

## Высокотемпературный ферромагнетизм $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ пленок, полученных лазерным напылением с использованием сепарации осаждаемых частиц по скорости

© С.Н. Николаев\*, В.В. Рыльков\*<sup>¶</sup>, Б.А. Аронзон<sup>^</sup>, К.И. Маслаков<sup>+</sup>, И.А. Лихачев\*, Э.М. Пашаев\*, К.Ю. Черноглазов\*, А.С. Семисалова\*, Н.С. Перов\*, В.А. Кульбачинский<sup>\*•</sup>, О.А. Новодворский<sup>‡</sup>, А.В. Шорохова<sup>‡</sup>, О.Д. Храмова<sup>‡</sup>, Е.В. Хайдуков<sup>‡</sup>, В.Я. Панченко<sup>‡</sup>

\* Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,  
123182 Москва, Россия

<sup>+</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет),  
119991 Москва, Россия

<sup>•</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),  
119991 Москва, Россия

<sup>‡</sup> Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук,  
140700 Шатура, Московская обл., Россия

<sup>×</sup> Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук,  
141190 Фрязино, Россия

<sup>^</sup> Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук,  
127412 Москва, Россия

(Получена 15 апреля 2012 г. Принята к печати 25 апреля 2012 г.)

В диапазоне температур 5–400 К и в магнитных полях до 2 Тл исследованы транспортные и магнитные свойства пленок  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  толщиной 55–70 нм с различным содержанием Mn ( $x = 0.44–0.6$ ), полученных методом импульсного лазерного напыления на подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) при температуре 340°C с использованием сепарации осаждаемых частиц по скорости. Пленки обладали металлическим характером проводимости и удельным сопротивлением  $\rho = (2–8) \cdot 10^{-4}$  Ом · см, типичным для сильно вырожденных полупроводников. Обнаружено, что для сплава  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  с  $x \approx 0.5$  аномальная компонента эффекта Холла доминирует над нормальной компонентой при  $T = 300$  К, а температура Кюри существенно превосходит комнатную температуру и по оценке из измерений намагниченности достигает  $\sim 500$  К (для силицида MnSi температура Кюри  $T_C = 30$  К). Установлено, что в области низких температур величина аномальной компоненты холловской проводимости определяется „side-jump“ и (или) „intrinsic“ механизмами, не зависящими от времени рассеяния носителей заряда. Результаты объясняются особенностями формирования дефектов с локализованным магнитным моментом в случае пленок  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  с  $x \approx 0.5$  и существенной ролью в обмене между этими дефектами спиновых флуктуаций матрицы.

### 1. Введение

Известно, что фундаментальным ограничением, препятствующим эффективной спиновой инжекции носителей заряда из ферромагнитного металла в немагнитный полупроводник, является сильная разница в проводимостях (спиновых сопротивлениях) данных материалов [1–4]. В данной связи одно из значимых направлений полупроводниковой спинтроники заключается в создании и исследованиях магнитных систем, обладающих спиновой поляризацией носителей при повышенных температурах и относительно высоким удельным сопротивлением, подобным сильно вырожденным полупроводникам ( $\rho = 10^{-4}–10^{-3}$  Ом · см), т. е. на несколько порядков превышающим сопротивление металлов. К числу таких систем относятся магнитные полупроводники (МП) на основе элементов III и V групп типа GaMnAs [5]. Однако, несмотря на значительные успехи в создании этих полупроводников, их температуры Кюри ( $\sim 170$  К) все еще заметно меньше комнатной [5,6].

Значительное внимание в последнее время уделяется также разработке и исследованиям свойств магнитных полупроводниковых систем на основе элементарных полупроводников типа Si, в частности,  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  сплавам, поскольку такие материалы привлекательны для создания элементов спинтроники, легко интегрируемых в существующую микроэлектронную технологию [7]. С фундаментальной точки зрения  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  сплавы интересны своими необычными магнитными свойствами, которые не могут быть описаны в рамках известных моделей (в частности, модели РККИ–Зинера), используемых в случае магнитных полупроводников типа GaMnAs, или объяснены только формированием силицидов Mn, температуры Кюри  $T_C < 50$  К (см. [8] и ссылки там).

Недавно нами в пленках  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  ( $x \approx 0.35$ ,  $\rho \approx 2 \cdot 10^{-4}$  Ом · см), полученных методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО), был обнаружен ферромагнетизм (ФМ) при комнатных температурах, который сопровождался проявлением аномального эффекта Холла (АЭХ), свидетельствующего о наличии спиновой поляризации носителей заряда [9,10]. Полученные результаты были интерпретированы в рамках модели [8], основанной на предположении о формировании сили-

<sup>¶</sup> E-mail: vvrylkov@mail.ru

цидной матрицы типа  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$ <sup>1</sup>, содержащей из-за нестехиометрии магнитные дефекты, обмен которых через спиновые флуктуации (парамагноны) матрицы приводит к сильному возрастанию  $T_C$  пленок  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  [10]. Последующие исследования показали, что создание хорошо воспроизводимых магнитных систем на основе  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  проблематично в силу многообразия устойчивых фаз высших силицидов (не менее 5) типа  $\text{MnSi}_y$  с близкими содержаниями компонент ( $y = 1.72-1.75$ ).

В данной работе изучена возможность создания методом ИЛО ферромагнитных пленок  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  с иным значением  $x \approx 0.5$ , т.е. близким к моносилициду  $\text{MnSi}$ , который по составу заметно отличается как от высших ( $\text{Mn}_4\text{Si}_7$ ,  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$  и др.), так и низших силицидов марганца ( $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{Si}_2$ ). Поэтому менее вероятно получение структурно-неоднородного материала, представляющего собой смесь отдельных типов силицидов. Существенно также, что  $\text{MnSi}$  является слабым зонным ферромагнетиком, в котором при  $T > T_C \approx 30$  К велика роль спиновых флуктуаций [12] и можно ожидать проявления высокотемпературного ФМ, подобного обнаруженному в исследованиях [8,10], при наличии в матрице  $\text{MnSi}$  магнитных дефектов с локализованным моментом.

Оказалось, что при  $T = 300$  К аномальный эффект Холла в сплаве  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  при  $x \approx 0.5$  проявляется почти в 5 раз сильнее, чем в сплаве  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  с  $x \approx 0.35$ , а температура Кюри заметно превосходит комнатную температуру ( $T_C \geq 400$  К). При этом удельное сопротивление пленок, демонстрирующих высокотемпературный ФМ, составляет  $(2-8) \cdot 10^{-4}$  Ом · см, т.е. является типичным для сильно вырожденных полупроводников.

