На правах рукописи

АВЕРЬЯНОВ ДМИТРИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ

ЭПИТАКСИАЛЬНАЯ ИНТЕГРАЦИЯ ПЛЕНОК EuO С КРЕМНИЕМ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

01.04.07 - «Физика конденсированного состояния»

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

23 HOR 2016

Abe

Автор



Москва 2016

Работа выполнена в НИЦ «Курчатовский институт» и Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, профессор
	Сторчак Вячеслав Григорьевич,
	НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор
	Васильев Александр Николаевич,
	Московский государственный университет
	им. М.В. Ломоносова, г. Москва
	доктор физико-математических наук,
	Дмитриенко Владимир Евгеньевич,
	Федеральный научно-исследовательский центр
	«Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва

Ведущая организация:

Московский физико-технический институт (государственный университет), Московская область, г. Долгопрудный

Защита диссертации состоится «28» декабря 2016 года в 14 часов 30 минут на заседании Диссертационного совета Д 212.130.04 при Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, д. 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ

Автореферат разослан «<u>10</u>» ноября 2016 года Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор физико-математических наук, профессор

Cepuel

И. И. Чернов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время информационные технологии находятся на переднем краю научно-технического развития. Непрерывно растущие потребности в быстродействии, информационной емкости и энергоэффективности диктуют необходимость создания электронных устройств с более совершенными характеристиками. Вместе с тем, бурно развивавшаяся на протяжении десятилетий традиционная электроника столкнулась с фундаментальными физическими ограничениями, не позволяющими прежними темпами улучшать характеристики приборов путем увеличения плотности базовых элементов. Дальнейший прогресс должен осуществляться за счет использования новых физических принципов.

Спинтроника, использующая эффекты, связанные с наличием у электрона не только заряда, но и спина, является одним из перспективных направлений развития, способных вывести функциональность устройств на новый уровень. Особенно важной представляется разработка элементов спинтроники на основе кремния – базового материала современной электроники. Однако кремний немагнитен, и, следовательно, спиновая поляризация в нем должна быть каким-либо образом создана извне. Оптическая генерация спиновой поляризации в кремнии очень неэффективна. Электрическая инжекция приводит к лучшим результатам, но большая разница проводимостей стандартного ферромагнитного металлического контакта-инжектора и кремния препятствует эффективной прямой инжекции спинов. Возможный вариант решения, заключающийся в использовании туннельного барьера между ферромагнетиком и кремнием, повышает эффективность, однако не делает ее достаточной для создания устройств спинтроники.

Наиболее перспективный способ инжекции спин-поляризованных электронов в кремний состоит в создании инжектирующих контактов на базе ферромагнитных полупроводников. Проблемы рассогласования проводимостей в данном случае не возникает. В этом контексте EuO считается одним из лучших кандидатов. Он обладает практически 100 % поляризацией по спину, демонстрирует колоссальное магнетосопротивление и рекордный переход изолятор-металл ниже температуры Кюри. В отличие от разбавленных магнитных полупроводников, EuO является однородным материалом.

Однако выращивание эпитаксиальных пленок EuO на кремнии крайне осложнено ввиду значительного рассогласования решеток (5,6 %), а также тенденции к образованию нежелательных фаз (Eu₂O₃, Eu₃O₄, SiO_x, EuSi₂) на начальных этапах роста, сильно влияющих на эффективность спиновой инжекции. Несмотря на многочисленные попытки ведущих научных групп во всем мире, прямой эпитаксиальной интеграции EuO с Si достигнуто не было. Все это обуславливает необходимость проведения исследований, посвященных изучению различных режимов выращивания и свойств прямых гетероструктур EuO/Si.

<u>Целью работы</u> являлись разработка методик синтеза монокристаллических пленок ферромагнитного полупроводника EuO, напрямую эпитаксиально сопряженных с кремнием, методом молекулярно-лучевой эпитаксии, а также характеризация кристаллического качества, электронной структуры границы раздела, структурных, магнитных и транспортных свойств полученных гетероструктур.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи

- Создана автоматическая прецизионная система формирования стабильного потока кислорода (погрешность не более 3 %).
- Разработана методика защиты поверхности кремния от окисления при последующем выращивании оксидных слоев с помощью поверхностной фазы 1×5 Eu.
- Исследовано влияние основных ростовых параметров на свойства получаемых образцов EuO/Si(001), найдены оптимальные условия синтеза пленок.
- Отработана технология создания слоев EuO с металлической проводимостью путем их легирования атомами Gd.
- Получены и проанализированы данные исследований структуры, состава, магнитных, электронных и транспортных свойств образцов, выращенных в оптимальных условиях.

Научная новизна

- Впервые получены монокристаллические пленки ферромагнитного полупроводника EuO, эпитаксиально сопряженные с Si(001) и обладающие резкой границей раздела, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии с помощью разработанной методики, использующей поверхностную фазу 1×5 Eu.
- Впервые определены структуры поверхностных фаз 1×2, 1×5 Еu и 1×5 Sr на Si(001), имеющих потенциал применения в качестве сверхструктур для выращивания функциональных оксидов на кремнии.
- Охарактеризована кристаллическая структура интерфейса EuO/Si(001).
- Впервые определена электронная структура интерфейса EuO/Si(001).

- Охарактеризованы магнитные свойства эпитаксиальных пленок EuO, выращенных на Si(001).
- Впервые обнаружен аномальный эффект Холла в пленках EuO, легированных Gd.

