НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2019, том 55, № 9, с. 946–951

УДК 537.611.44+544.163

ДИСЛОКАЦИОННЫЙ МАГНЕТИЗМ ПОЛУПРОВОДНИКА GaSb⟨Mn⟩

© 2019 г. В. П. Саныгин[1, *], А. Д. Изотов[1], О. Н. Пашкова[1]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: sanygin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 07.02.2019 г.
После доработки 19.04.2019 г.
Принята к публикации 22.04.2019 г.

В изучении магнитного полупроводника GaSb⟨Mn⟩ применен подход, заключающийся в визуализации и анализе электронно-микроскопических изображений исследуемого объекта, широко используемый в практике при создании сверхсильных постоянных магнитов на основе металлических сплавов. При этом роль магнитных столбчатых кристаллитов отводилась дислокациям, декорированным марганцем, а роль немагнитной матрицы – полупроводниковому соединению GaSb. Проведены исследования полученного образца методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии и магнитометрии. Проанализирована зависимость намагниченности поперечного металлографического шлифа GaSb⟨Mn⟩ от угла его поворота к направлению магнитного потока в температурном интервале 4–300 K.

Ключевые слова: магнитные полупроводники, дефекты кристаллической решетки, дислокации

DOI: 10.1134/S0002337X19090161

ВВЕДЕНИЕ

Изначально ожидалось, что при внедрении материалов спиновой электроники в полупроводниковые микроэлектронные устройства основную роль будут играть идеальные твердые растворы *d*- и *f*-элементов в полупроводниковых матрицах – разбавленные магнитные полупроводники (**РМП**) [1]. Однако на практике число РМП оказалось ограниченным, а их температуры Кюри, как правило, были ниже комнатной. Например, в случае РМП на основе полупроводникового соединения группы $A^{III}B^{V}$ InSb, легированного *d*-элементом марганцем, пленки (In,Mn)Sb толщиной 2300 Å, синтезированные методом высокотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках CdTe/GaAs, имели температуру Кюри 8.5 K [2–4], а пленки толщиной 300 Å – 20 K [5]. В тонких слоях твердых растворов $Ga_{1-x}Mn_xSb$, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре, температура Кюри изменялась от 20 до 40 K [6].

В основном же полупроводниковые соединения группы $A^{III}B^{V}$, легированные марганцем, с температурой Кюри, равной комнатной и выше, оказались магнитными полупроводниками, свойства которых были обусловлены кластеризацией марганца в виде магнитных соединений Mn–B^{V}.

Поворотным пунктом в направлении дальнейших исследований стали результаты работы [7], в которой, по данным электронно-зондового микроанализа закаленных образцов InSb⟨Mn⟩, было установлено, что большая часть марганца расходуется на декорирование дислокаций в полупроводнике. Дислокации в InSb, декорированные марганцем, в основном определяют магнитные и электрические свойства образцов при комнатной температуре и выше. При этом, согласно результатам магнитных исследований, происходит образование нескольких магнитных фаз.

Активное участие дислокаций в кластеризации примеси нашло продолжение в работе [8], в которой свойство дислокаций притягивать к себе атомы примеси было рассмотрено с точки зрения возможности формирования линейно протяженных магнитных структур в диамагнитных матрицах полупроводниковых соединений $A^{III}B^{V}$. Там же была предложена концепция примесного магнетизма для соединений $A^{III}B^{V}$, легированных *d*-элементами. В этой связи представлял интерес результат применения предложенной концепции к другому соединению $A^{III}B^{V}$ – GaSb, легированному *d*-элементом марганцем.

Известно, что в кристаллическом антимониде галлия при атмосферном давлении может растворяться значительное количество атомов Mn, при

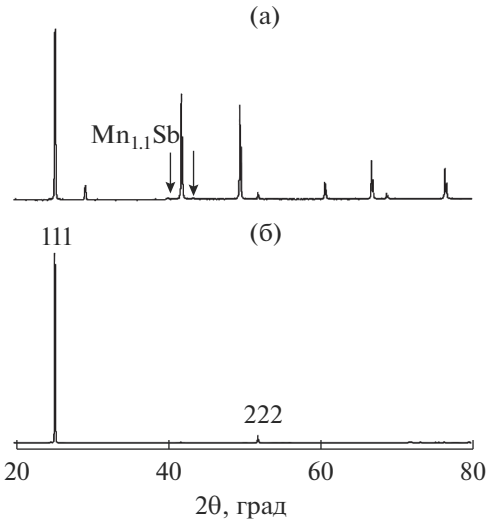

Рис. 1. Дифрактограммы порошка (а) и поперечного металлографического шлифа (б) GaSb⟨Mn⟩.