## 2. Образцы и методы их исследования

Пленки  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  толщиной 55–70 нм с различным содержанием Mn ( $x = 0.44-0.6$ ) получены методом импульсного лазерного осаждения с использованием сепарации осаждаемых частиц по скорости [13] и с управлением энергетическим спектром ионов лазерного эрозийного факела [14]. Метод [13] позволяет полностью избежать попадания капель на растущую пленку, наличие которых является главным фактором снижения их качества при использовании ИЛО. В частности, пленки  $\text{ZnO:Ga}$ , полученные методом ИЛО с использованием сепаратора, обладали эпитаксиальным качеством [15]. Важно также, что шероховатость поверхности пленок Si, полученных подобным образом, не превышала 1 нм [14]. Осаждение слоев осуществлялось на подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) при температуре 340°C со скоростью 1.5 нм/мин.

С использованием прецизионных масок были изготовлены структуры  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  в форме двойного холловского креста (точность совмещения холловских зондов не хуже 10 мкм) для исследования проводимости и эффекта Холла с шириной проводящего канала

<sup>1</sup> Согласно имеющимся *ab initio* расчетам,  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  является непрямозонным полупроводником, ширина запрещенной зоны которого может значительно уменьшаться при наличии дефектов упаковки и возникающих деформаций [11].

$W = 1.2$  мм и расстоянием между потенциальными зондами  $L = 1.4$  мм. Маски позволяли также одновременно создавать образцы прямоугольной формы размером  $4.4 \times 5.0$  мм для изучения состава и структурных особенностей пленок.

Состав пленок исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре Quanterra SXM фирмы Physical Electronics. Измерения проводились в вакууме  $\sim 10^{-8}$  мбар после очистки поверхности пленок ионами аргона с энергией 2 кВ в течение 30 и 60 с. Толщина снятого слоя за время очистки 60 с составляет 5–10 нм.

Структурные особенности исследуемых образцов были изучены с использованием  $\theta-2\theta$ -сканирования на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab в схеме с параболическим рентгеновским зеркалом без монохроматоров и без щелей перед детектором. Поэтому в спектре падающего излучения присутствовали характеристические линии  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ,  $\text{CuK}_{\alpha 2}$  и  $\text{CuK}_{\beta 1}$ . При этом интенсивность прямого пучка составила  $1.5 \cdot 10^9$  импульсов/с.

Измерения полевой зависимости намагниченности образцов  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  были выполнены с помощью вибрационного магнитометра VSM Lake Shore 7407 (с чувствительностью не ниже  $10^{-5}$  Гс · см<sup>3</sup>) в полях до 15 кЭ в диапазоне температур 100–400 К. При измерениях поле было ориентировано параллельно плоскости образцов. Полученные кривые  $M(H)$  обрабатывались в 2 этапа. Вначале из измеренной зависимости магнитного момента вычиталась линейная по полю диамагнитная часть, связанная с сигналом от держателя образца и подложки. Затем полученные кривые, соответствующие ферромагнитной компоненте магнитного момента, делились на объем образца, после чего найденные значения намагниченности аппроксимировались функцией Ланжевена. Такой подход позволяет выделить достаточно узкую петлю гистерезиса ( $\sim 10$  Э) в условиях „зашумленного“ слабого сигнала намагниченности, а также достаточно точно определить значение намагниченности насыщения  $M_s$ .

Измерения проводимости и эффекта Холла  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  образцов проводились с помощью автоматизированной установки с использованием вакуумированной вставки со сверхпроводящим соленоидом, погружаемой в транспортный гелиевый сосуд Дьюара, в диапазоне температур 5–100 К в магнитном поле величиной до 2.5 Тл. Измерения при относительно высоких температурах (77–300 К) выполнялись в азотном сосуде Дьюара. При этом магнитное поле ( $B \leq 1$  Тл) создавалось электромагнитом.

При измерениях эффекта Холла синхронно регистрировались (в цифровом виде) напряжение между холловскими ( $V_y$ ) и потенциальными ( $V_x$ ) зондами и протекающий через образец ток  $I_x$  при различных полярностях магнитного поля при сканировании по полю в отрицательном и положительном его направлениях (так же как и при измерениях намагниченности). По результатам измерений находились продольное  $R_{xx} = V_x/I_x$  и

поперечное сопротивление образца  $R_{xy} = V_y/I_x$ . Измеренная при различных полярностях  $B$  функция  $R_{xy}(B)$  раскладывалась на нечетную и четную составляющие:

$$R_H(B) = [R_{xy}^{\text{Down}}(B) - R_{xy}^{\text{Up}}(-B)] / 2, \quad (1)$$

$$R_a(B) = [R_{xy}^{\text{Down}}(B) + R_{xy}^{\text{Up}}(-B)] / 2, \quad (2)$$

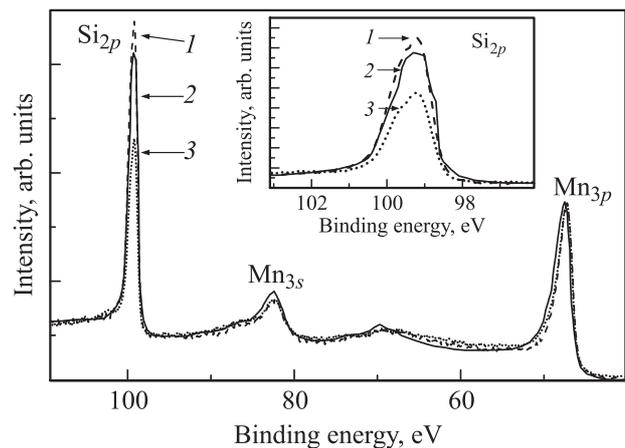
где  $R_{xy}^{\text{Down}}(B)$ ,  $R_{xy}^{\text{Up}}(-B)$  — поперечные сопротивления, отвечающие направлениям сканирования по полю „вниз“ и „вверх“ (т.е. в отрицательном и положительном его направлениях),  $R_H$  — холловское сопротивление,  $R_a$  — сопротивление асимметрии (четная составляющая), связанное, в частности, с неэквивалентным расположением холловских зондов. Такой подход позволяет подавить паразитный вклад в  $R_{xy}$  от магниторезистивного эффекта, выделить возможный гистерезис в поведении холловского сопротивления [16], а также возможные четные вклады от эффекта некогерентной мезоскопии или планарного эффекта Холла [17,18].

