

05

Влияние температурного режима ионной имплантации на перколяционный ферромагнетизм в тонких пленках $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$

© А.И. Дмитриев¹, О.В. Коплак², Р.Б. Моргун¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

² УНЦ „Физико-химическое материаловедение“ Киевского национального университета им. Т. Шевченко и НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: aid@icp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2011 г.)

Исследовано влияние температурного режима ионной имплантации на магнитные свойства тонких пленок $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$. Показано, что снижение температуры имплантации приводит к значительному повышению температуры перколяционного магнитного упорядочения в подсистеме диспергированных ионов Mn^{2+} . Показано, что наблюдаемый эффект может быть обусловлен подавлением термоактивационной агрегации ионов Mn^{2+} в кластеры Ge_3Mn_5 и увеличением их концентрации в диспергированном состоянии.

Работа частично поддержана грантом президента РФ МК-1764.2011.3 и программой президиума РАН № 27 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“.

1. Введение

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) привлекают большой интерес из-за их возможного использования в спинтронике. Структура РМП и, следовательно, их магнитные свойства сильно зависят от метода и температурного режима роста. Как правило, рост РМП чрезвычайно осложняется низкой растворимостью ионов переходных металлов в полупроводниковой матрице и образованием термодинамически стабильных ферромагнитных интерметаллических соединений. В германии, легированном марганцем, часто побочным продуктом неравновесных процессов роста являются монокристаллические металлические кластеры Ge_3Mn_5 [1]. Формирование вторичной фазы Ge_3Mn_5 в первую очередь зависит от температуры роста тонких пленок $\text{Ge}:\text{Mn}$, и наблюдалось ранее в пленках, выращенных методами молекулярно-лучевой эпитаксии [1,2] и ионной имплантации [3,4]. Высокие температуры роста желательны для сохранения кристаллической структуры тонких пленок. Однако высокая температура играет и отрицательную роль, так приводит к высокой термоактивационной подвижности примесных ионов переходных металлов, что, в свою очередь, вызывает усиление их преципитации и образования кластеров [1,5]. В результате такого неравновесного роста лишь относительно небольшая часть ионов Mn^{2+} остается в диспергированном состоянии, что существенно снижает эффективную концентрацию ионов, участвующих в косвенном ферромагнитном обмене, и приводит к низким значениям температуры Кюри. Низкие температуры роста позволяют избежать образования преципитатов, но могут привести к образованию большого количества структурных дефектов в полупроводнике. Таким образом, температура роста имеет решающее значение для формирования структурных

и магнитных свойств РМП. Поэтому целью настоящей работы является создание экспериментальных условий для повышения температуры Кюри в подсистеме диспергированных ионов Mn^{2+} ионно-имплантированных тонких пленок $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$ путем снижения температуры имплантации.

2. Методика экспериментов и приготовления образцов

Тонкие пленки $\text{Ge}:\text{Mn}$ были получены методом имплантации ионов марганца с энергией 100 keV в пластины монокристаллического Ge (100). Во время имплантации температура подложек Ge была $T_{\text{gr}} = 77, 513$ и 573 К. Имплантация проводилась с флюенсом 10^{16} ions/cm², что приводило к средней концентрации ионов Mn^{2+} около 2 at.%. Конечная концентрация диспергированных ионов Mn^{2+} сильно зависела от температуры роста: $0.5 \cdot 10^{21}$ cm⁻³ и $1 \cdot 10^{21}$ cm⁻³ для пленок, имплантированных при $T_{\text{gr}} = 572$ К и 77 К, соответственно. Глубина проникновения ионов марганца составляла 120 nm, а их распределение по глубине имело квази-гауссов профиль. Морфология, структурные и электронные свойства образцов детально изучены ранее различными экспериментальными методами [6,7].

Измерения намагниченности M образцов проводили с помощью сверхпроводящего квантового интерференционного магнитометра (СКВИД) MPMS 5XL, Quantum Design при температурах 2–300 К в постоянном магнитном поле 1 kOe.

