

# ЭВОЛЮЦИЯ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА ПЛЕНОК $Mn_xSi_{1-x}$ ( $x \approx 0.5$ ), ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМ СИНТЕЗОМ НА ПОДЛОЖКАХ САПФИРА $c$ - И $r$ -СРЕЗОВ, ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МИШЕНИ

*Л. С. Паршина*<sup>a\*</sup>, *А. Б. Дровосеков*<sup>b</sup>, *О. А. Новодворский*<sup>a</sup>, *О. Д. Храмова*<sup>a</sup>,  
*Д. С. Гусев*<sup>a</sup>, *Е. А. Чербыло*<sup>a</sup>, *А. С. Баркалова*<sup>b,c</sup>, *К. Ю. Черноглазов*<sup>d</sup>,  
*А. С. Веденеев*<sup>e</sup>, *В. В. Рыльков*<sup>d,e</sup>

<sup>a</sup> ИППЛИТ РАН — филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук  
140700, Шатура, Московская обл., Россия

<sup>b</sup> Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук  
119334, Москва, Россия

<sup>c</sup> Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»  
101000, Москва, Россия

<sup>d</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 28 апреля 2020 г.,  
после переработки 12 мая 2020 г.  
Принята к публикации 14 мая 2020 г.

Методом импульсного лазерного осаждения в бескапельном режиме на подложках сапфира  $c$ - и  $r$ -срезов получены тонкие пленки  $Mn_xSi_{1-x}$  ( $x \approx 0.5$ ) при различных плотностях энергии лазерного излучения  $E$  на мишени. Исследованы их магнитные, электрические и рентгеноструктурные свойства в зависимости от величины  $E$  и ориентации подложки. Установлено, что при  $E \geq 6$  Дж/см<sup>2</sup> высокотемпературная ферромагнитная фаза в пленках проявляется сильнее, чем при  $E \approx 4 - 5$  Дж/см<sup>2</sup>, когда преобладает низкотемпературная ферромагнитная фаза и отсутствует влияние ориентации подложки сапфира. Достигнутая температура Кюри  $T_C$  составила 330 К при  $E \approx 7.4$  Дж/см<sup>2</sup> для пленок  $Mn_xSi_{1-x}$ , полученных на подложках сапфира  $c$ - и  $r$ -срезов. При этом намагниченность пленок  $Mn_xSi_{1-x}$ , полученных при  $E \geq 6$  Дж/см<sup>2</sup> на сапфире  $c$ -среза, выше, чем на сапфире  $r$ -среза, и, наоборот, ниже, когда  $E \leq 5.5$  Дж/см<sup>2</sup>. В этих условиях наблюдается также изменение соотношения амплитуд диффузного сигнала в рентгеновских спектрах для пленок, выращенных на разных подложках. Такое коррелированное поведение с намагниченностью объясняется существованием нанокристаллитов  $\epsilon$ -MnSi оптимального размера, которые, с одной стороны, обуславливают возникновение диффузного сигнала рентгеновских спектров, с другой, — определяют высокотемпературный ферромагнетизм пленок. Концентрация таких нанокристаллитов и характер распределения дефектов в пленках контролируются типом подложки и плотностью энергии на мишени.

DOI: 10.31857/S0044451020100132

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные полупроводниковые системы на основе элементарных полупроводников типа Si, в частности, тонкопленочные сплавы  $Mn_xSi_{1-x}$ , привлека-

\* E-mail: ParshinaLiubov@mail.ru

тельны для создания элементов спинтроники, легко интегрируемых в существующую микроэлектронную технологию [1]. С точки зрения формирования однородных (без фазовой сегрегации) магнитных Mn–Si-систем, наиболее перспективными представляются нестехиометрические сплавы  $Mn_xSi_{1-x}$  с составом, близким к моносилциду  $\varepsilon$ -MnSi, в которых при небольшом избытке Mn ( $x \approx 0.52$ – $0.55$ ) сравнительно недавно был обнаружен высокотемпературный ферромагнетизм (ФМ) с температурой Кюри  $T_C$  около 300 К [2, 3] (для  $\varepsilon$ -MnSi со структурой B20  $T_C \approx 30$  К).

Высокотемпературный ферромагнетизм объяснялся в работах [2, 3] формированием дефектов типа Si-вакансий с локализованными магнитными моментами (ЛММ) и их непрямым обменом через парамагнитные флуктуации спиновой плотности дырок по механизму [4]. Существование дефектов в сплавах  $Mn_xSi_{1-x}$  с ЛММ было подтверждено численными расчетами в рамках метода функционала электронной плотности. Оказалось, что при  $x \approx 0.51$ – $0.53$  средний магнитный момент на атом Mn в основном состоянии  $m_{Mn} = (1.1$ – $1.5)\mu_B$ , что хорошо совпало с результатами эксперимента  $m_{Mn} \approx 1.1\mu_B/Mn$  [2, 3] (для  $\varepsilon$ -MnSi  $m_{Mn} \approx 0.4\mu_B$  [5]).