### 3. Результаты и обсуждение

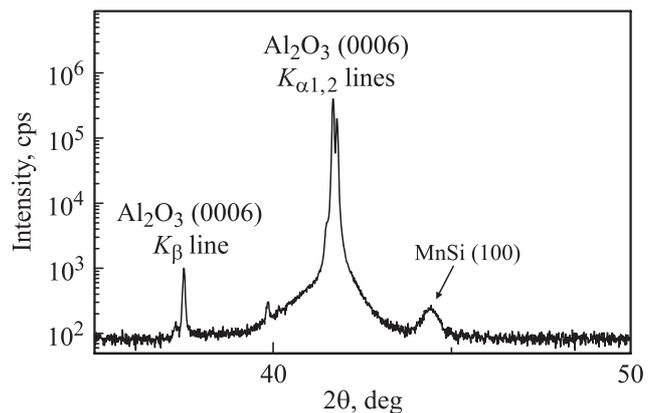
#### 3.1. Состав и структурные особенности

Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры исходной поверхности образцов показали, что они загрязнены углеродом и кислородом. Однако после очистки поверхности уже в течение 30 с происходило сильное подавление линий углерода и кислорода. Отметим, что специальными экспериментами на пластинах из чистого Mn (99.9 ат%) было установлено, что заметное проявление углерода в спектрах объясняется его адсорбцией на химически активной поверхности пленок даже в условиях относительно высокого вакуума  $\sim 10^{-8}$  мбар. Поэтому найденные методом РФЭС значения содержания углерода в пленках могут не отражать их истинный состав. В данной связи для нас наиболее важным параметром являлось соотношение кремния и марганца в  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  пленках:  $y = (1-x)/x$ . Для расчета величины  $y$  была использована работа [19], в которой исследовался монокристалл MnSi. При этом чистая поверхность монокристалла была получена путем его излома непосредственно в вакуумной камере спектрометра.

На рис. 1 приведены фотоэлектронные спектры линий  $\text{Si}_{2p}$  и  $\text{Mn}_{3p}$ , полученные авторами вышеуказанной работы для монокристалла MnSi, а также спектры для двух образцов J080611 и J211210. Концентрация элементов в образцах пропорциональна площадям соответствующих линий. Из рис. 1 видно, что по соотношению площадей пиков в образце J080611 содержится больше кремния, чем в моносилициде MnSi, тогда как для образца J211210 ситуация обратная. По соотношению площадей линий  $\text{Si}_{2p}$  и  $\text{Mn}_{3p}$  для монокристалла MnSi был уточнен коэффициент элементной чувствительности для линии  $\text{Mn}_{3p}$  по отношению к линии  $\text{Si}_{2p}$ , который использовался для расчета соотношения содержаний



**Рис. 1.** Сравнение рентгеновских фотоэлектронных спектров линий  $\text{Si}_{2p}$  и  $\text{Mn}_{3p}$  для образцов 1  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  ( $x \approx 0.44$ ) и 3 ( $x \approx 0.55$ ) после очистки аргоном в течение 60 с (кривые 1 и 3 соответственно) со спектрами для монокристалла MnSi (кривая 2), взятыми из работы [19]. На вставке — спектры линии  $\text{Si}_{2p}$  в увеличенном масштабе.



**Рис. 2.** Спектр рентгеновской дифракции для структуры 2  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x \approx 0.52$ ).

Si/Mn в образцах  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ . В образце J080611 соотношение  $y \approx 1.3$  ( $x \approx 0.44$ ), тогда как для образца J211210 значение  $y \approx 0.83$  ( $x \approx 0.55$ ) заметно меньше единицы, т.е. в этом случае наблюдается нестехиометрия пленки в сторону ее обеднения Si относительно силицида MnSi (см. рис. 1).

Исследования состава образцов методом РФЭС позволили отобрать образцы  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  с различным содержанием Mn  $x = 0.44-0.6$ . Дальнейшие исследования были выполнены в основном на трех наиболее интересных образцах  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ , один из которых (образец J060411) обладал соотношением компонент, близким к MnSi (значение  $y$  по оценке на несколько % меньше единицы), а два других отличались от состава MnSi в сторону обогащения и обеднения Si на величину  $\Delta x/x \approx 10\%$ . Параметры исследуемых образцов представлены в таблице. Там же приведены температуры Кюри образцов,

Параметры  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001)-структур

Структура	Температура роста $T_g$ , °C	Толщина пленок $d$ , нм	Содержание Mn, $x$	Температуры Кюри ферромагнитных фаз* $T_{C1}$ ( $T_{C2}$ ), К
№ 1 (J080611)	340	55	0.44	ФМ отсутствует при $T \geq 100$ К
№ 2 (J060411)	340	70	0.5–0.52	~ 330
№ 3 (J211210)	340	60	0.55	230 (490)

Примечание. \* Образец 3 (J211210) демонстрирует наличие двух ферромагнитных фаз.

найденные из измерений температурной зависимости намагниченности (см. разд. 3.2).

Тот факт, что полученные образцы содержат силицид  $\text{MnSi}$ , подтверждается рентгеноструктурными исследованиями. Результаты рентгенодифракционных измерений для структуры 2  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) (J060411) представлены на рис. 2. Дифракционная кривая содержит интенсивные пики отражений от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0006):  $2\theta = 41.68^\circ$  для линии  $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $2\theta = 41.78^\circ$  для линии  $\text{CuK}\alpha_2$  и  $2\theta = 37.5^\circ$  для линии  $\text{CuK}\beta_1$ . Кроме этих пиков, рассматриваемая кривая содержит при угле  $2\theta = 44.43^\circ$  широкий пик от пленки  $\text{MnSi}$  (100) для линии  $\text{CuK}\alpha$ .

Интегральной характеристикой структурного совершенства пленки является ширина кривой качания на половине высоты пика (FWHM). Для данной пленки этот параметр приблизительно равен  $\Delta\omega = 0.4^\circ$  (FWHM $_\omega$  при  $2\theta = 44.43^\circ$ ), тогда как для монокристаллической пленки данной толщины параметр FWHM должен составлять около  $250''$  [20]. Такой широкий пик от пленки может говорить о сильной мозаичности исследуемой структуры, а также о содержании большого количества кристаллических дефектов, связанных с низкой температурой роста и несоответствием параметров решетки между  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnSi}$ .

