

Ферромагнетизм в эпитаксиальных слоях германия и кремния, пересыщенных примесями марганца и железа

Е. С. Демидов¹⁾, Ю. А. Данилов, В. В. Подольский, В. П. Лесников, М. В. Сапожников⁺, А. И. Сучков*

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

⁺ Институт физики микроструктур РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

* Институт химии высокочистых веществ РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

Поступила в редакцию 24 марта 2006 г.

После переработки 16 мая 2006 г.

Сообщается о возможности лазерного синтеза разбавленных магнитных полупроводников на основе германия и кремния, легированных до 10–15 ат.% марганцем или железом. Примеси Mn и Fe, согласно данным об электронных уровнях $3d$ -атомов в полупроводниках, наиболее предпочтительны для реализации в Ge и Si ферромагнетизма по механизму Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды (РККИ). Тонкие толщиной 50–110 нм эпитаксиальные слои Ge и Si выращивались на подогретых до 200–480 °С монокристаллических подложках арсенида галлия или сапфира. Содержание $3d$ -примеси измерено рентгеноспектральным методом. Ферромагнетизм слоев, высокие магнитная и акцепторная активность Mn в Ge, Mn и Fe в Si проявились в наблюдениях при 77–500 К эффекта Керра, аномального эффекта Холла, высокой дырочной проводимости и анизотропного ферромагнитного резонанса (ФМР). По данным ФМР точка Кюри Ge:Mn, Si:Mn на подложках GaAs и Si:Fe на Al_2O_3 была не ниже 420, 500 и 77 К, соответственно.

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

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) на основе легированных $3d$ -примесью группы железа алмазоподобных кристаллов с ферромагнитным упорядочением спинов $3d$ -ионов являются перспективными материалами для осуществления спиновой инжекции носителей в немагнитные полупроводники и создания на их основе новых устройств спинтроники [1]. Ранее [2, 3] была показана возможность получения осаждением из лазерной плазмы эпитаксиальных слоев соединений A^3B^5 – антимонида галлия и индия, арсенида индия, с примесью марганца на подложке из полуизолирующего GaAs, в которых при температурах от 77 К до 500 К проявлялись признаки ферромагнетизма. Алмазоподобная кристаллическая структура пленок была подтверждена рентгенографическими измерениями. В таких слоях толщиной 30–100 нм наблюдались аномальный эффект Холла (АЭХ), ферромагнитный резонанс (ФМР) и нелинейный эффект Керра. Характерные для лазерной технологии сверхбыстрые кристаллизация и закалка, нанометровая толщина слоев и ориентирующее влияние подложки обеспечивают пересыщение твердого раствора $3d$ -примесью. Так, в [3] для раствора GaSb:Mn в слое толщиной 34 нм концентрация электрически- и магнито-активного марганца, по данным АЭХ и ФМР,

составляла $7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Это значение на два порядка превышает известную предельную растворимость $3d$ -примесей в массивных кристаллах, легированных в процессе роста или методом диффузии в условиях, близких к равновесным. Для спинтроники, совместимой с наиболее распространенной кремниевой твердотельной электроникой, представляют особый интерес РМП на основе легированных $3d$ -примесью элементарных полупроводников Ge и Si. Авторами [4] методом молекулярно-лучевого осаждения были получены эпитаксиальные слои Ge:Mn с 5 ат.% марганца, в которых по нелинейной и гистерезисной зависимости намагниченности и эффекта Холла от магнитного поля до температуры 116 К наблюдались признаки ферромагнетизма. В работе [5] в тонких слоях кремния с 0.8 ат.% марганца, введенного ионной имплантацией, ферромагнетизм проявился в нелинейной и гистерезисной зависимости намагниченности от магнитного поля вплоть до 400 К. Этот результат [5] для синтезированного в сильно неравновесных условиях ионной имплантации нанометрового слоя Si:Mn в алмазоподобном кремниевом окружении примечателен в двух отношениях. Во-первых, как и в случае соединений A^3B^5 , возможно пересыщение кремния $3d$ -примесью. Концентрация марганца 0.8 ат.% или $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ на четыре порядка превышает известную предельную растворимость $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$

¹⁾ e-mail: demidov@phys.unn.ru

[6] этой примеси в кремнии при почти равновесном легировании массивных кристаллов. Во-вторых, согласно данным [7], из всех бинарных силицидов, приготовленных по обычной технологии выращивания объемных монокристаллов из расплава также в почти равновесных условиях, только железо с кремнием образуют сплавы с ферромагнитным упорядочением спинов. В последние годы было установлено, что соединение MnSi показывает признаки спинового упорядочения, но лишь при низких температурах, является слабым “блуждающим” (itinerant) ферромагнетиком [8] или слабым гелимагнитным (helimagnetic) металлом [9] с температурой Кюри 29 К.

