

# Модификация ферромагнитных свойств тонких пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ , синтезируемых методом импульсного лазерного осаждения при изменении давления буферного газа

© О.А. Новодворский<sup>1</sup>, В.А. Михалевский<sup>1</sup>, Д.С. Гусев<sup>1</sup>, А.А. Лотин<sup>1</sup>, Л.С. Паршина<sup>1</sup>, О.Д. Храмова<sup>1</sup>, Е.А. Черобыло<sup>1</sup>, А.Б. Дровосеков<sup>2</sup>, В.В. Рыльков<sup>3,4</sup>, С.Н. Николаев<sup>3</sup>, К.Ю. Черноглазов<sup>3</sup>, К.И. Маслаков<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук — филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, 140700 Шатура, Московская обл., Россия

<sup>2</sup> Институт физических проблем им. П.Л. Капицы Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182 Москва, Россия

<sup>4</sup> Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 141190 Фрязино, Московская обл., Россия

<sup>5</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

E-mail: onov@mail.ru

(Получена 25 апреля 2018 г. Принята к печати 7 мая 2018 г.)

Изучена серия тонких пленок сплавов  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  толщиной от 50 до 100 нм, выращенных методом импульсного лазерного осаждения на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в вакууме и в атмосфере аргона. Показано существенное влияние давления буферного газа в ростовой камере на структурную и магнитную однородность полученных пленок. Исследованы условия формирования в образцах ферромагнитной фазы с высокой температурой Кюри ( $> 300$  К). Методом зонда Ленгмюра определен порог абляции мишени  $\text{MnSi}$  излучением второй гармоники ( $\lambda = 532$  нм) Nd:YAG-лазера с модуляцией добротности. Получены времяпролетные кривые для ионов факела при изменении плотности энергии на мишени и давления аргона в напылительной камере. Установлена немонотонная зависимость амплитуды зондового времяпролетного сигнала от давления аргона для высокоэнергичных частиц факела.

DOI: 10.21883/FTR.2018.11.46590.12

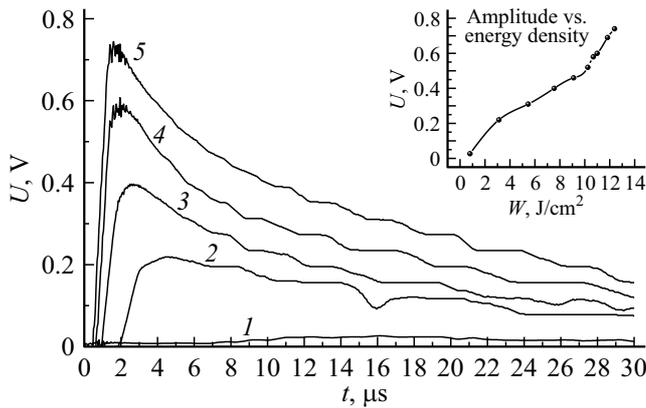
## 1. Введение

Кремнийсодержащие тонкопленочные магнитные полупроводники привлекательны для разработки элементов спинтроники, так как их можно легко интегрировать в современную микроэлектронную технологию [1]. Недавно обнаружены возможности повышения плотности элементов в устройствах хранения и обработки информации на базе геликоидальных ферромагнетиков [2]. Одним из таких материалов является  $\epsilon\text{-MnSi}$ , в котором при температуре 26–28 К, несколько ниже температуры Кюри  $T_C = 29.5$  К, обнаружены устойчивые массивы изолированных вихрей намагниченности, так называемые магнитные скирмионы, способные передвигаться при малых плотностях протекающего тока ( $\sim 10^2$  А/см<sup>2</sup>) [3,4]. Недавно было установлено, что в тонкопленочных образцах  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  с небольшим избытком Mn ( $x = 0.52\text{--}0.55$ ), полученных методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО), температура Кюри  $T_C \geq 300$  К, т.е. небольшое отклонение от стехиометрического состава  $\text{MnSi}$  приводит к увеличению  $T_C$  более чем на порядок по сравнению с  $\epsilon\text{-MnSi}$  [5,6]. Последующие исследования [7,8] показали, что данные пленки помимо высокотемпературной ферромагнитной (ФМ) фазы могут содержать низкотемпературную ФМ фазу, формирование которой может зависеть как от энергии