Практическая значимость

Разработанные методики формирования монокристаллических эпитаксиальных пленок EuO на кремнии представляют собой значительный шаг в решении проблемы создания спин-инжекционных контактов для устройств кремниевой спинтроники. В перспективе, при решении задачи повышения температуры ферромагнитного перехода в системах на основе EuO до комнатных значений, гетероструктуры EuO/Si имеют потенциал применения для создания рабочих устройств. Проведенные исследования свидетельствуют о принципиальной возможности использования контакта EuO/Si для спиновой инжекции и целесообразности проведения дальнейших исследований.

Отдельные подходы, использовавшиеся при формировании пленок, в частности, для стабилизации давления кислорода, а также для защиты поверхности кремния, могут применяться для выращивания других оксидов на кремнии.

Часть результатов, полученных в ходе выполнения работ, защищена патентами Российской Федерации.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Определенные структуры поверхностных фаз 1×2 и 1×5 Eu на Si(001), а также 1×5 Sr на Si(001), позволяющие сделать вывод о большей потенциальной пригодности фаз 1×5 для использования в качестве защиты поверхности кремния при выращивании оксидных слоев.

2. Разработанная методика, решающая проблему прямого выращивания эпитаксиальных пленок EuO на Si(001) с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии и позволяющая получать гетероструктуры с атомно-резким интерфейсом.

3. Установленные зависимости кристаллических и магнитных свойств пленок EuO, а также структурного качества границы раздела EuO/Si(001) от соотношения потоков Eu и O_2 в процессе роста пленок.

4. Определенная картина изменения кристаллических параметров на интерфейсе EuO/Si(001). Релаксация решетки EuO происходит при достижении толщины 3 нм.

5. Определенная зонная структура интерфейса EuO/Si(001). Установленное расстояние между потолками валентных зон EuO и Si $\Delta E_V \sim 0.8$ эВ и оцененное расстояние между зонами проводимости для EuO в ферромагнитном состоянии $\Delta E_{\rm C} \sim 1,0$ эВ.

6. Обнаруженный аномальный эффект Холла в пленках Eu_{1-x}Gd_xO, свидетельствующий о наличии спин-поляризованных электронов в пленке.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена использованием комплекса современных экспериментальных методов исследований, детальным рассмотрением процессов формирования слоев EuO на кремнии и свойств изготовленных гетероструктур. Результаты, полученные разными методами, согласуются между собой, а также не противоречат данным, известным из литературы.

Личный вклад соискателя

Соискатель провел полный цикл работ по разработке технологии, поиску и отладке режимов выращивания структур. Разработал систему, позволяющую в автоматическом режиме поддерживать неизменным один из основных ростовых параметров – давление кислорода. Осуществлял лично либо принимал прямое участие в исследованиях изготовленных образцов с помощью различных экспериментальных методов, обработке полученных результатов, их анализе и интерпретации. Непосредственно участвовал в апробации результатов и подготовке публикаций по теме диссертации.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 148 страницах, содержит 68 рисунков и список цитируемой литературы из 146 наименований.

Апробация результатов работы

Основные результаты и положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных семинарах и конференциях: 2015 International Conference on Advanced Materials Engineering (Гуанчжоу, Китай, 2015 г.); Международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, Россия, 2014 г.); 5-я и 6-я Научно-практические конференции по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения» (Москва, Россия, 2014 и 2015 гг.); XXVI Российская конференция по электронной микроскопии (Москва, Россия, 2016 г.); XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, Россия, 2015 г.); VI Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism" (Красноярск, Россия, 2016 г.); 11-ая и 12-ая Курчатовские молодежные научные школы (Москва, Россия, 2013 и 2014 гг.).

<u>Публикации</u>

По материалам диссертации опубликовано 16 работ в научных журналах и сборниках трудов международных и российских конференций и симпозиумов, в том числе 6 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, получено 2 патента РФ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования методик выращивания эпитаксиальных пленок EuO на кремнии и свойств изготовленных гетероструктур, сформулированы цель работы, указаны новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор описанных в литературе способов формирования тонкопленочных и объемных монокристаллических образцов EuO, изложены концепции ростовых процессов, позволяющие получать стехиометрические пленки и контролируемым образом модифицировать их свойства. Описаны основные физические свойства EuO и их корреляция с режимами роста. Рассмотрены принципиальные проблемы прямой эпитаксиальной интеграции EuO с Si, а также подходы, ранее безуспешно применявшиеся для их решения. По результатам анализа литературы обоснована актуальность темы диссертационной работы.

Во второй главе приведено описание используемой в работе методики изготовления образцов – молекулярно-лучевой эпитаксии, изложены возможные механизмы роста пленок, подробно описан принцип функционирования разработанной автоматической прецизионной системы формирования стабильного потока кислорода. Представлен обзор физических принципов применяемых методик анализа образцов: дифракции быстрых электронов, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновских дифрактометрии и рефлектометрии, СКВИД-магнитометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением, обратного резерфордовского рассеяния, гальваномагнитных измерений. Дано краткое описание используемых установок.

В третьей главе приведены установленные структуры поверхностных фаз Eu и Sr на Si(001), использующихся для защиты кремниевой подложки при выращивании оксидных слоев. Описаны разработанные режимы роста эпитаксиальных пленок EuO и Eu_{1-x}Gd_xO на кремнии методом молекулярно-лучевой эпитаксии, а также

результаты исследований структурных, магнитных свойств пленок и качества границы раздела EuO/Si(001).

