

Электроннография высокотемпературного алмазоподобного ферромагнетика на основе кремния с самоорганизованным сверхрешеточным распределением примеси марганца

Е. С. Демидов¹⁾, В. В. Подольский, В. П. Лесников, Е. Д. Павлова, А. И. Бобров, В. В. Карзанов,
Н. В. Малехонова, А. А. Тронов

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

Поступила в редакцию 17 октября 2014 г.

Представлены новые данные о структуре разбавленного магнитного полупроводника (РМП) Si:Mn с точкой Кюри до 500 К, синтезированного лазерным методом. Применены высокоразрешающая электронная микроскопия и дифракция в направлениях $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ эпитаксиальных слоев РМП Si:15% Mn с устранением вклада от GaAs подложки и интерфейса. Установлено, что РМП Si:Mn представляет собой ранее не известное соединение переменного состава $\text{Si}_{3-x}\text{Mn}_x$ ($0 < x < 1$) с однофазной алмазоподобной структурой, высоким кристаллическим совершенством и самоорганизованным формированием сверхрешеточной структуры с периодом, равным утроенному расстоянию между ближайшими атомными слоями (110) и интервалу между слоями (110), легированными атомами Mn и ориентированными вдоль направления роста пленки Si:Mn. Слои Si:15% Mn (или $\text{Si}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}$) состоят из блоков с размерами 15–50 нм со взаимно перпендикулярными ориентациями сверхрешеточных модуляций. Атомы марганца в легированных этой примесью слоях (110) располагаются в виде одноатомных полосок, которые чередуются с кремниевыми одноатомными полосками в согласии с данными рентгеноспектрального анализа и ферромагнитного резонанса. Ферромагнетизм $\text{Si}_{3-x}\text{Mn}_x$ связан со своеобразной моделью примесной зоны.

DOI: 10.7868/S0370274X14230076

Ферромагнитные разбавленные магнитные полупроводники (РМП) на основе алмазоподобных соединений III–V и элементарных полупроводников германия и кремния, легированных 3d-примесями группы железа, представляют большой интерес в связи с возможными перспективами их использования при создании новых приборов спинтроники [1]. В настоящее время имеется множество публикаций, посвященных эпитаксиальным слоям РМП $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ с совершенной кристаллической структурой. Максимальная точка Кюри этого ферромагнетика оказалась ниже комнатной температуры. Она не превышает 200 К [2]. Особенно интересными с практической точки зрения являются РМП на основе алмазоподобного элементарного полупроводника кремния в связи с совместимостью с наиболее распространенной кремниевой технологией. Предпринимались неоднократные попытки синтеза ферромагнитного РМП на основе кремния, легированного 3d-примесями [3]. Самые высокотемпературные РМП на основе алмазоподобных полупроводников были синтезированы в нашей лаборатории импульсным осаждением из лазер-

ной плазмы [3–6]. Продемонстрирована возможность использования такой сильно неравновесной технологии для синтеза тонких (30–200 нм) слоев GaSb:Mn, InSb:Mn с температурой Кюри T_c выше 500 К, а также Ge:Mn, Si:Mn и Si:Fe с 400, 500 и 250 К соответственно на монокристаллических подложках GaAs, Si и сапфира (Al_2O_3). Наиболее исследованный нами РМП Si:Mn с 10–15% Mn обладает наибольшей подвижностью носителей тока. Примесь Mn в нем проявляет высокую электрическую и магнитную активность. Ранее [3] были представлены прямые свидетельства упорядоченной структуры слоев РМП Si:Mn/GaAs, полученные с применением высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) и локальной электронной дифракции (ЛЭД). Обнаружено самоорганизованное формирование сверхрешеточной структуры с периодом, равным утроенному расстоянию между ближайшими атомными слоями (110) и интервалу между слоями (110), легированными атомами Mn и ориентированными вдоль направления роста пленки Si:Mn. Однако измерения ВРПЭМ и ЛЭД поперечного среза слоев РМП Si:Mn были проведены лишь в одном направлении $\langle 110 \rangle$. При этом оставались неясными

