

УДК 621.382.2

DOI: 10.17223/00213411/63/11/162

С.С. ХЛУДКОВ¹, И.А. ПРУДАЕВ¹, Л.О. РООТ², О.П. ТОЛБАНОВ¹, И.В. ИВОНИН¹

НИТРИД АЛЮМИНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫЙ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ СПИНТРОНИКИ

Представлен обзор литературы по электрическим и магнитным свойствам нитрида алюминия, легированного примесями переходных металлов группы железа. В обзоре использованы данные из открытых литературных источников, опубликованные преимущественно за последние 10 лет. Легирование осуществляли разными методами: в процессе выращивания материала (метод молекулярно-лучевой эпитаксии, метод магнетронного распыления, разрядные методы), имплантацией в готовый материал. Приведенные теоретические и экспериментальные данные показывают, что AlN, легированный переходными металлами, обладает ферромагнитными свойствами при температуре выше комнатной и поэтому является материалом, перспективным для спинтроники.

Ключевые слова: нитрид алюминия, магнитные свойства, температура Кюри.

Введение

Нитрид алюминия обладает рядом замечательных физических и химических свойств. Он является прямозонным полупроводником с большой шириной запрещенной зоны (6.2 эВ) и высокой теплопроводностью (2.85 Вт/(см·К)) [1, 2]. Твердые растворы на основе AlN, GaN, InN позволяют создавать целый ряд оптоэлектронных и сверхвысокочастотных приборов. Высокая напряженность пробоя $((1.2\text{--}1.8)\cdot 10^6$ В/см) и высокая дрейфовая скорость насыщения электронов делают гетеросистему AlGaIn/GaN перспективной для мощных СВЧ-приборов [3–5]. AlN является также перспективным материалом для пьезоэлектрических приборов [6]. Несомненным преимуществом AlN является его высокая радиационная стойкость [7]. Пленки нитрида алюминия обычно получают со структурой вюртцита, однако он может кристаллизоваться и в структуре цинковой обманки [8].

Нитрид алюминия наряду с тем, что широко используется для изготовления светоизлучающих, высокочастотных устройств и приборов, способных работать при высоких температурах, является перспективным материалом для новой области техники – спинтроники. Для спинтроники необходимы материалы современной электроники, обладающие ферромагнитными свойствами при комнатной температуре [9, 10]. Именно таким материалом является нитрид алюминия.

К настоящему времени получен ферромагнитный AlN с температурой Кюри выше 900 К [11], что важно для приборов реальной спинтроники, для которых, по мнению авторов работы [12], желательно иметь температуру Кюри выше 300 К – вплоть до 500 К. Получению AlN, обладающего ферромагнитными свойствами разбавленного магнитного полупроводника (Diluted Magnetic Semiconductor (DMS)), посвящено большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ. На основе AlN созданы такие приборы, как спиновые транзисторы и излучатели поляризованного света [13, 14]. При этом следует отметить, что к настоящему времени нет единой теоретической модели, объясняющей ферромагнитные свойства всех DMS-материалов. Так, модель, используемая наиболее часто, основанная на наведении ферромагнетизма свободными носителями, не применима к AlN, так как он обладает очень высоким удельным сопротивлением.

В настоящей работе представлен обзор литературы по получению и исследованию нитрида алюминия, обладающего ферромагнитными свойствами при комнатной температуре. Приводятся результаты исследования магнитных и электрических характеристик AlN, полученного легированием переходными металлами группы железа. Обсуждается возможность использования его для изготовления устройств спинтроники. Данная работа является продолжением [15, 16], в которых представлены обзоры литературы по ферромагнитным свойствам GaN и InN.

1. AlN, легированный хромом

По данным теоретических исследований, AlN, легированный переходными металлами группы железа с не полностью заполненной *3d*-оболочкой, должен проявлять ферромагнитные свойства с температурой Кюри выше комнатной. Расчеты из первых принципов магнитных и электрон-

ных свойств AlN, легированного рядом переходных металлов (Cr, V, Ni, Ti), проведены, например, в работах [4, 17–24].

Из переходных элементов наибольшее внимание уделено исследованию AlN, легированного Cr. Примесь Cr более предпочтительна для получения DMS на основе AlN, так как имеет большую растворимость, чем другие элементы. В ряде работ в AlN, легированном хромом, наблюдали ферромагнитные свойства, которые сохраняются до 900 К.

Теоретически AlN, легированный хромом, исследован в работах [14, 17, 18, 25]. По данным расчетов [14], AlN, легированный хромом, обладает высокотемпературным ферромагнетизмом, который является собственным свойством материала, не связанным с наличием второй фазы. Расчеты из первых принципов показали, что температура Кюри для $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ с концентрацией Cr $0.05 < x < 0.15$ превышает 600 К. Однако по данным расчетов [17], примесь Cr в AlN имеет склонность к образованию кластеров Cr–N–Cr, которые могут иметь магнитный момент в пределах $0\text{--}1.53 \mu_B$ на атом Cr в зависимости от конфигурации кластера, определяемой условиями выращивания. Этот результат подтверждается некоторыми недавними экспериментами. Авторы утверждают [17], что сегрегация примесей переходных металлов является критическим фактором в определении магнитных свойств AlN и других III-нитридов. В [14] теоретически исследовано влияние вакансий азота (V_N) на ферромагнитные свойства $\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}_{1-y}$. Установлено, что наиболее стабильными структурами являются ячейки $\text{Al}_{36}\text{N}_{35}$ (присутствует одна вакансия азота), $\text{CrAl}_{35}\text{N}_{36}$ (присутствует один атом Cr в узле Al), $\text{CrAl}_{35}\text{N}_{35}$ (присутствуют один атом Cr в узле Al и одна V_N), $\text{Cr}_2\text{Al}_{34}\text{N}_{36}$ (присутствуют два атома Cr в узлах Al) и т.д. Вакансии азота усиливают ферромагнетизм AlCrN, добавляя $1 \mu_B$ на атом Cr, что соответствует экспериментальным данным, согласно которым AlCrN, полученный при низком давлении азота, обладает лучшими ферромагнитными свойствами. Расчеты, проведенные в [14, 25], показали, что введение вакансий азота выгодно стабилизирует ферромагнитную конфигурацию и усиливает ферромагнетизм в AlN, легированном хромом. По расчетным данным [18], гетероструктура AlN/GaN, в которой AlN легирован Cr, перспективна для использования в качестве высокоэффективного инжектора спин-поляризованных электронов со 100 %-й поляризацией для магнетоэлектронных приборов.

