

13,12

Магнитный линейный дихроизм фотоэмиссии из сверхтонких пленок марганца на кремнии

© М.В. Гомоюнова¹, Г.С. Гребенюк¹, И.И. Пронин¹, Б.В. Сеньковский^{2,3}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Institute of Solid State Physics, Dresden University of Technology, Dresden, Germany

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Igor.Pronin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 3 апреля 2015 г.)

Эффект магнитного линейного дихроизма (МЛД) в фотоэмиссии Mn $3p$ -электронов использован для изучения магнитных свойств пленок Mn (толщиной до 2.5 nm), сформированных на поверхности Si(111) 7×7 при комнатной температуре, а также пленок силицидов марганца, полученных методом твердофазной эпитаксии. Эксперименты проведены с использованием линейно-поляризованного света с энергией фотонов 130 eV, падающего под углом 30° к поверхности образца. Фотоэлектронные спектры измерялись в узком телесном угле, ориентированном вдоль нормали к поверхности. Они были получены для двух противоположных направлений намагниченности образца в плоскости поверхности, перпендикулярных вектору поляризации световой волны. Показано, что эффект МЛД, характерный для пленок, обладающих высокотемпературным ферромагнетизмом, возникает после нанесения ~ 2 nm Mn. Формирование силицидов марганца при отжигах образца, на поверхность которого было нанесено 2.5 nm Mn, приводит к исчезновению эффекта МЛД.

Авторы признательны Helmholtz-Zentrum Berlin за предоставленную возможность использования синхротронного излучения. Г.С. Гребенюк и И.И. Пронин благодарны РФФИ за поддержку работы в рамках проекта № 13-02-00398.

1. Введение

Формирование магнитных пленок на поверхности полупроводников вызывает в последние годы повышенный интерес в связи с перспективностью их использования в устройствах спинтроники. Особенно много внимания уделяется магнитным полупроводникам с температурой Кюри выше комнатной и силицидам переходных металлов, в частности, силицидам марганца [1–3], данные о которых весьма противоречивы. С одной стороны, хорошо известно, что все объемные фазы соединений марганца с кремнием обладают спиновым упорядочением лишь при довольно низких температурах (ниже 50 K). С другой стороны — имеется ряд свидетельств того, что тонкослойные структуры Mn/Si, полученные методами вакуумного напыления [4] и ионной имплантации [5–9], способны обладать ферромагнитным упорядочением при комнатной температуре. Сходные результаты были получены и для пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$, созданных методами магнетронного распыления [10,11] и лазерного синтеза [12–14]. Высокотемпературный ферромагнетизм был также обнаружен в дискретных магнитных сплавах марганца с кремнием, сформированных методом дельта-легирования [15]. Следует, однако, отметить, что наряду с указанными публикациями в литературе имеется ряд работ, авторы которых не наблюдали высокотемпературного ферромагнетизма в пленках $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$. Например, в сплавах $a\text{-Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($0.005 < x < 0.175$) полученных

легированием аморфного кремния марганцем с последующей гомогенизацией сплава, ферромагнитный порядок был обнаружен лишь при температуре ниже 2 K [16]. Отмеченные разногласия во многом обусловлены высокой чувствительностью магнитных свойств пленок к условиям их формирования. При этом анализ литературных данных по влиянию условий роста пленок на их магнитные свойства осложняется тем обстоятельством, что до сих пор характеристика синтезированных пленок почти всегда проводилась *ex situ* с переносом образцов через атмосферу, что могло приводить к искажению результатов.

В настоящей работе мы впервые использовали эффект магнитного линейного дихроизма (МЛД) в Mn $3p$ -фотоэмиссии для изучения *in situ* магнитных свойств сверхтонких пленок Mn, а также силицидов марганца, сформированных на поверхности кремнии. Это позволило получить новую информацию об особенностях ферромагнитного упорядочения пленок на разных стадиях их роста.

