

03,05,13

## Влияние плотности энергии лазерного пучка на магнитные свойства тонких пленок $Mn_xSi_{1-x}$ ( $x \approx 0.5$ ), приготовленных методом импульсного лазерного осаждения

© А.Б. Дровосеков<sup>1</sup>, А.О. Савицкий<sup>1,2</sup>, Н.М. Крейнес<sup>1</sup>, В.В. Рыльков<sup>3,7</sup>, С.Н. Николаев<sup>3</sup>, К.Ю. Черноглазов<sup>3</sup>, А.Н. Талденков<sup>3</sup>, Е.А. Черыбыло<sup>4</sup>, В.А. Михалевский<sup>4</sup>, О.А. Новодворский<sup>4</sup>, К.И. Маслаков<sup>5</sup>, Р. Pandey<sup>6</sup>, S. Zhou<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup> НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

<sup>4</sup> Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Шатура, Россия

<sup>5</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>6</sup> Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Dresden, Germany

<sup>7</sup> Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Московская обл., Россия

E-mail: drovosekov@kapitza.ras.ru

Изучено влияние энергии лазерного импульса  $E$  на возможность формирования однородной „высокотемпературной“ ферромагнитной фазы в пленках сплава  $Mn_xSi_{1-x}$  ( $x \approx 0.5$ ), выращенных методом импульсного лазерного осаждения на подложке  $Al_2O_3$  (0001). Показано, что высокотемпературная фаза с концентрацией марганца  $x \approx 0.53$  и температурой Кюри  $T_C \sim 200\text{--}300$  К образуется вблизи подложки на начальной стадии роста пленок. При этом, большие величины  $E \geq 6.8$  Дж/см<sup>2</sup> способствуют стабилизации этой фазы по всей толщине пленки, в то время как малые значения  $E = 2.6\text{--}5.7$  Дж/см<sup>2</sup> приводят к уменьшению концентрации марганца в верхнем слое пленки и формированию дополнительной „низкотемпературной“ фазы с  $T_C \approx 30\text{--}50$  К, обусловленной кристаллитами силицидов  $MnSi$  и  $Mn_4Si_7$ .

Работа профинансирована РФФИ (проекты № 18-07-00772, 18-07-00756, 17-07-00615, 16-07-00657, 16-07-00798).

DOI: 10.21883/FTT.2018.11.46655.21NN

### 1. Введение

Сплавы на основе Si с 3d-металлами демонстрируют необычные электрические и магнитные свойства, которые могут быть использованы в современных устройствах хранения и обработки информации. К таким материалам относится монокристалл  $\epsilon$ -MnSi, обладающий сложной магнитной фазовой диаграммой, включающей области с нетривиальными топологическими состояниями — магнитными скирмионами [1]. Однако, низкая температура Кюри  $\epsilon$ -MnSi,  $T_C \approx 29$  К, не позволяет использовать данный материал в приложениях. Вместе с тем, недавно было показано, что малое отклонение от стехиометрического состава ( $x \approx 0.5$ ) в сплаве  $Mn_xSi_{1-x}$  может приводить к увеличению  $T_C$  более чем на порядок [2,3]. Тонкие ( $\sim 100$  нм) пленки таких сплавов с небольшим избытком марганца ( $x \approx 0.51\text{--}0.53$ ), выращенные методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО), демонстрировали ферромагнитные свойства до температуры, превышающих комнатную. В теоретических

работах [4,5] было показано, что возникновение „высокотемпературного“ (ВТ) ферромагнетизма (ФМ) в MnSi с малой нестехиометрией существенным образом связано с формированием дефектов с локализованным магнитным моментом, взаимодействие которых через спиновые флуктуации матрицы  $\epsilon$ -MnSi способно приводить к формированию дальнего ФМ порядка при температурах, существенно превышающих  $T_C$  силицида  $\epsilon$ -MnSi. Другими словами, существование ВТ ФМ в MnSi системе подразумевает с одной стороны кристалличность матрицы, а с другой — наличие в ней заметного содержания магнитных дефектов типа Si вакансий. По-видимому, именно этими особенностями рассматриваемой системы объясняется сложность получения образцов с хорошо воспроизводимыми магнитными свойствами. В частности, технология ИЛО с применением сегментной мишени MnSi в работах [2,3] не позволяла добиться высокой воспроизводимости параметров пленок, в том числе, из-за сильного отклонения от стехиометрии ( $x \geq 0.53$ ).