Основной проблемой выращивания оксидных слоев на кремнии является повышенная химическая активность поверхности, вызванная наличием у поверхностных атомов свободных связей. Возможный вариант устранения этой проблемы состоит в пассивации этих связей атомами водорода. Однако наиболее часто используемое решение заключается в их насыщении с помощью поверхностной периодической структуры – поверхностной фазы (ПФ) 1×2, формирующейся при осаждении на поверхность Si(001) половины монослоя атомов металла.

При выращивании пленок EuO такое решение к положительному результату не приводит, поскольку Eu также может проявлять степень окисления +3, и, во избежание формирования включений Eu₃O₄ и Eu₂O₃, необходимо использовать так называемый режим дистилляции – режим, при котором пленки выращиваются в избыточном потоке Eu, и при этом температура подложки подбирается таким образом, чтобы обеспечить реиспарение избыточных атомов Eu. Для осуществления этого режима необходимы повышенные температуры подложки. При этих условиях используемой защиты поверхности Si оказывается недостаточно, что приводит к образованию на границе раздела побочных соединений: оксида кремния, силицидов европия, силикатов. Таким образом, для выращивания EuO необходимо искать более действенные способы понижения реакционной способности кремниевой поверхности.

Известно, что атомы мсталлов могут образовывать на Si(001) различные ПФ, вид которых зависит от степени покрытия. Фазы, отличные от 1×2, могут служить лучшей защитой для кремния. В связи с этим был проведен поиск возможных ПФ Eu на Si(001). Их формирование производилось путем осаждения атомов Eu (давление потока ~6,7·10⁻⁶ Па) на очищенную от естественного оксида (рис. 1(а)) нагретую поверхность подложки. Образующиеся ПФ наблюдались с помощью дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Кроме фазы 2×3 (рис. 1(б)), не подходящей для выращивания оксидных слоев из-за неполного насыщения свободных связей Si, и стандартной 1×2 (рис. 1(в)), удалось получить стабильную ранее неизвестную ПФ 1×5 Eu на Si (рис. 1(г)). Как и все предыдущие ПФ, она может быть стабилизирована путем подбора температуры подложки, определяющей скорость десорбции атомов с поверхности. Так, ПФ 1×2 формируется при $T_s = 1000$ K, ПФ 1×5 – при $T_s = 930$ K.



Рис. 1. Изображения дифракции быстрых электронов вдоль азимутов Si[110]: (a) реконструированная 2×1 поверхность Si(001), образующаяся после удаления слоя естественного оксида, (б) ΠΦ 2×3 Eu на Si(001), (в) ΠΦ 1×2 Eu на Si(001), (г) ΠΦ 1×5 Eu на Si(001).

С целью определения степени пригодности использования ПФ 1×5 Еи в качестве защитного слоя, ее структура была изучена более подробно. Для сравнения также были исследованы ПФ 1×2 Еи на Si и имеющие потенциал применения при выращивании других оксидных слоев фазы 1×2 и 1×5 Sr. Последние две ПФ формировались аналогичным образом при температурах подложки $T_s = 930$ K и $T_s = 830$ K, соответственно. Исследование производилось с помощью метода просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ). С целью предотвращения деградации ПФ при выносе на атмосферу, образцы закрывались защитным слоем А1 толщиной 100 нм. На рис. 2 представлены темнопольные изображения высокого разрешения поперечного сечения всех четырех ПФ, снятые вдоль оси зоны Si[110]. Яркие точки, расположенные на снимках между Si и Al, соответствуют рядам атомов металлов. Таким образом, изображения предоставляют отчетливый вид сбоку на исследуемые ПФ, что делает возможным определение их структуры.



Рис. 2. Темнопольные ПРЭМ-изображения высокого разрешения поперечного сечения сформированных на Si(001) ПФ, снятые вдоль оси Si[110]: (a) ПФ 1×2 Еи на Si, (б) ПФ 1×5 Еи на Si, (в) ПФ 1×2 Sr на Si, (г) ПФ 1×5 Sr на Si. Стрелками помечены положения атомов металла.

Первым выводом является изоморфность фаз Sr и Eu. Атомы металлов ПФ 1×2 (рис. 2(а) и (в)) занимают положение в долинах между рядами димеров атомов Si (аналогичных наблюдаемым на чистой поверхности) так, что каждый атом металла находится по центру между четырьмя соседними димерами (рис. 3(а)). Расстояние между рядами атомов составляет 2a (a = 0,384 нм). Такие позиции являются энергетически выгодными для атомов двухвалентных металлов. Следовательно, степень покрытия ПФ 1×2 оказывается равной 0,5 монослоя.



Рис. 3. Вероятные модели атомных структур: (а) ПФ 1×2 Еи или Sr на Si(001), (б) ПФ 1×5 Еи или Sr на Si(001). Элементарные ячейки очерчены прямоугольниками.

На рис. 2(б) и (г) представлены виды сбоку на ПФ 1×5 Еu и Sr, соответственно. Ряды атомов металлов находятся на расстояниях a, 2a и 2a друг от друга (рис. 3(б)). Таким образом, данной ПФ соответствует покрытие 0,6 монослоя. С учетом того, что, согласно теоретическим работам по моделированию ПФ Sr, фазе 1×3 соответствует 2/3 монослоя, полученное значение согласуется с положением ПФ 1×5 между фазами 1×2 и 1×3 на фазовой диаграмме.

