01,05,08

Исследование методом ДОБЭ начальных этапов эпитаксиального роста Mn_5Ge_3 на Si(111)

© И.А. Яковлев, А.В. Лукьяненко, А.С. Тарасов, С.Н. Варнаков

Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: yia@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 24 октября 2024 г.
В окончательной редакции 14 декабря 2024 г.
Принята к публикации 15 декабря 2024 г.

Представлены результаты исследования кристаллической структуры интерфейсного слоя и морфологии поверхности, формирующихся в ходе роста тонкой пленки Mn_5Ge_3 на кремнии. Методом дифракции отраженных быстрых электронов была исследована динамика изменения фазового состава пленки на начальных этапах роста Mn_5Ge_3 на Si(111) 7×7 при 390°C. Анализ дифракционных данных осуществлялся совмещением экспериментальных картин и расчетных электронограмм для предполагаемых фаз, с учетом данных из равновесных фазовых диаграмм. Установлено, что при напылении 0.5 nm преобладает формирование силицида MnSi, а уже при толщине пленки 2.5 nm начинает формироваться Mn_5Ge_3 совместно с MnSi. Монофазная пленка Mn_5Ge_3 начинает расти только при толщине более 10 nm. С помощью атомно-силовой микроскопии показано, что при поддержании стехиометрического соотношения потоков Mn и Ge при дальнейшем росте на кремниевой подложке без буферного слоя реализуется послойный плюс островковый режим роста Странского–Крастанова.

Ключевые слова: германид марганца, силицид марганца, тонкие пленки, дифракция электронов, ферромагнетики, молекулярно-лучевая эпитаксия, спинтроника.

DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59767.276

1. Введение

Создание новых материалов и технологий, которые позволят разрабатывать устройства с меньшим энергопотреблением либо с новыми функциями, является актуальной задачей научного сообщества. Переход к устройствам спинтроники, использующим в работе степени свободы спинов электронов, а также их транспорт через полупроводниковые слои, является одним из важнейших направлений научных исследований, развитие которого позволит повысить скорость оперативной памяти и расширить возможности хранения, передачи и обработки данных [1–5].

Одним из перспективных материалов [6–10] для решения задач полупроводниковой спинтроники является твердый раствор Mn_5Ge_3. Это ферромагнитный металл с температурой Кюри 296 K, которую можно повысить путем легирования углеродом [11], железом [12] или сурьмой [13], кроме того, обладающий высокой спиновой поляризацией, и для которого уже продемонстрированы эффекты спиновой инжекции и детектирования в полупроводник [14].

Пленки Mn_5Ge_3 чаще всего синтезируют на подложках Ge [15,16], так как термодинамика системы Mn–Ge благоприятствует этому процессу, т.е. энтальпия образования мала по сравнению с другими соединениями фазовой диаграммы Mn–Ge [17]. Этому также способствует низкое рассогласование решеток. Реже используются подложки GaAs(001) [18,19] и GaSb(001) [19]. Однако синтез на подложках Si(111) затруднен из-за значительного несоответствия решеток (8%), а также формирования различных фаз силицида марганца. Вместе с тем, чтобы объединить возможности кремниевой промышленности и потенциал спинтроники, необходимо синтезировать пленки перспективных магнетиков на кремниевых подложках. Для реализации устройств с высокой эффективностью спиновой инжекции и дальнейшего производства высокопроизводительных спинтронных устройств необходим специальный контроль процесса роста слоев материала с высоким кристаллическим качеством и правильной стехиометрией. Поскольку на структуру и магнитные характеристики пленок Mn_5Ge_3 могут оказывать значительное влияние тип [19] и ориентация [18] монокристаллических подложек, температура осаждения [20], условия отжига [21] и толщина буферного слоя [22], важно изучать процесс роста для получения необходимых свойств пленки.

