

ФЕРРОМАГНЕТИКИ НА ОСНОВЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ GaSb, InSb, Ge И Si, ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ПРИМЕСЯМИ МАРГАНЦА ИЛИ ЖЕЛЕЗА ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЫ

Е. С. Демидов^{а}, В. В. Подольский^б, В. П. Лесников^б,
М. В. Сапожников^с, Д. М. Дружнов^а, С. Н. Гусев^а,
Б. А. Грибков^с, Д. О. Филатов^а, Ю. С. Степанова^а, С. А. Левчук^а*

^а *Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
603021, Нижний Новгород, Россия*

^б *Научно-исследовательский физико-технический институт
при Нижегородском государственном университете им. Н. И. Лобачевского
603021, Нижний Новгород, Россия*

^с *Институт физики микроструктур Российской академии наук
603950, Нижний Новгород, Россия*

Поступила в редакцию 11 мая 2007 г.

Приводятся и обсуждаются данные измерений свойств тонких (30–100 нм) слоев разбавленных магнитных полупроводников на основе алмазоподобных соединений A^3B^5 (InSb, GaSb) и элементарных полупроводников Ge и Si, легированных до 15% $3d$ -примесями марганца и железа. Слои получены осаждением из лазерной плазмы на подогретые монокристаллические подложки арсенида галлия или сапфира. Ферромагнетизм слоев с температурой Кюри до 500 К проявился в наблюдениях ферромагнитного резонанса, аномального эффекта Холла, магнитооптического эффекта Керра. Разбавленные магнитные полупроводники имеют на два порядка большую подвижность носителей тока по сравнению с ранее известными наиболее высокотемпературными магнитными полупроводниками — халькогенидами меди и хрома. Обсуждается различие в температурном изменении намагниченности в разбавленных полупроводниках на основе A^3B^5 , Ge и Si. Наблюдалась сложная структура спектра ферромагнитного резонанса в Si:Mn/GaAs. Результаты магнитно-силовой микроскопии показали слабую корреляцию между рельефом поверхности и магнитной неоднородностью, что свидетельствует о том, что ферромагнетизм обусловлен твердым раствором $3d$ -примеси, а не включениями ферромагнитной фазы.

PACS: 75.50.Pp, 71.55.Eq, 76.50.+g, 78.20.Ls, 72.20.Mu

1. ВВЕДЕНИЕ

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) на основе легированных $3d$ -примесями группы железа алмазоподобных кристаллов с ферромагнитным упорядочением спинов $3d$ -ионов вызывают большой интерес в связи с перспективами создания на их основе новых устройств спинтроники с совмещением полезных свойств

полупроводника и ферромагнетика [1]. По сравнению с ферромагнитными металлами ожидается ряд преимуществ РМП на основе алмазоподобных кристаллов. Имеется принципиальная возможность полной спиновой поляризации носителей тока путем изменения содержания примесей [2]. Возможна на порядки превосходящая длина спиновой диффузии, вследствие большей подвижности носителей тока в более совершенной кристаллической решетке с ковалентной связью. Практически привлекательной является применимость наиболее распространен-

*E-mail: demidov@phys.unn.ru

ной кремниевой технологии для синтеза РМП на основе алмазоподобных полупроводников, особенно на основе Ge и Si. Для спинтроники важна возможность использования давно применяемой для алмазоподобных полупроводников технологии эпитаксиального наращивания тонких пленок для получения минимально дефектной границы между РМП и немагнитным полупроводником и достижения максимальной эффективности спиновой инжекции из РМП в немагнитный полупроводник.

