

# Влияние термического и лазерного отжига на состав и свойства тонкопленочных слоев EuS

П. Е. Тетерин, В. Н. Неволин, Ю. Н. Колосов,  
И. П. Сипайло, Г. Д. Сургина

---

Исследованы кристаллическая структура, состав и оптическое поглощение тонких пленок EuS на подложках Si(100) и SiO<sub>2</sub>, полученных методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО). Показано, что управлять составом пленок EuS возможно с помощью термического отжига в вакууме и импульсного лазерного отжига. Получена зависимость состава пленок от плотности энергии лазерного излучения. Предложена оригинальная методика получения стехиометрических пленок EuS. Установлено, что ширина запрещенной зоны составляет  $E_g \sim 1,7$  эВ и  $1,4$  эВ для термически- и лазерноотожженных слоев, соответственно.

**Ключевые слова:** EuS, импульсное лазерное осаждение, лазерный отжиг.

---

Structural and optical properties of EuS thin films grown on Si(100) and SiO<sub>2</sub> substrates by pulsed laser deposition have been studied. It is shown that thermal annealing in vacuum and pulsed laser annealing cause phase changes in as grown europium sulfide film. Film stoichiometry strongly depends on laser fluence. The novel method of stoichiometric EuS thin films fabrication is described. The band gap of EuS film upon thermal vacuum and laser annealing is  $E_g \sim 1.7$  eV and  $E_g \sim 1.4$  eV, respectively.

**Keywords:** EuS, pulsed laser deposition, laser annealing.

---

## Введение

На протяжении нескольких десятилетий большой интерес у исследователей вызывают магнитные полупроводниковые соединения, обладающие при низких температурах полностью ферромагнитной упорядоченной структурой, что приводит к спиновой поляризации носителей тока. Такие материалы являются перспективными для источников спин-поляризованных электронов и спиновых фильтров для устройств микроэлектроники и спинтроники. К этому классу соединений относится и EuS.

Получение тонких пленок EuS с помощью импульсного лазерного осаждения (ИЛО) описано неоднократно [1, 2], однако, влияние термообработок на свойства таких слоев исследовано недостаточно. Кроме того, осаждение таких пленок в вакууме приводит к дефициту серы в пленке. В работе исследованы состав, кристаллическая структура и

оптическое поглощение тонкопленочных слоёв моносульфида европия, выращенных методом ИЛО.

Цель работы — исследование эффекта вакуумного термического отжига, а также импульсного лазерного воздействия ИК-диапазона наносекундной длительности на структуру, состав и оптические характеристики тонкопленочных слоёв моносульфида европия для формирования тонкопленочных EuS стехиометрического состава.

## Методика эксперимента

Получение тонких пленок EuS осуществляли методом ИЛО при абляции из мишеней EuS, спрессованных из порошка стехиометрического состава, с помощью Nd:YAG лазера ( $\lambda = 1,06$  мкм,  $E = 0,1 - 0,3$  Дж,  $\tau = 15$  нс,  $\nu = 10 - 30$  Гц) в сверхвысоком вакууме, а также в атмосфере H<sub>2</sub>S или паров серы, полученных путем предварительного распыления серы в камере

( $P_{\text{H}_2\text{S}/\text{S}} \sim (0,5 - 1) \cdot 10^{-1}$  Па). Термический отжиг образцов проводили в сверхвысоком вакууме при давлении не выше  $10^{-5}$  Па.

В качестве подложек использовали пластины монокристаллического кремния с ориентацией (100), с которых с помощью 5% раствора HF удаляли естественный оксид. Для проведения оптических исследований использовали подложки плавяного кварца. Тонкопленочные слои EuS толщиной 25 – 100 нм осаждали методом ИЛЮ при комнатной температуре, согласно методике, описанной в [2]. Состав пленок исследовали методом резерфордского обратного рассеяния (РОР).

Оптические измерения проводили на спектрофотометре Varian Cary 300 в диапазоне длин волн 190–900 нм.

