

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

СЕМИСАЛОВА АННА СЕРГЕЕВНА

**ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ
РАЗБАВЛЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
НА ОСНОВЕ Si, InAs, GaN и ZnO**

специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва
2012

Работа выполнена на кафедре магнетизма Физического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор
Перов Николай Сергеевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
г.н.с.
Казанский Андрей Георгиевич

доктор физико-математических наук,
профессор
Глезер Александр Маркович

Ведущая организация: Институт металлургии и
материаловедения
им. А.А. Байкова РАН

Защита состоится «21» июня 2012 г. в 16 ч. на заседании диссертационного
совета Д 501.001.70 при Московском государственном университете имени
М.В. Ломоносова по адресу: 119991 Москва ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.2,
МГУ имени М.В. Ломоносова, ЦКП физического факультета, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «21» мая 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.70
доктор физико-математических наук, профессор

Плотников Г.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В материалах, обладающих магнитным упорядочением, наблюдается неравновесная спиновая плотность состояний – среди носителей зарядов преобладает выделенное направление спина, спиновая поляризация. В основе спинтроники лежит идея использования спиновой поляризации для создания устройств и приборов нового типа, использующих создание неравновесной спиновой плотности в материале, управление ориентацией спинов и спин-поляризованными токами с помощью внешних полей и детектирование образующегося спинового состояния.

Использование спина наряду с зарядом для реализации спинтронных устройств дает ряд преимуществ по сравнению с современной микроэлектроникой. Для переворота электронного спина магнитным полем требуется значительно меньше энергии, и происходит он быстрее перемещений электронных зарядов под действием электрического поля. Поэтому можно рассчитывать, что управление спиновыми состояниями позволит создавать в будущем сверхмалые логические элементы и компьютерные компоненты большой информационной емкости с огромным быстродействием и малым энергопотреблением [1].

В настоящее время ферромагнитные полупроводники рассматриваются в качестве материалов для инжекторов спин-поляризованных носителей заряда в устройствах полупроводниковой спиновой электроники, а также для разработки нового поколения элементов магнитной памяти [2]. Наиболее перспективными классами ферромагнитных полупроводников для этой цели являются широкозонные соединения $A_{III}B_V$ и полупроводниковые оксиды, допированные переходными металлами [3,4]. Преимущества соединений $A_{III}B_V$ заключаются в их лучшей совместимости со стандартными полупроводниковыми технологиями. Кроме того, безусловно, интерес представляет ферромагнитный полупроводниковый материал на основе кремния.

Актуальность представленной работы определяется важностью вопросов, касающихся природы и причин возникновения ферромагнетизма при комнатной температуре в полупроводниковых материалах (полупроводниках группы $A_{III}B_V$, IV (Si), а также оксидах). Вследствие своей уникальности данные материалы представляют собой чрезвычайный интерес как для фундаментальной науки, так и для прикладной – на их основе возможно создание нового поколения устройств

спинтроники, использующих спиновую степень свободы наряду с зарядовой [5,6]. Реализация сочетания ферромагнитного состояния при температурах, превышающих комнатную, и полупроводниковых свойств, таких как чувствительность к допированию и внешним электрическим полям, в этих материалах является увлекательной и одновременно весьма сложной задачей, решение которой, кроме того, ограничено необходимостью совместимости подобных материалов с существующими технологиями полупроводниковой электроники. В настоящее время ведется активный поиск материалов, удовлетворяющих этим требованиям, и анализируются факторы, являющиеся ключевыми в формировании магнитных свойств разбавленных магнитных полупроводников (РМП).

Цели исследования

Цель диссертационной работы заключалась в исследовании магнитных свойств разбавленных магнитных полупроводников на основе кремния, арсенида индия, оксида цинка и нитрида галлия, допированных различными элементами.

Задачи исследования

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Разработка методики исследования магнитных свойств тонких пленок разбавленных магнитных полупроводников с помощью вибрационного магнитометра. Проведение комплексного исследования магнитных свойств при различных температурах образцов РМП на основе Si, InAs, GaN и ZnO, полученных как физическими, так и химическими методами.
2. Анализ результатов исследования магнитных свойств с помощью вибрационной магнитометрии, их сопоставление с результатами исследований транспортных, магнитооптических и структурных свойств материалов в рамках существующих теоретических моделей, описывающих ферромагнетизм при комнатной температуре в разбавленных магнитных полупроводниковых материалах.

Положения, выносимые на защиту:

1. Ферромагнетизм при комнатной температуре в пленках InMnAs с содержанием марганца от 13 до 26%, полученных методом импульсного лазерного осаждения, обусловлен фазовой неоднородностью материала, а именно, формированием кластеров полуметаллического ферромагнитного арсенида марганца MnAs.

2. Причиной ферромагнетизма при комнатной температуре, наблюдаемого в кремнии, имплантированном ионами марганца (доза имплантации $0.1 - 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), являются структурные дефекты, возникающие в процессе имплантации и обуславливающие наличие оборванных связей в структуре материала и связанных с ними неспаренных электронов.

3. Ферромагнетизм в пленках $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ с концентрацией $x = 0.35 - 0.55$, полученных методом импульсного лазерного осаждения, наблюдаемый вплоть до 380 К, связан с особенностями формирования дефектов с локализованным магнитным моментом и возникающим обменом между этими дефектами, усиленном спиновыми флуктуациями матрицы.

4. Определяющую роль в возникновении ферромагнетизма в недопированных пленках ZnO, а также ZnO:Co, осажденных с использованием пирогидролитического процесса MOCVD (с использованием водяного пара в качестве реагента), играют морфология и структурные наноразмерные особенности поверхности пленок, зависящие, в первую очередь, от условий процесса осаждения. Наличие ионов кобальта в допированных пленках ZnO:Co, полученных этим же способом, лишь способствует установлению ферромагнитного состояния, не являясь при этом решающим фактором, определяющим магнитные свойства пленок. Наибольшая величина намагниченности наблюдается в недопированных пленках ZnO (т.н. d^0 - магнетизм), обладающих высокоразвитой наноструктурированной поверхностью.

5. Использование ионной имплантации позволяет получить *собственный* ферромагнетизм в GaN:Cr с температурой Кюри более 400 К, коэрцитивной силой ~ 100 Э и намагниченностью ~ 25 Гс при комнатной температуре, что дает основания рассматривать указанный материал в качестве одного из наиболее перспективных на данный момент кандидатов для использования в спиновой электронике.

Научная новизна

Проведенные исследования расширяют существующие представления о разбавленных магнитных полупроводниках различных типов - группы $A_{III}B_V$ (InAs, GaN), IV группы (Si), а также оксидных полупроводников (ZnO), при допировании их примесями переходных металлов.

Достоверность результатов

Результаты, представленные в диссертации, получены на основе экспериментов, проведенных на современном научном оборудовании, с использованием статистических методов обработки экспериментальных данных. Достоверность полученных экспериментальных данных обеспечивалась комплексом взаимодополняющих экспериментальных методик и подтверждается воспроизводимостью получаемых результатов.