¹⁾e-mail: demidov@phys.unn.ru

детали распределения Mn в легированных этой примесью слоях (110) в сверхрешеточной структуре (в виде нитей одноатомной толщины или плоских включений), картина распределения Mn в других направлениях типа $\langle 110 \rangle$, природа неоднородностей в слое Si:Mn, наблюдаемых на рис. 1 статьи [3]. В настоящей

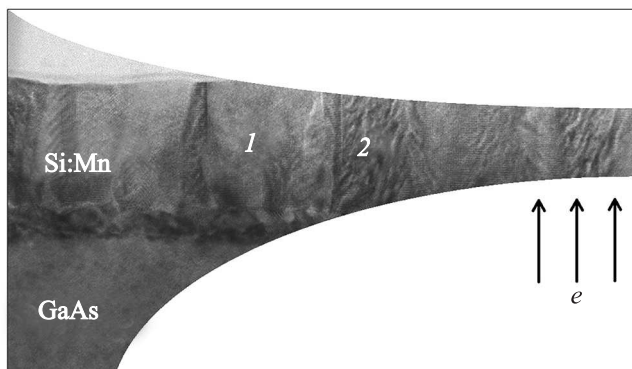


Рис. 1. Схематичный вид части поперечного сечения образца для электронографии перпендикулярно слою Si: Mn на подложке GaAs с ориентацией (100). Использована картина ВРПЭМ поперечного среза такого же слоя вдоль кристаллографического направления $\langle 110 \rangle$. Стрелками показаны направления и место падения пучка электронов при проведении ВРПЭМ и ЛЭД Si:Mn вдоль направления (100).

работе все эти детали прояснены с помощью высокоразрешающей электронографии поперечного среза как в направлении $\langle 110 \rangle$, так и в направлении $\langle 100 \rangle$ тех же 500-нанометровых слоев Si:Mn на GaAs(100), утоненных в плоскости слоя.

Нами применялась технология осаждения из лазерной плазмы слоев РМП Si:Mn с 15% Mn на монокристаллических подложках GaAs с ориентацией (100), описанная в [3–6]. Измерения ВРПЭМ и ЛЭД поперечного среза (110) или утонения (100) слоев Si:Mn в направлениях $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ были проведены на приборе JEM-2100F фирмы JEOL. Исследовались слои Si:Mn толщиной 50 нм, сформированные при 300 °С, в которых, как и в [7], согласно данным рентгеновского спектрального анализа с электронным возбуждением атомная доля марганца составляет 15%.

При комнатной температуре наблюдались магнитооптический эффект Керра, аномальный эффект Холла, высокая дырочная проводимость с удельным сопротивлением $\rho = 2.5 \cdot 10^{-4}$ Ом · см и подвижностью дырок $\mu = 33$ см²/В · с. Концентрация дырок $p \geq 7.5 \cdot 10^{20}$ см⁻³ соответствует явно вырожденному полуметаллическому состоянию кремния и означает, что при 293 К не менее 10% примесных атомов

марганца являются электрически активными. Как и в [3–6], при комнатной температуре спектр ферромагнитного резонанса (ФМР) состоит из нескольких пиков резонансного поглощения, которые при понижении температуры сливаются в одиночный сравнительно узкий пик. Согласно данным ФМР при 93 К, если считать, что спин марганца равен 5/2, значение $N_{Mn} = 8 \cdot 10^{21}$ см⁻³ практически совпадает с рентгеноспектральной величиной 15% Mn ($N_{Mn} = 7.5 \cdot 10^{21}$ см⁻³), т.е. весь марганец является магнитоактивным. Слои кремния, осажденные по той же технологии, но без примеси марганца, являлись 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 исследуемого РМП Si:Mn обусловлена наличием примеси марганца.

Как схематично показано на рис. 1, с помощью прецизионной сферической механической шлифовки и последующего скользящего ионного распыления в месте прохождения электронного пучка диаметром 300 нм в приборе JEM-2100F были удалены подложка GaAs и разупорядоченный интерфейсный слой между этой подложкой и слоем Si:Mn. С другой, внешней стороны слоя Si:Mn ионным распылением был удален аморфный оксидный слой. Картина ВРПЭМ вдоль направления $\langle 100 \rangle$ решеточного изображения осажденного из лазерной плазмы при 300 °С слоя Si:Mn приведена на рис. 2. Видно, что, в согласии с данными [3], пленка Si:Mn в основном состоит из областей со сверхрешеточной кристаллической модуляцией структуры в направлениях типа $\langle 110 \rangle$ с периодом, равным утроенному расстоянию между плоскостями типа (110).