При лазерном отжиге на воздухе использовали автоматизированную установку по лазерной обработке поверхности на базе Nd:YAG лазера ( $\lambda = 1,06$  мкм,  $0,1 - 7$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\nu = 33$  Гц) в режиме модулированной добротности. Площадь пятна составляла  $5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>, сканирование осуществляли с шагом 63 нм.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

Результаты исследования осажденных в сверхвысоком вакууме пленок методом РОР показали, что такие пленки имеют отклонение от стехиометрического состава, а именно, недостаток серы (Eu : S = 1,15 : 1). Недостаток серы в образцах можно устранить, например, путем предварительного создания атмосферы паров серы в камере осаждения распылением мишени серы или с помощью напуска в камеру H<sub>2</sub>S. Как показали проведенные эксперименты, во время осаждения EuS в атмосфере паров серы в пленке образуется её значительный избыток (Eu : S = 1 : 1,5 – 2). В процессе термического вакуумного отжига происходит испарение серы, при этом, согласно данным рентгеновской дифракции, формируются поликристаллические слои EuS, тогда как исходная пленка EuS была нанокристаллической (рис. 1). По данным РОР, стехиометрический состав пленки достигается после вакуумного отжига при  $T = 600^\circ\text{C}$ . Во время вакуумного отжига наряду с испарением серы происходит рост кристаллитов. Из оценки по формуле Шеррера размер зерна составляет  $D = 50$  нм, что по порядку величины сравнимо с толщиной пленки (рис. 1).

Управление составом пленок EuS также может быть осуществлено с помощью лазерного отжига. Этот метод обладает рядом преимуществ — он может быть реализован на воздухе и за значительно меньшее

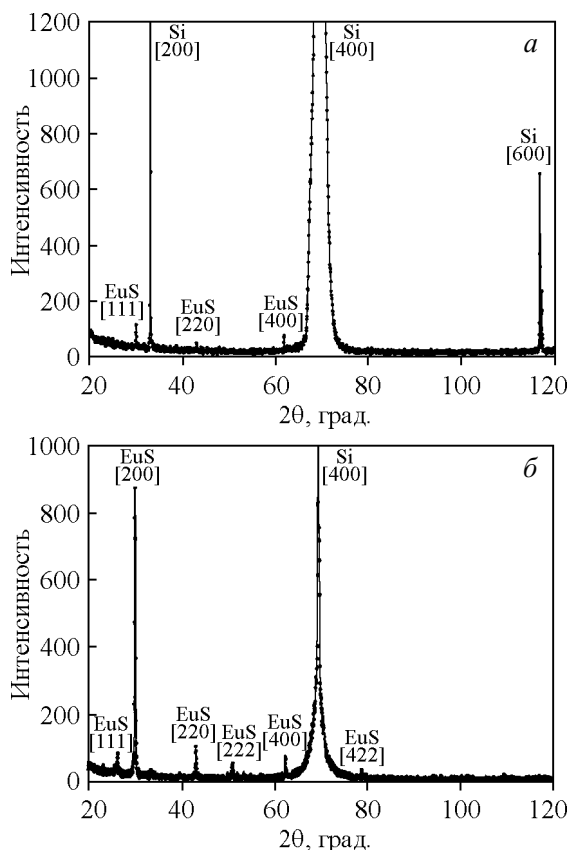


Рис. 1. Дифрактограмма пленки EuS, выращенной из стехиометрической мишени в атмосфере серы на Si (100): а – до отжига; б – после термического отжига в вакууме при  $T = 600^\circ\text{C}$ .

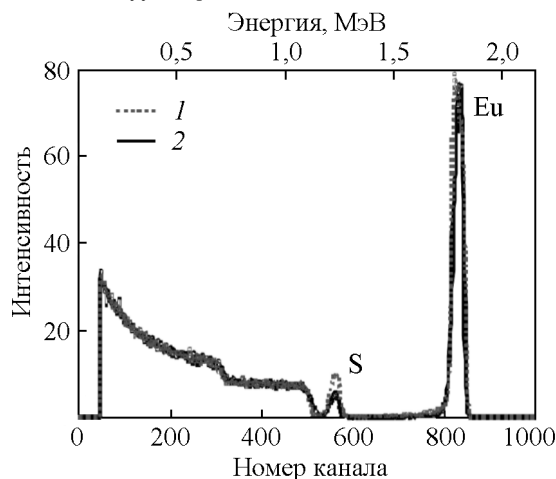


Рис. 2. Спектры РОР образцов EuS — осажденного (1) и отожженного лазером (2).

