

06;11;12

Формирование тонких пленок сплава Гейслера Co_2FeSi на поверхности монокристаллического кремния

© М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Marina.Gomoyunova@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 25 апреля 2011 г.)

Изучены начальные стадии роста пленок сплава Гейслера Co_2FeSi на поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$ по методу реактивной эпитаксии и найдены условия формирования данного соединения. Обнаружено, что при температуре подложки, меньшей или равной 180°C , на поверхности образца растёт островковая пленка тройного сплава Co-Fe-Si , содержание кремния в котором ниже, чем в синтезируемом соединении. Пленка становится сплошной при покрытиях более 1.2 nm . Показано, что повысить содержание кремния в пленке и сформировать сплав Гейслера требуемого состава можно с помощью послеростового отжига при температуре 240°C . Исследование магнитных свойств формируемых пленок, проведенное *in situ*, показало, что их ферромагнитное упорядочение носит пороговый характер и обнаруживается на стадии коалесценции островкового сплава Co-Fe-Si .

Введение

В последние годы полуметаллические ферромагнитные сплавы Гейслера привлекают повышенное внимание исследователей [1–8]. Всплеск интереса к этим материалам обусловлен тем, что они обладают 100%-ной спиновой поляризацией электронов на уровне Ферми [9] и весьма перспективны для создания устройств спинтроники, базирующихся на инжекции поляризованных электронов в полупроводники. Особенно привлекательны в этом плане сплавы Гейслера на основе кобальта, в частности соединение Co_2FeSi , обладающее наиболее высокой температурой Кюри (1100 K) и наибольшим средним магнитным моментом атомов ($6\mu_B$) [10,11]. Наибольшее внимание исследователей при этом уделялось синтезу пленок данного соединения и других сплавов Гейслера на основе кобальта на поверхностях $\text{GaAs}(100)$ и $\text{MgO}(100)$. Что же касается синтеза этих пленок на кремнии, представляющих особый интерес для интегрирования магнито-электронных устройств в микросхемы, создаваемые с помощью кремниевой технологии, то такие исследования начались только в самые последние годы [12,13]. Было показано, что высококачественные пленки Co_2FeSi могут быть выращены на поверхности $\text{Si}(111)$ с помощью метода молекулярно-лучевой эпитаксии.

В настоящей работе представлены первые результаты синтеза пленок Co_2FeSi на поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$, проведенного более простым методом реактивной эпитаксии, в ходе которой на поверхность нагретого кремния наносятся лишь атомы металлов. При этом была показана необходимость дополнительного послеростового отжига образца. Изучена эволюция элементного и фазового составов, а также магнитных свойств синтезируемых пленок в процессе их роста и последующего отжига.

1. Техника эксперимента

Синтезируемые пленки формировались на атомно-чистой поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$ в условиях сверхвысокого вакуума ($5 \times 10^{-8}\text{ Pa}$). В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния КЭФ-1, разориентация поверхности которых относительно плоскости (100) не превышала 0.2° . Очистка поверхности образцов проводилась стандартным способом — обработкой *ex situ* по методу Ширази с последующим прогревом в сверхвысоком вакууме. Атомная структура поверхности контролировалась с помощью метода дифракции медленных электронов. В процессе роста на поверхность подложки поочередно наносились сверхтонкие слои Co и Fe толщиной, соответственно равной 2 и 1 \AA . Скорость напыления обоих металлов составляла $0.3\text{ \AA}/\text{min}$, а температура подложки поддерживалась равной 180°C при напылении кобальта и 160°C при нанесении железа. После каждого напыления Co и Fe проводился анализ элементного состава и магнитных свойств формируемой пленки.

Основным диагностическим методом являлась фотоэлектронная спектроскопия высокого энергетического разрешения с использованием синхронного излучения. Энергия фотонов обычно составляла 135 eV , а энергетическое разрешение спектрометра (с учетом монохроматора) — 100 meV . Элементный и фазовый составы формирующихся пленок определялись на основе анализа спектров островных электронов. При этом особое внимание уделялось спектрам $\text{Si } 2p$ -электронов, которые обладают высокой чувствительностью к химическому состоянию атомов кремния и их локальному окружению [14].