Позднее было обнаружено, что ферромагнетизм поликристаллических слоев  $Mn_xSi_{1-x}$  с одинаковым значением  $x = 0.51$ – $0.52$  и одинаковой кристаллической структурой типа B20 может сильно зависеть от размеров и формы кристаллитов [6–8]. В частности, в случае вытянутых кристаллитов с поперечным размером около 50 нм величина  $T_C \approx 46$  К, тогда как в слоях с округлой формой кристаллитов при их малых размерах (около 5 нм) значение  $T_C$  может заметно превышать 300 К [6, 7]. Столь сильное влияние структурных особенностей пленок  $Mn_xSi_{1-x}$  на их ФМ-свойства объяснялось геттерированием Mn-дефектов (в частности, атомов Mn в междоузельном положении, где они являются «магнитомертвыми») на границах кристаллических зерен и, как следствие, сильным возрастанием величины ЛММ на этих границах. В работе [6] был развит подход [4] на случай формирования ЛММ на границах зерен и показано, что при малых размерах зерен, около 5 нм, в условиях, когда их радиус  $r_0 \ll \zeta$ , может реализовываться высокотемпературный ФМ с  $T_C \sim 100$ – $400$  К (здесь  $\zeta$  — корреляционная длина ФМ).

Следует отметить, что при используемом в работах [6, 7] методе теневого импульсного лазерного осаждения (ИЛО) получаемые пленки являлись

сильно магнитнеоднородными и содержали как низкотемпературный, так и высокотемпературный ФМ-слои. При этом вопрос о возможности получения однородных магнитных пленок с высокими  $T_C$  остался открытым. Не ясен вопрос об оптимальном избытке Mn в поликристаллических слоях  $Mn_xSi_{1-x}$  и размерах кристаллитов для достижения максимальных значений  $T_C$  при магнитной однородности пленок  $Mn_xSi_{1-x}$ . Последнее представляется весьма важным, поскольку в условиях аморфизации слоев  $Mn_xSi_{1-x}$  происходит подавление их ФМ [9].

Наконец, недавно нами были выполнены исследования ферромагнитного резонанса (ФМР) пленок  $Mn_xSi_{1-x}$ , которые позволили выявить необычный характер магнитной анизотропии — наличие существенной анизотропии второго порядка типа легкая плоскость и анизотропии четвертого порядка типа легкая ось, нормальная к пленке [10]. Существенно, что обнаруженные особенности анизотропии также объясняются поликристаллическостью пленок и упругими деформациями, возникающими на границе с подложкой и на границах кристаллитов.

В свете отмеченных выше проблем дальнейшие исследования поликристаллических пленок  $Mn_xSi_{1-x}$ , нацеленные на достижение магнитной однородности данных систем при использовании метода ИЛО и детализацию механизма их ФМ-упорядочения, в том числе с использованием измерений ФМР, представляются, безусловно, интересными.

Изменение энергетического спектра эрозионного факела за счет изменения плотности энергии на мишени в методе ИЛО открывает перспективы гибкого управления свойствами выращиваемых пленок. Как и другие процессы, включающие фазовые переходы, все газовые методы осаждения имеют неравновесную природу. Поэтому свойства полученных пленок зависят от условий синтеза, ключевую роль в котором играет энергия осаждаемых частиц [11]. На основании проведенных нами предварительных исследований пленок  $Mn_xSi_{1-x}$ , полученных методом ИЛО, было экспериментально подтверждено влияние плотности энергии лазерного излучения  $E$  на мишени [12, 13], а также давления буферного газа в процессе роста [14] на ФМ-свойства осаждаемых пленок. Полученные данные указывали, что предпочтительным условием для формирования фазы высокотемпературного ферромагнетизма является использование высоких значений плотности энергии лазерного излучения на мишени [12, 13]. При этом, однако, не были изучены структурные особенности пленок, в частности, рентгеновскими методами, способные прояснить природу ферромагнетизма пле-

нок  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$ . До сих пор не проводилось исследований влияния ориентации подложки сапфира на магнитные свойства пленок, выращенных при различных плотностях энергии  $E$ . Рассогласование параметров кристаллической решетки пленки и подложки может сильно сказываться на свойствах выращиваемых методом ИЛО тонких пленок [6].

