



(51) МПК
C23C 14/18 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01)
H01L 21/203 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C23C 14/18 (2006.01); *C23C 14/58* (2006.01); *C23C 14/34* (2006.01); *H01L 21/203* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017117817, 22.05.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 22.05.2017

Дата регистрации:
 28.05.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.05.2017

(45) Опубликовано: 28.05.2018 Бюл. № 16

Адрес для переписки:

660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50,
 стр. 38, ИФ СО РАН, отдел патентной и
 изобретательской работы

(72) Автор(ы):

Мацынин Алексей Александрович (RU),
 Мягков Виктор Григорьевич (RU),
 Жигалов Виктор Степанович (RU),
 Быкова Людмила Евгеньевна (RU),
 Волочаев Михаил Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 научное учреждение "Федеральный
 исследовательский центр "Красноярский
 научный центр Сибирского отделения
 Российской академии наук" (ФИЦ КНЦ СО
 РАН, КНЦ СО РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: CN 1885493 A, 27.12.2006. EP
 1021246 B1, 30.06.2004. SU 308459 A1,
 01.07.1971. RU 2119693 C1, 27.09.1998. RU
 2291134 C2, 10.01.2007. RU 2467851 C2,
 27.11.2012. RU 2395620 C1, 27.07.2010. RU
 2000116757 A, 27.04.2002.

(54) Способ получения на подложке пленок с ферромагнитными кластерами $Mn_5Ge_3O_x$ в матрице GeO_2

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения на подложке пленок с ферромагнитными кластерами $Mn_5Ge_3O_x$ в матрице GeO_2 при низких температурах. Получаемая $Mn_5Ge_3O_x$ фаза может быть использована в качестве элементов спинтроники. Способ включает подготовку подложки, нанесение на нее слоя германийсодержащего вещества и слоя марганца и последующий отжиг полученного двухслойного образца. В качестве германийсодержащего вещества на подложку термически наносят слой монооксида германия. Перед нанесением слоя марганца осуществляют охлаждение подложки с

нанесенным слоем монооксида германия до комнатной температуры. Отжиг полученного образца выполняют при температуре 300°C. Техническим результатом данного изобретения является уменьшение количества технологических циклов и требований к вакууму за счет снижения температуры образования $Mn_5Ge_3O_x$ (фазы Новотного) до 300°C, при этом достигаются высокие магнитные характеристики: $M_s=600 \text{ emu/cm}^3$, $T_c=420 \text{ K}$, что приводит к увеличению функциональных возможностей $Mn_5Ge_3O_x-GeO_2$ пленочных образцов. 1 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C23C 14/18 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01)
H01L 21/203 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C23C 14/18 (2006.01); *C23C 14/58* (2006.01); *C23C 14/34* (2006.01); *H01L 21/203* (2006.01)(21)(22) Application: **2017117817, 22.05.2017**(24) Effective date for property rights:
22.05.2017Registration date:
28.05.2018

Priority:

(22) Date of filing: **22.05.2017**(45) Date of publication: **28.05.2018** Bull. № 16

Mail address:

**660036, g. Krasnoyarsk, ul. Akademgorodok, 50, str.
38, IF SO RAN, otdel patentnoj i izobretatelskoj
raboty**

(72) Inventor(s):

**Matsynin Aleksej Aleksandrovich (RU),
Myagkov Viktor Grigorevich (RU),
Zhigalov Viktor Stepanovich (RU),
Bykova Lyudmila Evgenevna (RU),
Volochev Mikhail Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
nauchnoe uchrezhdenie "Federalnyj
issledovatel'skij tsentr "Krasnoyarskij nauchnyj
tsentr Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj akademii
nauk" (FITS KNTS SO RAN, KNTS SO RAN)
(RU)**(54) **METHOD FOR OBTAINING FILMS WITH $Mn_5Ge_3O_x$ FERROMAGNETIC CLUSTERS ON THE SUBSTRATE IN THE GeO_2 MATRIX**

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing technology.

