

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.621

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СТАТИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК FeGa, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

© 2019 г. И Жан^{a, b, *}, Мателлип Тарган^a, Чао Йюань Хуан^a, Тао Вань^a,
ФэйФэй Ван^b, ВанЖу Ши^b

^aВедущая лаборатория материалов и приборов оптоэлектроники, Шанхайский университет,
Гуилинь роад 100, Шанхай, 200234 Народная Республика Китай

^bКолледж математики и наук, Шанхайский Университет, Шанхай, 200234 Народная Республика Китай

*e-mail: yzhang@shnu.edu.cn

Поступила в редакцию 25.12.2017 г.

После доработки 22.05.2018 г.

Принята к публикации 04.02.2019 г.

Методом импульсного лазерного осаждения на подложки, находящиеся при разных температурах, получены тонкие пленки FeGa. В качестве материалов для подложек выбраны GaAs с ориентацией (100) и Si с ориентацией (001). Было показано, что в зависимости от температуры подложки наблюдаются большие изменения статических магнитных свойств пленки FeGa, что, в основном, связано с различием кристаллических текстур. При использовании рентгеновской дифракции обнаружено наличие фазового перехода первого рода типа порядок–беспорядок между фазами: $D0_3$ -упорядоченная зернистая фаза и ОЦК-кристаллическая структура α -Fe ($A2$). Дифракционный пик от плоскости FeGa (001) можно было наблюдать, когда подложка GaAs находилась при 400 и 600°C, что соответствовало упорядоченной зернистой фазе $D0_3$. Дифракционный пик, соответствующий плоскости (110) структуры ОЦК $A2$, проявлялся при 800°C. Однако в пленке FeGa на подложке Si не было выявлено структурных трансформаций. Изменения магнитных свойств в этом случае могут быть, в основном, связаны с изменением шероховатости гетерограницы и несоответствием параметров решеток FeGa и Si.

Ключевые слова: магнитострикционная пленка, магнитомягкая пленка, текстура, галфенол

DOI: 10.1134/S001532301907012X

ВВЕДЕНИЕ

Магнитоэлектрические (МЭ) датчики, в последние годы привлекающие всеобщее внимание, состоят из пьезоэлектрической и магнито-стрикционной двухслойной системы. В МЭ-гетероструктурах эффект связи между электрическим и магнитным упорядочениями достигается деформацией, вызванной электрическим полем, посредством комбинации обратного пьезоэлектрического эффекта и магнито-стрикции на границе раздела. Как правило, превосходные свойства магнитомягкого материала [1] и большая магнито-стрикция [2] являются необходимыми факторами для магнитного слоя в МЭ-системе. Но традиционные для МЭ-приложений магнитные материалы, такие как TbDyFe, CoFeSiB и т.д., едва ли могут одновременно обладать и теми, и другими выдающимися характеристиками [3–5]. Однако в этом смысле сплав FeGa представляет собой перспективный материал из-за его большой константы магнито-стрикции, высокой на-

магниченности насыщения и малой коэрцитивной силы, отличных механических свойств [6–8]. Недавно пленка FeGa стала важным материалом ферромагнитной фазы в МЭ-пленке. Например, пленки на основе FeGa нашли применение в технических областях, связанных с микромашиной обработкой и микросистемами [9, 10].

В литературе сообщается о нескольких способах получения тонкой пленки FeGa при комнатной температуре, включая электроосаждение [11, 12], распыление ионного пучка [13] и магнитное распыление [14]. Для получения монокристаллического FeGa эффективным способом является молекулярно-лучевая эпитаксия [15]. Предыдущие исследования показали, что сплав FeGa имеет ряд структурных фаз, таких как $A2$, $D0_3$, $L1_2$ и т.д. [16–18]. Исследованная ОЦК $A2$ -фаза или зафиксированное увеличение объема $D0_3$ -фазы в ОЦК структуре является необходимым предварительным условием для получения высокоэффективных магнито-стрикционных сплавов. Подходящая

подложка и соответствующая температура роста являются очень важными факторами для контроля кристаллографической ориентировки. Обычно монокристаллический Si широко используется в качестве подложки для осаждения FeGa. Однако монокристаллическая подложка GaAs с ориентацией (100) имеет меньшее рассогласование параметра решетки с упорядоченной зернистой $D0_3$ -фазой FeGa, чем Si [19]. В нашей предварительной работе мы обнаружили, что аморфную и нанокристаллическую пленку легче формировать при комнатной температуре [20]. Для того чтобы получить ориентированную пленку FeGa и замечательные магнитные свойства, температуру осаждения в процессе выращивания следует увеличить.