этом полученные сплавы обладают ферромагнитными свойствами [9–12]. В дальнейшем было установлено, что магнитные свойства $Ga_{1-x}Mn_xSb$ зависят не только от содержания марганца, но и от способа получения материала. Например, тонкие слои, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии при температурах от 600 до 720 K, были ферромагнитными при комнатной температуре и предположительно содержали кластеры MnSb [13–15]. В тонкой пленке GaSb⟨Mn⟩, полученной на подложке GaAs (100) методом осаждения из лазерной плазмы в потоке водорода при температуре 673 K, образуются ферромагнитные (или ферримагнитные) включения GaMn [16], а объемные монокристаллы $Ga_{1-x}Mn_xSb$ ($0.03 < x < 0.14$), выращенные методом Бриджмена, имели температуру Кюри, равную ~540 K [17].

В данной работе к изучению природы магнетизма GaSb⟨Mn⟩ был применен микроструктурный подход, широко используемый в практике создания сверхсильных постоянных магнитов на основе металлических сплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе [18] был исследован ферромагнетизм сплава полупроводникового соединения GaSb с 2% Mn. В качестве исходных компонентов для получения объемных образцов GaSb⟨Mn⟩ использовали антимонид галлия p-типа с концентрацией носителей $p = 2.1 \times 10^{16}$ см$^{-3}$ и подвижностью 2.5×10^3 см^2/(В с) и чистый Mn (99.99%).

Смесь нагревали в вакуумированной кварцевой ампуле со скоростью 200 K/ч до $T = 1200$ K и выдерживали при этой температуре 24 ч. Закалку сплава проводили в воду со льдом при вертикальном положении кварцевой ампулы.

Для исследований методом рентгенофазового анализа (**РФА**) из слитка изготавливали порошки и поперечные металлографические шлифы со средними размерами 2 × 2 × 5 мм.

РФА образцов выполняли при комнатной температуре на дифрактометре Bruker в режиме пошагового сканирования. Интервал углов 2θ 10°–80°, шаг сканирования $\Delta 2\theta = 0.02°$. Использовали CuK_α-излучение (Ni-фильтр, $\lambda = 1.5418$ Å), которое в дальнейшем при обработке спектров раскладывалось на $K_{\alpha1}$- и $K_{\alpha2}$-составляющие.

Магнитные свойства образцов GaSb(2%Mn) при $T = 4$ K и $T = 300$ K и магнитном поле до $H = 50$ кЭ изучали на автоматизированном комплексе PPMS_9 (Quantum Design). Абсолютная чувствительность при измерении DC-намагниченности $\pm 2.5 \times 10^{-5}$ Гс см^3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлена дифрактограмма порошка GaSb с 2% Mn [18]. Уменьшение параметра кристаллической решетки a GaSb⟨Mn⟩ на 0.016 Å может быть связано с появлением как ограниченного твердого раствора замещения $Ga_{1-x}Mn_xSb$, так и сжимающих напряжений, возникающих при закалке. Кроме этого, на дифрактограмме присутствуют три слабых дополнительных рефлекса, которые проиндицированы как рефлексы фазы $Mn_{1.1}Sb$, имеющей гексагональную структуру с параметрами ячейки $a = 4.157$, $c = 5.757$ Å (ICDD PDF № 01-077-8198). Температурная зависимость намагниченности образца подтверждает факт образования ферромагнитной фазы $Mn_{1.1}Sb$ с температурой Кюри $T_C \approx 560$ K.

Дифрактограмма на рис 1б получена от поперечного кристаллографического шлифа, изготовленного из цилиндрической части вертикально закаленного слитка, и характерна для текстурированного поликристалла с ориентацией поверхности в кристаллографической плоскости (111).

Согласно [19], структура сфалерита образуется плоскостями легкого раскалывания типа (110) в результате образования сидячих дислокаций Ломера–Коттрелла.

