

УДК 537.311.322: 548:537.611.44

СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ GaSb–MnSb

С.Ф. МАРЕНКИН^{1,2}, О.А. НОВОДВОРСКИЙ³, В.В. БАРАНОВ⁴, В.М. ТРУХАН⁵,
Т.В. ШЕЛКОВАЯ⁵, А.М. СТРУЦ⁴

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Ленинский пр-т, 31, ГСП-1, Москва, 119991, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Ленинский пр-кт, 4, Москва, 119049, Россия

³ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
Бутлерова, 17А, Москва, 117342, Россия

⁴Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

⁵ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению
П. Бровки, 19, Минск, 220072, Беларусь

Поступила в редакцию 26 января 2016

Приведены результаты технологии получения и исследования электрических, магнитных свойств пленок эвтектического состава системы GaSb–MnSb толщиной 80–130 нм, полученных импульсным лазерным осаждением с использованием механической сепарации капель на лейкосапфировых подложках.

Ключевые слова: пленка, эвтектика системы, полупроводник-ферромагнетик, антимонид галлия, антимонид марганца, намагниченность.

Введение

Полупроводниковые соединения группы $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, легированных марганцем, рассматриваются, как перспективные материалы спинтроники. Например, в устройствах спиновых вентилях, вместо сверхрешеток возможно использование магнитных гранулированных структуры (композиты, состоящие из немагнитной матрицы и ферромагнитных нанокластеров). Они также перспективны и как гетероструктуры, обеспечивающих инжекцию спин поляризованных носителей в полупроводник [1–5]. В качестве основы гетероструктур рассматривают разбавленные магнитные полупроводники типа $A^{\text{III}}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}^{\text{V}}$. Однако, несмотря на значительный прогресс в технологии получения магнитных полупроводников, комнатные температуры Кюри (T_C), не достигнуты. В частности, для $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ и $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ T_C составляет 200 и 25 К, соответственно [6, 7]. В то же время для гетероструктур систем $A^{\text{III}}B^{\text{V}}\text{--MnSb}$ достигнута $T_C \sim 580$ К [8–12].

Существует и направление получения перспективных спинтронных материалов, основанных на формировании сверхтонких структур ферромагнетиков – разбавленных магнитных полупроводников [13,14]. При этом за счет эффекта близости температура Кюри существенно повышается в слое разбавленных магнитных полупроводников. Нанотехнология указанных структур базируется на использовании метода молекулярно-лучевой эпитаксии, что стимулирует развитие других менее затратных способов синтеза ферромагнитных материалов. В частности, к ним относится метод импульсного лазерного осаждения, в котором при напылении многокомпонентных веществ получают тонкие пленки, соответствующие составу исходной мишени. В классическом методе импульсного лазерного осаждения в пленку

попадает большое количество жидкой фазы [15, 16], что значительно ухудшает их качество. В данной работе получены наноструктурированные пленки системы GaSb–MnSb методом импульсного лазерного осаждения с использованием механической сепарации капель, что устраняет вышеуказанный недостаток и исследованы их электрические и магнитные свойства.

Методика эксперимента

Пленки эвтектического состава системы GaSb–MnSb получены импульсным лазерным осаждением с применением механической сепарации капель, которая позволяет полностью избежать попадания капель на растущую пленку [17]. В качестве исходного материала мишени использовали эвтектический сплав системы GaSb–MnSb, содержащий 41 мол.% MnSb и 59 мол.% GaSb, методика синтеза которого описана в [15]. Схема экспериментальной напылительной установки приведена на рис. 1. Абляцию мишеней осуществляли второй гармоникой иттрий-алюминиевого граната (ИАГ): Nd⁺³ лазера с частотой повторения импульсов 10 Гц. Плотность энергии лазерного излучения составляла 2 Дж/см². Для равномерного испарения мишени использовали электромагнитный сканатор, а сама мишень вращалась с частотой 1 Гц. С помощью турбомолекулярного насоса вакуум в рабочей камере составлял 1×10⁻⁵ Па. Пленки наносили на поверхность подложки монокристаллического лейкосапфира ориентации (001). Их располагали на расстоянии 70 мм от мишени на нагревателе подложек. Пленки напыляли при температуре подложки 100, 150, 200, 250, 300 и 350 °С. Осаждение пленок проводили через кремниевые маски квадратной формы, полученные методом плазменного травления, и в виде креста Холла. Толщина пленок GaSb–MnSb, определенная с помощью атомно-силового микроскопа DME DualScope 2401 и оптического интерферометра МИИ-4 ($\lambda = 543$ нм), составляла от 80 до 130 нм.