Для исследования высокочастотной динамики спинов был использован спектрометр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) Bruker E500, работающий в X-диапазоне частоты (≈ 9.650 GHz), с прямоугольным резонатором типа H₁₀₂, частотой модуляции 100 kHz

и диапазоном развертки постоянного магнитного поля 0–14 кОе. Температура изменялась в диапазоне от 4 до 300 К в криостате ESR 900 Oxford Instruments. Измеряемая интенсивность сигнала dP/dJ была прямо пропорциональна первой производной мнимой части магнитной восприимчивости $d\chi_{lm}/dH$. В качестве калибровочного образца был использован монокристалл $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ известной массы.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Изображение поперечного сечения, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа, позволяет судить о морфологии тонкой пленки $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$ (рис. 1). Можно выделить наличие трех структурных слоев: 1) слой разрушенного аморфного Ge, 2) магнитный слой, содержащий диспергированные ионы Mn^{2+} , 3) кластеры Ge_3Mn_5 со средним диаметром 7.5 нм. В пленках, имплантированных при температурах $T_{gr} = 513$ и 573 К, магнитный слой был монокристаллическим [7]. В случае имплантации при температуре $T_{gr} = 77$ К магнитный слой был аморфным и не содержал кластеров Ge_3Mn_5 (все ионы марганца находились в диспергированном состоянии) [8].

Сосуществование двух магнитных подсистем (кластеры Ge_3Mn_5 и диспергированные ионы Mn^{2+}) отражается на температурных зависимостях намагниченности M тонкой пленки $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$ (рис. 2). Зависимости $M(T)$ содержали две критические температуры T_{C1} и T_{C2} . Ранее нами было установлено, что температура Кюри T_{C1} соответствует перколяционному ферромагнитному упорядочению в подсистеме диспергированных ионов Mn^{2+} , а температура T_{C2} отвечает температуре Кюри кластеров Ge_3Mn_5 [4]. Понижение температуры

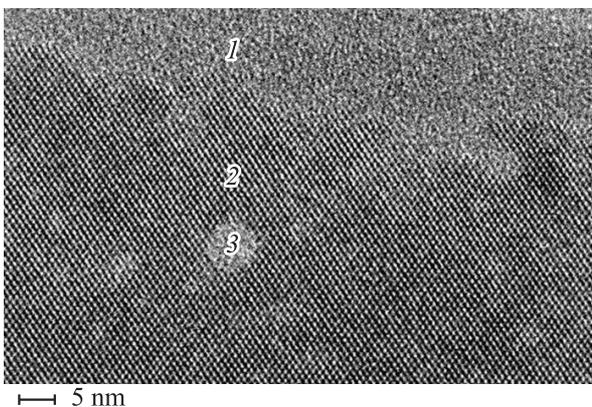


Рис. 1. Изображение поперечного сечения ионно-имплантированной при $T_{gr} = 573$ К тонкой пленки $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$, полученное на просвечивающем электронном микроскопе. 1 — слой разрушенного аморфного Ge, 2 — магнитный слой, содержащий диспергированные ионы Mn^{2+} , 3 — кластеры Ge_3Mn_5 со средним диаметром 7.5 нм.

