где α – угол, под которых адатомы направлены к подложке.

В случае увеличения энергии налетающих адатомов (или увеличения тепловой энергии системы), становится возможной диффузия адатомов по поверхности (зона *T*). Однако энергии для образования кристаллической фазы все еще недостаточно. На начальном этапе происходит образование

разнонаправленных кристаллических островков, кинетический рост которых обусловлен диффузией адатомов. Несмотря на то, что рост граней происходит с близкой скоростью, грани, расположенные под большим углом к подложке будут расти быстрее остальных в направлении, перпендикулярном плоскости подложки (рисунок 3.43).

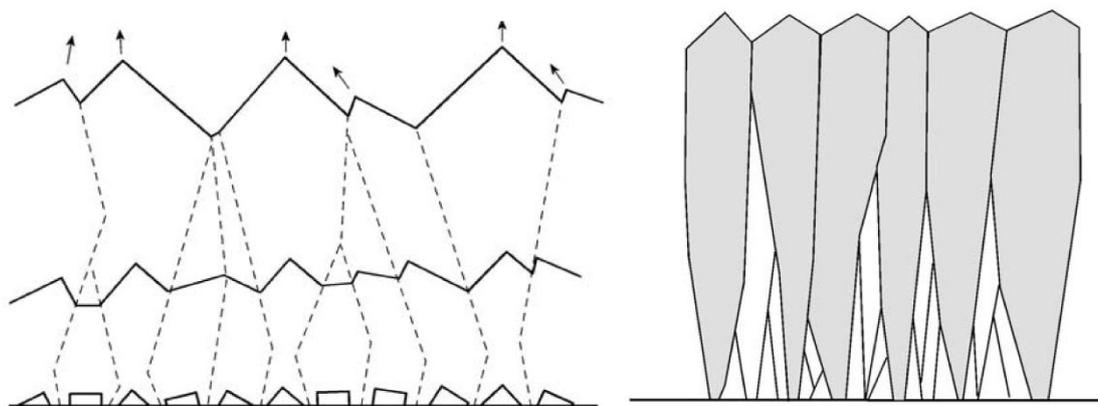


Рисунок 3.43 – Схематичное изображение роста V–образных столбов в зоне T [139]

При этом, что наиболее важно, кристаллографическая структура и микроструктура пленки меняется с толщиной – образуются V–образные столбы, ориентированные перпендикулярно подложке, которые срастаются с увеличением толщины пленки [145].

В случае если поток адатомов налетает под углом, также наблюдаются V–образные столбы, направление которых уже не подчиняется (3.4), т.к. имеет место диффузия.

В случае дальнейшего увеличения энергии (зона II), происходит образование разнонаправленных островков, их коалесценция, образование и дальнейший рост кристаллитов, ориентация которых энергетически более выгодна. Более предпочтительно происходит рост кристаллитов на гранях с наименьшей энергией, которые расположены параллельно подложке. Для уменьшения энергии на интерфейсе и на границах кристаллитов, формируются прямые кристаллиты, границы которых перпендикулярны подложке. В случае эпитаксиального согласования, на этой стадии формируется монокристаллическая пленка [97].

Описанная структура наиболее стабильна, и не меняется в ходе дальнейшего увеличения энергии на стадии нанесения пленки. Однако высокотемпературный постростовой отжиг может привести к образованию

зоны *III*. В этом случае образуются крупные кристаллиты, грани которых не обязательно направлены перпендикулярно подложке. Условием образования такой структуры является отношение ширины столба к его высоте не более 0,1.

Ситуация может существенно измениться, если имеет место наличие дефектов, под которыми, прежде всего, понимаются инородные частицы, проникшие в систему в ходе технологических операций [146]. В зоне *I*, когда энергии адатомов недостаточно для диффузии, ситуация принципиально не меняется. Однако в зоне *T* наличие дефектов приводит к образованию специфической кристаллической структуры. Это связано с тем, что подвижность дефектов различна на различных кристаллографических плоскостях [147]. Т.о. наряду с изменением кристаллической структуры меняется предпочтительная ориентация.

Рост кристаллитов в зоне *II* будет затруднен. Накапливаясь на границах кристаллитов, дефекты могут снижать мобильность границ. Эти обстоятельства увеличивают энергию перехода системы из зоны *T* в зону *II*.

Аналогично поведение дефектов на кристаллографических гранях в зоне *II*, затрудняющее рост граней с низкой поверхностной энергией или увеличивающее эту энергию, что приводит к изменению текстуры пленки. При высоком количестве дефектов зона *II* может перестать существовать.

Наибольшие изменения касаются зоны *III*, которая, в случае бездефектных условий, практически не возникает. Как было отмечено выше, зона *III* характеризуется наличием крупных разноориентированных кристаллитов по всему объему пленки. Количество дефектов влияют на размеры кристаллитов и снижают энергию перехода системы в зону *III*. Т.о, в случае высокого количества дефектов происходит непрерывный переход из зоны *I* в зону *III* (рисунок 3.44, 3.45).

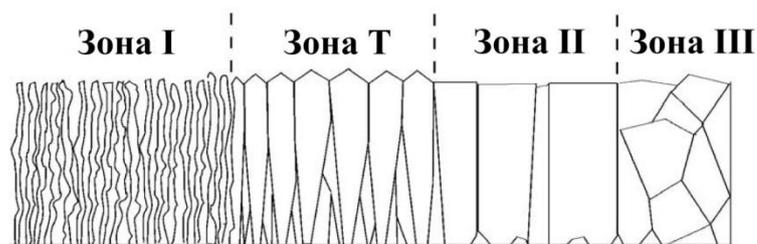


Рисунок 3.44 – Схематичные последовательные изображения этапов процесса кристаллизации пленки с ростом температуры в случае малого количества дефектов

Зона I - Зона III

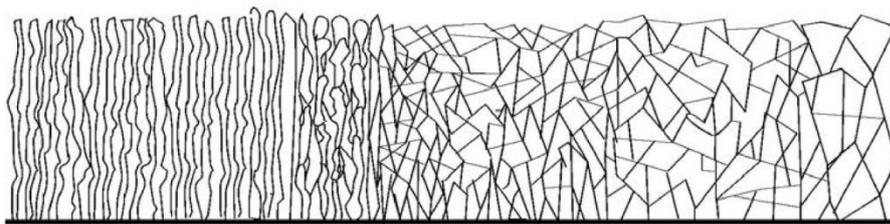


Рисунок 3.45 – Схематичные последовательные изображения этапов процесса кристаллизации пленки с ростом температуры в случае большого количества дефектов

[146,148]

Рассматривая процесс кристаллизации пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ в ключе изложенного механизма, можно сказать, что имеет место сильно дефектный случай, когда система непрерывно переходит из зоны I в зону III. Источником дефектов выступает интерфейсная область $\text{SiO}_2/\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ и ионы рабочего газа (аргона). Зона I в явном виде не характеризуется столбчатой структурой ввиду сравнительно высокой энергии адатомов с одной стороны, и высокой плотностью аморфной пленки и оптимальными режимами напыления с другой.

