

06.5;07.4

## Формирование монокристаллических пленок сплава Гейслера на основе соединения CoFeMnSi на подложке MgO

© И.В. Верюжский, А.С. Приходько, Ф.А. Усков, Ю.Е. Григорашвили, Н.И. Боргардт

Национальный исследовательский университет „МИЭТ“, Зеленоград, Москва, Россия

E-mail: scme@miee.ru, sashaprixodko@gmail.com

Поступило в Редакцию 11 июня 2024 г.

В окончательной редакции 17 сентября 2024 г.

Принято к публикации 21 сентября 2024 г.

Метод импульсного лазерного осаждения применен для выращивания на атомарно-гладкой поверхности подложки MgO (100) тонких пленок CoFeMnSi, представляющих интерес для современной спинтроники. Оптимизация температуры подложки, энергии и частоты импульсов лазерного источника позволила сформировать сплошные, однородные по толщине монокристаллические пленки без последующего высокотемпературного отжига. С помощью электронно-микроскопических исследований и дифракционного анализа образцов поперечного сечения выращенных на подложке пленок продемонстрировано, что они имеют совершенную кубическую кристаллическую структуру. Показано, что атомные плоскости CoFeMnSi {202} сопрягаются с параллельными им плоскостями подложки MgO {020}, а рассогласование между их межплоскостными расстояниями, равное 4.65%, приводит к образованию дислокаций несоответствия на границе раздела.

**Ключевые слова:** спинтроника, бесщелевой полупроводник, сплав Гейслера, импульсное лазерное осаждение, электронная микроскопия.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.22.59139.20019

Спиновые бесщелевые полупроводники на основе сплавов Гейслера, в число которых входит четверное соединение CoFeMnSi (далее CFMS), представляют интерес для приложений в спинтронике благодаря своим уникальным электрическим и магнитным характеристикам [1,2]. Для их зонной структуры характерно касание зоны проводимости и валентной зоны на уровне энергии Ферми для носителей заряда с одним направлением спина и наличие запрещенной зоны для носителей с противоположно ориентированными спинами [1]. Поэтому в соединениях CFMS можно реализовать 100% спиновую поляризацию [3] и использовать эффект Холла для „разделения“ спин-поляризованных электронов и дырок. По сравнению с тройным соединением Co<sub>2</sub>FeSi, которое в [4] выращивалось на подложках Si, свойства сплава CFMS меньше зависят от возможных перестановок атомов разных сортов внутри кристаллических ячеек в процессе роста материала [5]. Также пленки на основе CFMS характеризуются высокой температурой Кюри ( $T_c \approx 763$  К для объемного образца), и их намагниченность насыщения  $M_s$  составляет порядка  $3.49 \mu_B/\text{f.u.}$  [6] и подчиняется правилу Слэтера–Полинга [7].

Для применения сплавов Гейслера на основе четверных соединений в приборных приложениях спинтроники [2], например для создания магнитных туннельных переходов [8], необходимо формирование тонких монокристаллических пленок на поверхности оксидных материалов, среди которых особое место занимает MgO. Структурные и магнитные свойства тонких пленок CFMS, выращенных методом магнетронного распыления

на „чистых“ и покрытых тонким слоем Si монокристаллических подложках MgO (100), изучались в [9,10].

В настоящей работе кристаллические пленки CFMS формировались на подложке MgO (100) методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) без их последующего отжига. В процессе роста их структурное совершенство контролировалось методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО), а последующие структурные исследования выращенных пленок проводились с применением просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Для выращивания пленок в установке импульсного лазерного осаждения с Krf-лазером CL-7100 (длина волны излучения 248 nm) распрылся сплав Гейслера CoFeMnSi, состоящий из компонентов с чистотой 99.9%. Для определения состава атмосферы в ростовой камере использовался масс-спектрометр, температура подложки с обеих ее сторон измерялась двумя пирометрами. Рост тонких пленок CFMS контролировался с помощью встроенной в установку ИЛО системы регистрации картин ДБЭО. Для проведения структурных исследований выращенной на подложке пленки образцы поперечного сечения, параллельного плоскости MgO (001), готовились методом *in situ* lift-out [11] в электронно-ионном микроскопе Helios Nanolab 650. Полученные образцы изучались методами ПЭМ и электронной дифракции в приборе FEI Titan Themis 200 с корректором сферической aberrации объективной линзы при ускоряющем напряжении 200 kV.

