

## Формирование кластеров и магнитооптический эффект Керра в арсениде галлия, легированном имплантацией ионов марганца

© Ю.А. Данилов, А.В. Круглов\*, М. Behar\*\*, М.С. dos Santos\*\*, L.G. Pereira\*\*, J.E. Schmidt\*\*

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

\* Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

\*\* Insituto de Física — Universidade Federal do Rio Grande do Sul,  
91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

E-mail: danilov@phys.unn.ru

(Поступила в Редакцию 5 октября 2004 г.)

Методами атомно-силовой микроскопии и магнитооптического эффекта Керра при комнатной температуре исследованы морфология поверхности и магнитные свойства GaAs, облученного ионами марганца. Показано, что ферромагнетизм имеет место в приповерхностных слоях имплантированного полупроводника, подвергнутого термическому отжигу в диапазоне 715–750°C. Магнитные свойства слоев связаны с эволюцией системы кластеров субмикронных размеров в GaAs:Mn.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16777), FAPERGS (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil, грант № 00/60065.9) и программы РАН „Спин-зависимые эффекты в твердых телах и спинтроника“.

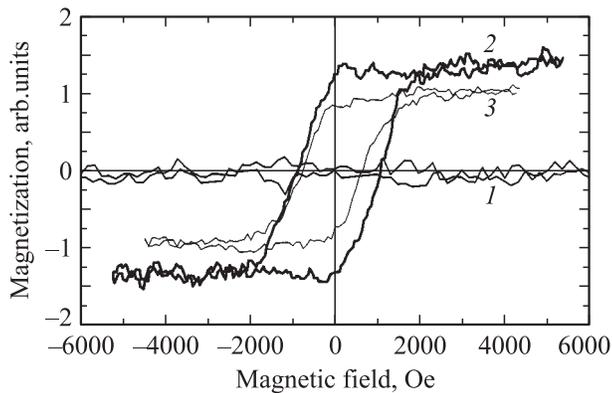
**1.** Возможность управления ориентацией спина электронов открывает перспективы для нового поколения электронных устройств — приборов спинтроники [1,2]. Важнейшим элементом таких приборов могут быть области полупроводниковой матрицы, обладающие ферромагнитными свойствами и способные задавать и распознавать ориентацию спинов электронов при транспорте носителей. В качестве основного кандидата на роль базового полупроводникового материала спинтроники в настоящее время рассматривается GaAs, легированный марганцем. Для создания однородных слоев GaAs:Mn используется низкотемпературная молекулярно-лучевая эпитаксия [3]. В этом процессе концентрация марганца обычно находится в диапазоне  $\sim 3\text{--}7$  at.%. Температура Кюри в сформированных таким образом слоях имеет значение  $\leq 110$  K, а ферромагнетизм появляется за счет дырочного механизма обменного взаимодействия [4].

Альтернативным методом формирования ферромагнитных полупроводниковых слоев является ионная имплантация [5]. Особенность ионной имплантации как метода легирования состоит в возможности введения предельно высоких концентраций атомов примеси. В этом случае для системы GaAs:Mn последующий термический отжиг, необходимый для восстановления кристаллической структуры полупроводника, может приводить к формированию кластеров [6]. Отмечено появление ферромагнитных свойств у GaAs, имплантированного большими дозами ( $> 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) ионов Mn, причем температура Кюри была выше комнатной температуры. Очевидно, что механизм ферромагнетизма в ионно-имплантированных слоях GaAs:Mn отличается от упомянутого выше в эпитаксиальных структурах: ферромагнитными являются непосредственно кластеры, представляющие собой химические соединения марган-

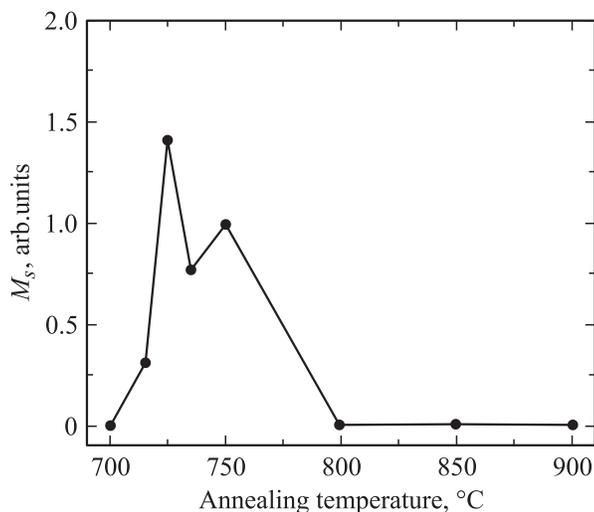
ца с Ga или/и As. Известно, что соединения GaMn и MnAs являются ферромагнетиками с температурой Кюри соответственно 723 и 313 K [7]. Показано, что состав кластеров в имплантированных марганцем слоях зависит от атмосферы, в которой проводился термический отжиг [8].