Таким образом, по данным теоретических исследований, AlN, легированный хромом, обладает ферромагнетизмом с высокой температурой Кюри, превышающей 600 К. Однако нет однозначного мнения, является ли это собственным свойством материала или связано с наличием второй фазы.

Пленки AlN, легированные Cr, с ферромагнитными свойствами были получены разными методами: молекулярно лучевой эпитаксией (МЛЭ), имплантацией, магнетронным распылением.

AlN, легированный хромом в процессе МЛЭ, исследован в работах [26–29]. Такое легирование осуществлялось в процессе выращивания слоев на разных подложках: сапфире, карбиде кремния, кремнии.

В [26] методом МЛЭ получены и исследованы пленки AlN на сапфире, легированные Cr, обладающие ферромагнитными свойствами при температурах выше 300 К. Легирование осуществлялось до концентрации Cr равной 2 ат. %. Было установлено, что при малых концентрациях Cr получаются однофазные пленки AlCrN, при максимальной концентрации (2 ат. %) образуются пленки с включениями второй фазы на основе хрома состава Cr_2N , Al_3Cr_2 и Al_3Cr . Однако при достижении какой концентрации Cr начинается образование таких включений в кристаллической решетке AlN, авторы не отмечают. Легирование хромом приводило к некоторому изменению ширины запрещенной зоны AlN и значительному увеличению удельного сопротивления. При этом у многофазных пленок проводимость была выше и носила прыжковый характер. Ширина запрещенной зоны для концентрации Cr 2 ат. % уменьшалась с 6.2 до 6.1 эВ в однородно легированном материале и до 5.8 эВ в AlN с включениями второй фазы. Введение Cr в AlN приводит к образованию двух пиков примесного поглощения с максимумами на 3 и 5 эВ. Авторы считают, что вопрос о практическом применении материала с включениями пока остается открытым.

Авторы работ [27, 30] в выращенных на карбиде кремния и сапфире методом реактивной МЛЭ пленках AlN:Cr наблюдали ферромагнитные свойства, которые сохраняются при температуре выше комнатной. При комнатной температуре коэрцитивная сила составляла 120 Э. При этом 33 % атомов Cr обладают магнитными свойствами при комнатной температуре и 40 % атомов при низкой (10 К) температуре. На рис. 1 представлены петли гистерезиса при 10 и 300 К AlN, легированного Cr до концентрации 7 %, на вставке – температурная зависимость намагниченности [30].

Как видно из рис. 1 (вставка), при повышении температуры до 350 К намагниченность уменьшается незначительно, что свидетельствует о высокой температуре Кюри данных образцов.

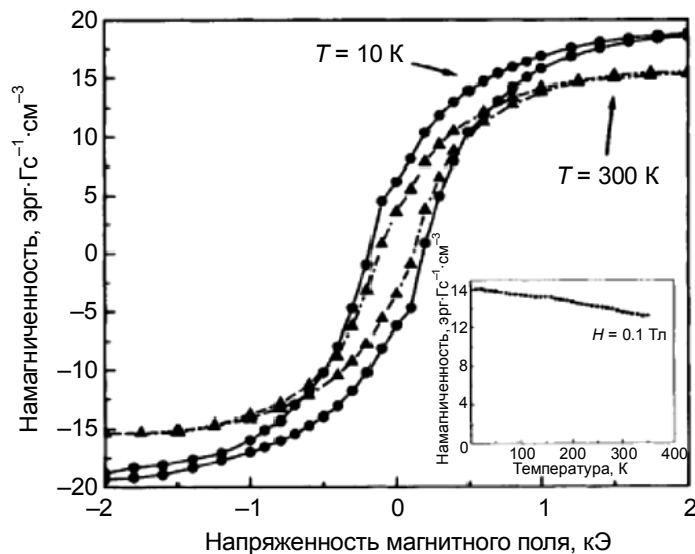


Рис. 1. Петли гистерезиса при 10 и 300 К AlN, легированного Cr до концентрации 7 %. На вставке – температурная зависимость намагниченности [30]

DMS на основе AlN получен в работе [28] путем легирования Cr, а также Mn в процессе выращивания слоев методом МЛЭ на сапфире. Авторы отмечают, что легирование хромом для получения DMS более предпочтительно по сравнению с марганцем, так как он создает большее магнитное упорядочение и большее насыщение намагничивания. Были получены слои AlCrN с разной концентрацией Cr (от 1 до 3 ат. %).

Материал, полученный при более низкой температуре (987 °С) был однофазным и сохранял ферромагнетизм до 350 К. Материал, выращенный при высокой температуре (1005 °С), содержал вторую фазу состава Cr₂N, Al₃Cr₂ и AlCr₃. Ферромагнетизм в однофазном материале сохранялся до 350 К. При этом однофазный материал был полуизолирующим с удельным сопротивлением до 10¹⁰ Ом·см, в то время как материал, содержащий вторую фазу, имел сопротивление около 1000 Ом·см.

В [29] исследованы магнитные, электрические и структурные свойства тонких пленок Cr–AlN и Mn–AlN, выращенных на Si-подложках с концентрацией Cr и Mn 7 и 9 %. По мере уменьшения температуры измерения от комнатной до криогенных магнитные свойства изменяются от парамагнитных до суперпарамагнитных. Ферромагнетизм в Cr–AlN и Mn–AlN при комнатной температуре не был обнаружен.

AlN, легированный хромом в процессе имплантации, исследован в работах [13, 31–34]. В [13, 31] получены и исследованы пленки AlN и AlGa_{0.35}N, легированные в процессе имплантации примесями нескольких переходных металлов: Cr, Mn и Co. Примеси имплантированы дозой 3·10¹⁶ см⁻² в слои Al_xGa_{1-x}N (x = 0.38 и 0.13), выращенные на подложках Al₂O₃. Концентрация примесей в пике распределения составляла 3 ат. %. После имплантации образцы отжигались при 950–1000 °С. Все образцы имели петли гистерезиса при 300 К, коэрцитивная сила составляла около 250 Э.

В [32] выращенные методом МЛЭ тонкие пленки Al_{0.35}Ga_{0.65}N легированы Cr в процессе имплантации с последующим отжигом при 750 °С. Имплантировались ионы с энергией 200 кэВ и дозой 5·10¹⁶ см⁻². Имплантированный хромом Al_{0.35}Ga_{0.65}N имел T_C до 350 К и коэрцитивную силу 178 Э при 300 К. Авторы работы [33] констатировали факт получения в процессе ионного легирования Cr в AlN ферромагнитного DMS-материала с высоким T_C, который может быть использован для спинтроники.