Результаты исследований докладывались и обсуждались на специализированных российских и международных конференциях.

Практическая значимость

В ходе выполнения работы было показано, что исследованные материалы могут быть использованы для создания устройств спинтроники, например, спиновых свето-излучающих диодов (spin-LED) или в качестве спиновых инжекторов в полупроводниковых гетероструктурах.

Методами вибрационной магнитометрии была проведена аттестация магнитных свойств серий образцов на основе Si, InAs, GaN и ZnO. В работе было продемонстрировано, что вибрационная магнитометрия представляет собой мощный и эффективный способ исследования полупроводниковых материалов, предназначенных для применения в спинтронике (создание устройств, в основе работы которых лежит наличие спиновой поляризации носителей зарядов). В работе отмечается особая эффективность использования для вышеуказанной цели пары дополняющих друг друга методик – вибрационной магнитометрии и исследования магнитотранспортных свойств (в частности, аномального эффекта Холла).

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов (тезисы и труды опубликованы в соответствующих сборниках): международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2008,

2010, 2011); Московских международных симпозиумах по магнетизму MISM (Москва, 2008, 2011); международной школе-семинаре «Новое в магнетизме и магнитных материалах» НМММ-XXI (Москва, 2009); международной конференции по магнетизму «International Conference on Magnetism» ICM-2009 (Карлсруэ, Германия, 2009); международном симпозиуме «IV Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism” EASTMAG-2010» (Екатеринбург, 2010); Конкурсе-конференции молодых физиков России, проводимом Московским Физическим Обществом (Москва, 2011); 45-й Школе ПИЯФ РАН по Физике Конденсированного Состояния (Гатчина, Россия, 2011); научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные аспекты инновационных проектов и их защита в едином экономическом пространстве» («Инновационный проект 2011») (Москва, 2011); XIX Уральской международной зимней школе по физике полупроводников (Новоуральск, 2012); XVI международном симпозиуме «Нанозифика и нанозлектроника» (Нижний Новгород, 2012).

Публикации

Материалы диссертационной работы опубликованы в 22 печатных работах, в том числе, в 6 реферируемых российских и зарубежных журналах, принадлежащих перечню ВАК, а также в 16 сборниках трудов и тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора

Данная работа выполнялась в рамках нескольких совместных исследовательских проектов, направленных на получение и изучение ферромагнитных при комнатной температуре полупроводниковых материалов, интересных с точки зрения создания устройств спинтроники, и осуществлялась большим коллективом, состоящим из нескольких исследовательских групп – Нижегородский Государственный Университет им. Н.И. Лобачевского, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова и Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. Личный вклад автора состоит в проведении комплексного исследования магнитных свойств методами вибрационной магнитометрии, обработке,

сопоставлении и анализе результатов измерений в рамках существующих теоретических моделей, совместном обсуждении результатов и подготовке публикаций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, описания исследовавшихся образцов, экспериментальных методик и методов обработки результатов измерений и главы с изложенными результатами, их обсуждением, заключением и выводами, а также списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 130 страниц, включая 48 рисунков и 7 таблиц. Список цитируемой литературы состоит из 160 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели исследования и определены задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту. Отмечается научная новизна и практическая ценность работы, а также приводятся сведения об апробации работы, структуре и содержании текста диссертационной работы.

В **первой главе** приводится обзор литературных данных о магнитных, транспортных (кинетических) и структурных свойствах разбавленных магнитных полупроводников на основе кремния, арсенида индия, оксида цинка и нитрида галлия. Подробно рассматриваются различные механизмы ферромагнитного упорядочения в разбавленных магнитных полупроводниках, в том числе, высокотемпературного ферромагнетизма (с температурой фазового перехода, превышающей комнатную). Приводятся методы получения разбавленных магнитных полупроводников, рассматриваются особенности, связанные с влиянием метода изготовления на свойства получаемых пленок и структур. Приводится обзор методов исследования разбавленных магнитных полупроводников, отмечаются экспериментальные сложности, связанные с исследованием данных материалов. Анализируются причины, породившие многочисленные споры о природе магнетизма в исследуемых объектах, указывается наличие большого количества публикаций, сообщающих, порой, противоречащие друг другу сведения, что связано с ошибочной интерпретацией экспериментальных результатов.

Во **второй главе** приводится описание методики вибрационной магнитометрии, исследовавшихся образцов, особенностей методов их изготовления, а также приводится описание методики обработки экспериментальных результатов, полученных с помощью вибрационной магнитометрии. Описаны особенности в проведении измерений и обработке их результатов, связанные с малой величиной магнитного момента образцов разбавленных магнитных полупроводников, а также с наличием фоновых сигналов от подложек, на которых они выращены, и держателей, с помощью которых осуществляются измерения.

Перечисляются методики, использовавшиеся для исследования структурных, транспортных и магнитооптических свойств представленных материалов.

Третья глава состоит из пяти разделов, посвященных результатам исследований магнитных свойств разбавленных магнитных полупроводников на основе арсенида индия, кремния, оксида цинка и нитрида галлия, допированных различными элементами.

InMnAs

В разделе приводятся результаты исследования магнитных свойств пленок InMnAs, выращенных на подложках GaAs (100) в кварцевом реакторе методом импульсного лазерного распыления твердой мишени InAs и Mn в потоке водорода и арсина. Для исследований были получены образцы с различным содержанием марганца – $Y_{Mn} = 0.13, 0.20$ и 0.26 . Толщина пленок составила 130 нм, 220 нм и 270 нм, соответственно.

Исследования показали, что при комнатной температуре все образцы проявляют ярко выраженный ферромагнитный характер. На Рис. 1 представлены петли гистерезиса для образца с концентрацией Mn $Y_{Mn} = 0.13$ при 300 К, измеренные в максимальном поле ± 16 кЭ, и при 80 и 300 К, измеренные в меньшем поле для более точного определения коэрцитивной силы.

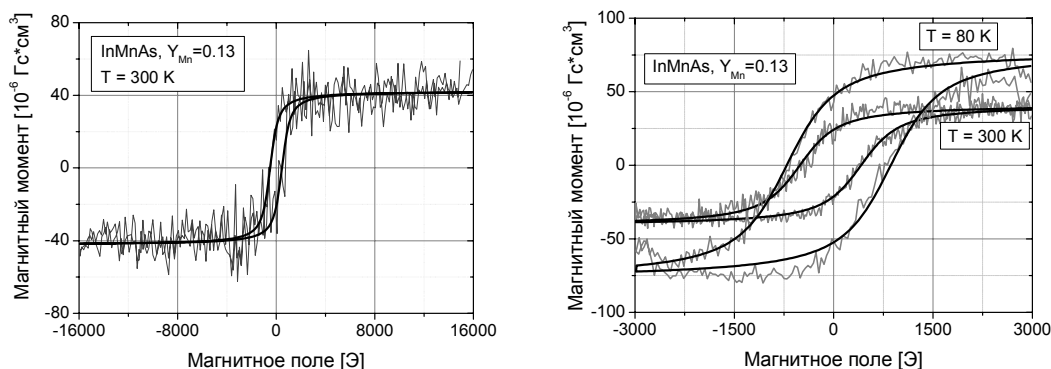


Рис. 1. Петли гистерезиса для пленок InMnAs с содержанием марганца $Y_{Mn} = 0.13$: а) петля гистерезиса в поле ± 16 кЭ при температуре 300 К. б) петля гистерезиса в поле ± 3 кЭ при температуре 300 К и 80 К.