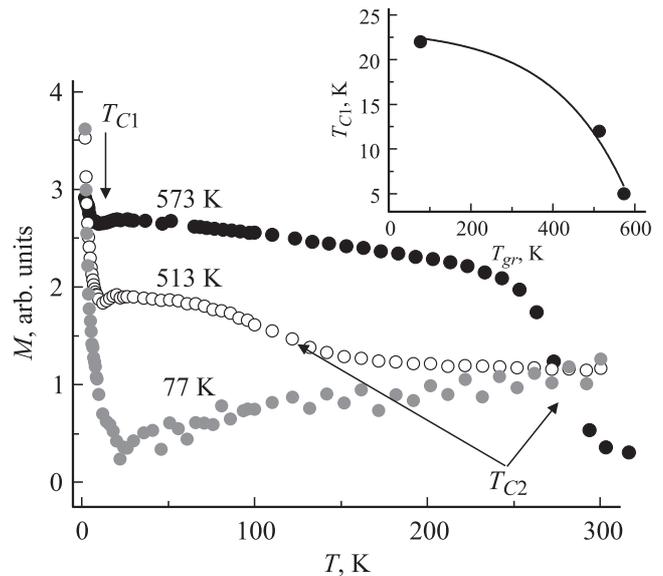


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности M тонких пленок $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$, ионно-имплантированных при $T_{gr} = 573, 513, 77$ К. Магнитное поле напряженностью $H = 1$ кОе перпендикулярно плоскости пленки. Стрелками указаны температуры Кюри подсистемы диспергированных ионов T_{C1} и кластеров Ge_3Mn_5 T_{C2} . На вставке показана зависимость температуры Кюри подсистемы диспергированных ионов T_{C1} от температуры ионной имплантации T_{gr} .

ионной имплантации с 575 до 513 К приводит к резкому уменьшению температуры Кюри T_{C2} кластеров Ge_3Mn_5 с 270 до 120 К (рис. 2). В пленке, имплантированной при $T_{gr} = 77$ К, кластеры Ge_3Mn_5 отсутствуют [8], поэтому соответствующий ферромагнитный переход не наблюдается (рис. 2). Уменьшение температуры Кюри T_{C2} кластеров Ge_3Mn_5 при понижении температуры ионной имплантации может быть обусловлено уменьшением размеров кластеров Ge_3Mn_5 . Известно, что температура Кюри наночастиц зависит от их размера [9]. У приповерхностных атомов наночастиц имеется дефицит обменных связей, что приводит к уменьшению температуры Кюри в частицах меньшего размера. Оценим изменение размеров кластеров по известной формуле [9]

$$T_{C2} \sim T_{C2}(\infty) \left[1 - \frac{3\Delta D}{D} \right],$$

где T_{C2} — температура Кюри нанокластера, $T_{C2}(\infty) = 296$ — температура Кюри „массивного“ образца Ge_3Mn_5 , $\Delta D \approx 0.13$ нм — толщина слоя, наполовину обедненного обменными связями, D — диаметр нанокластера. Зная температуру Кюри, $T_{C2} = 270$ К, кластеров диаметром $D = 7.5$ нм в тонких пленках имплантированных при $T_{gr} = 573$ К, можно оценить диаметр кластеров в тонких пленках, имплантированных при $T_{gr} = 513$ К $D \approx 1.5$ нм.

Обсудим теперь подсистему диспергированных ионов Mn^{2+} , ответственную за низкотемпературный магнит-

ный переход в тонких пленках $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$. При температурах ниже T_{C1} зависимость $M(T)$ имеет плавный (не „блеховский“) ход. В работе [4] нами было показано, что при $T < T_{C1}$ в тонких пленках происходит ферромагнитное упорядочение в подсистеме диспергированных ионов Mn^{2+} , описываемое в рамках теории протекания. Понижение температуры ионной имплантации приводит к резкому увеличению температуры Кюри T_{C1} (см. вставку на рис. 2). В модели перколяционного ферромагнетизма, температура Кюри T_{C1} диспергированных ионов Mn^{2+} пропорциональна обменному интегралу J [10]. Значение обменного интеграла J , в свою очередь, зависит от среднего расстояния между примесными ионами Mn^{2+} , т.е. от их концентрации в диспергированном состоянии. Понижение температуры ионной имплантации подавляет термоактивационную подвижность примесных ионов Mn^{2+} и, соответственно, их преципитацию. Таким образом, увеличение эффективной концентрации ионов Mn^{2+} в образцах, выращенных при пониженной температуре, приводит к росту температуры Кюри T_{C1} .