“Равноправие” перпендикулярных направлений модуляции $\langle 110 \rangle$ и $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ заключается в том, что пленка Si:Mn состоит из блоков с размерами 15–50 нм со взаимно перпендикулярной ориентацией сверхрешеток. Они более отчетливо видны на рис. 3, где показаны малые участки изображений этих блоков с более высоким разрешением.

Выводы из данных ВРПЭМ, представленных на рис. 2 и 3, подтверждаются результатами ЛЭД слоя РМП Si:Mn в направлении $\langle 100 \rangle$ на рис. 4, где для сравнения приведена аналогичная дифракционная картина для монокристаллического образца GaAs. На дифракционном изображении Si:Mn присутствуют те же рефлексы, что и в случае GaAs, причем столь же четкие. Это означает, что исследуемый РМП Si:Mn имеет алмазоподобную структуру и высокое кристаллическое совершенство. Кроме то-

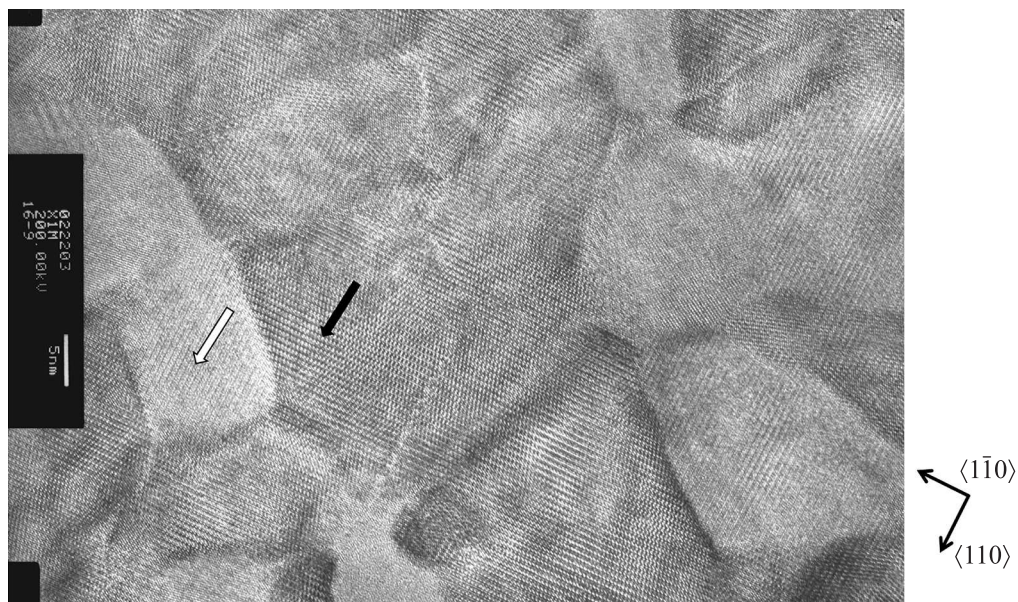


Рис. 2. Картина ВРПЭМ вдоль направления $\langle 100 \rangle$ решеточного изображения осажденного из лазерной плазмы при 300°C Si:Mn. Белой и черной стрелками показаны два соседних блока со взаимно перпендикулярными ориентациями сверхрешеточных плоскостей (показаны справа)