Химически чистые монокристаллические подложки MgO (100), хранившиеся в специализированной ваку-

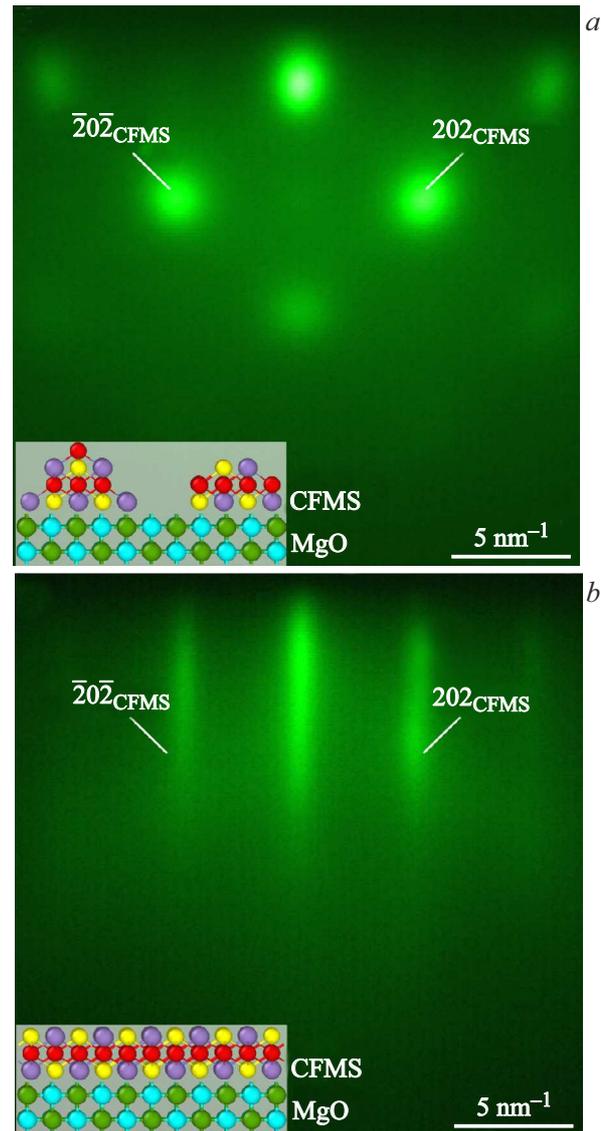
умной упаковке, перед выращиванием на них пленок CFMS подвергались термической обработке в атмосфере кислорода в ростовой камере установки при давлении  $P = 10^{-2}$  Па и температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 3 h. После проведенного отжига перед непосредственным нанесением пленок CFMS подложки выдерживались в камере около 1 h при температуре  $650^\circ\text{C}$  и остаточном давлении  $P = 10^{-5}$  Па, при котором осуществлялся последующий рост пленок.

Температура подложки оказывает влияние на миграцию осаждаемых атомов на ее поверхности. При низкой температуре затрудняется перемещение атомов мишени по поверхности подложки и занятие ими энергетически выгодных позиций, что приводит к формированию слоя с поликристаллической атомарной структурой. С другой стороны, если температура подложки слишком высокая, то возрастает миграционная подвижность атомов. В результате атомы материала мишени могут либо покидать поверхность подложки из-за десорбции, либо образовывать зародыши, коалесценция которых приводит к образованию зерен больших размеров. Проведенные эксперименты позволили установить, что температура подложки, равная  $650^\circ\text{C}$ , является оптимальной для выращивания пленок CFMS.

Поскольку длительность лазерных импульсов являлась постоянной, скорость испарения материала мишени и, следовательно, роста пленки определялась их энергией и частотой. При слишком большой энергии лазерного источника за время облучения мишени одиночным импульсом из нее выбивается значительное количество атомов, а возможно, даже их конгломератов. Вследствие этого происходит быстрый рост осажденного материала на подложке в виде отдельных кластеров, что не позволяет сформировать сплошную пленку CFMS. Поэтому в качестве оптимальной энергии лазерных импульсов выбиралось довольно низкое ее значение, которое составило примерно 150 мДж.

Скорость роста и атомная структура пленки существенно зависели от частоты генерации лазерных импульсов. Если она составляла несколько герц, то на подложке формировались пленки с несовершенной атомарной структурой, что связано с недостаточностью времени для встраивания осаждаемых атомов в энергетически выгодные позиции на поверхности подложки. Как показали эксперименты, этого времени оказывается достаточно при частоте генерации лазерных импульсов 0.5 Hz.