Таким образом, установлено, что при легировании дислокаций GaSb атомами марганца структура сфалерита с плоскостями легкого раскалывания типа (110) приобретает свойства структуры алмаза с плоскостями легкого раскалывания типа (111). Обнаруженное явление макроскопического уровня – ротации плоскостей легкого раскалывания в результате микроскопического воздействия – декорирования дефектов

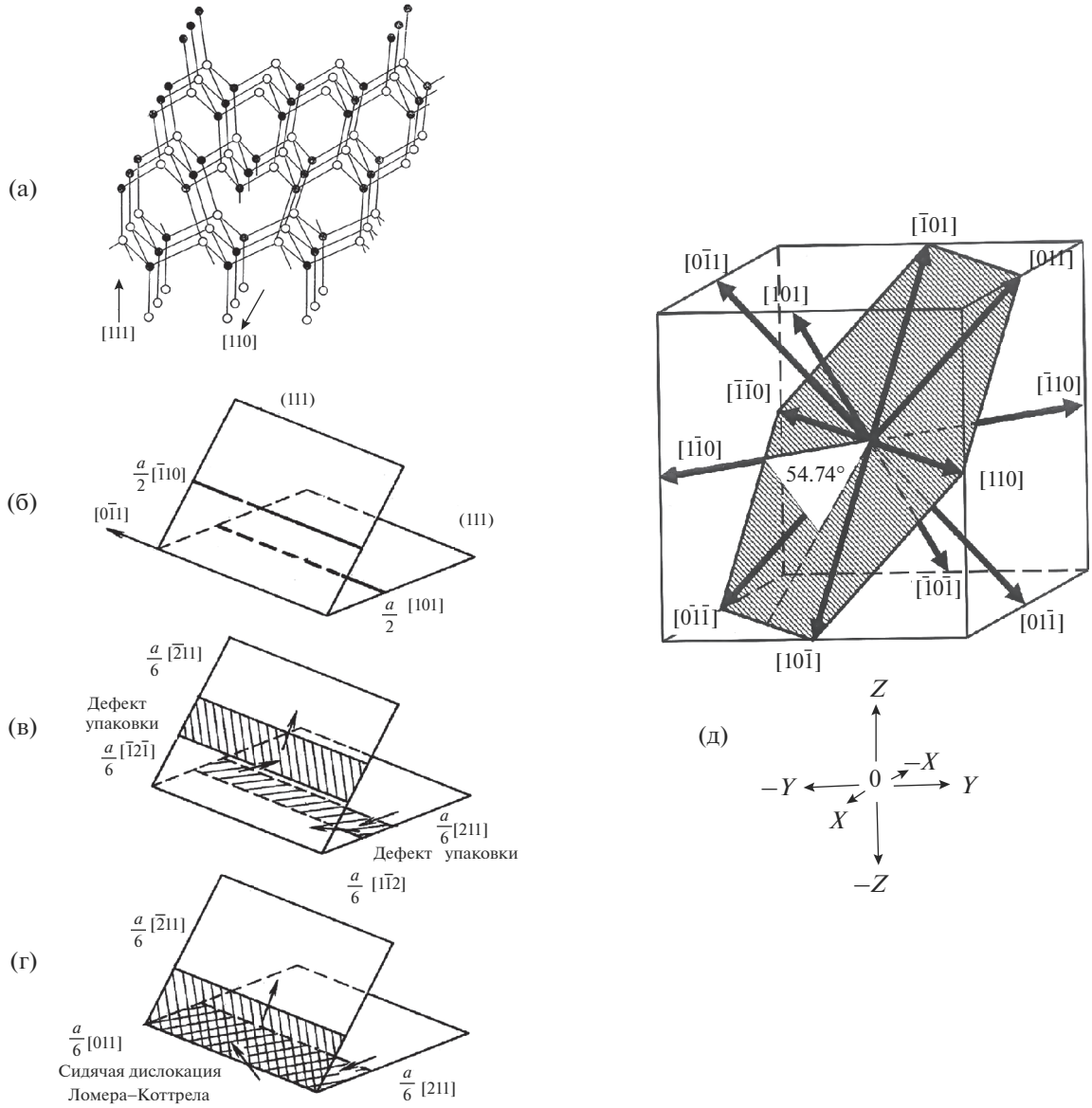

Рис. 2. 60-градусная дислокация (а) и образование сидячей дислокации Ломера (б–г) с линиями дислокаций, расположенными вдоль кристаллографических направлений ⟨110⟩ относительно плоскости (111) GaSb (д).