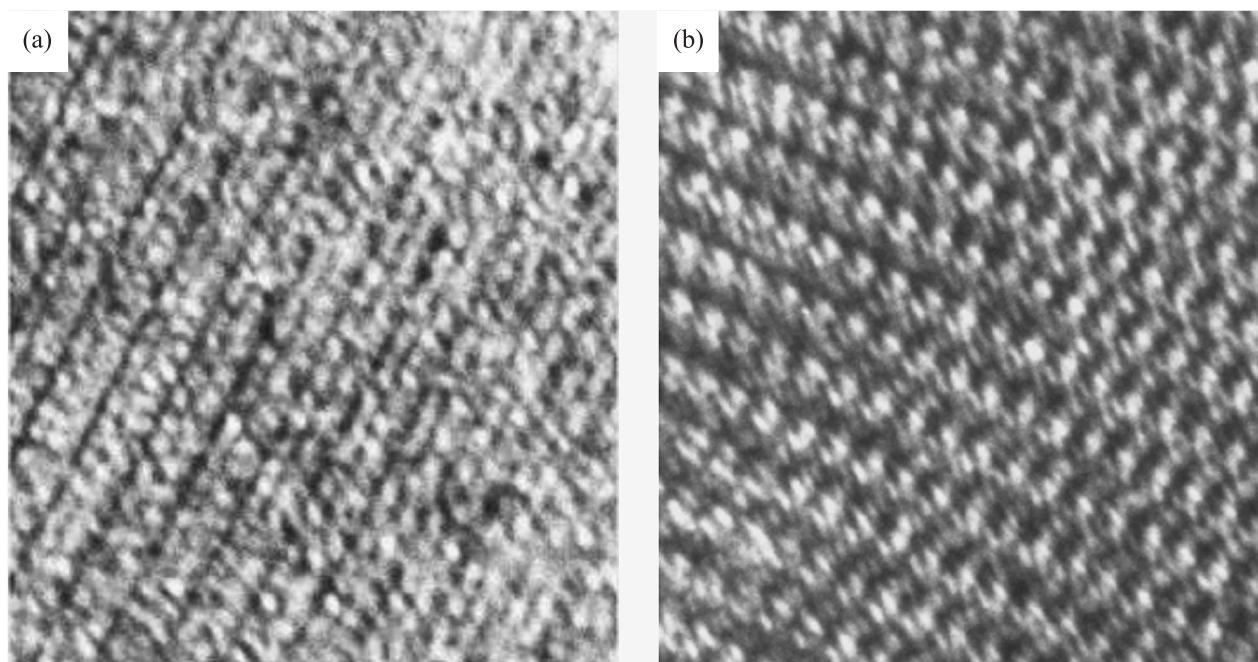


Рис. 3. Увеличенные изображения помеченных белой (а) и черной (б) стрелками малых участков слоя РМП Si:Mn на рис. 2

го, на изображении Si:Mn в обратном пространстве присутствуют дополнительные рефлексы, отмеченные на рис. 4а серыми кружками. Втрое меньшее, чем у основных рефлексов, расстояние между соседними дополнительными рефлексами вдоль направлений типа $\langle 110 \rangle$ подтверждает установленное в [8]

самоорганизованное формирование сверхрешетки с периодом, равным утроенному расстоянию между ближайшими атомными слоями (110) и интервалу между слоями (110) , легированными атомами Mn и ориентированными вдоль направления роста пленки Si:Mn.