2. Техника эксперимента

Эксперименты проводились в Российско-Германской лаборатории на синхротроне HZB BESSY II (г. Берлин). Использовался сверхвысоковакуумный фотоэлектронный спектрометр с 200 mm полусферическим анализатором. Полное энергетическое разрешение прибо-

ра (включая разрешение монохроматора) составляло 100 meV. В ходе эксперимента исследуемые образцы облучались пучком линейно-поляризованного света, падавшего под углом 30° к поверхности. Эмитируемые фотоэлектроны регистрировались в конусе с полным раствором 10° , который был ориентирован вдоль нормали к поверхности образца. Вектор поляризации световой волны при этом лежал в горизонтальной плоскости фотоэмиссии. Энергия фотонов менялась в пределах от 110 до 600 eV. Однако большинство спектров измерено при энергии 130 eV, при которой эффект МЛД проявляется в максимальной степени. Намагничивание образцов проводилось с помощью пары катушек Гельмгольца, находившихся внутри вакуумной камеры. Пропусканием через них импульсов тока можно было создавать вертикальное магнитное поле, параллельное поверхности образца. Для достижения насыщения остаточной намагниченности использовалось магнитное поле напряженностью около 1000 Oe.

Исследуемые образцы изготавливались из монокристаллических пластин кремния, легированного фосфором (КЭФ-5). Разориентация их поверхности относительно грани (111) не превышала 0.2° . Перед загрузкой в камеру спектрометра кристаллы подвергались химической обработке по методу Шираки. Далее они кратковременно прогревались в сверхвысоком вакууме до температуры 1200°C , что обеспечивало получение чистой поверхности, свободной от кислородных и углеродных загрязнений. Атомное строение поверхности контролировалось методом дифракции медленных электронов. После очистки наблюдалась четкая картина типа $\text{Si}(111)7\times 7$.

Нанесение на поверхность образцов сверхтонких слоев марганца проводилось с помощью специального источника, в котором гранулы сублимируемого металла разогревались электронной бомбардировкой. Скорость напыления Mn составляла $0.5 \text{ \AA}/\text{min}$. Поверхность подложки при этом поддерживалась при комнатной температуре, а максимальная доза напыления Mn составляла 25 \AA . Для формирования силицидов марганца образцы с напыленными пленками подвергались пятиминутным отжигам, температура которых варьировалась в диапазоне 350–880 K. Анализ элементного и химического состава образующихся соединений проводился *in situ* методом фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения. Регистрация спектров проводилась при комнатной температуре. Вакуум при измерениях был 2×10^{-10} mbar.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты исследования начальных стадий роста пленок марганца на поверхности $\text{Si}(111)7\times 7$ описаны в нашей недавней работе [17]. В ней показано, что интерфейс Mn/Si, образующийся при комнатной температуре, не является атомно-резким. Росту пленки чистого

марганца, начинающемуся после напыления $\sim 6 \text{ \AA}$ Mn, предшествует формирование интерфейсного моносилцида марганца и пленки твердого раствора кремния в марганце, толщина которой достигает $\sim 10 \text{ \AA}$. При этом в диапазоне покрытий до $\sim 17 \text{ \AA}$ Mn на поверхности образца имеется сегрегированный кремний.

Рассмотрим теперь результаты, полученные для данной системы с помощью эффекта МЛД. Как известно, эффект проявляется в зависимости формы линии фото-возбужденных линейно-поляризованным светом остовных электронов (при их регистрации в узком телесном угле) от направления намагниченности образца в плоскости поверхности [18–21]. Причиной возникновения эффекта является энергетическое расщепление спин-орбитального дублета Mn $3p_{1/2,3/2}$ на подуровни с различными магнитными квантовыми числами m_j , что обусловлено взаимодействием остовного уровня с магнито-поляризованной валентной зоной.

В ходе эксперимента на поверхности кремния формировались пленки марганца возрастающей толщины, и после каждого напыления регистрировались спектры Mn $3p$ -электронов, измеренные для двух противоположных направлений намагниченности образца, ориентированных соответственно вверх (\mathbf{M}_\uparrow) и вниз (\mathbf{M}_\downarrow). На первой стадии ростового процесса (до $\sim 6 \text{ \AA}$ Mn) наблюдалось лишь монотонное увеличение интенсивности линии Mn $3p$ и некоторый ее сдвиг в область меньших энергий связи, согласующийся с описанной выше картиной формирования интерфейса Mn/Si [17]. При этом намагничивание образцов не оказывало никакого влияния на форму линии Mn $3p$ -электронов. Спектры $I_\uparrow(E)$ и $I_\downarrow(E)$, измеренные в условиях, когда вектор намагниченности образцов был ориентирован в направлениях \mathbf{M}_\uparrow и \mathbf{M}_\downarrow , полностью совпадали при дозах напыления менее 17. Это хорошо видно из рис. 1, в верхней части которого представлены данные, полученные после нанесения 12 \AA Mn на поверхность кремния. Ниже показан разностный спектр $I_\uparrow(E) - I_\downarrow(E)$, позволяющий более наглядно выявить различия анализируемых кривых $I_\uparrow(E)$ и $I_\downarrow(E)$. Видно, что и он с точностью до шумов равен нулю в окрестности рассматриваемой линии. Все это свидетельствует об отсутствии эффекта МЛД и, следовательно, о том, что на ранних стадиях роста пленок марганца на поверхности $\text{Si}(111)7\times 7$ они не обладают при комнатной температуре остаточной намагниченностью вдоль поверхности.

