

Высокотемпературный алмазоподобный ферромагнетик на основе Si с самоорганизованным сверхрешеточным распределением примеси Mn

Е. С. Демидов¹⁾, Е. Д. Павлова, А. И. Бобров

Нижегородский государственный университет им. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

Поступила в редакцию 15 октября 2012 г.

С применением высокоразрешающей локальной электронной микроскопии и дифракции исследована кристаллическая структура наноразмерных пленок разбавленного магнитного полупроводника Si:Mn с температурой Кюри ≈ 500 К, полученных импульсным осаждением из лазерной плазмы. Ферромагнетизм Si:Mn с высокой электрической и полной магнитной активностью Mn проявился в ферромагнитном резонансе, аномальном эффекте Холла и магнитооптическом эффекте Керра. Установлено, что неравновесная лазерная технология позволяет достичь сверхпересыщения твердого раствора Mn до 15% в положении замещения в кремнии с сохранением алмазоподобной кристаллической структуры и эпитаксиальным ростом пленок Si:Mn. При этом имеет место самоорганизованное формирование сверхрешеточной структуры с периодом, равным утроенному расстоянию между ближайшими атомными слоями (110) и интервалу между слоями (110), которые легированы атомами Mn и ориентированы вдоль направления роста пленки Si:Mn.

Первые ферромагнитные так называемые разбавленные магнитные полупроводники (РМП) на основе соединений II–VI, легированных Mn, были разработаны в 90-х годах прошлого столетия [1, 2]. Приблизительно в это же время появились первые результаты синтеза при сравнительно низкой температуре (250 °С) методом молекулярно-лучевой эпитаксии РМП на основе соединений III–V вида $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ и $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ с атомной долей примеси марганца $x \approx 0.05$ [3]. В настоящее время имеется множество публикаций, посвященных эпитаксиальным слоям РМП $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ с совершенной кристаллической структурой. Однако максимальная точка Кюри этого ферромагнетика оказалась ниже комнатной температуры. Она располагается не выше 170 К [4]. Особенно интересными с практической точки зрения являются РМП на основе элементарного полупроводника кремния в связи с преимущественным распространением кремниевой технологии. Предпринимались неоднократные попытки синтеза ферромагнитного РМП на основе кремния, легированного 3d-примесями. Задача синтеза такого РМП является еще более сложной, чем в случае соединений III–V. Близкая к равновесной растворимость примесей середины 3d-ряда элементов группы железа в Si (около 10^{16} см^{-3}) оказывается на два порядка ниже. Эти примеси преимущественно занимают положение внедрения и проявляют донорные свойства [5, 6]. Впервые монокристаллические слои Si:Mn/Si с 5% Mn с проявлени-

ем ферромагнетизма по данным намагниченности до 400 К были получены электронно-лучевым осаждением [7, 8]. Однако они оказались сравнительно высокоомными ($0.25\text{--}2.5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) с полупроводниковым поведением, $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$. Это означает недостаточную для достижения вырожденного состояния полупроводника концентрацию носителей тока. Последнее необходимо для существования поверхности Ферми и реализации считающегося в настоящее время наиболее вероятным механизма ферромагнитного спинового упорядочения магнитных 3d-ионов в РМП путем косвенного обменного взаимодействия Рудермана–Киттеля–Касуйи–Иосиды (РККИ) через носители тока – дырки [9, 10]. Отсутствие вырождения, т.е. концентрация носителей тока в кремнии ниже 10^{20} см^{-3} , означает, что ферромагнетизм слоев в [7, 8] обусловлен некими включениями второй фазы. Впервые электрографически совершенные (без включений второй фазы) монокристаллические слои кремния с концентрацией примеси марганца от 2 до 5% были сформированы имплантацией ионов Mn^+ с энергией 200 кэВ и дозами $5 \cdot 10^{15}\text{--}5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ с последующим 5-минутным отжигом при 600–900 °С в атмосфере азота [11]. Их температура Кюри, по данным намагниченности, была невелика и составляла 70 К. Наблюдалась дырочная проводимость, но с концентрацией дырок до $1.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, недостаточной для вырождения. Возможно, ферромагнетизм здесь обусловлен неоднородным распределением марганца и существованием областей с пиковой концентрацией

¹⁾ e-mail: demidov@phys.unn.ru

этой примеси свыше 10^{20} см^{-3} . Аналогичная имплантация Mn^+ в Si позволила авторам [12] сформировать слои РМП Si:Mn, которые, по данным намагниченности и эффекта Фарадея в диапазоне длин волн 1–6 мкм, обнаружили ферромагнетизм до 305 К.