ПФ 1×5 может являться лучшей защитой поверхности Si при выращивании оксидных пленок, чем ПФ 1×2 по следующим причинам.

1. Кремниевые димеры подвержены разрыву и окислению. ПФ 1×5 имеет меньшее число димеров на единицу площади, и они менее доступны для окисления из-за большей концентрации атомов Еu на поверхности.

2. Дополнительные атомы Еи передают поверхности Si больший по модулю отрицательный заряд, что, возможно, замедляет скорость реакции атомов Si с кислородом.

3. Атомы Еи могут связывать избыточные атомы кислорода.

Таким образом, именно П Φ 1×5 Еи использовалась в качестве основы для выращивания пленок EuO.

Рост EuO производился путем осаждения атомов Eu в потоке кислорода. Качество получаемых пленок зависит главным образом от двух ростовых параметров: температура подложки и отношение потоков Eu и кислорода. Наилучшие условия формирования были определены в результате серии ростовых процессов. Оптимальное значение первого параметра $T_s = 340 \pm 10$ °C является компромиссом между двумя негативными процессами: образованием нежелательных фаз на интерфейсе при высоких температурах и формированием нестехиометрической пленки за счет уменьшения интенсивности процесса дистилляции при низких температурах. При этом гетероструктуры наилучшего качества получаются при избыточном до 20 % потоке Eu. Дальнейшее увеличение относительной интенсивности потоков приводит к образованию включений нежелательной ориентации в объеме пленки, возникающих из-за ухудшения качества интерфейса EuO/Si.

Изображение ДБЭ, снятое по окончании формирования EuO толщиной $d \approx 40$ нм при этих условиях, показано на рис. 4. Картина соответствует росту монокристаллической пленки. Рефлексы от EuO имеют форму тяжей лишь с незначительной модуляцией интенсивности по длине, что говорит о росте гладкой пленки.



Рис. 4. Картина ДБЭ, снятая по окончании формирования EuO толщиной d ≈ 40 нм.

Динамика картин ДБЭ в начале ростового процесса, состоящая в плавном переходе от точечных рефлексов Si к стержнеобразным от EuO без полного затухания, дает возможность отследить изменения параметра решетки EuO в процессе роста. Его значение извлекалось из расстояния между тяжами, соответствующими EuO. Полученная зависимость (рис. 5) демонстрирует, что сильно напряженные первые монослои EuO быстро релаксируют, и параметр решетки изменяется от значения, соответствующего Si (0,543 нм), до величины, характерной для объемных кристаллов EuO (0,514 нм). Изменения параметра решетки неоднородны: бо́льшая часть напряжений снимается за время роста первых 4 монослоев; при выращивании 10 монослоев EuO на Si наблюдается полная релаксация решетки (в рамках погрешности метода). Несмотря на значительное рассогласование параметров решеток EuO и Si, типичная для гетероэпитаксии по механизму Странского-Крастанова стадия роста трехмерных островков, следующая за стадией псевдоморфного роста, не была выражена явным образом – картина с точечными рефлексами на тяжах не наблюдалась.



Рис. 5. Изменения латерального параметра решетки EuO на начальной стадии роста пленки, определенные с помощью ДБЭ.

Во избежание деградации EuO при выносе на атмосферу образцы закрывались слоем SiO_x или Al толщиной 1,7÷100 нм. Вместе с тем, был разработан еще один вариант создания защитного слоя, не требующий использования дополнительных компонентов системы. Способ основан на контролируемом окислении поверхностного слоя с формированием инертного Eu₂O₃ в потоке кислорода (~6,7·10⁻⁶ Па) непосредственно в ростовой камере. Защищенные таким способом пленки EuO не проявляют признаков деградации при выдерживании на атмосфере более года. Толщины защитного слоя Eu₂O₃ колеблются в диапазоне 2÷10 нм.

Рентгеновская 0-20 дифрактограмма конечного образца со структурой SiO_x/EuO/Si(001) приведена на рис. 6. Она содержит только пики от одной системы плоскостей EuO. Следы каких-либо нежелательных фаз отсутствуют, что достигнуто впервые. Максимальные интенсивности пиков EuO и Si достигаются при одинаковой ориентации образца, указывая, что угол между латеральными плоскостями обеих систем отсутствует. Совпадение положений пиков от EuO(202) и Si(202) на φ -скане (вкладка на рис. 6) говорит о параллельности вертикальных граней обеих ГЦК решеток. Таким образом, пленка EuO точно ориентирована относительно кремниевой подложки.

12



Рис. 6. Рентгеновская θ-2θ дифрактограмма, снятая с образца со структурой SiO_x/EuO/Si(001) с толщиной слоя EuO *d* ≈ 40 нм. Звездочками обозначены пики от кремниевой подложки. Вкладка – φ-скан рефлексов EuO(202) и Si(202).

Для получения более детальной информации о структурных особенностях гетероструктур SiO_x/EuO/Si(001) был использован метод комбинированного анализа экспериментальных данных рентгеновских рефлектометрии и дифрактометрии высокого разрешения.

В дифракционных экспериментах проводилось сканирование в окрестности узла обратной решетки EuO(002). Для EuO с кристаллической решеткой типа NaCl это разрешенное отражение, в то время как для Si с решеткой типа алмаза это отражение запрещено. Выбор такого отражения дает возможность получать информацию только об эпитаксиальном слое EuO без вклада рентгеновской волны, рассеянной подложкой кремния.