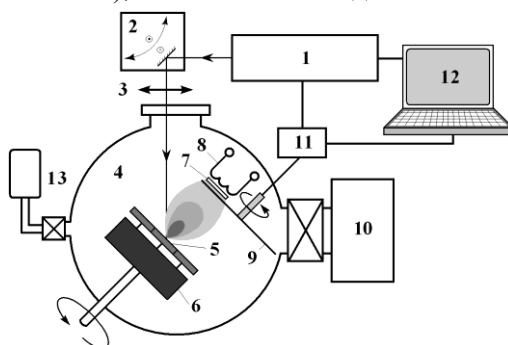


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – ИАГ: Nd⁺³ лазер, 2 – сканатор, 3 – линза, 4 – вакуумная камера, 5 – мишень, 6 – барабан смены мишеней, 7 – подложка, 8 – нагреватель подложки, 9 – сепаратор микрочастиц, 10 – система вакуумных насосов, 11 – система синхронизации, 12 – ПК, 13 – система газонапуска

Измерения удельного электрического сопротивления образцов (ρ) проводили по четырехточечной схеме Ван-дер-Пау на автоматизированном приборе Pro4 (Lucas Labs) с линейным расположением электродов. Концентрацию носителей заряда определяли из измерений эффекта Холла с помощью автоматизированной установки HSM 3000 с расположением электродов в виде креста по углам квадрата в поле постоянного магнита 1 Тл. Структуру и состав пленок определяли с помощью сканирующего зондового микроскопа высокого разрешения AIST-NT Smart SPM и сканирующего электронного микроскопа JEOL 6610LV.

Результаты и их обсуждение

Морфология поверхности пленок зависела от температуры подложки ($T_{\text{подл}}$), на которую осуществляли осаждение (рис. 2). При $T_{\text{подл}} = 100$ °С толщина пленки по всей поверхности была практически постоянной, но содержала небольшое количество трещин шириной ~ 40 нм (рис. 2, а). При увеличении $T_{\text{подл}}$ до 300 °С трещины не наблюдались, но на поверхности появлялись небольшие неоднородности рельефа (рис. 2, б). Кроме этого, шероховатость пленок возрастала от 0,1 до 4 нм (рис. 2 в, г).