Целью настоящей работы является детальный анализ влияния плотности энергии лазерного излучения на мишени в методе ИЛО и ориентации подложки сапфира на структурные, электрические и ферромагнитные свойства пленок  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$  ( $x \approx 0.5$ ) методом ФМР и рентгеноструктурного анализа.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Серия тонких пленок  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$  ( $x \approx 0.5$ ) была получена методом ИЛО в бескапельном режиме [15] на подложках сапфира  $c$ - и  $r$ -срезов при абляции мишени излучением второй гармоники YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера ( $\lambda = 0.532$  мкм). Напыление пленок проводилось в высоком вакууме ( $\sim 10^{-7}$  Торр) из поликристаллической мишени MnSi чистотой 99.0 ат. % (FHR, Германия) при температуре подложки 320 °C. Между мишенью и подложкой сапфира ( $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>), расположенными на расстоянии 70 мм, размещался механический сепаратор, пропускающий в процессе роста пленки быстро летящие атомы и ионы, и одновременно устраняющий попадание крупных капель на растущую пленку, наличие которых является главным фактором снижения качества получаемых пленок при ИЛО. Плотность энергии лазерного излучения  $E$  на мишени изменялась для разных образцов в диапазоне от 4.2 до 7.4 Дж/см<sup>2</sup>. При этом пленки, полученные при  $E \leq 4$  Дж/см<sup>2</sup>, оказываются довольно неоднородными по толщине, тогда как при  $E \geq 6$  Дж/см<sup>2</sup> содержание Mn слабо зависит от толщины и составляет около  $x \approx 0.52$  [13]. Пороговое значение  $E$  при абляции мишени излучением второй гармоники YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера равно примерно 2.6 Дж/см<sup>2</sup>. Толщины синтезированных пленок MnSi, измеренные с помощью оптического интерферометра МИИ-4 ( $\lambda = 543$  нм), составляли 50–100 нм. Структурные характеристики пленок исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра D2 Phaser ( $\lambda = 0.1541$  нм) в широком диапазоне углов. Электрическое сопротивление пленок исследовалось в криостате замкнутого цикла CCS-150 в интервале температур от 10 К до 300 К.

Магнитные свойства изучались методом ФМР на частоте 17.3 ГГц в диапазоне температур 4–300 К в магнитном поле до 10 кЭ, приложенном в плоскости пленки [10].

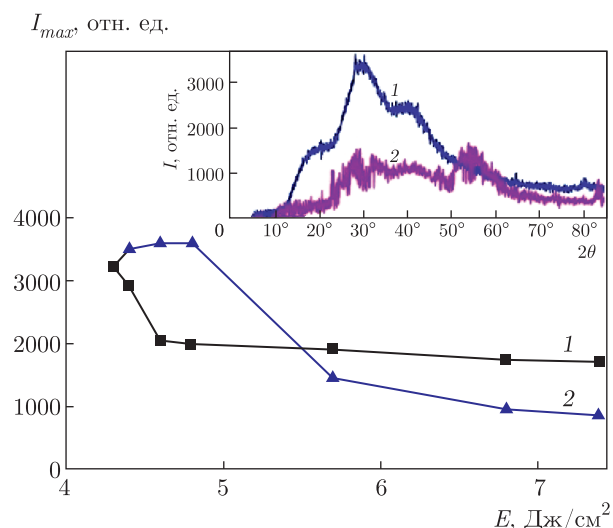
## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Структурные особенности

Рентгеноструктурные исследования полученных пленок  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$  показали рентгеноаморфную структуру, связанную, вероятно, с нанокристаллическостью пленок из-за значительного рассогласования параметров решетки MnSi и подложек сапфира  $c$ - и  $r$ -ориентаций. В случае  $c$ -сапфира поверхность подложки имеет гексагональную структуру; при этом нанокристаллам  $\epsilon$ -MnSi с кубической симметрией (постоянная решетки  $a = 4.56$  Å [5]) выгодно расти в направлении [111], при котором достигается рассогласование решеток в 9.5 % [6]. Однако структура поверхности  $r$ -сапфира близка к квадратной ( $a = 4.756$  Å,  $b = 5.127$  Å [16]), что делает предпочтительным рост  $\epsilon$ -MnSi в направлении [100], при котором рассогласование решеток достигает 12.5 %.

Принципиальной особенностью нанокристаллических материалов типа  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$  является чрезвычайно высокая плотность дефектов, связанных с нестехиометрией пленок ( $N_d = 3.4 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup> при  $x \approx 0.52$ ) и наличием границ нанокристаллитов. При этом нанокристаллическое состояние вещества в отношении явления дифракции может проявлять коллективные свойства ансамбля частиц (дефектов) и приводить к появлению диффузного рассеяния рентгеновского излучения, не характерного для идеальных кристаллов или кристаллов с малой концентрацией дефектов [17, 18]. Наличие нанокристаллитов оптимального размеров в больших концентрациях должно приводить к усилению диффузного рассеяния, а рост кристаллитов и уменьшение их концентрации, наоборот, к ослаблению рассеянного излучения. При уменьшении размеров кристаллитов и появлении дополнительной аморфизированной фазы также следует ожидать ослабление рассеянного излучения.