Ранее нами были проведены исследования по росту эпитаксиальных пленок Mn_5Ge_3 на Si(111) с буферными слоями различной толщины и стехиометрии [23–25], в ходе которых было выявлено, что на интерфейсе могут образовываться дополнительные ориентации Mn_5Ge_3, кубические фазы германидов марганца, а также происходить замещение кремнием. В настоящей работе была предпринята попытка установить состав интерфейсного слоя, для чего проведены исследования начальных этапов роста Mn_5Ge_3 на Si(111).

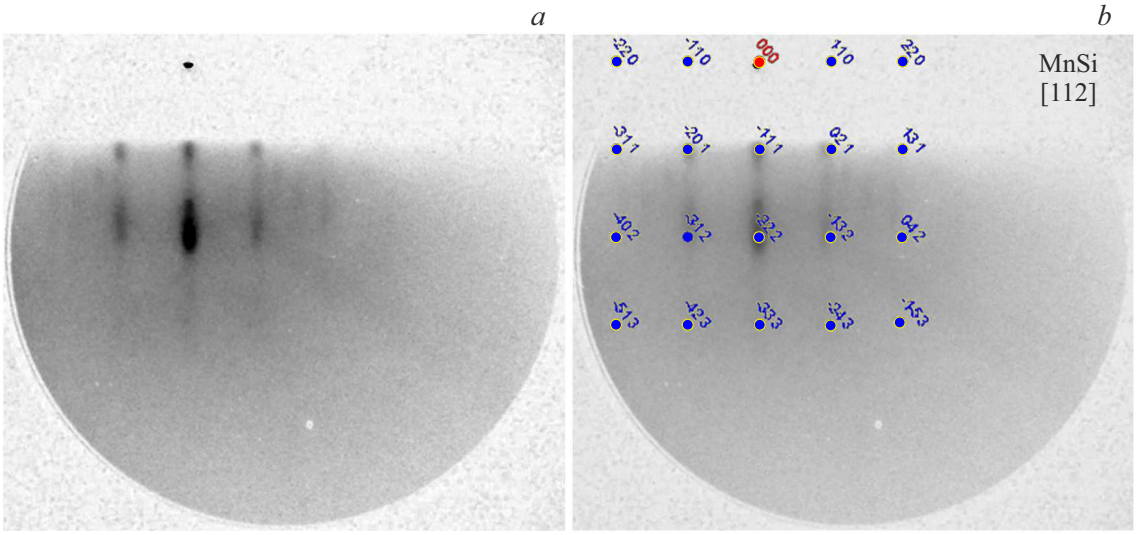


Рис. 1. Картины ДОБЭ от слоя толщиной 0.5 nm, снятые в направлении падения пучка электронов $[11\text{-}2]_{Si(111)}$: *a* — экспериментальная; *b* — совмещенная с расчетной для MnSi в направлении оси зоны $[112]_{MnSi}$.

2. Методика синтеза

Пленка Mn_5Ge_3 была приготовлена методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) с одновременным осаждением Mn (скорость 0.35 nm/min) и Ge (скорость 0.32 nm/min) из термических эффузионных источников при стехиометрическом атомном соотношении Mn_5Ge_3 на Si(111) 7×7 при 390°C с использованием сверхвысоковакуумной установки МЛЭ „Ангара“, оптимизированной для синтеза силицидов и германидов переходных металлов [26–28]. Толщина пленки составила 30 nm. Процесс формирования пленки контролировался *in situ* методом дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ). Анализ данных ДОБЭ осуществлялся совмещением экспериментальной и расчетной картин для заданного материала. Построение теоретических электронограмм осуществлялось согласно кинетической теории дифракции с помощью программ для кубических кристаллов [29] и гексагональных кристаллов.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a* представлена картина ДОБЭ в процессе совместного напыления Mn и Ge; при эффективной толщине слоя около 0.5 nm на ней наблюдается отчетливо только одна сетка рефлексов. Наблюдаемые рефлексы хорошо описываются кубической структурой *c*P8 ($a = 0.45$ nm), которая соответствует моносилициду марганца MnSi (рис. 1, *b*).