SUBSTANCE: invention relates to a method for producing films with ferromagnetic clusters $Mn_5Ge_3O_x$ in the GeO matrix at low temperatures. Resulting $Mn_5Ge_3O_x$ phase can be used as spintronics elements. Method comprises preparing a substrate, applying a layer of germanium-containing material and a manganese layer on it, and then annealing the resulting two-layer sample. As a germanium-containing substance, a layer of germanium monoxide is thermally deposited on the substrate. Prior to the deposition of the manganese layer, the substrate with a layer of

germanium monoxide applied is cooled to room temperature. Annealing of the obtained sample is carried out at a temperature of 300 °C.

EFFECT: reduction in the number of process cycles and requirements for vacuum ambient due to a decrease in the $Mn_5Ge_3O_x$ formation temperature (Nowotny phase) to 300 °C, while achieving high magnetic characteristics: $M_s=600$ emu/cm³, $T_c=420$ K, which leads to an increase in the functionality of $Mn_5Ge_3O_x$ - GeO_2 film samples.

1 cl, 1 dwg

Изобретение относится к области технологических процессов, связанных с получением ферромагнитных фаз в диэлектрической матрице при низких температурах. Получаемая $Mn_5Ge_3O_x$ фаза может быть использована в качестве элементов спинтроники.

5 Известен способ получения материала, содержащего оксид металла и ферромагнитный металл, который может применяться в спинтронике. В качестве оксида металла используют монооксид европия, а в качестве ферромагнитного металла - α -железо, при следующем соотношении компонентов, вес %: монооксид европия EuO - 75-85; железо α -Fe - 25-15 [патент RU 2291134 C2, МПК C04B 35/50, C30B 29/22, опубл. 10.01.2007].

10 Недостатками данного изобретения являются низкая температура Кюри (T_c) равная 300 К, невысокая намагниченность (M_s) порядка 280 emu/cm^3 , высокие поля насыщения (H) 10 кЭ. Самый главный недостаток - высокая стоимость европия и его химическая активность.

15 Известен способ получения полупроводниковой, ферромагнитной гетероструктуры, функционирующей при комнатной и выше температурах, состоящей из ферромагнитной пленки $Mn-Si$, осаждаемой методом магнетронного распыления монокристаллического кремния на подложку [патент CN 1885493 A, МПК H01L 21/203; C23C 14/35, опубл. 27.12.2006].

20 Недостатком данной технологии является неоднородность интерфейса Mn/Si , а также низкая намагниченность насыщения, температура Кюри чуть выше комнатной. Кроме того, из-за химической активности кремния требуется сверхвысокий вакуум, предварительная очистка поверхности, и нет возможности изготовления таких структур на гибких подложках.

25 Наиболее близким аналогом, принятым за прототип, является ферромагнитная фаза Mn_5Ge_3 , обладающая намагниченностью выше, чем магнитные фазы в системе Mn/Si [В.Г. Мягков, В.С. Жигалов, А.А. Мацынин и др. Фазовые превращения в системе $Mn-Ge$ и в разбавленных полупроводниках Ge_xMn_{1-x} . - Письма в ЖЭТФ, 2012, том 96, вып. 1, с. 42-45]. Известно, что в данной системе можно получить фазу Новотного, которая
30 обладает еще более высокой намагниченностью насыщения и температурой Кюри по сравнению с Mn_5Ge_3 . Эту фазу можно получить легированием образца углеродом с последующим отжигом при температуре около 500°C , получая соединение $Mn_5Ge_3C_x$.

35 Задачей, на решение которой направлено изобретение, является разработка способа получения $Mn_5Ge_3O_x-GeO_2$ диэлектрических пленок, обладающих ферромагнитными свойствами (высокой намагниченностью насыщения) при температурах выше комнатной.

Техническим результатом данного изобретения является способ получения на подложке пленок с ферромагнитными кластерами $Mn_5Ge_3O_x$ в матрице GeO_2 , в котором
40 уменьшается количество технологических циклов и требования к вакууму, снижается температура образования $Mn_5Ge_3O_x$ (фазы Новотного) до 300°C , достигаются высокие магнитные характеристики: $M_s=600 \text{ emu/cm}^3$, $T_c=420 \text{ K}$.

45 Технический результат достигается тем, что способ получения на подложке диэлектрической пленки включает подготовку подложки, нанесение на нее слоя германийсодержащего вещества, нанесение слоя марганца и отжиг полученного двухслойного образца, новым является то, что в качестве германийсодержащего вещества на подложку термически наносят слой монооксида германия, а перед нанесением

слоя марганца осуществляют охлаждение подложки с нанесенным слоем монооксида германия до комнатной температуры, при этом отжиг полученного образца выполняют при температуре 300°C.