Самые высокотемпературные РМП на основе алмазоподобных полупроводников были синтезированы в нашей лаборатории импульсным осаждением из лазерной плазмы [9, 13, 14]. Продемонстрирована возможность использования такой сильно неравновесной технологии для синтеза тонких (30–200 нм) слоев GaSb:Mn и InSb:Mn с температурой Кюри T_C выше 500 К, а также Ge:Mn, Si:Mn и Si:Fe с T_C до 400, 500 и 250 К соответственно на монокристаллических подложках GaAs, Si и сапфира (Al_2O_3). Наиболее исследованные нами РМП Si:Mn с 10–15% Mn обладают наибольшей подвижностью носителей тока. В них примесь Mn проявляет практически полную электрическую и магнитную активность. Эти РМП обладают некоей упорядоченной структурой, не обусловленной ферромагнитными включениями. Данный факт был проверен нами косвенно с помощью экспериментов, в которых ферромагнетизм разрушался перегревом или ионным облучением, путем сравнения с дискретными сплавами из тех же компонентов. Обычные рентгенография и электронография на отражение не позволяют определить эту структуру, рентгенография – из-за малой толщины слоев и слишком малой массы атомов кремния, а электронография – из-за маскирующего аморфного приповерхностного оксидного слоя. Здесь мы представляем прямые свидетельства упорядоченной структуры слоев РМП Si:Mn/GaAs, полученные с применением высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) и локальной электронной дифракции (ЛЭД).

Технология осаждения из лазерной плазмы на монокристаллические подложки GaAs с ориентацией (100) слоев РМП Si:Mn описана в [9, 13]. Измерения ВРПЭМ и ЛЭД поперечного среза слоев РМП Si:Mn были проведены на приборе JEM-2100F фирмы JEOL. Исследовались слои Si:Mn толщиной 50 нм, сформированные при 300 °С, в которых, как и в [13], атомная доля марганца, согласно данным рентгеновского спектрального анализа с электронным возбуждением, составляла 15%. Наблюдались магнитооптический эффект Керра, аномальный эффект Холла, а также высокая дырочная проводимость с удельным сопротивлением $\rho = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и подвижностью дырок $\mu = 33 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Концентрация дырок $p \geq 7.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ соответствует явно вырожденному полуметаллическому состоянию кремния и

означает, что не менее 10% примесных атомов марганца являются электрически активными. Как и в [9, 13, 14], при комнатной температуре спектр ферромагнитного резонанса (ФМР) состоял из нескольких пиков резонансного поглощения, которые при понижении температуры сливались в одиночный сравнительно узкий пик. Найденная по данным ФМР при 93 К (считается, что спин марганца равен 5/2), концентрация $N_{\text{Mn}} = 8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ практически совпадает с рентгеноспектральной величиной 15% Mn ($N_{\text{Mn}} = 7.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$), т.е. весь марганец является магнитоактивным. Отметим, что слои кремния, осажденные по той же технологии, но без примеси марганца были парамагнитными с электронным типом проводимости и концентрацией электронов около 10^{16} см^{-3} , что на пять порядков ниже, чем в слоях Si:Mn. Таким образом, ферромагнетизм и полуметаллическая дырочная проводимость нашего РМП Si:Mn обусловлены наличием примеси марганца.