По мере увеличения содержания марганца в пленках наблюдается рост магнитного момента насыщения M_S , что связано также с увеличением толщины пленок. Поле насыщения H_S не зависит от количества марганца и достигает при комнатной температуре 2.5 кЭ для всех пленок, увеличиваясь примерно в два раза при охлаждении до 80 К. Коэрцитивная сила H_C также не зависит от концентрации Mn, в пределах погрешности определения она одинакова для всех образцов и достигает достаточно больших значений, не характерных для разбавленных магнитных полупроводников, обладающих собственным ферромагнетизмом, – ее величина составляет 470 ± 50 Э при 300 К и увеличивается до 770 ± 50 Э при 80 К (Рис. 2).

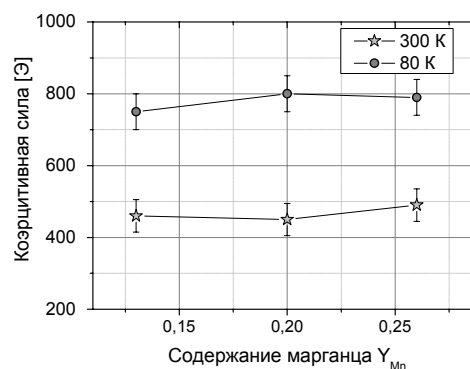


Рис. 2. Коэрцитивная сила пленок InMnAs с различным содержанием Mn при температуре 80 и 300 К.

Для всех концентраций марганца температура Кюри исследуемых пленок незначительно превышает комнатную и составляет около 320 - 330 К. Кроме того, результаты измерений свидетельствуют об отсутствии влияния количества марганца в пленках InMnAs на их температуру Кюри.

Обращают на себя внимание особенности магнитотранспортных свойств пленок, а именно, аномального эффекта Холла, наблюдавшегося в образцах. Выявленная с помощью магнитотранспортных измерений спиновая поляризация носителей зарядов в данных системах обусловлена их взаимодействием с магнитными моментами кластеров MnAs.

Таким образом, показано, что полученные с помощью лазерного распыления пленки InMnAs демонстрируют ферромагнитное поведение при комнатной температуре и выше, однако ферромагнетизм в них связан с образованием второй фазы – включений ферромагнитного полуметаллического арсенида марганца ($T_C \sim 318$ K). Ферромагнитные свойства, выявленные при исследовании эффекта Холла и магнитооптического эффекта Керра, обусловлены наличием этих же включений.

ZnO:Co, ZnO

В разделе представлены результаты исследования магнитных свойств пленок ZnO:Co и ZnO, полученных химическим осаждением из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений (MOCVD). Пленки были осаждены на подложки Al₂O₃ с гексагональной структурой решетки (*r*-сапфир (1-102) и *c*-сапфир (0001)), а также на подложки MgAl₂O₄ (111) с кубической решеткой.

Пленки были синтезированы с помощью процесса MOCVD двух типов – с использованием кислорода в качестве реакционного газа (кислородно-окислительный процесс) и альтернативным методом пирогидролитического процесса MOCVD, где в качестве активного газового реагента использовались пары воды.

Проведенные структурные исследования показали, что полученные с помощью процесса MOCVD пленки ZnO:Co представляют собой твердый раствор ZnO(CoO). Согласно исследованиям дифракции рентгеновских лучей структура пленок ZnO:Co не зависит существенным образом от содержания кобальта – в пленках не было обнаружено следов вторичной фазы (металлических кластеров кобальта и пр.).

Изучение пленок ZnO:Co с помощью сканирующего электронного микроскопа показало, что структура их поверхности сильно варьируется в зависимости от условий получения – от типа процесса MOCVD, подложки, на которую осуществляется осаждение. Были получены как эпитаксиальные пленки с однородной структурой, ровной и относительно гладкой поверхностью (пленки, осажденные с помощью кислородно-окислительного процесса MOCVD), так и пленки с сильно структурированной поверхностью, осажденные с помощью пирогидролиза.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод об отсутствии какого-либо значительного влияния содержания кобальта на магнитные свойства пленок ZnO:Co – никакой логической зависимости между величиной намагниченности и концентрацией кобальта проследить не удалось.

В разделе приводятся результаты исследований пленок ZnO:Co, на основании которых был сделан вывод о том, что различные условия осаждения (температура, тип процесса MOCVD (с использованием в качестве активной газовой среды либо кислорода, либо водяного пара)) оказывают существенно большее влияние на магнитные свойства получаемых пленок по сравнению с влиянием содержания кобальта. Данный факт может быть объяснен решающей ролью структуры поверхности пленок в определении наблюдаемого в них ферромагнетизма при различных температурах, в том числе, и при комнатной. Поэтому разумным является исследование недопированных пленок ZnO с различными особенностями структуры поверхности с целью выявления их влияния на магнитные свойства.

Было проведено изучение пленок ZnO, полученных на различных подложках и при различных условиях. Результаты показали, что пленки ZnO, осажденные с помощью кислородно-окислительного процесса MOCVD на *r*- и *c*-сапфировые подложки при 600 °С, обладающие хорошей кристаллической эпитаксиальной структурой, не демонстрируют каких-либо признаков ферромагнитного упорядочения как при комнатной температуре, так и при 80 К.

Однако, в отличие от них, пленки, осажденные в условиях пиролизного гидролиза и обладающие хорошо развитой поверхностью и поликристаллической структурой, являются ферромагнитными.

Пленки, осажденные при 300 °С, имели структуру типа наноразмерных пересекающихся «лепестков», поверхность которых перпендикулярна поверхности подложки (Рис. 3а). Характерные размеры – 10×100 нм.