Ранее [3, 4] была показана возможность получения осаждением из лазерной плазмы эпитаксиальных слоев соединений A^3V^5 — антимонидов галлия и индия, арсенида индия с примесью марганца на подложке из полужолирующего GaAs, в которых при температурах до 500 К проявлялись признаки ферромагнетизма. Характерные для лазерной технологии сверхвысокая скорость кристаллизации, нанометровая толщина слоев и ориентирующее влияние подложки обеспечивают сильное пересыщение твердого раствора $3d$ -примесью. В таких слоях толщиной 30–100 нм наблюдались аномальный эффект Холла, ферромагнитный резонанс (ФМР) и нелинейный магнитооптический эффект Керра. Сообщалось [5] о возможности лазерного синтеза тонких (толщиной 50–110 нм) слоев РМП на основе Ge и Si на подогретых до 200–480 °С монокристаллических подложках арсенида галлия или сапфира. Ферромагнетизм слоев, высокие магнитная и акцепторная активности Mn в Ge, Mn и Fe в Si проявились в наблюдениях при 77–500 К магнитооптического эффекта Керра, аномального эффекта Холла, высокой дырочной проводимости и ФМР. По данным ФМР точка Кюри для Ge:Mn/GaAs, Si:Mn/GaAs и Si:Fe/Al₂O₃ была соответственно не ниже 420, 500 и 270 К. Важно отметить, что вариант синтеза ферромагнитного кремния с примесью марганца является уникальным, поскольку из всех бинарных силицидов только железо с кремнием образует ферромагнитные сплавы [5]. В настоящей работе приводятся и обсуждаются новые данные измерения ФМР и эффекта Холла для тонких слоев InSb:Mn, GaSb:Mn, Ge:Mn, Si:Fe, Si:Mn в более широком интервале температур, данные магнитно-силовой микроскопии о морфологии поверхности и пространственном распределении намагниченности в исследованных пленках.

Выбор марганца и железа в качестве легирующих примесей может быть оправдан на основе известных [6–8] закономерностей в уровнях перезарядки $3d$ -примесей в алмазоподобных полупроводниках. Приведенная согласно работе [8] схе-

ма уровней перезарядки на рис. 1 показывает, что марганец в соединениях A^3V^5 , марганец и железо в Ge и Si действуют как мелкие акцепторы, поставляющие максимальную концентрацию дырок в валентную зону. При этом возможно высокоспиновое половинное или почти половинное заполнение $3d$ -оболочки примесных ионов марганца или железа. Это важно для механизма Рудермана–Киттеля–Касуя–Иосиды (РККИ) ферромагнитного обменного взаимодействия между магнитными ионами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Лазерное напыление слоев толщиной 30–80 нм проводилось, как и в работах [3–5], на подогретые до 200–480 °С пластины полужолирующего GaAs, кремния или сапфира. Содержание $3d$ -примеси контролировалось рентгеноспектральным анализом с электронным возбуждением. Исследования магнитных и транспортных свойств проводились теми же методами, что и в работах [3–5]. Измерения морфологии поверхности и пространственного распределения намагниченности слоев проводились методом магнитно-силовой микроскопии с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Pro производства компании NT-MDT (Зеленоград, Россия) по двухпроходной методике. Каждая линия растрового изображения поверхности образца сканировалась дважды. Первый проход осуществлялся в полуконтактной моде в режиме постоянной силы, при этом записывалась топография поверхности образца. По окончании сканирования каждой линии обратная связь отключалась, зонд поднимался на высоту z_0 , которая варьировалась от 10 до 100 нм, и осуществлялся второй проход по траектории, записанной на первом проходе. Во время второго прохода регистрировался сдвиг фазы колебаний кантилевера, вызванный силой магнитного взаимодействия со стороны образца, относительно фазы генератора возбуждения. Использовались Si-зонды производства компании NT-MDT марки NSG-11 с кобальтовым покрытием. Намагничивание зондов проводилось при помощи специального устройства производства компании ThermoMicroscopes (США), представлявшего собой разрядник (колебательный контур из катушки и конденсатора), через который пропускался ток подмагничивания (т. е. принцип действия устройства был аналогичен принципу действия головок стирания–подмагничивания, используемых, например, в магнитофонах). Ось зонда при намагничи-