Картина ВРПЭМ вдоль направления $\langle 110 \rangle$ решеточного изображения осажденного из лазерной плазмы при 300 °С 50-нанометрового слоя Si:Mn на монокристаллической подложке GaAs с ориентацией (100) показана на рис. 1. Видно, что за исключением блоч-

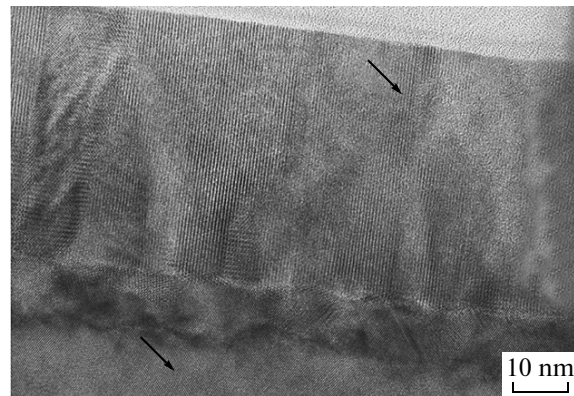


Рис. 1. Картина ВРПЭМ вдоль направления $\langle 110 \rangle$ решеточного изображения поперечного среза осажденного из лазерной плазмы при 300 °С 50-нанометрового слоя Si:15%Mn на монокристаллической подложке GaAs с ориентацией (100). Клинообразный светлый фрагмент сверху – изображение части аморфного материала (эпоксидной смолы)

ных искажений кристаллической структуры пленка Si:Mn является преимущественно эпитаксиальной с алмазоподобной структурой, в которой решеточные плоскости (110) ориентированы перпендикулярно границе раздела Si:Mn/GaAs и параллельны аналогичным плоскостям (110) подложки GaAs. Более наглядно это демонстрирует рис. 2. На нем приведены увеличенные изображения отмеченных стрелками на

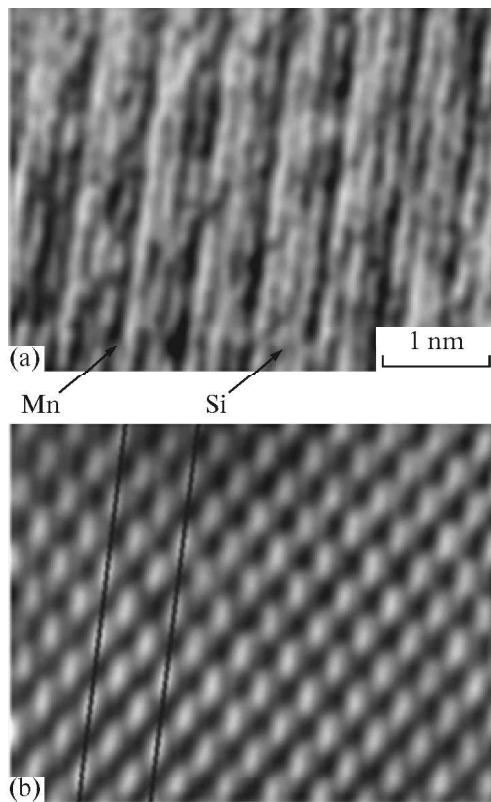


Рис. 2. Увеличенные изображения отмеченных стрелками на рис. 1 малых участков слоя РМП Si:15%Mn (слева) и подложки GaAs (справа). Слева стрелками показаны места вероятной локализации примесных атомов марганца на месте атомов кремния в плоскостях (110) (темные точки) и локализацию атомов кремния (светлые точки). Справа две параллельные темные линии выделяют плоскости (110) подложки GaAs с расстоянием между ними, равным расстоянию между частично замещенными атомами Mn слоями (110) в пленке Si:Mn (слева)

рис. 1 малых участков слоя РМП Si:15%Mn (слева) и подложки GaAs (справа). Темные точки на левой панели рис. 2 (указаны стрелками) соответствуют вероятной локализации примесных атомов марганца на месте атомов кремния в плоскостях (110), а светлые – атомам кремния. Затемненный вид атомов марганца на фоне атомов кремния при просвечивании образца электронами обусловлен локализованным на этих акцепторных примесных центрах отрицательным зарядом (см. уровни перезарядки на рис. 1 в статье [9]) и привносимой этой примесью высокой дырочной проводимостью осажденных из лазерной плазмы пленок РМП Si:Mn [9, 13, 14].