Имеются данные, что для поликристаллического многофазного сплава FeGa фазы $A2$, $D0_3$, $L1_2$ сосуществуют в быстро закаленных материалах [16]. Смесь только фаз $A2$ и $D0_3$ наблюдали в случае сплава, полученного в дуговой печи [17]. Эпитаксиальная пленка FeGa со структурой $A2$ была изготовлена с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии [18]. Из приведенного выше обзора можно заключить, что степень упорядочения, вероятно, будет очень чувствительна к особенностям получения сплава. Импульсное лазерное осаждение (ИЛО), вид процесса, широко используемый при получении высококачественных тонких пленок, который может точно поддерживать атомное соотношение и температуру, почти не известен как метод получения пленок FeGa. В настоящей работе мы успешно изготовили пленки FeGa на подложке GaAs с ориентацией (100) и подложке Si с ориентацией (001) с использованием импульсного лазерного осаждения и исследовали влияние температуры подложки на структуру и магнитные свойства тонкой пленки FeGa.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение пленки FeGa проводили на (100)-ориентированную подложку GaAs и на (001)-ориентированную монокристаллическую подложку Si (приобретены у Hefei Kejing Materials Technology Co., LTD, Хэфэй, Китай) с помощью импульсной лазерной системы осаждения (эксимерный лазер KrF высокой мощности, COMPEXProTM 201 F, длина волны $\lambda = 248$ нм) с базовым давлением ниже 6×10^{-7} Торр. Все образцы были изготовлены при комнатной температуре. Мишень сплава FeGa (отношение атомов Fe/Ga составляет 80/20) коммерчески доступна (приобретена у Zhongnuo New Materials Co., LTD, Пекин, Китай). Чистота и диаметр мишени составляли 99.99% и 1 дюйм соответственно. Площадь подложки GaAs и Si составляла 1×1 см². Перед осаждением подложки из Si очищали стандартными

процедурами очистки RCA. Подложку GaAs очищали ацетоном, метанолом и деионизированной водой в течение 5 мин. Плотность и частоту лазерной энергии поддерживали постоянными: 1.67 Дж/см² и 5 Гц соответственно. Расстояние от подложки до мишени составляло 5 см. Пленку FeGa осаждали при различных температурах подложки: 400, 600 и 800°C. Время осаждения составляло 40 мин. Во время осаждения скорость вращения подложки и мишени составляла 6 и 7.5 об./мин соответственно.

Толщину пленки определяли поверхностными профилометрическими измерениями. Исследование топографии поверхности образцов было проведено с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) (Asylum Research MFP-3D, США). Морфологию пленки определяли с помощью полевоемиссионного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (Hitachi S-4800, Япония), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС). Рентгеновские дифракционные спектры регистрировали на аналитическом дифрактометре (Bruker D8 Focus X, Германия) в CuK_α -излучении с $\lambda = 0.155418$ нм. Измерения намагниченности проводили при комнатной температуре в магнитном поле до 5 кЭ в конфигурации, когда направление магнитного поля было параллельно (in plane) или перпендикулярно (out of plane) плоскости образца, с использованием вибрационного магнитометра (BM) (Lake-shore 7404, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные изображения поверхности тонких пленок FeGa по данным СЭМ, полученных при разных температурах подложки, показаны на рис. 1. Высококачественную сплошную пленку можно получить при температуре подложки GaAs 400°C (рис. 1а), пленка является гладкой, а размер зерна очень мал. Образование очень мелких зерен при осаждении пленки при 400°C происходит из-за слабой поверхностной диффузии атомов при низкой температуре подложки. Однако при увеличении температуры подложки размер зерна, очевидно, увеличивается. Когда температура подложки достигает 800°C (рис. 1в), атомы имеют более высокую энергию, они склонны образовывать связи с локальными соседями и, в конечном итоге, формируют отдельные гранулы. Размер гранул составляет от 50 до 500 нм.