В настоящем сообщении приводятся результаты применения лазерного синтеза эпитаксиальных слоев Ge и Si (толщиной 50–100 нм), пересыщенных марганцем или железом до концентрации примеси 10–15 ат. % со значительно более высокотемпературным ферромагнитным упорядочением спинов. Ферромагнетизм пленок проявился в наблюдениях АЭХ, ФМР и эффекта Керра при температурах 77–500 К.

Выбор Fe и Mn в качестве легирующих примесей был сделан на основе ранее выполненных нами исследований свойств переходных элементов в полупроводниках. Малая протяженность $3d$ -волновых функций примесных ионов группы железа позволяет и для пересыщенного твердого раствора применить закономерности в уровнях перезарядки $3d$ -атомов в алмазоподобных полупроводниках [10], определенных для малых уровней легирования. В [2, 3] эти закономерности использовались, чтобы показать, что в случае традиционно [1] используемой для синтеза РМП $3d$ -примеси Mn в соединениях A^3B^5 полупроводники GaSb, InSb и InAs выгодно отличаются, например, от GaAs меньшей работой выхода электронов. Благодаря этому марганец, замещающий в этих соединениях галлий или индий, даже при низких температурах имеет благоприятные для ферромагнетизма высокоспиновое состояние и высокую акцепторную активность, является эффективным поставщиком дырок в валентную зону кристалла. Это важно для возникновения ферромагнитного обменного взаимодействия РККИ между магнитными ионами. Для $3d$ -ионов замещения в Ge и Si, согласно [10], наиболее предпочтительная ситуация для максимального спина $S = 5/2$ или $S = 2$ и для действия примеси как мелкого акцептора имеет место для марганца или железа, поскольку первые акцепторные $3d$ -уровни располагаются вблизи потолка валентной зоны E_v или ниже E_v .

В данной работе лазерное осаждение слоев Ge:Mn, Si:Mn и Si:Fe производилось на подогретые до 200–

480 °С монокристаллические пластины полуизолирующего арсенида галлия или сапфира. Для распыления полупроводниковой и металлической (Mn или Fe) мишени применялся импульсный АИГ:Nd-лазер с длиной волны излучения 1.06 мкм, энергией импульса 0.2 Дж, длительностью 12 нс. Содержание $3d$ -примеси контролировалось рентгеноспектральным анализом с электронным возбуждением. Измерения эффекта Керра производились с помощью He-Ne-лазера с длиной волны 0.63 мкм при 293 К. ФМР записывался на спектрометре электронного парамагнитного резонанса на частоте 9.3 ГГц при 77–500 К и различных ориентациях образца относительно магнитного поля. Дифференциальный эффект Холла измерялся при 77 и 293 К в малом переменном магнитном поле с амплитудой $5 \cdot 10^{-3}$ Тл и частотой 50 Гц, накладываемом на медленно меняющееся до ± 0.4 Тл магнитное поле.

Во всех трех вариантах РМП (Ge:Mn, Si:Mn и Si:Fe) введение $3d$ -примеси привело к существенной дырочной проводимости. В гальваномагнитных измерениях характерный для ферромагнетиков АЭХ при 77 К проявлялся в Ge:Mn, Si:Mn и Si:Fe в виде нелинейной и гистерезисной зависимости постоянной Холла R_H от индукции магнитного поля B . При комнатной температуре зависимости $R_H(B)$ были симметричными и безгистерезисными. Яркое выраженный АЭХ для слоев РМП Ge:Mn на подложке GaAs с рентгеноспектральным содержанием марганца $N_{Mn} = 13$ ат. % и Si:Mn с $N_{Mn} = 15$ ат. % показан на рис.1. Согласно данным измерения удельного со-

