Письма в ЖЭТФ, том 92, вып. 10, с. 757 – 761

Твердофазные реакции в Ga/Mn тонких пленках: формирование ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ фазы и ее магнитные свойства

*В. Г. Мягков**+1), В. С. Жигалов+*, Л. Е. Быкова+ Л. А. Соловьев∇*, Г. С. Патрин+□, Д. А. Великанов+□*

+Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

*Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, 660014 Красноярск, Россия

∇Институт химии и химической технологии Сибирского отд. РАН, 660049 Красноярск, Россия

□Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 15 октября 2010 г.

Представлены экспериментальные результаты исследования твердофазного синтеза ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ фазы в Ga/Mn пленках. Ферромагнитное (или ферримагнитное) состояние образцов наблюдается при температуре отжига выше 250 °C. Рентгеноструктурные измерения показывают формирование ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ фазы, которая растет поликристаллической на стеклянных подложках и "куб на куб" преимущественной ориентацией на MgO(001). Установлена сильная зависимость констант перпендикулярной $K_\perp$ и эффективной плоскостной двухосной K_1^{eff} анизотропий от магнитного поля H. Вследствие этого с увеличением величины магнитного поля выше 8 кЭ легкая ось намагничивания меняет направление из плоскости к нормали пленки. Аномальное поведение констант $K_\perp$ и K_1^{eff} объясняется созданием плоскостных напряжений во время формирования ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ фазы и прямой зависимостью постоянных магнитострикции от величины магнитного поля. Определена намагниченность насыщения M_S и дана оценка первой константы K_1 магнитокристаллической анизотропии ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ фазы.

Введение. Ферромагнитные пленочные материалы на основе Mn показывают уникальные структурные и магнитные свойства, зависящие от условий приготовления, состава, плоскостных напряжений, концентрации носителей и температуры [1 – 4]. Основную часть исследований занимают соединения, содержащие Mn и Ga, где особое внимание уделяется разбавленным магнитным полупроводникам, которые широко исследуются в связи с потенциальной возможностью использования их в устройствах спинтроники. Большинство работ направлено на изучение эпитаксиальных (Ga, Mn)As тонких пленок, в которых ферромагнитный порядок получают допированием GaAs ионами Mn^{2+} (концентрация до 10%) [1, 2]. Для практических применений важными являются исследования Ni-Mn-Ga ферромагнетиков с эффектом магнитной памяти формы, которые испытывают большие деформации (до 10%) под действием магнитного поля [3]. В меньшей степени исследовались Mn_xGa_{1-x} сплавы, которые с содержанием Mn выше эквиатомного являются ферромагнитными. Диаграмма фазового равновесия Mn-Ga в области, богатой Ga, плохо установлена, хотя в этой области известны стабильные, метастабильные фазы и даже квазикристаллическая фаза [5]. Расчет электронной структуры для Mn_3Ga показывает, что спиновая поляризация достигает 88% на уровне Ферми [6]. Эпитаксиальные Mn_xGa_{1-x} пленочные образцы различного состава, осажденные на подложки (001)GaAs и (001)MgO, имеют гигантскую перпендикулярную магнитную анизотропию (ПМА) $\sim 1.2 \cdot 10^7$ эрг/см^3, превосходящую анизотропию формы [7, 8]. Однако поликристаллические образцы, полученные при тех же условиях, показывают намагниченность, лежащую в плоскости пленки [8, 9]. Присутствие большой ПМА в эпитаксиальных пленках указывает на высокие значения первой константы магнитной кристаллографической анизотропии Mn_xGa_{1-x} сплавов. Высокая спиновая поляризация, гигантская ПМА, низкая намагниченность насыщения, высокая температура Кюри, высокая коэрцитивная сила и хорошие гистерезисные свойства предполагают использование Mn_xGa_{1-x} пленочных образцов для практических приложений в устройствах спинтроники [10].