Эффект МЛД был обнаружен нами лишь на следующей стадии ростового процесса, когда доза напыления Mn превышала 17 \AA . В качестве примера, иллюстрирующего эффект, в нижней части рис. 1 приведены спектры $I_\uparrow(E)$ и $I_\downarrow(E)$, измеренные после нанесения 21 \AA Mn. Оказалось, что спектр $I_\uparrow(E)$ характеризуется немного более узким пиком, смещенным в область больших энергий связи, чем спектр образца, намагниченного в противоположном направлении. Эти различия выражены не столь ярко, как в случае аналогичных спектров, полученных для ферромагнитных пленок железа и кобальта

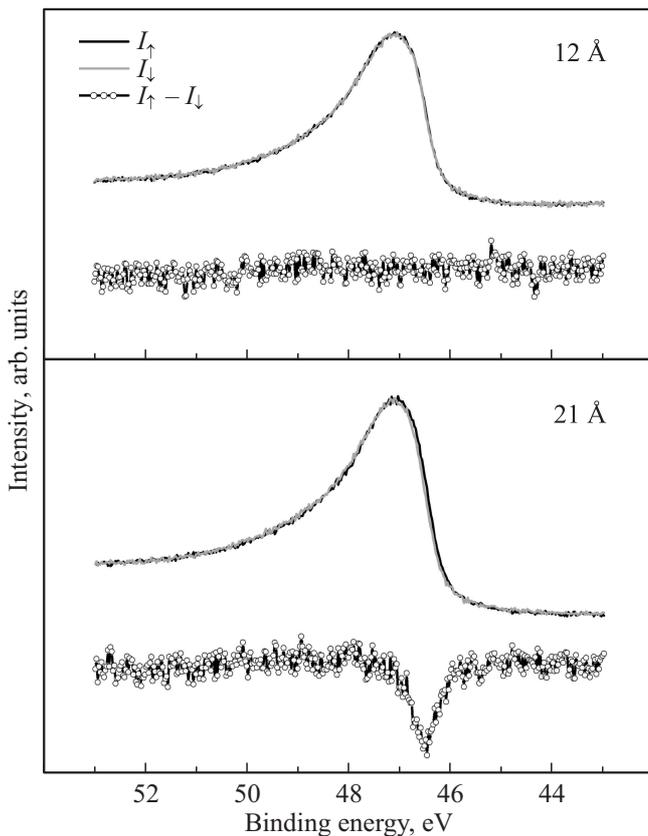


Рис. 1. Спектры фотовозбужденных Mn $3p$ -электронов, измеренные для двух противоположных направлений намагниченности образца, на поверхность которого было нанесено 12 и 21 Å марганца.

на кремнии [21–23], но имеют систематический характер и надежно воспроизводятся в диапазоне покрытий до 25 Å Mn. Более наглядно различия проявляются в разностном спектре, также представленном на рис. 1, который демонстрирует отчетливый минимум при энергии связи, равной 46.5 eV. Таким образом, полученные нами результаты подтверждают наличие высокотемпературного ферромагнетизма в системе Mn/Si(111) при толщинах пленок около 20 Å.

