Письма в ЖЭТФ, том 96, вып. 4, с. 272 – 280

Высокотемпературный ферромагнетизм нестехиометрических сплавов $Si_{1-x}Mn_x$ ($x \approx 0.5$)

В. В. Рыльков[1)], *С. Н. Николаев, К. Ю. Черноглазов, Б. А. Аронзон, К. И. Маслаков*[+], *В. В. Тугушев*[1)], *Э. Т. Кулатов*[*], *И. А. Лихачев, Э. М. Пашаев, А. С. Семисалова*[+], *Н. С. Перов*[+], *А. Б. Грановский*[+], *Е. А. Ганьшина*[+], *О. А. Новодворский*[×], *О. Д. Храмова*[×], *Е. В. Хайдуков*[×], *В. Я. Панченко*[×]

Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 123182 Москва, Россия

[+]*Московский государственный университет им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

[*]*Институт общей физики им. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия*

[×]*Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, 140700 Шатура, Россия*

Поступила в редакцию 12 июля 2012 г.

Обнаружено, что в нестехиометрических сплавах $Si_{1-x}Mn_x$, содержащих небольшой избыток Mn ($x \approx 0.52-0.55$) относительно стехиометрического моносилицида марганца MnSi, температура Кюри ($T_C \sim 300$ К) возрастает более чем на порядок по сравнению с MnSi ($T_C \approx 30$ К). При этом концентрация носителей заряда (дырок) резко падает, а их подвижность при ~ 100 К на порядок увеличивается по сравнению с MnSi. Высокотемпературный ферромагнетизм объясняется формированием дефектов с локализованными магнитными моментами (ЛММ) и непрямым их обменом через парамагнитные флуктуации спиновой плотности дырок. Существование дефектов с ЛММ в сплавах $Si_{1-x}Mn_x$ с $x \approx 0.52-0.55$ подтверждается численными расчетами в рамках метода функционала электронной плотности. Рост подвижности дырок связывается с разрушением в нестехиометрическом материале кондовских (или спин-поляронных) резонансов, предположительно имеющих место в MnSi.

1. В последнее время значительное внимание уделяется созданию и исследованиям свойств магнитных полупроводниковых систем на основе элементов IV группы, в частности сплавов $Si_{1-x}Mn_x$. Такие материалы привлекательны в плане создания элементов спинтроники, легко интегрируемых в существующую микроэлектронную технологию [1]. Кроме того, данные сплавы интересны своими необычными магнитными свойствами, которые не могут быть адекватно объяснены в рамках известных теоретических моделей (см., например, [2, 3] и ссылки там).

Недавно в пленках $Si_{1-x}Mn_x$ с составом $x \approx 0.35$ нами был обнаружен ферромагнетизм (ФМ) при комнатных температурах, сопровождаемый проявлением аномального эффекта Холла (АЭХ) [4]. Полученные результаты были интерпретированы в рамках модели [3], основанной на предположении о формировании в изучаемом материале нестехиометрической матрицы (полупроводниковой или полуметаллической), содержащей высшие силициды марганца со структурой типа *chimney ladder* и составом, близким к $MnSi_{1.72-1.75}$ (см. [5] и ссылки там). Стехиометрические силициды указанного типа являются слабыми зонными ФМ с относительно низкой "собственной" температурой Кюри ($T_C^0 < 50$ К) и сильно развитыми спиновыми флуктуациями (парамагнонами) при температурах выше T_C^0. Согласно модели [3] из-за отклонения состава матрицы от стехиометрии в ней возникают дефекты с более или менее локализованными магнитными моментами (ЛММ) на нескомпенсированных гибридизованных орбиталях Si и Mn. Было показано, в частности, что роль таких дефектов могут играть вакансии кремния [5]. Обмен между магнитными моментами дефектов через парамагноны матрицы приводит к сильному возрастанию "истинной" температуры Кюри T_C по сравнению с T_C^0. Последующие исследования показали, что получение хорошо воспроизводимых магнитных сплавов типа $Si_{1-x}Mn_x$ ($x \approx 0.35$) проблематично в силу многообразия (не менее пяти) устойчивых фаз высших силицидов типа chimney ladder.

В данной работе изучаются магнитные свойства пленок $Si_{1-x}Mn_x$ с совершенно иным, чем в [4], содержанием Mn, $x \approx 0.5$, что по номинальному составу близко к металлическому моносилициду марганца MnSi. Согласно традиционной точке зрения стехиометрический MnSi ниже температуры Кюри ($T_C^0 \approx 29$ К) является слабым геликоидальным зонным ФМ, а в парамагнитной фазе ($T > T_C^0$) в этом материале имеют место сильные спиновые флукту-

[1)]e-mail: vvrylkov@mail.ru; tuvictor@mail.ru

ации, определяющие особенности его магнитных и транспортных свойств [6, 7]. Важным аргументом в пользу этой точки зрения считается тот факт, что магнитный момент на атом Mn, найденный из измерений намагниченности насыщения в области низких температур ($\approx 0.4\mu_B$/Mn при $T = 1.4$ К), существенно меньше эффективного магнитного момента $\approx 2.2\mu_B$/Mn, оцененного из кюри-вейссовского поведения магнитной восприимчивости в парамагнитной фазе [7]. На первый взгляд в нестехиометрических сплавах на основе моносилицида MnSi, содержащих магнитные дефекты, по аналогии с подобными сплавами на основе высших силицидов типа chimney ladder можно ожидать значительного усиления обмена и проявления высокотемпературного ФМ-упорядочения моментов этих дефектов по механизму [3] с температурой Кюри $T_C \gg T_C^0$. Однако при более внимательном рассмотрении ситуация оказалась не столь очевидной. Это связано с возможным наличием кондовских или спин-поляронных резонансов в стехиометрическом MnSi и их разрушением в нестехиометрических пленках $Si_{1-x}Mn_x$. Обсуждение ряда деликатных особенностей механизма [3] в этих условиях мы проведем после изложения основных результатов работы.