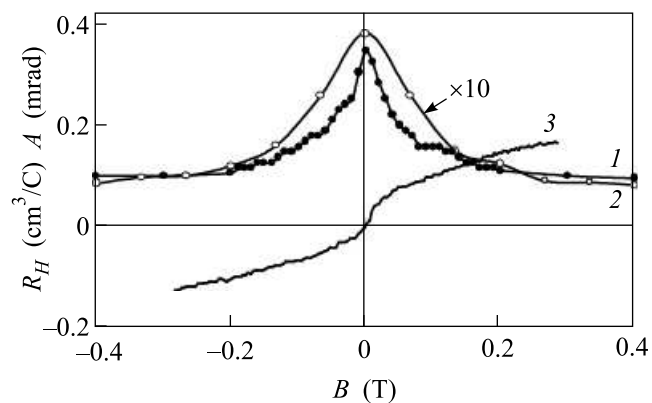


Рис.1. Зависимости от магнитного поля постоянной Холла R_H в аномальном эффекте Холла и угла вращения A поляризации света в эффекте Керра (ЭК) при комнатной температуре для слоя Si:Mn толщиной 50 нм и R_H для слоя Ge:Mn толщиной 75 нм на подложках GaAs: 1 – АЭХ для Ge:Mn, 2 – АЭХ для Si:Mn, 3 – ЭК для Si:Mn. Масштаб значений R_H по вертикали для Si:Mn увеличен в 10 раз

противления ρ и дифференциального эффекта Холла на рис.1, концентрация дырок p и их подвижность μ в пленках имеют при 293 К следующие параметры. Для Ge:Mn $p = 6.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 23 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, $\rho = 0.004 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, для Si:Mn $p = 7.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 33 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, $\rho = 0.00025 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Как видно, в обоих случаях марганец проявляет поразительно высокую электрическую активность как мелкий акцептор с концентрацией привносимых дырок, составляющей до 10% содержания марганца. Акцепторное действие с малой энергией активации согласуется с ожидаемым по [10] поведением марганца в положении замещения. То есть при лазерном осаждении нанометровых слоев встраивание $3d$ -примеси в кристаллическую решетку кардинально отличается от такового в случаях прежних вариантов легирования объемных кристаллов. Ранее считалось, что в кремнии такие примеси преимущественно растворяются в положении внедрения с предельной растворимостью $\leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и, в основном, проявляют донорные свойства [6, 11]. В нашем случае особенно велика концентрация дырок в Si:Mn ($7.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$), а их подвижность в полтора раза выше, чем в Ge:Mn, где дырок в единице объема на порядок величины меньше. В обоих случаях подвижность носителей тока существенно выше, чем в металлах. Ферромагнетизм кремниевых слоев Si:Mn при комнатной температуре, кроме АЭХ, подтверждается показанным на рис.1 отчетливым эффектом Керра, который выражается в нелинейной магнитопольевой зависимости угла вращения плоскости поляризации отраженного от пленки света.

Спектры ФМР тех же образцов Ge:Mn и Si:Mn приведены на рис.2. Анизотропия спектров качественно согласуется с известным классическим действием размагничивающих факторов плоского образца [12]. В случае Ge:Mn наблюдается одиночная линия с плавным переходом с ростом температуры ФМР в электронный парамагнитный резонанс при $\approx 420 \text{ К}$ вследствие термического разрушения спинового упорядочения магнитных ионов марганца. В варианте Si:Mn спектр ФМР состоит из двух резонансных пиков. Такой спектр не может быть резонансом спиновых волн, для которого характерен противоположный порядок амплитуд линий с ростом поля [12]. С вариацией содержания марганца и толщины пленки менялось лишь соотношение амплитуд пиков, но не их положение при нормальной к полю ориентации образца. Два пика не могут быть связаны с ферромагнитными включениями, поскольку, как отмечалось выше, ферромагнитные силициды с $T_c > 29 \text{ К}$ не существуют, а металлический марганец является антифер-

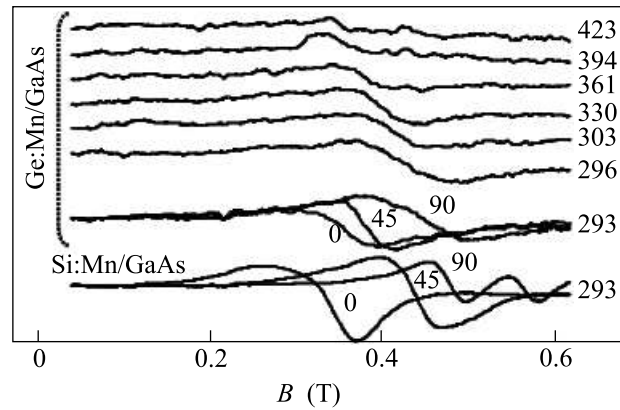


Рис.2. Первые производные спектров поглощения ФМР слоев Si:Mn толщиной 50 нм и Ge:Mn толщиной 75 нм. Цифры у кривых в середине показывают угол в градусах между плоскостью образца и полем, цифры справа – температуру в градусах Кельвина. Верхние шесть кривых приведены для образца Ge:Mn, ориентированного перпендикулярно полю

ромагнетиком. Скорее всего, два наблюдаемых пика ФМР в наших образцах Si:Mn обусловлены наличием доменной структуры пленки РМП. Такое явление наблюдалось и анализировалось ранее для других ферромагнитных объектов [13]. Предварительные измерения показали, что ФМР слоев Si:Mn имеет место до температур $\approx 500 \text{ К}$. Как и в случае Ge:Mn, с ростом температуры происходит сдвиг линий ФМР в сторону меньших полей и уменьшение их интенсивности. Причем обе линии ФМР ослабевают практически с одинаковым темпом, что свидетельствует об их принадлежности к одной фазе.