Полученные экспериментальные кривые дифрактометрии и рефлектометрии, а также кривые наилучшей подгонки представлены на рис. 7. Определенные в результате структурные параметры представлены на рис. 8 в виде профилей по глубине межплоскостного расстояния d(z), нулевой Фурье-компоненты поляризуемости $\chi_0(z)$, показывающей изменение электронной плотности, и **h**-Фурье-компоненты $\chi_h(z)$, показывающей изменение структурного фактора (кристаллического состояния). Параметр χ_h принимает нулевое значение в аморфном SiO_x и в кремнии (т.к. Si(002) – запрещенный пик). На большей части толщины EuO (\approx 40 нм) параметры d, χ_0 и χ_h имеют постоянное значение. Эта область соответствует срелаксированному EuO с межплоскостным расстоянием, равным 0,25666 ± 0,00001 нм, что соответствует значению объемного EuO.



Рис. 7. Экспериментальный (оранжевый) и теоретический (синий) спектры для гетероструктуры SiO_x/EuO/Si(001): (а) кривая рентгеновской рефлектометрии, (б) часть кривой рентгеновской θ-2θ дифрактометрии в районе пика EuO(002).



Рис. 8. Профили по глубине межплоскостного расстояния (*d*) и поляризуемости (χ₀ и χ_b), определенные в результате совместного анализа кривых рентгеновских рефлектометрии и дифрактометрии высокого разрешения.

В области, близкой к границе раздела EuO/Si, прослеживается постепенная релаксация EuO. Расстояние между монослоями EuO, прилежащими к кремнию, меньше, чем у объемного EuO: латеральное растягивание этих монослоев приводит к уменьшению вертикального межплоскостного расстояния, чтобы избежать значительного изменения объема элементарной ячейки. Поэтому значение межплоскостного расстояния d = 0,233 нм для ближайшего к Si слоя EuO выглядит вполне ожидаемым. Толщина напряженного слоя на интерфейсе составляет 2,7 ± 0,4 нм, т.е. ≈10 монослоев EuO. Это значение хорошо коррелирует с полученным с помощью ДБЭ (см. рис. 5).

Для контроля стехиометрии пленок использовался метод обратного резерфордовского рассеяния. Характерные спектры, снятые со структуры $Eu_2O_3/EuO/Si(001)$ (с толщиной слоя $EuO \sim 70$ нм) в разориентированном режиме и режиме каналирования, представлены на рис. 9. Красной линией показан вариант наилучшей подгонки разориентированного спектра, ему соответствует стехиометрическое соотношение Eu:O = 1:1. Сильное уменьшение величины пика Eu на спектре в режиме каналирования указывает на эпитаксиальность выращенных пленок. Количество атомов Eu на единице площади, определявшееся путем интегрирования соответствующего пика, использовалось при обработке данных магнитных измерений для вычисления магнитного момента, приходящегося на атом Eu.



Рис. 9. Спектры обратного резерфордовского рассеяния, снятые со структуры Eu₂O₃/EuO/Si(001) в разориентированном режиме (черный) и режиме каналирования (зеленый). Красная кривая — кривая подгонки разориентированного спектра стехиометрией Eu:O = 1:1. Толщина пленки EuO составляет $d_{EuO} = 70$ нм. Защитный слой Eu₂O₃ не обнаруживается из-за малой толщины.

Температурная зависимость нормированной намагниченности образца, снятая с помощью СКВИД-магнитометра в поле 100 Э, приложенном параллельно поверхности, показана на рис. 10. Температура ферромагнитного перехода $T_c = 69 \pm 1$ К совпадает со значением для объемных кристаллов EuO, что говорит об отсутствии значительного количества дефектов в объеме пленки. Возможные дополнительные переходы от нежелательных фаз не обнаруживаются. Полевая зависимость магнитного момента, приходящегося на атом Eu, приведена на вкладке рис. 10. Намагниченность насыщения достигает 7 µ_B/Eu. Поскольку магнитный момент Eu³⁺ составляет 0 µ_B, данный факт еще раз подтверждает отсутствие вклю-

чений Eu_3O_4 и Eu_2O_3 . Значение коэрцитивной силы 80 Э является стандартным для качественных пленок EuO.



Рис. 10. Температурная зависимость нормированной намагниченности образца со структурой SiO_x/EuO/Si с толщиной слоя EuO $d \approx 40$ нм, снятая в магнитном поле 100 Э, приложенном параллельно поверхности пленки. Вкладка – полевая зависимость намагниченности образца, снятая в магнитном поле, приложенном параллельно поверхности пленки при температуре T = 2 K.

Разительный эффект от использования новой технологии выращивания EuO на ПФ 1×5 Eu на Si обнаруживается с помощью ПРЭМ. На рис. 11(а) показано типичное темнопольное ПРЭМ-изображение поперечного среза с низким увеличением – никаких посторонних фаз на границе раздела не обнаруживается. Темнопольное ПРЭМ-изображение высокого разрешения (рис. 11 (б)) подтверждает, что кристаллическая пленка EuO находится в прямом контакте с поверхностью подложки Si(001). Граница раздела EuO/Si является атомно-резкой, что согласуется с наличием осцилляций на кривой рентгеновской дифрактометрии (см. рис. 7(б)). Кристаллические решетки EuO и Si сориентированы друг относительно друга (соответствующие двумерные Фурье-изображения, полученные с областей EuO и Si, приведены на рис. 11(в) и (г)). Более детальная обработка полученных снимков позволяет выявить механизм снятия напряжений: в данном случае оно происходит за счет образования частичных дислокаций Шокли, характерных для ГЦК структур. Грубая оценка показывает, что их плотность падает примерно вдвое на протяжении толщины пленки EuO.