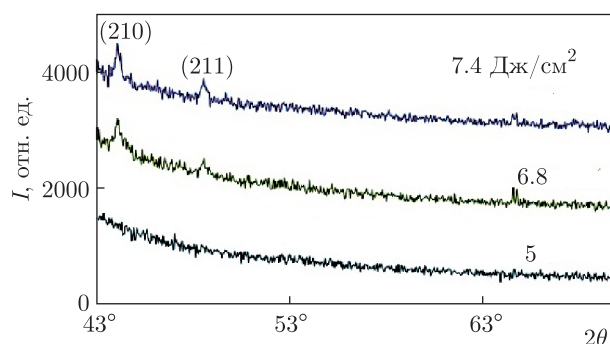
При всех исследуемых плотностях энергии лазерного излучения на мишени на рентгенограммах пленок  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$  наблюдается диффузный сигнал рассеяния, причем зависимость максимальной амплитуды сигнала от плотности энергии на мишени для пленок на сапфире  $r$ - и  $c$ -срезов различна (см. рис. 1). На рис. 1 видно, что при минимальной плотности энергии лазерного излучения на мишени ам-



**Рис. 1.** Зависимость максимальной величины сигнала диффузного рассеяния рентгеновского излучения от плотности энергии лазера на мишени  $E$  для пленок  $Mn_xSi_{1-x}$ /сапфир: 1 —  $c$ -срез; 2 —  $r$ -срез. На вставке приведены рентгенограммы пленок в исследованном диапазоне углов  $2\theta$  при  $E = 5.7$  Дж/см<sup>2</sup>: 1 —  $c$ -срез; 2 —  $r$ -срез

плитуды сигналов диффузного рассеяния от пленок  $Mn_xSi_{1-x}$  на подложках сапфира  $c$ - и  $r$ -срезов близки, но с увеличением  $E$  максимальная величина сигнала для пленок на сапфире  $c$ -среза вначале резко падает, тогда как для пленок на  $r$ -сапфире заметно возрастает. При энергиях  $E > 4.8$  Дж/см<sup>2</sup> величина диффузного рассеяния для пленок на обоих типах ориентации сапфира убывает, причем при  $E > 5.5$  Дж/см<sup>2</sup> амплитуда сигнала рассеяния от пленки на сапфире  $r$ -среза становится меньше, чем от пленки на сапфире  $c$ -среза.

Это может быть связано как с текстурированностью пленочных образцов  $Mn_xSi_{1-x}/c-Al_2O_3$  [6], так и с формированием в значительных концентрациях кристаллитов оптимальных размеров в сравнении с образцами  $Mn_xSi_{1-x}/r-Al_2O_3$ , в которых из-за большего рассогласования решеток и особенностей роста образуется дополнительная аморфизированная фаза  $Mn_xSi_{1-x}$ . Другим важным фактором может являться сегрегация дефектов (вакансий кремния и междоузельных атомов Mn) на границах кристаллитов для пленок  $Mn_xSi_{1-x}/c-Al_2O_3$  [6], что может имитировать в рентгенограммах дополнительное увеличение размеров кристаллитов (помимо текстурированности роста), а также способствовать в этом случае большему диффузному сигналу рассеяния (рис. 1, кривые 1 и 2).



**Рис. 2.** Рентгенограммы пленок  $Mn_xSi_{1-x}$ , полученных на сапфире  $c$ -среза при разных  $E$  в диапазоне углов  $2\theta$  от 43° до 70°

Рентгенограммы пленок  $Mn_xSi_{1-x}$  на сапфире  $c$ -среза в зависимости от плотности энергии лазерного излучения на мишени представлены на рис. 2.

При  $E \geq 6.8$  Дж/см<sup>2</sup> на рентгенограммах пленок  $Mn_xSi_{1-x}$  на  $c$ -сапфире появляются рефлексы  $\epsilon$ -MnSi (210) и (211) при углах  $2\theta$  соответственно 44.15° и 48.6° [6]. Причем для пленок  $Mn_xSi_{1-x}$  на сапфире  $r$ -среза такие рефлексы становятся заметными только при  $E = 7.4$  Дж/см<sup>2</sup>. Более яркое проявление рефлексов на диффузных рентгенограммах в пленочных образцах  $Mn_xSi_{1-x}/c-Al_2O_3$  подтверждает наличие в них более крупных нанокристаллитов и/или их текстуры, чем в случае образцов  $Mn_xSi_{1-x}/r-Al_2O_3$  с аморфизированной фазой.