Условия формирования ферромагнитных фаз в Mn-Ga системе остаются неизвестными. Существует лишь несколько работ, направленных на изучение химического взаимодействия Mn с Ga, в которых исследовались межфазные реакции в течении роста Mn слоя на подложках GaAs [11], GaN [12] GaSb [13]. Однако совсем не исследованы твердофазные реакции на

1)e-mail: miagkov@iph.krasn.ru

границе раздела между элементными Mn и Ga слоями.

В данной работе исследуются магнитные свойства ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ фазы, формирующейся на Ga/Mn интерфейсе выше 250 °C. Пленочные ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ образцы имеют нехарактерную для слоев 3d металлов и сплавов зависимость перпендикулярной и плоскостной анизотропий от магнитного поля.

Образцы и методика эксперимента. Исходные Ga/Mn пленочные структуры получены последовательным термическим осаждением слоев Mn и Ga на стеклянные подложки и на поверхность MgO(001) в вакууме 10^{-6} торр. В экспериментах использовались образцы с 3Ga : Mn атомным отношением и общей толщиной 400 нм. Осаждение Mn слоев велось при температуре 220 – 250 °C. Для предотвращения твердофазной реакции между Mn и Ga во время осаждения пленка Ga осаждалась при комнатной температуре. Полученные Ga/Mn образцы подвергались последовательным отжигам от 50 до 400 °C через 50 °C и выдержкой при каждой температуре 30 мин. Намагниченность насыщения M_S измерялась на SQUID-магнетометре MPMS-XL фирмы Quantum Design в плоскости и по нормали к пленочному образцу в магнитном поле до 10 кЭ. Константы перпендикулярной магнитокристаллической анизотропии $K_\perp$ и эффективной двухосной анизотропии в плоскости пленки K_1^{eff} измерялись методом крутящих моментов с максимальным магнитным полем 18 кЭ. Крутящие моменты перпендикулярно плоскости пленки $L_\perp(\varphi)$ и в плоскости $L_\parallel(\varphi)$ приведены на единицу объема пленки. Рентгенофлуоресцентный анализ был использован для определения толщин Ga и Mn слоев. Идентификация образующихся фаз была проведена на дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α-излучение). Рентгенографические исследования эпитаксиальной ориентации фаз выполнены на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO с матричным твердотельным детектором PIXcel. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты. На дифрактограммах пленок Ga/Mn/MgO(001) и пленок Ga/Mn, осажденных на стеклянные подложки при 100 °C, наблюдались слабые отражения от α-Mn и α-Ga, а также от метастабильных β-, γ-, δ-, и ε-Ga фаз. С увеличением температуры отжига до 250 °C отражения от всех фаз росли, что связано с ростом размеров зерна и кристаллического совершенства этих фаз. Новые отражения не возникали, что указывает на отсутствие перемешивания и формирования новых фаз на Ga/Mn интерфейсе до 250 °C. После отжига при 300 °C отражения от Ga и Mn исчезают и появляются рефлексы кубической фазы ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ [14] с параметром решетки $a = 0.5594$ нм (рис.1a). Пики данной фазы несколько увеличиваются с температурой отжига, при этом наблюдаются отражения $(00l)$, что свидетельствует о преимущественной параллельной ориентации плоскостей ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$(001) к плоскости подложки MgO(001). Для выявления базальной эпитаксиальной ориентации фазы в плоскости подложки было проведено асимметричное сканирование характерных отражений пленки и подложки по φ с наклоном образца на угол χ, равный углу между поверхностью образца и ожидаемой плоскостью отражения. Асимметричное сканирование для MgO проводилось при $2\theta = 74.77°$ и $\chi = 25.24°$, что соответствует отражению (311). Для ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ были выбраны углы $2\theta = 84.95°$ и $\chi = 14.43°$, что соответствует отражению (422). Сдвиг угла между отражениями (311) MgO и (422) ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ составляет 45° (рис.1b), что указывает на преимущественный эпитаксиальный рост фазы на поверхности MgO(001), согласно ориентационному соотношению:

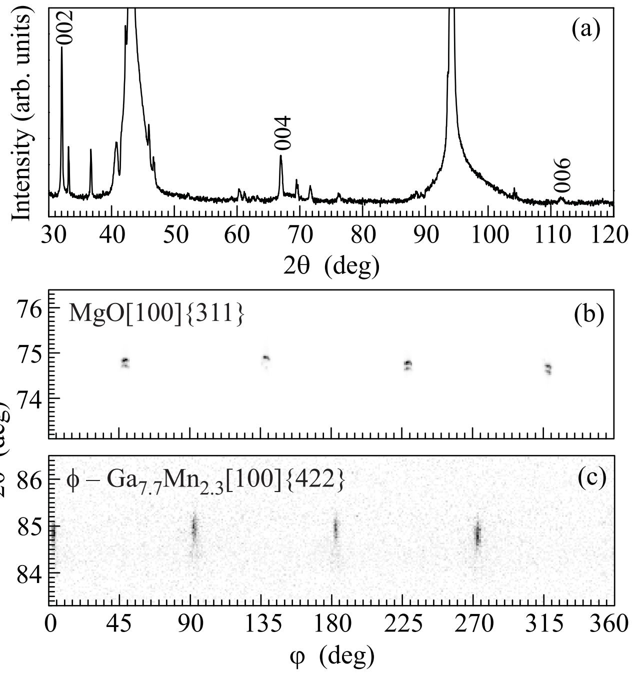

Рис.1. Дифрактограмма пленочной системы Ga/Mn/MgO(001): отжиг 0.5 ч при 400 °C(a), результаты асимметричного φ-сканирования отражений (311) подложки MgO (b) и (422) пленки ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ (c) вокруг оси, перпендикулярной подложке, выявляющие эпитаксиальную ориентацию пленки

$$\phi\text{-}Ga_{7.7}Mn_{2.3}(001)[110] \parallel MgO(001)[100]. \qquad (1)$$

Соотношение (1) обеспечивает хорошее соответствие решеток и отсутствие эпитаксиальных напряжений на ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ / MgO(001) интерфейсе. Исходные Ga/Mn пленочные образцы остаются немагнитными до температуры 250 °C. Появление намагниченности после отжига образцов при 300 °C подтверждает инициирование твердофазной реакции между Ga и Mn слоями и формирование ферромагнитной (или ферримагнитной) ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ фазы. На рис.2 представлены кривые намагничивания Ga/Mn пленки в плоскости и перпендикулярно плоскости образца. Эти кривые имеют схожий вид и не имеют гистерезиса. Намагниченность насыщения образцов $M_S = 95\pm10$ э.м.е./см^3 и поле насыщения ~ 3 кЭ. Измерения крутящего момента перпендикулярно плоскости образца $L_\perp(\varphi)$ показывают необычное поведение легкой оси от величины магнитного поля H. При низких значениях H (до 8 кЭ) намагниченность лежит в плоскости пленки и выстраивается по нормали, когда поле превышает 8 кЭ (рис.3). Из рис.3 видно, что $L_\perp(\varphi)$ содержит не только составляющую от перпендикулярной анизотропии $K_\perp \sin 2\varphi$, но и $K_{4\perp} \sin 4\varphi$ от двухосной анизотропии. Разложение в ряд Фурье кривых $L_\perp(\varphi)$ показывает, что $K_\perp$ линейно зависит от H до 16 кЭ и описывается выражением

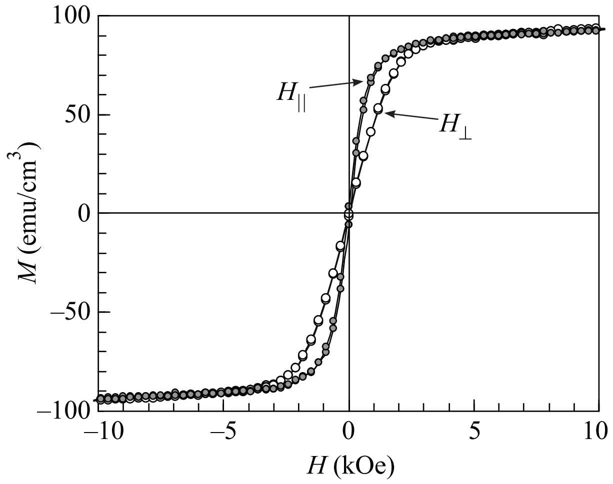

Рис.2. Кривые намагничивания $M - H$ поликристаллической ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ пленки с приложенным магнитным полем H параллельно ($H_{||}$) и перпендикулярно ($H_\perp$) плоскости пленки

$$K_\perp = (1.4\text{–}1.8H \pm 0.4)\cdot 10^5\ \text{эрг/см}^3, \qquad (2)$$

где магнитное поле H в кЭ.