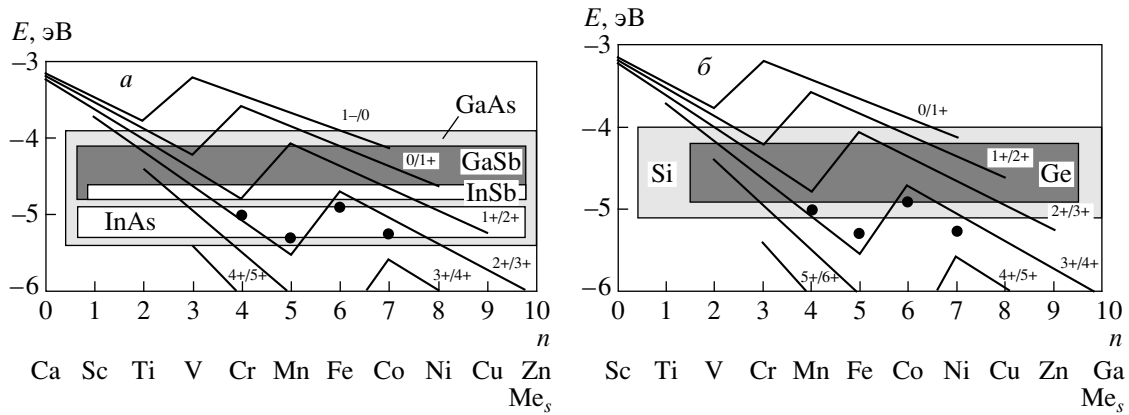


Рис. 1. Схемы уровней перезарядки $3d$ -ионов замещения Me_s в соединениях A^3B^5 (а) и на основе германия и кремния (б) относительно вакуумного нуля электронов согласно работе [8]. Серыми полосами показаны запрещенные зоны, ломаными линиями — не расщепленные кристаллическим полем уровни для различных изменений зарядового состояния иона замещения (например, $2+/3+$ означает изменение зарядового состояния $2+ \leftrightarrow 3+$), точками — первые акцепторные уровни с учетом кристаллического расщепления (в случае соединений A^3B^5 это экспериментальные уровни, для Ge и Si точки проставлены по аналогии с A^3B^5). Символом n обозначено число электронов в d -оболочке иона в зарядовом состоянии $2+$ для $3d$ -иона, замещающего компонент А в соединениях A^3B^5 , и в состоянии $3+$ для $3d$ -иона замещения в германии и кремнии

вании была параллельна постоянной составляющей магнитного поля в катушке. При дальнейших расчетах силы магнитного взаимодействия зонда с образцом предполагалось, что магнитный момент зонда был параллелен его оси. Калибровка зондов (измерение их магнитного момента) проводилась с использованием в качестве калибровочного образца рабочего зазора универсальной головки кассетного магнитофона типа 3D24N. Методика калибровки приведена в работе [9]. Для описания взаимодействия зонда с образцом использовались как дипольное, так и монопольное приближение. Было установлено, что в условиях нашего эксперимента монопольное приближение, в отличие от дипольного [9], более точно описывает взаимодействие зонда с образцом, на основании чего оно и использовалось при количественном анализе результатов измерений методом магнитно-силовой микроскопии, проведенных в данной работе.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Во всех рассматриваемых слоях РМП InSb:Mn, GaSb:Mn, Ge:Mn, Si:Mn и Si:Fe введение $3d$ -примеси привело к существенной дырочной проводимости. В магнитно-электрических измерениях характерный для ферромагнетиков аномальный эффект Холла

при 77 К проявлялся в виде нелинейной гистерезисной зависимости постоянной Холла R_H от индукции B магнитного поля. Ярко выраженный аномальный эффект Холла для слоев РМП InSb:Mn, GaSb:Mn с рентгеноспектральным содержанием марганца около 6% наблюдался в работе [4], для слоев Ge:Mn с содержанием марганца $N_{Mn} = 13\%$ и Si:Mn с $N_{Mn} = 15\%$ — в работе [5].

Согласно данным измерений элементного состава, ФМР, удельного сопротивления ρ , эффекта Холла, расчета концентрации p дырок и их подвижности μ , пленки имеют при комнатной температуре параметры, приведенные в таблице. Концентрация магнитной доли $3d$ -примеси, N_{Mn} или N_{Fe} , определялась из данных измерений ФМР при перпендикулярной и параллельной ориентациях магнитного поля [3, 4], точка Кюри T_c — также из данных ФМР по максимуму температуры, при которой наблюдался спектр и проявлялась его анизотропия. Для сравнения приведены параметры ранее известных наиболее высокотемпературных магнитных полупроводников с точкой Кюри выше комнатной температуры из книги [10].