Изображение тонкой пленки FeGa, нанесенной на подложку Si при разных температурах, показана на рис. 1д, 1е, 1ж. Из-за большого рассогласования параметров решеток FeGa и Si поверхность пленки меняется от мелкозернистой до гранулированной с ростом температуры подлож-

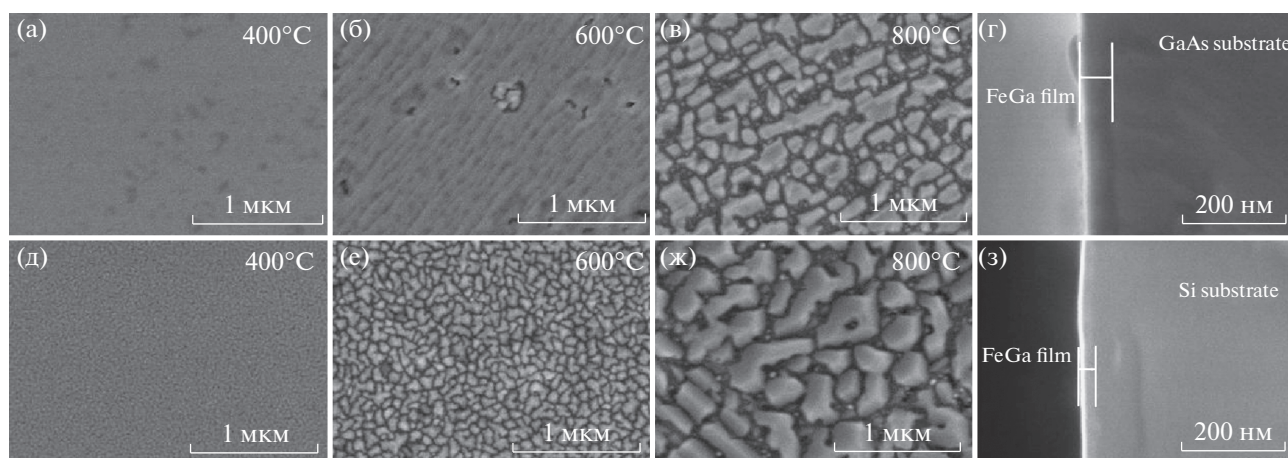


Рис. 1. СЭМ-изображение пленки FeGa: а, б, в — на подложке GaAs при различных температурах подложки; г — сечение пленки на подложке GaAs; д, е, ж — на подложке Si при различных температурах подложки; з — сечение пленки на подложке Si.

ки от 400 до 800°C. Гранулярная морфология пленки наблюдается для всех пленок.

На рис. 1г, 1з показаны поперечные сечения тонких пленок FeGa, полученных на подложках GaAs и Si. Была измерена толщина пленки, чтобы проанализировать ее взаимосвязь с магнитными свойствами. Толщина пленки FeGa на подложке GaAs составляет 60 нм при 400°C, 45 нм при 600°C и 35 нм при 800°C. Толщина пленки FeGa, нанесенной на подложку Si, демонстрирует ту же тенденцию, что хорошо соответствует результатам СЭМ. С увеличением температуры подложки увеличивается размер зерна, а также шероховатость поверхности. Исследование морфологии пленки на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре (EDS) показало, что отношение числа атомов Fe/Ga в пленке примерно такое же, как и в мишени, число атомов Ga немного уменьшается с увеличением температуры осаждения (табл. 1).

Трехмерные (3D) АСМ-изображения тонких пленок FeGa, нанесенных на подложки GaAs и Si при разных температурах, показаны на рис. 2. Из анализа этих изображений можно сделать вывод, что слои FeGa состоят из нанокристаллитов, имеющих различные распределения по размеру на поверхности. С одной стороны, среднеквадратичная (СК) шероховатость пленки FeGa на подложке GaAs составляет 1.419 нм (400°C), 3.081 нм (600°C) и 5.058 нм (800°C), что лучше, чем шероховатость на подложке Si (СК шероховатость со-

ставляет 4.292, 3.627 и 15.192 нм соответственно). С другой стороны, высокая температура подложки приводит к росту кристаллического зерна, что хорошо соответствует СЭМ-изображениям. Видно, что морфология пленки FeGa зависит от температуры подложки.