Возможность контролируемого изменения стехиометрии сплавов  $Mn_xSi_{1-x}$  и характера кристаллических дефектов представляет важную задачу для получения однородных образцов, имеющих высокую температуру Кюри. В этой связи приобретает актуальность дальнейшее совершенствование метода ИЛО и исследование влияния различных режимов осаждения на формирование магнитных фаз в пленках  $MnSi$ . Предварительные исследования, проведенные в работе [6], показали, что одним из важных параметров, влияющих на свойства осаждаемых пленок, является плотность энергии лазерного пучка  $E$ , фокусируемого на мишени. В отличие от работ [2,3], где использовалась сегментная мишень  $MnSi$ , в работе [6] в качестве мишени использовалась поликристаллическая мишень  $MnSi$  с высокой степенью чистоты 99.0. На основании исследования нескольких образцов, полученных при разных величинах энергии лазерного импульса  $E$ , было сделано предположение, что предпочтительным условием для формирования фазы ВТ ФМ является использование высоких значений  $E \geq 7.5 J/cm^2$ . Настоящая работа посвящена более детальному анализу влияния энергии лазерного пучка на магнитные свойства пленок  $Mn_xSi_{1-x}$  ( $x \approx 0.5$ ), полученных методом ИЛО. Для изучения пленок, помимо статической магнитометрии, используется метод ферромагнитного резонанса (ФМР), который ранее показал свою эффективность для исследования свойств ФМ-фазы в рассматриваемой системе [7,8].

## 2. Образцы и методы

Тонкие ( $t \approx 70$  nm) пленки сплава  $Mn_xSi_{1-x}$  ( $x \approx 0.5$ ) были получены методом ИЛО в обычной („прямой“) геометрии [2,3] на подложке  $Al_2O_3$  (0001) при  $T = 340^\circ C$  в условиях вакуума  $\sim 10^{-6}$  торг с использованием сепарации осаждаемых частиц по скорости. В качестве мишени использовались пластины из поликристаллического  $MnSi$  чистотой 99.0, диаметром 20 mm и толщиной 10 mm производства фирмы FHR (Германия), позволяющие получать однородные образцы пленок  $Si_{1-x}Mn_x$  размером  $10 \times 10$  mm<sup>2</sup>. Серия пленок была синтезирована при различной плотности энергии лазерного импульса  $E$  на мишени. Параметры образцов приведены в таблице.

Список исследуемых образцов  $Mn_xSi_{1-x}$  и их параметры

№	$E$ (J/cm <sup>2</sup> )	$t$ (nm)	Mn, $x$	$\frac{R(300 K)}{R(10 K)}$
1	2.6	70	$\leq 0.51$	1.04
2	3.0	75		1.10
3	3.8	80		1.62
4	4.4	60		1.18
5	5.5	70		0.97
6	5.7	70		0.94
7	6.8	88	$\approx 0.52-0.53$	1.38
8	7.6	65		1.38
9	8.2	67		1.27