Как видно из таблицы, во всех случаях марганец и железо проявляют высокую магнитную активность и электрическую активность как мелкие акцепторы в согласии с диаграммами на рис. 1. Магнитная доля $3d$ -примеси близка к ее полной

Параметры слоев РМП на основе алмазоподобных полупроводников в сравнении с ранее известными [10] магнитными полупроводниками с точкой Кюри выше комнатной температуры

Состав	$N_{\text{Mn,Fe}}, 10^{20} \text{ см}^{-3}$	$T_c, \text{ К}$	$\rho, (293 \text{ К}), 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$	$p, 10^{20} \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
GaSb:6%Mn/GaAs	20	> 500	7	7.7	12
InSb:Mn/GaAs	3	> 500	40	1.3	12
Ge:13%Mn/GaAs	12	420	40	0.66	23
Si:15%Mn/GaAs	46	> 500	2.5	7.5	33
Si:Fe/Al ₂ O ₃	> 50 (77 К)	250	≈ 1	—	—
CuCr ₂ S ₃ Se [10]	—	310	400	6 (100 К)	0.15 (100 К)
CuCr ₂ S ₂ Se ₂ [10]	—	369	100	20 (100 К)	0.2 (100 К)

концентрации. Концентрация привносимых дырок $p \approx 10^{20}\text{--}10^{21} \text{ см}^{-3}$ составляет от 10 до 60% магнитной доли $3d$ -примеси. При таких концентрациях дырок энергия Ферми в вырожденном РМП имеет величины 0.1–0.3 эВ, что больше kT при комнатной температуре и чем необходимо для РККИ-ферромагнетизма. Интересно отметить, что в Si:Mn подвижность дырок в полтора раза выше, чем в Ge:Mn, где их в единице объема на порядок меньше. Слои Si:Mn являются рекордсменами по электропроводности, концентрации и подвижности носителей тока. Последний столбец таблицы показывает, что новые РМП на основе алмазоподобных полупроводников имеют на два порядка большую подвижность носителей тока по сравнению с ранее известными магнитными полупроводниками — халькогенидами меди и хрома с точкой Кюри выше комнатной температуры.

Ферромагнетизм слоев РМП на основе алмазоподобных полупроводников (см. таблицу) был подтвержден данными измерений не только аномального эффекта Холла и ФМР, но и нелинейного гистерезисного магнитооптического эффекта Керра, часть которых приводилась ранее [3–5].

Подробные измерения ФМР при пониженных температурах (77–293 К) подтвердили общее немотонное изменение намагниченности с максимумом T_m при 390 и 270 К соответственно для слоев InSb:Mn/GaAs и GaSb:Mn/GaAs — антимонидов индия и галлия. На рис. 2а приведены данные для GaSb:Mn/GaAs.

Иной характер температурного смещения спектров ФМР имеет место для ферромагнитных слоев на таких же подложках GaAs на основе германия и кремния. Для Ge:Mn и Si:Mn при повышении темпе-

ратуры (начиная с 77 К) наблюдалось монотонное уменьшение магнитного момента. Оно проявилось на рис. 2б, в в монотонном сдвиге линий ФМР в сторону меньших полей с ростом температуры. Аналогичное изменение ФМР имеет место в интервале температур 77–270 К для слоев Si:Fe на подложках из сапфира (Al₂O₃). Это различие в температурном изменении намагниченности в соединениях A³B⁵ и элементарных полупроводниках может быть качественно объяснено в рамках РККИ-механизма и представлений теории среднего поля [1] относительным смещением энергетических уровней $3d$ -примеси и краев зон полупроводника. В антимонидах индия и галлия, InSb и GaSb (см. рис. 1), первый акцепторный уровень является резонансным, располагается на глубине примерно на 0.6 эВ ниже потолка валентной зоны. Ниже T_m с ростом температуры возрастает степень ионизации атомов марганца вследствие роста эффективной плотности состояний валентной зоны и энергетического сдвига ее потолка E_v вверх из-за термического сужения запрещенной зоны. Это приводит к росту намагниченности с ростом доли ионов марганца со спином 5/2, что проявляется в сдвиге спектра ФМР в сторону больших полей на рис. 2а. При температуре свыше 390 К для GaSb:Mn или 270 К для InSb:Mn происходит обычное разрушение спинового порядка из-за термического выравнивания долей спин-поляризованных дырок. В РМП на основе элементарных полупроводников Ge и Si концентрация $3d$ -примеси в два с лишним раза выше, чем в GaSb:Mn, и еще выше, чем в InSb:Mn. Поэтому указанный рост степени ионизации $3d$ -примесных атомов может приводить к противоположному эффекту из-за усиления непосредственного контактного антиферромагнитного взаи-