2. Пленки $Si_{1-x}Mn_x$ толщиной 55–70 нм с различным содержанием Mn ($x = 0.44-0.6$) были получены методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) с использованием сепарации осаждаемых частиц по скорости с управлением энергетическим спектром ионов лазерного эрозионного факела [8]. Осаждение слоев $Si_{1-x}Mn_x$ на подложки Al_2O_3 (0001) осуществлялось в вакууме $< 10^{-6}$ Торр при температуре 340 °C со скоростью 1.5 нм/мин. Шероховатость поверхности пленок Si, полученных подобным образом, не превышала 1 нм. Для исследования транспортных свойств с использованием масок были изготовлены структуры $Si_{1-x}Mn_x/Al_2O_3$ в форме двойного холловского креста с шириной проводящего канала $W = 1.2$ мм и расстоянием между потенциальными зондами $L = 1.4$ мм. Одновременно для изучения структурных особенностей и состава пленок создавались образцы прямоугольной формы размером 4.4×5.0 мм^2.

Структурные особенности пленок были исследованы методом рентгеновского дифракционного анализа на дифрактометре Rigaku SmartLab без использования монохроматора и диафрагмы перед детектором. При этом в спектре падающего излучения присутствовали характеристические линии $\mathrm{CuK}_{\alpha1}$, $\mathrm{Cu}K_{\alpha2}$ и $\mathrm{Cu}K_{\beta1}$, а интенсивность прямого пучка достигала $1.5 \cdot 10^9$ имп./с. Состав пленок определялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Quantera SXM. Измерения проводились в вакууме $\approx 10^{-8}$ мбар после очистки поверхности пленок ионами аргона с энергией 2 кВ в течение 60 с. Толщина снятого слоя составляла около 5–10 нм.

Исследования транспортных свойств (проводимости и эффекта Холла) осуществлялись с помощью 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 Дьюаре. При этом магнитное поле (≤ 1 Тл) создавалось электромагнитом. Измерения намагниченности образцов $Si_{1-x}Mn_x$ были выполнены с помощью вибрационного магнитометра VSM Lake Shore 7407 (с чувствительностью не ниже 10^{-5} Гс·см^3) в полях до 15 кЭ в диапазоне температур 90–400 К. При измерениях поле было ориентировано параллельно плоскости образцов.

3. С помощью специальных экспериментов на пластинах из чистого Mn (99.9 ат.%) было установлено, что заметное проявление углерода и кислорода в рентгеновских фотоэлектронных спектрах объясняется их адсорбцией на химически активной поверхности пластин даже в условиях относительно высокого вакуума ($\approx 10^{-8}$ мбар). В связи с этим исследования РФЭС служили в первую очередь для анализа соотношения кремния и марганца в пленках $Si_{1-x}Mn_x$: $y = (1-x)/x$. При расчете величины y использовались данные работы [9]. В ней исследовался монокристалл MnSi, поверхность которого была изготовлена путем его скола непосредственно в вакуумной камере спектрометра.

Анализ состава пленок методом РФЭС позволил отобрать для исследований образцы $Si_{1-x}Mn_x$ с различным содержанием марганца: $x = 1/(1+y) = 0.44-0.63$. Параметры наиболее интересных из них совместно с результатами транспортных и магнитных измерений приведены в таблице. Образцы J0806 и J2112 примечательны тем, что отличаются от состава MnSi в сторону обогащения и обеднения по Si приблизительно на одинаковую величину: $\Delta x/x \approx 10\%$. Образец J0504 с наибольшим содержанием Mn ($x \approx 0.625$) является контрольным. Он соответствует силициду Mn_5Si_3, в котором в отсутствие остаточных примесей углерода наблюдается антиферромагнитное упорядочение при концентрациях $N_C < 2$ ат.% [10] и ФМ-упорядочение при $N_C > 2$ ат.%. Наконец, образец J0604 обладает достаточно близким к MnSi соотношением компонент.

Параметры структур $Si_{1-x}Mn_x/Al_2O_3(0001)$

Образец	Толщина пленки d, нм	Содержание Mn x	Удельное сопротивление при $T \approx 300$ К ρ_{xx}, мОм·см	Концентрация дырок при $T \approx 100$ К p, 10^{21} см$^{-3}$	Температуры Кюри ферромагнитных фаз[1)] T_{C1} (T_{C2}), К
J0806	55	0.44	0.77	4[2)]	ФМ отсутствует при $T \geq 100$ К
J0604	70	≈ 0.52	0.18	1.5	330
J2112	60	0.55	0.44	2.2	230 (490)
J0504	75	0.625	0.3	15	ФМ отсутствует при $T \geq 100$ К

[1)] Образец J2112 демонстрирует наличие двух ФМ-фаз.
[2)] В образце J0806 концентрация носителей заряда заметно возрастает с ростом температуры и достигает $1.2 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$ при $T \approx 300$ К.

На рис. 1 приведены фотоэлектронные спектры линий Si2p и Mn3p для образца J0604 в сравнении со спектрами для монокристалла MnSi, полученными в [9], а также со спектрами для образца с $x \approx 0.55$. Видно, что этот образец демонстрирует небольшой недостаток Si по сравнению с MnSi. Оценочное значение y для данного образца оказывается на несколько процентов меньше единицы и отвечает $x \approx 0.52$.

