

Выращивание гетероэпитаксиальных структур EuO/Si и EuO/SrO/Si методом молекулярно-пучковой эпитаксии

© П.Е. Тетерин^{†¶}, Д.В. Аверьянов⁺, Ю.Г. Садофьев^{†¶¶}, О.Е. Парфенов⁺, И.А. Лихачев⁺, В.Г. Сторчак⁺

⁺ НИЦ „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

^{*} Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
115409 Москва, Россия

[†] Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

(Получена 23 мая 2014 г. Принята к печати 15 июня 2014 г.)

Эпитаксиальные пленки EuO толщиной до 60 нм были выращены методом молекулярно-пучковой эпитаксии как непосредственно на Si(001), так и с использованием буферного слоя SrO. Контроль кристаллического состояния пленок проводился *in situ* с помощью дифракции быстрых электронов. Высокое кристаллическое совершенство полученных пленок установлено *ex situ* методами рентгеновской дифрактометрии и обратного резерфордского рассеяния.

1. Введение

Одной из приоритетных задач спинтроники является создание устройств на основе полупроводниковых материалов. Успешная реализация данного направления позволит резко повысить функциональность уже существующих полупроводниковых элементов, внедрив дополнительные операции, основанные на манипуляции спином электрона. Однако классический наиболее широко распространенный полупроводниковый материал, Si, является немагнитным (энергия электрона в нем не зависит от ориентации спина) и в чистом виде не может быть использован для указанных целей. Использование разбавленных магнитных полупроводников не может должным образом решить эту проблему из-за слабости их магнитных свойств, а также их сильной неоднородности. Выходом из создавшегося положения может являться подход, основанный на использовании инжектированного в кремний спин-поляризованного тока.

Исследования, проведенные в этом направлении, показали, что использование ферромагнитных металлов с целью инжекции спин-поляризованных электронов требует введения дополнительного слоя диэлектрика на границе металл–полупроводник для решения проблемы рассогласования проводимостей. В то же время при использовании полупроводниковых материалов в качестве инжекторов спина рассогласование проводимостей может устраняться более просто — путем подбора соответствующей степени легирования полупроводникового контакта.

В этом контексте ферромагнитный полупроводник EuO считается наиболее перспективным для создания спинтронных устройств. EuO является единственным магнитным бинарным оксидным полупроводником, который термодинамически стабилен в контакте с кремнием. Стехиометрический EuO обладает запрещенной зоной 1.12 эВ при комнатной температуре. Ниже температуры

ферромагнитного перехода $T_c = 69$ К зона проводимости EuO расщеплена по спину на 0.6 эВ, в результате чего спиновая поляризация носителей может достигать почти 100% [1]. Проводимость EuO можно регулировать путем допирования редкоземельными элементами (например, лантаном или гадолинием) или вакансиями кислорода (EuO_{1-x}) без уменьшения степени спиновой поляризации электронов. Все это говорит об уникальности EuO при его использовании в качестве полупроводникового контакта — инжектора спина.

Однако на процесс выращивания EuO на Si накладывается ряд ограничений, связанных со значительным рассогласованием решеток (5.3%), тенденцией подложки Si к окислению, а также возможностью образования немагнитных высших оксидов европия. За последние десятилетия многими научными группами активно исследовалась возможность выращивания EuO как на кремнии, так и на других подложках. Был найден способ выращивания монокристаллических пленок EuO на Si с использованием промежуточного буферного слоя SrO, однако высококачественных монокристаллических пленок, выращенных непосредственно на кремнии, так и не было получено.

2. Эксперимент

Пленки EuO выращивались в установке молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) Riber Compact 12, сконфигурированной для роста оксидов, с предельным давлением остаточных газов $< 10^{-10}$ Торр. В качестве подложек использовались пластины кремния (001) с отклонением от точной ориентации в пределах 0.5° . Все материалы испаряли из молекулярных источников с резистивными испарителями и тиглями из нитрида бора (BN). Температуры ячеек измеряли с помощью термопары. Термопару использовали также и в качестве датчика сигнала в цепи управления температурой подложки. Однако абсолютное значение температуры контролировали с помощью инфракрасного пирометра Photrix с рабочей