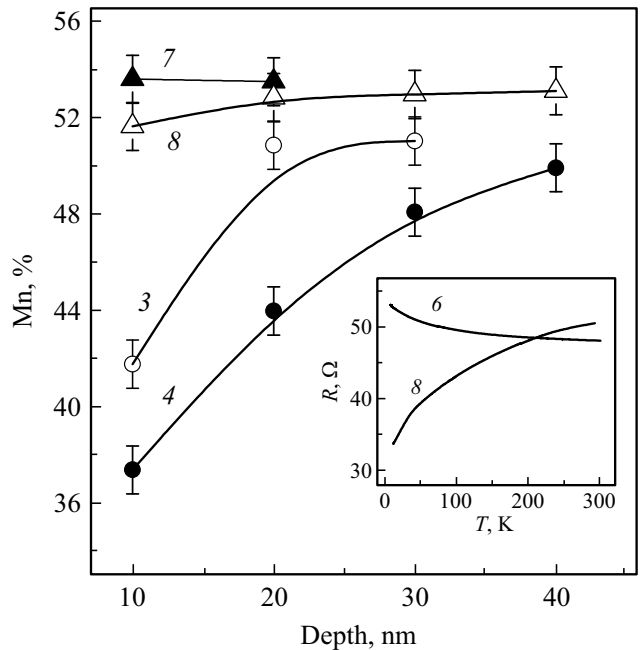


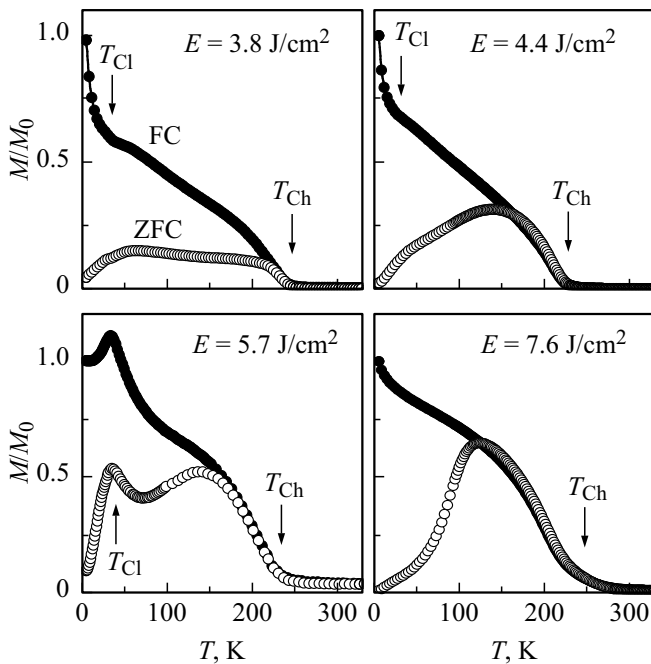
Рис. 1. Данные РФЭС по распределению концентрации Mn по глубине для нескольких исследуемых пленок, полученные после травления ионами аргона (номера образцов на графике соответствуют таблице). На вставке показаны температурные зависимости сопротивления для пленок, выращенных при  $E = 5.7$  и  $7.6 J/cm^2$ .

Исследования химического состава пленок было проведено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Полученные данные свидетельствуют о высокой степени однородности распределения атомов Mn ( $x \approx 0.52-0.53$ ) по толщине пленок, выращенных при  $E \geq 6.8 J/cm^2$ , и сильно неоднородного их распределения ( $x \leq 0.51$ ) при  $E \leq 5.7 J/cm^2$  (см. рис. 1).

Первичный контроль качества структуры полученных  $Mn_xSi_{1-x}$  слоев осуществлялся путем измерения температурной зависимости их электрического сопротивления  $R(T)$  в диапазоне  $T = 10-300$  K. Параметр  $R(300 K)/R(10 K)$ , приведенный в таблице, характеризует температурный коэффициент изменения сопротивления образцов  $dR/dT$ . Отметим, что знак этого коэффициента соответствует „металлическому“ поведению образцов ( $dR/dT > 0$ ), полученных при  $E \geq 6.8 J/cm^2$ , и „полупроводниковому“ ( $dR/dT < 0$ ) для пленок, синтезированных при  $5 \leq E \leq 6 J/cm^2$  (зависимости  $R(T)$  для двух образцов показаны на вставке рис. 1).