Изучение магнитных свойств пленок проводилось *in situ* с помощью элементно-чувствительного метода магнитного линейного дихроизма в фотоэмиссии $\text{Co } 3p$ -

и Fe 3*p*-электронов [15–18]. Эффект состоит в том, что при регистрации электронов в узком телесном угле вдоль нормали к поверхности образца энергетическое положение и форма указанных линий оказываются зависящими от направления намагниченности пленки в плоскости поверхности. Для намагничивания формируемых пленок использовали пару катушек Гельмгольца, помещенных внутри вакуумной камеры. Пропусканием через них импульсов тока создавалось магнитное поле напряженностью 10^3 Ое, достаточное для насыщения намагниченности образцов. В каждом из опытов спектры электронов измерялись в режиме остаточной намагниченности для двух противоположных ориентаций магнитного поля. Эксперименты проводились при комнатной температуре в вакууме 10^{-8} Ра.

2. Результаты и их обсуждение

Динамика изменения интенсивности линий кремния, кобальта и железа с увеличением покрытия демонстрирует монотонное увеличение содержания металлов и, наоборот, уменьшение концентрации кремния в формируемой пленке. Так, например, при дозе напыления 9 \AA концентрация Si снижается до 50%. При этом, несмотря на то что доза Co превышала дозу Fe лишь в два раза, содержание кобальта в приповерхностном слое оказалось в четыре раза выше, чем железа. Этот результат объясняется разной реакционной способностью данных металлов [19–21]. Атомы Fe более активно проникают в поверхностные слои кремния, чем атомы кобальта, и поэтому отношение концентраций кобальта и железа в формирующейся пленке не равно отношению доз напыления этих металлов. По мере роста пленки и ослабления взаимной диффузии атомов металлов и кремния соотношение содержания Co/Fe в приповерхностном слое приближается к двум. Что же касается кремния, то его концентрация продолжает снижаться и при покрытиях более 20 \AA составляет 15%.

Информация о химическом фазовом составе формируемой пленки, полученная из анализа Si 2*p*-спектров, иллюстрируется данными рис. 1. На рисунке показаны спектр исходной реконструированной поверхности Si(100) 2×1 , а также спектры, характеризующие разные стадии роста пленки сплава Гейслера. Здесь же приведены и результаты разложения измеренных спектров на составляющие, которые соответствуют различным фазам. Эти данные были получены с помощью стандартной методики, описанной, например, в работе [22]. Все моды спектров представляют собой дублеты подуровней Si 2*p* $_{3/2}$ и Si 2*p* $_{1/2}$, описываемых Voight-функциями с различными параметрами. Анализ всей совокупности экспериментальных данных позволил определить количество мод и характерные их энергии связи и полуширины.

Спектр поверхности Si(100) 2×1 хорошо согласуется с литературными данными [23–25]. Он включает в себя

моды верхних (S_u) и нижних (S_d) атомов димеров, моды атомов второго слоя (S_1) и две моды атомов третьего слоя (S_2 и S_2'). Нанесение первого слоя кобальта (2 \AA) приводит к исчезновению поверхностных мод подложки, что свидетельствует об утрате реконструкции поверхности. Объемная мода *B* кремния с ростом покрытия монотонно убывает. Вместе с тем в спектре появляются новые составляющие, сходные с модами, наблюдавшимися нами ранее при исследовании двухкомпонентных систем Co/Si(100) 2×1 и Fe/Si(100) 2×1 [19–21]. Так, мода *I* с энергией связи 99.61 eV, интенсивность которой незначительно увеличивается при дальнейшем росте пленки, является модой интерфейсного силицида CoSi, покрывающего поверхность кремниевой подложки. Почти одновременно с модой *I* появляется мода *C* с энергией связи 99.01 eV. Она является аналогом мод твердых растворов кремния в кобальте и кремния в железе и соответствует трехкомпонентному сплаву Co–Fe–Si. Как уже отмечалось, содержание кобальта и железа в данном сплаве меняется с ростом покрытия, приближаясь к 2 при покрытии 21 \AA , а концентрация растворенного кремния, наоборот, убывает, что приводит к уменьшению интенсивности моды *C* при покрытиях более 15 \AA . Следует также отметить, что затухание объемной моды *B* кремния происходит значительно медленней, чем в случае бинарных систем. Из этого следует, что пленка сплава Co–Fe–Si формируется в соответствии с островковым механизмом роста. Коалесценция островков происходит после нанесения $\sim 12 \text{ \AA}$ Co и Fe.