Детально исследован AlN:Cr, полученный имплантацией ионов Cr при комнатной температуре [34]. Имплантация осуществлялась разными дозами с последующим термическим отжигом при разных температурах. Структурные и магнитные характеристики образцов исследованы разными методами. Оптимальная температура отжига составила 950 °С, при этом была отмечена лучшая

рекристаллизация и образцы имели хорошие магнитные характеристики. Магнитный анализ показал, что $\text{AlN}:\text{Cr}$, полученный в процессе имплантации, проявляет ферромагнетизм при температуре значительно выше комнатной. Насыщение намагничивания составляет $9.0 \text{ эрг} \cdot (\text{Гс} \cdot \text{г})^{-1}$, коэрцитивная сила – около 200 Э.

AlN , легированный хромом в процессе реактивного распыления, исследовали в работах [6, 11, 35–40]. В работе [11] методом реактивного распыления на плоскость (001) сапфира получали пленки $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ с разным содержанием хрома ($0.02 < x < 0.1$). При этом пленки всех составов проявляли ферромагнетизм при температуре выше комнатной. Максимальный ферромагнетизм обнаружен для образцов с содержанием хрома 2.7 %. При этом величина магнитного момента составила 0.62 и 0.71 μ_B на атом Cr при 300 и 50 К соответственно, коэрцитивная сила – 85 Э. При увеличении содержания Cr выше 2.7 % среднее значение величины магнитного момента уменьшается. На рис. 2 приведена температурная зависимость эффективного насыщения магнитного момента M_s , остаточного магнитного момента M_r и коэрцитивной силы H_c $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ с $x = 0.027$.

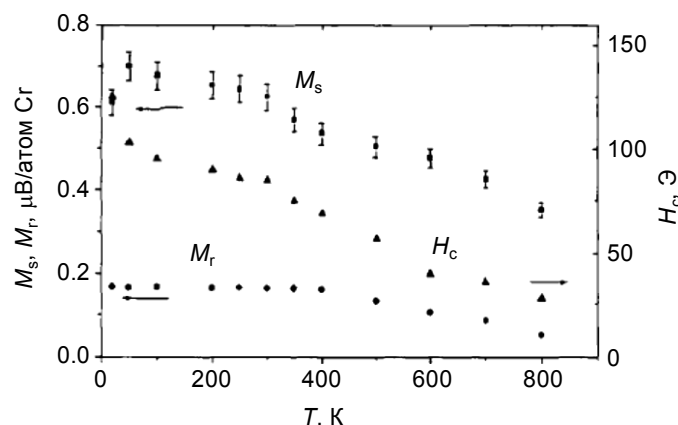


Рис. 2. Температурная зависимость эффективного насыщения магнитного момента M_s , остаточного магнитного момента M_r и коэрцитивной силы H_c $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ с $x = 0.027$ [11]

Как видно из рис. 2, ход температурной зависимости намагниченности свидетельствует о том, что температура Кюри AlN , легированного Cr в процессе реактивного распыления до концентрации 2.7 %, составляет около 900 К.

По данным [35], магнитные свойства пленок $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ разного состава с большим содержанием хрома $x = 0.112\text{--}0.357$, полученные реактивным распылением на подложках кремния и стекла, исследованы в интервале температур 50–340 К. Ферромагнетизм сохраняется при температурах выше 340 К. В [36] поликристаллические пленки AlN , легированные Cr, приготовлены реактивным магнетронным распылением при разных условиях получения. При этом на подложку подавалось отрицательное напряжение разной величины, что позволяло изменять текстуру пленки, в том числе размеры зерен, а также механические напряжения. Все образцы обладали ферромагнитными свойствами при комнатной температуре. Условия выращивания влияли на магнитные свойства пленок: коэрцитивная сила варьировалась в пределах 47–68 Э, изменялся магнитный момент атома Cr в AlN , который при оптимальных условиях выращивания составлял 0.18 μ_B на атом Cr.

В [37] исследованы многослойные структуры AlN/TiN , в которых AlN легирован хромом. Структуры обладали ферромагнитными свойствами при комнатной температуре с насыщением намагничивания $2.88 \text{ эрг} \cdot \text{Гс}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ с остаточным магнетизмом 25 %.

Проведено исследование магнитных свойства пленок AlN , легированных Cr в процессе магнетронного распыления на подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ при разных давлениях азота в [38, 39]. Показано, что пленки предпочтительнее выращивать при низком давлении азота. Ферромагнетизм наблюдался до температур 400 К и имел сильную зависимость от концентрации Cr и давления азота при напылении.

В [40] сообщается о магнитных свойствах тонких пленок $\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ с концентрацией Cr до 8.5 %, полученных методом напыления на кремниевые подложки. Пленки имели структуру вюрцита и обладали парамагнитными свойствами в интервале температур 10–300 К. По данным [8],

легирование хромом AlN со структурой вюртцита до умеренных концентраций (5.0 ± 0.6) ат. % позволяет получить материал с большим пьезоэлектрическим откликом.

Таким образом, из всех использованных методов легирования AlN хромом: молекулярно-лучевой эпитаксии, имплантации, магнетронного распыления, предпочтение, видимо, стоит отдать методу реактивной МЛЭ AlN:Cr на карбиде кремния или сапфире, который позволил создать пленки AlN:Cr, сохраняющие ферромагнитные свойства до 900 К. При малых концентрациях хрома атомы входят в кристаллическую решетку AlN как примесь, при больших – происходит образование твердого раствора $\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.

2. AlN, легированный марганцем

По расчетным данным [41] магнитных свойств, AlN, легированный магнитной примесью марганца, при высокой концентрации Mn обладает ферромагнитными свойствами при комнатной температуре. На рис. 3 приведены расчетные зависимости температуры Кюри от концентрации Mn в AlN.