Подтверждением правильности предложенной выше интерпретации могла бы быть зависимость обменного интеграла J от температуры ионной имплантации T_{gr} . Обменный интеграл J можно определить из данных по спин-волновому резонансу [4]. Примем во внимание, что ферромагнитное упорядочение в тонких пленках $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$ при $T < T_{C1}$ создает условие для возбуждения спин-волнового резонанса (рис. 3). Для случая спин-волнового резонанса в перпендикулярной ориентации и гауссова распределения намагниченности по сечению неоднородной пленки выполняется следующая зависимость резонансного поля H_{res} n -й линии от номера спин-волновой моды $k = 0, 1, 2, \dots$ [11]

$$H_{res} = H_0 - \frac{D_{ex}[3\pi/2(k + 1/4)]^{2/3}}{d^2}, \quad (1)$$

где D_{ex} — коэффициент спин-волновой жесткости, $d = 120 \text{ nm}$ — толщина пленки. На рис. 4 показаны зависимости H_{res} от номера спин-волновой моды $k^{2/3}$ для пленок, имплантированных при $T_{gr} = 77, 513$ и 573 K , и их аппроксимации уравнением (1). Из рис. 4 видно, что уравнение (1) удовлетворительно описывает экспериментальные результаты, что свидетельствует о существовании спин-волнового резонанса во всех исследуемых пленках $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$. Зависимость коэффициента спин-волновой жесткости D_{ex} от температуры имплантации T_{gr} приведена на вставке к рис. 4. Видно, что повышение температуры имплантации T_{gr} приводит к резкому уменьшению коэффициента спин-волновой жесткости D_{ex} (вставка на рис. 4).

Отметим, что зависимости $T_C(T_{gr})$ (вставка на рис. 2) и $D_{ex}(T_{gr})$ (вставка на рис. 4) весьма сходны. Этот факт объясняется следующим образом. Как указывалось выше, температура Кюри T_{C1} , определенная непосредственно из данных по намагниченности тонких пленок (рис. 2), прямо пропорциональна обменному интегра-

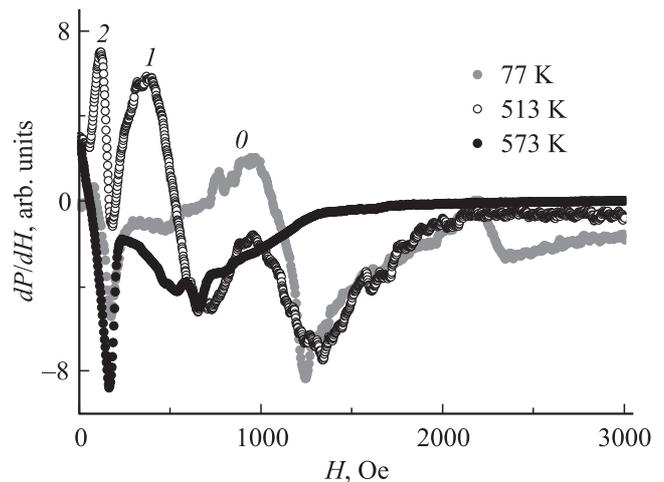


Рис. 3. Спектры спин-волнового резонанса при температуре $T = 4 \text{ K}$ в тонких пленках $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$, ионно-имплантированных при $T_{gr} = 573, 513, 77 \text{ K}$. Постоянное магнитное поле перпендикулярно пленке. 0, 1, 2 — номера мод спин-волнового резонанса.