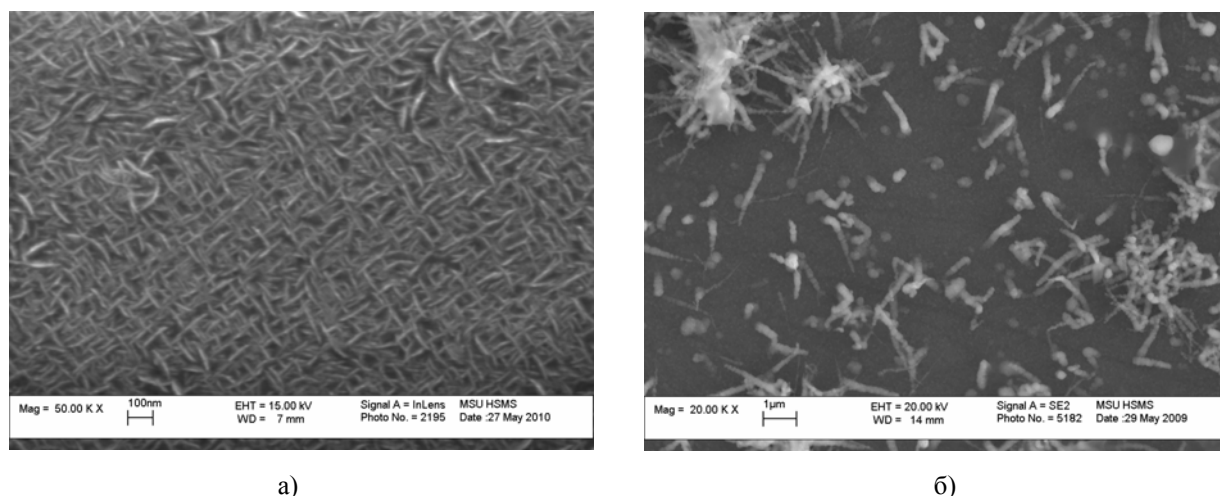


Рис. 3. СЭМ изображения пленок ZnO, осажденных при (а) 300 °С и (б) 500 °С в пиролизных условиях на *r*-сапфировую подложку.

Пленки, осажденные при 500 °С, обладали наноразмерной нитеобразной структурой так называемых вискеро́в (“whiskers”) (Рис. 3б). Рентгеновские исследования показали, что пленки, осажденные в условиях пирогидролиза, являются поликристаллическими.

Петли гистерезиса для пленок ZnO, осажденных в присутствии паров воды при 300 °С и 500 °С на *r*-сапфировых подложках, представлены на Рис. 4. В пленке, полученной при 300 С, наблюдался слабый ферромагнетизм, магнитный момент насыщения составил $\sim (27\pm 5)\times 10^{-6}$ Гс·см³ (0.87 ± 0.16 Гс·см³/Г).

Наноструктурированные пленки со структурой вискеро́в продемонстрировали явный ферромагнетизм – петлю гистерезиса при комнатной температуре, магнитный момент насыщения составил около 300×10^{-6} Гс·см³, что соответствует 7 Гс·см³/Г, коэрцитивная сила порядка 100 Э.

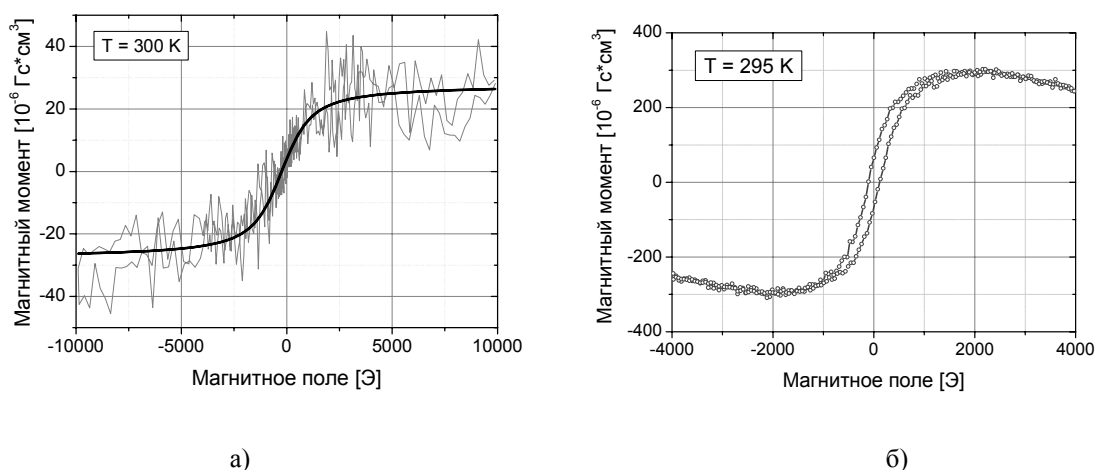


Рис. 4. Зависимости $M(H)$ при 300 К для пленок ZnO, осажденных с помощью пирогидролиза на *r*-сапфировую подложку при а) 300 °С и б) 500 °С.

Таким образом, наблюдается корреляция магнитных свойств недопированных пленок ZnO, осажденных на подложки *r*- и *c*-сапфира, с особенностями структуры их поверхности – в эпитаксиальных пленках с хорошо выраженной кристаллической структурой ферромагнетизм не наблюдается, тогда как пленки, поверхность которых сильно развита и представляет собой неоднородную структуру, демонстрируют ферромагнетизм при комнатной температуре, причем, чем более развита поверхность, тем ярче проявляются ферромагнитные свойства (магнитный момент насыщения и коэрцитивная сила).

В разделе также приводятся результаты исследования магнитных свойств пленок ZnO, полученных на подложках MgAl₂O₄. Несмотря на то, что данные пленки

являются эпитаксиальными (они были получены в кислородно-окислительном процессе MOCVD), в них наблюдается ферромагнетизм при комнатной температуре.

Магнитный момент насыщения составляет примерно 60×10^{-6} Гс·см³ и 20×10^{-6} Гс·см³ для пленок, осажденных при 500 °С и 600 °С, соответственно. Важно отметить, что толщина у указанных пленок различна – она составляет 50 нм и 200 нм, соответственно.

Детальное исследование структуры пленок ZnO на подложках MgAl₂O₄ показало, что они обладают вариантной структурой и состоят из наноразмерных областей – «вариантов», каждый из которых повернут на 30° в плоскости относительно пленки. Эти области расположены на расстоянии 15 – 20 нм друг от друга на протяжении всей границы «подложка-пленка». Таким образом, магнетизм в недопированных пленках ZnO на подложках MgAl₂O₄ может быть обусловлен вариантностью структуры границы между пленкой и подложкой и связанными с ней наноразмерными структурными дефектами.

Пленки Si, имплантированные ионами Mn

В данном разделе приводятся результаты исследований имплантированных марганцем пленок кремния n- и p-типа с различным удельным электрическим сопротивлением в диапазоне от 0.005 до 10 Ом·см. Пластины Si имплантировались ионами ⁵⁵Mn⁺ с энергией 195 кэВ, доза имплантации составила от $1 \cdot 10^{15}$ до $5 \cdot 10^{16}$ см⁻². Часть образцов была подвергнута постимплантационному отжигу.