Статическая намагниченность пленок  $Mn_xSi_{1-x}$  была изучена с помощью СКВИД магнитометрии (Quantum Design) в интервале температур 4–350 K.

Для наблюдения ФМР измерялась зависимость мощности СВЧ-сигнала, прошедшего через резонатор с исследуемым образцом, от величины магнитного поля, приложенного в плоскости пленки. Измерения проводились при температурах 4–320 K на частоте  $\sim 17$  GHz в полях до 10 kOe.



**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченности для четырех пленок при  $H = 100$  Ое, полученные после охлаждения образцов в отсутствие поля (ZFC) и в поле (FC).

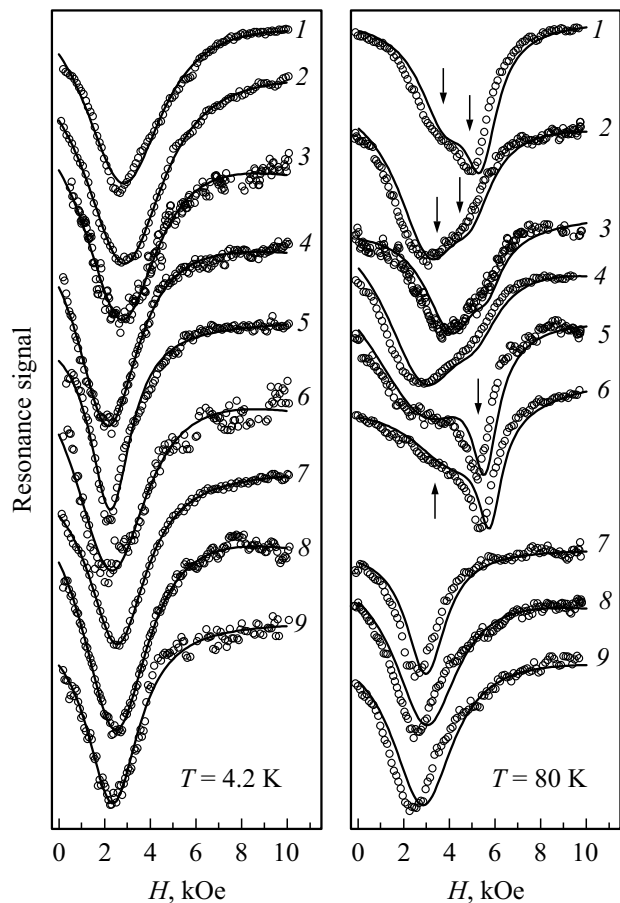
### 3. Результаты и обсуждение

Данные измерений статической намагниченности демонстрируют различную степень магнитной однородности исследуемых пленок. На температурных зависимостях намагниченности  $M(T)$ , так называемых ZFC и FC кривых, полученных в режимах охлаждения образца в поле и без поля (рис. 2), можно выделить наличие двух характерных температур. При охлаждении из области высоких температур на кривых FC–ZFC ниже  $T_{Ch} \approx 200–300$  К наблюдается резкий рост намагниченности, соответствующий переходу в ВТ ФМ-фазу. Для образцов, выращенных при малых значениях  $E \leq 5.7$  Дж/см<sup>2</sup>, при более низких температурах  $T_{Cl} \approx 30–50$  К на кривой FC наблюдается второй участок с резким ростом намагниченности. На кривых ZFC эта особенность проявляется в наличии излома, либо дополнительного низкотемпературного максимума в образцах с явной выраженной полупроводниковой зависимостью сопротивления ( $E \approx 5.7$  Дж/см<sup>2</sup>). Ранее подобное поведение  $M(T)$  наблюдалось нами в образцах  $Mn_xSi_{1-x}$  ( $x \approx 0.5$ ), полученных методом ИЛО в „теневого“ геометрии. Эти образцы содержали слои „низкотемпературной“ (НТ) и ВТ-фаз [9]. Другими словами, наблюдаемое поведение  $M(T)$  в образцах с  $E \leq 5.7$  Дж/см<sup>2</sup> естественно связать с проявлением дополнительной НТ ФМ-фазы. Для пленок с  $E \geq 6.8$  Дж/см<sup>2</sup> эта фаза практически не наблюдается.