В пределах экспериментальной точности все магнитные особенности повторяются в Ga/Mn/MgO(001) пленках. Присутствие двухосной анизотропии $K_{4\perp}$ в плоскости, перпендикулярной к поверхности пленки, как в поликристаллических Ga/Mn так и в текстурированых Ga/Mn/MgO(001) образцах, предполагает существование незначительного слоя с намагниченностью, лежащей в плоскости пленки. Этот слой совместно с ПМА слоем создает эффект двухосной анизотропии. Аналогичную эффективную двухосную анизотропию показывают взаимно перпендикулярные одноосные частицы, выделившиеся в Fe_2NiAl монокристаллах. Анализ показал, что такую анизотропию можно описать, используя две скрещенные под углом 90° невзаимодействующие магнитные проволоки [15]. В отличие от поликристаллических Ga/Mn пленок, осажденных на стеклянные подложки, Ga/Mn/MgO(001) образцы в плоскости не являются изотропными. Кривые крутящего момента $L_{||}(\varphi)$, измеренные в плоскости образца, показывают двухосную анизотропию с легкими осями, совпадающими с направлениями [100] и [010] подложки MgO(001). Присутствие двухосной анизотропии является следствием преимущественной ориентации ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ фазы на подложке MgO(001) согласно ориентационному соотношению (1). Поэтому максимальное значение $L_{||}^{\max}$ крутящего момента $L_{||}(\varphi)$ должно быть связано соотношением: $K_1^{\text{eff}}\cdot\eta = 2L_{||}^{\max}$, где K_1^{eff} – эффективное значение первой константы магнитокристаллографической анизотропии ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ фазы, η – относительная объемная фракция (001)-кристаллитов в образце. Экспериментальные кривые $L_{||}(\varphi)$ также имеют

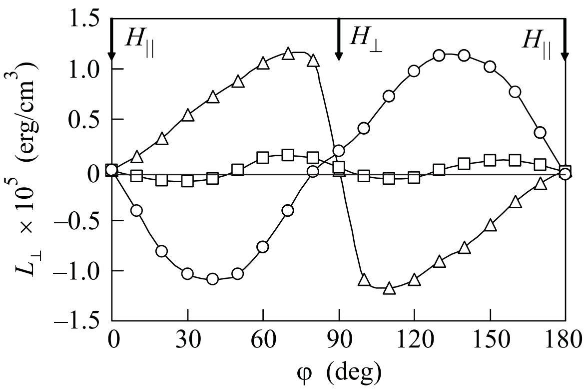

Рис.3. Эволюция кривых крутящего момента $L_\perp(\varphi)$ перпендикулярно плоскости ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ образца, полученных вращением намагниченности M_S из плоскости через нормаль пленки, от величины магнитного поля H: 4 кЭ (△), 8 кЭ (□), 14 кЭ (◯). В полях ниже 8 кЭ ось легкого намагничивания лежит в плоскости пленки, выше 8 кЭ выстраивается по нормали к образцу

аномальную зависимость K_1^{eff} от магнитного поля H, которая описывается выражением

$$K_1^{\text{eff}} = (0.4 + 0.5H \pm 0.2) \cdot 10^5\,\text{эрг/см}^3. \qquad (3)$$