Показано, что ферромагнитные свойства пленок кремния, имплантированных марганцем, не связаны с кластерами силицидов марганца, а также с содержанием марганца. Не было обнаружено какой-либо связи между намагниченностью насыщения, коэрцитивной силой и параметрами имплантации.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что причиной наблюдаемого в данных пленках ферромагнетизма, в том числе, и при комнатной температуре, являются дефекты структуры, формирование которых происходит в процессе имплантации кремния ионами марганца. Такие дефекты приводят к наличию оборванных связей и неспаренных электронов, связанных с ними, и, соответственно, к результирующему магнитному моменту. Было показано, что кратковременный отжиг при температуре 850 °С не приводит к значительным изменениям магнитных свойств изученных материалов, тогда как длительный отжиг в течение 5 часов при температуре 1000 °С приводит к полному исчезновению

ферромагнетизма, что обуславливается перераспределением и «залечиванием» дефектов, вызванных имплантационными повреждениями.

Пленки $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$, полученные методом импульсного лазерного осаждения

В разделе приводятся результаты исследований пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$. Образцы толщиной 40-80 нм с различным содержанием Mn ($x = 0.35-0.6$) были получены методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) ($x \approx 0.35$) и методом ИЛО с использованием сепарации осаждаемых частиц по скорости ($x = 0.44-0.6$).

Было установлено наличие ферромагнитного упорядочения в образцах при комнатной температуре. На Рис. 5 представлены значения магнитного момента насыщения и коэрцитивной силы при различных температурах для образца с содержанием марганца 35% ($\rho \approx 2 \cdot 10^{-4}$ Ом·см).

Данные значения соответствуют $0.3 \mu_B/\text{Mn}$ при $T = 200$ К и $0.08 \mu_B/\text{Mn}$ при $T = 300$ К. Температура Кюри, согласно полученным данным, незначительно превышает 300 К. Важно отметить, что все известные силициды Mn являются слабыми зонными ферромагнетиками и их температуры Кюри T_C не превышают 50 К.

Кроме того, следует обратить внимание на то, что в объемных силицидах Si_nMn_m величина магнитного момента на атом марганца существенно ниже наблюдаемого в представленных в работе соединениях (например, $0.012 \mu_B/\text{Mn}$ в Mn_4Si_7 [7]).

В образце с содержанием марганца 44% ферромагнетизм не проявлялся, тогда как для образцов с концентрацией Mn 0.5 – 0.55 было обнаружено ферромагнитное поведение при температурах вплоть до комнатной и выше. На Рис. 6 представлены полевые зависимости магнитного момента (петли гистерезиса) и температурные зависимости магнитного момента и коэрцитивной силы для образца с содержанием марганца 0.5 - 0.52. Магнитный момент на атом марганца для данного образца при низких температурах составляет $1.4 \mu_B/\text{Mn}$.

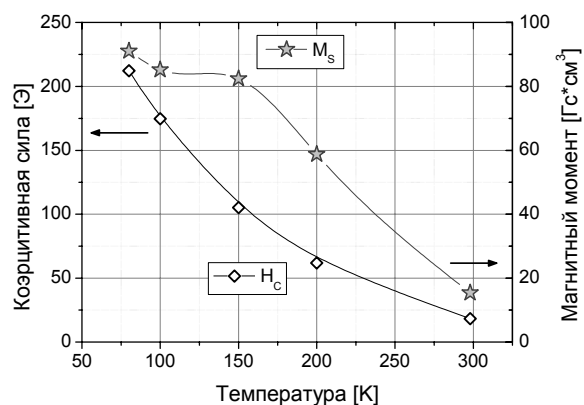


Рис. 5. Коэрцитивная сила и магнитный момент насыщения пленки $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x \approx 0.35$) толщиной 80 нм на подложке GaAs при различных температурах.

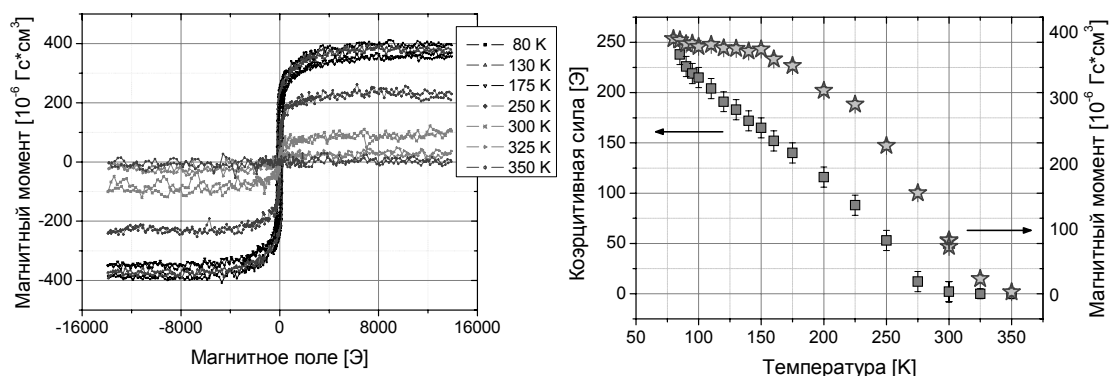


Рис. 6. Зависимости $M(H)$ при различных температурах и полученные из них температурные зависимости магнитного момента и коэрцитивной силы пленки SiMn с содержанием марганца 0.5 – 0.52.

В образце с концентрацией марганца 55% ферромагнетизм был обнаружен во всем диапазоне температур вплоть до 400 К, то есть температура Кюри для данной пленки SiMn существенно превышает комнатную. При этом вид зависимости $M(T)$ имеет явный излом, что может свидетельствовать о наличии двух ферромагнитных фаз в образце. Магнитный момент при низких температурах составляет $0.74 \mu_B$ на атом марганца.

Данные результаты могут быть объяснены в рамках модели, предложенной в работе [8], которая предполагает формирование силицидной матрицы зонного ферромагнетика MnSi , содержащей связанные с нестехиометрией дефекты с локализованным магнитным моментом, обмен между которыми обусловлен спиновыми флуктуациями матрицы. Данный механизм подразумевает сильное возрастание температуры Кюри полученных пленок SiMn по сравнению с объемными силицидами за счет эффекта стонеровского усиления РККИ-обмена. Столь существенное изменение магнитных свойств при изменении содержания марганца может быть связано с различной концентрацией формирующихся в процессе осаждения пленки дефектов с локализованными спинами.

GaN:Cr

В данном разделе приводятся результаты исследования магнитных свойств полупроводниковых пленок нитрида галлия, имплантированных ионами хрома $^{52}\text{Cr}^+$. Энергия ионов составила 190 кэВ, доза имплантации – $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Было установлено наличие ферромагнетизма в указанных образцах в диапазоне температур от 80 К до 400 К. На Рис. 7 приведены петли гистерезиса при различных температурах. Величина магнитного момента насыщения образцов непосредственно после

имплантации составила при комнатной температуре $60 \times 10^{-6} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3$, что соответствует намагниченности коэрцитивная сила порядка 120 Э и поле насыщения около 5 кЭ.