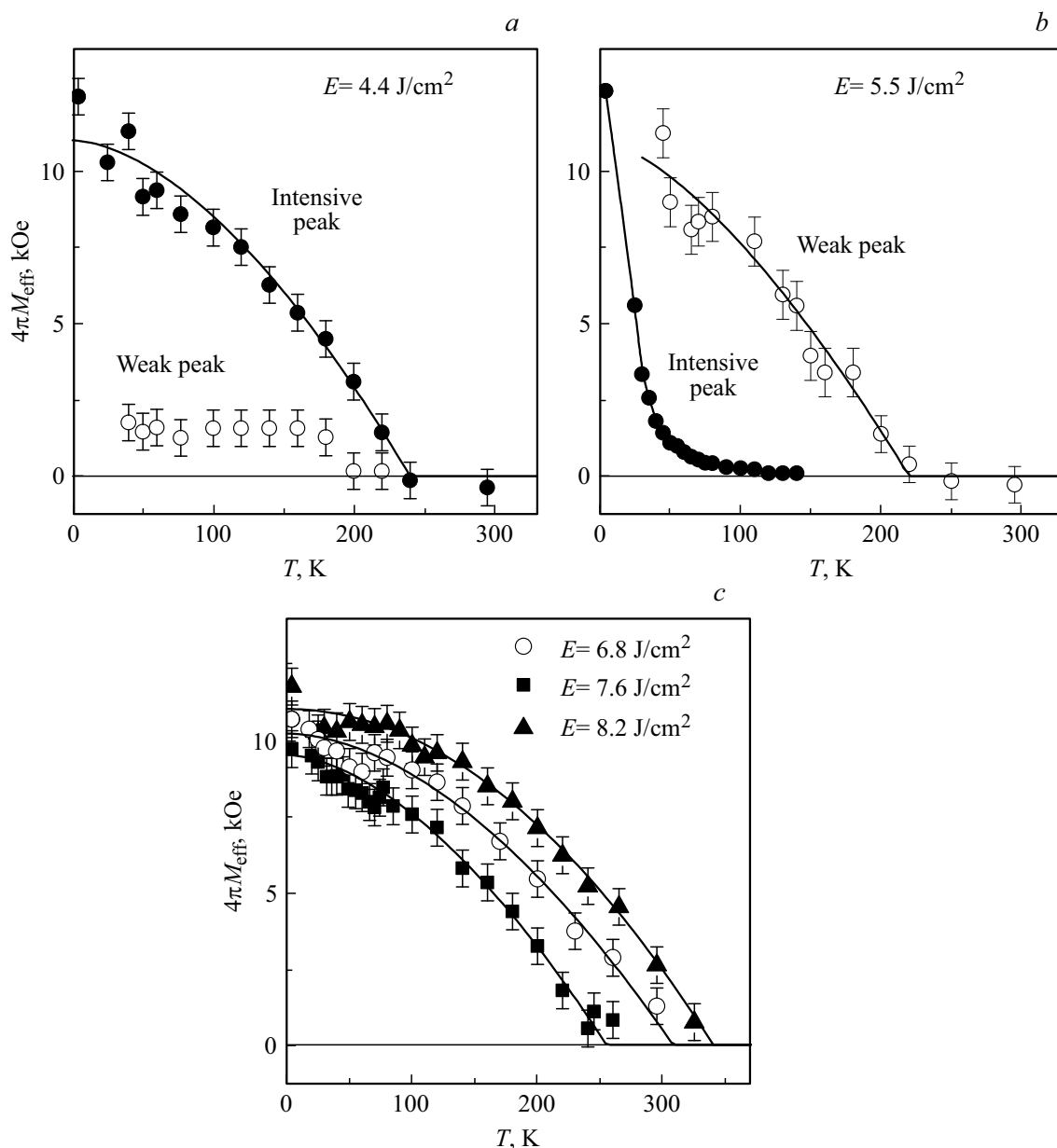
Отличие в поведении кривых  $M(T)$  для пленок, выращенных при разных значениях  $E$ , можно объяснить различной степенью однородности их состава и