Сигнала от германийсодержащих соединений не наблюдается. Из анализа фазовых диаграмм Mn–Si, Mn–Ge, Si–Ge [30] можно сделать вывод о том, что на начальном этапе происходит формирование MnSi, а германий, в большей степени, идет на образование твердого раствора SiGe (по ДОБЭ не идентифицируется). При напылении пленки толщиной в диапазоне 2–7 nm появляются новые группы точечных рефлексов (рис. 2, *a*).

Доминирующая точечная сетка рефлексов описывается структурой Mn_5Ge_3 (*h*P16, $a = 0.71$ nm, $c = 0.50$ nm) (точки на рис. 2, *b*). Слабо различимы и рефлексы от MnSi (рис. 2, *b*). На этой же дифракционной картине также присутствует группа точечных рефлексов (стрелки на рис. 2, *b*), описываемая гексагональной решеткой с параметрами $a = 0.85$ nm и $c = 0.50$ nm, которые не соответствуют ни одному установленному соединению среди составов Mn–Si, Mn–Ge, Ge–Si. При дальнейшем напылении, при толщине более 10 nm, происходит трансформация точечных рефлексов в тяжи (рис. 3), что указывает на переход типа роста пленки с островкового к послойно-островковому с большими атомными террасами [31].

Анализ данных дифракции для пленки более 10 nm показывает формирование только одной фазы — Mn_5Ge_3. На рис. 3, *a* на экспериментальную картину ДОБЭ наложена расчетная электронограмма для Mn_5Ge_3 с гексагональной решеткой, построенной в направлении оси зоны в гексагональном кристалле $[10.0]_{Mn_5Ge_3}$ — наблюдается полное совмещение рефлексов. Для более точного подтверждения роста только указанного соединения была снята дополнительная дифракционная картина в направлении падения пучка электронов $[110]_{Si(111)}$, и для нее тоже построена электронограмма в направлении оси зоны $[11.0]_{Mn_5Ge_3}$. Также наблюдается полное совмещение картин.

После достижения толщины пленки ~ 30 nm рост был остановлен и были проведены исследования *ex situ* морфологии полученной пленки с помощью атомно-

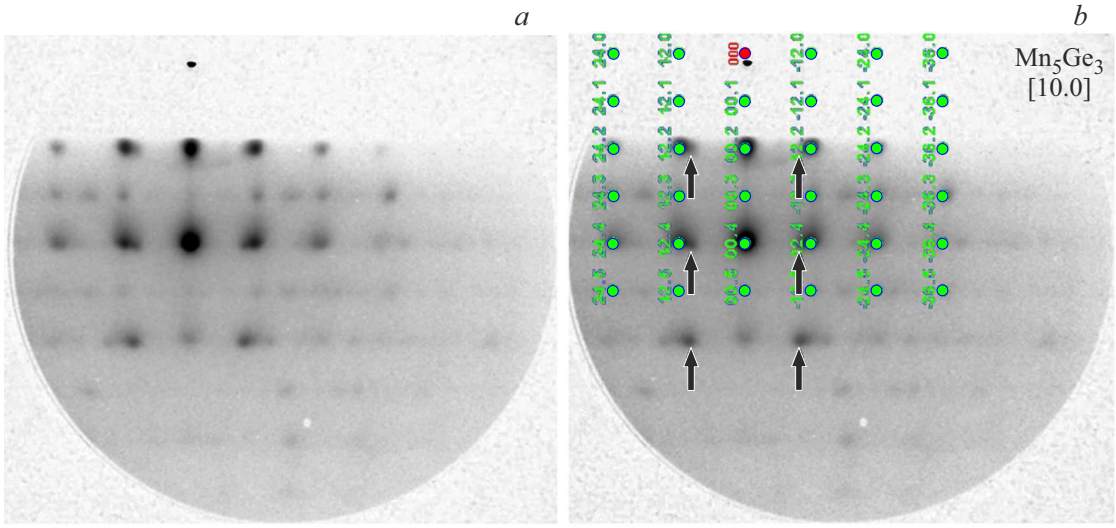


Рис. 2. Картины ДОБЭ от слоя толщиной 7.0 nm, снятые в направлении оси зоны $[11\text{-}2]_{Si}$: *a* — экспериментальная; *b* — совмещенная с расчетной для Mn_5Ge_3 в направлении оси зоны $[11.0]_{Mn_5Ge_3}$ — точки; на ней же рефлексы от гексагональной структуры не установленного состава (стрелки). Зеленые цифры — индексы Миллера кристаллографических плоскостей, которым соответствуют представленные рефлексы на расчетной электронограмме.