[¶] E-mail: teterein_pe@nrcki.ru

^{¶¶} E-mail: sadofyev@hotmail.com

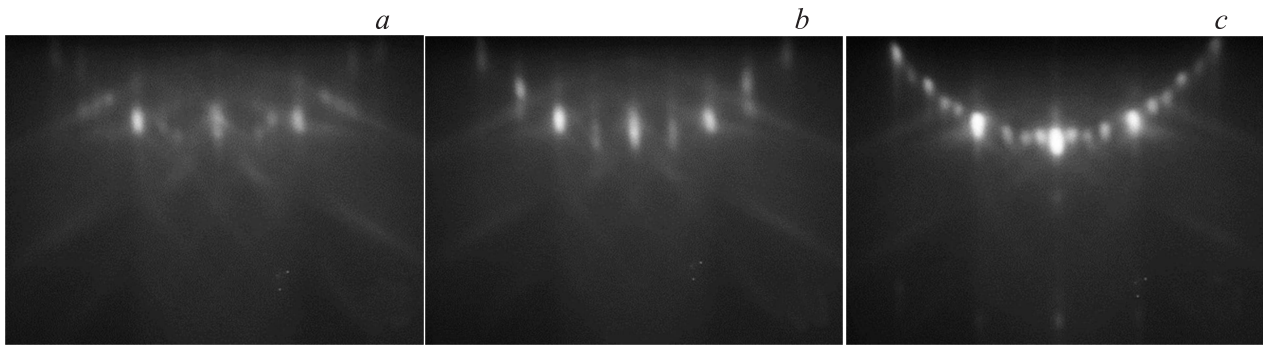


Рис. 1. Характерные картины ДБЭ в любом из эквивалентных направлений $[110]$ на поверхностных фазах Sr-Si и Eu-Si (2×3) + (3×2) (a), (1×2) + (2×1) (b), (1×5) + (5×1) (c).

длиной волны $0,9 \text{ мкм}$ и минимальной температурой регистрации 270°C . В качестве инструмента контроля *in situ* использовали дифракцию быстрых электронов (ДБЭ). Интенсивность молекулярного пучка кислорода в камере регулировали с помощью устройства прецизионной подачи газа на основе баратрона. Устройство поддерживало стабильное давление кислорода на уровне $\geq 5 \cdot 10^{-10} \text{ Торр}$.

Удаление слоя естественного оксида с поверхности подложки кремния производили в вакууме путем нагрева подложки до температуры $T_s = 950^\circ\text{C}$ и последующего экспонирования в потоке атомов Eu или Sr при осуществлении реакций



в результате которых на поверхности подложки кремния формировались оксиды, способные испаряться при используемой температуре.

Необходимым признаком очистки поверхности являлось наблюдение перестройки поверхностной атомной структуры, возникающей из-за образования у поверхностных атомов Si двух свободных связей. Для кремния ориентации (001) характерно образование поверхностной структуры, период которой в одном из латеральных направлений $[110]$ увеличивается в 2 раза, в другом остается тем же самым (обозначение (2×1)). Так как на чистой поверхности кремния ориентации (001) формируются ступени одноатомной высоты и эквивалентные направления соседних ступеней развернуты на 90° , в результате образуется двухдоменная реконструкция, обозначаемая как $(2 \times 1) + (1 \times 2)$.

Выращивание слоев EuO на кремнии осложняется рядом причин. Возможно образование нежелательных высших оксидных фаз, Eu_3O_4 , Eu_2O_3 , обусловленных наличием у Eu более высокой степени окисления $3+$. Кроме того, на интерфейсе EuO/Si может образовываться силицид европия EuSi_2 . Наконец, не исключено образование оксида кремния при подаче кислорода в камеру роста, если температура подложки кремния достаточно

высока. Для устранения вероятности появления первых двух фаз используют отлаженный при выращивании пленок EuO на других подложках (в частности, из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ)) режим дистилляции: пленки выращивают при некотором избытке атомов Eu , а температуру подложки подбирают таким образом, чтобы атомы Eu , не образовавшие химической связи с кислородом, десорбировались с поверхности. Однако такой режим роста тяжело осуществим при использовании подложек Si . Он требует высоких температур подложки ($T_s \approx 400^\circ\text{C}$) для испарения европия, при которых скорости реакций окисления Si , а также образования EuSi_2 весьма велики. В связи с этим в работах [2–4] использован промежуточный буферный слой SrO . Обладая практически идентичным с EuO параметром решетки, SrO не образует высших оксидов при температурах ниже 400°C . Кроме того, для предотвращения окисления Si проводится процедура образования субмонослоя силицида стронция. Его формирование производят при осаждении атомов Sr на нагретую до высоких температур ($560\text{--}650^\circ\text{C}$) подложку с реконструированной поверхностью. При таких температурах формирование объемного SrSi_2 невозможно из-за высокой скорости реиспарения физически адсорбированных на поверхности атомов стронция. При осаждении субмонослойного покрытия атомов стронция ненасыщенные связи верхнего слоя атомов кремния насыщаются, образуя ряд новых поверхностных фаз, зависящих от степени покрытия поверхности стронцием. Заполнение ненасыщенных связей уменьшает вероятность окисления поверхности кремния на следующем этапе роста. При открытии потока атомов Sr нами наблюдалась целая совокупность поверхностных фаз, последовательно изменяющихся как $(2 \times 3) + (3 \times 2) \rightarrow (1 \times 2) + (2 \times 1) \rightarrow (1 \times 5) + (5 \times 1)$ (рис. 1, a, b, c). Конечная образующаяся поверхностная фаза зависит от температуры подложки и может регулироваться этим параметром. Выбор конкретной поверхностной фазы для дальнейшего выращивания на ней SrO неоднозначен. Так, авторам работы [3] удавалось успешно выращивать эпитаксиальные пленки SrO на поверхностных фазах $(2 \times 3) + (3 \times 2)$ и $(1 \times 2) + (2 \times 1)$. Проведен-