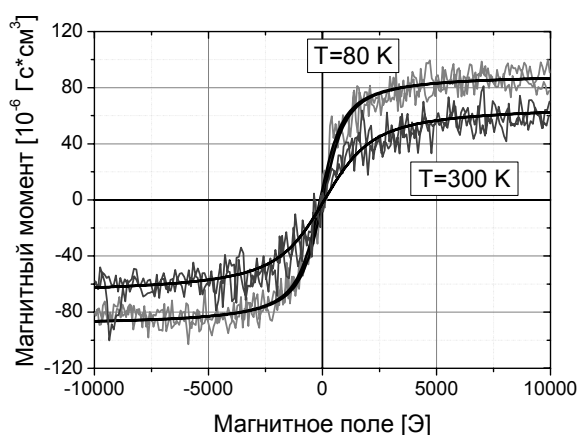


Рис. 7. Петли гистерезиса образца нитрида галлия, имплантированного хромом, при 80 и 300 К.

После имплантации образцы были подвергнуты кратковременному вакуумному отжигу при 800 °С в течение 5 минут для частичного удаления радиационных дефектов. На Рис. 8 приведены петли гистерезиса при комнатной температуре для одного и того же образца, измеренные до и после отжига.

Коэрцитивная сила и поле насыщения в результате отжига уменьшились до 100 Э и

3 кЭ, соответственно, что является следствием уменьшения количества радиационных дефектов в материале.

Следует отметить, что наличие значительной коэрцитивной силы (порядка сотни эрстед) является важным критерием годности магнитного полупроводникового материала для применения в спинтронике.

Величина магнитного момента после термообработки изменилась незначительно, что указывает на то, что ферромагнитное упорядочение не обусловлено наличием структурных дефектов. При комнатной температуре намагниченность этого материала достигает значительной величины 25 Гс. Важно отметить, что такое значение превышает большинство из известных на данный момент результатов для пленок GaN при допировании другими элементами, хотя и не является максимальным [9].

Момент на атом Cr достигает значения 1.1 $\mu\text{В}$ при комнатной температуре – рекордное значение для магнитных полупроводников с аналогичной температурой Кюри.

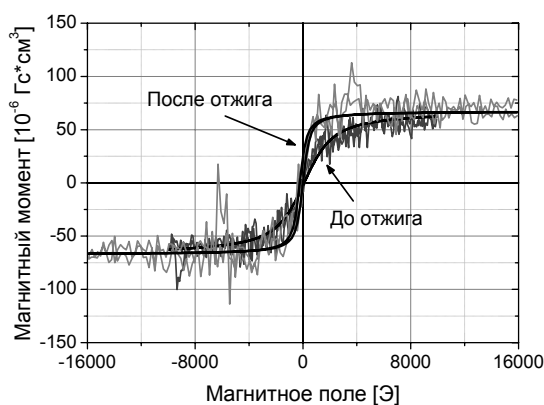


Рис. 8. Петли гистерезиса для GaN:Cr при комнатной температуре – до и после отжига.

Температурная зависимость магнитного момента представлена на Рис. 9.

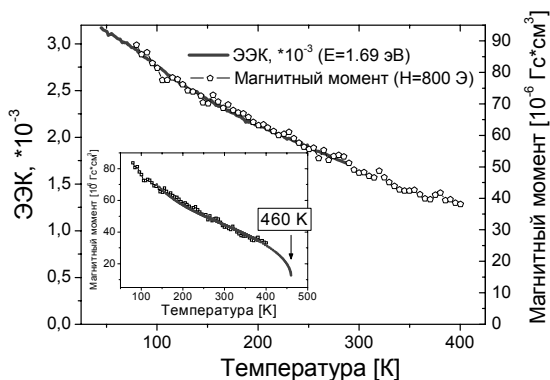


Рис. 9. Температурные зависимости экваториального эффекта Керра и магнитного момента для образца GaN:Cr.

На вставке – температурный ход магнитного момента GaN:Cr и кривая, рассчитанная в приближении молекулярного поля для ферромагнетиков.

Видно, что температура Кюри материала значительно превышает комнатную. Данные об изменении момента с температурой, полученные методом вибрационной магнитометрии, полностью совпадают с температурной зависимостью экваториального эффекта Керра. Анализ зависимости проводился в рамках приближения молекулярного поля, которое позволило приблизительно оценить температуру Кюри для данного материала – полученное значение составило 460 К.

Магнитооптическая спектроскопия выявила сильный отклик в диапазоне энергий менее 2.1 эВ, обусловленный возникновением новых спин-поляризованных состояний в запрещенной зоне GaN при ионной имплантации Cr. Сильное изменение магнитооптических спектров после отжига свидетельствует об изменениях в спин-поляризованных примесных состояниях (Рис. 10). Предположительно, в процессе отжига происходит

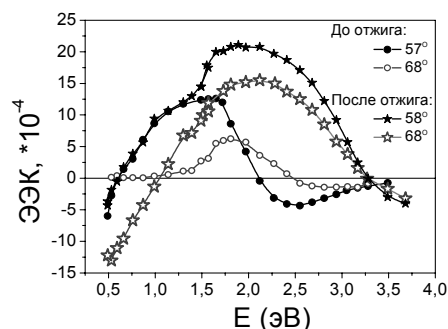


Рис. 10. Спектральная зависимость экваториального эффекта Керра для образца GaN:Cr до и после отжига.

уменьшение концентрации дислокаций и перераспределение атомов хрома в решетке нитрида галлия. Это, в свою очередь, влияет на магнитные и магнитооптические свойства пленок.

Таким образом, было показано, что допирование хромом полупроводниковой пленки GaN методом ионной имплантации позволяет получить *собственный* ферромагнетизм в материале, при этом его основные магнитные характеристики (температура Кюри, намагниченность, коэрцитивная сила) удовлетворяют основным критериям материалов, необходимых для создания устройств спинтроники.