Типичные рентгеновские дифракционные спектры тонких пленок FeGa, нанесенных на подложку GaAs при разных температурах, показаны на рис. 3а. В сравнении с пленкой FeGa, полученной при комнатной температуре подложки, мы наблюдаем острый пик при 31.6°, когда температура составляет 400 и 600°C. По базе данных JCPDS этот дифракционный пик соответствует направлению (001), что отвечает упорядоченной $D0_3$ зернистой фазе в ОЦК-кристалле α -Fe. Это может быть связано с образованием очень мелких зерен (нанокристаллических), когда пленка осаждается при комнатной температуре, и становится меньше поверхностная диффузия атомов при более низкой температуре подложки. Когда пленка осаждается при более высоких температурах подложки, из-за более высокой поверхностной диффузии атомов и небольшого рассогласования параметров решеток подложки GaAs (5.653 Å) и пленки FeGa (5.885–5.814 Å) была получена (001)-текстурированная фаза $D0_3$. При увеличении температуры подложки (800°C) поверхностная диффузия атомов превысит поверхностную энергию связи, и можно наблюдать неупорядоченную (110) ОЦК-фазу α -Fe (42). Необходимо

Таблица 1. Химический состав пленки FeGa, измеренный с помощью ЭДС

	300°C	400°C	600°C	800°C
Fe (ат. %)	86.57	87.70	88.31	89.13
Ga (ат. %)	13.43	12.30	11.69	10.87

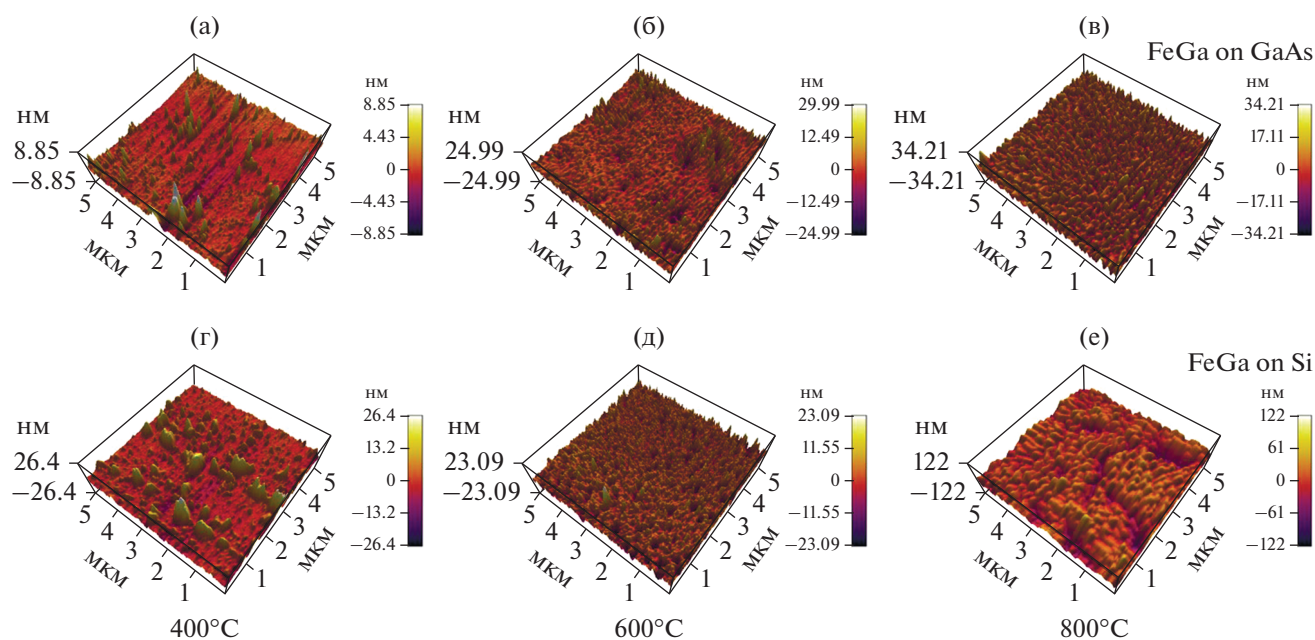


Рис. 2. Типичные трехмерные АСМ-изображения тонких пленок FeGa, осажденных на подложки GaAs и Si при разных температурах подложки.