время, чем вакуумный, что делает его удобным для технологических применений. На рис. 2 показаны спектры РОР образцов EuS, облученных лазером с различными плотностями энергии излучения, откуда видно, что количество серы уменьшается после

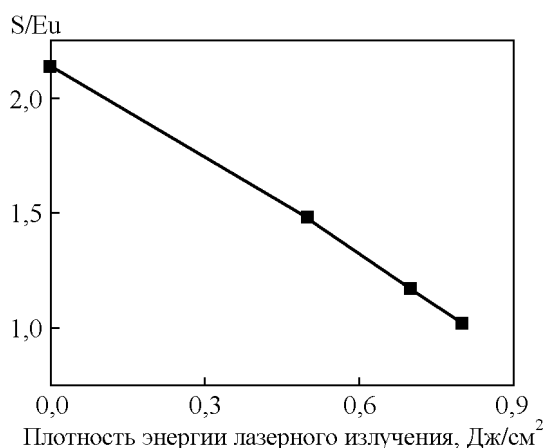


Рис. 3. Зависимость относительного количества серы к европию от плотности энергии лазерного излучения.

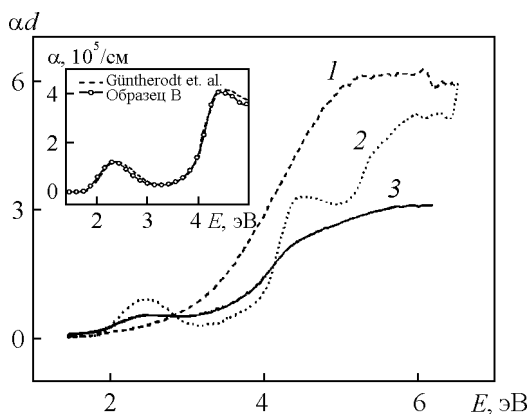


Рис. 4. Сравнительные данные по оптическому поглощению тонкопленочного образца EuS на кварце: 1 – спектр осажденного образца без отжига, 2 – спектр термически отожженного образца, 3 – лазерно-отожженного. На вставке – спектры пленок из [2, 3].

облучения образца лазером. Согласно данным РОР, как во время лазерного отжига так и во время термического происходит испарение серы из пленки. На рис. 3 показано эффективное изменение количества серы относительно европия в зависимости от плотности энергии лазерного излучения, полученное по данным РОР. Из зависимости можно заключить, что при плотности энергии 0,8 Дж/см<sup>2</sup> достигается стехиометрический состав пленок моносульфида европия.

Полученные стехиометрические пленки EuS аттестовывали методом оптической спектрофотометрии. Данные этих измерений были сопоставлены с аналогичными данными на термически отожженных образцах, а также с оптическими спектрами поглощения EuS, полученными в [2, 3] (рис. 4). Спектр поглощения после термического отжига полностью

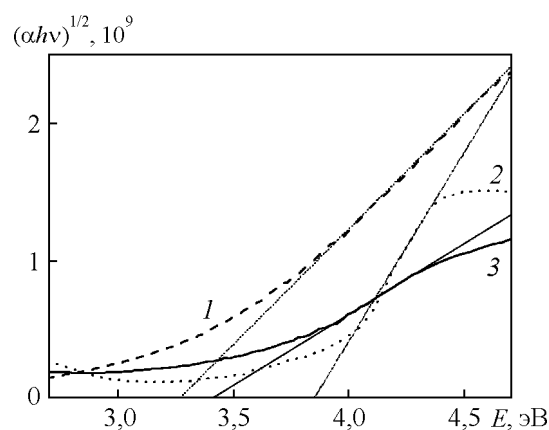


Рис. 5. Непрямые переходы в EuS. 1 – спектр осажденного образца без отжига, 2 – спектр термически отожженного образца, 3 – лазерно-отожженного образца.

соответствует данным, представленным в [2, 3] на поликристаллических образцах EuS. Наконец, спектр, снятый после лазерного отжига, указывает на то, что оптическое поглощение образца не полностью соответствует спектру поликристаллического образца, что, по-видимому, связано с наличием большого количества структурных дефектов в этих образцах. Более детальный анализ спектров в области энергии  $E = 1 - 4,5$  эВ позволяет рассчитать величину энергии запрещенной зоны для непрямых переходов в EuS. С этой целью построена кривая поглощения  $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim f(E)$ , где  $\alpha$  — поглощение в пленке,  $E$  — энергия фотона. Прямолинейные участки кривых были экстраполированы до пересечения с осью абсцисс, согласно известной методологии [4]. EuS обладает сложной зонной структурой, где полученные значения  $E_g \sim 3,4$  эВ для термически и лазерно-отожженных слоев EuS находится в хорошем согласии с данными для запрещенной зоны объемного материала [5], а значения  $E_g = 1,7$  и  $E_g = 1,4$ , соответственно, отвечают переходу  $4f-5d$ , величину которого в ряде источников отождествляют с шириной запрещенной зоны [5, 6]. Эти значения хорошо согласуются с результатами теоретических и экспериментальных исследований [6].