кристаллической решетки, до этого не было отмечено в мировой литературе.

Согласно [20, 21], образование сидячей дислокации Ломера–Коттрелла является сложным процессом, состоящим из следующих явлений или состояний материала:

– образование 60-градусных дислокаций в пересекающихся кристаллографических плоскостях (рис. 2а);

– их расщепление на 30- и 90-градусные дислокации, соединенные слоем дефектов упаковки, и движение двух дефектов упаковки до встречи на линии пересечения плоскостей (рис. 2б, 2в);

– образование сидячей дислокации (рис. 2г).

Вероятность последовательного и полного выполнения всех актов процесса образования сидячей дислокации невелика, и очевидно, что материал, полученный методом закалки расплава, скорее всего, представляет собой скопление нерасщепленных, расщепленных и сидячих дислокаций Ломера–Коттрелла с преобладанием последних. Вместе с тем из рис. 2 д следует, что и 60-, и 30-, и 90-градусные, и, наконец, сама сидячая дислокация

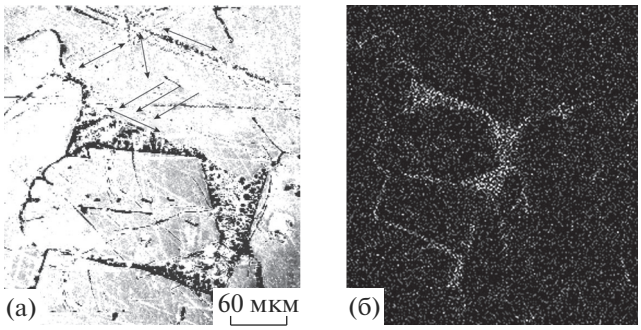

Рис. 3. Данные сканирующей электронной микроскопии поверхности образца GaSb⟨Mn⟩: а – электронная микрофотография; б – микрофотография в рентгеновском излучении MnK_α (скопления дислокаций сопровождаются скоплениями легирующего марганца).

имеют одно и то же кристаллографическое направление ⟨110⟩.

Следовательно, в местах выхода всех перечисленных дислокаций на поверхность образца в результате травления будут образовываться одинаковые ямки травления.

Согласно [22], практически все твердые тела содержат структурные дефекты, которые можно считать внутренней поверхностью раздела. Следовательно, дефекты могут оказывать каталитическое воздействие на образование зародышей новой фазы. При этом скорость их образования в значительной степени зависит от свободной энтальпии процесса диффузии, а дальнейшее развитие зародышей лимитируется скоростями диффузии примеси к дефектам.

В этой связи следует подчеркнуть, что рост монокристаллов происходит в условиях, максимально приближенных к равновесным, его скорость постоянна и на несколько порядков ниже скорости диффузионных процессов. Образование сидячих дислокаций Ломера–Коттрелла и последующая преципитация на них атомов примеси за время выращивания происходят гарантированно полностью.

Закалка расплавов происходит быстро и с неравномерно понижающейся скоростью. Неравномерное понижение температуры приводит к изменению как скорости образования дислокаций, так и скорости диффузии примеси к дислокациям. Более того, в процессе закалки диффундирующие к дислокациям атомы примеси, в отличие от равновесного процесса, встречают на своем пути поверхностные (в виде границ зерен) и объемные (в виде микротрещин) дефекты кристаллической решетки матрицы.

Перечисленные явления приводят к тому, что образование второй фазы в процессе закалки происходит при бóльших концентрациях марганца, чем это наблюдается при выращивании монокристаллов InSb⟨Mn⟩ в условиях, максимально приближенных к равновесным.

Исследование поверхности поперечного металлографического шлифа GaSb⟨Mn⟩ методом сканирующей электронной микроскопии показало, что закалка расплава GaSb⟨Mn⟩ приводит к образованию кристаллографической текстуры (111) [23], а легирующий марганец располагается на линиях дислокаций ⟨110⟩ межзеренных границ в виде кластеров на основе ферримагнитного Mn_2Sb и ферромагнитного MnSb [24] (рис. 3).