ные нами эксперименты по формированию пленок SrO на поверхностных фазах $(1 \times 2) + (2 \times 1)$ ($T_s = 650^\circ\text{C}$), $(1 \times 5) + (5 \times 1)$ ($T_s = 560^\circ\text{C}$) и сравнению изображений ДБЭ, снятых в процессе роста, показали, что качество получаемых пленок одинаково. Вместе с тем ввиду того, что поверхностная фаза $(1 \times 5) + (5 \times 1)$ соответствует более высокой степени покрытия поверхности и надежнее закрывает доступ кислорода к Si, предпочтение было отдано выращиванию пленок именно на ней.

После формирования поверхностных фаз температуру подложки понижали до значения $T_s \approx 100^\circ\text{C}$, при котором одновременным открытием заслонки ячейки стронция (температура ячейки $T_{\text{Sr}} \approx 250^\circ\text{C}$) и впускного вентиля кислорода (характерное давление $P_{\text{O}_2} \approx 1 \cdot 10^{-8}$ Торр) начинали процесс выращивания SrO. После формирования первых нескольких монослоев, когда окисление кремния в кислородной атмосфере становится невозможным, температуру подложки постепенно поднимали до $T_s \approx 300\text{--}400^\circ\text{C}$. Рост при повышенных температурах позволяет уменьшить количество точечных дефектов в пленке. По окончании роста с целью улучшения кристаллического качества пленки SrO отжигали при температуре $T_s \approx 600^\circ\text{C}$. Конечная толщина выращиваемых нами пленок SrO составляла ~ 6 нм. Рефлексы от SrO на изображениях ДБЭ имели стержневидную форму, что говорит о выращивании гладкой монокристаллической пленки. Посторонние рефлексы на картинах ДБЭ в процессе роста не наблюдались.

Выращивание EuO на подслое SrO проводили в диапазоне температур подложки $450\text{--}500^\circ\text{C}$, в отличие от [5], при температуре ячейки Eu $T_{\text{Eu}} \approx 500^\circ\text{C}$ и давлении кислорода $P_{\text{O}_2} \approx 5 \cdot 10^{-9}$ Торр. При указанном соотношении параметров обеспечивался избыток атомов Eu на поверхности подложки, а за счет ее высокой температуры атомы Eu, не образовавшие химической связи с кислородом, реиспарялись, т.е. осуществлялся процесс дистилляции атомов европия [6]. Конечная толщина выращенных пленок EuO составляла $30\text{--}60$ нм. По окончании роста изготовленную структуру снова отжигали при $T_s \approx 550^\circ\text{C}$. Характерная конечная картина ДБЭ на пленке EuO показана на рис. 2. Изображение идентично картинам, получаемым при выращивании пленок SrO и EuO другими научными группами, и не уступает лучшим мировым результатам.