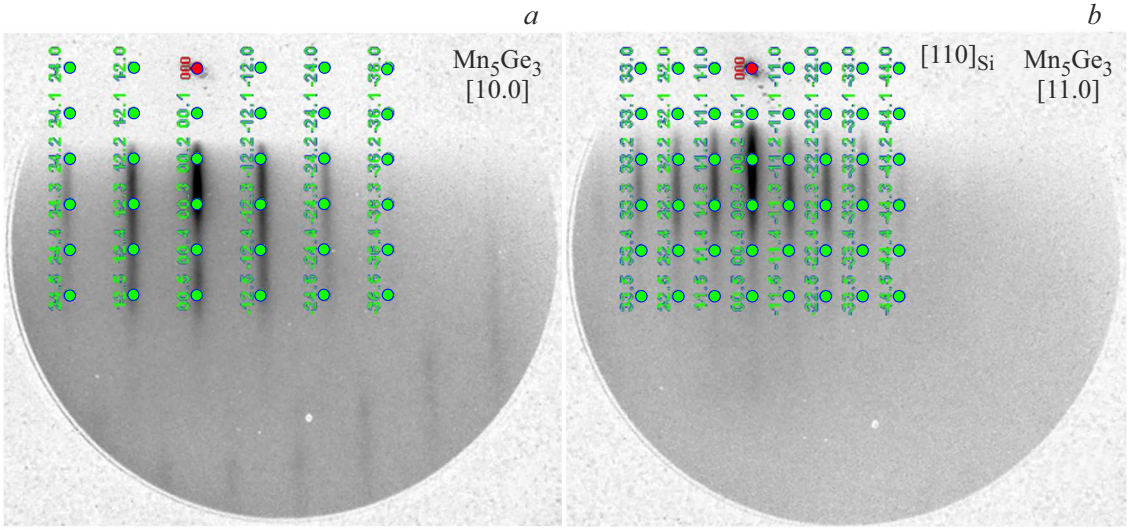


Рис. 3. Экспериментальные картины ДОБЭ от пленки Mn_5Ge_3 толщиной 30 nm и наложенные расчетные электронограммы для Mn_5Ge_3, снятые в направлении падения пучка электронов: *a* — $[11\text{-}2]_{Si(111)}$; *b* — $[110]_{Si(111)}$.

силовой микроскопии (АСМ). АСМ позволяет с высокой точностью измерять рельеф тонких пленок и проводить анализ морфологических параметров. На рис. 4 представлены сканы топологии поверхности, полученные в полуконтактном режиме сканирования образцов тонких пленок Mn_5Ge_3 непосредственно на кремнии Si(111) (рис. 4, *a*) и выращенной на Si(111) с применением буферного слоя (рис. 4, *b*), который дополнительно формировался на начальном этапе роста для компенсации рассогласования решеток пленки и подложки. Данный подход был ранее подробно описан в работе [26]. Для сравнения морфологических параметров полученных тонких пленок, наглядным является использование такого статистического инструмента, как двумерная автокорреляционная функция (АКФ, ACF), которая показывает характеристические пространственные частоты поверхностей. Этот подход хорошо себя зарекомендовал для оценки анизотропии шероховатости поверхностей пленок [32]. Для дискретных данных АСМ можно эту функцию рассчитать в виде набора значений

$$G(m, n) = \frac{1}{(N-n)(M-m)} \sum_{l=1}^{N-n} \sum_{k=1}^{M-m} z_{k+m,l+n} z_{k,l},$$

где z — значения высоты неровности, N и M — число строк и столбцов поля данных; $M = \tau_x/\Delta x$,