кристаллической структуры. Распределение атомов Mn по толщине пленки в достаточной степени однородно для образцов, полученных при высоких значениях  $E \geq 6.8$  Дж/см<sup>2</sup>. При этом наблюдаемый избыток марганца  $x \approx 0.52–0.53$  соответствует ВТ ФМ-фазе [2,3]. Для образцов, выращенных при низких значениях  $E \leq 5.7$  Дж/см<sup>2</sup>, ВТ ФМ-фаза присутствует, по-видимому, лишь вблизи подложки, аналогично пленкам  $Mn_xSi_{1-x}$ , изученным в работах [9,10]. В верхних слоях пленки происходит существенное увеличение концентрации кремния. В этом случае наблюдаемую НТ фазу можно связать с формированием ФМ-кристаллитов силицидов марганца  $MnSi$  и  $Mn_4Si_7$  с температурой Кюри  $< 50$  К [11,12].

Различие в магнитной однородности образцов и температурная эволюция магнитных свойств отдельных фазовых составляющих ярко проявляется при исследовании ФМР-пленок. На рис. 3 показаны спектры исследуемых образцов, измеренные при двух температурах. В области низких температур все образцы демонстрируют одну линию поглощения, форма которой близка к лоренцевой, а положение приблизительно совпадает для



**Рис. 3.** Экспериментальные записи спектров ФМР для исследуемой серии пленок при температурах 4.2 и 80 К на частоте 17.3 GHz (номера образцов на графике соответствуют таблице). Линиями показана аппроксимация экспериментальных данных кривыми Лоренца.



**Рис. 4.** Температурные зависимости  $4\pi M_{\text{eff}}$ , полученные из данных ФМР для образцов, синтезированных при низких (*a, b*) и высоких (*c*) значениях  $E$ .

всех пленок. По-видимому, такое поведение означает наличие сильной обменной связи между ВТ- и НТ-фазами, которая приводит к возбуждению коллективной резонансной моды.

С увеличением температуры выше  $\sim 30$  К образцы ведут себя по-разному. Пленки, выращенные при высоких значениях  $E \geq 6.8 \text{ J/cm}^2$ , по-прежнему демонстрируют хорошо выраженный сигнал ФМР лоренцевской формы. Напротив, для образцов с  $E \leq 5.7 \text{ J/cm}^2$ , линия уширяется и приобретает сложную форму, описываемую суммой двух кривых Лоренца. При этом один из пиков, смещенный в область высоких полей (ближе к расчетному положению парамагнитного резонанса), можно связать с НТ ФМ-фазой, а низкополевой пик — сопоставить

ВТ ФМ-фазе. Отметим различное соотношение интенсивностей ВТ- и НТ-пиков для пленок № 1–6. Для образцов № 2–4 преобладает вклад ВТ ФМ-линии. Для образцов № 1, 5 и 6, наоборот, более выражен пик, соответствующий НТ ФМ-фазе. Отметим, что именно эти пленки характеризуются наименьшим отношением  $R(300 \text{ К})/R(10 \text{ К})$  (см. таблицу) (напомним, что образцы № 5 и 6 даже имеют „полупроводниковый“ тип проводимости). По-видимому, это свидетельствует о более высоком количестве немагнитных дефектов в данных пленках.