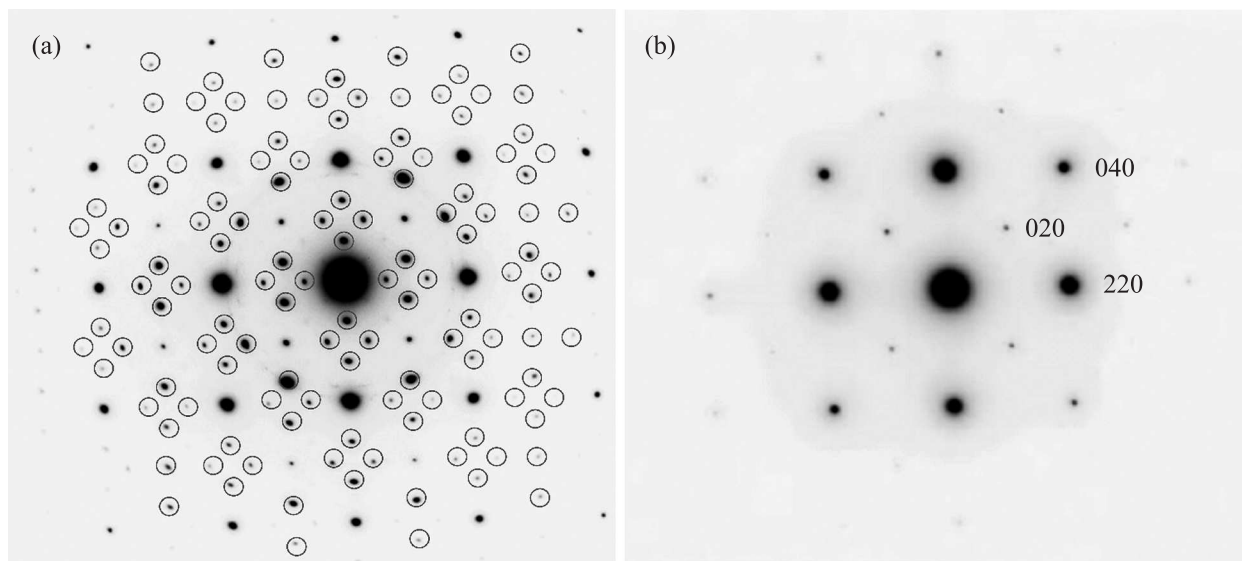


Рис. 4. Картины ЛЭД вдоль направления $\langle 100 \rangle$ слоя -РМП Si:Mn (а) и монокристалла GaAs (б). Кружками выделены дополнительные к электронной дифракции GaAs рефлексы

Очевидно, что картина на рис. 4а является результатом наложения дифракций от обоих типов блоков с взаимно перпендикулярными ориентациями сверхрешеточных модуляций вдоль обоих направлений типа $\langle 110 \rangle$ в плоскости пленки Si:Mn. Диаметр электронного луча (300 нм) в несколько раз превышал размеры блоков (15–50 нм) и захватывал блоки обоих типов. Отсутствие рефлексов дифракционной картины от поперечного среза слоя Si:Mn, показанной в [3], означает, что во всех блоках обогащенные марганцем плоскости (110) ориентированы перпендикулярно плоскости подложки в направлении роста этого слоя.

Наличие установленной блочной структуры наших лазерных слоев Si:Mn позволяет понять причину присутствия двух видов областей на изображении поперечного среза вдоль направления $\langle 110 \rangle$ (цифры 1 и 2 на рис. 1). Малые участки этих областей с более высоким разрешением показаны на рис. 5. Ясно, что области вида 1 соответствуют изображению на просвет кристалла Si:Mn вдоль плоскостей сверхрешеточной модуляции. Области вида 2 отвечают изображению в направлении, перпендикулярном плоскостям сверхрешеточной модуляции. Вариация контраста в пределах областей вида 2, по-видимому, обусловлена пространственным изменением концентрации Mn в легированных этой примесью моноатомных слоях (110). Это означает, что РМП Si:Mn может рассматриваться как соединение переменного состава $\text{Si}_{3-x}\text{Mn}_x$ с предельной химической формулой стехиометрического сплава Si_2Mn_1 , которая

соответствует максимальной атомной доле марганца около 33%. При этом данное соединение, вероятно, сохраняет алмазоподобную структуру при изменении x от 0 до 1. Обсуждаемый здесь вариант Si:15% Mn можно обозначить как $\text{Si}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}$. Эти выводы не противоречат данным [6–8], согласно которым высокотемпературный ферромагнетизм сплава кремний–марганец возможен и в соединении, содержащем до 30% Mn. В [7, 8] предполагалось, что ферромагнетизм сплава кремний–марганец обусловлен включениями второй фазы. Принципиальное отличие наших данных, представленных здесь и в [3], состоит в доказанной возможности формирования ферромагнитного однофазного соединения переменного состава $\text{Si}_{3-x}\text{Mn}_x$ с алмазоподобной структурой. Также примечательно, что синтезированное лазерным методом соединение $\text{Si}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}$ (или в предельном случае Si_2Mn_1) есть новый не известный ранее силицид марганца, отличающийся от хорошо изученных *chimney-ladder* – сплавов $\text{Mn}_1\text{Si}_{1.7}$ с наиболее близким соотношением компонентов, но с точкой Кюри не выше 40 К [9, 10].