Отличающееся от кремниевой части образца шахматное чередование темных и светлых точек на правой панели рис. 2b, очевидно, обусловлено повышенным отрицательным зарядом на атомах As по срав-

нению с атомами Ga в частично ионном кристалле III–V GaAs-подложки. На той же панели рис. 2 для наглядности проведены две параллельные темные линии, выделяющие плоскости (110) подложки GaAs, которые находятся друг от друга на расстоянии, равном расстоянию между частично замещенными атомами Mn слоями (110) в пленке Si:Mn (левая панель). Это расстояние также равно утроенному расстоянию между кристаллическими плоскостями (110) как в пленке Si:Mn, так и в подложке GaAs. Таким образом, кристаллическая периодичность РМП Si:15%Mn близка к таковой у GaAs и больше, чем в легированном кремнии. По-видимому, этим и объясняются трудности формирования РМП Si:Mn на кремниевой подложке. В [14] они были преодолены путем введения дополнительной к Mn примеси алюминия, возможно сближающей периодичность РМП и кремния. Самое интересное состоит в том, что согласно рис. 2 (левая панель) в синтезированном из лазерной плазмы РМП Si:15%Mn имеет место сверхрешеточное самоорганизованное распределение марганца в плоскостях (110) в его твердом растворе в кремнии. Эти обогащенные марганцем плоскости (110) ориентированы вдоль направления роста слоя Si:Mn и перпендикулярно границе между этим слоем и подложкой GaAs. Поскольку в каждом третьем атомном (110) слое Si атомы марганца частично замещают атомы кремния, концентрация этой примеси должна быть меньше 30%, что согласуется с 15% Mn по данным рентгеноспектрального анализа. Другой важный факт состоит в отсутствии явных включений второй фазы (см. рис. 1), что согласуется с равномерным распределением намагниченности на картине магнитно-силовой микроскопии поперечного скола, полученной в [9] для аналогичного образца Si:Mn/GaAs, и одиночной линии ФМР при 93 К. Расщепление спектра ФМР на несколько пиков поглощения с повышением температуры (см. рис. 1 в [9]) обусловлено наличием блочных искажений кристаллической структуры слоя Si:Mn, а не неравномерным распределением примеси марганца в слое, как это предполагалось в [9].

Картины ЛЭД вдоль направления $\langle 110 \rangle$ слоя РМП Si:Mn и подложки GaAs приведены на рис. 3. Пересечениями тонких линий на картине электронной дифракции Si:Mn выделены такие же рефлексы алмазоподобной решетки, что и у монокристаллической подложки GaAs. Наличие подобных рефлексов в дополнение к сечению слоя Si:Mn в прямом пространстве, приведенному на рис. 2, доказывает алмазоподобную структуру исследуемого РМП Si:Mn. При этом расстояния между данными рефлексами практически совпадают с таковыми для

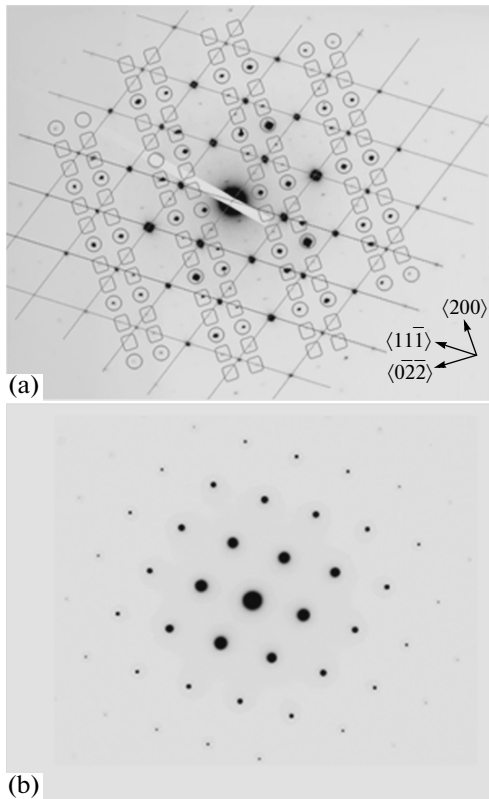


Рис. 3. Картины ЛЭД вдоль направления $\langle 110 \rangle$ слоя РМП Si:Mn (слева) и подложки GaAs (справа). Пересечениями тонких линий на левой панели выделены такие же рефлексы алмазоподобной решетки, что и у монокристаллической подложки GaAs на правой панели. Кружки и скругленные квадраты – дополнительные рефлексы