Описанная модель существенно усложняется процессами кристаллизации в барьерном слое SiO_2 , и возникновением упругих напряжений на интерфейсе, приводящих к расслоению пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$.

3.6 Электрические характеристики пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на кремнии

Известно, что величина электропроводности шпинели зависит от степени ее обращенности. Для нормальных шпинелей, у которых двухвалентные ионы металла занимают тетраэдрические позиции, а трехвалентные ионы располагаются в октаэдрических, электропроводность минимальна, т.к. разновалентные катионы железа максимально удалены друг от друга. Обращенные шпинели, напротив характеризуются максимальным значением электропроводности, т.к. возникает проводящая цепочка из разновалентных катионов железа.

Важно отметить, что нормальные шпинели проявляют, как правило, антиферромагнитный характер, а обращенные (например, MgFe_2O_4) – ферромагнитный.

В работе [2] были проведены исследования электрических свойств объемных шпинелей состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, результаты которых указывают на то, данный состав может быть отнесен к полупроводниковым материалам. Для объемных керамик $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ значение ширины запрещенной зоны составляет $E_g=1.9$ эВ, а удельное сопротивление при 300К $\rho=5,9$ МОм. Для полученных в [2] пленок значения E_g и ρ сильно менялись в зависимости от условий синтеза, которые, как было показано ранее, не обеспечивают полную кристаллизацию всего материала изначально аморфной пленки.

Пленки, полученные в настоящей работе, качественно отличаются от [2] не только по своим магнитным свойствам, но и морфологией поверхности и объемной структурой. Развитый рельеф поверхности и наличие межкристаллитных пустот в объеме пленки делают задачу измерения ее электрических свойств нетривиальной. Более того, как отмечалось ранее, использование таких пленок, например, в микроэлектронике, как сред для переноса заряда, затруднено. Также составная структура пленок вносит дополнительные трудности в определения электропроводности.

Прямое измерение электрических характеристик пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ ввиду ее высокого электросопротивления требует создания близко расположенных друг к другу контактов. Такая конфигурация изображена на рисунке 3.46. Электросопротивление кремниевой подложки значительно ниже электросопротивления пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, поэтому нельзя утверждать, что электрический ток будет протекать исключительно через объем пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$. В общем случае, существуют три пути для протекания тока:

1. непосредственно между контактными площадками в результате пробоя;
2. через объем пленки;
3. через низкоомную подложку.

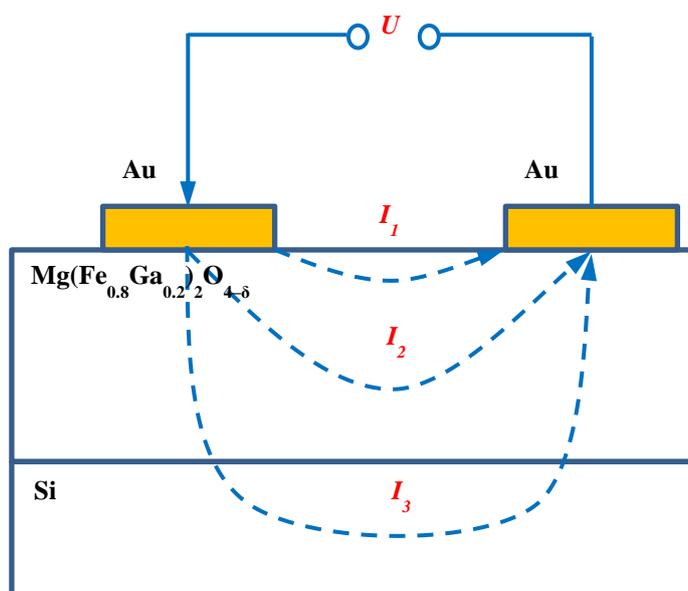


Рисунок 3.46 – Схема получения вольт–амперных характеристик пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}$ и возможные пути для протекания электрического тока

Для обеспечения контакта электрического зонда с пленкой на ее поверхности формировалась золотая контактная площадка. Исследование влияния золотой контактной площадки на вольт–амперную характеристику было проведено на поверхности кремния. В отсутствие контактных площадок вольт–амперная характеристика имеет симметричный вид, характерный для полупроводников (рисунок 3.47). Ввиду разности работ выхода для золота (5,1 эВ) и кремния (4,8 эВ) на границе контакта золотой площадки возникает барьер Шоттки, который приводит к изменению вольт–амперной характеристики, которая приобретает характерный для диодов вид (рисунок 3.47).

Применение схемы, показанной на рисунке 3.48, позволяет исключить возможность протекания тока между контактными площадками и вдоль пленки, оставляя, таким образом, единственный путь для протекания тока через пленку и низкоомную полупроводниковую подложку. Такая схема измерений не позволяет численно определить электрические характеристики пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}$, а лишь качественно продемонстрировать тип проводимости.

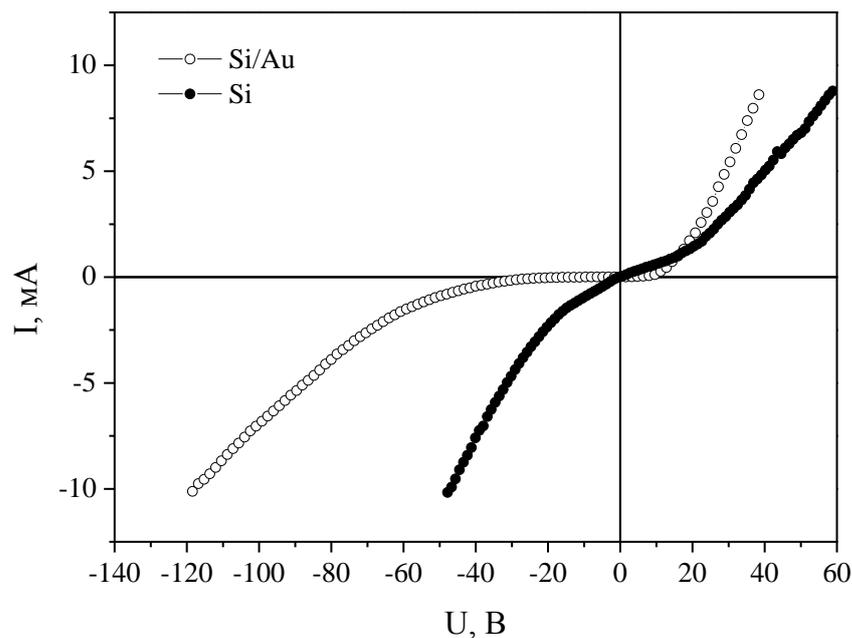


Рисунок 3.47 – Вольт–амперные характеристики кремния (●) и барьера Шоттки, образованного в системе Au/Si (○)