Интересной особенностью спектров является еще одна мода (*S*), которая появляется при покрытии 6 \AA и становится доминирующей при 21 \AA . Она характеризуется энергией связи 98.74 eV и соответствует монослойной пленке кремния, сегрегированного на поверхности образца. Сегрегация кремния на поверхности пленки Co–Fe–Si, так же как и в случае бинарных систем, объясняется меньшей свободной энергией поверхности кремния по сравнению со свободной энергией сплава [19–21].

Таким образом, реактивная эпитаксия, проводимая при температуре, не превышающей 180°C , не позволяет непосредственно сформировать пленку сплава Гейслера Co_2FeSi . Хотя соотношение концентраций Co и Fe в пленке почти равно двум, содержание кремния в ней существенно ниже требуемого значения (25%). Проводить ростовой процесс при более высоких температурах не целесообразно, так как при этом ухудшается морфология пленки из-за усиления островкового механизма роста. Более перспективным путем является послеростовой отжиг уже сформированной сплошной пленки.

Отжиг образцов проводился путем ступенчатого повышения температуры в диапазоне до 300°C . Установлено, что послеростовой отжиг при температуре 240°C существенно влияет на элементный и фазовый составы сформированной пленки. Содержание в ней кремния становится практически равным содержанию железа. Соотношение же концентраций кобальта и железа при