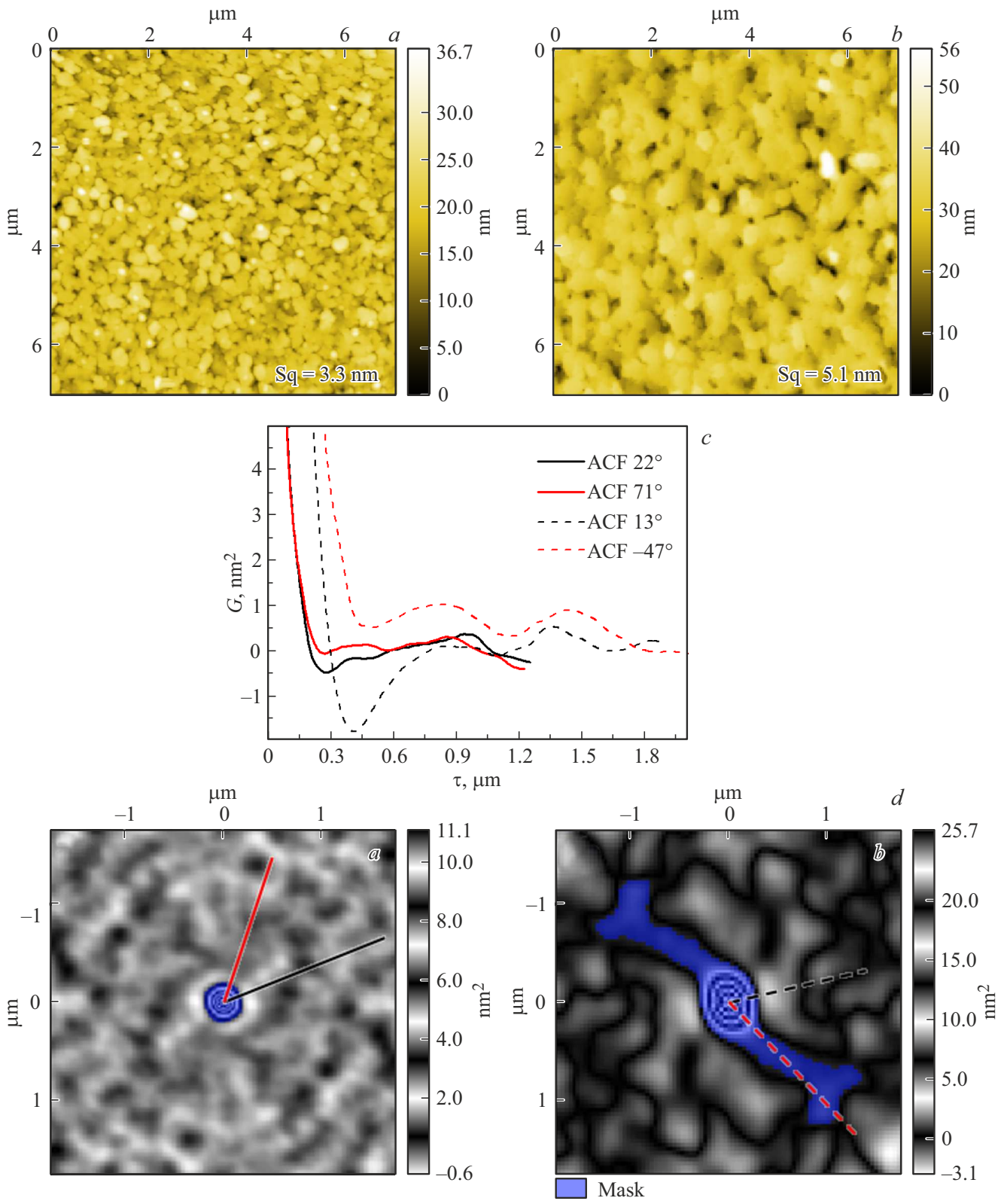


Рис. 4. Данные АСМ для тонких пленок Mn_5Ge_3, выращенных *a* — непосредственно на кремнии Si(111) и *b* — на предварительно сформированном буферном слое. Sq — среднеквадратичное значение высоты неровностей. *c* — Сечение АКФ, *d* — двумерная АКФ; черной и красной линиями отмечены направления сечений для соответствующих образцов.