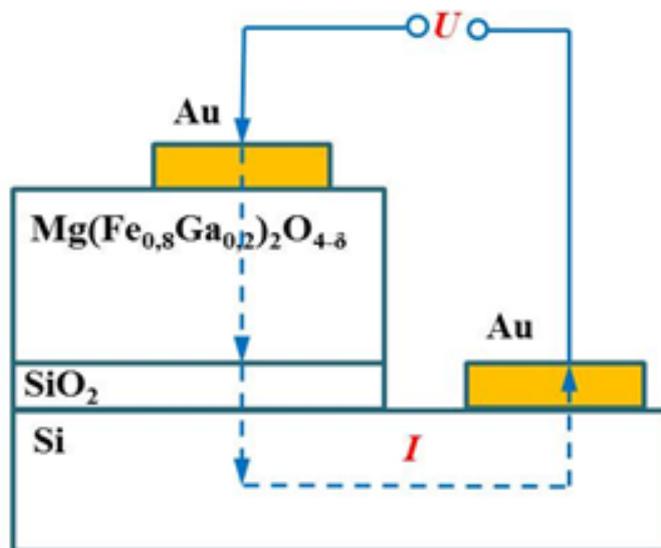


Рисунок 3.48 – Альтернативная схема получения вольт–амперных характеристик пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$

На рисунке 3.49 изображена вольт–амперная характеристика (ВАХ) системы $Au/Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}/SiO_2/Si/Au$. Кривая ВАХ имеет характерный для полупроводниковых диодов вид: экспоненциальное возрастание тока с увеличением напряжения в режиме прямого смещения и лавинным пробоем в режиме обратного смещения. Такой вид обусловлен, прежде всего, наличием

барьеров Шоттки в местах контакта Au/Si и, вероятно, Au/Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ}. Качественно ВАХ аналогична полученной в системе Au/Si. Более пологий вид кривой связан с наличием диэлектрического 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.

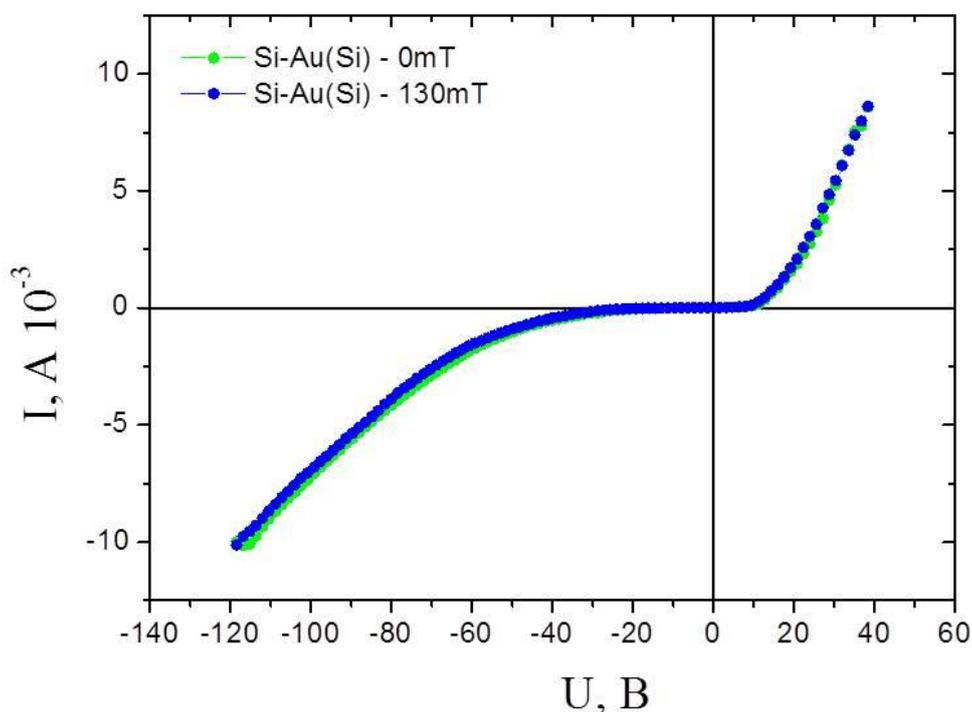


Рисунок 3.49 – Вольтамперная характеристика системы Au/Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})₂O_{4-δ}/SiO₂/Si/Au во внешнем магнитном поле 130 мТл (○) и без него (●)

Разность кривых ВАХ во внешнем магнитном поле указывает на наличие эффекта магнетосопротивления, однако, учитывая то, что в максимальном внешнем поле прибора 130 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.

3.7 Ферромагнитный резонанс в пленках $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ на кремнии

Явление ферромагнитного резонанса (ФМР) является частным случаем электронного парамагнитного резонанса, с той лишь разницей, что в ферромагнетиках (а также в ферримагнетиках) эффект поглощения энергии СВЧ проявляется гораздо сильнее из-за коллективного поведения электронов вследствие дальнего магнитного упорядочения.

ФМР проявляется в избирательном поглощении внешнего СВЧ поля ферромагнитным образцом, помещенным во внешнее магнитное поле, перпендикулярное полю СВЧ, и связано с расщеплением во внешнем магнитном поле уровня энергии электронов, т.е. с распределением электронов по спинам [149]. Энергия подуровня зависит от спина электрона и напряженности внешнего магнитного поля (3.5):

$$E(m_s) = m_s g \beta H_0 \quad (3.5)$$

где m_s – магнитное спиновое квантовое число, g – фактор Ланде, β – магнетон Бора.

Воздействие внешнего СВЧ поля может индуцировать переходы электронов с одного подуровня на другой. Условие резонансного поглощения СВЧ энергии можно записать, как (3.6):

$$h\nu = \Delta E = g\beta H_0 \quad (3.6)$$

где $h\nu$ – энергия кванта внешнего СВЧ излучения.

Несмотря на то, что распределение электронов по энергетическим уровням не одинаково и подчиняется распределению Больцмана $N_1/N_2 =$

$\exp\left(-\Delta E/kT\right)$, очевидно, что в течение определенного времени количество

электронов перешедших на более высокий энергетический уровень в результате поглощения энергии СВЧ сравнивается с количеством электронов, переходящих на нижний уровень энергии с испусканием квантов излучения с

энергией, равной ранее поглощенной. Таким образом, регистрация кривой ФМР будет невозможна. Однако в реальных системах необходимо учитывать такое явление, как магнитная релаксация, которое связано с обменом энергией между магнитными частицами и атомами и молекулами, а также друг с другом (в общем случае говорят о взаимодействии магнитных частиц с кристаллической решеткой) [150]. В условиях быстрой безызлучательной релаксации спинов, система успевает восстановить равновесное отношение заселенностей энергетических подуровней, близкое к распределению Больцмана. Поэтому одним из важных параметров является ширина резонансной кривой ФМР ΔH , которая, в случае однородного ферромагнитного резонанса, связана со временем магнитной релаксации τ_0 выражением (3.7):

$$\frac{\partial \omega_0}{\partial H} \Delta H = \frac{2}{\tau_0} \quad (3.7)$$

Вид спектра ФМР также зависит от геометрических размеров и формы образца.