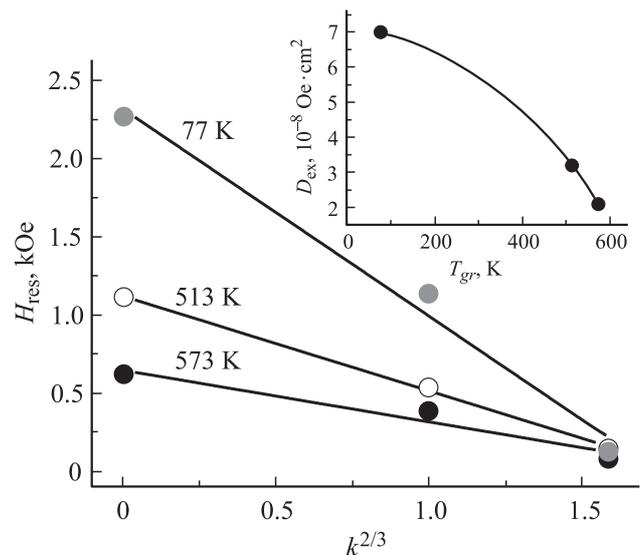


Рис. 4. Зависимости резонансного поля H_{res} от номера спин-волновой моды $k^{2/3}$ при температуре $T = 4 \text{ K}$. Сплошными линиями показана аппроксимация (см. текст). На вставке показана зависимость коэффициента спин-ионной жесткости D_{ex} от температуры ионной имплантации T_{gr} .

лу J . В то же время, коэффициент спин-волновой жесткости D_{ex} , определенный непосредственно из данных по спин-волновому резонансу в тонких пленках, также прямо пропорционален обменному интегралу J [12]. Т.е. зависимость $D_{ex}(T_{gr})$ (вставка на рис. 4) указывает на то, что эффективность обменного взаимодействия между диспергированными ионами Mn^{2+} резко увеличивается с понижением температуры имплантации T_{gr} , что приводит к росту температуры Кюри T_{C1} . Таким образом, неза-

висимые данные СКВИД-магнитометрии и ЭПР-спектроскопии находятся в очень хорошем согласии.

4. Выводы

Обнаружено, что понижение температуры ионной имплантации тонких пленок $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$ приводит к подавлению термоактивационной агрегации ионов Mn^{2+} в кластеры Ge_3Mn_5 и увеличению их концентрации в диспергированном состоянии. Увеличение эффективной концентрации ионов Mn^{2+} , участвующих в косвенном ферромагнитном обмене, приводит к значительному повышению температуры перколяционного магнитного упорядочения и коэффициента спин-волновой жесткости в подсистеме диспергированных ионов Mn^{2+} . Полученный результат открывает новые подходы для оптимизации свойств разбавленных магнитных полупроводников.

Авторы признательны сотруднику Национальной физической лаборатории Великобритании О.Л. Казаковой за предоставленные образцы тонких пленок и их электронно-микроскопические изображения.

Список литературы

- [1] C. Bihler, C. Jaeger, T. Vallaitis, M. Gjukic, M.S. Brandt, E. Pippel, J. Woltersdorf, U. Godele. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 112 506 (2006).
- [2] D. Bougeard, S. Ahlers, A. Trampert, N. Sircar, G. Abstreiter. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 237 202 (2006).
- [3] R. Morgunov, M. Farle, M. Passacantando, L. Ottaviano, O. Kazakova. *Phys. Rev. B* **78**, 045 206 (2008).
- [4] R.B. Morgunov, A.I. Dmitriev, O.L. Kazakova. *Phys. Rev. B* **80**, 085 205 (2009).
- [5] J. Shi, J.M. Kikkawa, R. Proksch, T. Schäffer, D.D. Awschalom, G. Medeiros-Ribeiro, P.M. Petroff. *Nature* **377**, 707 (2002).
- [6] M. Passacantando, L. Ottaviano, F.D. Orazio, F. Lucari, M. De Biase, G. Impellizzeri, F. Priolo. *Phys. Rev. B* **73**, 195 207 (2006).
- [7] L. Ottaviano, A. Continenza, G. Profeta, G. Impellizzeri, A. Irrera, R. Gunnella, O. Kazakova. *Phys. Rev. B* **83**, 134 426 (2011).
- [8] O.W. Holland, B.R. Appleton, J. Narayan. *J. Appl. Phys.* **54**, 2295 (1983).
- [9] X.Y. Lang, W.T. Zheng, Q. Jiang. *Phys. Rev. B* **73**, 224 444 (2006).
- [10] A. Kaminski, S. Das Sarma. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 247 202 (2002).
- [11] B. Hoekstra, R.P. Stapele, J.M. Robertson. *J. Appl. Phys.* **48**, 382 (1977).
- [12] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, N.Y. (1971). 689 p.