Данные ВРПЭМ блоков с видом вдоль плоскостей сверхрешеточной модуляции демонстрируют два варианта замещения марганцем кремния в легированных этой примесью моноатомных слоях (110). Как и в [3], мы полагаем, что примесные атомы марганца выглядят более темными по сравнению с атомами кремния, поскольку они вдвое тяжелее, имеют вдвое большую электронную плотность в остове и сильнее экранируют прохождение электронно-

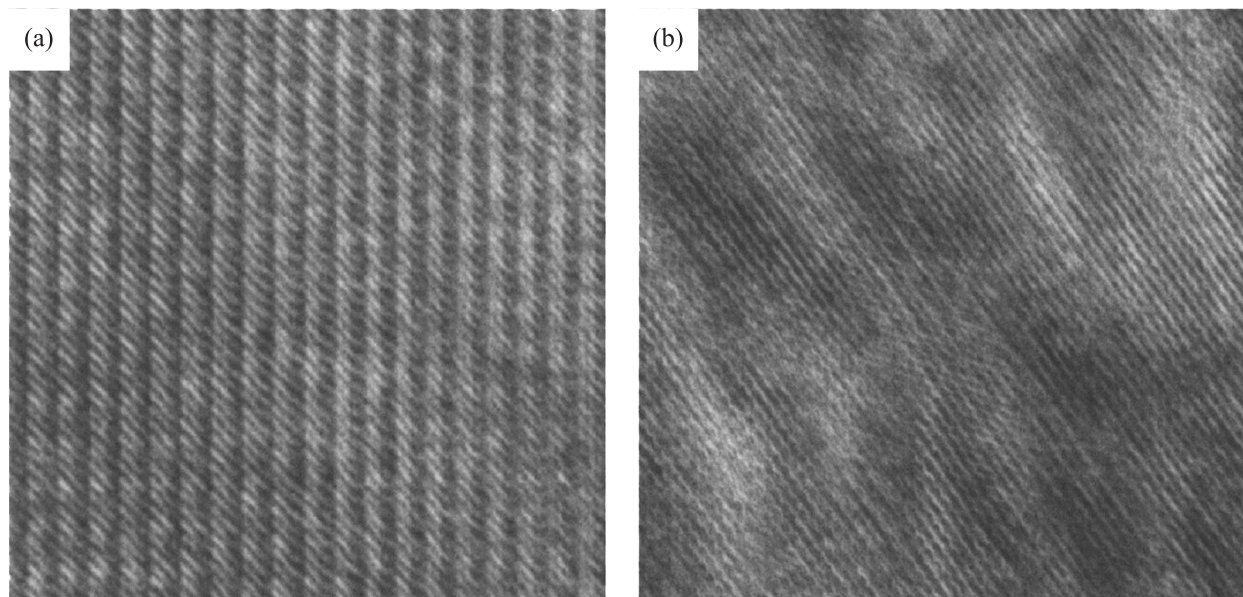


Рис. 5. Увеличенные изображения отмеченных цифрами 1 (a) и 2 (b) на рис. 1 малых участков слоя РМП Si:Mn вдоль направления $\langle 110 \rangle$

го пучка. Видно, что на рис. 3а (или рис. 2а в [3]) примесные ионы Mn приблизительно наполовину замещают кремний отрезками длиной от одного до нескольких нанометров со сплошным чередованием этих ионов. Второй вариант упорядоченного замещения кремния марганцем демонстрируют рис. 3б и 5а. Здесь в легированных Mn моноатомных слоях $\langle 110 \rangle$ атомы марганца практически полностью замещают атомы кремния. Наличие во множестве блоков с видами как на рис. 3а, б и 5а, только двух вариантов замещения означает, что атомы марганца в легированных этой примесью слоях $\langle 110 \rangle$ располагаются в виде полосок одноатомной толщины шириной от одного до нескольких нанометров с длиной, простирающейся в пределах всего блока. Эти марганцевые полоски в слое $\langle 110 \rangle$ чередуются с кремниевыми полосками одноатомной толщины и занимают около половины площади слоя $\langle 110 \rangle$ в согласии с 15% примеси Mn в сплаве $\text{Si}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}$ по данным рентгеноспектрального анализа и ФМР. Сохранение алмазоподобной структуры в сплаве $\text{Si}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}$ позволяет при определении примесных электронных состояний Mn (как и ранее, см. [5]), применить результаты анализа закономерностей уровней $3d$ -примесей в алмазоподобных полупроводниках [11]. Согласно этим закономерностям положение акцепторных уровней перезарядки $2+/3+$ и $3+/4+$ замещающих атомов марганца в кремнии несколько выше потолка валентной зоны кремния (см. рис. 1 в [5] или рис. 5 в [11]). Последнее обстоятельство и высокая концентрация примеси