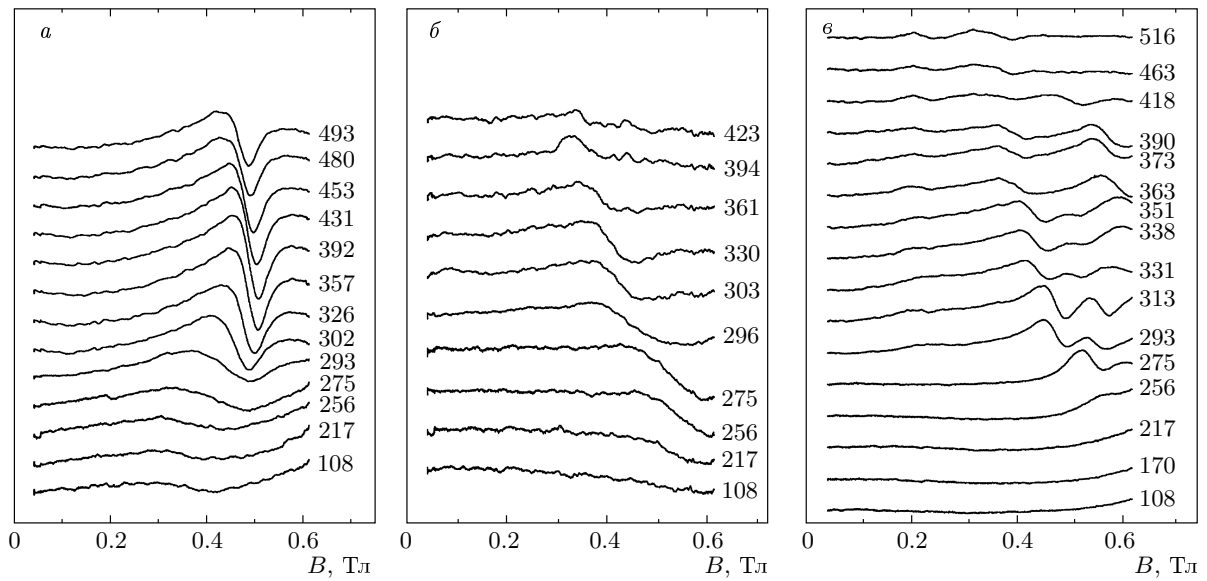


Рис. 2. Спектры ФМР образцов GaSb:Mn/GaAs (а), Ge:Mn/GaAs (б) и Si:Mn/GaAs (в), ориентированных перпендикулярно магнитному полю при различных температурах (в градусах Кельвина), приведенных около кривых. По оси ординаты отложена в относительных единицах (шкала не показана) амплитуда Y' первой производной спектра поглощения ФМР (кривые смещены по вертикали для наглядности)

модействия спинов $3d$ -ионов. Это вместе с термическим разрушением спиновой поляризации дырок приводит к монотонному сдвигу линий ФМР в сторону малых полей на рис. 2б, в. Следует отметить, что по крайней мере для Ge:Mn и Si:Mn влияние состояний валентной зоны должно быть слабее в связи с тем, что $3d$ -примесная зона, согласно рис. 1, находится на самом краю валентной зоны матричного кристалла.

В отличие от результатов работы [5], последующие более детальные низкотемпературные измерения показали, что спектр ФМР пленок Si:Mn имеет еще более сложную структуру. Как видно на рис. 2в, спектр содержит больше двух пиков поглощения. Их положение и соотношение амплитуд меняются с температурой. Высказанное в работе [5] предположение о возможном проявлении доменной структуры в слоях РМП нуждается в дальнейшем изучении. Других вариантов объяснения пока нет.

В слоях Si:Fe на подложках из монокристаллического сапфира (Al_2O_3) аномальный эффект Холла и ФМР ярко проявились при 77 К. Слои обладают высокой дырочной проводимостью, удельное сопротивление слоев Si:Fe при 77 и 300 К не превышает 10^{-3} Ом · см. Наблюдалась сильная анизотропия спектров ФМР при вращении образца. По данным ФМР концентрация магнитоактивного железа