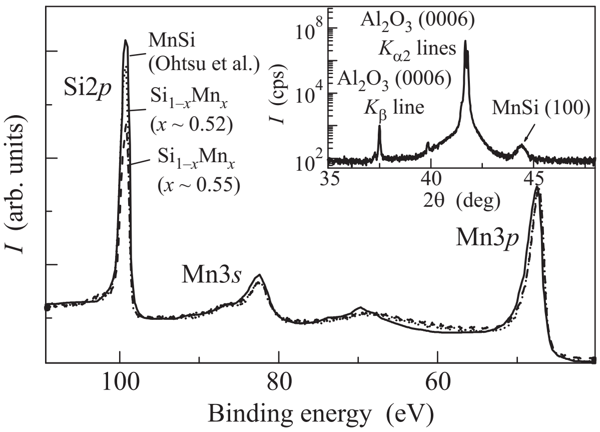

Рис. 1. Сравнение рентгеновских фотоэлектронных спектров линий Si2p и Mn3p для структур $Si_{1-x}Mn_x/Al_2O_3$ с $x \approx 0.52$ и 0.55, полученных после очистки поверхности ионами аргона в течение 60 с, со спектрами для монокристалла MnSi из [9]. На вставке – спектр рентгеновской дифракции для структуры $Si_{1-x}Mn_x/Al_2O_3$ с $x \approx 0.52$

Результаты рентгеновских дифракционных измерений для структуры $Si_{1-x}Mn_x/Al_2O_3(0001)$ с $x \approx$ ≈ 0.52 (образец J0604) представлены на вставке к рис. 1. Дифракционная кривая содержит интенсивные пики отражений от $Al_2O_3(0006)$ для линий Cu$K_{\alpha1}$, Cu$K_{\alpha2}$ и Cu$K_{\beta1}$. Кроме этих пиков, приведенная кривая содержит при угле $2\theta = 44.43°$ широкий пик от пленки MnSi(100) для линии CuK_α. Интегральной характеристикой структурного совершенства пленки является ширина кривой качания на половине высоты пика (FWHM$_\omega$). Для данной пленки параметр FWHM$_\omega$ при $2\theta = 44.43°$ составляет $\Delta\omega \approx 0.4°$, тогда как для монокристаллической пленки такой толщины величина FWHM$_\omega$ должна составлять около 250 угловых секунд. Столь широкий пик от пленки свидетельствует о сильной мозаичности исследуемой структуры, а также о содержании большого количества кристаллических дефектов.

На рис. 2 показаны температурные зависимости удельного сопротивления $\rho_{xx}(T)$ для структур из таблицы. Минимальное удельное сопротивление наблюдается для образца J0604, обладающего наименьшей нестехиометрией и, следовательно, наименьшим содержанием структурных дефектов. Однако падение сопротивления в этом образце с уменьшением темпе-

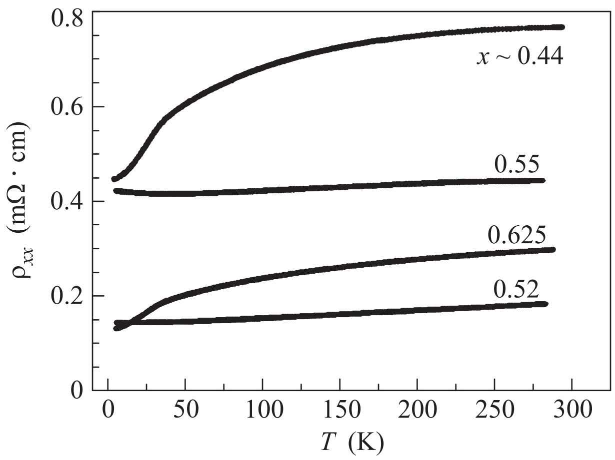

Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления для структур $Si_{1-x}Mn_x/Al_2O_3$ с различным содержанием Mn ($x \approx 0.44$, 0.52, 0.55 и 0.625)

ратуры от 300 до 5 К составляет всего лишь ≈ 1.3 раза. Это гораздо меньше, чем в случае кристаллов MnSi, в которых оно достигает 40–100 [11, 12]. Кроме того, в MnSi при $T < T_C^0 \approx 29$ К наблюдается область относительно сильного уменьшения сопротивления, тогда как в образцах с небольшим избытком Mn ($x \approx 0.52$ и 0.55) тенденция в поведении $\rho_{xx}(T)$ иная: ниже 30 К сопротивление испытывает насыщение (рис. 2). Заметим также, что для образца J0504 ($x \approx 0.625$) ниже 40 К в ρ_{xx} проявляется область резкого уменьшения сопротивления, что наблюдается в случае чистых пленок Mn_5Si_3 [10]. Это свидетельствует о малом содержании в наших образцах остаточных (неконтролируемых) примесей углерода. Далее мы покажем, что в этих условиях магнитные свойства образцов с небольшим избытком Mn ($x \approx 0.52$ и 0.55) кардинально отличаются от свойств монокристаллического MnSi.

Температурная зависимость намагниченности насыщения $M_s(T)$ для образца с наименьшим избытком Mn ($x \approx 0.52$), в котором проявляется одна магнитная фаза, приведена на рис. 3. (В образце с

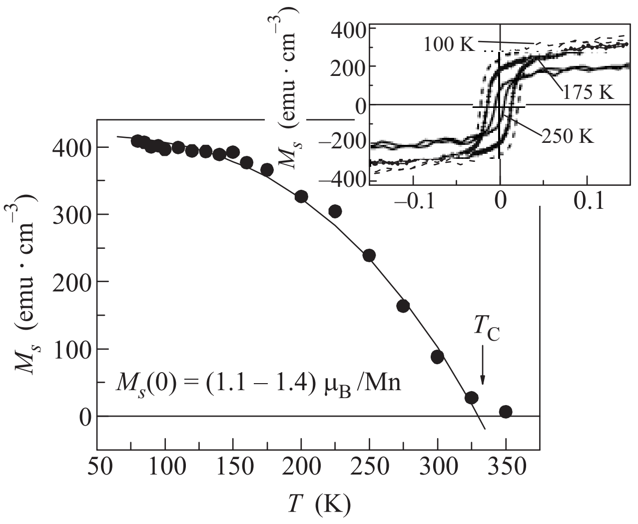

Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности насыщения для структуры $Si_{1-x}Mn_x/Al_2O_3$ J0604 ($x \approx \approx 0.52$). Символы – экспериментальные данные; сплошная линия – аппроксимация с помощью функции (1) с параметрами $n = 1.4$, $T_C = 330$ К и $T_C^0 = 30$ К. На вставке – зависимость намагниченности от магнитного поля для данного образца при $T = 100$, 175 и 250 К