Сопоставительный анализ с прототипом позволяет сделать вывод, что заявляемое изобретение отличается от известного тем, что в качестве диэлектрика на подложку наносят монооксид германия, после охлаждения подложки до комнатной температуры наносят слой марганца и отжигают образец при температуре 300°C.

Признаки, отличающие заявляемое решение от прототипа, обеспечивают заявляемому техническому решению соответствие критерию «новизна».

Признаки, отличающие заявляемое решение от прототипа, не выявлены при изучении других известных технических решений в данной области техники и, следовательно, обеспечивают ему соответствие критерию «изобретательский уровень».

Изобретение поясняется чертежом, на котором представлена петля гистерезиса образца GeO/Mn после вакуумного отжига при 300°C.

Пример осуществления

В пленочном состоянии магнитный наноккомпозит $Mn_5Ge_3O_x-GeO_2$ получают в следующей технологической последовательности:

1. Подготовка подложки: стеклянную подложку или другой полимерный материал очищаем с помощью водных растворов и перекиси водорода, высушиваем в парах изопропилового спирта.

2. При высоком вакууме нагреваем подложку до температуры 250°C для обезгаживания и лучшей адгезии пленки с подложкой.

3. Осаждаем монооксид германия на подложку с помощью термического метода напыления. Расстояние между испарителем и подложкой составило 30 см, вакуум 10^{-6} Torr, толщина напыляемого слоя 150 нм, она контролировалась с помощью кварцемера.

4. После остывания первого слоя монооксида германия до комнатной температуры, чтобы избежать вторичных реакций, осаждаем слой марганца при комнатной температуре толщиной 15 нм, при тех же условиях, что и монооксид германия.

5. Далее полученные двухслойные образцы GeO/Mn подвергались вакуумному отжигу при температуре 300°C и длительностью 60 минут. Этого времени достаточно, чтобы полностью прошли последовательные твердофазные реакции (1) и (2):



Намагниченность насыщения M_s измерялась на вибрационном магнитометре и на крутильном магнетометре, температура Кюри T_c измерялась на SQUID-магнетометре MPMS-XL фирмы Quantum Design в магнитном поле до 5 кЭ. Идентификация образующихся фаз была проведена на дифрактометре ДРОН-4-07.

Полученные образцы являются диэлектриками и обладают следующими магнитными характеристиками: $M_s=600 \text{ emu/cm}^3$, $T_c=420 \text{ K}$.

Благодаря невысокой температуре образования наноккомпозитных пленок $Mn_5Ge_3O_x-GeO_2$ данная технология может быть использована для нанесения их на различные подложки (включая гибкие), которые выдерживают температуру 300°C.

Получаемые наноккомпозитные $Mn_5Ge_3O_x-GeO_2$ пленки, содержащие ферромагнитные $Mn_5Ge_3O_x$ нанокластеры, вложенные в непроводящую GeO_2 матрицу, могут быть

использованы в современных элементах спинтроники и микроэлектроники. Это связано с тем, что представленные материалы обладают одновременно полупроводниковыми (диэлектрическими) и магнитными свойствами. Данные материалы используются для разработки прототипов компьютерной памяти, процессоров и других элементов, построенных на совершенно новых принципах, отличных от принципов построения современной электроники, где единицей информации является не электрический заряд, а электрон (электроны) со строго определенным спином.

(57) Формула изобретения

Способ получения на подложке пленок с ферромагнитными кластерами $Mn_5Ge_3O_x$ в матрице GeO_2 , включающий подготовку подложки, нанесение на нее слоя германийсодержащего вещества и слоя марганца и последующий отжиг полученного двухслойного образца, отличающийся тем, что в качестве германийсодержащего вещества на подложку термически наносят слой монооксида германия, а перед нанесением слоя марганца осуществляют охлаждение подложки с нанесенным слоем монооксида германия до комнатной температуры, при этом отжиг полученного образца выполняют при температуре $300^\circ C$.

20

25

30

35

40

45

Низкотемпературный способ получения
пленок с ферромагнитными
кластерами $Mn_5Ge_3O_x$ в матрице GeO_2