Рис. 11. Строение поперечного среза структуры EuO/Si(001), изготовленной с применением ПФ 1×5 Еu на Si. (а) Изображение поперечного сечения с низким увеличением, снятое вдоль оси зоны [110] пленки EuO и подложки Si, демонстрирующее превосходное качество обеих границ раздела EuO/Si и SiO_x/EuO. (б) Темнопольное ПРЭМ-изображение высокого разрешения пленки EuO на Si, снятое вдоль оси зоны [110] пленки EuO и подложки Si. Оранжевой пунктирной линией отмечена граница раздела. (в) Двумерный Фурье-спектр от области EuO на рис. 11(б). (г) Двумерный Фурье-спектр от области Si на рис. 11(б).

Таким образом, описанный способ формирования пленок решает проблему прямой эпитаксиальной интеграции EuO и Si(001). Вместе с тем, были разработаны альтернативные способы формирования EuO, позволяющие использовать более высокие значения температуры подложки. Их идеологией является двухстадийный рост, состоящий в формировании тонкого (>2,5 нм) зародышевого слоя EuO по описанной ранее процедуре, его опциональный отжиг до температур $T_s = 780$ K и последующий рост EuO при $T_s = 670 \div 730$ K. Использование более высоких температур позволяет уменьшить концентрацию точечных дефектов в пленке, а также предоставляет большую степень свободы в используемых потоках за счет более интенсивного хода процесса дистилляции, но, в то же время, приводит к размытию границы раздела за счет взаимной диффузии атомов гетероструктуры. Поэтому выбор той или иной температуры является в определенном смысле компромиссом между более совершенным кристаллическим качеством EuO и резкостью интерфейса EuO/Si.

Стехиометрический EuO является Лля изолятором. создания спинполяризованных носителей его необходимо легировать. В данной работе представлены результаты для ряда образцов со структурой SiO_v/Eu_{1-v}Gd_vO/EuO/Si(001), толщинами слоев Eu_{1-r}Gd_rO и EuO, равными 50 нм, и концентрациями легирующей примеси Gd 0,1, 0,5, 1 и 3 %. Атомы Gd вносились в пленку из потока, формируемого соответствующей эффузионной ячейкой. Из-за низкого их содержания картины ДБЭ в процессе роста не отличаются от наблюдаемых при формировании EuO в аналогичных условиях. Кривые рентгеновской дифрактометрии подтверждают монокристалличность пленок и ориентированность их кристаллических решеток относительно подложки.

Температурные зависимости нормированной намагниченности образцов ряда показаны на рис. 12. У образца с минимальной концентрацией (0,1 % Gd) увеличение температуры ферромагнитного перехода не наблюдается – величина легирования находится ниже критического уровня. При увеличении степени допирования температура Кюри постепенно сдвигается в область более высоких значений. На кривых становится возможным различить два ферромагнитных перехода: один – в пленке EuO ($T_c \approx 69$ K), второй – в Eu_{1-x}Gd_xO. Наблюдаемая зависимость между содержанием Gd в пленке и температурой Кюри хорошо согласуется с данными, приводимыми в литературе.



Рис. 12. Температурные зависимости нормированной намагниченности образцов с различной степенью легирования Gd, снятые в магнитном поле 100 Э, приложенном параллельно поверхности пленок.

В четвертой главе изложены результаты исследования электронных свойств границы раздела EuO/Si(001) с помощью фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением, а также транспортных свойств пленок EuO, легированных Gd, продемонстрировано наличие в них аномального эффекта Холла.

По причине малой глубины анализа применение методик фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) для задач изучения заглубленного интерфейса затруднительно в принципе. В случае *ex situ* исследований границы раздела EuO/Si положение осложняется тем, что EuO деградирует при выносе на атмосферу и, следовательно, требует наличия дополнительного защитного слоя. В результате, использование широко распространенной методики ультрафиолетовой ФЭС с угловым разрешением, глубина выхода фотоэлектронов у которой составляет ~0,5 нм, оказывается невозможным. Поэтому в данной работе измерения проводились на синхротронной станции ФЭС с угловым разрешением с использованием мягкого рентгеновского излучения. За счет увеличенной энергии фотонов глубина анализа оказывается в несколько раз больше (~5 нм), однако все еще остается критически малой, что накладывает существенные ограничения на толщины слоев гетероструктуры.

Для проведения исследований был сформирован образец SiO_x/EuO/Si(001) с предельно малыми толщинами слоев SiO_x и EuO равными, соответственно, 1,7 и 1,3 нм. Во избежание эффектов зарядки в качестве подложки использовалась монокристаллическая пластина сильнолегированного Si. Анализ образца с помощью методики спектроскопии рентгеновского поглощения дает, что, несмотря на малую толщину защитного слоя, переокисленные включения в пленке практически отсутствуют (доля Eu³⁺ составляет не более 5 %).