Анализ спектров ФМР для пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщинами 400 и 200 нм. показал, что пленки $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ характеризуются максимумом поглощения в спектре ФМР при частоте внешнего СВЧ поля 9,4 ГГц, однако значения напряженности постоянного внешнего магнитного поля и амплитуда и вид максимумов на спектре ФМР зависят как от толщины пленки, так и от направления вектора СВЧ поля относительно пленки.

При параллельной плоскости пленки ориентации вектора СВЧ поля вид резонансной кривой в спектре ФМР 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 (рисунок 3.50).

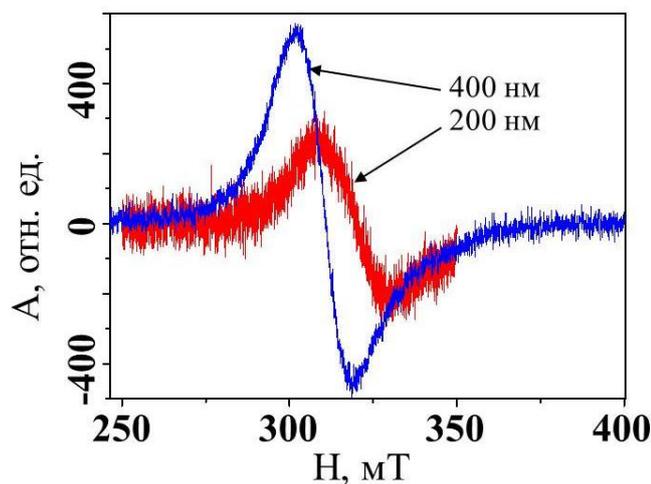


Рисунок 3.50 – Спектр ФМР пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщинами 200 и 400 нм при ориентации внешнего СВЧ поля параллельно поверхности пленки

В случае 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 $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 400 нм. В то же время, пленка толщиной 200 нм характеризуется наличием лишь мелкозернистого магнитоднородного слоя, и, поэтому, единственным резонансным максимумом (рисунок 3.51).

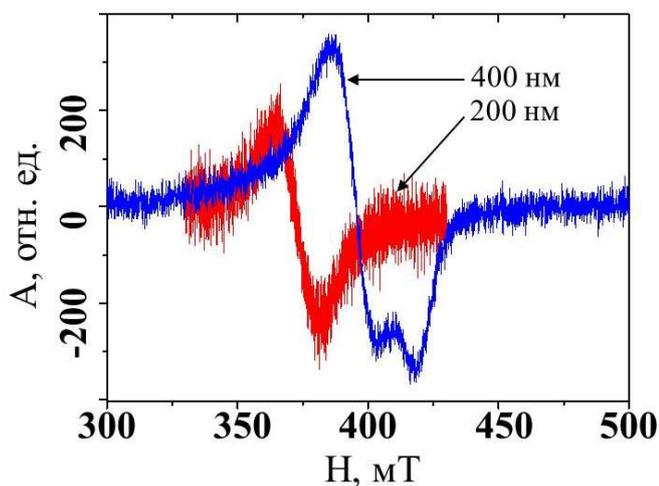


Рисунок 3.51 – Спектр ФМР пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщинами 200 и 400 нм при ориентации внешнего СВЧ поля перпендикулярно поверхности пленки

ВЫВОДЫ

1. Разработан пирогидролитический метод синтеза порошкообразных материалов состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_{0,2})_2\text{O}_4$ 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 $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 200–2000 нм с термостабильными межфазными границами на подложках Si с буферными наноразмерными слоями SiO_2 , характеризующиеся величиной магнитонасыщения $40 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ и температурой Кюри 170°C , не требующий эпитаксиального согласования пленки с подложкой.

3. На основании данных электронной микроскопии впервые установлено, что в процессе кристаллизации гетероструктуры $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ из-за рассогласования параметров кристаллических решеток на межфазной границе пленка-подложка формируется слой $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ с пустотами и полостями. Напротив, в приповерхностном слое пленки происходит формирование плотного крупнокристаллического слоя $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$, характеризующегося величиной магнитонасыщения, сопоставимого с аналогичной величиной для керамического материала.

4. Предложена феноменологическая модель процесса кристаллизации $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на Si с буферным слоем SiO_2 .

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 $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$.

6. Установлено, что гетероструктуры $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_{4-\delta}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ характеризуются полупроводниковой проводимостью, а также обладают СВЧ свойствами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кецко В.А., Нипан Г.Д., Стогний А.И., Кузнецов Н.Т. и др. Полупроводниковый ферритмагнитный материал // Патент РФ № 2436859.
2. Нипан, Г.Д. Оксидные магнитные полупроводники: покрытия и пленки / Г.Д. Нипан, А.И. Стогний, В.А. Кецко // Успехи химии. – 2012. – № 5. – С. 458–475.
3. Trukhanov, A.V. Structure, Magnetic and Magnetotransport Properties of $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ Thin Films on Si Substrates / A.V. Trukhanov, A.I. Stognij, V.A. Ketsko [et al.] // Journal of Spintronics and Magnetic Nanomaterials. – 2012. – Vol. 1. – P. 128–134.
4. Захарченя, Б.П. Интегрируя магнетизм в полупроводниковую электронику / Б.П. Захарченя, В.Л. Коренев // Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175. – № 6. – С. 629–635.
5. Sonoda, S. Molecular beam epitaxy of wurtzite (Ga,Mn)N films on sapphire(0001) showing the ferromagnetic behaviour at room temperature / S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2002. – Vol. 237. – P. 1358.
6. Kumar, D. High Curie temperatures in ferromagnetic Cr-doped AlN thin films / D. Kumar, J. Antifakos, M.G. Blamire, Z.H. Barber // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 84. – P. 5004.
7. Saeki, H. Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films / H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai // Solid State Commun. – 2001. – Vol.120. – P. 439-443.
8. Ueda, K. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films / K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol.79. – P. 988–1000.
9. Venkatesan M. Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide / M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.G. Lunney, J.M.D. Coey // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol.93. – №. 17. – P. 7206.
10. Sharma, P. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO / P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao // Nat. Mater. – 2003. – Vol.2. – P. 673–677.