### 3.2. Магнитные свойства

Как уже отмечалось в разд. 2, для выделения узкой петли гистерезиса в полевой зависимости намагниченности кривые  $M(H)$  аппроксимировались функцией Ланжевена. На вставке рис. 3 представлена зависимость намагниченности от поля при  $T = 300$  К для образца 3 ( $x \approx 0.55$ ), полученная после учета вклада диамагнитного сигнала от держателя образца и подложки (полевая зависимость обозначена символами 2). Там же для сравнения сплошной линией показана расчетная кривая, вычисленная с использованием функции Ланжевена. Видно, что в расчетной кривой проявляется небольшой гистерезис (коэрцитивная сила составляет  $\approx 100$  Э), тогда как по экспериментальной кривой трудно что-либо сказать о наличии гистерезиса в зависимости  $M(H)$ . Температурная зависимость намагниченности насыщения для образца 3 ( $x \approx 0.55$ ) приведена на рис. 3. Вид зависимости  $M_s(T)$  имеет в этом образце явный излом, указывающий на наличие двух магнитных фаз с различными температурами Кюри. Для оценки  $T_C$  этих фаз температурная зависимость намагниченности насыщения аппроксимировалась

с помощью часто используемой упрощенной функции Бриллюэна вида  $M_s(T) = M_s(0)[1 - (T/T_C)^n]$ , в которой обычно  $n = 1.5 - 2.5$ . В случае двух фаз

$$M_s(T) = M_{s1}(0)[1 - (T/T_{C1})^{n1}] + M_{s2}(0)[1 - (T/T_{C2})^{n2}], \quad (3)$$

где индексы 1, 2 соответствуют низкотемпературной и высокотемпературной фазам соответственно.

Аппроксимация экспериментальной зависимости  $M_s(T)$  с использованием выражения (3) дает в случае образца 3 значения  $T_{C1} \approx 230$  и  $T_{C2} \approx 490$  К. Для образца 2 ( $x \approx 0.52$ ) с наименьшим избытком марганца и близким по составу к силициду  $\text{MnSi}$  в намагниченности проявляется одна фаза с  $T_C \approx 330$  К. В образце 1 ( $x \approx 0.44$ ) с недостатком Mn (избытком кремния) ферромагнетизм в области температур  $T \geq 100$  К обнаружен не был.

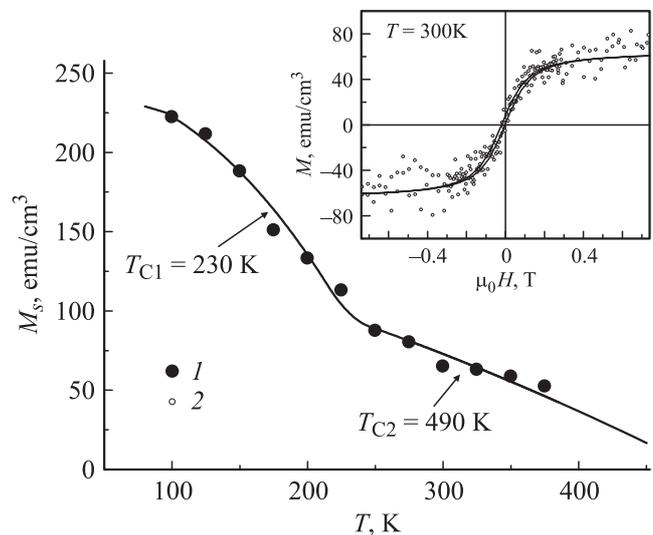


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности насыщения для структуры 3  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x \approx 0.55$ ). Символы 1 — экспериментальные данные; сплошная линия — аппроксимация с помощью функции Бриллюэна вида  $M_s(T) = M_{s1}(0)[1 - (T/T_{C1})^{n1}] + M_{s2}(0)[1 - (T/T_{C2})^{n2}]$  со значениями:  $n_1 = 2.5$ ,  $T_{C1} = 230$  К,  $n_2 = 1.5$  и  $T_{C2} = 490$  К. На вставке — зависимость намагниченности от магнитного поля для структуры 3  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x \approx 0.55$ ) при  $T = 300$  К. Символы 2 — экспериментальные данные; сплошная линия — расчетная кривая, найденная с использованием функции Ланжевена.

Важно отметить, что магнитный момент на атом марганца, оцененный по намагниченности насыщения для образцов 2 и 3 в пределе низких температур, составляет  $1.4 \mu_B/\text{Mn}$  и  $0.74 \mu_B/\text{Mn}$  соответственно. Между тем для моносилцида  $\text{MnSi}$  момент на атом Mn в ферромагнитной области температур оказывается заметно меньшим  $\sim 0.4 \mu_B/\text{Mn}$  [12], что свидетельствует, согласно модели [8], о возникновении в наших образцах при избытке в них Mn дефектов с локализованным магнитным моментом.

Казалось бы, что в образце 3 с наибольшим избытком марганца ( $x \approx 0.55$ ) аномальный эффект Холла должен проявляться сильнее. Оказалось, однако, что АЭХ в этом образце определяется низкотемпературной фазой и практически полностью исчезает при комнатной температуре. Между тем в образце 2 ( $x \approx 0.52$ ) с наименьшей нестехиометрией АЭХ наблюдается при  $T = 300 \text{ K}$ , причем его вклад в этом случае является доминирующим, так же как и при низких температурах (см. разд. 3.3).

### 3.3. Проводимость и аномальный эффект Холла

В МП типа III-Mn-V, как и в ферромагнитных металлах, холловское сопротивление  $R_H$  подчиняется соотношению

$$R_H = \frac{R_0}{d} B + \frac{R_s}{d} M, \quad (4)$$

где  $d$  — толщина слоя МП,  $R_0$  — константа нормального эффекта Холла, обусловленного силой Лоренца, пропорциональной магнитной индукции  $B$ , а  $R_s$  — константа аномального эффекта Холла, определяемого влиянием спин-орбитального взаимодействия на перенос спин-поляризованных носителей тока и пропорционального намагниченности  $M$ .