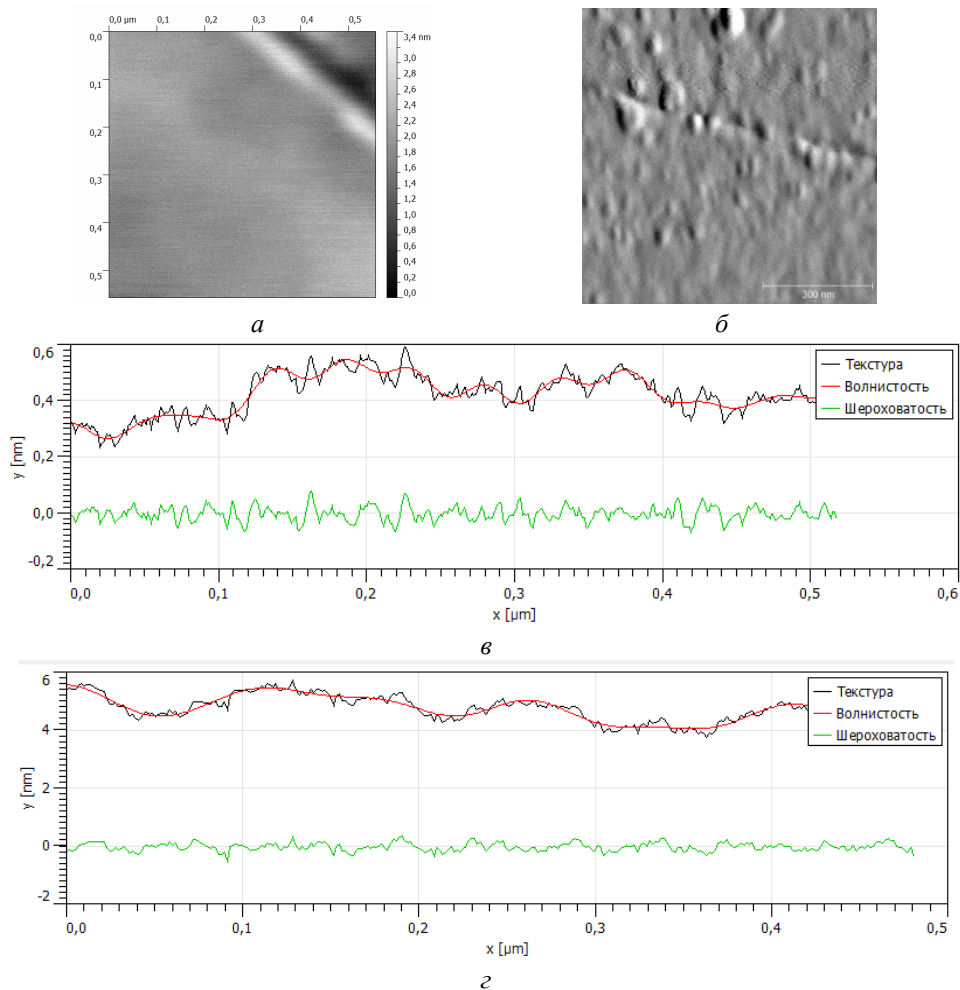


Рис. 2. Изображения поверхности (а, б) и результаты их профилирования (в, з), полученные с помощью сканирующей зондовой микроскопии для пленок GaSb–MnSb, выращенных при $T_{\text{подл}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Методом отображения фазы (колеблющегося кантилевера) при сканирующей зондовой микроскопии показано, что пленки были однородны по фазовому составу, что подтверждено и исследованиями элементного состава поверхности пленок GaSb–MnSb с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, согласно которой элементы Ga, Sb и Mn равномерно распределены по поверхности (рис. 3). Результаты количественного анализа состава пленок приведены в табл. 1. Установлено, что пленки сохраняли состав, близкий к составу мишени при $T_{\text{подл}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ для образца № 2, что подтверждает конгруэнтность процесса абляции мишени и синтеза пленки на подложке.

Таблица 1. Элементный состав поверхности пленок GaSb–MnSb

Номер пленки	Элемент, атом. %		
	Ga	Sb	Mn
1	31,8	43,3	24,9
2	31,9	47,4	20,7

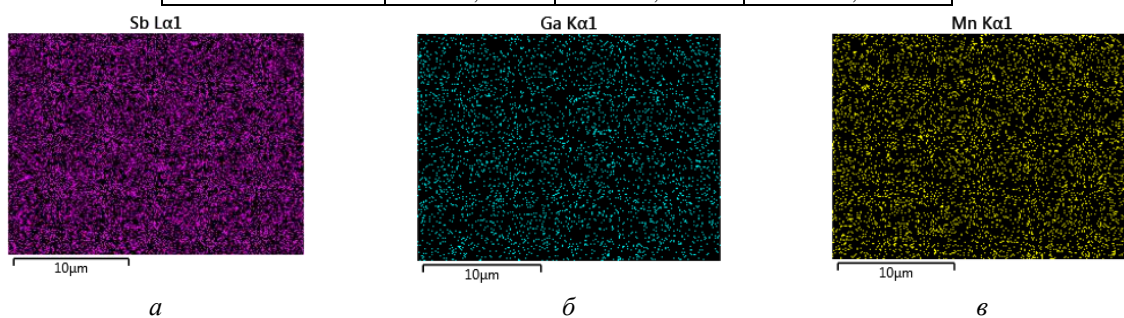


Рис. 3. Распределение элементов Sb, Ga, Mn по поверхности пленки №3

Результаты исследований зависимости удельного сопротивления, концентрации и подвижности носителей в пленках GaSb–MnSb от температуры подложки (100–350 °С) и условий отжига приведены на рис. 4 и в табл. 2. Минимальное сопротивление и максимальная концентрация носителей достигались при температуре подложки 200°С, что обусловлено, по мнению авторов статьи, изменением размеров кристаллитов в пленке от $T_{\text{подл}}$ и особенностями физико-химических свойств антимонидов галлия и марганца [18, 19]. Установлено, что во всем диапазоне температур напыления отжиг уменьшал концентрацию носителей. При $T_{\text{подл}}$ выше 300 °С удельное сопротивление пленок GaSb–MnSb увеличивалось. Удельное сопротивление пленок при $T_{\text{подл}} = 100$ °С уменьшалось, при $T_{\text{подл}} = 200$ °С – оставалось практически постоянным. Таким образом, $T_{\text{подл}} = 200$ °С оптимальна для получения пленок GaSb–MnSb методом импульсного лазерного осаждения.