Обсуждение результатов. Формирование ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ фазы было недавно обнаружено при эпитаксиальном росте $MnGa_3$ пленок на GaSb(001) подложке при температуре 300 °C. Однако измерения эффекта Холла показывают, что эта фаза не обладает магнитным порядком [13]. Это противоречит результатам данной работы, в которой показано, что ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ фаза ферромагнитная (или ферримагнитная) при комнатной температуре. Эта фаза обладает низкими значениями M_S, K_1 и $K_\perp$, что сильно отличает ее магнитные свойства от высоко анизотропных Ga-Mn фаз с высоким содержанием Mn. Природа ПМА в Ga_xMn_{1-x} пленках связана с эпитаксиальным ростом тетрагональных $Mn_{3-\delta}$-Ga $(0 < \delta < 1)$ с DO_{22} структурой, δ-Mn_xGa_{1-x} $(0.55 < x < 0.60)$ и Mn_2Ga_5 фаз [7, 8] с осью c, перпендикулярной плоскости образца. Однако исследуемые образцы являются поликристаллическими, содержащими кубическую ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ фазу. Этот результат, а также наблюдаемые сильные зависимости $K_\perp$ и K_1 от магнитного поля могут быть объяснены влиянием изотропных напряжений σ, действующих в плоскости пленки и возникших при синтезе ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ фазы. Для поликристаллических пленок перпендикулярная анизотропия $K_\perp$, кроме анизотропии формы $2\pi M_S^2$ содержит вклад от магнитоупругой энергии $3\lambda_S\sigma/2$, созданной напряжениями

$$K_\perp = 2\pi M_S^2 \pm 3\lambda_S\sigma/2, \qquad (4)$$

где λ_S - магнитострикция насыщения, знак "+" для напряжений сжатия и знак "−" для растягивающих напряжений. Из сравнения выражения (4) с выражением (2) следует, что $\lambda_S \sim H$ и $2\pi M_S^2 = (1.4 \pm 0.4)10^5$ эрг/см^3, откуда получаем грубую оценку намагниченности насыщения $M_S = (120{-}170)$ э.м.е./см^3 ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ фазы. Незначительное различие данной оценки с измеренным значением $M_S = (95 \pm 10)$ э.м.е./см^3 связано с присутствием тонкого слоя с намагниченностью в плоскости образца, который не учтен в выражении (4).

Аналогичные выражения для K_1 получены для эпитаксиальных (001)-пленок [16]:

$$K_1^{\text{eff}} = K_1 \pm \sigma(2h_4/3 + 2h_3), \qquad (5)$$

где h_3, h_4 – постоянные магнитострикции. Предполагая, что относительная объемная фракция (001)-кристаллитов равна $\eta = 1/4{-}3/4$, из сравнения выражений (3) и (5) получаем оценку первой константы магнитной анизотропии для фазы ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$: $K_1 = -(0.8 \pm 0.4)10^5$ эрг/см^3. Отрицательное значение K_1 следует из совпадения легких осей с направлениями типа <110>, которые являются проекцией направлений типа <111> на плоскость пленки.

Важно заметить, что разбавленные магнитные полупроводники (Ga,Mn)As, сплавы Ni_2MnGa с ферромагнитной памятью формы и ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ фазы имеют близкие кристаллические структуры и параметры решеток. Это предполагает общие физико-химические свойства этих материалов. В частности, эти материалы обладают схожим сильным влиянием напряжений на магнитные свойства. Так Ni_2MnGa сплавы показывают гигантскую магнитострикцию [3], а изменение отношения сжимающих напряжений к растягивающим в (Ga,Mn)As приводит к вращению легкой оси из плоскости к нормали пленки [2]. Это предполагает, что особенности химического взаимодействия между атомами Ga и Mn лежат в основе уникальных магнитных свойств соединений на их основе.

Выводы. Показано, что твердофазная реакция в Ga/Mn пленочных структурах стартует при температуре отжига ~ 250 °C с формированием кубической ферромагнитной (или ферримагнитной) ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ фазы. Эта фаза растет поликристаллической на стеклянных подложках и частично ориентированной на MgO(001). Определены намагниченность насыщения $M_S = (95 \pm 10)$ э.м.е./см^3 и дана оценка первой константы магнитокристаллической анизотропии $K_1 = -(0.8 \pm 0.4)10^5$ эрг/см^3. Экспериментальные данные показывают сильные линейные зависимости констант двухосной плоскостной и перпендикулярной анизотропий от величины магнитного поля. С ростом величины магнитного поля выше 8 кЭ легкая ось меняет направление из плоскости к нормали пленки. Данный эффект объясняется определяющим магнитоупругим вкладом в общую энергию анизотропии. Возможность управлять с помощью магнитного поля направлением оси легкого намагничивания открывает новые возможности в использовании пленочных ϕ-$Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ образцов в устройствах спинтроники.