$x \approx 0.55$ вид зависимости $M_s(T)$ имеет явный излом, указывающий на наличие двух магнитных фаз с различными температурами Кюри. Для оценки T_C этих фаз $M_s(T)$ аппроксимировалась с помощью часто используемой упрощенной функции Бриллюэна вида $M_s(T) = M_s(0)[1 - (T/T_C)^n]$ (обычно $n = 1.5-2.5$), что дает в этом образце значения $T_{C1} \approx 230$ К и $T_{C2} \approx 490$ К; см. таблицу.) Качественная подгонка в этом случае обеспечивается при использовании функции $M_s(T)$, полученной в [4] в рамках модели [3] для системы $Si_{1-x}Mn_x$ ($x \approx 0.35$):

$$M_s(T) \approx M_s(0)\{1 - [T(T - T_C^0)/T_C(T_C - T_C^0)]^n\}, \quad (1)$$

где $T_C^0 \approx 30$ К – "собственная" температура Кюри для MnSi. С использованием (1) для образца с $x \approx 0.52$ получаем $T_C \approx 330$ К, т.е. величину, на порядок большую, чем в случае MnSi. Существенно также, что в данном образце в магнитополевой зависимости намагниченности проявляется гистерезис вплоть до $T \approx 250$ К (см. вставку к рис. 3), которого в геликоидальном магнетике MnSi не наблюдается. Отметим, что магнитный момент на атом Mn, оцененный по намагниченности насыщения для образцов J0604 ($x \approx 0.52$) и J2112 ($x \approx 0.55$) в пределе низких температур, составляет $(1.1–1.4)\mu_B$ и $0.74\mu_B$ соответственно (нижняя оценка, $1.1\mu_B$, получена для плотности пленки $Si_{1-x}Mn_x$, равной плотности моносилицида MnSi). Между тем для стехиометрического MnSi момент на атом Mn в ФМ-области температур оказывается заметно меньше ($\approx 0.4\mu_B$) [6]. Это свидетельствует о возникновении в наших образцах дефектов с ЛММ.

В образце J0806 ($x \approx 0.44$) с недостатком Mn, так же как и в образце J0504 ($x \approx 0.625$) с сильным избытком Mn, ферромагнетизм в области температур $T \geq 100$ К не был обнаружен. Об этом свидетельствуют результаты исследований не только намагниченности, но и аномального эффекта Холла (АЭХ), представленные ниже.

Напомним, что в магнитных материалах холловское сопротивление R_H определяется суммой нормальной и аномальной компонент эффекта Холла:

$$R_H d = \rho_H = R_0 B + R_s M, \quad (2)$$

где d – толщина слоя магнитного материала, R_0 – константа нормального эффекта Холла, обусловленного силой Лоренца, который пропорционален магнитной индукции B, $R_s \propto (\rho_{xx})^\alpha$ – константа аномального эффекта Холла, пропорционального намагниченности M, $\alpha = 1$ в случае skew-scattering механизма АЭХ и $\alpha = 2$ для intrinsic и side-jump механизмов [13].

Исследования АЭХ в неупорядоченных магнитных полупроводниках (МП) играют ключевую роль в идентификации ФМ-состояния данных объектов [1, 13], хотя АЭХ представляет собой довольно сложное квантовое явление, природа которого обсуждается до сих пор [13]. 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 намагниченности [14, 15]. Другими словами, АЭХ характеризует магнитное упорядочение лишь той части магнитной подсистемы, которая в основном определяет спиновую поляризацию носителей и наиболее важна для приложений МП в спинтронике.

Результаты измерений зависимостей от B холловского сопротивления при различных температурах для образцов, параметры которых приведены в таблице, показаны на рис. 4. В образцах с небольшим