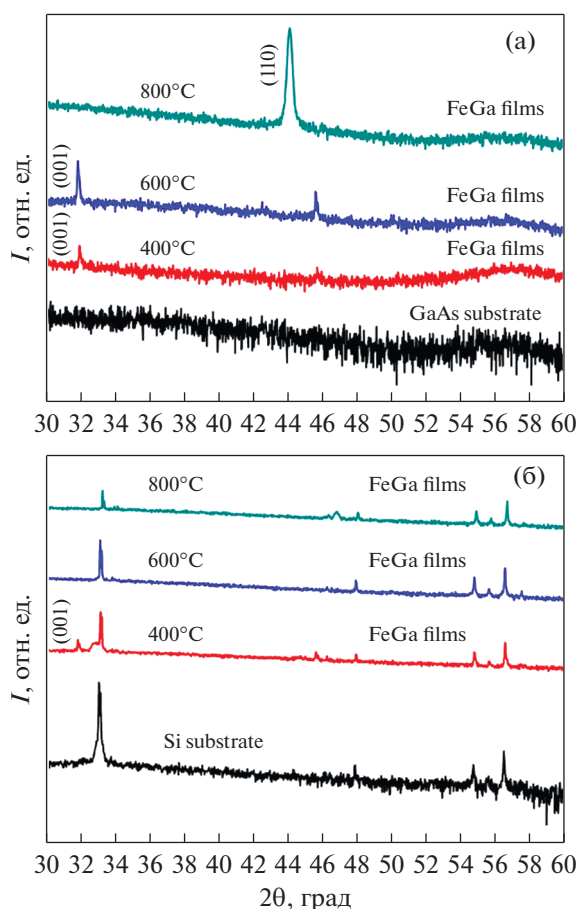


Рис. 3. Типичные рентгеновские дифракционные картины тонких пленок FeGa, осажденных на подложку (a) GaAs и (b) Si при разных температурах подложки.

пояснить, что дифракционный пик около 46° может относиться к α -Fe. Из-за мгновенного газообразования (испарения) при высоких температурах в процессе ИЛО были индуцированы различные текстуры пленок FeGa на подложке GaAs, которые влияют на их статические магнитные свойства.

На рис. 3б показаны рентгеновские дифракционные спектры тонкой пленки FeGa, нанесенной на подложку Si при разных температурах. Никакого очевидного дифракционного пика от пленки FeGa не было найдено, кроме пика, соответствующего направлению (001) при температуре осаждения 400°C . Из-за большого несоответствия между параметрами решеток Si подложки и пленки FeGa во время высокотемпературного процесса может быть получена аморфная пленка. Поскольку дифракционные пики, полученные от Si подложки, сильны, некоторые особенности спектров, относящиеся к пленке FeGa, могут быть проигнорированы.

Чтобы исследовать магнитные свойства магнитоstrictionных пленок FeGa, полученных при разных температурах подложек, образцы были помещены параллельно (in plane) или перпендикулярно (out of plane) направлению внешнего магнитного поля относительно поверхности пленки. Петли гистерезиса пленок, полученных при комнатной температуре подложки, показаны на рис. 4. На рис. 5а, 5б показаны петли гистерезиса намагничивания тонких пленок FeGa, полученных осаждением на (100)-ориентированную подложку

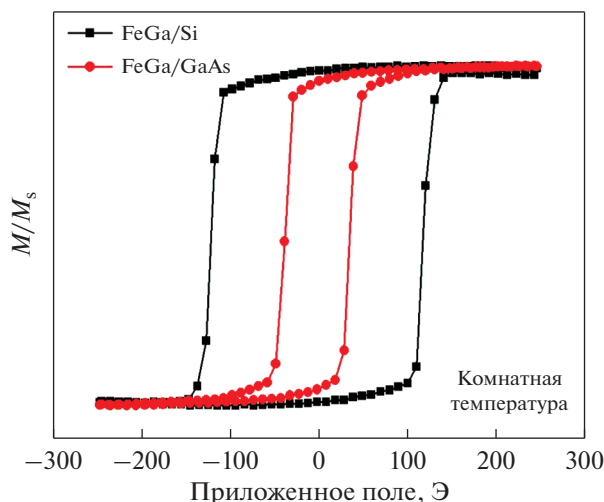


Рис. 4. Петли гистерезиса тонких пленок FeGa, осажденных на подложки GaAs и Si при комнатной температуре подложки.

GaAs при 400, 600 и 800°C соответственно. В сравнении с образцом, который был изготовлен при комнатной температуре, пленки оставались магнитомягкими при 400–600°C. При увеличении температуры подложки коэрцитивная сила пленки FeGa увеличивается, и магнитомягкие свойства исчезают, что можно связать с расширением решетки и появлением разупорядоченной структуры $A2$. Отношения намагниченностей (M_r/M_s) в конфигурации, когда магнитное поле находится в плоскости пленки (in plane), составляют 0.87 при 400°C, 0.81 при 600°C и 0.52 при 800°C, а коэрцитивная сила тонких пленок FeGa в этой конфигурации составляет 49 Э при 400°C, 536 Э при 600°C и 630 Э при 800°C соответственно.