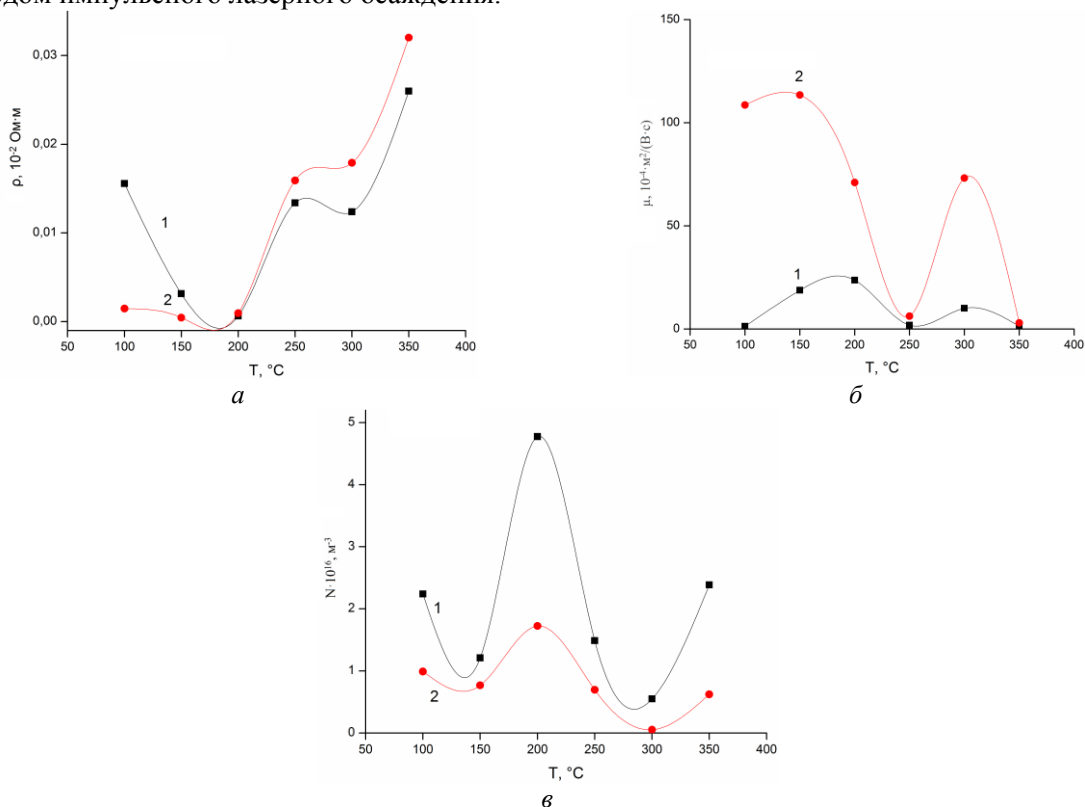


Рис. 4. Зависимости удельного сопротивления ρ (а), подвижности μ (б) и концентрации носителей N (в) пленок GaSb–MnSb от температуры подложки при напылении: до (1) и после (2) отжига

Влияние $T_{\text{подл}}$ на удельное сопротивление, согласно рис. 4 и данным табл. 2, неоднозначно, в то же время отжиг уменьшает удельное сопротивление и увеличивает подвижность и концентрацию носителей заряда, что, скорее всего, связано с рекристаллизацией пленок. Для пленок системы GaSb–MnSb характерно наличие ферромагнитного упорядочения. На рис. 5 приведены магнитополевые зависимости магнитного момента образца № 6 при комнатной температуре, полученные при двух ориентациях магнитного поля относительно плоскости образца. В параллельной ориентации образца при 300 К наблюдалась петля гистерезиса с коэрцитивной силой $2,6 \times 10^{-2}$ Тл, намагниченностью насыщения $M_S = 3,5 \times 10^{-4}$ А·м² и остаточной намагниченностью $M_{\text{rem}} = 2,45 \times 10^{-4}$ А·м². Поле схлопывания петли гистерезиса составляло 0,12 Тл. В перпендикулярной ориентации образца при комнатной температуре наблюдали петлю гистерезиса с коэрцитивной силой $2,9 \times 10^{-2}$ Тл, намагниченностью насыщения $M_S = 2,53 \times 10^{-4}$ А·м² и остаточной намагниченностью $M_{\text{rem}} = 0,55 \times 10^{-4}$ А·м². Поле схлопывания петли гистерезиса 0,2 Тл, что согласуется с результатами измерения магнитосопротивления, приведенными на рис. 6.