Согласно данным по диффузному рассеянию (рис. 1), размеры кристаллитов в случае пленок  $Mn_xSi_{1-x}/c-Al_2O_3$  оказываются более оптимальными, чем для пленок  $Mn_xSi_{1-x}/r-Al_2O_3$ , при условии, что эти пленки выращены при энергиях  $E \geq 6$  Дж/см<sup>2</sup>. Однако при  $E \leq 5.5$  Дж/см<sup>2</sup> ситуация изменяется на обратную — эффективные размеры кристаллитов оказываются более оптимальными для пленок  $Mn_xSi_{1-x}$ , выращенных на  $Al_2O_3$   $r$ -среза, чем для  $c$ -среза. Последнее, по-видимому, связано с ростом в этих условиях кристаллитов MnSi относительно больших размеров ( $> 10$  нм), при которых может и уменьшаться сигнал диффузного рассеяния, и ослабляться ферромагнетизм (см. ниже, а также работу [6]).

### 3.2. Температурная зависимость проводимости

Измерения температурной зависимости удельного электрического сопротивления  $\rho$  показали, что все пленки  $Mn_xSi_{1-x}$ , полученные при  $E > 5.5$  Дж/см<sup>2</sup>, обладают металлическим типом



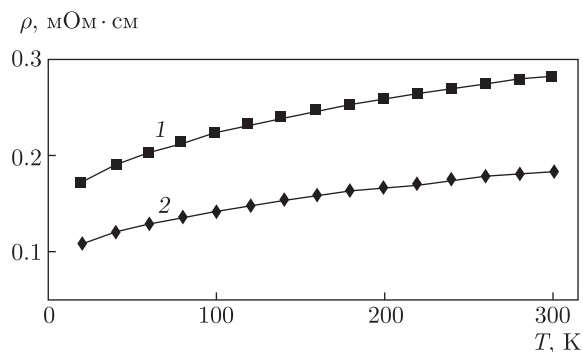


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления от температуры для пленок  $Mn_xSi_{1-x}$ , полученных на подложках сапфира  $r$ -среза (кривая 1) и  $c$ -среза (кривая 2) при  $E = 7.4$  Дж/см<sup>2</sup>

проводимости в диапазоне температур 10–300 К. При этом пленки  $Mn_xSi_{1-x}/c-Al_2O_3$  обладают меньшим удельным сопротивлением, чем пленки  $Mn_xSi_{1-x}/r-Al_2O_3$ , в частности, в  $\approx 1.5$  раза при синтезе пленок при  $E \approx 7.4$  Дж/см<sup>2</sup> (рис. 3).

Различие в величине удельного сопротивления пленок, полученных на подложках сапфира  $c$ - и  $r$ -срезов, по-видимому, связано с особенностями протекания тока в поликристаллических пленках  $Mn_xSi_{1-x}$ , ориентация и размер кристаллитов в которых могут различаться при синтезе на подложки сапфира различного среза. Существенную роль могут играть такие факторы, как нестехиометрия и размеры кристаллитов, которые при определенных размерах в силу подавления (предположительно) спин-поляронных резонансов могут приводить к сильному увеличению подвижности носителей заряда  $\mu$  (почти десятикратному увеличению  $\mu$  при  $T \sim 100$  К по сравнению с  $\epsilon$ -MnSi) [2, 6].

Пленки  $Mn_xSi_{1-x}$ , полученные при  $E < 5.5$  Дж/см<sup>2</sup>, демонстрируют относительно слабые температурные зависимости сопротивления, как с положительным, так и с отрицательным температурными коэффициентами сопротивления  $d\rho/dT$ .

### 3.3. Магнитные свойства

Магнитные свойства полученных пленок  $Mn_xSi_{1-x}$  исследовались методом ФМР. На рис. 4 приведены спектры ФМР в интервале температур 4.2–320 К для пленок  $Mn_xSi_{1-x}$ , выращенных при высокой и низкой плотностях энергии лазерного излучения на мишени ( $E = 7.4$  и  $E = 4.6$  Дж/см<sup>2</sup>) на подложках  $c$ - и  $r$ -сапфира.

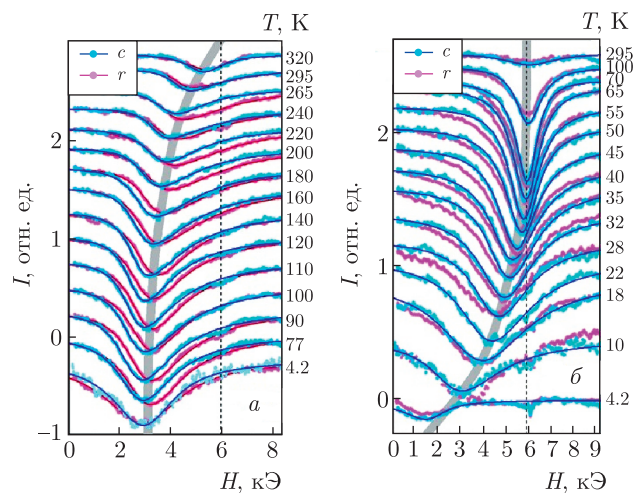


Рис. 4. Спектры ферромагнитного резонанса в интервале температур 4.2–320 К для пленок  $Mn_xSi_{1-x}$ , выращенных при  $E = 7.4$  Дж/см<sup>2</sup> (а) и 4.6 Дж/см<sup>2</sup> (б) на подложках сапфира  $c$ - и  $r$ -срезов при  $f = 17.3$  ГГц в поле, параллельно плоскости. Для наглядности жирная линия иллюстрирует температурное смещение максимума поглощения. Пунктирная линия соответствует расчетному полю парамагнитного резонанса