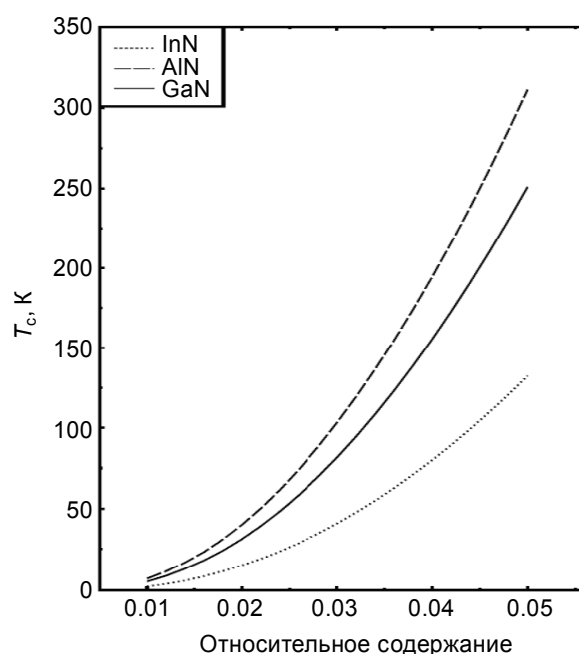


Рис. 3. Расчетные зависимости температуры Кюри от концентрации Mn в AlN, GaN и InN со структурой вюртцита [41]

AlN, легированный марганцем в процессе имплантации, исследован в работах [11, 32, 42, 43].

В [32] выращенные методом МЛЭ тонкие пленки $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ легированы Mn в процессе имплантации с энергией ионов Mn 200 кэВ и дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ с последующим отжигом при 750 °С. Эти образцы приобретали ферромагнитные свойства и имели коэрцитивную силу 180 Э при 300 К.

По данным [42, 43], тонкие пленки $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ на GaN (8 % In) толщиной 200 нм, полученные методом моэгидридной эпитаксии и легированные Mn в процессе имплантации, имели гистерезис при комнатной температуре и высокое значение насыщения намагничивания. Ионы Mn внедрялись при 250 кэВ дозами $1 \cdot 10^{14}$, $2 \cdot 10^{15}$ и $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (что соответствует 0.01, 0.2 и 2 ат. % Mn). Отжиг проводили при 750 °С. На рис. 4 приведены кривые намагничивания при комнатной температуре образцов AlInN сразу после выращивания и после легирования Mn в процессе имплантации и отжига. Гистерезис имеет место для всех образцов после внедрения марганца. Величины насыщения намагничивания составили 5.83, 25.4 и 27.92 эрг·Гс⁻¹·см⁻³ для AlInN-образцов с концентрацией Mn 0.01, 0.2 и 2 % соответственно. Авторы приводят также расчетные данные для эффективного магнитного момента на атом Mn: 113, 24.6 и 2.67 μ_B на ион с концентрацией Mn 0.01, 0.2 и 2 % соответственно. Для малых концентраций Mn получены очень большие расчетные значения магнитного момента. При малой концентрации Mn наблюдается ферромагнитный переход с $T_C \sim 260$ К, при большой – с T_C выше комнатной.

В [11] осуществлено легирование пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ в процессе имплантации примесей Mn, Cr и Co. Отжиг проводили при 1000 °C. Исходные пленки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ имели n - и p -тип проводимости ($x = 0.38$ для n -типа, $x = 0.13$ для p -типа). При концентрации примесей около 3 ат. % петли гистерезиса наблюдали только для образцов, имплантированных Co в AlGaN n -типа. Образцы, легированные Mn и Cr, сохранили парамагнитные свойства.

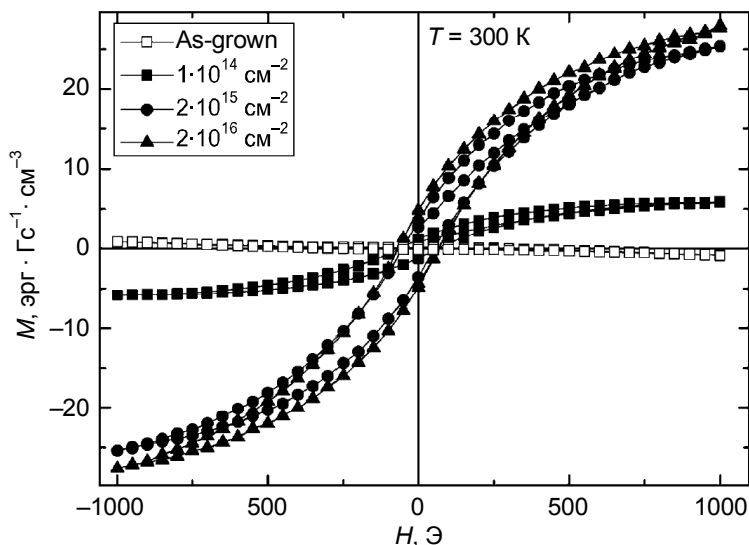


Рис. 4. Кривые намагничивания при комнатной температуре образцов AlInN сразу после выращивания и легированные Mn в процессе имплантации и отжига [42]

В работах [29, 44–46] исследован AlN , легированный марганцем в процессе МЛЭ.

Пленки AlMnN с высокой концентрацией Mn (до 7 %) получены методом МЛЭ с плазменной активацией. Пленки имели структуру вюрцита без образования второй фазы [44]. Образцы с концентрацией Mn 7 и 2.6 % проявляли ферромагнитное упорядочение при температуре, превышающей комнатную. В [45] пленки AlN , выращенные методом МЛЭ, легированы Mn до разных концентраций в процессе роста. Получены образцы как однофазные, так и с включениями второй фазы. Однофазные пленки сохраняли ферромагнетизм до 300 К. При этом образцы с включениями второй фазы состава Mn_3N_2 не обладали ферромагнитными свойствами.

Гексагональные наноструктуры AlN , легированные Mn, получены в работе [46] в процессе осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы (МОСГЭ). Образцы имели структуру вюрцита. Максимум фотолюминесценции наблюдался на длине волны 398 нм.

В [29] исследованы электрические, магнитные и структурные свойства пленок Cr-AlN и Mn-AlN , выращенных на Si-подложках. Магнитное состояние пленок, легированных как Cr, так и Mn, по мере увеличения температуры изменяется от парамагнитного до суперпарамагнитного. Ферромагнетизм при комнатной температуре не наблюдали.

Методом вакуумного распыления получены нанопроволоки AlN , легированные Mn [47]. Они обладали ферромагнитными свойствами с температурой Кюри выше комнатной, что делало их, по мнению авторов, перспективными для применения в спинтронных наноприборах.

Таким образом, по расчетным данным, AlN , легированный магнитной примесью Mn, обладает ферромагнитными свойствами при комнатной температуре только при высокой степени легирования. По экспериментальным данным, легирование AlN марганцем не всегда придает ему ферромагнитные свойства. Эти свойства AlN приобретает в процессе легирования методом МЛЭ и имплантации до высоких концентраций марганца.