Непосредственно на кремнии пленки EuO выращивали по аналогии с вышеописанными экспериментами, но с некоторыми изменениями. Для предотвращения окисления также формировалась поверхностная фаза, однако вместо Sr был использован Eu. Атомы Eu осаждали на подложку, находящуюся при температуре 650°C . При этом наблюдалась точно такая же последовательность поверхностных фаз: $(2 \times 3) + (3 \times 2) \rightarrow (1 \times 2) + (2 \times 1) \rightarrow (1 \times 5) + (5 \times 1)$ (рис. 1, *a, b, c*). Однако следует заметить, что из одинаковой последовательности дифрактограмм отнюдь не следует, что в

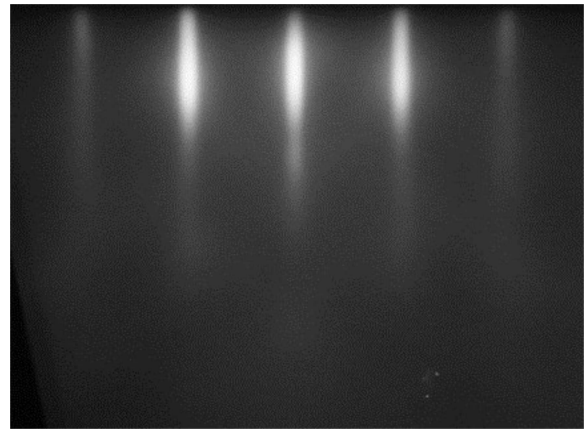


Рис. 2. Характерная картина ДБЭ в любом из эквивалентных направлениях [110] на пленках EuO, выращенных как с использованием буферного слоя SrO, так и без него.

прямом пространстве расположение атомов Eu и Sr, а также величины заполнения субмонослоя одинаковы. После формирования поверхностной фазы температуру подложки опускали до значения $T_s \approx 320\text{--}400^\circ\text{C}$, при котором начинали рост пленок EuO. Такой температуры следует придерживаться при росте первых $10\text{--}20$ монослоев EuO. Затем для улучшения кристаллического качества получаемых пленок температуру следует повысить до $T_s \approx 500^\circ\text{C}$. Постростовой отжиг образцов при температуре $T_s \approx 550^\circ\text{C}$ позволяет повысить их кристаллическое качество. Пониженная температура подложки в начале роста уменьшает вероятность окисления кремния. Несмотря на значительное рассогласование параметров решеток EuO и Si, типичная для гетероэпитаксии по механизму Странски–Крастанова стадия роста трехмерных островков, следующая за стадией псевдоморфного роста, не была выражена явным образом. На изображениях ДБЭ присутствовала слабая модуляция интенсивности вдоль стержней, однако картина с точечными рефлексами не наблюдалась. Результирующее изображение ДБЭ полностью идентично показанному на рис. 2. С целью предотвращения деградации при выносе на атмосферу, заключающейся в формировании высших оксидов Eu, все выращенные пленки закрывались слоем Al толщиной ~ 100 Å.

Исследования изготовленных образцов с помощью рентгеновской дифрактометрии показали, что пленки EuO, выращенные как с использованием буферного слоя SrO, так и без него (рис. 3), являются монокристаллическими и имеют ориентацию (001), как и подложка кремния. Положения рефлексов EuO свидетельствуют, что кристаллической решетке пленки EuO соответствует кубическая сингония $Fm\bar{3}m$, параметр решетки пленки EuO $a = 0.5138$ нм, аналогично [2].

Эпитаксиальность выращенных пленок также подтверждается снятыми спектрами обратного резерфордского рассеяния (рис. 4). Спектры снимались в разориенти-

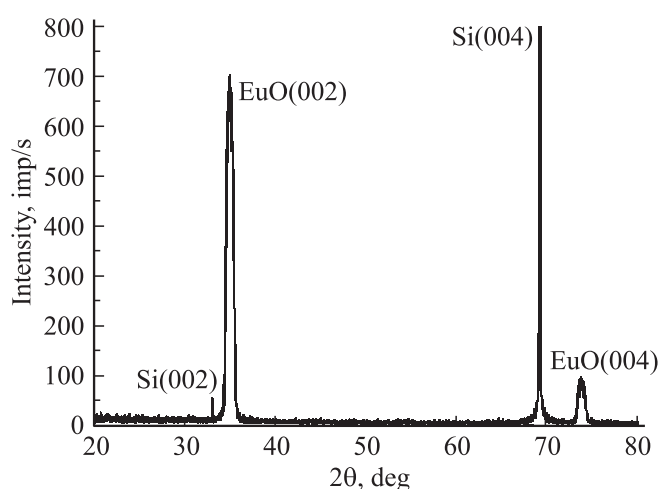


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма, снятая с образца $\text{Al}/\text{EuO}/\text{Si}$ с толщиной слоя $\text{EuO} \sim 30$ нм.