Во всем исследуемом интервале температур пленки  $Mn_xSi_{1-x}$ , осажденные на подложках сапфира  $c$ - и  $r$ -срезов, демонстрируют одну линию поглощения, форма которой близка к лоренцевой. В случае высоких значений  $E = 7.4$  Дж/см<sup>2</sup> (рис. 4а) сигнал от пленки  $Mn_xSi_{1-x}$ , выращенной на сапфире  $r$ -среза, несколько уширен и смещен в сторону высоких полей по сравнению с образцом, приготовленным на сапфире  $c$ -среза. На качественном уровне такое поведение свидетельствует о некоторой редукции намагниченности и более высокой степени магнитной неоднородности пленки, осажденной на сапфире  $r$ -среза. При измерениях ФМР в случае низких значений  $E = 4.6$  Дж/см<sup>2</sup> (рис. 4б) существенных отличий линии ФМР для пленок, выращенные на разных подложках, не наблюдается.

Для количественной оценки намагниченности образцов мы использовали формулу Киттеля, которая связывает поле ферромагнитного резонанса  $H_{res}$  с величиной эффективного поля размагничивания пленок  $4\pi M_{eff}$ :

$$\omega^2/\gamma^2 = H_{res}(H_{res} + 4\pi M_{eff}), \quad (1)$$

где  $\omega$  — частота возбуждения резонанса, а  $\gamma$  — гиромагнитное отношение (для сплавов MnSi, согласно [10],  $\gamma/2\pi \approx 3.0$  ГГц/кЭ). Рисунок 5 демонстрирует

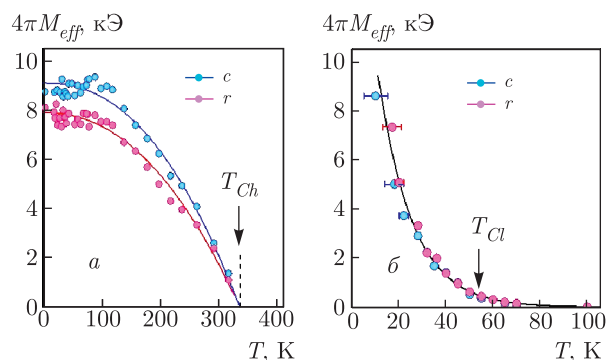


Рис. 5. Температурные зависимости эффективного поля размагничивания  $4\pi M_{eff}$  для пленок  $Mn_xSi_{1-x}$ , осажденных на подложки сапфира  $c$ - и  $r$ -срезов при  $E = 7.4$  Дж/см<sup>2</sup> (а) и  $E = 4.6$  Дж/см<sup>2</sup> (б)

результатирующие температурные зависимости величины  $4\pi M_{eff}$ , полученные для пленок, осажденных на подложках сапфира  $c$ - и  $r$ -срезов при  $E = 7.4$  Дж/см<sup>2</sup> и  $E = 4.6$  Дж/см<sup>2</sup>.

Видно, что при больших значениях  $E = 7.4$  Дж/см<sup>2</sup> образцы на обеих подложках показывают одинаково высокую температуру Кюри  $T_{Ch} \sim 330$  К. При этом величина  $4\pi M_{eff}$  пленки  $Mn_xSi_{1-x}/c-Al_2O_3$ , превышает во всем температурном интервале  $4\pi M_{eff}$  для пленки  $Mn_xSi_{1-x}/r-Al_2O_3$  (рис. 5а). Напротив, для образцов  $Mn_xSi_{1-x}$ , выращенных на разных подложках при малых  $E = 4.6$  Дж/см<sup>2</sup>, кривые  $4\pi M_{eff}(T)$  совпадают и демонстрируют низкую температуру Кюри  $T_{Cl} \sim 50$  К (рис. 5б).

Отметим также существенное различие формы кривых  $4\pi M_{eff}(T)$  для пленок, полученных при  $E = 7.4$  Дж/см<sup>2</sup> и  $E = 4.6$  Дж/см<sup>2</sup>. В первом случае поведение  $4\pi M_{eff}(T)$  хорошо описывается упрощенной функцией Бриллюэна  $\sim 1 - (T/T_{Ch})^n$ , где  $n \sim 2$  (сплошные линии на рис. 5а), что характерно для однородной высокотемпературной ФМ-фазы. Во втором случае наблюдается экспоненциальное убывание  $4\pi M_{eff}$  с температурой (сплошная линия на рис. 5б), что можно связать с существенной неоднородностью низкотемпературной ФМ-фазы.