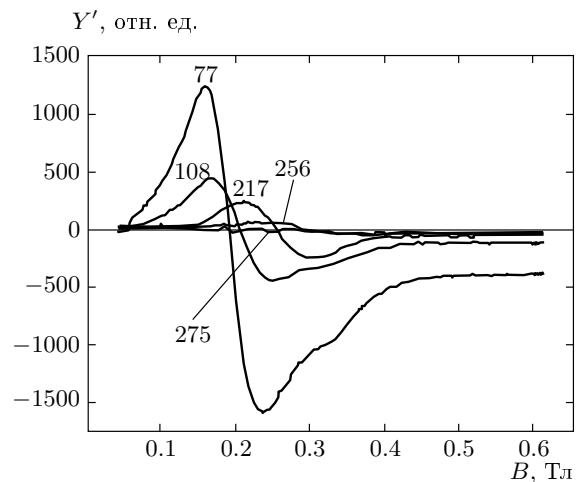


Рис. 3. Спектры ФМР слоя Si:Fe толщиной 50 нм на сапфире при различных температурах, указанных в градусах Кельвина около кривых. Магнитное поле ориентировано параллельно плоскости образца

в кремнии при 77 К составляет около 10^{21} см $^{-3}$. На рис. 3 показаны температурные зависимости ФМР слоев Si:Fe/ Al_2O_3 , согласно которым температура Кюри составляет около 250 К.

Результаты измерений топографии методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и простран-