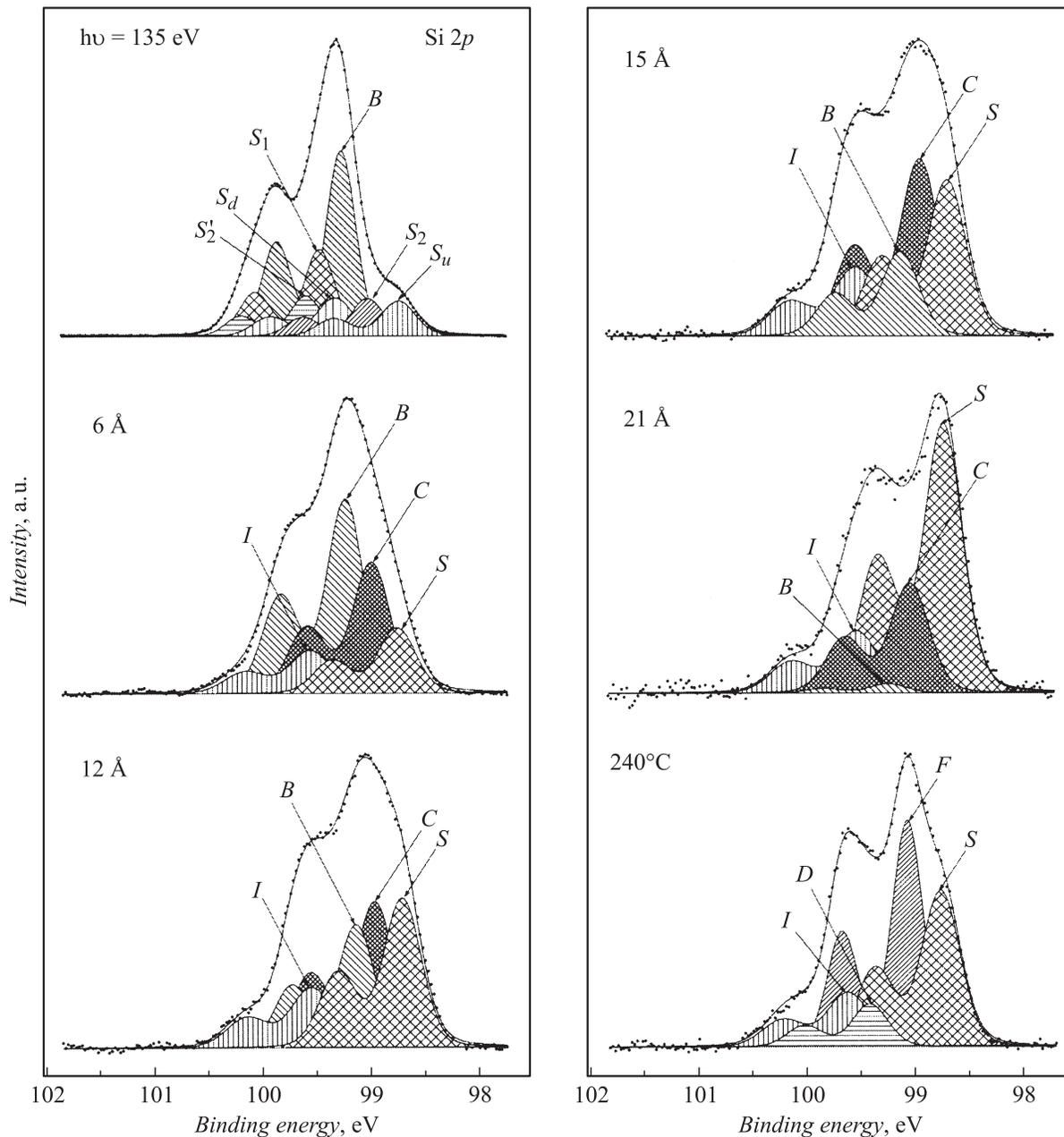


Рис. 1. Спектры фотовозбужденных Si 2*p*-электронов, характеризующие разные стадии роста пленки сплава Гейслера Co₂FeSi на поверхности Si(100)2 × 1, а также результаты разложения спектров на составляющие.

этом остается равным двум. Таким образом, элементный состав пленки полностью соответствует стехиометрическому составу соединения Co₂FeSi.

Спектр Si 2*p*-электронов, иллюстрирующий влияние послеростового отжига на фазовый состав синтезированной пленки, приведен в нижней части правого столбца рис. 1. Из него видно, что результатом отжига является трансформация моды *C* в моды *F* сплава Co₂FeSi, которая характеризуется существенно меньшей полушириной (0.29 eV) и становится доминирующей в спектре. Заметим также, что приведенное значение почти совпадает с аналогичным параметром объемной мо-

ды *B* монокристаллического кремния (0.28 eV), и это свидетельствует о достаточно упорядоченной структуре сформированного сплава Гейслера.

Обратимся теперь к результатам исследования магнитных свойств формируемых пленок. Типичные спектры Co 3*p*- и Fe 3*p*-электронов, измеренные после намагничивания образца в двух противоположных направлениях (↑ и ↓), параллельных поверхности, показаны в левой части рис. 2. Из него видно, что при дозе напыления 9 Å для обоих элементов спектры $I_{\uparrow}(E)$ и $I_{\downarrow}(E)$ практически совпадают. Это же наблюдается и при меньших покрытиях, что свидетельствует об