В конце диссертации приводятся **основные результаты и выводы**, а так же **список цитируемой литературы**.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное исследование магнитных свойств тонких пленок разбавленных магнитных полупроводниковых материалов на основе InAs, Si, ZnO и GaN с помощью вибрационной магнитометрии в магнитном поле величиной до 16 кЭ при температурах 80 – 400 К.
2. Установлено, что пленки InMnAs с содержанием марганца от 0.13 до 0.26, полученные с помощью импульсного лазерного осаждения на подложки GaAs (100), демонстрируют ферромагнитное упорядочение при комнатной температуре, что связано с наличием кластеров MnAs ($T_C \sim 318$ К) в полупроводниковой матрице InAs.
3. По результатам исследований серии пленок ZnO:Co и ZnO, осажденных на подложках различных типов с помощью процесса MOCVD с использованием в качестве активного газа кислорода или водяного пара, было показано, что решающее влияние на возникновение магнетизма в пленках ZnO:Co оказывает структура поверхности пленки, а не допирующая примесь. Установлено, что наибольшая величина намагниченности (в том числе, при комнатной температуре) наблюдается в недопированных пленках ZnO, обладающих высокоразвитой наноструктурированной поверхностью.
4. Исследована серия образцов пленок кремния p- и n-типа, имплантированных марганцем. Показано, что ферромагнетизм при комнатной температуре в данных образцах обусловлен наличием структурных дефектов, формирование которых происходит в процессе имплантации.
5. Исследованы магнитные свойства пленок $Si_{1-x}Mn_x$ с концентрацией $x = 0.35 - 0.55$, полученных методом импульсного лазерного осаждения. Установлено наличие ферромагнетизма при комнатной температуре, а также существенное влияние содержания марганца на температуру Кюри и величину намагниченности. Показано, что подобное поведение может быть объяснено в рамках модели, рассматривающей формирование обусловленных нестехиометрией дефектов и связанных с ними локализованных спинов, обмен между которыми усилен спиновыми флуктуациями силицидной матрицы.
6. В широком диапазоне температур исследован ферромагнетизм в пленках нитрида галлия, имплантированных хромом, показано, что величина намагниченности и магнитный момент на атом в данном материале превышают большинство из опубликованных ранее данных о намагниченности в GaN, допированном ионами переходных металлов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в реферируемых российских и зарубежных журналах из перечня ведущих периодических изданий, рекомендованных ВАК

1. Yu. Danilov, Yu. Drozdov, A. Kudrin, O. Vikhorova, B. Zvonkov, M. Sapozhnikov, L. Fetisov, **A. Semisalova** and N. Perov. *Room-temperature ferromagnetic behaviour of InMnAs films grown by laser ablation technique*// **Journal of Physics: Conference Series** **200**, 6 (2010) art. 062025 (4 pages).
2. А.Ф. Орлов, И.В. Кулеманов, Ю.Н. Пархоменко, Н.С. Перов, **А.С. Семисалова**. *Разработка ферромагнитных полупроводников для применения в спиновой электронике: состояние и перспективы*// **Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники** **3** (2011) стр. 4-12.
3. B.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**. *Room-temperature ferromagnetism and anomalous Hall effect in $Si_{1-x}Mn_x$ ($x \approx 0,35$) alloys*// **Physical Review B** **84**, 7 (2011) art. 075209 (10 pages).
4. **А.С. Семисалова**, Н.С. Перов, Е.А. Ганьшина, А.Д. Рубачева, А.Ф. Орлов, А.В. Марков, И.В. Кулеманов, Ю.А. Агафонов, В.И. Зиненко, В.В. Сарайкин. *Ферромагнитный GaN:Cr – материал полупроводниковой спинтроники*// Приложение к журналу **Физическое образование в вузах** **17**, 1 (2011) 8.
5. А.Ф. Орлов, Л.А. Балагуров, И.В. Кулеманов, Н.С. Перов, Е.А. Ганьшина, **А.С. Семисалова**, А.Д. Рубачева, В.И. Зиненко, Ю.А. Агафонов, В.В. Сарайкин. *Магнитные и магнитооптические свойства ферромагнитного полупроводника GaN:Cr*// **Физика Твёрдого Тела** **54**, 2 (2012) стр. 267-270; A.F. Orlov, L.A. Balagurov, I.V. Kulemanov, N.S. Perov, E.A. Gan'shina, **A.S. Semisalova**, A.D. Rubacheva, V.I. Zinenko, Yu.A. Agafonov, V.V. Saraikin. *Magnetic and magnetooptical properties of ferromagnetic semiconductor GaN:Cr*// **Physics of the Solid State** **54**, 2 (2012), p. 283-286.
6. L.I. Burova, N.S. Perov, **A.S. Semisalova**, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, V.V. Roddatis, A.L. Vasiliev, A.R. Kaul. *Effect of the nanostructure on room temperature ferromagnetism and resistivity of undoped ZnO thin films grown by chemical vapor deposition*// **Thin Solid Films** **520**, 14 (2012) p. 4580-4585.
7. С.Н. Николаев, В.В. Рыльков, Б.А. Аронзон, К.И. Маслаков, И.А. Лихачев, Э.М. Пашаев, К.Ю. Черноглазов, **А.С. Семисалова**, Н.С. Перов, В.А. Кульбачинский, О.А. Новодворский, А.В. Шорохова, О.Д. Храмова, Е.В. Хайдуков, В.Я. Панченко. *Высокотемпературный ферромагнетизм $Si_{1-x}Mn_x$ пленок, полученных лазерным напылением с использованием сепарации осаждаемых частиц по скорости*// **Физика и Техника Полупроводников**, принято в печать.

Опубликованные труды в сборниках трудов конференций

8. **Семисалова А.С.**, Фетисов Л.Ю., Перов Н.С., Грановский А.Б., Орлов А.Ф., Балагуров Л.А., Кулеманов И.В. *Магнитные свойства разбавленных магнитных полупроводников на основе кремния*// Сборник трудов XXI Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (28 июня – 3 июля 2009 г., Москва) с.453-454.
9. **Семисалова А.С.**, Перов Н.С., Ганьшина Е.А., Орлов А.Ф., Балагуров Л.А., Кулеманов И.В., Зиненко В.И., Агафонов Ю.А., Сарайкин В.В. *Высокотемпературный спиновый инжектор на основе нитрида галлия*// Сборник трудов научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные аспекты инновационных проектов

Физического факультета МГУ» («Инновационный проект 2011») (11 октября 2011 г., Москва) с.94-95.

10. Рыльков В.В., Николаев С.Н., Лихачев И.А., Пашаев Э.М., Аронзон Б.А., Черноглазов К.Ю., Семисалова А.С., Перов Н.С., Кульбачинский В.А., Новодворский О.А., Шорохова А.В., Храмова О.Д., Хайдуков Е.В., Панченко В.Я. Высокотемпературный ферромагнетизм пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x \approx 0.5$), полученных лазерным напылением с использованием сепарации осаждаемых частиц по скорости// Сборник трудов XVI международного симпозиума «Нанозифика и нанозлектроника» (12-16 марта 2012 г., Нижний Новгород) с.154-155.