3. AlN , легированный железом

AlN , легированный железом, получен в процессе магнетронного распыления при комнатной температуре [48]. Были получены тонкие пленки $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$ с $0 \leq x \leq 13.6$ %. Структуру пленок определяли, используя рентгеновские методы, сканирующую электронную и атомно-силовую микроскопию. Установлено, что при $x \leq 1.2$ % атомы Fe замещают преимущественно узлы Al,

а при больших концентрациях входят и в междоузлия AlN. Ферромагнетизм при комнатной температуре имел место во всех образцах. Максимум насыщения намагничивания составил $2.81 \text{ эрг} \cdot \text{Гс}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$. Авторы установили, что ферромагнетизм $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$ обусловлен наличием включений состава AlFeN.

Получены наностержни AlN, легированные Fe (AlN:Fe) и изготовленные методом вакуумного напыления [49]. Они обладали ферромагнитными свойствами. Спонтанное насыщение намагничивания наностержней AlN:Fe составило 0.64 мВ на атом при комнатной температуре. Наряду с ферромагнитными свойствами измеряли фотолюминесценцию наностержней AlN:Fe при комнатной температуре. Легирование наностержней AlN железом не только придает им ферромагнитные свойства, но также значительно усиливает краевую люминесценцию. Имели место два пика в ультрафиолетовой области – 3.69 и 6.02 эВ , которые соответствуют переходам Fe^{3+} – зона проводимости и валентная зона – зона проводимости. Согласно расчетам свойств наностержней AlN, легированных железом [50], 70 % атомов Fe в AlN замещают узлы Al, остальные 30 % входят в междоузлия и включения второй фазы состава Fe–Al–N. Это согласуется с данными [51]. Атомы Fe в узлах находятся в состоянии Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Авторы [52] наблюдали ферромагнетизм в поликристаллическом порошке AlN:Fe, синтезированном в процессе реакции в твердом состоянии. Образцы AlN:Fe имели однофазную структуру. В образцах AlN:Fe железо находится в состоянии Fe^{2+} . Образцы AlN:Fe имели ферромагнитные свойства при комнатной температуре.

Таким образом, AlN, легированный железом разными методами, приобретает ферромагнитные свойства с температурой Кюри выше комнатной температуры. При этом ферромагнитные свойства, как правило, обусловлены наличием включений состава второй фазы. Получены наностержни AlN:Fe, обладающие ферромагнитными свойствами. Следует отметить, что получение наноструктур со свойствами DMS имеет перспективу для создания спинтронных приборов наномасштаба.

4. AlN, легированный никелем

Пленки AlN, легированные Ni в процессе магнетронного или радиочастотного распыления, получены в работах [53–55].

В [53] пленки $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{N}$ с $x = 0\text{--}0.032$ изготовлены методом радиочастотного радиоактивного распыления. Все легированные образцы проявляли ферромагнетизм при 5 и 300 К. Насыщение намагничивания M_s и коэрцитивная сила H_c возрастали с увеличением концентрации Ni. Максимальные значения M_s и H_c составили: $M_s - 0.025$ и $0.014 \text{ эрг} \cdot (\text{Гс} \cdot \text{г})^{-1}$ и $H_c - 208$ и 60 Э при 5 и 300 К соответственно. Ферромагнетизм сохранялся при температуре выше 300 К. В [54] аморфные пленки AlN получали методом радиочастотного распыления на Si-подложках. После выращивания пленки AlN:Ni отжигались при температуре до 900°C в течение разного времени. Установлена толщина пленок – 65 нм , выше которой они обладают ферромагнитными свойствами, причем намагниченность линейно возрастает по мере увеличения температуры отжига. Последнее обусловлено изменением размера нанокластеров. Синтез и характеристика структурных, магнитных и наномеханических свойств пленок AlN, легированных Ni ($\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x\text{N}$ с $x = 0.021$), нанесенных магнетронным распылением, проведены в [55]. Пленки проявляли ферромагнетизм с $T_C = 400 \text{ К}$. Насыщение намагничивания при комнатной температуре имело тенденцию к увеличению с возрастанием концентрации Ni с максимумом $4.56 \text{ эрг} \cdot \text{Гс}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$. Пленки обладали хорошими наномеханическими и магнитными свойствами и, по мнению авторов [55], являются перспективными для применения в спинтронике и наномеханике.

Тонкие пленки $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$, выращенные методом МЛЭ, легированы Ni, а также Cr, Mn в процессе имплантации с последующим отжигом при 750°C [32]. Образцы облучали ионами Ni дозой $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ с энергией 200 кэВ . Пленки сохраняли ферромагнитный гистерезис до 350 К. В [56, 57] исследованы структурные и магнитные характеристики пленок $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, выращенных методом МОСГЭ, легированных никелем в процессе имплантации ионами с энергией 100 кэВ и отожженных при 900 К. Пленки имели структуру вюртцита и обладали ферромагнетизмом: наблюдались четко выраженные петли гистерезиса при 300 К. M_s и H_c составляли $0.22 \text{ эрг} \cdot (\text{Гс} \cdot \text{г})^{-1}$ и 32.97 Э соответственно, расчетный магнитный момент – 2.86 мВ на ячейку, в который основной вклад вносит тетраэдр NiN_4 (2.38 мВ). Авторы считают, что ферромагнетизм в пленках $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$, легированных никелем, обусловлен p - d -взаимодействием между Ni-3d и N-2p.

Расчет, проведенный в [19] по влиянию вакансии азота (V_N) на магнетизм AlN со структурой вюртцита, легированного никелем ($Ni_xAl_{1-x}N$ с $x = 0.028$), показал, что данная система энергетически более благоприятна в конфигурации, когда на один атом Ni в позиции замещения алюминия приходится одна V_N по сравнению с одиночным атомом Ni.

Легирование AlN никелем должно приводить к получению стабильного ферромагнетизма в материале с магнитным моментом $3.00 \mu_B$ на атом примеси с концентрацией никеля 2.8 %, что обусловлено гибридизацией между Ni-3d- и N-2p-состояниями. Такая система имеет полуметаллическую проводимость.

В [58] исследовали поликристаллический порошок AlN, легированный Ni в процессе химической реакции в твердой фазе. Образцы с небольшой концентрацией Ni имели ферромагнетизм при 150 К, а сильно легированные – при 300 К. При этом наблюдали две широкие полосы фотolumинесценции (280 и 450 нм), которые значительно усиливались в легированных никелем образцах по сравнению с нелегированными. Результаты, полученные в данной работе, свидетельствуют о возможности получения ферромагнетизма в порошкообразном AlN.