11. Buchholz, D.B. Room-temperature ferromagnetism in Cu-doped ZnO thin films / D.B. Buchholz, R.P.H. Chang, J.H. Song, J.B. Ketterson // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol.87. – P. 082504.
12. Matsumoto, Y. Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide / Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono // *Science* – 2001. – Vol. 291. – P. 854-856.
13. Wang, Z. Extraordinary Hall effect and ferromagnetism in Fe-doped reduced rutile / Z. Wang, W. Wang, J. Tang // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 83. – P. 518.
14. Ogale, S.B. High temperature ferromagnetism with a giant magnetic moment in transparent co-doped $\text{SnO}_{(2-\delta)}$ / S.B. Ogale, R.J. Choudhary, J.P. Buban // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 91. – P. 077205.
15. Coey, J.M.D. Ferromagnetism in Fe-doped SnO_2 thin films / J.M.D. Coey, A.P. Douvalis, C.B. Fitzgerald, M. Venkatesan // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. - P. 1332.
16. Hong, N.H. Transparent Cr-doped SnO_2 thin films: ferromagnetism beyond room temperature with a giant magnetic moment / N.H. Hong, J. Sakai, W. Prellier, A. Hassini // *J. Phys.:Condens. Matter.* – 2005. – Vol. 17. – P. 1697.
17. Hong, N.H. Ferromagnetic V-doped SnO_2 thin films / N.H. Hong, J. Sakai. // *Physica B.* – 2005. – Vol. 358. – P. 265.
18. Ahmed, S.A. Room-temperature ferromagnetism in pure and Mn doped SnO_2 powders / S.A. Ahmed // *Solid State Commun.* – 2010. – Vol. 150. – P. 2190–2193.
19. Wang, C. Magnetic behavior of SnO_2 nanosheets at room temperature / C. Wang, M. Ge, J. Jianga // *Appl Phys Lett.* – 2010. – Vol. 97. – P. 42510.
20. Sundaresan, A. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides / A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan [et al.] // *Phys Rev B.* – 2006. – Vol. 74. – P. 161306.
21. Mohanty, S. Ferromagnetism in mechanically milled pure SnO_2 / S. Mohanty, M. Kar, S. Ravi // *International Journal of Modern Physics.* – 2013. – Vol. 27. – P. 1350025.
22. Hong, N. Ferromagnetism observed in pristine SnO_2 thin films / N. Hong, N. Poirot, J. Sakai // *Phys Rev B.* – 2008. – Vol. 77. – P. 033205.

23. Nipan G.D., Ketsko V.A., Kol'tsova T.N., Stognij A.I., Yanushkevich K.I., Pan'kov V.V., Storchak V.G. ZnO – based solid solution// XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007). Abstracts, v.II, Suzdal. July 1-6, 2007, 4S-459.
24. Lee, H.-J. Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO / H.-J. Lee, S.-E. Jeong, C.R. Cho, C.H. Park // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81. – P. 4020.
25. Yang, S.G. Room temperature magnetism in sputtered (Zn, Co)O films / S.G. Yang, A.B. Pakhomov, S.T. Hung, C.Y. Wong // *IEEE Transact. Magn.* – 2002. – Vol. 38. – P. 2877.
26. Lim, S.-W. Observation of optical properties related to room-temperature ferromagnetism in co-sputtered $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films / S.-W. Lim, D.-K. Hwang, J.-M. Myoung // *Solid State Commun.* – 2003 Vol. 125. – P. 231-235.
27. Ramachandran, S. $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ -based diluted magnetic semiconducting thin films / S. Ramachandran, A. Tiwari, J. Narayan // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. – P. 5255-5257.
28. Ueda, K. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films / K. Ueda, H. Tabata, T. Kawa // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 79. – P. 988-990.
29. Kim, J.H. Magnetic properties of epitaxially grown $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films by pulsed laser deposition / J.H. Kim, H. Kim, D. Kim [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 92. – P. 6066-6071.
30. Lawes, G. Absence of ferromagnetism in Co and Mg substituted polycrystalline ZnO / G. Lawes, A.S. Risbud, A.P. Ramirez, R. Seshadri // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* – 2005. – Vol. 71. – P. 045201.
31. Kane, M.H. Magnetic properties of bulk $Zn_{1-x}Mn_xO$ and $Zn_{1-x}Co_xO$ single crystals / M.H. Kane, K. Shalini, C.J. Summers [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 97. – P. 023906.
32. Mathias, B.T. Ferromagnetic Interaction in EuO / B.T. Matthias, R.M. Bozorth, J.H. van Vleck // *Phys. Rev. Lett.* – 1961. – Vol. 7. – № 5. – P. 160–165.
33. Schmehl, A. Epitaxial integration of the highly spin-polarized ferromagnetic semiconductor EuO with silicon and GaN / A. Schmehl,

V. Vaithyanathan, A. Herrnberger [et al.] // Nature Materials. – 2007. – № 6. – P. 882-887.

34. Ohno, H. (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs / H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 69. – P. 363-365.

35. Appelbaum, I. Electronic measurement and control of spin transport in silicon / I. Appelbaum, B. Huang, D.J. Monsma // Nature. – 2007. – Vol. 447. – P. 295–299.

36. Иванов, В.А. Спинтроника и спинтронные материалы / Т.Г. Аминов, В.М. Новоторцев, В.Т. Калинин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2004. – № 11. – С. 2255-2303.

37. Nipan, G.D. Materials Science Perspective for Oxide Ferromagnetic Semiconductors / G.D. Nipan [et al.] // Inorganic Materials. – 2010. – Vol. 46. – № 13. – P. 1437–1458.

38. Левин, Б.Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк. – Москва : Металлургия, 1979. – 469 с.

39. Вонцовский, С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков / С.В. Вонцовский. – Москва : Наука, 1971. – 1032 с.

40. Valenzuela, R. Novel Applications of Ferrites / R. Valenzuela // Physics Research International. – 2012.– Vol. 2012. – 9 p.

41. Гудинаф, Д. Магнетизм и химическая связь / Д. Гудинаф. – Москва : Иностранная Литература, 1968. – 325 с.

42. Ohnishi, H. On the Transition Temperature of Cooper Ferrite / H. Ohnishi, T. Teranishi, S. Miyahara // Journal of the Physical Society of Japan. – 1959.– Vol. 14.– P. 106–106.

43. Dunitz, J.D. Electronic Properties of Transition–metal Oxides / J.D. Dunitz, L.E. Orgel // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1957. – Vol. 3. – P. 20–29.

44. Dietl, T. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors / T. Dietl [et al.] // Science. – 2000. – Vol. 287. – № 287. –P. 1019-1022.