Однако роль температуры постимплантационного отжига в формировании ферромагнитных слоев не совсем ясна. В данном сообщении приведены результаты исследования влияния температуры и длительности быстрого термического отжига на свойства GaAs, облученного ионами марганца. Кроме метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) использована методика измерения магнитооптического эффекта Керра (МОЭК) [9], который используется обычно для исследования магнитных свойств металлов и металлических пленок на полупроводниковых подложках (см., например, [10]).

**2.** Полуизолирующий GaAs с ориентацией (100) был облучен ионами  $^{55}\text{Mn}^+$  с энергией 50 keV и дозой  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Имплантации выполнялись на ускорителе HVE-450; температура мишени поддерживалась постоянной (около  $-10^\circ\text{C}$ ), а плотность ионного тока была  $\sim 0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Для исключения каналирования плоскость образцов была наклонена на  $10^\circ$  по отношению к оси ионного пучка. Облученные ионами образцы отжигались в установке быстрого термического отжига внутри кварцевой трубы с нагревом галогенными лампами и компьютерным контролем температуры и времени процесса. Отжиг происходил в потоке аргона, а образцы располагались на кремниевой подложке облученной стороной вниз для предотвращения испарения мышьяка. Температура отжига ( $T_a$ ) варьировалась от 600 до  $900^\circ\text{C}$ , а длительность процесса — от 5 до 60 s.



**Рис. 1.** Кривые намагничивания, определенные методом эффекта Керра, для образцов GaAs, имплантированного ионами  $Mn^+$  и отожженного при различных температурах быстрого (10 с) отжига: 1 — 700, 2 — 725° и 3 — 750°С.



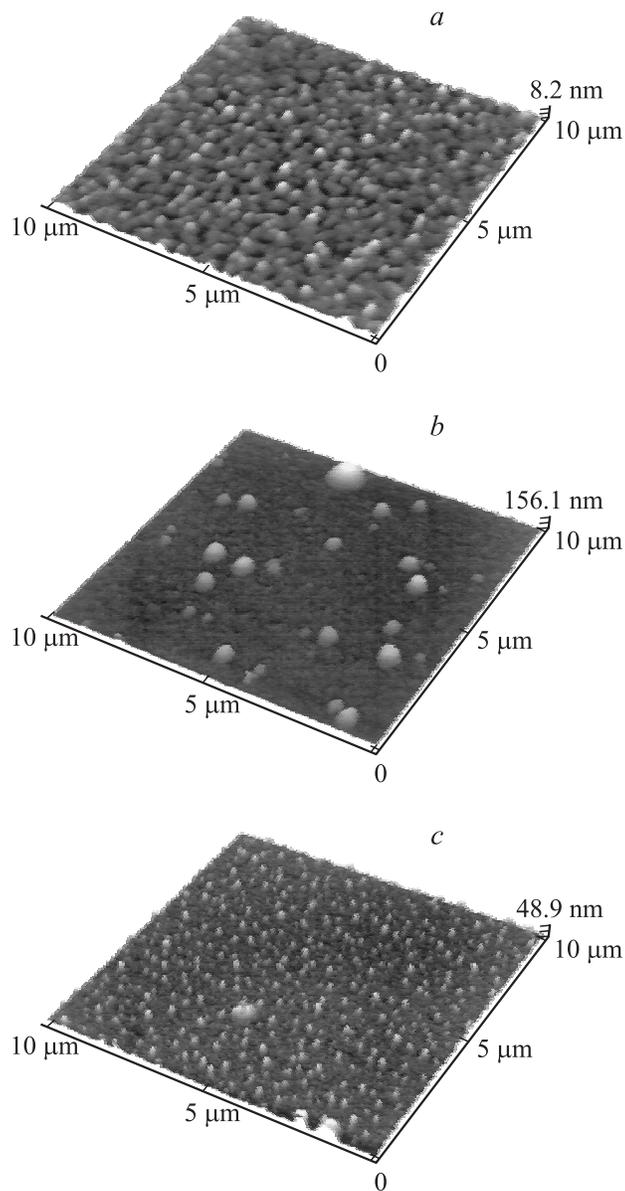
**Рис. 2.** Соотношение между намагниченностью насыщения  $M_s$  и температурой быстрого (10 с) отжига.