Положение пиков резонансного поглощения анализировалось с помощью формулы Киттеля для частоты ФМР тонкой пленки в рассматриваемой геометрии „по-

ле в плоскости“ (см. также работы [7,8]):

$$\omega = \gamma[H(H + 4\pi M_{\text{эф}})]^{1/2},$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение, соответствующее  $g$ -фактору  $g \approx 2.1$  [7,8]. В результате были получены температурные зависимости эффективного поля размагничивания  $4\pi M_{\text{эф}}(T)$  для обоих наблюдаемых пиков (рис. 4).

Для всех образцов низкотемпературное значение  $4\pi M_{\text{эф}} \approx 11$  кОе. При учете лишь анизотропии формы образца это значение соответствовало бы намагниченности  $m \approx 2.2 \mu_B$  на атом Mn. Такая величина  $m$  превышает наблюдаемые значения намагниченности насыщения ( $m \leq 0.4 \mu_B/\text{Mn}$ ) в известных силицидах марганца, а также  $m = (1.1-1.4) \mu_B/\text{Mn}$  в однородных нестехиометрических пленках  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$  с  $x \approx 0.5$  [2,3]. В работах [7,8] данный факт объяснялся дополнительной магнитной анизотропией пленок, вызванной дефектами кристаллической структуры.

Рис. 4, *a, b* демонстрирует зависимость  $4\pi M_{\text{эф}}(T)$  для ВТ и НТ ФМ-фаз в образцах, выращенных при значениях  $E \leq 5.7 \text{ J/cm}^2$ . Поведение, представленное на рис. 4, *a*, типично для пленок № 2–4 с более выраженным пиком ВТ ФМ-фазы, а поведение на рис. 4, *b* — для образцов № 1, 5 и 6 с преобладающим вкладом НТ ФМ-фазы. Зависимости  $4\pi M_{\text{эф}}(T)$  для пленок, выращенных при больших значениях  $E \geq 6.8 \text{ J/cm}^2$ , показаны на рис. 4, *c*. Экспериментальные кривые  $4\pi M_{\text{эф}}(T)$  описываются упрощенной функцией Бриллюэна  $\sim 1 - (T/T_{\text{Ch}})^n$ , где  $n = 1.7-2$ , что позволяет оценить температуру Кюри  $T_{\text{Ch}}$ . Наибольшее значение  $T_{\text{Ch}} \approx 340 \text{ K}$  получено для пленки, выращенной при максимальной величине  $E = 8.2 \text{ J/cm}^2$ .

#### 4. Заключение

Полученные данные позволяют предположить, что в пленках  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$ , синтезированных методом ИЛО, ВТ ФМ-фаза с концентрацией марганца  $x \approx 0.53$  формируется вблизи подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в то время как НТ ФМ-фаза образуется в верхнем слое пленки при достаточно низких значениях энергии лазерного импульса  $E$ . Мы связываем полученные результаты с различием в коэффициентах прилипания атомов Mn и Si к подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе их осаждения и сильным отличием постоянных решеток MnSi и подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (около 10% [10]). Такие особенности системы способствуют росту более мелких кристаллитов при высоких скоростях осаждения MnSi, приводя к формированию однородной по толщине ВТ ФМ-фазы. Диффузионные процессы в верхних слоях пленки при низкой скорости осаждения, по-видимому, приводят к росту более крупных кристаллитов силицидов MnSi и  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$ , которые обуславливают наблюдаемую НТ ФМ-фазу.

Изложенные выше соображения о влиянии энергии лазерного импульса на структуру и магнитные свойства пленок  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$  носят качественный и предварительный характер. Детализация механизма роста слоев

$\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$  ( $x \approx 0.5$ ) требует, безусловно, дальнейших экспериментов. Представляет интерес исследование слоев, полученных на различных видах подложек, в частности, на „ $r$ -плоскостях“ ( $1\bar{1}02$ ) среза подложек  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , используемых для синтеза качественных Si пленок.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) в части „синтеза тонких пленок  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$ “ и грантов РФФИ № 18-07-00772, 18-07-00756, 17-07-00615, 16-07-00657, 16-07-00798 в части „исследования электрофизических и магнитных свойств полученных наноразмерных пленок“.