Исследования аномального эффекта Холла как в однофазных, так и неоднородных или низкоразмерных магнитных полупроводниковых системах играют ключевую роль в идентификации ферромагнитного состояния данных объектов [7,16,21–23], хотя АЭХ представляет собой довольно сложное квантовое явление, вопрос о природе которого обсуждается до сих пор [24]. Одна из основных причин такой „популярности“ связана с тем, что при всех известных механизмах АЭХ его наблюдение указывает на наличие спин-поляризованных носителей в системе, в отличие от наблюдения сигнала намагниченности [25]. На примере полупроводников III-Mn-V установлено (см. [16] и ссылки там), что при наличии второй фазы (ФМ кластеров MnAs или MnSb) гистерезис в намагниченности, свидетельствующий о наличии дальнего ФМ порядка, может наблюдаться даже при температурах выше комнатной. При этом, однако, эффект Холла может иметь нормальный (линейный) характер, обусловленный силой Лоренца, как в немагнитном полупроводнике в отсутствие спин-поляризованных носителей. Очевидно, что такие МП не могут быть использованы в качестве инжекторов спина в немагнитные полупроводники.

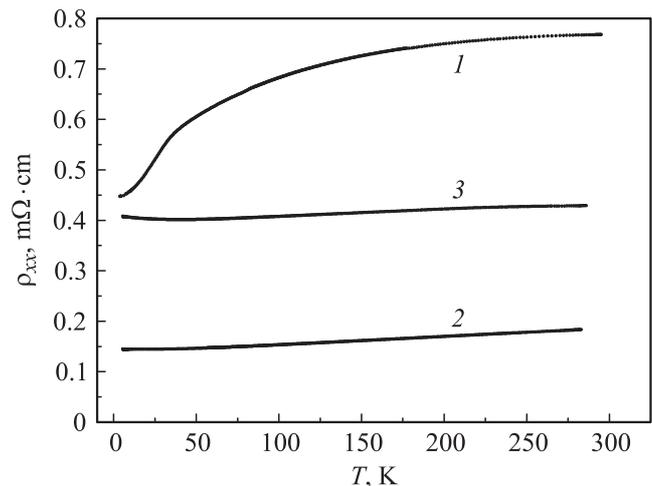
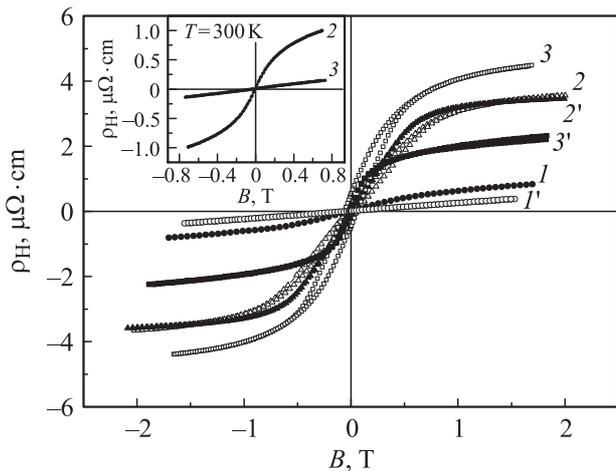


Рис. 4. Температурные зависимости сопротивления для структур 1  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x \approx 0.44$ ), 2 ( $x \approx 0.52$ ) и 3 ( $x \approx 0.55$ ) (кривые 1, 2 и 3 соответственно).

С другой стороны, как отмечено во Введении, для эффективной инжекции носителей в обычный полупроводник необходимы магнитные системы, обладающие не только спиновой поляризацией носителей при комнатных температурах, но и относительно высоким удельным сопротивлением, подобным сильно вырожденным полупроводникам ( $\rho = 10^{-4} - 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ). В данной связи естественно вначале рассмотреть проводимость структур  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных методом ИЛО.

На рис. 4 показана температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho_{xx}(T)$  для  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  структуры 2 (J060411) с содержанием Mn  $x = 0.5 - 0.52$ , близким по составу к силициду  $\text{MnSi}$ . Там же для сравнения приведены зависимости  $\rho_{xx}(T)$  двух других образцов 1 ( $x \approx 0.44$ ) и 3 ( $x \approx 0.55$ ), в которых это содержание отличается от  $x = 0.5$  в большую и меньшую стороны на  $\sim 10\%$  (см. таблицу). Как и следовало ожидать, минимальное удельное сопротивление наблюдается для образца 2, обладающего наименьшей нестехиометрией и, следовательно, наименьшим содержанием структурных дефектов. Сопротивление в структурах падает с уменьшением температуры во всем исследованном диапазоне, за исключением структуры 3 с  $x = 0.55$ , в которой ниже 40 К наблюдается небольшой подъем в  $\rho_{xx}(T)$  (см. рис. 4), указывающий на проявление эффектов слабой локализации. Важно отметить, что удельное сопротивление при комнатной температуре в образцах составляет  $\rho = (2-8) \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , что на несколько порядков больше, чем в ферромагнитных металлах и типично для сильно вырожденных полупроводников.

Результаты измерений зависимостей холловского сопротивления для образцов 1–3, полученные при различных температурах и обработанные согласно алгоритму, изложенному в разд. 2, приведены на рис. 5. Видно, что во всех образцах при гелиевых температурах ( $T = 5-6 \text{ K}$ ) наблюдается аномальный эффект Холла. Максимальная величина достигается в образце 3



**Рис. 5.** Зависимости удельного холловского сопротивления  $\rho_H$  от магнитного поля для структур  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1 ( $x \approx 0.44$ ) при  $T = 5 \text{ K}$  (кривая 1) и  $T = 64 \text{ K}$  (кривая 1'); 2 ( $x \approx 0.52$ ) при  $T = 6 \text{ K}$  (кривая 2) и  $T = 197 \text{ K}$  (кривая 2'); 3 ( $x \approx 0.55$ ) при  $T = 6 \text{ K}$  (кривая 3) и  $T = 197 \text{ K}$  (кривая 3'). На вставке — зависимости удельного холловского сопротивления  $\rho_H$  от магнитного поля при комнатной температуре для структур  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 2 ( $x \approx 0.52$ ) и 3 ( $x \approx 0.55$ ) (кривая 2 и 3 соответственно).

( $x \approx 0.55$ , кривая 3), причем в этом образце, так же как и в образце 2 ( $x \approx 0.52$ , кривая 2), АЭХ носит гистерезисный характер. В образце 1 ( $x \approx 0.44$ , кривая 1) АЭХ имеет наименьшую величину, причем с ростом температуры практически полностью подавляется уже при  $T = 64 \text{ K}$  (кривая 1').