Сначала в процессе роста на поверхности подложки образовывались островки CFMS. Это подтверждается картиной ДБЭО (рис. 1, *a*), на которой визуализируются точечные рефлексы в результате дифракции электронов на атомных плоскостях CFMS. Для реализации сплошного формирования материала CFMS через каждые 65 лазерных импульсов, облучавших мишень, осуществлялась двухминутная временная задержка. Такие паузы во время процесса формирования пленки позволяли атомам осаждаемого материала заполнять пространство



**Рис. 1.** Картины дифракции быстрых электронов, отраженных от поверхности пленки CFMS на подложке MgO (100) с островковой структурой (*a*) и монокристаллической сплошной пленкой (*b*). На вставках схематически показаны атомарные структуры MgO со сформированными островками (*a*) и сплошной пленкой CFMS (*b*).

между сформированными островками. При толщине слоя CFMS более 2 nm островки сливались в сплошную пленку с монокристаллической структурой, о чем свидетельствуют непрерывные тяжи на картине ДБЭО (рис. 1, *b*).

ПЭМ-микрофотография поперечного сечения образца (рис. 2) демонстрирует, что выращенная на MgO (100) пленка CFMS является сплошной и атомарно-гладкой, ее толщина не меняется в латеральном направлении и составляет около 12 nm. На левой вставке к рис. 2 показана дифракционная картина, полученная от пленки CFMS и подложки вдоль направления MgO [001] с

применением селекторной диафрагмы, которая выделяет круглую область на образце диаметром 650 nm. Квадратом на этой вставке выделены рефлексы, соответствующие отражениям от плоскостей {200} подложки MgO, а ромбом указаны ближайшие к центру рефлексы от пленки CFMS, точечный вид которых свидетельствует о ее монокристалличности.

Положение рефлексов на дифракционной картине указывает на то, что кубические элементарные ячейки пленки CFMS (пространственная группа  $F\bar{4}3m$ ) и кристалла MgO (100) повернуты относительно друг друга на угол  $45^\circ$  вокруг направления MgO [100]. Такое взаимное расположение кристаллических решеток указывает на ориентирующее влияние трансляционной симметрии подложки на расположение атомов в выращенной пленке. При этом обеспечивается их согласование по плоскостям CFMS (202) и MgO (020), которые имеют близкое межплоскостное расстояние, что обуславливает возникновение составного рефлекса на дифракционной картине.

Полученные высокоразрешающие ПЭМ-изображения, одно из которых приведено на правой вставке к рис. 2, позволили непосредственно подтвердить совершенную кристаллическую структуру выращенной пленки, практически атомарно-плоскую границу между ней и под-

ложкой, а также визуализировать сопряжение атомных плоскостей CFMS (202) и MgO (020). На основе таких изображений с использованием известного значения параметра решетки MgO, равного 0.419 nm, установлено, что параметр решетки CFMS составляет 0.565 nm, что близко к данным [10,12]. Как видно из правой вставки к рис. 2, рассогласование межплоскостных расстояний CFMS (202) и MgO (020), составляющее 4.65%, приводит к образованию дислокаций несоответствия на границе раздела между подложкой и пленкой, расположенных на расстоянии 3.98 nm друг от друга. Результаты электронно-микроскопических исследований, аналогичные представленным на рис. 2, были получены для нескольких участков выращенной пленки. Они свидетельствуют о том, что при реализованном режиме роста на подложке MgO (100) формируется пленка CFMS с совершенной кристаллической структурой.

Таким образом, в работе продемонстрировано, что путем выбора оптимальных значений температуры подложки MgO, энергии и частоты генерации импульсного лазерного облучения мишени CoFeMnSi на поверхности MgO могут быть выращены атомарно-гладкие пленки CFMS со скоростью 2 nm/h, высокое кристаллическое совершенство которых подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии. Установленный режим роста позволяет исключить отжиг при формировании монокристаллических пленок CFMS, что является существенным преимуществом использованного подхода при создании гетероструктур спинтроники на их основе.