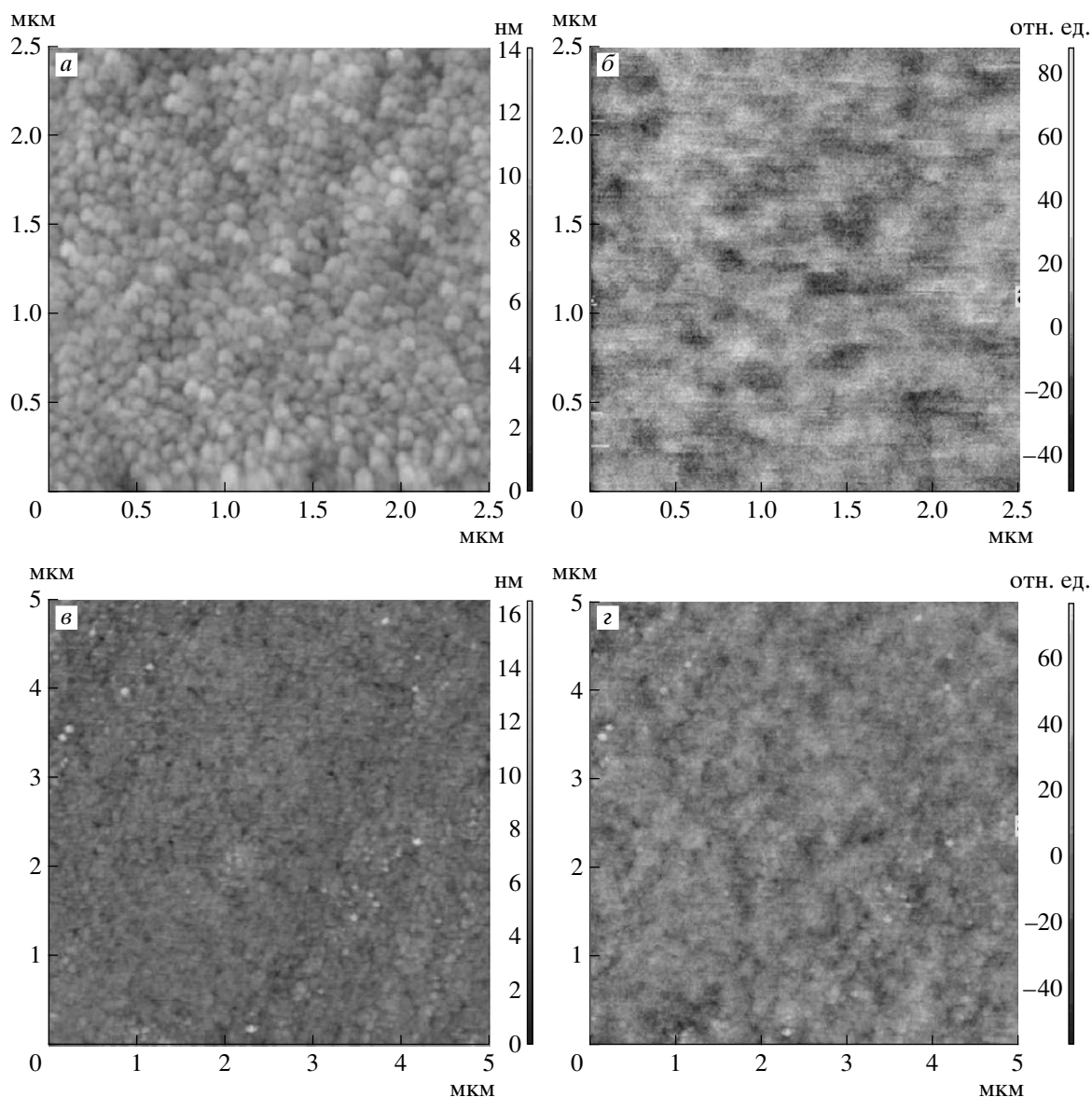


Рис. 4. Топография по АСМ-данным (а, в) и МСМ-изображения (б, г) поверхности слоев РМП на подложках из арсенида галлия для GaSb:Mn/GaAs, размер кадра $2.5 \times 2.5 \text{ мкм}^2$ (а, б) и Si:Mn/GaAs, размер кадра $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ (в, г)

ственного распределения намагниченности по поверхности пленок GaSb:Mn/GaAs и Si:Mn/GaAs методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ) представлены на рис. 4. Шероховатость поверхности обусловлена образованием капель в процессе термализации частиц лазерной плазмы. Из АСМ-топографии и МСМ-изображений видна слабая корреляция между рельефом поверхности и латеральным распределением намагниченности пленки. Магнитная неоднородность оказалась более крупномасштабной, что может свидетель-

ствовать о том, что ферромагнетизм обусловлен твердым раствором $3d$ -примеси, а не включениями ферромагнитной фазы. Характерные размеры неоднородностей намагниченности в слоях GaSb:Mn и Si:Mn близки по величине, хотя неровности поверхности кремневой пленки существенно мельче. В случае слоев Si:Mn/GaAs были проведены АСМ- и МСМ-измерения на поверхности поперечного скола структур. Результаты измерений на структуре Si:Mn/GaAs показаны на рис. 5. На рис. 5а, в наблюдается обычный для монокристалла Si скол

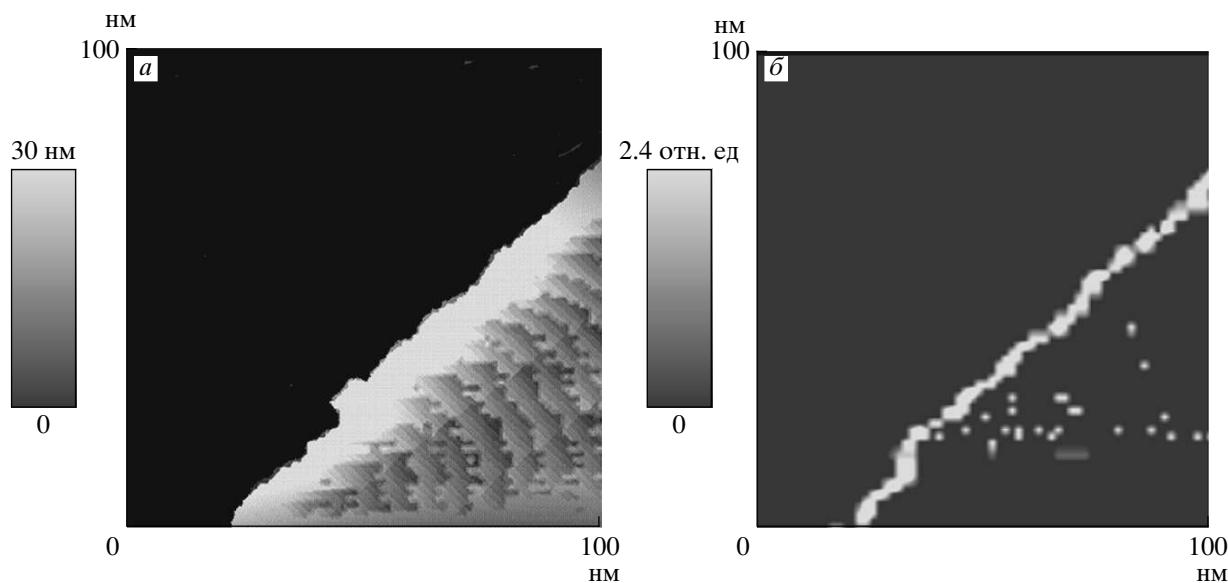


Рис. 5. Топография поверхности по АСМ-данным (а) и МСМ-изображение (б) поперечного скола пленки Si:Mn толщиной 50 нм на подложке GaAs. Согласно калибровке максимальное значение относительных единиц на шкале интенсивности МСМ-изображения соответствует градиенту магнитного поля $2.4 \cdot 10^7$ Э/м