Пленки, синтезированные при промежуточных значениях  $E$  ( $4.6$  Дж/см<sup>2</sup> <  $E$  <  $7.4$  Дж/см<sup>2</sup>), демонстрируют сложные зависимости  $4\pi M_{eff}(T)$ , которые свидетельствуют о присутствии в образцах как высокотемпературной, так и низкотемпературной ФМ-фаз (рис. 6). В данном случае экспериментальные кривые  $4\pi M_{eff}(T)$  можно описать суммой упрощенной функции Бриллюэна и экспоненциальной зависимости при низких температурах (заштри-

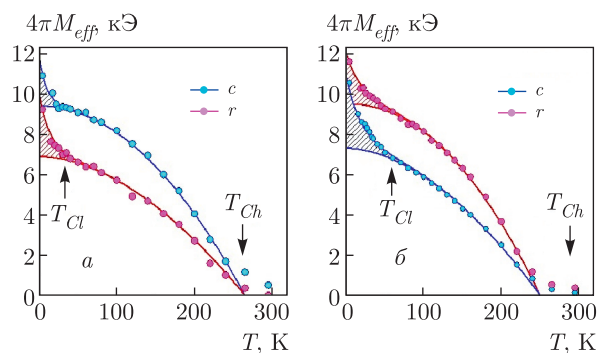


Рис. 6. Температурные зависимости эффективного поля размагничивания  $4\pi M_{eff}$  для пленок, осажденных на подложки сапфира  $c$ - и  $r$ -срезов при  $E = 6.8$  Дж/см<sup>2</sup> (а) и  $E = 5.0$  Дж/см<sup>2</sup> (б). Стрелками показаны характерные температуры Кюри для высокотемпературной ( $T_{Ch}$ ) и низкотемпературной ( $T_{Cl}$ ) ФМ-фаз

хованная область на рис. 6). Отметим, что температура Кюри высокотемпературной фазы,  $T_{Ch} \sim 250$  К, в этом случае меньше по сравнению с температурой Кюри для пленки, выращенной при максимальной энергии  $E = 7.4$  Дж/см<sup>2</sup>. При этом по-прежнему наблюдается различие величины  $4\pi M_{eff}$  для образцов, полученных на разных подложках. Интересно, что при снижении плотности энергии лазерного излучения на мишени с  $7.4$  Дж/см<sup>2</sup> до  $5.5$  Дж/см<sup>2</sup> сохраняется тенденция большей намагниченности для пленок на сапфире  $c$ -среза (рис. 6а), однако при  $E \leq 5.5$  Дж/см<sup>2</sup> большей намагниченностью начинают обладать пленки на сапфире  $r$ -среза (рис. 6б).

Напомним, что в окрестности  $E = 5.5$  Дж/см<sup>2</sup> наблюдается также изменение соотношения амплитуд диффузного сигнала в рентгеновских спектрах для пленок, выращенных на разных подложках (рис. 1). Это свидетельствует об определенной корреляции магнитных и рентгеноструктурных особенностей изучаемых образцов. Более высокие значения  $4\pi M_{eff}$  наблюдаются для пленок, демонстрирующих большую амплитуду диффузного сигнала в рентгеновских спектрах. Это указывает на более интенсивный рост в таких образцах нанокристаллитов оптимальных размеров, которые, по-видимому, и определяют возникновение высокотемпературного ферромагнетизма исследуемых пленок. Вместе с тем, другим важным фактором, влияющим на ферромагнетизм пленок, является характер распределения в них локальных дефектов, в частности, «магнитомертвых» примесей внедрения Mn, подавляющих ФМ. Для образцов, приготовленных при