Таким образом, пленки AlN, легированные Ni разными методами, обладали ферромагнетизмом при 300 К и выше. Расчетные данные по влиянию вакансии азота (V_N) на магнетизм AlN, легированного никелем, позволяют определить условия получения стабильного ферромагнетизма.

5. AlN легированный титаном, кобальтом, ванадием, скандием

В [59] пленки AlN на Si-подложках, легированные Ti до 1.2 ат. %, полученные методом радиочастотного реактивного распыления, проявляли ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Коэрцитивная сила при 300 К составила 75 Э.

AlN и AlGa_N, легированные кобальтом, исследовали в работах [11, 31, 60]. Петли гистерезиса при комнатной температуре наблюдались в образцах, полученных имплантацией Co в AlGa_N *n*-типа проводимости [11, 31]. В [60] методом прямого синтеза изготовлены наностержни AlN диаметром 40–120 нм и длиной несколько микрометров, легированные Co, которые обладали ферромагнитными свойствами при температурах до 500 К. Следует отметить, что получению наноструктур со свойствами DMS отводится большое внимание, так как это имеет значение для создания спинтронных приборов наномасштаба. Одномерным DMS-наноструктурам уделяется большое внимание исследователей, так как ожидается, что они позволят достигнуть больших концентраций носителей заряда и более эффективную инжекцию спин-поляризованных носителей, смогут позволить создавать блоки нанoeлектроники [61, 62].

В [63] тонкие пленки AlN, легированные V, полученные реактивным распылением на сапфире, проявляли ферромагнетизм при комнатной температуре. Концентрация ванадия достигала 1.58 ат. %. При этом второй фазы обнаружено не было. H_c составляла 21.0 Э, магнитный момент $\sim 0.14 \mu_B$ на атом V. Таким образом, хотя металлический V – это парамагнитный материал, его атомы, разделенные в решетке AlN, становятся ферромагнитными.

Легирование AlN скандием (AlN:Sc) осуществлено в работах [1, 64]. Методом плазменного разряда получены наноструктуры AlN:Sc [1]. Кривые намагничивания образцов свидетельствуют о наличии ферромагнетизма при комнатной температуре. Насыщение намагничивания и коэрцитивная сила AlN:Sc составили $0.04 \text{ эрг} \cdot (\text{Гс} \cdot \text{г})^{-1}$ и 200 Э. Таким образом, показано, что легирование немагнитной примесью Sc позволяет получить AlN со свойствами DMS.

В [64] методом непосредственной реакции компонентов в дуговом разряде получены AlN-нанопроволоки, легированные скандием ($Al_{1-x}Sc_xN$) до концентраций 0–4.7 %. Практически все образцы обладали ферромагнитными свойствами при комнатной температуре. Ферромагнетизм усиливается по мере увеличения концентрации Sc и затем выходит на насыщение.

На рис. 5 и 6 приведены петли гистерезиса при комнатной температуре образцов $Al_{1-x}Sc_xN$ с разной концентрацией скандия. Из рисунков видно, что по мере увеличения концентрации Sc от 0.9 до 4.7 % ферромагнетизм усиливается, а далее выходит на насыщение.

Таким образом, изготовлены образцы AlN, легированные титаном, кобальтом, ванадием и скандием, которые проявляют ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Для образцов AlN, легированных скандием, установлены детальные зависимости ферромагнитных свойств от концентрации примеси в диапазоне от 0.9 до 6.6 %. Получены наностержни AlN, легированные Co, малого диаметра и большой длины, обладающие ферромагнитными свойствами при темпера-

турах до 500 К. Возможно, уже здесь проявляются эффекты, связанные с наноразмерами стержней в двух измерениях.

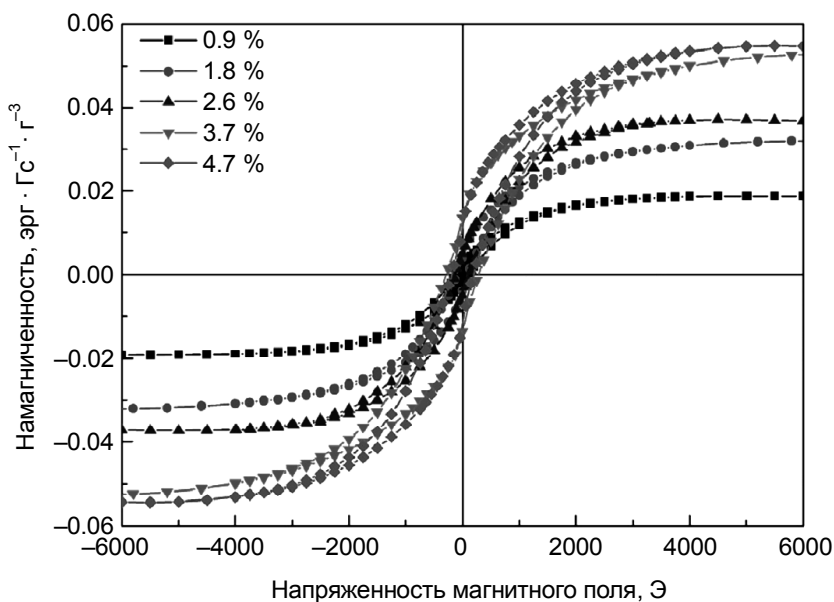


Рис. 5. Петли гистерезиса образцов $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ [64]

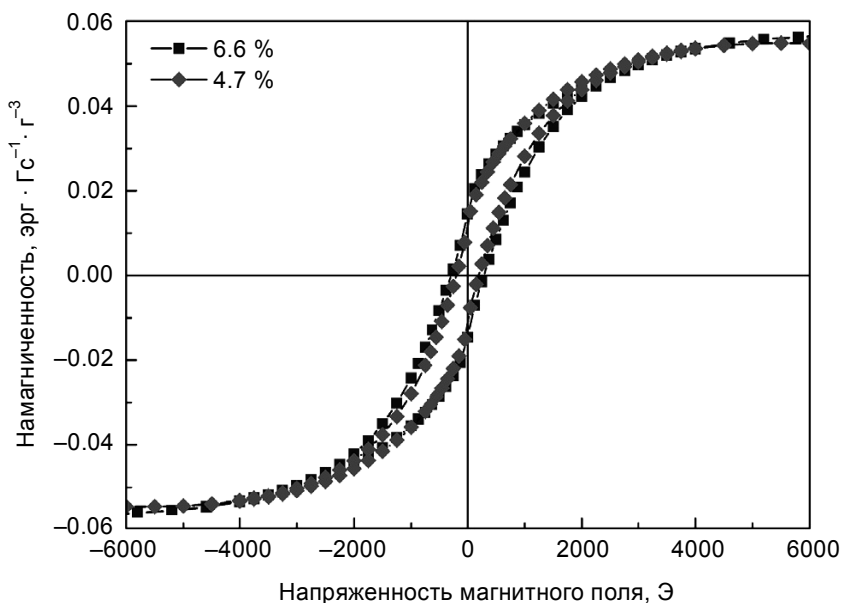


Рис. 6. Петли гистерезиса образцов $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ с высокой концентрацией скандия [64]

Заключение

Получению и исследованию AlN , обладающему ферромагнитными свойствами, посвящено значительное количество теоретических и экспериментальных работ. AlN привлекает большое внимание как перспективный материал для спинтроники.