Опубликованные тезисы докладов конференций

11. Danilov Yu.A., Kudrin A.V., Vikhrova O.V., Zvonkov B.N., Drozdov Yu.N., Sapozhnikov M.V., Perov N.S., Semisalova A.S., Nicolodi S., Zhiteytsev E.R., Carmo M.C., Sobolev N.A. Room-temperature ferromagnetism in InMnAs layers, deposited by pulse laser ablation// Book of Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2008 (20-25 June 2008, Moscow, Russia) p. 597.
12. Danilov Yu., Drozdov Yu., Kudrin A., Vikhrova O., Zvonkov B., Sapozhnikov M., Fetisov L., Semisalova A., Perov N. Room-temperature ferromagnetic behaviour of InMnAs films grown by laser ablation technique// Book of Abstracts of International Conference on Magnetism ICM-2009 (26-31 July 2009, Karlsruhe, Germany) p.359.
13. Orlov A.F., Balagurov L.A., Kulemanov I.V., Parkhomenko Yu.N., Granovsky A.B., Perov N.S., Ganshina E.A., Semisalova A.S., Bublik V.T., Shcherbachev K.D., Kartavykh A.V., Vdovin V.I., Sapelkin A., Rogalev A., Smekhova A. Above room temperature ferromagnetism in Mn-implanted Si : structural, electrical and magnetic properties// Book of Abstracts of International Conference on Magnetism ICM-2009 (26-31 July 2009, Karlsruhe, Germany) p.357.
14. Orlov A.F., Kulemanov I.V., Markov A.V., Perov N.S., Gan'shina E.A., Semisalova A.S., Rubacheva A.D., Agafonov Yu.A., Zinenko V.I., Saraikin V.V. Magnetic and magneto-optical properties of a ferromagnetic semiconductor GaN:Cr// Book of Abstracts of IV Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism" EASTMAG 2010 (28 June - 2 July 2010, Ekaterinburg, Russia) p. 230.
15. Семисалова А.С., Перов Н.С., Ганьшина Е.А., Рубачева А.Д., Орлов А.Ф., Марков А.В., И.В. Кулеманов, Ю.А. Агафонов, В.И. Зиненко, В.В. Сарайкин Исследование магнитных и магнитооптических свойств ферромагнитного полупроводника GaN:Cr// Сборник тезисов XLV Школы ПИЯФ РАН, секция ФКС (14-19 марта 2011 г., Гатчина, Санкт-Петербург) с. 126.
16. Рубачева А.Д., Семисалова А.С. Магнитные и магнитооптические свойства магнитного полупроводника GaN:Cr// Сборник тезисов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов 2010», Секция Физика (13 апреля 2010 г., Москва) с.286-287.
17. Андреева Т.М., Семисалова А.С. Влияние энергии имплантированных ионов на магнитные свойства разбавленных магнитных полупроводников на основе кремния// Сборник тезисов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов 2011», Секция Физика (12 апреля 2011 г., Москва) с. 18-19.
18. Семисалова А.С. Исследование температурной зависимости магнитных свойств РМП// Сборник тезисов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов 2008», Секция Физика (10 апреля 2011 г., Москва) с. 26.

19. Orlov A.F., Balagurov L.A., Granovsky A.B., Perov N.S., **Semisalova A.S.**, Agafonov Yu.A., Zinenko V.I., Bublik V.T., Scherbachev K.D., Vdovin V.I., Kartavych A.V., Saraikin V.V., Andreev B.A., Sapelkin A., Rogalev A., Smekhova A. Origin of ferromagnetism in Mn(Co)-implanted Si: Impurities or defects?// Book of Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2008 (20-25 June 2008, Moscow, Russia) p. 193.
20. Rocheva V.V., Rylkov V.V., Nikolaev S.N., Khaydukov E.V., Khramova O.D., Perov N.S., **Semisalova A.S.**, Aronzon B.A., Novodvorsky O.A., Panchenko V.Ya. The properties of $Si_{1-x}Mn_x$ films produced by the pulsed laser deposition method with droplet velocity separation technique// Book of Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2011 (21-25 August 2011, Moscow, Russia) p. 714.
21. Kapelnitsky S.V., Drovosekov A.B., **Semisalova A.S.**, Chuev M.A., Lomov A.A., Perov N.S., Lesnikov V.P., Podolskii V.V. FMR study of magnetic anisotropy of high- T_C MnSi films// Book of Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2011 (21-25 August 2011, Moscow, Russia) p. 725.
22. **Semisalova A.S.**, Rylkov V.V., Aronzon B.A., Vasiliev A.L., Nikolaev S.N., Roddatis V.V., Granovsky A.B., Gan'shina E.A., Perov N.S., Lesnikov V.P., Podolskii V.V. Anomalous and planar Hall effects in ferromagnetic films $Si_{1-x}Mn_x$ ($x \approx 0.35$)// Book of Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2011 (21-25 August 2011, Moscow, Russia) p. 727.
23. РЫЛЬКОВ В.В., АРОНЗОН Б.А., НИКОЛАЕВ С.Н., ТУГУШЕВ В.В., ЛИХАЧЕВ И., ПАШАЕВ Э.М., **Семисалова А.С.**, ПЕРОВ Н.С., ГРАНОВСКИЙ А.Б., НОВОДВОРСКИЙ О.А., ХРАМОВА О.Д., ХАЙДУКОВ Е.В., ПАНЧЕНКО В.Я. Высокотемпературный ферромагнетизм и аномальный эффект Холла в неупорядоченных слоях $Si_{1-x}Mn_x$ при $x \approx 0.5$ // Сборник тезисов XIX Уральской международной зимней школы по физике полупроводников (20-25 февраля 2012 г., Новоуральск) с. 213.

Список цитируемой литературы

-
- [1] Zutic I., Fabian J., Sarma S.D. Spintronics: Fundamentals and applications// Reviews of Modern Physics.–2004.–V.76.–N.2.–P.323-410.
 - [2] Semiconductor Spintronics and Quantum Computation/ Edited by Awschalom D.D., Loss D., Samarth N.// NanoScience and Technology Series. Springer. 2002 (316 pages).
 - [3] Koehl W.F., Wong M.H., Poblenz C., Swenson B., Mishra U.K., Speck J.S., Awschalom D.D. Current-induced spin polarization in gallium nitride// Applied Physics Letters.–2009.–V.95.–art.072110 (3 pages).
 - [4] Ueda K., Tabata H., Kawai T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films// Applied Physics Letters.–2001.–V.79.–N.7.–P.988-990.
 - [5] Chambers S.A. Ferromagnetism in doped thin-film oxide and nitride semiconductors and dielectrics// Surface Science Reports.–2006.–V.61.–P.345-381.
 - [6] Dietl T., Ohno H. Engineering magnetism in semiconductors// Materials Today.–2006.–V.9.–N.11.–P.18-26.
 - [7] Sulpice A., Gottlieb U., Affronte M., Laborde O. Magnetic and electronic properties of Mn_4Si_7 // Journal of Magnetism and Magnetic Materials.–2004.–V.272-276.–P.519-520.
 - [8] Men'shov V.N., Tugushev V.V., Caprara S., Chulkov E.V. High-temperature ferromagnetism in Si:Mn alloys// Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics.–2011.–V.83.–N.3.–art.035201 (13 pages).
 - [9] Hashimoto M., Zhou Y.K., Kanamura M., Katayama-Yoshida H., Asahi H. MBE growth and properties of GaCrN// Journal of Crystal Growth.–2003.–V.251.–N.1-4.–P.327-330.