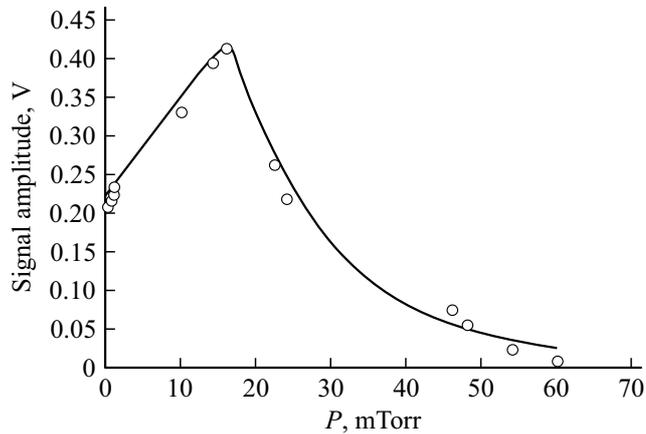
осаждаемых частиц, так и от величины нестехиометрии  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  пленок. Поэтому управление энергией частиц в процессе осаждения и возможность контролируемого изменения состава пленок  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  представляют важную задачу для получения однофазных тонкопленочных образцов с высокой температурой Кюри. В данной работе для решения этой задачи исследована серия тонких пленок  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ , полученных бескапельным методом ИЛО при различных давлениях аргона в напылительной камере.

## 2. Результаты и обсуждение

Использование буферного газа аргона с массой атома, близкой к массам кремния и марганца, дает возможность снижения энергии частиц, вылетевших из мишени при абляции, и изменения диаграммы их разлета, что обеспечивает плавное изменение состава осаждаемой пленки. Методом зонда Ленгмюра была определена функция распределения заряженных частиц факела по скоростям при различном давлении аргона. На рис. 1 представлены времяпролетные зондовые кривые (зависимости амплитуды зондового сигнала от времени) при абляции мишени  $\text{MnSi}$  излучением второй гармоники ( $\lambda = 532$  нм) Nd:YAG-лазера с модуляцией добротности, которые демонстрируют влияние плотности энергии на мишени



**Рис. 1.** Времяпролетные зондовые кривые, полученные для различных плотностей энергии на мишени  $W$  при абляции MnSi-мишени, Дж/см<sup>2</sup>: 1 — 0.8, 2 — 3.1, 3 — 7.5, 4 — 10.7, 5 — 12.4. На вставке — зависимость амплитуды зондового сигнала от плотности энергии на мишени  $W$ .



**Рис. 2.** Зависимость амплитуды времяпролетного зондового сигнала MnSi-мишени от давления аргона. Точки — эксперимент, линия — аппроксимация.

в диапазоне  $W = 0.7 - 12.4$  Дж/см<sup>2</sup>. Величина зондового сигнала монотонно растет во всем рассмотренном временном интервале. Зондовые исследования позволили определить значение пороговой плотности энергии абляции мишени, которое составило  $W = 0.8$  Дж/см<sup>2</sup>.

Амплитуда зондового времяпролетного сигнала для высокоэнергетических частиц факела зависит от двух факторов [9]: 1) от ионизации атомов аргона при столкновениях с высокоэнергетическими ионами марганца и кремния и 2) от рассеяния ионов факела на атомах буферного газа аргона. Первый механизм, увеличивающий амплитуду зондового сигнала, доминирует при низких давлениях аргона, а второй, снижающий зондовый сигнал, превалирует при увеличении давления буферного газа. По этой причине зависимость амплитуды зондового времяпролетного сигнала от давления аргона для высокоэнергетических частиц факела имеет немонотонный характер (рис. 2). Немонотонная зависимость амплитуды зондового времяпролетного сигнала от давления аргона для высокоэнергетических частиц факела определяется

суммарным вкладом этих двух процессов. Эффект увеличения амплитуды сигнала наблюдается при давлениях, когда длина свободного пробега ионов факела с энергией, превышающей потенциал ионизации атома аргона, больше или соизмерима с расстоянием между зондом и мишенью. Снижение амплитуды сигнала наблюдается при более высоких давлениях аргона.