Интересно отметить (см. рис. 5), что в образце 3 АЭХ заметно (в  $\sim 2$  раза) падает при  $197 \text{ K}$  (кривая 3'), тогда как в образце 2, наиболее близком по составу к  $\text{MnSi}$ , величина аномальной компоненты эффекта Холла практически не изменяется в этом диапазоне температур; ср. кривые 2 ( $T = 6 \text{ K}$ ) и 2' ( $T = 197 \text{ K}$ ). Более того, величина удельного сопротивления АЭХ  $\rho_H^a$  оказывается приблизительно в 5 раз выше, чем в ранее исследованных пленках  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  с  $x \approx 0.35$  [9,10]. Наконец, обратим внимание, что знак АЭХ во всех образцах положительный, тогда как в кристаллическом  $\text{MnSi}$  АЭХ  $< 0$  [26], что указывает на существенные отличия полученных пленок от кристаллического силицида  $\text{MnSi}$ .

Напомним, что в образце 3 обнаружены 2 ферромагнитные фазы с заметно отличающимися температурами Кюри, тогда как в образце 2 в намагниченности проявляется только одна фаза (см. таблицу). Заметное изменение в АЭХ для образца 3 в диапазоне температур 6–200 К указывает на то, что высокотемпературная магнитная фаза с  $T_{C2} \approx 490 \text{ K}$  в этом случае является только магнитоактивной, а не электрически активной (например, в силу ее „разрывности“). Другими словами, АЭХ для образца 3 определяется низкотемпературной фазой с  $T_{C1} \approx 230 \text{ K}$ , и его падение в несколько раз при  $T \approx 200 \text{ K}$  естественно связать с переходом этой фазы в

парамагнитное состояние. С другой стороны, в образце 2 наблюдается одна фаза с  $T_C = 330 \text{ K}$  (напомним, что для  $\text{MnSi}$   $T_C = 30 \text{ K}$  [12]). Поэтому отсутствие заметного изменения АЭХ в диапазоне температур 6–200 К вполне объяснимо.

Данный вывод подтверждается результатами исследования эффекта Холла, выполненными при комнатной температуре с помощью электромагнита (см. вставку к рис. 5). Из результатов, представленных на вставке, следует, что АЭХ в этом случае наблюдается лишь для образца 2. В других образцах АЭХ отсутствует — эффект Холла носит обычный (линейный) характер, обусловленный силой Лоренца. Примечательно также, что при  $T = 300 \text{ K}$  сопротивление аномальной компоненты эффекта Холла в образце 2 оказывается более чем в 5 раз выше, чем для сплава  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  при  $x \approx 0.35$  (см. рис. 3 из работы [10]).

Для того чтобы убедиться, что аномальный эффект Холла в нашем случае связан со спиновой поляризацией носителей, а не с наличием в образцах ферромагнитных нанокластеров, поля рассеяния от которых также могут приводить к аномалиям в эффекте Холла [25], дополнительно был исследован его механизм.

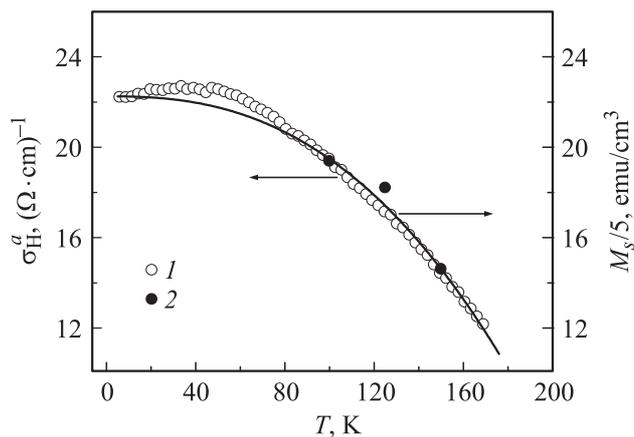
Как уже отмечалось, аномальный эффект Холла представляет собой сложное явление и не все его механизмы к настоящему времени окончательно поняты [24]. Особенно это относится к материалам с не очень высокой проводимостью  $\sigma_{xx} < 10^4 \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$ , в которых был обнаружен необычный скейлинг для аномальной компоненты холловской проводимости  $\sigma_H^a \approx (\rho_H^a / \rho_{xx}^2) \propto \sigma_{xx}^\gamma \propto \tau^\gamma$  с показателем степени  $\gamma = 1.5-1.6$  [24,27,28] ( $\rho_H^a$  — аномальная компонента удельного холловского сопротивления,  $\tau$  — время рассеяния по импульсу). Напомним, что для известного механизма „skew-scattering“  $\gamma = 1$  (вклад пропорционален  $\tau$ ) и  $\gamma = 0$  (не зависит от  $\tau$ ) в случае механизмов „side-jump“ и „intrinsic“ [24]. Предположительно такой скейлинг ( $\gamma = 1.5-1.6$ ) связан с эффектами локализации носителей заряда при приближении к переходу Мотта–Андерсона металл–изолятор [24,28].

Исследования механизма аномального эффекта Холла были выполнены на примере образца 3 ( $x \approx 0.55$ ), в котором наиболее сильно изменяется АЭХ в диапазоне температур 5–200 К (см. рис. 5). Температурная зависимость сопротивления аномальной компоненты Холла  $R_H^a(T, B)$  измерялась в сильных полях (более 1 Тл), отвечающих насыщению намагниченности. В этом случае легко можно выделить из общего сопротивления  $R_H(T, B)$  нормальную и аномальную компоненты, выполнив измерения при двух значениях магнитного поля  $B_1, B_2 > 1 \text{ Тл}$  (см. выражение (4)):

$$R_H(T, B) = R_H^n(T, B) + R_H^a(T, B) = \frac{R_0}{d} B + \frac{R_s}{d} M_s(B), \quad (5)$$

$$dR_H(T) = R_H(T, B_2) - R_H(T, B_1) \approx \frac{R_0}{d} (B_2 - B_1). \quad (6)$$

В соотношении (6) учтено, что в условиях насыщения  $R_H^a(T, B)$  не зависит от магнитного поля.



**Рис. 6.** Температурные зависимости аномальной компоненты холловской проводимости  $\sigma_H^a(T)$  для структуры 3  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x \approx 0.55$ ) (слева символы 1). Справа показана расчетная температурная зависимость намагниченности для низкотемпературной фазы, найденная по данным рис. 3 с использованием упрощенной функции Бриллюэна (намагниченность уменьшена в 5 раз). Символы 2 — экспериментальные данные по намагниченности.