низких энергиях  $E$ , характерно, по-видимому, более однородное распределение таких дефектов внутри кристаллитов, что приводит к подавлению высокотемпературного ферромагнетизма. При высоких  $E$  рост подвижности осаждаемых атомов Mn, по-видимому, способствует некоторому укрупнению нанокристаллитов и сегрегации дефектов на их границах. В этом случае наблюдается уменьшение диффузного сигнала рентгеновских спектров, проявление более интенсивных рефлексов  $\varepsilon$ -MnSi и повышение  $T_C$  пленок.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ИЛО в бескапельном режиме получены тонкие пленки  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$  ( $x \approx 0.5$ ) на подложках сапфира  $c$ - и  $r$ -срезов. Исследовано влияние плотности энергии лазерного излучения  $E$  на мишени и ориентации подложки сапфира на структурные, электрические и ферромагнитные свойства полученных пленок. Установлено, что для подложек обоих типов большие значения  $E \geq 6$  Дж/см<sup>2</sup> способствуют образованию ферромагнитной фазы с высокой температурой Кюри  $T_C \approx 330$  К, в то время как при низких значениях  $E = 4-5$  Дж/см<sup>2</sup>, температура Кюри оказывается заметно ниже. При высоких значениях  $E$ , когда проявляется существенный вклад высокотемпературной ферромагнитной фазы, величина эффективного поля размагничивания  $4\pi M_{eff}$  для пленок на сапфире  $r$ -среза оказывается меньше, чем для пленок на сапфире  $c$ -среза, что может быть связано с наличием в этом случае аморфизирующей фазы, подавляющей намагниченность. Более высокие значения намагниченности пленок  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$ , полученных при  $E \geq 6$  Дж/см<sup>2</sup> на сапфире  $c$ -среза, чем на сапфире  $r$ -среза, хорошо коррелируют с данными по диффузному рассеянию рентгеновского излучения. Для таких пленок сигнал диффузного рассеяния больше, что указывает на большие значения концентрации нанокристаллитов оптимальных размеров. Ситуация, однако, изменяется при энергиях абляции  $E \leq 5.5$  Дж/см<sup>2</sup>. В этом случае в пленках  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}/c$ -сапфир происходит формирование кристаллитов  $\varepsilon$ -MnSi относительно больших размеров ( $> 10$  нм), что приводит к подавлению намагниченности. Между тем, для пленок  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}/r$ -сапфир содержание аморфизированной фазы в этих условиях уменьшается, а концентрация кристаллитов оптимальных размеров увеличивается, что приводит к большим значениям как намагниченности, так и сигнала диффузного

рассеяния рентгеновского излучения по сравнению с пленками  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}/c$ -сапфир.

Другим важным фактором, влияющим на ферромагнетизм пленок, является характер распределения в них локальных дефектов, в частности, «магнитомертвых» примесей внедрения Mn, подавляющих ферромагнетизм [6]. При высоких  $E$  рост подвижности осаждаемых атомов Mn способствует сегрегации дефектов на межкристаллитных границах, в результате чего качество кристаллитов растет, происходит уменьшение диффузного сигнала рентгеновских спектров, появление более интенсивных рефлексов  $\varepsilon$ -MnSi и повышение  $T_C$  пленок.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» и ФИРЭ РАН в части «лазерного синтеза пленочных структур  $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$  ( $x \approx 0.5$ )/сапфир с использованием прецизионных теневых масок», Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 17-07-00615, 18-07-00772, 18-07-00729, 19-29-03032, 19-07-00471, 19-07-00738) в части «исследования электрических и структурных свойств пленочных структур», а также в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Актуальные проблемы физики низких температур» в части низкотемпературных исследований ФМР-пленок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Zhou and H. Schmidt, *Materials* **3**, 5054 (2010).
2. В. В. Рьльков, С. Н. Николаев, К. Ю. Черноглазов и др., *Письма в ЖЭТФ* **96**, 272 (2012).
3. V. V. Rylkov, E. A. Gan'shina, O. A. Novodvorskii et al., *Europhys. Lett.* **103**, 57014 (2013).
4. V. N. Men'shov, V. V. Tugushev, S. Caprara et al., *Phys. Rev. B* **83**, 035201 (2011).
5. С. М. Стишов, А. Е. Петрова, *УФН* **81**, 1157 (2011).
6. S. N. Nikolaev, A. S. Semisalova, V. V. Rylkov et al., *AIP Advances* **6**, 015020 (2016).
7. К. Ю. Черноглазов, С. Н. Николаев, В. В. Рьльков и др., *Письма в ЖЭТФ* **103**, 539 (2016).
8. B. A. Aronzon, A. B. Davydov, A. L. Vasiliev et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 055802 (2017).

9. A. Yang, K. Zhang, S. Yan et al., *J. Alloys Comp.* **623**, 438 (2015).
10. A. B. Drovosekov, N. M. Kreines, A. O. Savitsky et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **429**, 305 (2017).
11. L. S. Parshina, O. D. Khramova, O. A. Novodvorsky et al., *Semiconductors* **51**, 407 (2017).
12. P. Pandey, A. B. Drovosekov, Y. Wang et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **459**, 206 (2018).
13. А. Б. Дровосеков, А. О. Савицкий, Н. М. Крейнс и др., *ФТТ* **60**, 2147 (2018).
14. О. А. Новодворский, В. А. Михалевский, Д. С. Гусев и др., *ФТП* **52**, 1313 (2018).
15. L. S. Parshina, O. A. Novodvorsky, O. D. Khramova et al., *Opt. Quant. Electron.* **48**, 316 (2016).
16. J. M. Chauveau, P. Vennéguès, M. Laügt et al., *J. Appl. Phys.* **104**, 073535 (2008).
17. С. В. Цыбуля, С. В. Черепанова *Введение в структурный анализ нанокристаллов*, НГУ, Новосибирск (2008).
18. В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей*, МГУ, Москва (1978).