Времяпролетный сигнал тока на зонд дается выражением [10]

$$i(t) = 0.5sen(t)v,$$

где  $s$  — площадь боковой поверхности зонда,  $e$  — заряд электрона,  $v$  — скорость ионов около зонда. Скорость движения ионов, достигающих зонда в момент времени  $t$ , равна

$$v(t) = l/t,$$

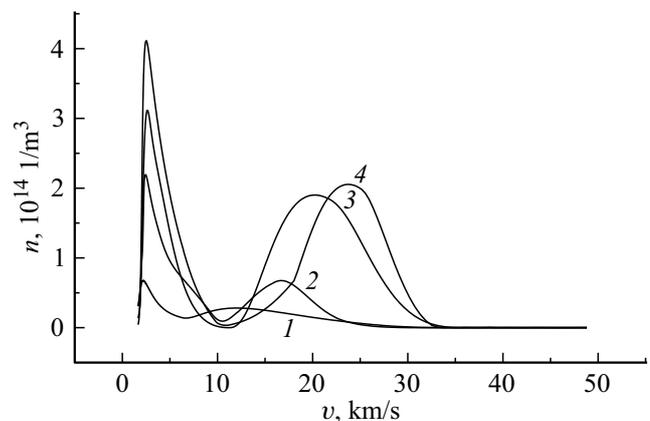
а времяпролетный сигнал может быть выражен через распределение плотности зарядов в пролетающем мимо зонда факеле

$$n(t) = 2i(t)t/(sel),$$

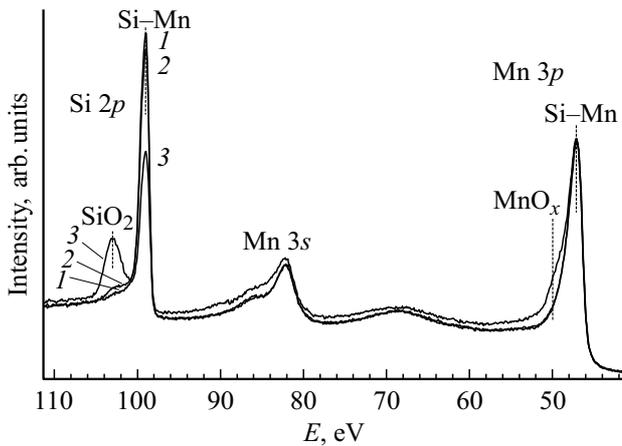
где  $l$  — расстояние от мишени до зонда. Из времяпролетных кривых определены функции распределения заряженных частиц по скорости разлета для различных значений давления буферного газа аргона в вакуумной камере, которые представлены на рис. 3. С увеличением давления буферного газа уменьшается концентрация заряженных частиц на оси факела вследствие рассеяния на атомах буферного газа и снижается их скорость в результате столкновений.

Для выявления оптимальных условий получения однофазных ферромагнитных слоев Si<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> с приемлемой для приложений температурой Кюри выполнены исследования их состава, структурных особенностей, электрофизических и магнитных свойств.