Из данных сканирующей электронной микроскопии (рис. 3а) следует, что поверхность магнитного полупроводника GaSb⟨Mn⟩ состоит из микроскопических неоднородностей, являющихся ямками травления выходов дислокаций на поверхность образца. В верхней части рис. 3а видно, что дислокации скапливаются в плоскостях скольжения и при одновременном пересечении трех полос скольжения дислокаций, углы между ними близки к углам сечения плоскости (111) тремя плоскостями (110), равными 60°.

Если области одновременного пересечения трех плоскостей скольжения являются линейными накопителями дислокаций, то сами плоскости скольжения – линейными “путепроводами” дислокаций при их движении по кристаллу. В центре рис. 3а отчетливо видны движения дислокаций по плоскостям скольжения к блокам треугольной формы (указаны стрелками). В этом случае дислокации останавливают встречные полосы скольжения и треугольные блоки становятся объемными накопителями дислокаций (рис. 3б).

Как следует из рис. 3а, вершины треугольных блоков являются либо точками соприкосновения с соседними блоками, либо началами микротрещин. Зарождение микротрещин является коллективным эффектом в дислокационных структурах, сопровождающимся их перестройкой с превращением запасенной в них энергии в поверхностную энергию микротрещин. Наблюдение микротрещин на множестве дислокаций высокой плотности (рис. 3а) позволяет заключить, что их зарождение и развитие происходят либо по безбарьерному (Коттрелла), либо по барьерному (Стро) дислокационным механизмам разрушения кристалла.

На основании проведенных исследований делается вывод о том, что возникновение и движение дислокаций являются основными механизмами формирования микроструктуры магнитного полупроводника GaSb⟨Mn⟩.

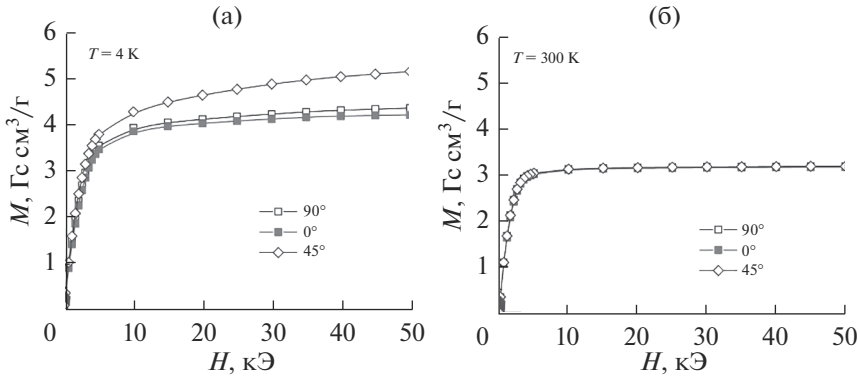

Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности образца GaSb⟨Mn⟩ при различных углах между полированной поверхностью шлифа и магнитным потоком.

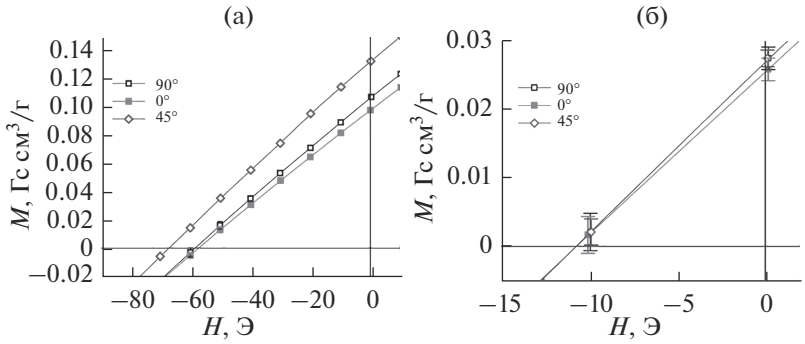

Рис. 5. Коэрцитивная сила поперечного металлографического шлифа GaSb⟨Mn⟩ в зависимости от угла поворота при $T = 4$ (а) и 300 K (б) .

Исследования при $T = 4$ K показали зависимость намагниченности поперечного металлографического шлифа GaSb⟨Mn⟩ от угла его поворота к направлению магнитного потока и ее практическое отсутствие при $T = 300$ K (рис. 4).