Экспериментально исследовано легирование AlN практически всеми переходными металлами группы железа. Наибольшее внимание уделено примеси хрома. Легирование осуществляли разными методами: в процессе выращивания материала (метод молекулярно лучевой эпитаксии, метод магнетронного распыления), имплантацией в готовый материал. Получены материалы, которые, как правило, имеют температуру Кюри выше комнатной с высокой коэрцитивной силой и большой величиной насыщения намагничивания, а также большим значением магнитного момента на атом примеси.

По данным теоретических исследований, AlN, легированный хромом, обладает ферромагнетизмом с высокой температурой Кюри, превышающей 600 К. Однако нет однозначного мнения, является ли это собственным свойством материала или связано с наличием второй фазы. Из имеющихся экспериментальных данных следует, что среди всех использованных методов получения AlN, легированного хромом, предпочтение следует отдать методу реактивной МЛЭ AlN:Cr на карбиде кремния или сапфире, который позволил создать пленки AlN:Cr, сохраняющие ферромагнитные свойства до высоких температур (900 К).

По расчетным данным, AlN, легированный Mn, обладает ферромагнитными свойствами при комнатной температуре только при высокой степени легирования марганцем. По экспериментальным данным, легирование AlN марганцем не всегда придает ему ферромагнитные свойства. Эти свойства AlN приобретает в процессе легирования методом МЛЭ и имплантации до высоких концентраций марганца.

AlN, легированный железом, приобретает ферромагнитные свойства с температурой Кюри выше комнатной. Есть доказательства того, что эти свойства обусловлены наличием включений второй фазы в материале. Данная информация может быть полезна при анализе механизма возникновения ферромагнетизма и в AlN:Cr.

В экспериментальных работах показано, что пленки AlN, легированные Ni, обладали ферромагнетизмом при 300 К и выше. Расчетные данные по влиянию вакансий азота на магнетизм AlN, легированного никелем, позволяют определить условия получения стабильного ферромагнетизма.

Получены образцы AlN, легированные титаном, кобальтом, ванадием и скандием с применением различных технологий, которые проявляют ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Для образцов AlN, легированных скандием, установлены детальные зависимости ферромагнитных свойств от концентрации примеси в диапазоне от 0.9 до 6.6 %.

Изготовлены наностержни AlN, легированные Fe и Co, обладающие ферромагнитными свойствами. В случае легирования Co ферромагнитные свойства проявлялись при температурах до 500 К. Следует отметить, что получение наноструктур со свойствами DMS имеет перспективу для создания спинтронных приборов наномасштаба.

Таким образом, к настоящему времени исследователями получен нитрид алюминия, легированный различными примесями переходных металлов группы железа, обладающий ферромагнитными свойствами при температуре выше комнатной, что определяет его перспективность для создания устройств спинтроники. Наиболее перспективной примесью можно считать хром. В случае легирования AlN хромом получены образцы, сохраняющие ферромагнитные свойства до 900 К. В большей части работ авторы отмечают, что полученный ими высокотемпературный ферромагнетик AlN может найти применение в устройствах спинтроники. Однако пока есть только некоторые примеры практического использования нитрида алюминия, легированного переходными металлами, при изготовлении спиновых транзисторов, излучателей поляризованного света, спинфильтрующего магнитного туннельного барьера [11, 13, 14]. В этом плане ферромагнитный GaAs более широко используется для изготовления устройств спинтроники различного назначения [65].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lei W. W., Liu D., Zhu P. W., et al. // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 95. – P. 162501.
2. Makarov Y.N., Avdeev O.V., and Barash I.S. // J. Cryst. Growth. – 2008. – V. 310. – P. 881.
3. Михайлович С.В., Галиев Р.Р., Зуев А.В. и др. // Письма в ЖТФ. – 2017. – Т. 43. – С. 9.
4. Слаповский Д.Н., Павлов А.Ю., Павлов В.Ю. // ФТП. – 2017. – Т. 51. – С. 461.
5. Бессолов В.Н., Гущина Е.В., Коненкова Е.В. и др. // Письма в ЖТФ. – 2018. – Т. 44. – С. 96.
6. Wistrela I., Schmied I., Schneider M., et al. // Thin Solid Films. – 2018. – V. 648. – P. 76.
7. Kucheyev S.O., Williams J.S., Zou J., et al. // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 92. – P. 3554.
8. Espitia R.M.J., Murillo G.J.F., and Lopez C.O. // IOP Conf. Ser.: J. Phys.: Conf. Series. – 2017. – V. 935. – P. 012001. DOI: 10.1088/1742-6596/935/1/012001.
9. Захарченя Б.П., Корнев В.Л. // УФН. – 2005. – Т. 175. – Вып. 6. – С. 629.
10. Zutic I., Fabian J., and Das Sarma S. // Rev. Mod. Phys. – 2004. – V. 76. – P. 323.
11. Kumar D., Antifakos J., Blamire M.G., et al. // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84. – P. 5004.
12. Pearton S.J., Abernathy C.R., Overberg M.E., et al. // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93. – P. 1.
13. Frazier R.M., Thaler G.T., Abernathy C.R., et al. // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 94. – P. 4956.
14. Shi L.-J., Zhu L.-F., Zhao Y.-H., et al. // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 78. – P. 195206.
15. Хлудков С.С., Прудаев И.А., Толбанов О.П. // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 8. – С. 44.
16. Хлудков С.С., Прудаев И.А., Толбанов О.П. // Изв. вузов. Физика. 2017. – Т. 60. – № 12. – С. 113.
17. Cui X. Y., Fernandez-Heviab D., Delley B., et al. // J. Appl. Phys. – 2007. – V. 101. – P. 103917.