При используемых энергиях ($hv \approx 1100$ эВ) фотоэлектроны, выбитые из валентной зоны Si, обладают достаточной кинетической энергией E_k для того, чтобы проникнуть сквозь слои SiO_x и EuO и дать спектроскопическую информацию о кремниевой подложке. Фотоэмиссионное изображение $I_{PE}(E_b, k_x)$, снятое в направлении ΓKX зоны Бриллюэна Si, показано на рис. 13(а). На снимке можно различить подзоны легких и тяжелых дырок объемного кремния, а также недиспергирующую валентную зону EuO. Полученный результат позволяет напрямую установить картину взаимного расположения зон на интерфейсе EuO/Si(001) – характеристику, являющуюся важной для использования спин-инжекционных возможностей контакта EuO/Si. Определенное расстояние между потолками валентных зон составляет $\Delta E_V \sim 0.8$ эВ (рис. 13(б)).



Рис. 13. (а) Фотоэмиссионное изображение, снятое при hv = 1120 эВ для угла наклона образца, соответствующего $k_y = 0$ (направление *ГКХ*), демонстрирующее валентные зоны кремния и EuO. (б) Зонная диаграмма интерфейса EuO/Si.

Инжекция спин-поляризованных носителей при использовании интерфейса EuO/Si должна осуществляться из зоны проводимости легированного донорами EuO в зону проводимости Si. Хотя соответствующее расстояние между зонами проводимости $\Delta E_{\rm C}$ на интерфейсе EuO/Si напрямую с помощью метода ФЭС с угловым разрешением не устанавливается, в случае контакта между парамагнитными EuO и Si оно не должно сильно отличаться от $\Delta E_{\rm V} \sim 0,8$ эВ, т.к. определенные из оптических измерений ширины запрещенных зон EuO в парамагнитном состоянии и Si примерно одинаковы (1,1 эВ). Легирование EuO с помощью вакансий кислорода либо трехвалентных редкоземельных атомов на уровне нескольких процентов, а также напряжения на границе раздела не способны сильно повлиять на ширину запрещенной зоны. В реальной же ситуации, для спиновой инжекции требуется ферромагнитный EuO, в котором зона проводимости расщеплена по спину, и запрещенная зона уменьшена до ~0,9 эВ, а $\Delta E_{\rm C}$, следовательно, увеличена до ~1,0 эВ (см. рис. 13(6)).

Определенное значение $\Delta E_{\rm C}$ попадает в диапазон оптимальных напряжений питания 0,5÷2 В, ограниченный с одной стороны небольшими напряжениями, при которых транзистор не может эффективно работать из-за высокого уровня шума, и с другой – высокими напряжениями из-за высокого потребления мощности. Данный факт говорит о возможности использования спин-инжекционного контакта EuO/Si в устройствах кремниевой спинтроники. Поскольку стехиометрический EuO является диэлектриком, транспортные свойства изучались только у легированных образцов. Исследовались образцы с концентрациями 3 % и 1 % Gd, выращенные на буферных слоях EuO толщиной 50 нм (их магнитные свойства представлены на рис. 12). Использование толстых структурно и химически совместимых буферных слоев приводит к уменьшению дефектов непосредственно в легированных пленках. В то же время, транспорт в этих структурах полностью определяется слоями $Eu_{1-x}Gd_xO$.

Проведенные транспортные измерения показывают, что слои Eu_{1-x}Gd_xO являются металлическими. Температурные зависимости удельного сопротивления, концентрации заряженных носителей и холловской подвижности для образца с содержанием 3 % Gd представлены на рис. 14. Концентрация заряженных носителей остается практически постоянной в ферромагнитной области и незначительно убывает при температуре Кюри. В то же время, подвижность носителей в ферромагнитной области сильно изменяется. У образца наблюдается отрицательное магнетосопротивление при 9 Тл в диапазоне температур 1,7÷300 К (рис. 14(а)). Физический механизм возникновения подобного поведения заключается в уменьшении рассеяния электронов на магнитных моментах ионов Eu²⁺ из-за их выстраивания в магнитном поле.



Рис. 14. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ_{xx} (а), концентрации заряженных носителей *n* (б) и холловской подвижности μ_{xx} (в) для образца с концентрацией 3 % Gd.

Качественное поведение параметров у образца с содержанием 1 % Gd аналогично, но абсолютные значения различаются. Концентрация заряженных носителей при 1,7 К имеет значение $1,57 \cdot 10^{20}$ см⁻³, что коррелирует с меньшей степенью легирования. Подвижность носителей, напротив, в данном случае больше: она изменяется от 198 см²/В·с при 1,7 К до 16 см²/В·с при 110 К.

При измерении эффекта Холла в слоях EuO, легированных Gd, у двух образцов обнаружился различимый вклад аномального эффекта Холла (АЭХ). Сопротивление АЭХ извлекалось стандартным образом – путем вычитания сопротивления линейного по полю нормального эффекта Холла из измеренного поперечного сопротивления. На рис. 15 показаны зависимости удельных сопротивлений ρ_{xx} и $\rho_{AЭX}$ от магнитного поля для образца с содержанием 3 % Gd при двух температурах. Так как АЭХ относительно слаб, значения $\rho_{AЭX}$ усреднены по направлению магнитного поля. На обоих рисунках наблюдается насыщение $\rho_{AЭX}$ и резкое увеличение отрицательного магнетосопротивления при полях, превышающих 2 Тл. Такое поведение подтверждает, что АЭХ действительно определяется поляризацией спинов электронов в ферромагнитных доменах.