Величина эффекта МЛД может быть охарактеризована магнитной асимметрией $S(E)$, которую обычно определяют следующим образом:

$$S(E) = [I_{\uparrow}(E) - I_{\downarrow}(E)] / [I_{\uparrow}(E) + I_{\downarrow}(E)].$$

Количественной мерой ферромагнитного упорядочения пленки является амплитуда магнитной асимметрии $A = [S(E)_{\max} - S(E)_{\min}] \times 100\%$. Экспериментальные данные, иллюстрирующие зависимость этой величины от дозы напыления марганца, представлены в левой части рис. 2. В области 15–20 Å Mn амплитуда магнитной асимметрии быстро возрастает от нуля (для покрытий менее 15 Å) до $\sim 3\%$ для покрытий 21 и 25 Å. Это значение намного ниже величин, полученных в аналогичных условиях для пленок железа и кобальта на

кремнии [21–23]. Ослабление эффекта свидетельствует о том, что атомы Mn в намагниченной пленке обладают существенно более низкими магнитными моментами, чем атомы железа и кобальта. Следует также отметить, что порог ферромагнитного упорядочения пленки в данном случае наблюдается при заметно больших дозах напыления, чем в случае пленок Fe и Co на кремнии [21–23]. Сопоставление полученных результатов с данными работы [17] показывает, что высокотемпературный ферромагнетизм в системе Mn/Si(111) возникает на стадии исчезновения кремния, сегрегированного на поверхности металлического марганца.

На втором этапе эксперимента были исследованы магнитные свойства тонких пленок силицидов марганца, формирующихся на поверхности кремния в ходе отжига образцов, покрытых пленкой Mn при комнатной температуре. Особенности протекания термостимулированных реакций силицидообразования в данной системе рассмотрены в работе [17]. В ней показано, что отжиг монокристалла кремния, на поверхность которого было нанесено 25 Å Mn, приводит к трансформации пленки марганца в твердый раствор Mn–Si и в моносилицид марганца. Эти процессы протекают в диапазоне температур до 400°C. При более высоких температурах (400–600°C) моносилицид марганца перестраивается в полупроводниковую фазу $\text{MnSi}_{1.7}$. Результаты, полученные в настоящей работе, иллюстрируются данными, показанными в правой части рис. 2. На нем представлена зависимость амплитуды магнитной асимметрии A от температуры отжига образца, измеренная в тех же условиях, в которых были получены рассмотренные выше данные работы [17]. Из рисунка видно, что величина A быстро падает с ростом температуры. Так, отжиг образца при температуре 375 K приводит к снижению амплитуды магнитной асимметрии с 3% до $\sim 1\%$, а повышение температуры отжига до 480 K уменьшает

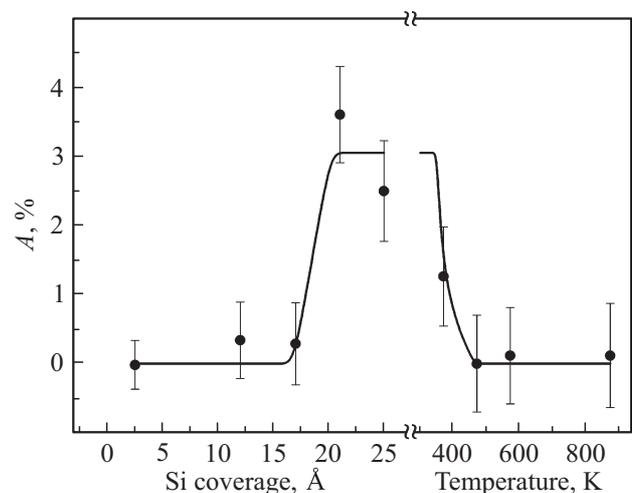


Рис. 2. Зависимости амплитуды (A) магнитной асимметрии Mn $3p$ -фотоэмиссии от дозы напыления марганца на кремний и от температуры отжига образца.

величину A практически до нуля. Это свидетельствует о том, что все силицидные фазы, формирующиеся в анализируемой приповерхностной области образца, являются немагнитными, либо имеют температуру Кюри ниже комнатной.

4. Заключение

Таким образом, анализ фотоэлектронных Mn 3р-спектров, измеренных на разных стадиях роста пленок марганца на поверхности Si(111)7×7 для двух противоположных направлений намагничивания образца, подтвердил наличие высокотемпературного ферромагнетизма в системе Mn/Si(111). Порог ферромагнитного упорядочения пленок, наблюдающийся при дозе напыления марганца, равной примерно 17 Å, коррелирует с исчезновением фазы кремния, сегрегированного на поверхности металлического марганца. Показано также, что отжиг образцов с нанесенными пленками Mn при температуре 480 К приводит к утрате ими ферромагнитных свойств.