Так же как и при сканировании по полю, заметный вклад в измеренную величину поперечного сопротивления  $R_{xy}(T, B) = V_y/I_x$  могут вносить четные составляющие, связанные, в частности, с неэквивалентным расположением холловских зондов и эффектами некогерентной мезоскопии, обусловленные пространственным изменением путей протекания носителей тока при изменении температуры. Поэтому для выделения  $R_H(T, B)$  и  $R_a(T, B)$  в соответствии с (1) и (2) измерения  $R_{xy}(T, B)$  проводились при различных полярностях магнитного поля.

На рис. 6 представлена температурная зависимость аномальной компоненты холловской проводимости  $\sigma_H^a \approx (\rho_H^a/\rho_{xx}^2)$ , полученная по данным измерений аномального вклада в холловском сопротивлении  $R_H^a$ . Из рисунка видно, что  $\sigma_H^a$  увеличивается с уменьшением температуры и при  $T < 50$  К выходит на плато. Между тем подвижность носителей заряда (и соответственно время рассеяния  $\tau$ ), найденная из измерений нормальной компоненты эффекта Холла, в этой области температур растет. Поэтому естественно предположить, что  $\sigma_H^a$  определяется собственным („intrinsic“) механизмом АЭХ (или „side-jump“), не зависит от  $\tau$  и определяется температурной зависимостью намагниченности насыщения [24,28]:  $\sigma_H^a(T) \propto M_x(T)$ . Подтверждением тому является сравнение кривой  $\sigma_H^a(T)$  в этом образце с его температурной зависимостью намагниченности для низкотемпературной фазы  $M_{s1}(T)$ , полученной по данным рис. 3 с использованием упрощенной функции Бриллюэна вида (3):  $M_{s1}(T) = M_{s1}(0)[1 - (T/T_{C1})^{2.5}]$ , где  $M_s(0) = 109$  Гс, а  $T_{C1} = 230$  К (см. рис. 6). Из данных рис. 6 явствует хорошая корреляция в поведении  $\sigma_H^a(T)$  и  $M_{s1}(T)$ .

## 4. Заключение

Таким образом, в работе изучены магнитные и транспортные свойства пленок  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$  ( $x = 0.44-0.55$ ), полученных на подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) при температуре  $340^\circ\text{C}$  методом импульсного лазерного напыления с использованием сепарации осаждаемых частиц по скорости. Исследования выполнены в диапазоне температур 5–400 К в полях до 2 Тл.

Обнаружено, что при  $T = 300$  К аномальный эффект Холла для сплава  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  с  $x \approx 0.5$  оказывается более чем в 5 раз выше, чем для сплава  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  при  $x \approx 0.35$  [9,10], а температура Кюри  $T_C$  существенно превосходит комнатную температуру и по оценке из данных магнитных измерений достигает  $\sim 500$  К (для  $\text{MnSi}$  температура Кюри  $T_C = 30$  К). Показано, что изменение содержания Mn на 10% (величина  $\Delta x \approx \pm 0.05$ ) приводит к заметному подавлению ферромагнетизма, причем существенно сильнее при обеднении пленок марганцем. Установлено, что для образцов с  $x \approx 0.5$  в широкой области температур (5–170 К) поведение аномальной компоненты холловской проводимости  $\sigma_H^a$  не связано с механизмом АЭХ „skew-scattering“, а скорее определяется механизмами „side-jump“ и(или) „intrinsic“, которые не зависят от времени рассеяния носителей заряда.

Результаты объясняются особенностями формирования дефектов с локализованным магнитным моментом в случае  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  пленок с  $x \approx 0.5$  и существенной ролью в обмене между этими дефектами спиновых флуктуаций матрицы (парамагнетизма) [8], приводящих к существенному росту температуры Кюри пленок  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ .

Важно также отметить, что полученные пленки обладают металлическим характером проводимости и удельным сопротивлением  $\rho = (2-8) \cdot 10^{-4}$  Ом·см, типичным для сильно вырожденных полупроводников. Высокотемпературный ферромагнетизм пленок, проявляемый в аномальном эффекте Холла, и относительно высокие их сопротивления в сравнении с ферромагнитными металлами делают их привлекательными для создания инжекторов спин-поляризованных носителей тока в немагнитные полупроводники.

Авторы выражают благодарность В.В. Тугушеву за ценные дискуссии, касающиеся ферромагнетизма сплавов  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ .

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (10-07-00492, 11-07-12063, 11-02-12200, 11-07-12050, 11-02-92478) и Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 16.513.11.3088).

## Список литературы

- [1] G. Schmidt, L.W. Molenkamp. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 310 (2002).
- [2] E.I. Rashba. *Phys. Rev. B*, **62**, R16267 (2000).
- [3] G. Schmidt, D. Ferrand, L.W. Molenkamp, A.T. Filip, B.J. van Wees. *Phys. Rev. B*, **62**, R4790 (2000).

