УДК 539.231

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК Fe_3Si ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2020 г. Н. Г. Барковская[a], А. И. Грунин[a], Е. С. Клементьев[a, b, *], А. Ю. Гойхман[a]

[a] *НОЦ "Функциональные наноматериалы", Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград, 236016 Россия*

[b] *Институт ядерных исследований РАН, Москва, 117312 Россия*

**e-mail: clement@inr.ru*

Поступила в редакцию 22.01.2020 г.
После доработки 28.02.2020 г.
Принята к публикации 05.03.2020 г.

Представлены результаты структурных исследований поликристаллических тонких пленок ферромагнитного силицида Fe_3Si, выращенных методом импульсного лазерного осаждения на подложке окисленного кремния. Реализованы различные подходы к осаждению – последовательное соосаждение, осаждение из сплавной мишени и одновременное соосаждение. Методом рентгеновской дифракции была исследована зависимость структурных свойств пленок от параметров осаждения.

Ключевые слова: ферромагнитные силициды, тонкие пленки, импульсное лазерное осаждение, рентгеновская дифракция, резерфордовское обратное рассеяние.

DOI: 10.31857/S1028096020120092

ВВЕДЕНИЕ

Силициды железа – класс материалов, приковывающий пристальное внимание научных групп на протяжении последних десятилетий. Несмотря на, казалось бы, достаточную изученность данного класса материалов, в высокорейтинговых научных журналах каждый год публикуются десятки статей, посвященных им. Причиной такого интереса служат два фактора. Во-первых – это большое количество наблюдаемых в силицидах железа свойств и эффектов, потенциально применимых для различных приложений – спинтроники, фотовольтаики, термоэлектрики, магнитного охлаждения, полупроводниковой промышленности и т.д. Во-вторых, составляющие данный класс интерметаллидов материалы – кремний и железо, являются одними из наиболее распространенных элементов на Земле и самыми применяемыми материалами в промышленности. Для многих приложений силициды железа способны заменить более дорогие и более токсичные соединения. Ферромагнитные силициды Fe_xSi являются многообещающими материалами для приложений спинтроники [1, 2], благодаря наблюдаемой в них высокой степени спиновой поляризации, превышающей 50% [3], а также достаточно высокой температурой Кюри (до 850 K). Как показывают последние исследования, совершенство кристаллической структуры имеет огромное влияние на свойства и эффекты даже в случае объемных образцов силицидов железа [4]. При переходе же к тонким пленкам эффекты влияния степени кристалличности, нарушения стехиометрии и параметров синтеза на функциональные свойства структуры будут сильно возрастать. Условия синтеза тонкопленочных наноструктур зачастую оказывают решающее влияние на свойства формируемых образцов, даже если речь идет о высокоориентированных и эпитаксиальных тонких пленках. Кроме того, даже в рамках одного метода могут быть выбраны разные подходы к формированию образцов таких материалов. Обзор литературы показывает, что для напыления тонкопленочных структур Fe_3Si используются различные методы молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [5–7], импульсного лазерного осаждения (ИЛО) [8, 9] а также магнетронного распыления [10, 11]. Из рассмотренных методов наибольшей гибкостью (по количеству и диапазону варьируемых параметров) обладает метод ИЛО, который и был выбран для экспериментов по росту структур Fe_3Si.

В данной работе приведены результаты исследований влияния различных параметров осаждения тонких пленок силицида железа Fe_3Si методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) на структурные свойства синтезируемых образцов.

Таблица 1. Основные параметры формирования образцов последовательным осаждением

Номер образца	Количество импульсов за цикл		Количество циклов	Температура подложки $T_п$, °C	Толщина, нм	Температура отжига T_0, °C
	Fe	Si				
2	6000	1000	10	25	65	500
3	10000	1000	16	150	34	–
4	7200	1200	10	25	30	500

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Благодаря высокой гибкости метода импульсного лазерного осаждения, в данной работе были реализованы три методики формирования тонких поликристаллических пленок силицида железа Fe_xSi ($2 < x < 4$), а именно осаждение из сплавной мишени, последовательное соосаждение чистых металлов и одновременное соосаждение двумя лазерами.

Осаждение из сплавной мишени является наиболее простым способом формирования тонких пленок интерметаллических соединений. В качестве мишени был использован стехиометрический сплав Fe_3Si, полученный методом дуговой плавки. Образец № 1 осаждался на монокристаллическую подложку кремния (100) с толщиной окисла на поверхности 300 нм. Для распыления мишени использован Nd:YAG лазер на второй гармонике (длина волны 532 нм) с длительностью импульса 7 нс и энергией 290 мДж. Осаждение проводилось в высоком вакууме (не хуже 10^{-7} Па) при комнатной температуре подложки с последующим вакуумным отжигом при 500°C.