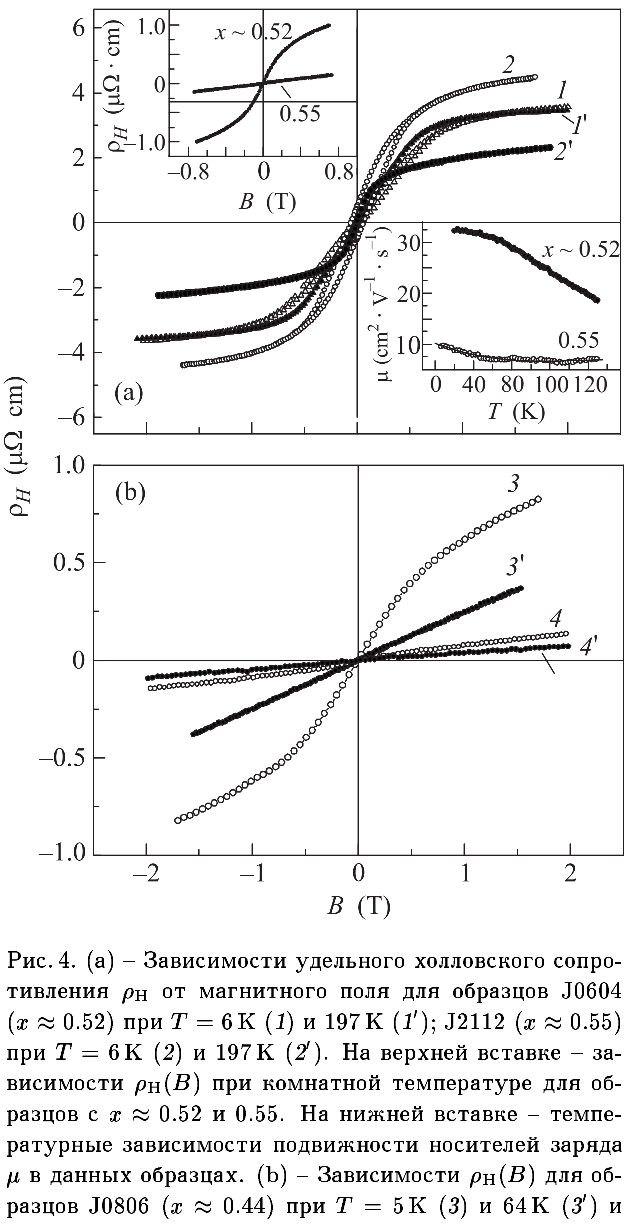

Рис. 4. (a) – Зависимости удельного холловского сопротивления ρ_H от магнитного поля для образцов J0604 ($x \approx 0.52$) при $T = 6$ K (*1*) и 197 K (*1'*); J2112 ($x \approx 0.55$) при $T = 6$ K (*2*) и 197 K (*2'*). На верхней вставке – зависимости $\rho_H(B)$ при комнатной температуре для образцов с $x \approx 0.52$ и 0.55. На нижней вставке – температурные зависимости подвижности носителей заряда μ в данных образцах. (b) – Зависимости $\rho_H(B)$ для образцов J0806 ($x \approx 0.44$) при $T = 5$ K (*3*) и 64 K (*3'*) и J0504 ($x \approx 0.625$) при $T = 66$ K (*4*) и 144 K (*4'*)

избытком марганца ($x \approx 0.52$ и 0.55) наблюдается ярко выраженный АЭХ, доминирующий над нормальной компонентой эффекта Холла (рис. 4a). При этом при $T = 6$ К АЭХ в них носит гистерезисный характер (кривые *1* и *2*). Интересно отметить (см. рис. 4a), что в образце J2112 АЭХ заметно (в ≈ 2 раза) падает при 197 К (кривая *2'*), тогда как в образце J0604, наиболее близком по составу к MnSi, величина аномальной компоненты эффекта Холла практически не изменяется в этом диапазоне температур; сравните кривые *1* ($T = 6$ К) и *1'* ($T = 197$ К). Более того, величина аномальной компоненты удельного холловского сопротивления $\rho_{\rm H}^a$ оказывается приблизительно в 5 раз выше, чем в ранее исследованных пленках $Si_{1-x}Mn_x$ с $x \approx 0.35$ [4]. Наконец, обратим внимание на то, что знак АЭХ во всех образцах положителен, тогда как в кристаллическом MnSi знак АЭХ отрицателен [11, 12]. Это указывает на заметные отличия полученных пленок от кристаллического силицида MnSi.

Напомним, что в образце с $x \approx 0.55$ обнаружены две ФМ-фазы с заметно отличающимися температурами Кюри. Сильное изменение в АЭХ для этого образца в диапазоне температур 6–200 К указывает на то, что его проводимость является перколяционной. Высокотемпературная магнитная фаза с $T_{\rm C2} \approx 490$ К в этом случае является только магнитоактивной в силу ее "разрывности". Другими словами, АЭХ для образца J2112 определяется низкотемпературной фазой с $T_{\rm C1} \approx 230$ К. Его падение в несколько раз при $T \approx 200$ К естественно связать с переходом этой фазы в парамагнитное состояние. В образце же J0604 наблюдается одна фаза с $T_{\rm C} \approx 330$ К. Поэтому отсутствие заметного изменения АЭХ в диапазоне температур 6–200 К вполне объяснимо. Данный вывод подтверждается результатами исследования эффекта Холла, выполненного при комнатной температуре (см. верхнюю вставку к рис. 4a). Видно, что АЭХ в этом случае наблюдается лишь для образца J0604 ($x \approx 0.52$). Важно отметить, что результаты исследования АЭХ хорошо коррелируют с данными измерений температурной и спектральной зависимостей магнитооптического эффекта Керра (они будут опубликованы отдельно совместно с результатами численных расчетов; см. ниже). В частности, эти измерения показывают, что доминирующей магнитооптической фазой в образце с $x \approx 0.55$ является фаза с $T_{\rm C1} \approx 230$ К.

Что касается образца J0806 ($x \approx 0.44$) с недостатком Mn и образца J0504 ($x \approx 0.625$) с сильным избытком Mn, то эффект Холла в них выше 100 К носит линейный характер (см. рис. 4b). В случае образца

J0806 ($x \approx 0.44$) АЭХ проявляется при гелиевой температуре (кривая *3*). Однако уже при 64 К эффект Холла в этом образце носит линейный характер (кривая *3'*). В образце J0504 ($x \approx 0.625$) небольшая аномалия в эффекте Холла наблюдается при 66 К (кривая *4*). При 144 К она полностью исчезает (кривая *4'*).

Для более детального понимания особенностей транспортных свойств и магнетизма изучаемых образцов $Si_{1-x}Mn_x$ мы дополнительно проанализировали температурное поведение нормальной компоненты эффекта Холла с целью получения информации о концентрации носителей заряда и их подвижности. Согласно (2) в сильных полях в условиях насыщения намагниченности зависимость $R_H(B)$ является линейной и определяется нормальной компонентой эффекта Холла, знак которой в нашем случае положителен (рис. 4), что соответствует дырочному типу проводимости, как в случае MnSi [11, 12].