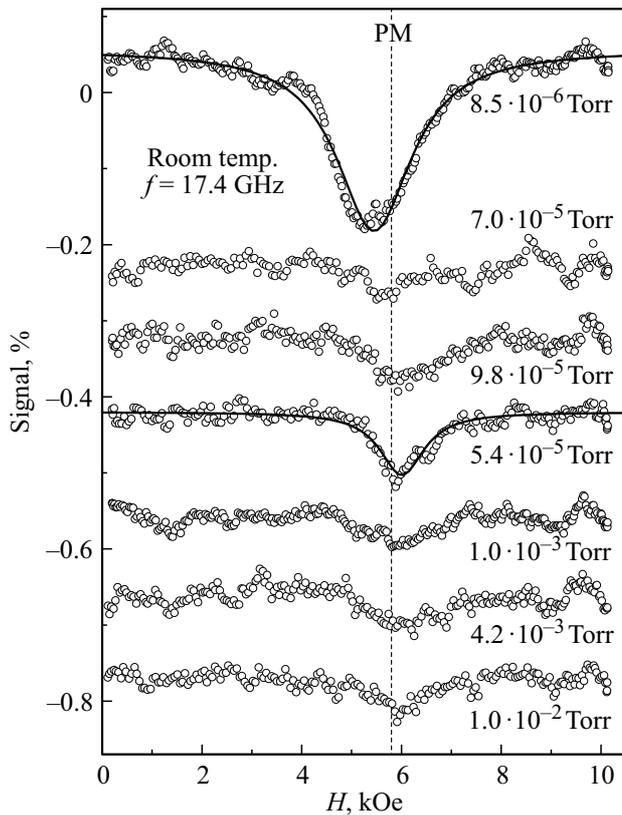
Состав и структура пленок исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На рис. 4 представлены в нормированном виде спектры исследованных образцов Si<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>, полученных при различных давлениях аргона (спектры нормированы



**Рис. 3.** Зависимость функции распределения заряженных частиц по скорости разлета для различных значений давления буферного газа аргона в вакуумной камере, Торр: 1 —  $6 \cdot 10^{-2}$ , 2 —  $4.8 \cdot 10^{-2}$ , 3 —  $2.4 \cdot 10^{-2}$ , 4 —  $5.4 \cdot 10^{-4}$ . Плотность энергии лазерного излучения на мишени  $W = 3$  Дж/см<sup>2</sup>.



**Рис. 4.** РФЭС спектры исследованных образцов Si<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> в нормированном виде, полученные при различных давлениях аргона P, Торр: 1 — 8.5 · 10<sup>-6</sup>, 2 — 5.4 · 10<sup>-5</sup>, 3 — 1.0 · 10<sup>-2</sup>.



**Рис. 5.** Экспериментальные спектры ФМР при комнатной температуре для пленок Si<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>, полученные при различном давлении аргона в ростовой камере. Вертикальной пунктирной линией обозначено расчетное положение парамагнитного резонанса РМ.

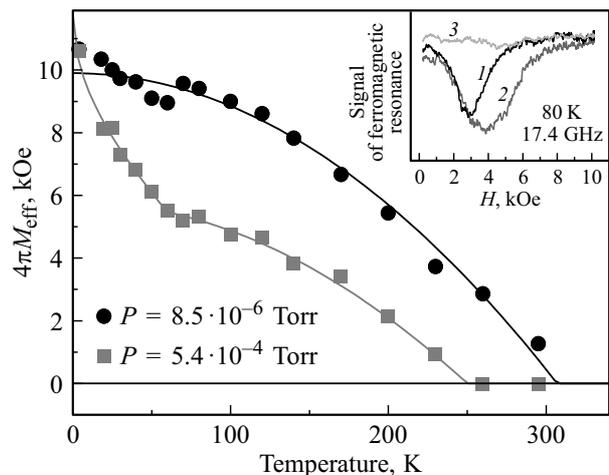
на интенсивность линии Mn 3p). Как видно из рис. 4, наблюдается зависимость амплитуды пика Si 2p от давления аргона, свидетельствующая об уменьшении доли кремния в пленках Si<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> с ростом давления Ar.

Магнитные свойства образцов изучались с помощью СКВИД магнитометрии и ферромагнитного резонанса

(ФМР) в интервале температур 4–300 К. Измерения ФМР проведены на частоте 17.4 ГГц в магнитном поле до 10 кЭ.

Результаты исследований ФМР при комнатной температуре для серии образцов Si<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>, полученных при различном давлении аргона в напылительной камере представлены на рис. 5. Положение и форма линии ФМР существенно отличается для пленок, выращенных при разных значениях давления буферного газа аргона. Наиболее интенсивный пик поглощения, сдвинутый влево относительно расчетного положения парамагнитного резонанса, демонстрирует образец, полученный при давлении аргона P = 8.5 · 10<sup>-6</sup> Торр (W = 6.8 Дж/см<sup>2</sup>). Остальные образцы демонстрируют слабый парамагнитный пик. Наиболее интенсивный парамагнитный сигнал — у образца, полученного при P = 5.4 · 10<sup>-4</sup> Торр, W = 7.4 Дж/см<sup>2</sup> (четвертая кривая сверху на рис. 5).