Работа подготовлена при частичной поддержке Программы Президиума РАН 1.4. „Актуальные проблемы физики низких температур“.

#### Список литературы

- [1] S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, P. Böni. *Science* **323**, 915 (2009).
- [2] В.В. Рыльков, С.Н. Николаев, К.Ю. Черноглазов, Б.А. Аронзон, К.И. Маслаков, В.В. Тугушев, Э.Т. Кулатов, И.А. Лихачев, Э.М. Пашаев, А.С. Семисалова, Н.С. Перов, А.Б. Грановский, Е.А. Ганьшина, О.А. Новодворский, О.Д. Храмова, Е.В. Хайдуков, В.Я. Панченко. *Письма в ЖЭТФ* **96**, 272 (2012).
- [3] V.V. Rylkov, E.A. Gan'shina, O.A. Novodvorskii, S.N. Nikolaev, A.I. Novikov, E.T. Kulatov, V.V. Tugushev, A.B. Granovskii, V.Ya. Panchenko. *Europhys. Lett.* **103**, 57014 (2013).
- [4] V.N. Men'shov, V.V. Tugushev, S. Caprara. *Phys. Rev. B* **83**, 035201 (2011).
- [5] В.Н. Меньшов, В.В. Тугушев. *ЖЭТФ* **140**, 140 (2011).
- [6] Parul Pandey, A.B. Drovoskov, M. Wang, C. Xu, S.N. Nikolaev, K.Yu. Chernoglazov, A.O. Savitsky, N.M. Kreines, K.I. Maslakov, E.A. Cherebilo, V.A. Mikhalevsky, O.A. Novodvorskii, V.V. Tugushev, V.V. Rylkov, M. Helm, S. Zhou. *J. Magn. Magn. Mater.* В печати (2017).
- [7] A.B. Drovoskov, N.M. Kreines, A.O. Savitsky, S.V. Kapelnitsky, V.V. Rylkov, V.V. Tugushev, G.V. Prutskov, O.A. Novodvorskii, E.A. Cherebilo, E.T. Kulatov, Y. Wang, S. Zhou. *Euro Phys. Lett.* **115**, 37008 (2016).
- [8] A.B. Drovoskov, N.M. Kreines, A.O. Savitsky, S.V. Kapelnitsky, V.V. Rylkov, V.V. Tugushev, G.V. Prutskov, O.A. Novodvorskii, A.V. Shorokhova, Y. Wang, S. Zhou. *J. Magn. Magn. Mater.* **429**, 305 (2017).
- [9] К.Ю. Черноглазов, С.Н. Николаев, В.В. Рыльков, А.С. Семисалова, А.В. Зенкевич, В.В. Тугушев, А.Л. Васильев, Ю.М. Чесноков, Э.М. Пашаев, Ю.А. Матвеев, А.Б. Грановский, О.А. Новодворский, А.С. Веденеев, А.С. Бугаев, А. Драченко, Ш. Жоу. *Письма в ЖЭТФ* **103**, 539 (2016).
- [10] S.N. Nikolaev, A.S. Semisalova, V.V. Rylkov, V.V. Tugushev, A.V. Zenkevich, A.L. Vasiliev, E.M. Pashaev, K.Yu. Chernoglazov, Yu.M. Chesnokov, I.A. Likhachev, N.S. Perov, Yu.A. Matveyev, O.A. Novodvorskii, E.T. Kulatov, A.S. Bugaev, Y. Wang, S. Zhou. *AIP Adv.* **6**, 015020 (2016).
- [11] С.М. Стишов, А.Е. Петрова. *УФН* **181**, 1157 (2011).
- [12] U. Gottlieb, A. Sulpice, B. Lambert-Andron, O. Laborde. *J. Magn. Magn. Mater.* **361**, 13 (2003).

Редактор К.В. Емцев