GaAs. Совместно с рис. 2 это показывает, что кристаллическая периодичность РМП Si:15%Mn близка к таковой у GaAs и больше, чем в нелегированном кремнии. Кружками и скругленными квадратами на рис. 3 выделены дополнительные рефлексы. Каждая серия эквидистантно расположенных на одной линии вдоль направления $\langle 0\bar{2}\bar{2} \rangle$ выделенных кружками и пересечениями тонких линий рефлексов показывает (в согласии с ВРПЭМ на рис. 2) наличие сверхрешеточной модуляции алмазной кристаллической структуры с утроенным периодом вдоль направления $\langle 0\bar{2}\bar{2} \rangle$, перпендикулярной кристаллическим плоскостям типа (110) . Дополнительные выделенные скругленными квадратами рефлексы от Si:Mn на рис. 3, вероятно, связаны с наличием наблюдаемых на рис. 1 блочных искажений кристаллической структуры слоя этого РМП.

Демонстрируемая ВРПЭМ и ЛЭД периодическая сверхрешеточная самоорганизация твердого раствора примеси марганца в синтезированных лазерным

методом слоев Si:15%Mn, очевидно, должна приводить к существенному отличию электронной зонной структуры этого РМП от нелегированного кремния. Возможно более высокое, чем показанное на энергетической диаграмме рис. 1 из [9], положение потолка валентной зоны относительно акцепторных уровней перезарядки атомов замещения Mn в легированном марганцем кремнии. Это обеспечивает высокую электрическую и магнитную активность примеси марганца в исследуемых слоях Si:Mn, экспериментально наблюдаемую по данным аномального эффекта Холла и ФМР.

Авторы благодарны Д.А. Павлову за помощь в проведении измерений и полезное обсуждение, а также Е.А. Питиримовой за полезное обсуждение. Работа поддержана грантами РФФИ # 05-02-17362, 08-02-01222а, 11-02-00855а, МНТЦ G1335, АВЦП РНП ВШ 2.1.1/2833, 2.1.1/12029, контрактом # 02.740.11.0672 по проекту “Кадры” с Министерством образования и науки.

1. H. Ohno, H. Munekata, T. Penney et al., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2664 (1992).
2. H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura et al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 363 (1996).
3. H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar et al., *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1849 (1989).
4. M. Sawicki, *Magnetic Properties of (Ga,Mn)As-Based Magnetic Semiconductors*, in *Spintronic Materials and Technology, Series in Materials Science and Engineering* (ed. by Y. B. Xu and S. M. Thompson), CRC Press Taylor & Francis Group, 2007, p. 57.
5. G. W. Ludwig and H. H. Woodbury, *Electron Spin Resonance in Semiconductors*, Wiley, New York, 1962.
6. E. R. Weber and N. Wiehl, in *Proceedings of Symposium on Defects Semiconductors 2*, Boston, Mass., 1982, p. 19.
7. F. M. Zhang, Y. Zeng, J. Gao et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **282**, 216 (2004).
8. H. K. Kim, D. Kwon, J. H. Kim et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **282**, 244 (2004).
9. Е. С. Демидов, В. В. Подольский, В. П. Лесников и др., *ЖЭТФ* **133**, 1 (2008).
10. T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, *Phys. Rev. B* **63**, 195205 (2001).
11. Y. H. Kwon, T. W. Kang, H. Y. Cho et al., *Solid State Communications*. **136**, 257 (2005).
12. А. В. Грановский, Ю. П. Сухоруков, А. Ф. Орлов и др., *Письма в ЖЭТФ* **85**, 414 (2007).
13. Е. С. Демидов, Ю. А. Данилов, В. В. Подольский и др., *Письма в ЖЭТФ* **83**, 664 (2006).
14. E. S. Demidov, B. A. Aronzon, S. N. Gusev et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **321**, 690 (2009).