Было обнаружено, что коэрцитивная сила увеличивается с ростом температуры подложки GaAs, а M_r/M_s проявляет противоположную тенденцию. Новые особенности поведения петли гистерезиса наблюдали в конфигурации, когда магнитное поле направлено перпендикулярно поверхности пленки (out of plane). Здесь следует выделить

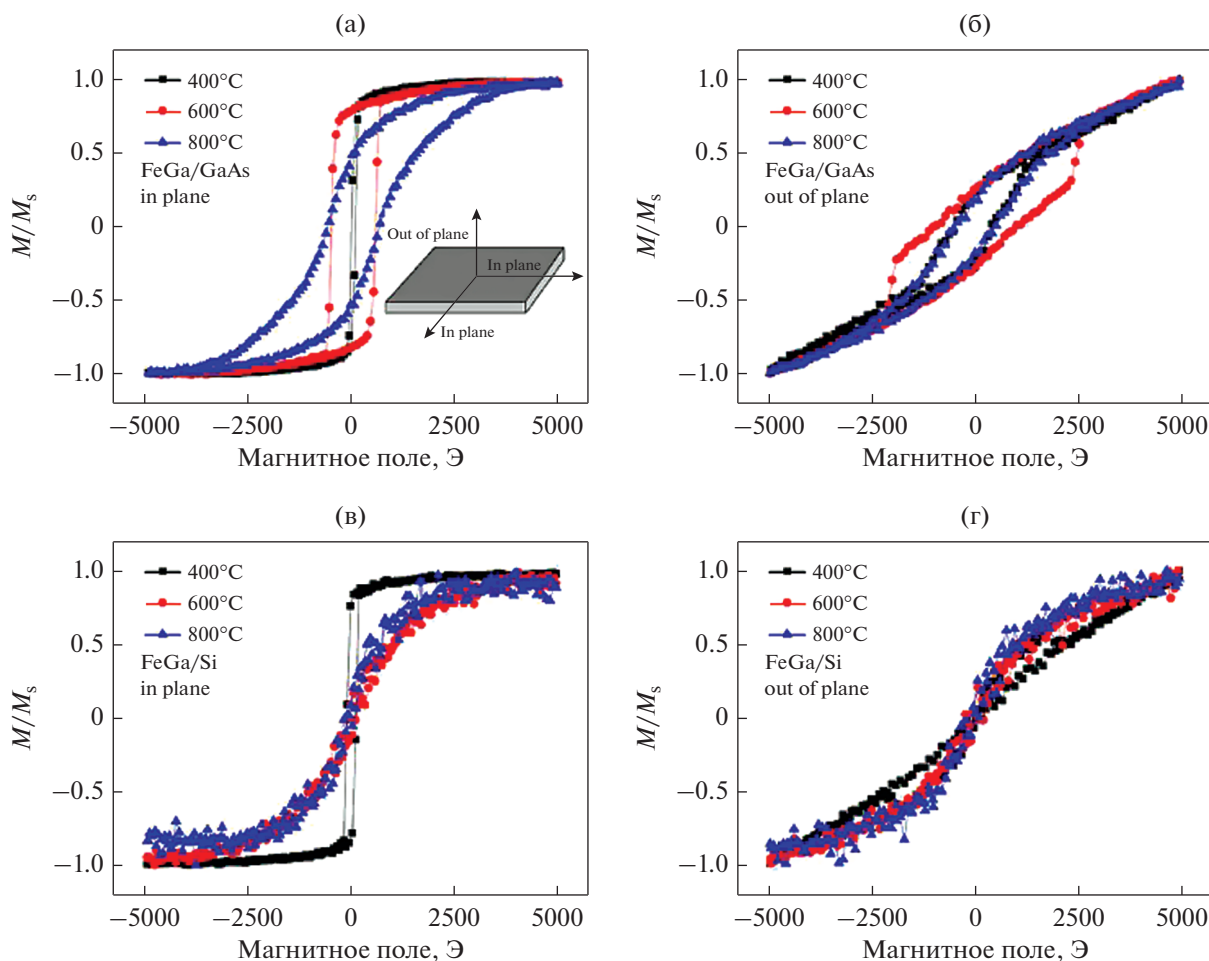


Рис. 5. Петли гистерезиса пленок FeGa, осажденных на подложки GaAs и Si при разных температурах подложки, при приложении магнитного поля параллельно (а, в) и перпендикулярно (б, г) поверхности пленки.