18. Medvedeva J.E., Freeman A.J., Cui X.Y., et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 94. – P. 146602.
19. López-Pérez W. and González-Hernández R. // *Comput. Mater. Sci.* – 2014. – V. 91. – P. 1.
20. Fan S.W., Yao K.L., Huang Z.G., et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – V. 482. – P. 62.
21. Yao G., Fan G., Xing H., et al. // *JMMM.* – 2013. – V. 331. – P. 117.
22. Espitia M.J.R., Diaz J.H.F., and Castillo L.E. // *Int. J. Phys. Sci.* – 2016. – V. 11. – P. 11.
23. Dar A. and Majid A. // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* – 2015. – V. 71. – P. 10101.
24. Majid A., Azmat M., Rana U.A., et al. // *Mater. Chem. Phys.* – 2016. – V. 179. – P. 316.
25. Li Y., Fan W., Sun H., et al. // *J. Solid State Chem.* – 2010. – V. 183. – P. 2662.
26. Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Govorkov A.V., et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 85. – P. 4067.
27. Liu H.X., Wu S.Y., Singh R.K., et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 85. – P. 4076.
28. Frazier R.M., Thaler G.T., Leifer J.Y., et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. – P. 052101.
29. Endo Y., Sato T., and Takita A. // *IEEE Trans. Magn.* – 2005. – V. 41. – P. 2718.
30. Wu S.Y., Liu H.X., Gu L., et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 82. – P. 3047.
31. Frazier R.M., Stapleton J., Thaler G.T., et al. // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 94. – P. 1592.
32. Raley J.A., Yeo Y.K., Hengehold R.L., et al. // *J. Alloys Comp.* – 2006. – V. 423. – P. 184.
33. Hebard A.F., Rairigh R.P., Kelly J.G., et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2004. – V. 37. – P. 511.
34. Shah A., Mahmood A., Ali Z., et al. // *JMMM.* – 2015. – V. 379. – P. 202.
35. Yang S.G., Pakhomov A.B., Hung S.T., et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81. – P. 2418.
36. Fan B., Zeng F., Chen C., et al. // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 106. – P. 073907.
37. Zeng F., Fan B., and Yang Y.C. // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2010. – V. 28. – P. 62.
38. Zhang J., Li X.Z., Xu B., et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. – P. 212504.
39. Zhang J., Liou S.H., and Sellmyer D.J. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2005. – V. 17. – No. 21.
40. Wistrela E., Bittner A., Schneider M., et al. // *J. Appl. Phys.* – 2017. – V. 121. – P. 115302.
41. Litvinov V.I. and Dugaev V.K. // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 86. – P. 5593.
42. Majid A., Sharif R., Zhu J.J., et al. // *Appl. Phys. A.* – 2009. – V. 96. – P. 979.
43. Majid A., Sharif R., Ali A., et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 48. – P. 040202.
44. Ham M.-H., Yoon S., Park Y., et al. // *J. Crystal Growth.* – 2004. – V. 271. – P. 420.
45. Frazier R., Thaler G., Overberg M., et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 83. – P. 1758.
46. Wu R., Jiang N., Jian J., et al. // *Integr. Ferroel.: An Int. J.* – 2013. – V. 146. – P. 54.
47. Yang Y., Zhao Q., Zhang X.Z., et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – P. 092118.
48. Gao X.D., Jiang E.Y., and Liu H.H., et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 5431.
49. Ji X.H., Lau S.P., Yu S.F., et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – P. 193118.
50. Mazalova V.L., Zubavichus Y.V., Chub D.S., et al. // *IOP Publ. J. Phys.: Conf. Ser.* – 2013. – V. 430. – P. 012112.
51. Regan T.J., Ohldag H., Stamm C., et al. // *Phys. Rev.* – 2001. – V. B 64. – P. 214422.
52. Li H., Cai G.M., and Wang W.J. // *AIP Advances.* – 2016. – V. 6. – P. 065025.
53. Pan D., Jian J.K., Ablat A., et al. // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 112. – P. 053911.
54. Tanaka H., Jadwisieniczak W.M., Kaya S., et al. // *J. Electron. Mater.* – 2013. – V. 42. – P. 844.
55. Xiong J., Guo P., Cai Y., et al. // *J. Alloys Comp.* – 2014. – V. 606. – P. 55.
56. Zhao C., Wan Q., Dai J., et al. // *Opt. Quant. Electron.* – 2017. – V. 49. – P. 116.
57. Zhao C., Wan Q., Dai J. et al. // *Front. Optoelectron.* – 2017; <https://doi.org/10.1007/s12200-017-0728-2>.
58. Li H., Bao Q.H., Song B., et al. // *Solid State Commun.* – 2008. – V. 148. – P. 406.
59. Ren Y., Pan D., Jian J., et al. // *Integr. Ferroel.: An Int. J.* – 2013. – V. 146. – P. 154.
60. Yang S.L., Gao R.S., Niu P.L., et al. // *Appl. Phys. A.* – 2009. – V. 96. – P. 769.
61. Chang Y.Q., Wang D.B., Luo X.H., et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 83. – P. 4020.
62. Han D.Q., Wu Z.F., Wang Z.H., et al. // *Nanotechn.* – 2016. – V. 27. – P. 135603.
63. Ko K.Y., Barber Z.H., Blamire M.G., et al. // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 100. – P. 083905.
64. Liu X., Mi J., Zhang B., et al. // *J. Alloys Comp.* – 2018. – V. 731. – P. 1037.
65. Хлудков С.С., Толбанов О.П., Вилисова М.Д., Прудаев И.А. Полупроводниковые приборы на основе арсенида галлия с глубокими примесными центрами / под ред. О.П. Толбанова. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2016. – 258 с.

Поступила в редакцию 29.03.2019,
после доработки – 04.02.2020.

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, Россия

Хлудков Станислав Степанович, д.ф.-м.н., профессор, ведущ. научн. сотр. НИ ТГУ, e-mail: knludkov@sibmail.com;

Прудаев Илья Анатольевич, к.ф.-м.н., доцент, ст. науч. сотр. НИ ТГУ, e-mail: funcelab@gmail.com;

Роот Людмила Олеговна, к.т.н., доцент НИ ТПУ, e-mail: tolbanowa@tpu.ru;

Толбанов Олег Петрович, д.ф.-м.н., профессор, директор R&D центра НИ ТГУ, e-mail: top@mail.tsu.ru;

Ивонин Иван Варфоломеевич, д.ф.-м.н., ст. науч. сотр., профессор НИ ТГУ, e-mail: iiv@phys.tsu.ru.