Следующий подход заключался в последовательном цикличном осаждении чистых мишеней Fe и Si в течение 10–16 циклов. Соотношение элементов в образцах варьировалось соотношением импульсов по мишеням в цикле, толщина – энергией импульса и количеством циклов. Образцы осаждались Nd:YAG лазером на четвертой гармонике (длина волны 266 нм) с энергией импульса 47 мДж. Для образцов этой серии применены разные режимы термообработки: осаждение проводилось при комнатной температуре подложки с последующим отжигом при 500°C, а также напыление на подложку при температуре 150°C. Основные параметры формирования образцов приведены в табл. 1.

Методика одновременного двухлазерного соосаждения заключается в одновременном осаждении мишеней Fe и Si двумя независимыми Nd:YAG лазерами. Мишень Fe распылялась на длине волны 532 нм с энергией импульса 75 мДж, количество импульсов по мишени Fe составляло 90000. Мишень Si распылялась на длине волны 266 нм с энергией импульса 47 мДж, количество импульсов по мишени Si составляло 9000 имп. Как и в предыдущих случаях, в качестве подложки использовался монокристаллический кремний с термическим окислом. Образец осаждался при комнатной температуре, для кристаллизации тонкопленочной структуры проводился отжиг при температуре 500°C в течение часа.

Соотношение элементов было проверено методами энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (ЭДС) и резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Также методом РОР определялись толщины тонкопленочных образцов. Исследование структурных свойств проводилось методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker Discover D8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Осаждение из сплавной мишени

Как уже было сказано выше, данный способ роста тонкопленочных интерметаллидов является наиболее распространенным. Дифрактограмма образца № 1, синтезированного из сплавной мишени Fe_3Si, представлена на рис. 1.

Наблюдаемая картина дифракции не характерна для фазы Fe_3Si. Из этого можно сделать вывод об отсутствии переноса стехиометрического состава мишени в образец. Данные Резерфордовского обратного рассеяния подтверждают данный вывод – соотношение железа к кремнию в образце достигает 10 к 1.

Данная ситуация могла возникнуть по двум причинам:

1. Так называемый эффект селективного испарения. При абляции с поверхности мишени происходит неравномерное испарение элементов. То есть происходит постепенное изменение элементного состава как на поверхности мишени,

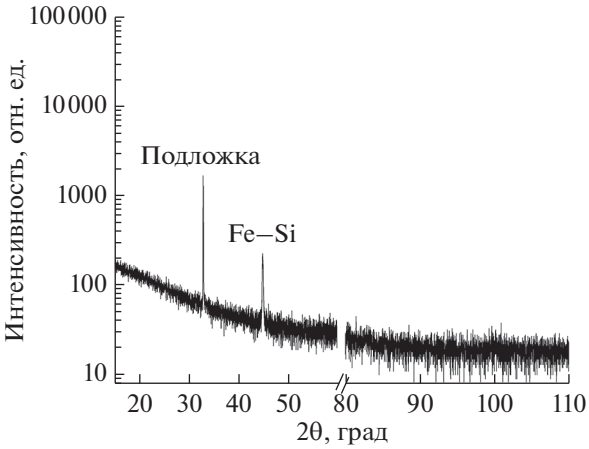

Рис. 1. Дифрактограмма образца № 1, осажденного из сплавной мишени.

так и в самом образце. Таким образом, качество получаемых образцов недостаточно для получения высококачественных эпитаксиальных структур.

2. Следующей ключевой особенностью метода импульсного лазерного осаждения является высокая энергия частиц в плазменном факеле. Это дает уникальные возможности для формирования не только эпитаксиальных пленок, но и других наноструктур, например, нановискеров. Однако, для роста интерметаллидов данная особенность может иметь негативные последствия. В случае, если в составе сплава имеется материал с высоким коэффициентом ионного распыления, то энергий частиц плазменного факела может быть достаточно для начала перераспылений, т.е. распыления материала с поверхности подложки частицами осаждаемого материала. Это приводит к существенной разнице в соотношении элементов в образце и мишени.

Данная проблема может быть решена двумя путями. Во-первых, изготовлением новой мишени с подбором иного соотношения элементов. Однако такой способ решения проблемы может оказаться достаточно трудоемким. Вторая возможность – введение в камеру роста высокого давления буферного инертного газа во время осаждения. Буферный газ предназначен для снижения скорости высокоэнергетической части плазменного факела. Недостатком такой методики является возможность окисления элементов и внесения примесей в образец из-за высокой реакционной способности железа и кремния и крайне низких скоростей осаждения.

2. Последовательное соосаждение из мишеней чистых металлов

Как отмечалось выше, данный подход состоит в последовательном цикличном осаждении из мишеней чистого железа и кремния небольшого количества вещества (несколько монослоев). Кристаллизация тонкопленочного интерметаллида происходит вследствие термообработки, т.е. образец либо осаждается на разогретую подложку, либо отжигается в течение некоторого времени после завершения осаждения. Формирование тонких пленок силицидов железа таким образом позволяет отказаться от использования сплавных мишеней и формировать образцы любого стехиометрического состава.