$N = \tau_y/\Delta y$, Δx и Δy — интервалы дискретизации, при этом $\tau_x = x_1 - x_2$ и $\tau_y = y_1 - y_2$ для точек (x_1, y_1), (x_2, y_2).

Длина автокорреляции S_{al} — это кратчайшее расстояние, на котором АКФ спадает до значений ниже выбранного порога 0.02 (порог отмечен маской на рис. 4, *d*). На соответствующих графиках сечения двумерной АКФ представлены профили для направлений скорейшего (черные линии сечения) и самого медленного затухания (красные) соответственно.

На основании статистических данных АСМ можно заключить, что в случае роста пленки германида марганца на кремнии (рис. 4, *a*), реализуется механизм роста Странского–Крастанова (остров-плюс-слой). Это можно наглядно показать сравнением длины АКФ для обоих образцов пленки. На рис. 4, *d* (#a) можно видеть, что двумерная АКФ практически изотропна и длина автокорреляции S_{al} (#a) = 118.0 nm для пленки, полученной при поддержании стехиометрического соотношения скоростей потоков атомов. Длина наиболее медленного затухания составляет 144.2 nm (красная линия вдоль направления 71°), что соответствует типичному максимальному размеру элементов пленки.

В случае использования тонкого буферного слоя Mn_xGe_y с постепенным переходом к стехиометрическому составу Mn_5Ge_3 реализуется механизм Франка — ван дер Мерве (послойный рост), типичный для эпитаксиальных пленок. Двумерная АКФ для этого случая составляет S_{al} (#b) = 260.6 nm и показана на рис. 4, *d* (#b). Наблюдается выраженная анизотропия, и можно явно выделить направления скорейшего и самого медленного затухания (ширина и длинна террас), которые составляют 260.6 и 1608 nm (красная пунктирная линия вдоль направления −47°). Кроме того, АКФ позволяет посчитать текстурный коэффициент поверхности (S_{tr}), который определяется как отношение между наибольшими и наименьшими расстояниями затухания АКФ и составляет для S_{tr} (#a) = 0.8184 и S_{tr} (#b) = 0.1621. Можно предположить, что сильная анизотропия в случае (#b) связана с ростом террас Mn_5Ge_3 на атомарных ступеньках кремния, тогда как прямой рост Mn_5Ge_3 на кремнии приводит к формированию кристаллитов более изотропной формы.

4. Заключение

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии одновременным осаждением Mn (скорость 0.35 nm/min) и Ge (скорость 0.32 nm/min) была выращена пленка Mn_5Ge_3 на Si(111). С помощью анализа данных ДОБЭ выявлено, что на начальных этапах роста преобладает формирование кубической фазы силицида MnSi. В диапазоне толщины 2−7 nm начинается формирование гексагональной фазы Mn_5Ge_3 (*h*P16, $a = 0.71$ nm, $c = 0.50$ nm), которая при превышении толщины в 10 nm остается единственной. Обработка данных атомно-силовой микроскопии с помощью двумерной автокорреляционной функции показала, что в отличие от пленок Mn_5Ge_3, выращенных на буферном слое [26], где реализуется послойный эпитаксиальный рост с образованием анизотропных террас, в случае прямого роста пленки Mn_5Ge_3 на кремнии рост происходит по механизму Странского–Крастанова.