Таблица 2. Условия получения и электрические параметры пленок эвтектического сплава системы GaSb–MnSb

Номер	$T_{\text{подл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$	Толщина, нм	$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{см}$	$N, \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$
1	200	–	130	0,00224	2,91E+20	9.59
2	300	–	80	0,0348	5,27E+19	3.41
3	300	–	120	0,0124	4,72E+19	10.68
4	300	350 (30мин)	120	0,0176	4,8E+18	73.98
5	100	–	120	0,0157	1,9E+20	2.10
6	100	350 (30 мин)	120	0,0007	8,14E+19	109.69
7	200	–	135	0,00064	4 E+20	24.37
8	200	350 (30 мин)	135	0,00061	1,44 E+20	71
9	350	–	140	0,026	2,03 E+20	1,17
10	350	350 (30 мин)	140	0,032	5,28 E+19	3,69
11	250	–	130	0,013	1,26 E+20	3,67
12	250	350 (30 мин)	130	0,0156	5,95 E+19	6,7
13	150	–	120	0,0033	1,035E+20	18,3
14	150	350 (30 мин)	120	0,00082	6,64 E+19	114

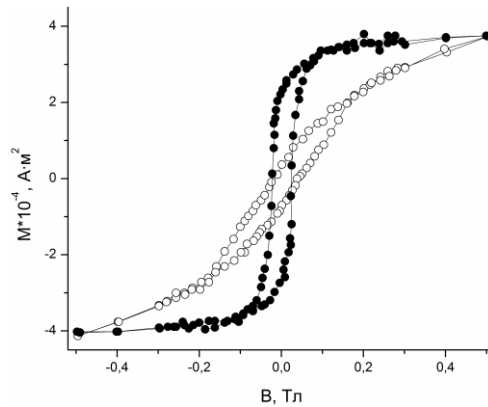


Рис. 5. Петля гистерезиса активного слоя в образце №6 при температуре 300 К в двух ориентациях магнитного поля в плоскости образца (заполненные символы) и перпендикулярно ей (пустые символы)

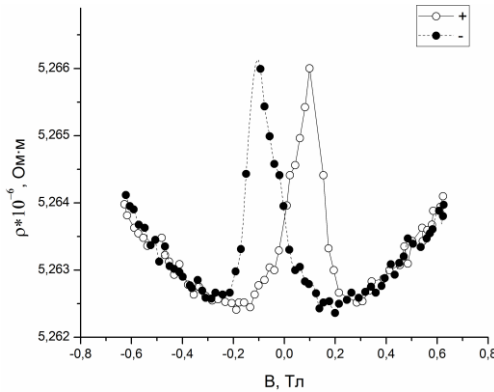


Рис. 6. Зависимость сопротивления от магнитного поля образца №6, измеренная при $T = 300 \text{ К}$, разные кривые соответствуют различной развертке магнитного поля

Измерения магнитного сопротивления проводили при ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости образца. Установлено, что для пленок характерно отрицательное магнитное сопротивление, гистерезис которого согласуется с соответствующим гистерезисом зависимости магнитного момента при ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости пленки. В частности, совпадают поля, при которых исчезает рассогласование кривых магнитного сопротивления при различных направлениях поля (+ и –) с полем схлопывания петли гистерезиса 0,2 Тл.