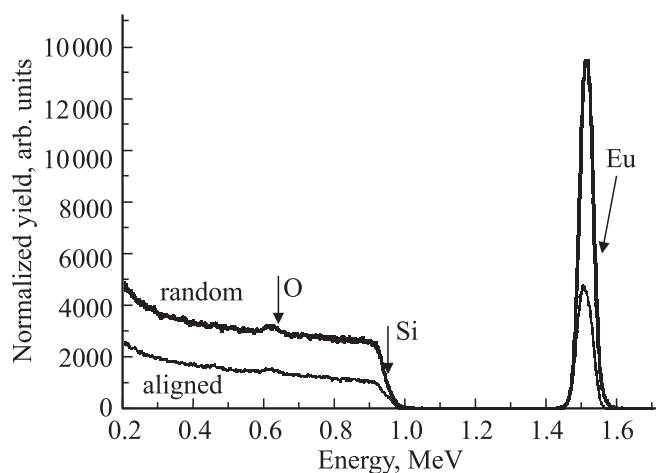


Рис. 4. Спектры обратного резерфордского рассеяния образца $\text{Al}/\text{EuO}/\text{Si}$ в двух режимах: разориентированном режиме (random) и режиме каналирования (aligned).

рованном режиме (random) — при угле падения ионов на образец, равном нескольким градусам к нормали, а также в режиме каналирования (aligned), при котором направление пучка падающих ионов точно совпадает с одним из кристаллографических направлений подложки (в данном случае при падении пучка на образец, отличающемся от нормального не более чем на 1°). При исследовании образцов с эпитаксиально выращенными пленками в режиме каналирования ускоренные ионы гелия движутся внутри них по змеевидным траекториям вдоль каналов, образованных параллельными рядами атомов. При этом обратный выход ионов сильно уменьшается, что проявляется в проседании интенсивности пиков от атомов, из которых пленка состоит. Именно такая ситуация наблюдается в изготовленных образцах.

3. Заключение

Определены параметры стабильного режима роста, позволяющие выращивать эпитаксиальные структуры EuO/SrO на подложках $\text{Si}(001)$. Впервые получены эпитаксиальные слои EuO непосредственно на кремнии. Факт получения эпитаксиальных слоев подтверждается как наблюдением за изменениями картин ДБЭ *in situ*, так и исследованиями полученных структур методами рентгеновской дифрактометрии и резерфордского обратного рассеяния вне камеры роста.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-07-00095 и грантом РНФ 14-19-00662.

Список литературы

- [1] P.G. Steeneken, L.H. Tjeng, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, D.-J. Huang. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 047 201 (2002).
- [2] J. Lettieri, V. Vaithyanathan, S.K. Eah, J. Stephens, V. Sih, D.D. Awschalom, J. Levy, D.G. Schlom. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 975 (2003).
- [3] J. Lettieri, J.H. Haeni, D.G. Schlom. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **20**, 1332 (2002).
- [4] A. Schmehl, V. Vaithyanathan, A. Herrnberger, S. Thiel, C. Richter, M. Liberati, T. Heeg, M. Röckerath, L.F. Kourkoutis, S. Mühlbauer, P. Böni, D.A. Muller, Y. Barash, J. Schubert, Y. Idzerda, J. Mannhart, D.G. Schlom. *Nature Materials*, **6**, 882 (2007).
- [5] C. Caspers, M. Müller, A.X. Gray, A.M. Kaiser, A. Gloskovskii, C.S. Fadley, W. Drube, C.M. Schneider. *Phys. Rev. B*, **84**, 205 217 (2011).
- [6] R. Sutarto, S.G. Altendorf, B. Coloru, M. Moretti Sala, T. Haupricht, C.F. Chang, Z. Hu, C. Schüßler-Langeheine, N. Hollmann, H. Kierspel, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, C.T. Chen, L.H. Tjeng. *Phys. Rev. B*, **79**, 205 318 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

Growth of heteroepitaxial EuO/Si and $\text{EuO}/\text{SrO}/\text{Si}$ structures by molecular beam epitaxy technique

P.E. Teterin⁺, D.V. Averyanov^{+*}, Yu.G. Sadofyev^{+†}, O.E. Parfenov⁺, I.A. Likhachev⁺, V.G. Storchak⁺

⁺ National Research Center „Kurchatov Institute“, 123182 Moscow, Russia

^{*} National Nuclear Research University „МЭФИ“, 115409 Moscow, Russia

[†] P.N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

Abstract Epitaxial thin films with thickness up to 60 nm have been grown by molecular beam epitaxy both on SrO sublayers and directly on $\text{Si}(001)$ substrates. Crystal structure has been controlled *in situ* by reflection high energy electron diffraction. *Ex situ* studies by X-ray diffraction and Rutherford backscattering have confirmed high crystalline quality of the films.