Температурная зависимость поля размагничивания 4πM<sub>эф</sub>(T) для образца, полученного при P = 8.5 · 10<sup>-6</sup> Торр (W = 6.8 Дж/см<sup>2</sup>), хорошо описывается упрощенной функцией Бриллюэна с температурой Кюри выше комнатной T<sub>C</sub> ≈ 310 К (рис. 6). Такое поведение свидетельствует о формировании в пленке однородной высокотемпературной ФМ фазы. Дополнительным подтверждением однородности пленок, выращенных при малых P, является температурное поведение линии ФМР. С понижением температуры ФМР демонстрирует довольно узкий пик поглощения (см. вставку на рис. 6). С увеличением давления буферного газа линия ФМР существенно уширяется. Зависимость 4πM<sub>эф</sub>(T) приобретает более сложную форму, описываемую двумя температурами Кюри T<sub>C1</sub> ≈ 60 К и T<sub>C2</sub> ≈ 250 К, что говорит о сосуществовании в пленке нескольких ФМ фаз. Дальнейшее увеличение давления P приводит к полному подавлению ферромагнетизма в пленке.



**Рис. 6.** Температурная зависимость эффективного поля анизотропии 4πM<sub>эф</sub> для пленок, выращенных при различных значениях давления буферного газа аргона P = 8.5 · 10<sup>-6</sup> и 5.4 · 10<sup>-4</sup> Торр. На вставке — примеры спектров ФМР для трех образцов, полученных при различных давлениях Ar, Торр: 1 — 8.5 · 10<sup>-6</sup>, 2 — 5.4 · 10<sup>-4</sup>, 3 — 1.0 · 10<sup>-2</sup>.

### 3. Заключение

В работе исследовано влияние давления буферного газа аргона на состав и магнитные свойства тонких пленок  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ , полученных методом импульсного лазерного осаждения из мишеней  $\text{MnSi}$  с использованием излучения второй гармоники  $\text{Nd}:\text{YAG}$ -лазера. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что увеличение давления аргона приводит к снижению относительной концентрации кремния в пленке и уменьшению энергии осаждаемых частиц. Неожиданным оказалось то, что малые значения давления буферного газа в камере роста при относительно больших плотностях энергии лазера на мишени ( $W \approx 7 \text{ Дж/см}^2$ ) способствуют формированию в пленке однородной высокотемпературной ФМ фазы. Между тем повышение давления аргона, приводящее к существенному снижению энергии осаждаемых частиц, вызывает формирование дополнительной низкотемпературной ФМ фазы и одновременно способствует заметному уменьшению температуры Кюри для высокотемпературной ФМ фазы.

Механизм влияния энергии осаждаемых атомов на рост слоев  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  ( $x \approx 0.5$ ) в настоящее время не вполне ясен. Возможно, полученные результаты связаны с различием в коэффициентах прилипания атомов  $\text{Mn}$  и  $\text{Si}$  к подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе их осаждения и сильным отличием постоянных решеток  $\text{MnSi}$  и подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (около 10% [8]), обуславливающих рост более мелких кристаллитов при высоких скоростях осаждения  $\text{MnSi}$  и формирование однородной по толщине высокотемпературной ФМ фазы. В данной связи необходимы дальнейшие исследования, в частности, изучение влияния подложек (решеточного рассогласования) на ФМ свойства слоев  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  ( $x \approx 0.5$ ).

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) в части „зондовых исследований факела при абляции мишени  $\text{MnSi}$  и синтеза тонких пленок  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ “ и грантов РФФИ № 17-07-00615, 18-07-00772, 18-07-00756, 15-29-01171, 16-07-00657, 16-07-00798 в части „исследования электрофизических и магнитных свойств полученных наноразмерных пленок“.