Заключение

Импульсным лазерным осаждением с использованием механической сепарации капель на ориентированных подложках лейкосапфира получены пленки эвтектического состава системы

GaSb-MnSb толщиной 80–130 нм. Состав пленок и исходной мишени, в качестве которой использовали эвтектический сплав системы GaSb–MnSb, идентичны. Согласно данным электронной и сканирующей зондовой микроскопии пленки однородны, с шероховатостью поверхности на наноуровне. Полученные пленки системы GaSb–MnSb имели дырочный тип проводимости. Электрические свойства пленок зависели от технологии получения. Лучшие пленки системы GaSb–MnSb имели удельное сопротивление (ρ) 7×10^{-3} Ом·см, концентрацию (N) $8,1 \times 10^{19}$ см $^{-3}$ и подвижность носителей заряда (μ) 1×10^2 см 2 /(В·с). Для пленок, полученных при температуре подложки до 300 °С, характерно отрицательное магнитное сопротивление, величина которого уменьшалась с ростом сопротивления пленки. Насыщение на кривых намагниченности происходило в магнитном поле $\sim 0,1$ Тл. Из оценки коэрцитивной силы по зависимостям магнитного поля показано, что пленки относятся к мягким магнетикам с величиной коэрцитивной силы не более 10^{-2} Тл. Для пленок системы GaSb–MnSb, полученных при температуре подложки 100 °С, значение коэрцитивной силы увеличивалось и составляло $\sim 3 \times 10^{-2}$ Тл. Насыщение намагниченности зависело от ориентации магнитного поля относительно плоскости образца и достигало при 0,1–0,5 Тл.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-03-00150) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор Ф14Р-010).

THE SYNTHESIS, ELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF FILMS WITH EUTECTIC COMPOSITION OF GaSb-MnSb SYSTEM

S.F. MARENKIN, O.A. NOVODVORSKY, V.V. BARANOV, V.M. TRUKHAN,
T.V. SHOUKAVAYA, A.M. STRUTS

Abstract

The results of the technology and electrical and magnetic properties study of eutectic GaSb–MnSb films are presented. Eutectic GaSb–MnSb films ranging in thickness from 80 to 130 nm have been grown on sapphire substrates by pulsed laser deposition using mechanical droplet separation.

Keywords: film, eutectic system, semiconductor-ferromagnet, gallium antimonide, manganese antimonide, magnetization.

Список литературы

1. Berkowitz A.E., Mitchell J.R., Carey M.J. et al. // Physical Review Letters. 1992. Vol. 68. № 25. P. 3745–3748.
2. Dietl T. // Nature Materials. 2010. V. 9. P. 965–974.
3. Novotortsev V.M., Kochura A.V., Marenkin S.F. // Inor. Mate. 2010.V.46.13.P.19
4. Marenkin S.F., Izotov A.D., Fedorchenko I.V., Novotortsev V.M. // J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60, № 3. P. 295.
5. Огнев А.В., Самардак А.С. // Вест. ДВО РАН. 2006. № 4. С. 70–80.
6. Chen L., Yang X., Yang F. et al // Nanoletters. 2011. Vol. 11. P. 2584–2589.
7. Matsukura F., Abe E., Ohno H. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87. P. 6442–6444.
8. Abe E., Matsukura F., Yasuda H., Ohno Y., Ohno H. et al // Physica E. 2000. Vol. 7. P. 981–985.
9. Akinaga H., Mizuguchi M., Manago T. et al // Physica E. 2001. Vol. 10. P. 447–451.
10. Маренкин С.Ф., Трухан В.М., Труханов С.В. и др. // ЖНХ. 2013. Т. 58, № 11. С. 1324–1320.
11. Новоторцев В.М., Захаров И.С., Кочура А.В. и др. // ЖНХ. Т. 51, № 10. 2006. С.1729–1733.
12. Kochura A.V., Aronzon B.A., Lisunov K.G. et. al // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 113. P. 083905.
13. Aronzon B.A., Pankov M.A., Rylkov V.V. et. al // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 023905.
14. Nie S.H., Chin Y.Y., Liu W.Q. et. al // Phys. Rev. Lett. 2013. Vol. 111. P. 027203.
15. Панченко В.Я., Новодворский О.А., Голубев В.С. // Наука и технологии в промышленности. 2006. № 4. С. 39–51.
16. Pulsed Laser Deposition of thin Films: Applications-LED Growth of Functional Materials / Ed. R. Eason. New Jersey, 2007.
17. Новодворский О.А., Лотин А.А., Хайдуков Е.В. Устройство для лазерно-плазменного напыления. Патент РФ № 89906.
18. Петухов И.А., Шатохин А.Н., Путилин Ф.Н. и др. // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 10. С. 1047–1053.
19. Петухов И.А., Паршина Л.С., Зуев Д.А. и др. // Неорган. материалы. 2013. Т. 49, № 11. С. 1211–1215.