45. Zener, C. Interaction between the d shells in the transition metals / C. Zener // *Physics Review*. – 1951. – Vol. 81. – P. 440-444.
46. Coey, J.M.D. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides / J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald // *Nature Materials*. – 2005. – Vol. 4. – P. 173-179.
47. Bibes, M. Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics / M. Bibes, J. E. Villegas, A. Barthelemy // *Advances in Physics*. – 2011. – Vol. 60. – № 1. – P. 5–84.
48. Yoshida, J. X-Ray Study of the Phase Transition in Magnetite / J. Yoshida, S. Iida // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1979. – Vol. 47. – P. 1627–1633.
49. Shepherd, J.P. Heat capacity and entropy of nonstoichiometric magnetite $\text{Fe}_{3(1-\delta)}\text{O}_4$: The thermodynamic nature of the Verwey transition / J.P. Shepherd [et al.] // *Physical Review B*. – 1991. – Vol. 43. – P. 8461–8471.
50. Chikazumi, S. *The Physics of Ferromagnetism* / S. Chikazumi. – Oxford : Oxford University Press, 1995. – 656 p.
51. Margulies, D.T. Origin of the Anomalous Magnetic Behaviour in Single Crystal Fe_3O_4 / D.T. Margulies [et al.] // *Physical Review Letters*. – 1997. – Vol. 79. – P. 5162–5165.
52. Venzke, S. Epitaxial growth and magnetic behavior of NiFe_2O_4 thin film / S. Venzke [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 1996. – Vol. 11. – P. 1187–1198.
53. Van der Zaag, P.J. Difference between Blocking and Neel temperatures in the exchange biased $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ system / P.J. Van der Zaag [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2000. – Vol. 84. – P. 6102–6105.
54. Hu, G. Structural tuning of the magnetic behavior in spinel–structure ferrite thin films / G. Hu [et al.] // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 62. – P. R779–R782.
55. Sturge, M.D. Magnetic Behavior of Cobalt in Garnets. II. Magnetocrystalline Anisotropy and Ferrimagnetic Resonance of Cobalt–Doped Yttrium Iron Garnet / M.D. Sturge [et al.] // *Physical Review*. – 1969. – Vol. 180. – № 2. – P. 413–423.
56. Valenzuela, R. *Magnetic Ceramics* / R. Valenzuela. – Cambridge : Cambridge University Press, 1994. – 336 p.

57. Ramirez, A.P. Colossal magnetoresistance / A.P. Ramirez // *Journal of Physics: Condence Matter*. –1997. – № 9. – P. 8171–8199.
58. Belov, K.P. Anomalies of the magnetoresistance of ferrites / K.P. Belov // *Physics–Uspekhi*. – 1994. – Vol. 37. – № 6. – P. 563–575.
59. Нипан, Г.Д. Субсолидусные фазовые состояния твердых растворов со структурой шпинели в системе Mg – Ga – Fe – O / Г.Д. Нипан [и др.] // *Неорганические материалы*. –2010. – Т.46, – № 9. – С. 1134–1139.
60. Бережной, А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной –Киев : Наукова думка, 1970. – 544 с.
61. Kwestroo, W. Spinel Phase in the System MgO – Fe₂O₃ – Al₂O₃ / W. Kwestroo // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1959. – Vol. 9. – P. 65–70.
62. Кецко, В.А. Особенности синтеза твердых растворов в системе (MgGa₂O₄)_x(MgFe₂O₄)_{1-x} пирогидролитическим и твердофазным методами / В.А. Кецко [и др.] // *Журнал неорганической химии*. –2010. – Т. 55. – № 3. – С. 476–479.
63. Покровский, Б.И. Кристаллохимия и магнетизм смешанных галлий и индийсодержащих ферритов со структурой шпинели. Ферримагнетизм. / Б.И. Покровский [и др.]. – Москва : Изд-во МГУ, 1975. – 208 с.
64. Trukhanov, A.V. Synthesis and physical properties investigations of the Mg(Fe_{1-x}Ga_x)₂O₄ solid solutions / A.V. Trukhanov [et al.] // "Trends in MAGnetism" EASTMAG-2010 : abstracts of IV Euro-Asian Symposium, Ekaterinburg. – 2010. – Jun. 28–Jul. 2. – P. 379.
65. Tellier, J.C. Sur la Substitution dans le Ferrite de Magnesium des Ions Ferriques par des Ions Trivalents, Tetravalents et Pentavalents / J.C. Tellier // *Rev. Chim. Miner.* –1967. – Vol. 4, – P. 325–365
66. Третьяков, Ю.Д. Гомогенные солевые и гидроксидные системы как прекурсоры для получения керамических образцов / Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, А.А. Вертегел // *Журнал неорганической химии*. – 1996. – Т. 41. – № 6. – С. 932-940.
67. Metlin, Y.G. Chemical routes for preparation of oxide high-temperature superconducting powders and precursors for superconductive ceramics, coatings and composites / Y.G. Metlin, Y.D. Tretyakov // *J. Mater.Chem.*1994. – Vol. 4. – № 11. – P. 1659-1665.

68. Третьяков, Ю.Д. Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 1. – С. 3-40.
69. Hirano, S.-I. Chemical processing of the high-temperature superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ through solution routes and thermal behavior on pyrolysis / S.-I. Hirano, T. Hayashi // J. Therm. Acta. – 1991. – Vol. 174. – P. 169-183.
70. Михайлов, В.А. Использование метода замены растворителя для получения керамики / В.А. Михайлов // Ж.Физ.Химии. – 1962. – Т. 35. – № 2. – С. 306-314.
71. Fransaer, J. Sol-gel preparation of high- T_c Bi-Ca-Sr-Cu-O and Y-Ba-Ca-O superconductors / J. Fransaer, J.R. Roos, L. Delaey // J. Appl. Phys. – 1989. – Vol. 65. – P. 3277-3279.
72. Мартыненко, Л.И. Диэтилентираминпентаацетаты иттрия (III), бария (II), меди (II) / Л.И. Мартыненко, Г.Н. Куприянова, И.В. Коваленко [и др.] // Журн. Неорган. Химии. – 1991. – Т. 36. – С. 2555-2557.
73. Vilmin, G. Crystallization of ThSiO_4 from Structurally and/or Compositionally Diphasic Gels / G. Vilmin, S. Komarneni, R. Roy // Journal of Materials Research. – 1987. – Vol. 2. – P. 489-493.
74. Katsuki, H. Microwave Versus Conventional-Hydrothermal Synthesis of NaY zeolite / H. Katsuki, S. Furuta, and S. Komarneni // J. Porous Mat. – 2001. – Vol. 8. – P. 5-12.
75. Komarneni, S. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders / S. Komarneni, R. Roy, Q. Li // Mat. Res. Bull. – 1992. – Vol. 27. – № 12. – P. 1393-1405.
76. Komarneni, S. Microwave-hydrothermal processing for layered and neywork phoshphates / S. Komarneni, Q. Li, R. Roy // J. Mater. Chem. – 1994. – Vol. 4. – P. 1903-1906.
77. Singh, S. Synthesis and characterization of citric acid assisted Cr doped lithium manganese oxide spinel / G. Singh [et al.] // Ceramics-Silikaty. – 2009. – Vol. 53. – P. 260-267.
78. Ai, L. Influence of annealing temperature on the formation, microstructure and magnetic properties of spinel nanocrystalline cobalt ferrites / L. Ai, J. Jiang // Current Applied Physics. – 2010. – Vol. 10. – P. 284-288.