края пленки, мелкозернистость поликристалла не проявляется в пределах толщины слоя РМП. На рис. 5б, 2 видна практически однородная намагниченность слоя РМП по глубине. Наблюдаются лишь отдельные точечные неоднородности магнитного поля.

Отметим, что на изображении скола структуры на рис. 5б, 2 всплеск МСМ-сигнала на краю скола является свойственным микрозондовым измерениям артефактом и не свидетельствует о сегрегации ферромагнитной фазы на поверхности эпитаксиального слоя.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показана возможность лазерного синтеза РМП на основе соединений A^3B^5 (GaSb, InSb), германия и кремния, легированных до 10–15 ат. % марганцем или железом. Примеси группы железа выбраны согласно данным об электронных уровнях 3d-атомов в полупроводниках как наиболее предпочтительные для реализации в этих полупроводниках ферромагнетизма по механизму РККИ. Ферромагнетизм слоев, высокие магнитная и акцепторная активности Mn и Fe проявились в наблюдениях при 77–500 К эффекта Керра, аномального эффекта Холла, высокой дырочной проводимости и анизотропного ферромагнитного

резонанса. РМП на основе алмазоподобных полупроводников имеют на два порядка большую подвижность носителей тока по сравнению с ранее известными магнитными полупроводниками — халькогенидами меди и хрома с точкой Кюри выше комнатной температуры. По данным ФМР точка Кюри в GaSb:Mn, InSb:Mn на подложках GaAs была не ниже 500 К, в Ge:Mn, Si:Mn на подложках GaAs и Si:Fe на Al_2O_3 — соответственно не ниже 420, 500 и 260 К. В случаях антимонидов GaSb:Mn, InSb:Mn полевой сдвиг ФМР с температурой был немонотонным, для РМП Ge:Mn, Si:Mn на подложках GaAs и Si:Fe на Al_2O_3 линии ФМР монотонно сдвигались в область больших полей с понижением температуры. Данные МСМ в сочетании с высокой электрической активностью 3d-примеси свидетельствуют, что ферромагнетизм обусловлен твердым раствором 3d-примеси, а не включениями ферромагнитной фазы. В случае Si:Mn это подтверждается и тем, что из всех бинарных силицидов только железо с кремнием образует ферромагнитные сплавы.

Работа выполнена при поддержке программы «Университеты России» (грант № UR01.01.174), РФФИ (грант № 05-02-17362), программы РАН «Спинзависимые эффекты в твердых телах и спинтроники», Международного научно-технического центра (грант № G1335), ведомственной целевой

программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Федерального агентства по образованию РФ (грант № РНП.2.2.2.2.4737) и совместной российско-американской программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (грант № RUX0-001-NN-06).

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Jungwirth, Jairo Sinova, J. Mašek et al., *Rev. Mod. Phys.* **78**, 809 (2006).
2. J. F. Gregg, I. Petej, E. Jouguet, and C. Dennis, *J. Phys. D* **35**, R121 (2002).
3. Ю. А. Данилов, Е. С. Демидов, Ю. Н. Дроздов и др., *ФТП* **39**, 8 (2005).
4. Yu. A. Danilov, E. S. Demidov, Yu. N. Drozdov et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **300**, e24 (2006).
5. Е. С. Демидов, Ю. А. Данилов, В. В. Подольский и др., *Письма в ЖЭТФ* **83**, 664 (2006).
6. P. Vogl and J. M. Baranjski, *Acta Phys. Pol. A* **67**, 133 (1985).
7. A. Zunger, *Sol. St. Phys.* **39**, 275 (1986).
8. Е. С. Демидов, *ФТТ* **34**, 37 (1992).
9. Д. О. Филатов, Е. И. Малышева, *Поверхность* вып. 6, 1 (2007).
10. Л. И. Королева, *Магнитные полупроводники*, Изд-во МГУ, Москва (2003).