Величина нормальной компоненты эффекта Холла находилась путем экстраполяции линейной зависимости кривых $R_H(B)$ в полях ≥ 1.2 Тл. По наклону этих зависимостей (величина R_0) была определена концентрация p дырок в образцах, значения которой при $T = 100$ К приведены в таблице. Обращает на себя внимание тот факт, что минимальная концентрация носителей ($1.5 \cdot 10^{21}$ и $2.2 \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$) достигается в образцах с небольшим избытком марганца: J0604 ($x \approx 0.52$) и J2112 ($x \approx 0.55$). При этом данная величина p существенно меньше (более чем на порядок), чем в случае MnSi, в котором $p \approx 3.78 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$ при $T = 300$ К и $p \approx 8.5 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$ при $T \leq 30$ К [11, 12]. Казалось бы, в этих условиях подвижность носителей заряда должна только уменьшаться по сравнению с MnSi, как это обычно происходит в вырожденных системах при введении в них заметного количества дефектов. В нашем случае, однако, ситуация оказалась обратной.

На нижней вставке к рис. 4а представлены зависимости подвижности носителей заряда μ от температуры для образцов $Si_{1-x}Mn_x$ с $x \approx 0.52$ и 0.55. В образце J0604 ($x \approx 0.52$) величина μ ниже 60 К практически не изменяется и составляет 31–32.5 см^2/В·с. Между тем в монокристаллическом MnSi при $T = 60$ К подвижность составляет всего лишь ≈ 2 см^2/В·с и возрастает до 28 см^2/В·с при $T = 4.2$ К [16], т.е. величина μ в MnSi меньше, чем в случае неупорядоченной пленки $Si_{1-x}Mn_x$ ($x \approx 0.52$). Даже в образце J2112 с $x \approx 0.55$, в котором беспорядок настолько велик, что проявляются эффекты фазового расслоения, подвижность $\mu \approx 7$ см^2/В·с при 60 К, т.е. заметно выше, чем в MnSi.

Таким образом, представленные выше данные показывают, что постоянная решетки a неупорядоченных слоев $Si_{1-x}Mn_x$ с $x \approx 0.52$ совпадает с аналогичным параметром для MnSi. При этом температура Кюри слоев $Si_{1-x}Mn_x$ с $x \approx 0.52$ оказывается на порядок выше, чем в случае MnSi. Удивительно также, что несмотря на существенный структурный беспорядок полученных пленок, заметно выше в них оказывается и подвижность носителей заряда.

4. Высокотемпературный ФМ, наблюдаемый в пленках $Si_{1-x}Mn_x$ с малым избытком Mn ($x \approx 0.52$), мы связываем с наличием двух факторов: 1) формированием дефектов с ЛММ; б) обменным взаимодействием между этими ЛММ по механизму [3]. Существование дефектов с ЛММ подтверждается численными расчетами, выполненными в рамках теории функционала электронной плотности полнопотенциальным линеаризованным методом присоединенных плоских волн (FLAPW) [17]. Обменно-корреляционные эффекты учитывались с помощью обобщенного градиентного приближения (GGA) [18]. Вычисление электронной структуры проводилось в суперячейках $(2 \times 2 \times 2)a^3$, включающих от 60 до 64 атомов. Положения всех атомов в суперячейках были оптимизированы. Зонные энергии и электронные волновые функции рассчитывались с включением эффектов спин-орбитального взаимодействия (СОВ). Интегрирование в k-пространстве выполнялось методом тетраэдров по $\sim 340k$-точкам в неприводимой части зоны Бриллюэна.

Расчеты электронных структур $Si_{1-x}Mn_x$ с избытком Mn, который моделировался вакансиями на Si-подрешетке (рис. 5), показывают, что при $x \approx 0.51$–0.53 средний магнитный момент на атом Mn в основном состоянии $m_{Mn} = (1.1$–$1.5)\mu_B$. Это значение существенно превышает величину $m_{Mn} \approx 0.4\mu_B$ для стехиометрического MnSi [6] и хорошо согласуется с результатами эксперимента (см. рис. 3). При этом пиковые значения m_{Mn} достигают $1.99\mu_B$, $2.58\mu_B$ и $3.32\mu_B$ при $x \approx 0.51$, 0.52 и 0.53 соответственно в позициях Mn вблизи Si-вакансий. На рис. 6 приведены плотности электронных состояний (ПЭС), рассчитанные для $Si_{1-x}Mn_x$ ($x \approx 0.51$, 0.52 и 0.53) в ФМ-фазах. Следует отметить, что во всех трех случаях реализуется полуметаллическое ФМ-состояние с целочисленным полным магнитным моментом на суперячейку, т.е. в спин-подзоне большинства электронов уровень Ферми попадает в узкую запрещенную щель (полупроводящее состояние), в то время как в спин-подзоне меньшинства электронов уровень Ферми пересекает зоны (металлическое состояние). Интересна также особенность ПЭС ниже уровня Ферми

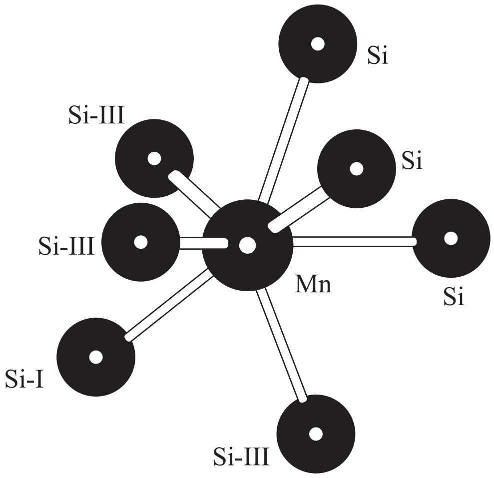

Рис. 5. Фрагмент суперячейки с атомом Mn, вблизи которого создаются Si-вакансии, и семью ближайшими соседями Si. Моновакансия создается на узле Si–I ($x \approx 0.51$). Три вакансии создаются на три узлах Si–III ($x \approx 0.52$). Четыре – на узле Si–I и трех узлах Si–III ($x \approx 0.53$)