79. Vajargah, S.H. Preparation and characterization of yttrium iron garnet (YIG) nanocrystalline powders by auto-combustion of nitrate-citrate gel / S.H. Vajargah, H.R.M. Hosseini, Z.A. Nemati // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 430. – P. 339–343.
80. Banerjee, S. Effect of citrate to nitrate ratio on the decomposition characteristics and phase formation of alumina / S. Banerjee, P.S. Devi // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2007. – Vol. 90. – P. 699–706.
81. Gupta, N. Microstructural, dielectric, and magnetic behavior of spin-deposited nanocrystalline nickel–zinc ferrite thin films for microwave application / N. Gupta [et al.] // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2007. – Vol. 308. – P. 137–142.
82. Sileo, E.E. Nickel zinc ferrites prepared by the citrate precursor method / E.E. Sileo, R. Rotelo, S.E. Jacobo // *Physica B*. – 2002. – Vol. 320. – P. 257–260.
83. Verma, A. Low temperature processing of NiZn ferrite by citrate precursor method and study of properties / A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta // *Materials Science and Technology*. – 2000. – Vol. 16. – P. 712–715.
84. Ma, J.X. A Robust Approach for the Growth of Epitaxial Spinel Ferrite Films / J. X. Ma [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 108. – P. 063917–063922.
85. Morita, T. Single process to deposit lead zirconate titanate (PZT) thin film by a hydrothermal method / T. Morita [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1997. – Vol. 36. – P. 2998–2999.
86. Funakubo, H. Recent development in the preparation of ferroelectric thin films by MOCVD / H. Funakubo // *Topics in Applied Physics*. – 2004. – Vol. 93. – P. 95–104.
87. Rice, C.E. Low temperature PZT film by MOCVD / C.E. Rice [et al.] // *Integrated Ferroelectrics*. – 2003. – Vol. 59. – P. 1465–1474.
88. Izyumskaya, N. Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films / N. Izyumskaya [et al.] // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2007. – Vol. 32. – P. 111–202.
89. McKee, R.A. Molecular beam epitaxy growth of epitaxial barium silicide, barium oxide, and barium titanate on silicon / R.A. McKee [et al.] // *Applied Physics Letter*. – 1991. – Vol. 59. – P. 782–784.

90. Eisenbeiser, K. Field effect transistors with SrTiO₃ gate dielectric on Si / K. Eisenbeiser [et al.] // Applied Physics Letter. – 2000. – Vol. 76. – P. 1324–1326.
91. Стогний, А.И. Ионно–лучевая установка для получения оксидных пленок / А.И. Стогний [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 2001. – №3. – С. 151–154.
92. Оура, К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин ; под. ред. В.И. Сергиенко. – Москва : Наука, 2006. – 490 с
93. Witten, Jr.T.A. Diffusion-limited aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon / Jr.T.A. Witten, L.M. Sander // Physical Review Letters. – 1981. – Vol. 47. – № 19.– P. 1400–1403.
94. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х частях / А. Вест. – Москва : Мир, 1988. – 558 с
95. Besser, P.J. A stress model for heteroepitaxial magnetic oxide film grown by chemical vapour deposition / P.J. Besser [et al.] // Materials Research Bulletin. – 1971. – Vol. 6. – P. 1111–1123.
96. Matthews, J.W. Fracture of brittle epitaxial film under the influence of misfit stress / J.W. Matthews, E. Klokholm // Materials Research Bulletin. – 1972. – Vol. 7. – P. 213–221.
97. Ng, M.F. Heteroepitaxial growth of lanthanum aluminate films derived from mixed metal nitrates / M.F. Ng, M.J. Cima // Journal of Materials Research. – 1997. – Vol. 12. – No. 5. – P. 1306–1314.
98. Roy, R. Science of Ceramic Chemical Processing / R. Roy, Y. Suwa, S. Komarneni. – New York : Wiley, 1986. – 247 p.
99. Kazakos, A.M. Sol–Gel processing of cordierite: Effect of seeding and optimization of heat treatment / A.M. Kazakos, S. Komarneni, R. Roy // Journal of Materials Research. – 1990. – Vol. 5. – P. 1095–1103.
100. Thompson, C.V. Grain Growth in Thin Films / C.V. Thompson // Annual Review of Materials Science. – 1990. – Vol. 20. – P. 245–268.
101. 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.

102. Кецко, В.А. Нанопорошки окисей и реакции окисления-восстановления в гелях / В.А. Кецко [и др.]. – Москва : Спутник+, 2011. – 93 с.
103. Кецко, В.А. Порошки $MgAl_{0,4}Fe_{1,6}O_4$, 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
104. Berisch, R. Topics in applied physics sputtering by particle bombardment III / Springer–Verlag. characteristics of sputtered particles, technical applications // R. Berisch, K.W. Wittmaack. Пер. с англ. под ред. В.А. Молчанова. – Москва : «Мир», 1998. –357 с.
105. Гераськин, А.А. Исследование процесса формирования пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$ на Si / А.А. Гераськин [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59. – № 3. – С. 323-326.
106. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide / U. Diebold // Surface Science Reports. – 2003. – Vol. 48. – P. 53-229.
107. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 4: Полимерные-Трипсин/Редкол.: Зефиоров Н.С. (гл. ред.) и др.–М.: Большая Российская энцикл., 1995.–639 с.: ил.
108. Костов, И. Минералогия / И. Костов. – пер. с англ. – Москва : Мир, 1971. – 584 с.
109. Воронков, М.Г. Кремний и жизнь. Биохимия, токсикология и фармакология соединений кремния / М.Г. Воронков, Г.И. Зелчан, Э.Я. Лукевич. – 2 издание, переработанное и дополненное – Рига : Зинатне, 1978. – 588 с.
110. Красильникова, М.К. Свойства минеральных наполнителей – белых саж и перспективы их применения в шинной промышленности / М.К. Красильникова, Н.Н. Лежнев. – Москва : ЦНИИТЭнефтехим, 1980. – 20 с.
111. Айлер, Р., Химия кремнезема. В 2-х томах / Р. Айлер. – пер. с англ. – Москва : Мир, 1982.
112. Thompson, R. Speciality inorganic chemicals / R. Thompson. – London : The Royal Society of Chemistry, 1981. – 497 p