По данным рис. 4 делается вывод о том, что при низких температурах кристаллографическая анизотропия образца сопровождается его магнитной анизотропией, вызванной упорядоченным размещением магнитных кластеров на дислокациях по кристаллографическим направлениям ⟨110⟩. Уменьшение магнитной анизотропии образца с ростом температуры связывается с разрушением ферромагнетизма кластеров малых размеров тепловыми колебаниями атомов по мере приближения к суперпарамагнитному состоянию.

Измерение магнитных свойств показало, что при $T = 300$ K образец GaSb⟨Mn⟩ еще сохраняет свойства ферромагнетика с коэрцитивной силой магнитомягкого материала $H_c \approx 10$ Э (рис. 5) и сферические кластеры на дислокациях могут быть использованы как биты информации компьютерной оперативной памяти.

На рис. 6 показаны участок поверхности образца с горизонтальным выходом на поверхность смешанной линейно-винтовой дислокации с несколькими сферическими кластерами и схема прямоугольной петли гистерезиса бита информации на одном из них.

Варьируя структурные параметры полупроводников, концентрацию легирующего элемента и условия получения, можно создавать на дислокациях базовые элементы магниторезистивной оперативной памяти (MRAM) различных размеров и плотности.

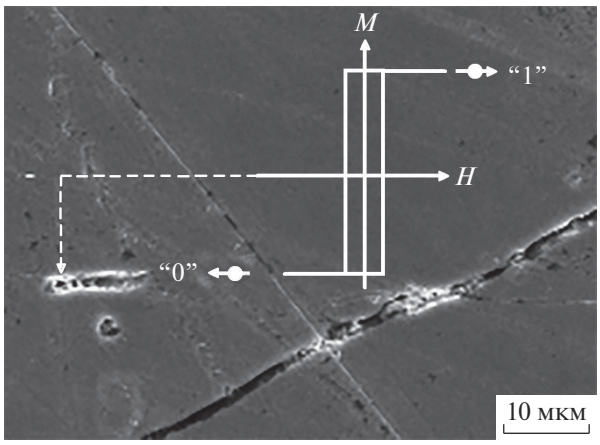

Рис. 6. Сферические кластеры на горизонтальном выходе дислокации на поверхность образца GaSb⟨Mn⟩ и схема петли гистерезиса бита информации на одном из них.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований определено, что

– синтез образцов GaSb⟨Mn⟩ в неравновесных условиях приводит к образованию текстурированных поликристаллов, зерна которых образованы стенками дислокаций, декорированных марганцем;

– кристаллографическая анизотропия образца GaSb⟨Mn⟩ порождает его низкотемпературную магнитную анизотропию, обусловленную расположением магнитных кластеров на дислокациях, ориентированных в одинаковых кристаллографических направлениях;