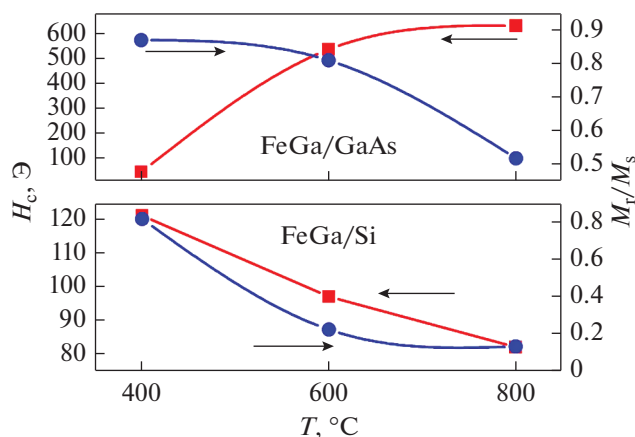


Рис. 6. H_c и M_r/M_s тонких пленок FeGa в зависимости от температуры подложки.

кривые, полученные для 600°C. Существование такой картины подтверждается измерением намагниченности пленки в конфигурации out of plane. Начальная намагниченность демонстрирует резкий рост, а затем медленно возрастает до насыщения в более сильном магнитном поле. Начальный резкий рост намагниченности объясняется легкостью вращения спинов, которые перпендикулярны или почти перпендикулярны приложенному магнитному полю. Такое поведение не наблюдается для пленок, которые осаждали при более низких температурах подложки [17]. Но если температура выше 800°C, то начальный резкий рост намагниченности также исчезает из-за появления структуры ОЦК A2. В соответствии с результатами СЭМ (рис. 1б), это явление может быть связано с полосковой морфологией во время процесса осаждения. На рис. 5в и 5г показаны петли гистерезиса намагничивания тонких пленок FeGa, нанесенных на подложку Si при разных температурах. Только образец, изготовленный при 400°C, остается магнитомягким. Пленка перестает быть магнитомягкой, когда температура подложки становится выше 400°C. Атом кислорода может отделяться от поверхности подложки Si и образовывать оксиды на границе раздела, если температура выше 400°C.

На рис. 6 показаны зависимости H_c и M_r/M_s от температуры подложки, экспериментально определенные из петель гистерезиса. Максимальное значение M_r/M_s для пленки FeGa на подложке GaAs проявляется при 400°C и уменьшается с увеличением температуры подложки GaAs. Напротив, минимальное значение H_c возникает при 400°C и постепенно увеличивается с ростом температуры подложки до 800°C. Для пленок на Si подложке величины H_c и M_r/M_s демонстрируют уменьшение с ростом температуры. Из полученных данных следует, что пленка FeGa, изготов-

ленная при 400°C, имеет наилучшие магнитомягкие свойства, что является фундаментальным результатом для потенциального использования пленки FeGa в МЭ системах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тонкие пленки FeGa были успешно получены с помощью ИЛО при разных температурах подложки GaAs или Si. Температура подложки может влиять на текстуру тонких пленок, что приводит к некоторым изменениям магнитных свойств. Наблюдается усиление структуры $D0_3$ и предпочтительный рост в направлении (001). Изменяя температуру подложки, можно регулировать структурную трансформацию $D0_3$ –A2 на (100) ориентированной подложке GaAs. Хорошие магнитомягкие свойства зависят от наличия (001) $D0_3$ упорядоченной зернистой фазы. Магнитомягкие свойства могут быть разрушены с увеличением температуры подложки. Обнаружено, что коэрцитивная сила увеличивается для пленки на подложке GaAs при 600°C при приложении магнитного поля перпендикулярно поверхности пленки.