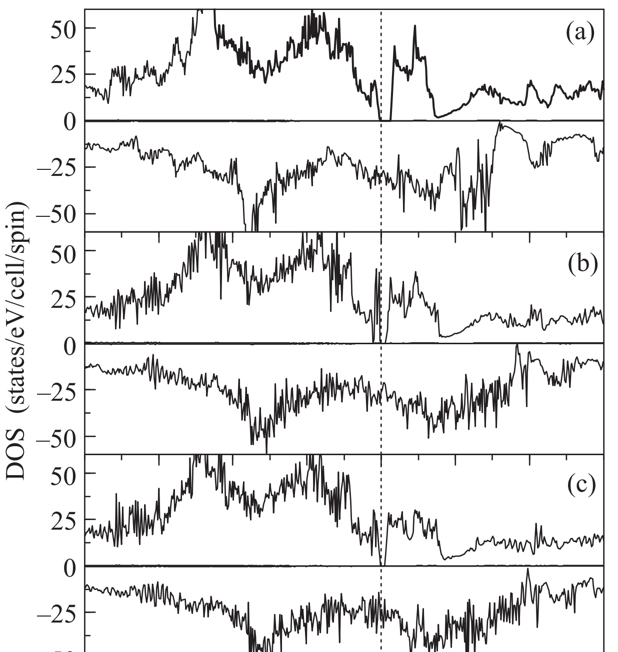

Рис. 6. Спин-поляризованные электронные плотности состояний $Si_{1-x}Mn_x$ с избытком Mn для концентраций $x \approx 0.51$ (a), 0.52 (b) и 0.53 (c). Сплошные линии – полные плотности состояний, пунктирная линия – уровень Ферми, совпадающий с нулевой энергией

для $x \approx 0.52$ (рис. 6b), где в спин-подзоне большинства электронов от потолка валентной зоны отщепляются две близко лежащие по энергии зоны, образующие локальный пик ПЭС и содержащие два электрона со спином вверх. Причины образования этого пика, а также результаты расчетов оптики и магнитооптики для $Si_{1-x}Mn_x$ с $x \approx 0.55$ будут опубликованы позднее.

Кроме того, мы провели для $Si_{1-x}Mn_x$ ($x \approx 0.52$) дополнительные расчеты по исследованию влияния замещения атома Si на атом Mn и внедрения одного атома Mn. При этом для получения указанных концентраций Mn нам потребовались суперячейки $(1 \times 2 \times 3)a^3$ и $(1 \times 1 \times 3)a^3$ соответственно. Как показали расчеты, оба случая (замещение и внедрение) не согласуются с экспериментом: при замещении атома Si на атом Mn средний магнитный момент на атом Mn $m_{\mathrm{Mn}} = 0.84\mu_{\mathrm{B}}$, а при внедрении он составляет $0.34\mu_{\mathrm{B}}$. В целом оба случая характерны тем, что в них реализуется не ферромагнитное, а ферримагнитное состояние, причем внедренный атом Mn – "магнитомертвый" ($m_{\mathrm{Mn}} = 0.09\mu_{\mathrm{B}}$), в то время как замещенный атом Mn обладает большим ($m_{\mathrm{Mn}} = -2.08\mu_{\mathrm{B}}$) антипараллельно направленным (по отношению к другим атомам Mn) локальным моментом.

Вернемся к объяснению природы высокотемпературного ФМ в нестехиометрических пленках $Si_{1-x}Mn_x$ ($x \approx 0.5$) с помощью модели [3]. Недавно в литературе появились серьезные аргументы [16, 19], ставящие под сомнение однозначную интерпретацию механизма магнитного упорядочения в стехиометрическом MnSi в рамках схемы [6]. В частности, на основе комплексного анализа экспериментальных данных по температурной и магнитополевой зависимостям сопротивления, а также электронного парамагнитного резонанса в [16] было предложено объяснение природы магнетизма в стехиометрическом MnSi в рамках модели, более сложной, чем [6], предполагающей наличие двух взаимодействующих компонент спиновой плотности ("зонной" и "локализованной"). Авторами [16, 19] была высказана гипотеза о формировании в системе вследствие сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия этих компонент локальных областей ближнего магнитного порядка – так называемых спиновых поляронов. На наш взгляд, не меньшее право на существование имеет и гипотеза о формировании состояния типа Кондо, поскольку речь идет о металлическом материале с достаточно большой концентрацией носителей заряда (дырок). Обе эти гипотезы объясняют малую величину эффективного магнитного момента на Mn в области низких температур и качественно согласуются с результатами

[7], свидетельствующими о серьезной перестройке электронного спектра системы при понижении температуры в парамагнитной фазе (ниже 50–60 К, но во всяком случае несколько выше "собственной" температуры Кюри). Подобная перестройка может сопровождаться появлением резонансов кондовского или спин-поляронного типов. Это должно приводить к существенному падению подвижности носителей. Не очень ясно, насколько сильно наличие указанных резонансов модифицирует механизм перехода к дальнему ФМ-порядку [6] в стехиометрическом MnSi, но данный вопрос выходит за рамки настоящей работы.