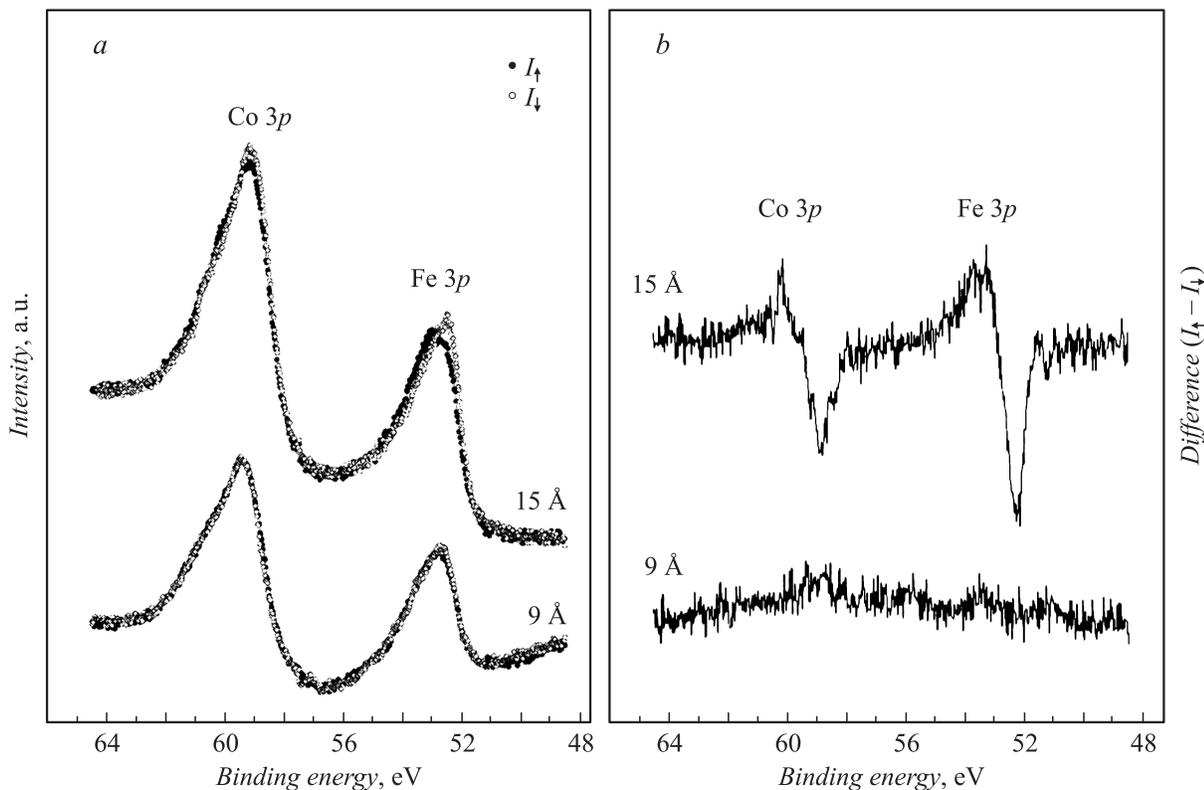


Рис. 2. Спектры $3p$ -электронов кобальта и железа, измеренные для двух противоположных направлений намагниченности пленок разной толщины (а) и соответствующие им разностные спектры (б).

отсутствию остаточной намагниченности пленок вдоль поверхности. Магнитный линейный дихроизм фотоэмиссии $3p$ -электронов Co и Fe возникает и резко усиливается при покрытиях, превышающих 13 \AA , когда в спектрах $I_{\uparrow}(E)$ и $I_{\downarrow}(E)$ появляются систематические различия. Максимумы спектров $I_{\downarrow}(E)$, как это демонстрируют данные, приведенные на рис. 2 для 15 \AA , становятся более острыми и смещаются в область меньших энергий связи. Особенно четко эти различия видны на разностных кривых $I_{\uparrow}(E) - I_{\downarrow}(E)$, показанных в правой части рис. 2. Таким образом, в данной области покрытий пленки становятся ферромагнитными, а их ферромагнитное упорядочение носит пороговый характер. Следует отметить, что покрытие, соответствующее этому порогу, практически совпадает с указанным выше покрытием, при котором происходит коалесценция островков сплава Co–Fe–Si.

Величина эффекта магнитного линейного дихроизма может быть охарактеризована магнитной асимметрией $S(E)$, которую обычно определяют следующим образом: $S(E) = [I_{\uparrow}(E) - I_{\downarrow}(E)] / [I_{\uparrow}(E) + I_{\downarrow}(E)]$. Количественной мерой ферромагнитного упорядочения пленки является амплитуда магнитной асимметрии $A = [S(E)_{\max} - S(E)_{\min}] \times 100$. В случае многокомпонентных систем она может быть определена для атомов каждого элемента, и ее величина пропорциональна среднему магнитному моменту соответствующих ато-

мов [17,18]. В нашем случае величина амплитуды A как для кобальта, так и для железа в области за порогом монотонно увеличивается, достигая насыщения в области покрытий $18\text{--}20 \text{ \AA}$. Следует заметить, что максимальное значение величины A для атомов железа (21.5%) существенно выше аналогичной величины (16%) для пленки Fe, сформированной на поверхности Si(100) 2×1 . В то же время для атомов кобальта амплитуда магнитной асимметрии оказалась, наоборот, более низкой (12%), чем для бинарной системы Co/Si (18%) [20]. Наконец, отметим, что для синтезированного сплава Гейслера величина A , характеризующая атомы железа, вдвое выше соответствующего значения атомов кобальта. Отсюда следует, что магнитный момент атомов Fe в Co_2FeSi в 2 раза больше, чем атомов Co. Данный вывод согласуется с результатами работы [26].

Заключение

Таким образом, полученные результаты демонстрируют возможность использования реактивной эпитаксии и послеростового отжига образца для синтеза тонких пленок сплава Гейслера Co_2FeSi на поверхности Si(100) 2×1 .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-02-00632) и Российско-германской лаборатории в HZB BESSY.