- [4] Ю.В. Гуляев, П.Е. Зильберман, А.И. Панас, Э.М. Эпштейн. УФН, **179**, 359 (2009).
- [5] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Mašek, J. Kucera, A.H. Mac Donald. Rev. Mod. Phys., **78**, 809 (2006).
- [6] T. Jungwirth, K.Y. Wang, J. Masek, K.W. Edmonds, J. Konig, J. Sinova, M. Polini, N.A. Goncharuk, A.H. Mac Donald, M. Sawicki, A.W. Rushforth, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T. Foxon, B.L. Gallagher. Phys. Rev. B, **72**, 165 204 (2005).
- [7] S. Zhou, H. Schmidt. *Mn-doped Ge and Si: A Review of the Experimental Status*, Materials, **3**, 5054 (2010).
- [8] V.N. Men'shov, V.V. Tugushev, S. Caprara, E.V. Chulkov. Phys. Rev. B, **83**, 035 201 (2011); В.Н. Меньшов, В.В. Тугушев. ЖЭТФ, **140**, 140 (2011).
- [9] С.Н. Николаев, Б.А. Аронзон, В.В. Рыльков, В.В. Тугушев, Е.С. Демидов, С.А. Левчук, В.П. Лесников, В.В. Подольский. Письма в ЖЭТФ, **89**, 707 (2009).
- [10] B.A. Aronzon, V.V. Rylkov, S.N. Nikolaev, V.V. Tugushev, S. Caprara, V.V. Podolskii, V.P. Lesnikov, A. Lashkul, R. Laiho, R.R. Gareev, N.S. Perov, A.S. Semisalova. Phys. Rev. B, **84**, 075 209 (2011).
- [11] D.B. Migas, V.L. Sharoshnikov, A.B. Filinov, V.E. Borisenko, N.N. Dorozhkin. Phys. Rev. B, **77**, 075 205 (2008).
- [12] С.М. Стишов, А.Е. Петрова. УФН, **181**, 1157 (2011).
- [13] О.А. Новодворский, А.А. Лотин, Е.В. Хайдуков. Патент РФ на полезную модель № 89906. Опубликовано 20.12.2009, Бюл. № 35.
- [14] Е.В. Хайдуков, О.А. Новодворский, В.В. Рочева, А.А. Лотин, Д.А. Зуев, О.Д. Храмова. Письма в ЖТФ, **37**, 39 (2011).
- [15] О.А. Новодворский, Л.С. Горбатенко, В.Я. Панченко, О.Д. Храмова, Е.А. Чербылло, К. Венцель, Й.В. Барта, В.Т. Бублик, К.Д. Щербачев. ФТП, **43**, 439 (2009).
- [16] В.В. Рыльков, Б.А. Аронзон, Ю.А. Данилов, Ю.Н. Дроздов, В.П. Лесников, К.И. Маслаков, В.В. Подольский. ЖЭТФ, **127**, 838 (2005).
- [17] В.В. Рыльков, Б.А. Аронзон, А.Б. Давыдов, Д.Ю. Ковалев, Е.З. Мейлихов. ЖЭТФ, **121**, 908 (2002).
- [18] Б.А. Аронзон, А.Б. Грановский, А.Б. Давыдов, М.Е. Докукин, Ю.Е. Калинин, С.Н. Николаев, В.В. Рыльков, А.В. Ситников, В.В. Тугушев. ЖЭТФ, **130**, 127 (2006).
- [19] N. Ohtsu, M. Oki, A. Nomura, T. Sugawara, T. Shishido, K. Wagatsuma. Appl. Surf. Sci., **254**, 3288 (2008).
- [20] S. Okada, T. Shishido, M. Ogawa, F. Matsukawa, Y. Ishizawa, K. Nakajima, T. Fukuda, T. Lundstrom. J. Cryst. Growth, **229**, 532 (2001).
- [21] H. Ohno, F. Matsukura. Sol. St. Commun., **117**, 179 (2001); E. Abe, F. Matsukura, H. Yasuda, Y. Ohno, H. Ohno. Physica E, **7**, 981 (2000).
- [22] A.M. Nazmul, T. Amemiya, Y. Shuto, S. Sugahara, M. Tanaka. Phys. Rev. Lett. **95**, 017 201 (2005); A.M. Nazmul, S. Sugahara, M. Tanaka. Phys. Rev. B, **67**, 241 308 (2003).
- [23] Б.А. Аронзон, В.А. Кульбачинский, П.В. Гурин, А.Б. Давыдов, В.В. Рыльков, А.Б. Грановский, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, Y. Horikoshi, K. Onomitsu. Письма ЖЭТФ, **85**, 32 (2007).
- [24] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A.H. Mac Donald, N.P. Ong. Rev. Mod. Phys., **82**, 1539 (2010).
- [25] T. Dietl. In: *Modern Aspects of Spin Physics*, Lecture Notes in Physics, ed. by W. Potz, J. Fabian, U. Hohenester (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007) v. 712, p. 1.
- [26] M. Lee, Y. Onose, Y. Tokura, N.P. Ong. Phys. Rev. B, **75**, 172 403 (2007).
- [27] T. Fukumura, H. Toyosaki, K. Ueno, M. Nakano, T. Yamasaki, M. Kawasaki. Jpn. J. Appl. Phys., **46**, L642 (2007).
- [28] X. Liu, S. Shen, Z. Ge, W.L. Lim, M. Dobrowolska, J.K. Furdyna, S. Lee. Phys. Rev. B, **83**, 144 421 (2011).

Редактор Т.А. Полянская

## High-temperature ferromagnetism $Si_{1-x}Mn_x$ films produced by the pulsed laser deposition method with droplet velocity separation technique

S.N. Nikolaev\*, V.V. Rylkov\*\*<sup>x</sup>, B.A. Aronzon\*<sup>^</sup>, K.I. Maslakov<sup>+</sup>, I.A. Likhachev\*, E.M. Pashaev\*, K.Yu. Chernoglazov\*, A.S. Semisalova<sup>•</sup>, N.S. Perov<sup>•</sup>, V.A. Kulbachinsky\*<sup>•</sup>, O.A. Novodvorsky<sup>‡</sup>, A.V. Shorokhova<sup>‡</sup>, O.D. Khramova<sup>‡</sup>, E.V. Khaydukov<sup>‡</sup>, V.Ya. Panchenko<sup>‡</sup>

\* National Research Center „Kurchatov Institute“, 123182 Moscow, Russia

+ Faculty of chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

• Faculty of physics, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

‡ Institute on Laser and Information Technologies of Russian Academy of Sciences, 140700 Shatura, Moscow Region, Russia

<sup>x</sup> Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, 141190 Fryazino, Moscow District, Russia

<sup>^</sup> Institute of Applied and Theoretical Electrodynamics, Russian Academy of Sciences, 127412 Moscow, Russia

**Abstract** The transport and magnetic properties of  $Si_{1-x}Mn_x$  films of thickness 55–70 nm with various Mn content ( $x = 0.44–0.6$ ) have been investigated in the temperature range 5–400 K and magnetic field up to 2 T. The films were prepared at the  $Al_2O_3$  substrates (0001) at temperature 340°C by the pulsed laser deposition method with using of the deposited particles velocity separation. The films have revealed the metallic type conductivity and resistivity  $\rho = (2–8) \cdot 10^{-4} \Omega \cdot cm$ , which is typical for degenerate semiconductor. The anomalous Hall effect for  $Si_{1-x}Mn_x$  alloy with  $x \approx 0.5$  prevails over the normal Hall effect component at  $T = 300$  K, Curie temperature considerably exceeds the room temperature and is estimated as  $\sim 500$  K accordingly the temperature dependence of magnetization (Curie temperature of MnSi silicide is 30 K). It was found that the anomalous component of Hall conductivity at low temperatures is determined by the „side-jump“ and/or „intrinsic“ mechanisms, which are independent of charge carriers scattering time. The results were explained by peculiarities of the magnetic molecular clusters formation in case of  $Si_{1-x}Mn_x$  films with  $x \approx 0.5$  and considerable role of matrix spin fluctuations in the exchange coupling of these clusters.