Более существенными для нас являются вопросы о существовании кондовских или спин-поляронных резонансов в изучаемых нестехиометрических пленках $Si_{1-x}Mn_x$ $(x \approx 0.5)$ в области высоких температур (выше 100 К) и о возможной модификации механизма высокотемпературного ФМ [3]. Выше было показано, что магнитные дефекты образуются в нестехиометрических пленках $Si_{1-x}Mn_x$ $(x \approx 0.5)$ уже при незначительном избыточном содержании Mn $(x \leq 0.55)$. При этом концентрация дырок в таком материале падает более чем на порядок по сравнению с монокристаллическим MnSi, а температура Кюри начинает превышать 300 К. Удивительным представляется то обстоятельство, что несмотря на заметную дефектность пленок $Si_{1-x}Mn_x$ даже при $x = 0.52$, следующую из данных рентгеновских измерений (ширина кривой качания $\Delta\omega = 0.4°$ при $2\theta = 44.43°$), подвижность дырок в них $\mu = (20-32.5)\,\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ в области температур 5–150 К оказывается намного выше, чем в монокристаллическом MnSi, где $\mu \approx 2\,\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при $T = 60$ К [16]. Эти факты мы объясняем разрушением кондовских или спин-поляронных резонансов в нестехиометрических пленках $Si_{1-x}Mn_x$ $(x \approx 0.5)$, по-видимому вследствие одновременных падения концентрации дырок и усиления эффектов их некогерентного рассеяния на магнитных дефектах. Заметим, что наличие подобных резонансов сильно увеличивает эффективную массу носителей заряда в стехиометрическом MnSi (до $17m_0$ при $T = 10$ К [20]). Таким образом, мы пока не видим никаких экспериментальных оснований для серьезной модификации модели [3] при объяснении высокотемпературного ФМ в нестехиометрических пленках $Si_{1-x}Mn_x$ $(x \approx 0.5)$.

В заключение заметим, что при сопоставлении расчетных значений эффективного магнитного момента на атом Mn с экспериментальными (см. рис. 3) необходимо иметь в виду склонность к образованию в пленках $Si_{1-x}Mn_x$ $(x \approx 0.5)$ антиферромагнитного силицида марганца Mn_5Si_3 [21]. Вклад в намагниченность от этой фазы линеен по полю и вычитается при анализе ФМ-компоненты намагниченности. Поэтому эффективные значения магнитного момента, приведенные для образца с $x \approx 0.55$, могут быть заниженными относительно расчетных.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ # 10-02-00698, 10-02-00118, 10-07-00492, 11-07-12063, 11-02-12200, 11-07-12050, 11-02-92478 и Министерства образования и науки РФ (госконтракты # 07.514.12.4033 и 16.513.11.3088).

1. S. Zhou and H. Schmidt, Materials **3**, 5054 (2010).
2. А. Ф. Орлов, А. Б. Грановский, Л. А. Балагуров и др., ЖЭТФ **136**, 703 (2009).
3. V. N. Men'shov, V. V. Tugushev, and S. Caprara, Phys. Rev. B **83**, 035201 (2011); В. Н. Меньшов, В. В. Тугушев, ЖЭТФ **140**, 140 (2011).
4. B. A. Aronzon, V. V. Rylkov, S .N. Nikolaev et al., Phys. Rev. B **84**, 075209 (2011); С. Н. Николаев, Б. А. Аронзон, В. В. Рыльков и др., Письма в ЖЭТФ **89**, 707 (2009).
5. S. Caprara, E. Kulatov, and V. V. Tugushev, Eur. Phys. J. B **85**, 149 (2012).
6. T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*, Springer, Berlin, 1985.
7. С. М. Стишов, А. Е. Петрова, УФН **81**, 1157 (2011).
8. Е. В. Хайдуков, О. А. Новодворский, В. В. Рочева и др., Письма в ЖТФ **37**, 39 (2011); А. А. Лотин, О. А. Новодворский, Е. В. Хайдуков и др., ФТП **44**, 439 (2010); О. А. Новодворский, А. А. Лотин, Е. В. Хайдуков, *Устройство для лазерно-плазменного напыления*, патент РФ на полезную модель # 89906, 20.12.2009, бюл. #35.
9. N. Ohtsu, M. Oku, A. Nomura et al., Appl. Surf. Sci. **254**, 3288 (2008).
10. C. Sürgers, M. Gajdzik, G. Fischer et al., Phys. Rev. B **68**, 174423 (2003); B. Gopalakrishnan, C. Surgers, R. Montbrun et al., Phys. Rev. B **77**, 104414 (2008).
11. M. Lee, Y. Onose, Y. Tokura, and N. P. Ong, Phys. Rev. B **75**, 172403 (2007); M. Lee, W. Kang, Y. Onose et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 186601 (2009).
12. A. Neubauer, C. Pfleiderer, R. Ritz et al., Physica B **404**, 3163 (2009).
13. N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda et al., Rev. Mod. Phys. **82**, 1539 (2010).
14. T. Dietl, in *Modern Aspects of Spin Physics, Lecture Notes in Physics* (ed. by W. Potz, J. Fabian, U. Hohenester), v. 712, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007, p. 1.
15. В. В. Рыльков, Б. А. Аронзон, Ю. А. Данилов и др., ЖЭТФ **127**, 838 (2005).

16. С. В. Демишев, А. В. Семено, А. В. Богач и др., Письма в ЖЭТФ **93**, 231 (2011); S. V. Demishev, V. V. Glushkov, I. I. Lobanova et al., Phys. Rev. B **85**, 045131 (2012).
17. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen et al., Wien2k, *An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001.
18. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
19. V. G. Storchak, J. H. Brewer, R. L. Lichti et al., Phys. Rev. B **83**, 140404(R) (2011).
20. F. P. Mena, D. van der Marel, A. Damascelli et al., Phys. Rev. B **67**, 241101(R) (2003).
21. A. B. Gokhale and R. Abbaschian, Bulletin of Alloy Phase Diagrams **11**(5), 468 (1990).