Список литературы

- [1] *Katsnelson M.I., Irkhin V.Yu., Chioncel L., Lichtenstein A.I., de Groot R.A.* // *Rev. Mod. Phys.* 2008. Vol. 80. N 2. P. 315–378.
- [2] *Inomata K., Wojcik M., Jedryka E., Ikeda N., Tezuka N.* // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77. P. 214 425 (9).
- [3] *Еремеев С.В., Кульков С.С., Кулькова С.Е.* // *ФТТ.* 2008. Т. 50. Вып. 2. С. 250–260.
- [4] *Khosravizadeh Sh., Javad Hasshemifar S., Hady Akbarzadeh* // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 79. N 23. P. 235 203 (10).
- [5] *Kumar M., Nautiyal T., Auluck S.* // *J. Phys.: Condens. Mater.* 2009. Vol. 21. N 9. P. 196 003 (8).
- [6] *Wurmehl S., Kohlhepp J.T., Swagten H.J.M., Koopmans B., Blum C.G.F., Ksenofontov V., Schneider H., Jakob G., Ebke D., Reiss G.* // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 2009. Vol. 42. N 9. P. 084 017 (7).
- [7] *Демидов Е.С., Подольский В.В.* // *Вестн. Нижегородского ун-та.* 2010. № 5 (2). С. 288–297.
- [8] *Liu Y., Shelford L.R., Kruglyak V.V., Hicken R.J., Sakuraba Y., Oogane M., Ando Y.* // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 81. N 9. P. 2 094 402 (12).
- [9] *Inomata K., Okamura S., Miyazaki A., Kikuchi M., Tezuka N., Wojcik M., Jedryka E.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. Vol. 39. N 5. P. 816–923.
- [10] *Wurmehl S., Fecher G.H., Kandpal H.C., Ksenofontov V., Felser C., Lin H.-J., Morais J.* // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72. N 18. P. 184 434 (9).
- [11] *Gloskovskii A., Barth J., Balke B., Fecher G.H., Felser C., Kronast F., Ovsyannikov R., Dürr H., Eberhard W., Schönhense G.* // *Phys. D: Appl. Phys.* 2006. Vol. 40. N 6. P. 1570–1575.
- [12] *Yamada S., Hamaya K., Yamamoto K., Murakami T., Mibu K., Miyao M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 96. N 8. P. 082 511 (3).
- [13] *Ando Y., Hamaya K., Kasahara K., Kishi Y., Ueda K., Sawano K., Sadoh T., Miyao M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94. N 18. P. 082 105 (3).
- [14] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И.* // *ЖТФ.* 2004. Т. 74. Вып. 10. М. 1–34.
- [15] *Roth Ch., Hillebrecht F.U., Rose H.B., Kisker E.* // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol. 70. N 22. P. 3479–3482.
- [16] *Sirotti F., Rossi G.* // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 49. N 22. P. 15 682–15 687.
- [17] *Bansmann J., Lu L., Meives-Broer K.H., Schlatholter T., Braun J.* // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 60. N 19. P. 13 860–13 868.
- [18] *Bansmann J., Senz V., Lu L., Bettac A., Meives-Broer K.H.* // *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* 2000. Vol. 106. N 2. P. 221–232.
- [19] *Pronin I.I., Gomoynova M.V., Malugin D.E., Vyalikh D.V., Dedkov Yu.S., Molodtsov S.L.* // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 104. N 10. P. 104 914 (10).
- [20] *Пронин И.И., Гомоюнова М.В., Соловьев С.М., Вилков О.Ю., Вялых Д.В.* // *ФТТ.* 2011. Т. 53. Вып. 3. С. 573–578.
- [21] *Гомоюнова М.В., Гребенюк Г.С., Пронин И.И.* // *ЖТФ.* 2011. Т. 81. Вып. 6. С. 120–124.
- [22] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Малыгин Д.Е., Галль Н.Р., Вялых Д.В., Молодцов С.Л.* // *ФТТ.* 2005. Т. 47. Вып. 10. С. 1901–1906.
- [23] *Pi T.-W., Ouyang J.-C., Wen J.-F., Tien L.-C., Hwang J., Cheng C.-P., Wertheim G.K.* // *Surf. Sci.* 2002. Vol. 514. P. 327–331.
- [24] *Koh H., Kim J.W., Choi W.H., Yeom H.W.* // *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 67. N 7. P. 073 306 (4).
- [25] *Gomoynova M.V., Malygin D.E., Pronin I.I.* // *Surf. Sci.* 2007. Vol. 601. N 21. P. 5069–5079.
- [26] *Thoene J., Chadov S., Fecher G., Felser C., Kübler J.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. Vol. 42. N 8. P. 18 403 (6).