Благодарности

Авторы благодарят Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за предоставленное оборудование.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научной тематики госзадания Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] I. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma. Rev. Mod. Phys. **76**, *2*, 323 (2004). https://doi.org/10.1103/RevModPhys.76.323
[2] A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani, I.-L. Prejbeanu, B. Diény, P. Pirro, B. Hillebrands. J. Magn. Magn. Mater. **509**, 166711 (2020). https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166711
[3] R. Jansen. Nature Mater. **11**, *5*, 400 (2012). https://doi.org/10.1038/nmat3293
[4] V.V. Ustinov, I.A. Yasyulevich, N.G. Bebenin. Phys. Met. Metallogr. **124**, *14*, 1745 (2023).
[5] Н.Г. Бебенин. Письма в ЖЭТФ **118**, *5*, 338 (2023). [N.G. Bebenin. JETP Lett. **118**, *5*, 336 (2023).]
[6] Л.А. Фомин, И.В. Маликов, В.А. Березин. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **16**, *7*, 11 (2022). [L.A. Fomin, I.V. Malikov, V.A. Berezin. J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. **16**, *4*, 448 (2022).]
[7] В.В. Марченков, В.Ю. Ирхин. Физика металлов и металловедение **122**, *12*, 1221 (2021). [V.V. Marchenkov, V.Y. Irkhin. Phys. Metals Metallogr. **122**, *12*, 1133 (2021).]
[8] А.С. Самардак, А.Г. Колесников, А.В. Давыденко, М.Е. Стеблий, А.В. Огнев. Физика металлов и металловедение **123**, *3*, 260 (2022). [A.S. Samardak, A.G. Kolesnikov, A.V. Davydenko, M.E. Steblii, A.V. Ognev. Phys. Metals Metallogr. **123**, *3*, 238 (2022).]
[9] В.Д. Бучельников, Д.Р. Байгутлин, В.В. Соколовский, О.Н. Мирошкина. Физика металлов и металловедение **124**, *2*, 126 (2023). [V.D. Buchelnikov, D.R. Baigutlin, V.V. Sokolovskiy, O.N. Miroshkina. Phys. Metals Metallogr. **124**, *2*, 118 (2023).]
[10] A.S. Tarasov, I.A. Tarasov, I.A. Yakovlev, M.V. Rautskii, I.A. Bondarev, A.V. Lukyanenko, M.S. Platunov, M.N. Volochaev, D.D. Efimov, A.Yu. Goikhman, B.A. Belyaev, F.A. Baron, L.V. Shanidze, M. Farle, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov, N.V. Volkov. Nanomater. **12**, *1*, 131 (2022). https://doi.org/10.3390/nano12010131