113. Таблицы физических величин. Справочник / Под.ред. акад. И.К.Кикоина. – Москва : Атомиздат, 1976. – 1008 с.
114. Keskar, N.R. Structural properties of nine silica polymorphs / N.R. Keskar, J.R. Chelikowsky // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 46. – № 1. – P. 1–13.
115. Park, K.T. Theoretical evidence for a new ultra-high-pressure phase of SiO₂ / K.T. Park, K. Terakura, Y. Matsui // *Nature*. – 1988. – Vol. 336. – P. 670–672.
116. Carlsson, A.E. Properties of SiO₂ in a High-Pressure Fluorite Structure Phase / A.E. Carlsson, N.W. Ashcroft, A.R. Williams // *Geophysical Research Letters*. – 1984. – Vol. 11. – P. 617–619.
117. Bukowinski, M.S.T. Equation of state stability of fluorite-structured SiO₂ / M.S.T. Bukowinski, G.H. Wolf // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 1986. – Vol. 91. – P. 4704–4710.
118. Matsui, Y. Structural and Magnetic Phase Transitions in Minerals. Vol. 7 of *Advances in Physical Geo-chemistry* edited by S. Ghose, E. Salje, and J.M.D. Coey / Y. Matsui, M. Matsui. – New York : Springer, 1988. – 129 p.
119. Manghnani, M.H. Elastic Constants of single-crystal rutile under pressure to 7.5 kilobars / M.H. Manghnani // *Journal of Geophysical Research*. – 1960. – Vol. 74. – P. 4317–4328.
120. Стогний, А.И. Контролируемое получение наноразмерных пленок Co на Si(100) ионно-лучевым осаждением / А.И. Стогний [и др.] // *Неорганические материалы*. – 2009. – Т. 45. – № 11. – С. 1323–1329.
121. 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.
122. 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.
123. Shimomura, K. Preparation of lead zirconate titanate thin-film by hydrothermal method / K. Shimomura [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1991. – Vol. 30. – № 9B. – P. 2174–2177.

124. Morin, F.J. Magnetic susceptibility of α -Fe₂O₃ with added titanium / F.J. Morin // *Physical Review Letters*. – 1950. – Vol. 78. – P. 812.
125. Wulff, G. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen / G. Wulff // *Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie*. – 1901. – Vol. 34. – P. 449–530.
126. Huang, H.C. An atomistic simulator for thin film deposition in three dimensions / H.C. Huang, G.H. Gilmer, T.D. de la Rubia // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – Vol. 84. – P. 3636–3649.
127. Сборник, Н.Т. Температурный режим и гидравлика парогенераторов / Н.Т. Сборник. – Ленинград : Наука, 1978. – 248 с.
128. Бережной, А.И. Ситаллы и фотоситаллы / А.И. Бережной. – Москва : Машиностроение, 1966. – 349 с.
129. Кузнецов, В.Д. Кристаллы и кристаллизация / В.Д. Кузнецов. – Москва : Гостехтеориздат, 1953. – 411 с
130. Weyl, W.A. Nucleation and crystallization. The constitution of glasses, a dynamic interpretation / W.A. Weyl, E.G. Marboe. – New-York : Interscience Publishers, 1962. – P. 182–202.
131. Weyl, W.A. Coloured glasses / W.A. Weyl. – Sheffield : Society of Glass Technology, 1951. – 541 p.
132. Филипович, В.Н. Стеклообразное состояние. Катализируемая кристаллизация стекла / В.Н. Филипович. – Москва : АН СССР. – 1963. – С. 9–23.
133. Филипович, В.Н. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах / В.Н. Филипович. – Москва : Наука, 1965. – С. 30–57
134. Movchan, B.A. Investigations of the structure and properties of thick Ni, Ti, W, Al₂O₃ and ZrO₂ vacuum condensates / B.A. Movchan, A.V. Demchishin // *The Physics of Metals and Metallography*. – 1969. – Vol. 28. – P. 83–89.
135. Thornton, J.A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on structure and topography of thick sputtered coatings / J.A. Thornton. – *Journal of Vacuum Science & Technology*. – 1974. – Vol. 11. – P. 666–670.
136. Thornton, J.A. High rate thick film growth / J.A. Thornton // *Annual Review of Materials Science*. – 1977. – Vol. 7. – P. 239–260.

137. Grovenor, C.R.M. The development of grain-structure during growth of metallic-films / C.R.M. Grovenor, H.T.G. Hentzell, D.A. Smith // *Acta Metallurgica*. – 1984. – Vol. 32. – P. 773–781.
138. Messier, R. Revised structure zone model for thin film physical structure / R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy // *Journal of Vacuum Science & Technology*. – 1984. – Vol. 2. – P. 500–503.
139. Thornton, J.A. The microstructure of sputter-deposited coatings / J.A. Thornton // *Journal of Vacuum Science & Technology*. – 1986. – Vol. 6. – P. 3059–3065
140. Mahieu, S. Biaxial alignment in sputter deposited thin films / S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 515. – P. 1229–1249.
141. Petrov, I. Microstructural evolution during film growth / I. Petrov [et al.] // *Journal of Vacuum Science & Technology*. – 2003. – Vol. 5. – P. S117–S128.
142. Dirks, A.G. Columnar microstructure in vapor-deposited thin films / A.G. Dirks, H.J. Leamy // *Thin Solid Films*. – 1977. – Vol. 47. – P. 219–233.
143. Abelmann, L. Oblique evaporation and surface diffusion / L. Abelmann, C. Lodder // *Thin Solid Films*. – 1997. – Vol. 305. – P. 1–21.
144. Paritosh. Shadowing effects on the microstructure of obliquely deposited films / Paritosh, D.J. Srolovitz // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – Vol. 91. – P. 1963–1972.
145. Van der Drift, A. Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapor-deposited layers / A. Van der Drift // *Philips Research Reports*. – 1967. – Vol. 22. – P. 267–288.
146. Barna, P.B. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models / P.B. Barna, M. Adamik // *Thin Solid Films*. – 1998. – Vol. 317. – P. 27–33.
147. Barna, P.B. Proc. Diagnostics and Application of Thin Films / P.B. Barna. – Bristol : Institute of Physics, 1992. – P. 239–310
148. Pauleau, Y. Protective Coatings and Thin Films: Synthesis, Characterization and Applications / Y. Pauleau, P.B. Barna. – Dordrecht : Kluwer Academic, 1997. – 664 p

149. Гуревич, А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках, монография / А.Г. Гуревич. – М.: Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1973. – 592 с.

150. Блюменфельд, Л.А. Электронный парамагнитный резонанс / Л.А. Блюменфельд, А.Н. Тихонов // Сорский образовательный журнал. – 1997. – №9. – С. 91-99.