Рис. 15. Зависимость удельного сопротивления ρ_{xx} (а и в) и сопротивления АЭХ ρ_{AЭX} (б и г) от магнитного поля, измеренная при 20 К и 60 К, для образца с концентрацией 3 % Gd.

основные выводы

1. Разработана методика создания и стабилизации поверхностной фазы 1×5 Eu на Si(001). Определены структуры поверхностных фаз 1×2 и 1×5 Eu на Si(001), а также 1×5 Sr на Si(001). Наблюдаемое расположение атомов металлов позволяет сделать вывод о большей потенциальной пригодности использования фаз 1×5 в качестве защитной структуры для поверхности кремния при выращивании оксидных слоев, чем использовавшиеся ранее фазы 1×2 .

2. Разработана методика выращивания эпитаксиальных стехиометрических пленок EuO на Si(001) с использованием поверхностной фазы 1×5 Eu методом молекулярно-лучевой эпитаксии, и впервые получены гетероструктуры EuO/Si(001) с атомнорезким интерфейсом.

3. Предложен способ защиты выращенных пленок EuO, основанный на контролируемом окислении поверхностного слоя с формированием инертного Eu_2O_3 в потоке кислорода (~6,7·10⁻⁶ Па) непосредственно в камере роста. Защищенные таким способом пленки EuO не проявляют признаков деградации при выдержке на атмосфере более года.

4. Исследованы зависимости структурных и магнитных свойств пленок EuO, а также качества границы раздела EuO/Si(001) от соотношения потоков Eu и O₂ в процессе роста и установлено, что гетероструктуры наилучшего качества получаются при температуре подложки $T_s = 340 \pm 10$ °C и избыточном до 20 % потоке Eu. Для пленок EuO на кремнии, выращенных при этих параметрах, впервые достигнуто теоретическое значение магнитного момента насыщения, равное 7 µ₅/Eu.

5. Изучена картина изменения кристаллических параметров на интерфейсе EuO/Si(001) и определено, что релаксация решетки EuO происходит при достижении толщины 3 нм. Вероятный механизм снятия напряжений состоит в образовании частичных дислокаций Шокли.

6. При исследовании электронной структуры интерфейса EuO/Si(001) установлено расстояние между потолками валентных зон – $\Delta E_{\rm V} \sim 0.8$ эВ и оценено соответствующее расстояние между зонами проводимости для EuO в ферромагнитном состоянии – $\Delta E_{\rm C} \sim 1.0$ эВ. Полученные значения попадают в диапазон используемых напряжений электронных устройств 0,5÷2 В, что оправдывает применение контакта EuO/Si для спиновой инжекции в устройствах кремниевой спинтроники.

7. Отработана методика формирования эпитаксиальных легированных Gd пленок EuO на Si(001) с использованием подслоя EuO. Изучено влияние степени легирова-

23

ния на магнитные, кристаллические и транспортные свойства гетероструктур Eu_{1-x}Gd_xO/EuO/Si. В пленках EuO, легированных Gd, впервые обнаружен аномальный эффект Холла, указывающий на наличие спин-поляризованных носителей заряда.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Выращивание гетероэпитаксиальных структур EuO/Si и EuO/SrO/Si методом молекулярно-пучковой эпитаксии [Текст] / Тетерин П.Е., Аверьянов Д.В., Садофьев Ю.Г. и [др.] // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49, Вып. 1. – С. 134–137.

2. Direct epitaxial integration of the ferromagnetic semiconductor EuO with silicon for spintronic applications [Text] / Averyanov D.V., Sadofyev Yu.G., Tokmachev A.M. [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. -2015. - V.7. - P.6146-6152.

3. Epitaxial growth of magnetic semiconductor EuO on silicon by molecular beam epitaxy [Text] / Averyanov D.V., Teterin P.E., Sadofyev Yu.G. [et al.] // Crystal Research & Technology. - 2015. - V. 50, N 3. - P. 268-275.

4. Atomic-scale engineering of abrupt interface for direct spin contact of ferromagnetic semiconductor with silicon [Text] / Averyanov D.V., Karateeva C.G., Karateev I.A. [et al.] // Scientific reports. - 2016. - V. 6. - P. 22841-1-22841-9.

5. Structural coupling across the direct EuO/Si interface [Text] / Averyanov D.V., Tokmachev A.M., Likhachev I.A. [et al.] // Nanotechnology. – 2016. – V. 27. – P. 045703-1–045703-7.

6. Anomalous Hall effect in the prospective spintronic material $Eu_{1-x}Gd_xO$ integrated with Si [Text] / Parfenov O.E., Averyanov D.V., Tokmachev A.M. [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. -2016. - V. 28. - P. 226001-1-226001-6.

7. Пат. №2014121314 РФ. Способ выращивания эпитаксиальных пленок монооксида европия на кремнии [Текст] / Аверьянов Д.В., Садофьев Ю.Г., Сторчак В.Г., Тетерин П.Е. – Дата приоритета от 27.05.2014 г.

8. Пат. №2014137012 РФ. Способ изготовления защитного диэлектрического слоя [Текст] / Аверьянов Д.В., Садофьев Ю.Г., Сторчак В.Г., Тетерин П.Е. – Дата приоритета от 12.09.2014 г.

Подписано в печать 27.10.2016. Формат 60×90/16 Печать цифровая. Усл. печ. л. 1,5 Тираж 120. Заказ 70

Отпечатано в НИЦ «Курчатовский институт» 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1