марганца дают основание полагать образование примесной зоны вблизи потолка валентной зоны кремния в РМП Si:15% Mn и связывать природу ферромагнетизма этого РМП не с РККИ (механизмом спинового упорядочения магнитных атомов Mn), как это делалось ранее в [3–5], а с моделью примесной зоны, подобной предлагаемой авторами [12–14] для РМП $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Своеобразие рассматриваемого здесь соединения $\text{Si}_{3-x}\text{Mn}_x$ состоит в описанной выше сверхрешеточной модуляции пространственного распределения примеси марганца и вероятном проявлении этой периодичности в энергетическом спектре примесной зоны.

Работа поддержана грантами РФФИ #05-02-17362, 08-02-01222а, 11-02-00855а, АВЦП РНП ВШ 2.1.1/2833, 2.1.1/12029 и грантом-соглашением 2013 г. #02.В.49.21.0003 между Министерством образования и науки и Нижегородским государственным университетом им. Н.И. Лобачевского.

1. I. Zutíć, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
2. L. Chen, X. Yang, F. Yang, J. Zhao, J. Misuraca, P. Xiong, and S. von Molnár, *Nano Lett.* **11**, 2584 (2011).
3. Е. С. Демидов, Е. Д. Павлова, А. И. Бобров, *Письма в ЖЭТФ* **96**, 790 (2012).
4. Е. С. Демидов, Ю. А. Данилов, В. В. Подольский, В. П. Лесников, М. В. Сапожников, А. И. Сучков, *Письма в ЖЭТФ* **83**, 664 (2006).

5. Е. С. Демидов, В. В. Подольский, В. П. Лесников, М. В. Сапожников, Д. М. Дружнов, С. Н. Гусев, Б. А. Грибков, Д. О. Филатов, Ю. С. Степанова, С. А. Левчук, *ЖЭТФ* **133**, 1 (2008).
6. E. S. Demidov, V. A. Aronzon, S. N. Gusev, V. V. Karzanov, A. S. Lagutin, V. P. Lesnikov, S. A. Levchuk, S. N. Nikolaev, N. S. Perov, V. V. Podolskii, V. V. Rylkov, M. V. Sapozhnikov, and A. V. Lashkul, *J. Magn. Mater.* **321**, 690 (2009).
7. С. Н. Николаев, Б. А. Аронзон, В. В. Рылков, В. В. Тугушев, Е. С. Демидов, С. А. Левчук, В. П. Лесников, В. В. Подольский, Р. Р. Гареев, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 702 (2009).
8. V. A. Aronzon, V. V. Rylkov, S. N. Nikolaev, V. V. Tugushev, S. Caprara, V. V. Podolskii, V. P. Lesnikov, A. Lashkul, R. Laiho, R. R. Gareev, N. S. Perov, and A. S. Semisalova, *Phys. Rev. B* **84**, 075209 (2011).
9. U. Gottlieb, A. Sulpice, B. Lambert-Andron, and O. Laborde, *J. Alloys Compd.* **361**, 13 (2003).
10. Y. Miyazaki, D. Igarashi, K. Hayashi, T. Kajitani, and K. Yubuta, *Phys. Rev. B* **78**, 214104 (2008).
11. Е. С. Демидов, *ФТТ* **34**, 18 (1992).
12. K. Ando, H. Saito, K. C. Agarwal, M. C. Debnath, and V. Zayets, *PRL* **100**, 067204 (2008).
13. Sh. Ohya, I. Muneta, Y. Xin, K. Takata, and M. Tanaka, *Phys. Rev. B* **86**, 094418 (2012).
14. M. Kobayashi, I. Muneta, Yu. Takeda, Y. Harada, A. Fujimori, J. Krempaský, Th. Schmitt, Sh. Ohya, M. Tanaka, M. Oshima, and V. N. Strocov, *Phys. Rev. B* **89**, 205204 (2014).