Однако данный подход имеет некоторые особенности.

Неправильный подбор параметров осаждения может приводить к неполному перемешиванию слоев материала и, как следствие, к стехиометрической и структурной неравномерности сплава как по толщине, так и по площади тонкой пленки.

Для калибровки скоростей осаждения и получения необходимой концентрации элементов на подложке высокоориентированного пиролитического графита были осаждены тонкие пленки Fe–Si. Калибровка скоростей роста пленок и концентраций элементов проводилась путем последовательного формирования тонких пленок Fe–Si и анализа их структурных свойств методами РОР и ЭДС.

Дифрактограммы образцов № 2 и 3, сформированных методом последовательного осаждения, продемонстрированы на рис. 2. Картина дифракции образца № 2 (рис. 2а) полностью соответствует фазе Fe_3Si [9]. Несмотря на более низкую температуру термообработки (T_s = 150°C), образец № 3 демонстрирует достаточно хорошую для тонкой поликристаллической пленки кристаллизацию (рис. 2б). Демонстрируемые положения пиков в этом случае гораздо ближе к чистому железу из-за изменения соотношения импульсов между мишенями кремния и железа. Параметры формирования образца № 4 полностью повторяли параметры роста образца № 2.

Полученная картина дифракции (не приведена) полностью совпадает с результатами, полученными для образца № 2, что позволяет говорить о хорошей повторяемости данного подхода к формированию тонкопленочных силицидов железа.

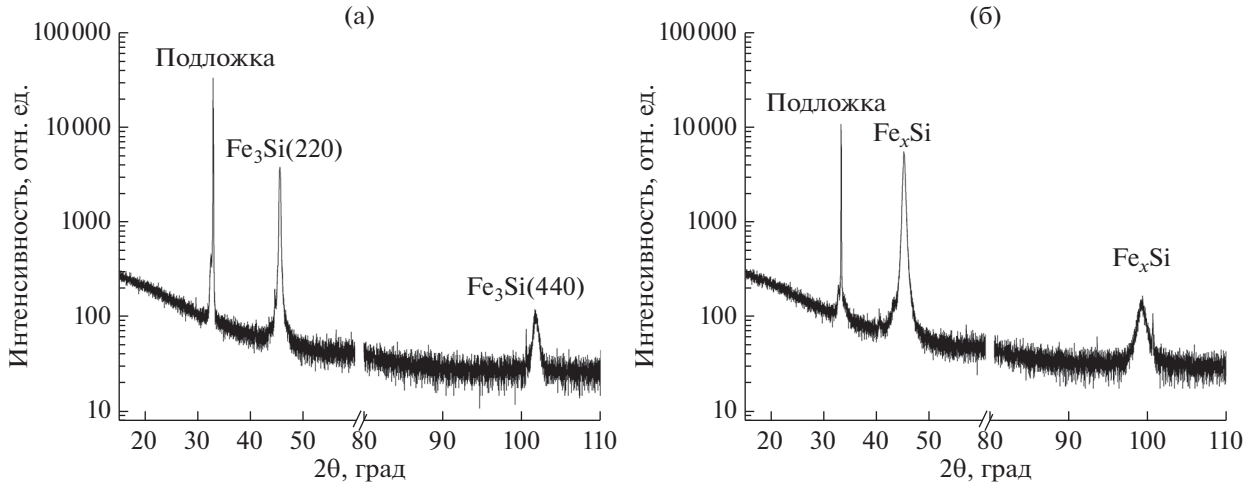

Рис. 2. Дифрактограмма образцов сформированных методикой последовательного осаждения: а – образец № 2 (температура подложки 25°C, температура отжига 500°C), б – образец №3 (температура подложки 150°C).

3. Одновременное двухлазерное соосаждение из мишеней чистых металлов

Следующим подходом, использованным для формирования тонкопленочных образцов интерметаллида Fe_3Si, было одновременное осаждение из мишеней Fe и Si с использованием двух независимо работающих лазеров. Данная методика лишена недостатков предыдущих и уже применялась коллективом авторов для формирования высококачественных тонких пленок интерметаллидов [5, 8, 9].

На рис. 3 представлена дифрактограмма образца, полученного путем одновременного двухлазерного соосаждения из мишеней Fe и Si. На дифрактограмме наблюдаются картина, характерная для фазы Fe_3Si. Как и в предыдущем случае, образец демонстрирует достаточно хорошую кристалличность.