Эта работа поддержана Национальным молодежным фондом естественных наук (61601293, 61404085), Планом Янфан Шанхайских молодежных талантов в науке и технике (15YF408800) и Национальным фондом естественных наук (11574214, 61376010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedotov A. V. Calibration Characteristic of an Inductive Displacement Transducer. // Measurement Techniques. 2016. V. 59. P. 226–229.
2. Fitchorov T. I., Bennett S., Jiang L., Zhang G., Zhao Z., Chen Y., Harris V. G. Thermally driven large magnetoresistance and magnetostriction in multifunctional magnetic FeGa–Tb alloys // Acta Mater. 2014. V. 73. P. 19–26.
3. Spiliotis T., Niarchos D. Extraordinary magnetization of amorphous TbDyFe films // Microelectronic Engineering. 2013. V. 112. P. 183–187.
4. Jimbo M., Fujiwara Y., Shimizu T. Improvement of thermal stability of amorphous CoFeSiB thin films // J. Appl. Physics. 2015. V. 117. P. 17A313.
5. Jiang M., Gu Z., Cheng G., Liu X. Effect of Ho-doping on microstructure and magnetostriction of TbDyFe alloys // J. Rare Earths. 2009. V. 27. P. 150–153.
6. Xing Q., Lograsso T. A. Effect of cooling rate on magnetoelasticity and short-range order in Fe–Ga alloys // Scripta Mater. 2011. V. 65. P. 359–362.
7. Estrine E. C., Hein M., Robbins W. P., Stadler B. J. H. Composition and crystallinity in electrochemically deposited magnetostrictive galphenol (FeGa) // J. Appl. Physics. 2014. V. 115. P. 17A918.
8. Zhang X., Zhan Q., Dai G., Liu Y., Zuo Z., Yang H., Chen B., Li R.-W. Effect of buffer layer and external

- stress on magnetic properties of flexible FeGa films // J. Appl. Physics. 2013. V. 113. P. 17A901.
9. Kuanr B.K., Camley R.E., Celinski Z., McClure A., Idzerda Y. Single crystal $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$ thin films for monolithic microwave devices // J. Appl. Physics. 2014. V. 115. P. 17C112.
 10. Wagner-Reetz M., Cardoso-Gil R., Grin Y. Substitution Solid Solutions $\text{FeGa}_{3-x}\text{E}_x$ and Their Thermoelectric Properties // J. Electronic Mater. 2014. V. 43. P. 1857–1864.
 11. Estrine E.C., Robbins W.P., Maqableh M.M., Stadler B.J.H. Electrodeposition and characterization of magnetostrictive galphenol (FeGa) thin films for use in microelectromechanical systems // J. Appl. Physics. 2013. V. 113. P. 17A937.
 12. Ranchal R., Fin S., Bisero D. Magnetic microstructures in electrodeposited $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$ thin films ($15 \leq x \leq 22$ at %) // J. Physics D: Appl. Physics. 2015. V. 48. P. 075001.
 13. Zhang Y., Gan T., Wang T., Wang F., Shi W. Giant magnetoimpedance effect in $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_7$ ribbon/FeGa film composite // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 417. P. 37–41.
 14. Xie Y., Zhan Q., Liu Y., Dai G., Yang H., Zuo Z., Chen B., Wang B., Zhang Y., Rong X., Li R.-W. Electric-field control of magnetic anisotropy in $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}/\text{BaTiO}_3$ heterostructure films // AIP Advances. 2014. V. 4. P. 117113.
 15. Mandru A.-O., Corbett J.P., Richard A.L., Gallagher J., Meng K.-Y., Ingram D.C., Yang F., Smith A.R. Magnetostrictive iron gallium thin films grown onto antiferromagnetic manganese nitride: Structure and magnetism // Appl. Physics Letters. 2016. V. 109. P. 142402.
 16. Lin Y.C., Lin C.F. Microstructures and Magnetic Properties of Fe–Ga and Fe–Ga–V Ferromagnetic Shape Memory Alloys // IEEE Trans. Magn. 2015. V. 51. P. 1–4.
 17. Basumatary H., Arout Chelvane J., Sridhara Rao D.V., Kamat S.V., Ranjan R. Influence of substrate temperature on structure, microstructure and magnetic properties of sputtered Fe–Ga thin films // J. Magnet. Magn. Mater. 2015. V. 384. P. 58–63.
 18. Anh Tuan D., Shin Y., Phan T.-L., Viet Cuong T., Cho S. Influence of Ga content on the structure and anomalous Hall effect of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x$ thin films on GaSb(100) // J. Appl. Physics, 2014. V. 115. P. 17C742.
 19. Gobaut B., Ciprian R., Salles B.R., Krizmancic D., Rossi G., Panaccione G., Eddrief M., Marangolo M., and Torelli P. FeGa/MgO/Fe/GaAs(001) magnetic tunnel junction: Growth and magnetic properties // J. Magnet. Magn. Mater. 2015. V. 383. P. 56–59.
 20. Zhang Y., Turghun M., Huang C.J., Wang T., Wang F.F., Shi W.Z. Structure and Magnetic Properties of Magnetostrictive FeGa Film on Single-Crystal (100) GaAs and (001) Si Substrate Fabricated by Pulsed Laser Deposition // Acta Metal. Sinica (English Letters). 2018. V. 31. P. 623–628.