Работа поддержана АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы) проект № 2.1.1/4399.

1. Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten et al., Nature **402**, 790 (1999); S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman et al., Science **294**, 1488 (2001); T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masek et al., Rev. Mod. Phys. **78**, 809 (2006); D. Chiba, M. Sawicki, Y. Nishitani et al., Nature

455, 515 (2008); M. Sawicki, D. Chiba, A. Korbecka et al., Nature Physics **6**, 22 (2010); A. Bonanni and T. Dietl, Chem. Soc. Rev. **39**, 528 (2010).

2. S. Kim, H. Lee, T. Yoo et al., J. Appl. Phys. **107**, 103911 (2010); M. Cubukcu, H. J. von Bardeleben, J. L. Cantin, and A. Lemaître, Appl. Phys. Lett. **96**, 102502 (2010).
3. T. Krenke, E. Duman, M. Acet et al., Nature Mater. **4**, 450 (2005); M. Chmielus, X. X. Zhang, C. Witherspoon et al., Nature Mater. **8**, 863 (2009); O. Heczko, L. Straka, and V. Novak1, J. Appl. Phys. **107**, 09A914 (2010); M. Zeng, M.-Q. Cai, S. W. Or, and H. Chan, J. Appl. Phys. **107**, 083713 (2010).
4. C. Demangeat and J. C. Parlebas, Rep. Prog. Phys. **65**, 1679 (2002); S. J. Pearton, C. R. Abernathy, G. T. Thaler et al., J. Phys.: Condens. Matter. **16**, R209 (2004); Р. Б. Моргунов, А. И. Дмитриев, Российский химический журнал **53**, 36 (2009).
5. J. S. Wu and K. H. Kuo, Metall. Mater. Trans. A **28**, 729 (1997); J. P. Zhang, A. K. Cheetham, K. Sun et al., Appl. Phys. Lett. **71**, 143 (1997).
6. B. Balke, G. H. Fecher, J. Winterlik, and C. Felser, Appl. Phys. Lett. **90**, 152504 (2007).
7. K. M. Krishnan, Appl. Phys. Lett. **61**, 2365 (1992); M. Tanaka, J. P. Harbison, J. DeBoeck et al., Appl. Phys. Lett. **62**, 1565 (1993); F. Wu, S. Mizukami, D. Watanabe et al., Appl. Phys. Lett. **94**, 122503 (2009); F. Wu, E. P. Sajitha, S. Mizukami et al., Appl. Phys. Lett. **96**, 042505 (2010).
8. F. Wu, S. Mizukami, and D. Watanabe, J. Phys.: Conference Series **200**, 062037 (2010).
9. T. Matsui, M. Suzuki, K. Morii, and Y. Nakayama, J. Appl. Phys. **73**, 6683 (1993).
10. S. Mangin, D. Ravelosona, J.A. Katine et al., Nature Mater. **5**, 210 (2006).
11. J. L. Hilton, B. D. Schultz, and C. J. Palmstrom, J. Appl. Phys. **102**, 063513 (2007); Y. Osafune, G. S. Song, and J. I. Hwang, J. Appl. Phys. **103**, 103717 (2008).
12. J. I. Hwang, Y. Osafune, M. Kobayashi et al., J. Appl. Phys. **101**, 103709 (2007).
13. W. Feng, D. D. Dung, Y. Shin et al., J. Korean Phys. Soc. **56**, 1382 (2010).
14. JCDPS cards no 35-1094, International Centre for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania, USA.
15. E. A. Nesbitt, H. J. Williams, and R. M. Bozorth, J. Appl. Phys. **25**, 1014 (1954).
16. J. F. Freedman, J. Appl. Phys. **33**, 1148 (1962).