Из данных измерений ФМР была определена удельная намагниченность слоев M , из которой, полагая, что каждый ион марганца имеет спин $5/2$, была определена концентрация марганца N_{Mn} . Согласно данным рис.2 и формулам (17.48–49) в [12], концентрация магнитных ионов марганца при комнатной температуре в Ge:Mn составила $1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ или 2.7% атомного (по отношению к германию) содержания марганца, а именно, 20% от рентгеноспектрального содержания атомов марганца при 293 К показывают магнитную активность. Аналогичные оценки для Si:Mn по рис.2 дают $N_{\text{Mn}} = 1.8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ по первому пику ФМР и $2.8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ – по второму. Суммарная доля магнитоактивного марганца ($\approx 9 \text{ ат.}\%$) существенно выше, чем в слоях Ge:Mn и составляет $3/5$ от рентгеноспектрального содержания этой примеси (15 ат.%). Измерения при 77 К в располагаемом нами диапазоне магнитных полей до 0.66 Тл не позволили обнаружить отчетливый ФМР для Ge:Mn.

В случае кремниевых пленок наблюдался анизотропный ФМР, оценка N_{Mn} дала величину 13 ат.%, то есть почти весь марганец оказался магнитоактивным.

В случаях Ge:Fe и Si:Fe получены обнадеживающие результаты на подложках монокристаллического сапфира. АЭХ и ФМР ярко проявились при 77 К. На таких подложках слои Si:Fe показали более сильный ферромагнетизм, чем Ge:Fe. Концентрация магнитоактивного железа в кремнии при 77 К составляет $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$, слои обладают высокой дырочной проводимостью, удельное сопротивление слоев Si:Fe при 77 и 300 К не превышает $10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Таким образом, показана возможность лазерного синтеза тонких эпитаксиальных слоев пересыщенных 3d-примесью элементарных полупроводников Ge:Mn и Si:Mn с точкой Кюри, существенно выше комнатной температуры, а также Ge:Fe и Si:Fe с точкой Кюри не ниже 77 К. Во всех случаях пересыщение твердого раствора 3d-примесью проявилось в высокой магнитной и электрической акцепторной активности таких примесей группы железа. По неравновесной термодинамике формирования пересыщенного твердого раствора 3d-примеси в элементарных полупроводниках Ge и Si лазерный синтез не уступает ионно-лучевому легированию, примененному в [5] для формирования ферромагнитных слоев Si:Mn.

Работа выполнена при поддержке программы Университеты России 2005 г., проект № 513 (УР01.01.174), Программы РАН "Спин-зависимые эффекты в твердых телах и спинтроника", гранта

Российского фонда фундаментальных исследований # 05-02-17362, гранта МНТЦ # G1335.

1. I. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
2. Ю. А. Данилов, Е. С. Демидов, Ю. Н. Дроздов и др., *ФТП* **39**, 8 (2005).
3. Yu. A. Danilov, E. S. Demidov, Yu. N. Drozdov et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e24 (2006).
4. Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin et al., *Science* **295**, 00368075 (2002).
5. M. Bolduc, C. Awo-Affouda, A. Stollenwerk et al., *Phys. Rev. B* **71**, 651 (2005).
6. E. R. Weber and N. Wiehl, in: *Defects Semiconductors 2*, Symposium Boston, Mass., N.Y., 1982, p. 19.
7. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма, Магнитные свойства*. Пер. с японского, М.: Мир, 1983, с. 257.
8. F. P. Mena, D. van der Marel, A. Damascelli et al., *Phys. Rev. B* **67**, 241101 (2003).
9. C. Pfeleiderer, S. R. Julian, and G. G. Lonzarich, *Nature* **414**, 427 (2001).
10. Е. С. Демидов, *ФТТ* **34**, 37 (1992).
11. Дж. Людвиг, Г. Вудбери, *Электронный спиновый резонанс в полупроводниках*, М.: Мир, 1970.
12. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, М.: Наука, 1978 (С. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto, 1976).
13. Г. В. Скроцкий, Л. В. Курбатов, *Ферромагнитный резонанс*, под ред. С. В. Вонсовского, М.: ФМЛ, 1961, с. 59.