### Заключение

Пленки EuS, выращенные методом ИЛО из стехиометрических мишеней в вакууме, имеют дефицит серы. На основании выполненных исследований была предложена оригинальная методика осаждения EuS в атмосфере серы, которая позволяет получать пленки с избытком серы. При этом раз-

личные виды отжига — термический отжиг в вакууме и импульсный лазерный отжиг на воздухе — приводят к формированию пленок стехиометрического состава. В результате термического отжига образуется пленка EuS, по своим свойствам идентичная полученным в ряде работ.

Для тонкопленочных слоёв  $\text{EuS}_x$ , изначально содержащих избыток серы, импульсный лазерный отжиг при оптимальных параметрах (0,8 Дж/см<sup>2</sup>) на воздухе приводит к формированию слоёв моносульфида европия, получена зависимость относительного количества серы от плотности энергии лазерного излучения. Значение ширины запрещенной зоны для термически и лазерно-отожженных пленок соответствует аналогичной величине для объемного материала.

*Данная работа проведена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, ГК № 14.740.12.0851.*

## Литература

1. Mulloy M.P., Blau W.J., and Lunney J.G. Pulsed laser deposition of magnetic semiconductor EuS, EuSe, and EuTe thin films. *J. Appl.Phys.*, 1993, v. 73, p. 4104 – 4106.
2. O'Mahony D., Smith C., Budtz-Jorgensen C., Venkatesan M., Lunney J.G., McGilp J.F., Coey J.M.D. Optical and magnetic properties of europium sulphide thin films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2005, v. 488, p. 200 – 203.
3. Guntherodt G., Schoenes J., Wachter P. Optical constants of the Eu chalcogenides above and below the magnetic ordering temperatures. *J. Appl. Phys.*, 1970, v. 41, p. 1083 – 1084.
4. Pankove J.I. *Optical processes in semiconductors*. NJ: Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1971, 422 p.
5. Gusatinskii A.N., Alperovich G.I., Soldatov A.V. X-Ray spectroscopic investigation and calculation of the energy band structure of rare earth monophosphide and monosulphide, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1982, v. 112, p. 599 – 607.
6. Cho S.J. Spin-polarized energy-band structure in EuS. *Phys. Rev.*, 1967 v. 157, p. 632 – 640.

**Тетерин Петр Евгеньевич** — Национальный исследовательский ядерный институт “МИФИ” (г. Москва), аспирант. Специализируется в области тонкопленочных сульфидов. E-mail: [peteterin@mephi.ru](mailto:peteterin@mephi.ru).

**Неволин Владимир Николаевич** — Национальный исследовательский ядерный институт “МИФИ” (г. Москва), доктор физико-математических наук, профессор; Физический институт им. П.Н. Лебедева (г. Москва) — заместитель директора. Специалист в области лазерных и ионно-плазменных технологий. E-mail: [nevolin@sci.lebedev.ru](mailto:nevolin@sci.lebedev.ru).

**Колосов Юрий Николаевич** — Национальный исследовательский ядерный институт “МИФИ” (г. Москва), научный сотрудник. Специалист в области лазерной обработки поверхности. E-mail: [yuriy.kolosov@gmail.com](mailto:yuriy.kolosov@gmail.com).

**Сипайло Игорь Петрович** — Национальный исследовательский ядерный институт “МИФИ” (г. Москва), доцент. Специалист в области оптической спектrophотометрии. E-mail: [ips@pico.mephi.ru](mailto:ips@pico.mephi.ru).

**Сургина Галина Дмитриевна** — Национальный исследовательский ядерный институт “МИФИ” (г. Москва), аспирант. Специализируется в области тонкопленочных сульфидов. E-mail: [peteterin@mephi.ru](mailto:peteterin@mephi.ru).