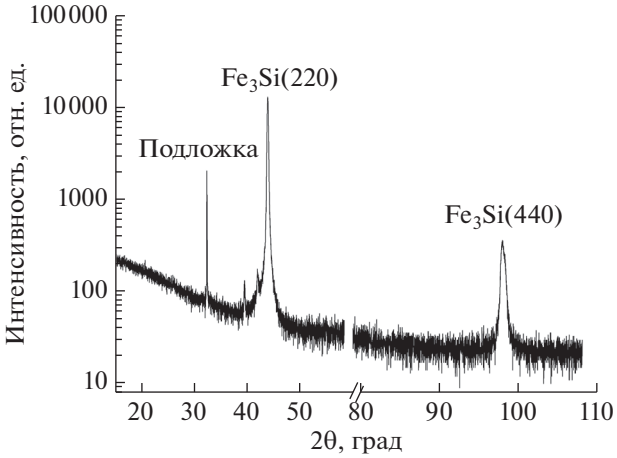

Рис. 3. Дифрактограмма образца № 5, осажденного методикой одновременного двухлазерного соосаждения.

ВЫВОДЫ

Проведена отработка трех различных подходов к формированию тонких пленок силицидов железа Fe_xSi – осаждение из сплавной мишени, последовательное соосаждение из мишеней чистых металлов и одновременное двухлазерное соосаждение. Методами РОР и ЭДС изучались зависимости соотношения элементов в образцах в зависимости от параметров эксперимента. Показано, что при осаждении из сплавной мишени при выбранных условиях не происходит переноса стехиометрии мишени в образец – концентрация кремния в тонкопленочном образце оказалась более чем в три раза ниже, чем в использованной мишени. Оставшиеся два подхода к формированию тонкопленочных силицидов железа – последовательное и одновременной двухлазерное соосаждение – позволяют достаточно прецизионно регулировать соотношения элементов в образцах в широком диапазоне концентраций. Показано, что обе методики подходят для управления соотношением элементов и получения необходимой структурной фазы. При помощи обеих методик были получены тонкие пленки сплава Fe_3Si. Синтезированные тонкие пленки демонстрируют высокую степень однородности и кристаллизации. При этом данные подходы позволяют избежать возможного разброса по соотношению элементов в толщине тонких пленок и могут быть использованы для синтеза эпитаксиальных структур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была поддержана Госзаданием (проект № 3 5421.2017.8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sun Y., Zhuo Z., Wu X., Yang J.* // Nano Letters. 2017. V. 17. № 5. P. 2771.
2. *Chen W., Li R., Liu Y.* // Advances in Materials Science and Engineering. 2017. V. 2017. P.460.
3. *Odkhuu D., Yun W.S., Hong S.C.* // Thin Solid Films. 2011. V. 519. № 23. P. 8218.
4. *Fang Y., Ran S., Xie W., Wang S., Meng Y.S. et al.* // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2018. V. 115. № 34. P. 8558.
5. *Yakovlev I.A., Varnakov S.N., Belyaev B.A.E., Zharkov S.M., Molokeev, M.S. et al.* //JETP Letters. 2014. V. 99. № 9. P. 527.
6. *Варнаков С.Н., Яковлев И.А., Лященко С.А., Овчинников С.Г., Бондаренко Г.В.* // Сибирский журнал науки и технологий. 2010. V. 30. №. 4. С. 45.
7. *Volochaev M.N., Tarasov I.A., Loginov Y.Y., Cherkov A.G., Kovalev I.V.* // J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publish. 2017. V. 857. № 1. P. 012053.
8. *Nakagauchi D., Yoshitake T., Nagayama K.* // Vacuum. 2004. V. 74. № 3–4. P. 653.
9. *Lin F., Jiang D., Ma X., Shi W.* // Thin Solid Films. 2007. V. 515. № 13. P. 5353.
10. *Liew S.L., Seng D.H.L., Tan H.R., Chi D.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. №. 10. P. 105006.
11. *Liew S.L., Seng D.H.L., Tan H.R., Chi D.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. № 10. P. 105006.

Structural Properties of Fe_3Si Thin Films at Different Pulsed Laser Deposition Regimes

N. G. Barkovskaya[1], A. I. Grunin[1], E. S. Clementyev[1, 2, *], A.Y. Goikhman[1]

[1]REC "Functional nanomaterials", I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236016 Russia

[2]Institute for Nuclear Research RAS, Moscow, 117312 Russia

**e-mail: clement@inr.ru*

We are reporting on the formation and investigation of Fe_3Si thin films by pulsed laser deposition. Structural properties depending on formation parameters were investigated. Three different approaches of iron silicides thin films synthesis by pulsed laser deposition were explored – deposition from stoichiometric alloy target, simultaneous two lasers co-deposition of pure Fe and Si targets and one laser cyclic co-deposition of pure targets.

Keywords: ferromagnetic silicides, thin films, pulsed laser deposition, X-ray diffraction, Rutherford backscattering.