### Список литературы

- [1] S. Zhou and, H. Schmidt. *Materials*, **3**, 5054 (2010).
- [2] C. Hanneken, F. Otte, A. Kubetzka, B. Dupé, N. Romming, K. von Bergmann, R. Wiesendanger, S. Heinze. *Nature Nanotechnology*, **10**, 1039 (2015).
- [3] S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, P. Böni. *Science*, **323**, 915 (2009).
- [4] F. Jonietz, S. Mühlbauer, C. Pfleiderer, A. Neubauer, W. Münzer, A. Bauer, T. Adams, R. Georgii, P. Böni, R.A. Duine, K. Everschor, M. Garst, A. Rosch. *Science*, **330**, 1648 (2010).
- [5] С.Н. Николаев, В.В. Рыльков, Б.А. Аронзон, К.И. Маслаков, И.А. Лихачев, Э.М. Пашаев, К.Ю. Черноглазов, Н.С. Перов, В.А. Кульбачинский, О.А. Новодворский, А.В. Шорохова, Е.В. Хайдуков, О.Д. Храмова, В.Я. Панченко. *ФТП*, **46** (12), 1546 (2012).
- [6] 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, О.А. Новодворский, О.Д. Храмова, Е.В. Хайдуков, В.Я. Панченко. *Письма ЖЭТФ*, **96** (4), 272 (2012).
- [7] B.A. Aronzon, A.L. Vasiliev, N.S. Perov, O.A. Novodvorsky, L.S. Parshina, M. Yu. Presniakov, E. Lahderanta. *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**, 055802 (2017).
- [8] 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. Novodvorskiy, E.T. Kulatov, A.S. Bugaev, Y. Wang, S. Zhou. *AIP Advances*, **6**, 015020 (2016).
- [9] О.А. Новодворский, В.А. Михалевский, Д.С. Гусев, А.А. Лотин, Л.С. Паршина, О.Д. Храмова, Е.А. Чербыло. *Письма ЖТФ*, **44** (6), 103 (2018).
- [10] R. Kelly, W. Dreyfus. *Surf. Sci.*, **198** (1–2), 263 (1988).

Редактор А.Н. Смирнов

### Modification of the ferromagnetic properties of thin $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ films synthesized by pulsed laser deposition with a change in the buffer gas pressure

O.A. Novodvorsky<sup>1</sup>, V.A. Mikhalevsky<sup>1</sup>, D.S. Gusev<sup>1</sup>, A.A. Lotin<sup>1</sup>, L.S. Parshina<sup>1</sup>, O.D. Khramova<sup>1</sup>, E.A. Cherebylo<sup>1</sup>, A.B. Drovosekov<sup>2</sup>, V.V. Rylkov<sup>3,4</sup>, S.N. Nikolaev<sup>3</sup>, K.Yu. Chernoglazov<sup>3</sup>, K.I. Maslakov<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Institute of Laser and Information Technology Problems, Russian Academy of Sciences, — branch of the Russian Academy of Sciences „Crystallography and Photonics“, 140700 Shatura, Russia

<sup>2</sup> Kapitza Institute for Physical Problems, Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russia

<sup>3</sup> National Research Center Kurchatov Institute, 123182 Moscow, Russia

<sup>4</sup> Fryazino branch of the Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, 141190 Fryazino, Moscow region, Russia

<sup>5</sup> Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

**Abstract** A series of thin films of  $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$  alloys with thickness from 50 to 100 nm prepared by pulsed laser deposition on an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate in vacuum and in an argon atmosphere was studied. The significant influence of the buffer gas pressure in the sputtering chamber on the structural and magnetic homogeneity of the grown films is shown. The conditions for the formation of a ferromagnetic phase with a high Curie temperature ( $> 300 \text{ K}$ ) were studied in the samples. The Langmuir probe method was used to determine the ablation threshold of the target  $\text{MnSi}$  by second harmonic radiation of a 532 nm neodymium  $Q$ -switch laser. Time-of-flight curves for the plume ions are obtained with a change in the energy density at the target and the argon pressure in the sputtering chamber. A nonmonotonic dependence of the amplitude of the probe time-of-flight signal on the argon pressure for high-energy particles of the plume is established.