### Финансирование работы

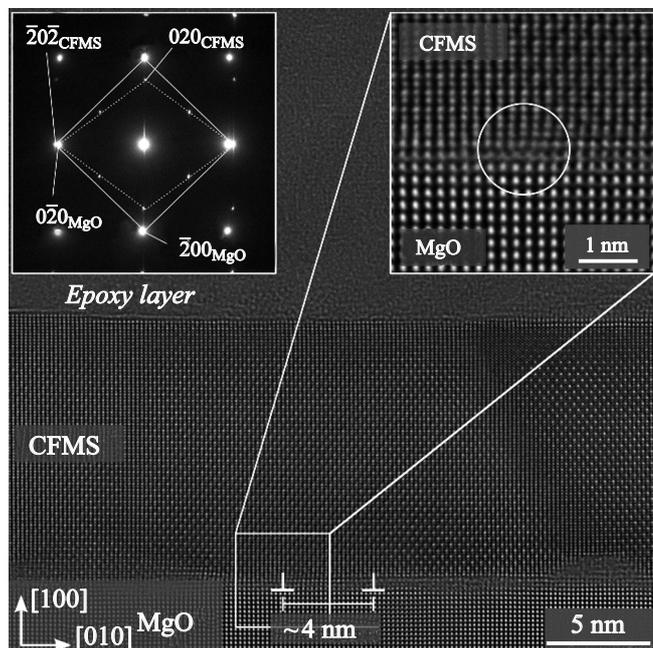
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (соглашение FSMR-2024-0004) с использованием оборудования ЦКП „Диагностика и модификация микроструктур и нанобъектов“.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] X.L. Wang, Phys. Rev. Lett., **100** (15), 156404 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.156404
- [2] K. Elphick, W. Frost, M. Samiepour, T. Kubota, K. Takamashi, H. Sukegawa, S. Mitani, A. Hirohata, Sci. Technol. Adv. Mater., **22** (1), 235 (2021). DOI: 10.1080/14686996.2020.1812364
- [3] J. Han, Y. Feng, K. Yao, G.Y. Gao, Appl. Phys. Lett., **111** (13), 132402 (2017). DOI: 10.1063/1.4999288
- [4] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин, ЖТФ, **81** (11), 130 (2011). [M.V. Gomoyunova, G.S. Grebenyuk, I.I. Pronin, Tech. Phys., **56** (11), 1670 (2011). DOI: 10.1134/S1063784211110107].
- [5] Y. Feng, H. Chen, H. Yuan, Y. Zhou, X. Chen, J. Magn. Magn. Mater., **378**, 7 (2015). DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.11.028



**Рис. 2.** Высокорастворяющая ПЭМ-микрофотография пленки CFMS на подложке MgO (100) с указанием положения двух дислокаций несоответствия и расстояния между ними. На левой вставке показана дифракционная картина, на которой рефлексы типа 020 подложки соединены сплошными линиями, а ближайшие к центру картины рефлексы от CFMS — пунктирными линиями. На правой вставке приведено увеличенное изображение, визуализирующее атомарную структуру CFMS в окрестности дислокации несоответствия, ядро которой располагается в центре окружности.

- [6] V. Mishra, V. Barwal, L. Pandey, N.K. Gupta, S. Hait, A. Kumar, N. Sharma, N. Kumar, S. Chaudhary, J. Magn. Mater., **552**, 168837 (2022). DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.169246
- [7] X. Tan, J. You, P. Liu, Y. Wang, Crystals, **9** (12), 678 (2019). DOI: 10.3390/cryst9120678
- [8] T. Tsuchiya, T. Roy, K. Elphick, J. Okabayashi, L. Bainsla, T. Ichinose, Z. Suzuki, M. Tsujikawa, M. Shirai, A. Hirohata, S. Mizukami, Phys. Rev. Mater., **3** (8), 084403 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.084403
- [9] Z.X. Chen, Y. Sakuraba, K. Masuda, X.D. Xu, L.S.R. Kumara, H. Tajiri, Y. Kotani, V. Kushwaha, A. Perumal, K. Hono, Acta Mater., **232**, 117958 (2022). DOI: 10.1016/j.actamat.2022.117958
- [10] L. Bainsla, R. Yilgin, J. Okabayashi, A. Ono, K. Suzuki, S. Mizukami, Phys. Rev. B, **96** (9), 094404 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.094404
- [11] L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie, Micron, **30** (3), 197 (1999). DOI: 10.1016/S0968-4328(99)00005-0
- [12] H. Fu, Y. Li, L. Ma, C. You, Q. Zhang, N. Tian, J. Magn. Mater., **473**, 16 (2019). DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.10.040