[11] A. Spiesser, I. Slipukhina, M.-T. Dau, E. Arras, V.L. Thanh, L. Michez, P. Pochet, H. Saito, S. Yuasa, M. Jamet, J. Derrien. Phys. Rev. B **84**, *16*, 165203 (2011). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.165203
[12] Y. Kim, K.H. Kang, J.H. Kim, E.J. Kim, K. Choi, W.B. Han, H.-S. Kim, Y. Oh, C.S. Yoon. J. Alloys Compd **644**, 464 (2015). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.061
[13] Songlin, Dagula, O. Tegus, E. Brück, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow. J. Alloys Compd **337**, *1–2*, 269 (2002).
[14] J. Tang, C.-Y. Wang, L.-T. Chang, Y. Fan, T. Nie, M. Chan, W. Jiang, Y.-T. Chen, H.-J. Yang, H.-Y. Tuan, L.-J. Chen, K.L. Wang. Nano Lett. **13**, *9*, 4036 (2013).
[15] R.P. Panguluri, C. Zeng, H.H. Weitering, J.M. Sullivan, S.C. Erwin, B. Nadgorny. Physica Status Solidi B **242**, *8*, R67 (2005). https://doi.org/10.1002/pssb.200510030
[16] A. Spiesser, H. Saito, R. Jansen, S. Yuasa, K. Ando. Phys. Rev. B **90**, *20*, 205213 (2014). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.205213
[17] A. Berche, J.C. Tedenac, P. Jund. Intermetallics **47**, 23 (2014). https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.12.009
[18] R.C. de Oliveira, D. Demaille, N. Casaretto, Y.J. Zheng, M. Marangolo, D.H. Mosca, J. Varalda. J. Magn. Magn. Mater. **539**, 168325 (2021). https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168325
[19] D.D. Dung, D. Odkhuu, L.T. Vinh, S.C. Hong, S. Cho. J. Appl Phys. **114**, *7*, 073906 (2013). https://doi.org/10.1063/1.4817372
[20] M. Petit, L. Michez, C.-E. Dutoit, S. Bertaina, V.O. Dolocan, V. Heresanu, M. Stoffel, V.L. Thanh. Thin Solid Films **589**, 427 (2015).
[21] A. Spiesser, V.L. Thanh, S. Bertaina, L.A. Michez. Appl. Phys. Lett. **99**, *12*, 121904 (2011).
[22] B.T. Yasasun, A.C. Önel, I.G. Aykac, M.A. Gulgun, L.C. Arslan. J. Magn. Magn. Mater. **473**, 348 (2019).
[23] I. Yakovlev, I. Tarasov, A. Lukyanenko, M. Rautskii, L. Solovyov, A. Sukhachev, M. Volochaev, D. Efimov, A. Goikhman, I. Bondarev, S. Varnakov, S. Ovchinnikov, N. Volkov, A. Tarasov. Nanomater. **12**, *24*, 4365 (2022). https://doi.org/10.3390/nano12244365
[24] A.S. Tarasov, S.V. Komogortsev, A.V. Lukyanenko, I.A. Yakovlev, I.A. Tarasov, A.L. Sukhachev, M.V. Rautskii, L.A. Solovyov, T.A. Andryushchenko, I.A. Bondarev, S.N. Varnakov, N.V. Volkov. J. Mater. Sci. **59**, *21*, 9423 (2024). https://doi.org/10.1007/s10853-024-09755-6
[25] М.В. Рауцкий, А.В. Лукьяненко, С.В. Комогорцев, И.А. Соболев, Л.В. Шанидзе, И.А. Бондарев, М.А. Бондарев, Е.В. Еремин, И.А. Яковлев, А.Л. Сухачев, М.С. Молокеев, Л.А. Соловьев, С.Н. Варнаков, С.Г. Овчинников, Н.В. Волков, А.С. Тарасов. Физика металлов и металловедение (2024). В печати.
[26] A.S. Tarasov, A.V. Lukyanenko, I.A. Tarasov, I.A. Bondarev, T.E. Smolyarova, N.N. Kosyrev, V.A. Komarov, I.A. Yakovlev, M.N. Volochaev, L.A. Solovyov, A.A. Shemukhin, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov, G.S. Patrin, N.V. Volkov. Thin Solid Films **642**, 20 (2017). https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.09.025
[27] I.A. Tarasov, M.A. Visotin, T.V. Kuznetzova, A.S. Aleksandrovsky, L.A. Solovyov, A.A. Kuzubov, K.M. Nikolaeva, A.S. Fedorov, A.S. Tarasov, F.N. Tomilin, M.N. Volochaev, I.A. Yakovlev, T.E. Smolyarova, A.A. Ivanenko, V.I. Pryahina, A.A. Esin, Y.M. Yarmoshenko, V.Ya. Shur, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov. J. Mater. Sci. **53**, *10*, 7571 (2018). https://doi.org/10.1007/s10853-018-2105-y
[28] A.S. Tarasov, A.V. Lukyanenko, I.A. Yakovlev, I.A. Tarasov, I.A. Bondarev, A.L. Sukhachev, L.V. Shanidze, D.A. Smolyakov, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov, N.V. Volkov. Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. **87**, *Suppl. 1*, S127 (2023).
[29] И.А. Яковлев. Гос. рег. прогр. для ЭВМ 2018611121. Программа для расчета картин дифракции электронов от кубического кристалла (2017).
[30] Н.П. Лякишев. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3-х т. Машиностроение, М. (1997).
[31] A. Ichimiya, P.I. Cohen. Reflection high-energy electron diffraction. University Press, Cambridge, UK (2004). 353 p.
[32] D. Nečas, P. Klapetek. Ultramicroscopy **124**, 13 (2013). https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.08.002

Редактор Е.В. Толстякова