– магнитные кластеры на дислокациях являются ферромагнетиками с коэрцитивной силой магнитомягкого материала и могут быть использованы как биты информации компьютерной оперативной памяти.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов В.А., Аминов Т.Г., Новоторцев В.М., Калинников В.Т.* Спинтроника и спинтронные материалы // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. № 11. С. 2255–2303.
2. *Wojtowicz T., Cywinski G., Lim W.L. et al.* $In_{1-x}Mn_xSb$ – a Narrow-Gap Ferromagnetic Semiconductor // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. № 24. P. 4310-1-3. https://doi.org/10.1063/1.1583142
3. *Wojtowicz T., Lim W.L., Liu X. et al.* Growth and Properties of Ferromagnetic $In_{1-x}Mn_xSb$ Alloys // Physica E: Low-Dimens. Syst. Nanostruct. 2004. V. 20. Iss. 3–4. P. 325–332. https://doi.org/10.1016/j.physe.2003.08.028
4. *Csontos M., Wojtowicz T., Liu X. et al.* Magnetic Scattering of Spin Polarized Carriers in (In,Mn)Sb Dilute Magnetic Semiconductor // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. № 22. P. 227203-1-4. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.269902
5. *Yanagi S., Kuga K., Slupinski T., Munekata H.* Carrier-Induced Ferromagnetic Order in the Narrow Gap III–V Magnetic Alloy Semiconductor (In,Mn) Sb // Physica E. 2004. V. 20. № 3–4. P. 333–337. https://doi.org/10.1016/j.physe.2003.08.029
6. *Matsukura F, Abe E., Ohno H.* Magnetotransport Properties of (Ga, Mn)Sb // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. P. 6442–6444. https://doi.org/10.1063/1.372732
7. *Саныгин. В.П., Филатов А.В., Изотов А.Д., Пашкова О.Н.* Дислокации в InSb, легированном марганцем // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 10. С. 1103–1109.
8. *Саныгин В.П., Тищенко Э.А., Дау Хьеу Ши, Изотов А.Д.* Концепция примесного дислокационного магнетизма в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^{V}$ // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 1. С. 8–16.
9. *Алиев М.И., Сафаралиев Г.И., Гулиев А.Н., Дадашев И.Ш., Мардахаев Б.Н.* Диаграмма состояния и физические свойства сплавов системы GaSb–MnSb // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10. № 10. С. 1778–1782.
10. *Basu S., Adhikari T.* Bulk Growth, Composition and Morphology of Gallium Manganese Antimonide – a New Ternary Alloy System // J. Alloys Compd. 1994. V. 205. № 1–2. P. 81–85. https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90770-6
11. *Munekata H., Ohno H., S. von Molnar, Chang L.L., Esaki L.* Diluted Magnetic III–V Semiconductors // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. № 17. P. 1849–1852. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.1849
12. *Дадашев И.Ш., Сафаралиев Г.И.* Физико-химические свойства твердых растворов $Ga_{1-x}Mn_xSb$ ($x \geq 0.95$) // Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 6. С. 1157–1159.
13. *Chen X., Na M., Cheon M., Wang S., Luo H., McCombe B.D., Liu X., Sasaki Y., Wojtowicz T., Furdyna J.K., Potashnik S.J., Schiffer P.* Above-Room-Temperature Ferromagnetism in GaSb/Mn Digital Alloes // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 3. P. 511–513. https://doi.org/10.1063/1.1481184
14. *Matsukura F., Abe E., Ohno Y., Ohno H.* Molecular Beam Epitaxy of GaSb with High Concentration of Mn // J. Appl. Surf. Sci. 2000. V. 159. P. 265–269. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00108-2
15. *Romanowski P., Bak-Misiuk J., Dynowska E., Domagala J.Z., Sadowski J. et al.* Defect Structure of High-Temperature-Grown GaMnSb/GaSb // Acta Phys. Polonica A. 2010. V. 117. № 2. P. 341–343. https://doi.org/10.12693/APhysPolA.117.341
16. *Бобров А.И., Павлова Е.Д., Кудрин А.В., Малехонова Н.В.* Исследования структуры ферромагнитного слоя GaMnSb // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 12. С. 1613–1616.
17. *Ganesan K., Bhat H.L.* Magnetic and Magnetotransport Properties of Diluted Magnetic Semiconductor (Ga,Mn)Sb Crystals // J. Supercond. Nov. Magn. 2008. № 21. P. 391–397. https://doi.org/10.1007/s10948-008-0341-0
18. *Пашкова О.Н., Изотов А.Д., Саныгин В.П., Филатов А.В.* Ферромагнетизм сплава GaSb(2% Mn) // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1570–1573. https://doi.org/10.7868/S0044457X1411018X
19. *Халл Д.* Введение в дислокации. М.: Атомиздат, 1968. 280 с.
20. *Осипьян Ю.А.* Электронные свойства дислокаций в полупроводниках. М.: Эдиториал УРСС, 2000. 314 с.
21. *Мейер К.* Физико-химическая кристаллография. М.: Металлургия, 1972. 480 с.
22. *Маделунг О.* Физика полупроводниковых соединений элементов III–V групп. М.: Мир, 1967. 480 с.
23. *Саныгин В.П., Изотов А.Д., Пашкова О.Н. и др.* Топографический анализ поверхности магнитного полупроводника GaSb⟨Mn⟩ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 9. С. 931–937. https://doi.org/10.7868/S0002337X16090153
24. *Саныгин В.П., Изотов А.Д., Пашкова О.Н.* Строение и химический состав дислокаций GaSb, легированных марганцем // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 9. С. 1123–1130. https://doi.org/10.1134/S0044457X18090155