Список литературы

- [1] C.A. Nolph, E. Vescovo, P. Reinke. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 7642 (2009).
- [2] Z.-Q. Zou, W.-C. Li. *Phys. Lett. A* **375**, 849 (2011).
- [3] S.G. Azatyan, O.A. Utas, N.V. Denisov, A.V. Zotov, A.A. Saranin. *Surf. Sci.* **605**, 289 (2011).
- [4] F.M. Zhang, X.C. Liu, J. Gao, X.S. Wu, Y.W. Du, H. Zhu, J.Q. Xiao, P. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 786 (2004).
- [5] M. Bolduc, C. Awo-Affouda, A. Stollenwerk, M.B. Huang, F.G. Ramos, G. Agnello, V.P. LaBella. *Phys. Rev. B* **71**, 033 302 (2005).
- [6] А.Ф. Орлов, А.Б. Грановский, Л.А. Балагуров, И.В. Кулеманов, Ю.Н. Пархоменко, Н.С. Перов, Е.А. Ганьшина, В.Т. Бублик, К.Д. Щербачев, А.В. Картавых, В.И. Вдовин, А. Сапелкин, Ю.А. Агафонов, В.И. Зиненко, А. Рогалев, А. Смехова. *ЖЭТФ* **136**, 703 (2009).
- [7] C. Awo-Affouda, M. Bolduc, M.B. Huang, F. Ramos, K.A. Dunn, B. Thiel, G. Agnello, V.P. LaBella. *J. Vac. Sci. Technol. A* **24**, 1644 (2006).
- [8] V. Ko, K.L. Teo, T. Liew, T.C. Chong, MacKenzie, I. MacLaren, J.N. Chapman. *J. Appl. Phys.* **104**, 033 912 (2008).
- [9] Shengqiang Zhou, K. Potzger, Gufei Zhang, A. Mücklich, F. Eichhorn, N. Schell, R. Grötzschel, B. Schmidt, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender, D. Geiger. *Phys. Rev. B* **75**, 085 203 (2007).
- [10] Tiecheng Li, Liping Guo, Congxiao Liu, Guoliang Peng, Bo He, Zhiyun Pan, Zhongpo Zhou, Shuigang Xu, Zuci Quan. *Vacuum* **86**, 1358 (2012).
- [11] X.C. Liu, Y.B. Lin, J.F. Wang, Z.H. Lu, Z.L. Lu, J.P. Xu, L.Y. Lv, F.M. Zhang, Y.W. Du. *J. Appl. Phys.* **102**, 033 902 (2007).
- [12] Е.С. Демидов, Ю.А. Данилов, В.В. Подольский, В.П. Лесников, М.В. Сапожников, А.И. Сучков. *Письма в ЖЭТФ* **83**, 664 (2006).
- [13] В.А. 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).
- [14] С.Н. Николаев, Б.А. Аронзон, В.В. Рыльков, В.В. Тугушев, Е.С. Демидов, С.А. Левчук, В.П. Лесников, В.В. Подольский, Р.Р. Гареев. *Письма в ЖЭТФ* **89**, 707 (2009).
- [15] S.H. Chiu, H.S. Hsu, J.C.A. Huang. *J. Appl. Phys.* **103**, 07D110 (2008).
- [16] L. Zeng, E. Helgren, M. Rahimi, F. Hellman, R. Islam, B.J. Wilkens, R.J. Culbertson, D.J. Smith. *Phys. Rev. B* **77**, 073 306 (2008).
- [17] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин, Б.В. Сеньковский, Д.В. Вялых. *ФТТ* **57**, 609 (2015).
- [18] Ch. Roth, F.U. Hillebrecht, H.B. Rose, E. Kisker. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3479 (1993).
- [19] F. Sirotti, G. Rossi. *Phys. Rev. B* **49**, 15 682 (1994).
- [20] N. Janke-Gilman, M. Hochstrasser, R.F. Willis. *Phys. Rev. B* **70**, 184 439 (2004).
- [21] И.И. Пронин, М.В. Гомоюнова, Д.Е. Мalygin, Д.В. Vyalikh, Yu.S. Dedkov, S.L. Molodtsov. *J. Appl. Phys.* **104**, 104 914 (2008).
- [22] И.И. Пронин, М.В. Гомоюнова, С.М. Соловьев, О.Ю. Вилков, Д.В. Вялых. *ФТТ* **53**, 573 (2011).
- [23] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин. *ЖТФ* **81**, 6, 120 (2011).