**3.** Свойства приповерхностных слоев имплантированного GaAs исследовались с помощью магнитооптического эффекта Керра, который заключается во влиянии намагниченности твердого тела на интенсивность и поляризацию отраженного света. В настоящем исследовании использовалось линейно поляризованное излучение He-Ne лазера ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) с выходной мощностью 15 mW. В качестве поляризатора использовалась призма Глана-Томпсона. Угол падения света был равен  $60^\circ$  относительно нормали к плоскости образца. После отражения свет направлялся в анализатор и попадал на фотодиод. Магнитное поле электромагнита всегда было направлено вдоль плоскости образца и перпендикулярно плоскости падения света (т.е. использована экваториальная геометрия эффекта). В этом случае изменения отражательной способности света, поляризованного в плоскости падения, пропорциональны ком-

поненте намагниченности, параллельной приложенному магнитному полю [9]. Все измерения выполнены при комнатной температуре.

На рис. 1 показана зависимость магнитооптического сигнала от величины приложенного магнитного поля для имплантированных образцов, отожженных при температурах 700, 725 и 750°С. Видно, что для двух последних температур отжига зависимости намагниченности образца от приложенного магнитного поля обнаруживаются гистерезис. Намагниченность насыщения ( $M_s$ ) при выбранных условиях ионной имплантации определяется длительностью и температурой отжига. При длительности процесса термообработки ( $t_a$ ) 10 с  $M_s$  имеет максимальную величину при  $T_a = 725^\circ\text{C}$ . На рис. 2 показана зависимость величины  $M_s$  от температуры отжига. Можно отметить, что ферромагнетизм (по крайней мере, регистрируемый методом эффекта Керра) появляется в достаточно узком диапазоне температур отжига  $T_a = 715\text{--}750^\circ\text{C}$ . Следует также обратить внимание на значения коэрцитивной силы  $H_c$ : они практически одинаковы для  $T_a = 725$  и  $735^\circ\text{C}$  (для этой температуры кривая намагничивания на рис. 1 не показана) и составляют приблизительно 1000 и 1050 Oe соответственно, и несколько уменьшаются (до  $\approx 700 \text{ Oe}$ ) для  $T_a = 750^\circ\text{C}$ . Кривые намагничивания также зависят от длительности отжига при выбранной температуре  $T_a$ . В частности, для  $T_a = 725^\circ\text{C}$  максимальное значение намагниченности насыщения имеет место при  $t_a = 20 \text{ s}$ , а затем снижается в 3 раза при дальнейшем увеличении продолжительности отжига до 30 с. При этом коэрцитивная сила изменяется незначительно: от 1000 Oe (при  $t_a = 10 \text{ s}$ ) до 850 и 1050 Oe при увеличении времени отжига до соответственно 20 и 30 с.

**4.** Исследования методом АСМ выполнены в контактном режиме на сканирующем зондовом микроскопе „Accurex“ производства компании TopoMetrix (США). Использовались тонкопленочные V-образные  $Si_3N_4$  кантилеверы с пирамидальными зондами (отношение высоты зонда к ширине основания = 1:1, радиус закругления зонда  $< 50 \text{ nm}$ ). Измерения выполнены на воздухе при комнатной температуре. Как исходный GaAs, так и облученные, но неотожженные образцы имеют достаточно гладкую поверхность (перепад высот не более 1–2 nm). Отжиг при температуре  $700^\circ\text{C}$  приводит к формированию на поверхности мозаичной структуры с отдельными зародышами nanoостровков высотой 4–6 nm (рис. 3, a). Кластеры появляются после отжига при  $T_a > 700^\circ\text{C}$ , их высота увеличивается до  $\approx 50 \text{ nm}$  для  $T_a = 725^\circ\text{C}$  (рис. 3, b), и при дальнейшем возрастании  $T_a$  уменьшается до величины  $\approx 20\text{--}30 \text{ nm}$  (рис. 3, c). В плоскости образцов кластеры имеют форму, близкую к круговой. На рис. 4 показана эволюция размеров и поверхностной плотности кластеров с изменением температуры отжига. Следует отметить, что латеральный диаметр кластеров не менее чем на порядок величины превышает их высоту (рис. 4, c и b соответственно). Следовательно, кластеры формируются в форме выпуклых линз. Поверхностная плотность (рис. 4, a) кластеров



**Рис. 3.** АСМ-изображения морфологии поверхности GaAs, имплантированного ионами  $Mn^+$  и отожженного в течение 10 с при: 700 (a), 725 (b) и 800°C (c).

имеет минимум  $\sim 3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$  для  $T_a = 725^\circ\text{C}$  и увеличивается до  $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  для  $T_a = 800^\circ\text{C}$ .

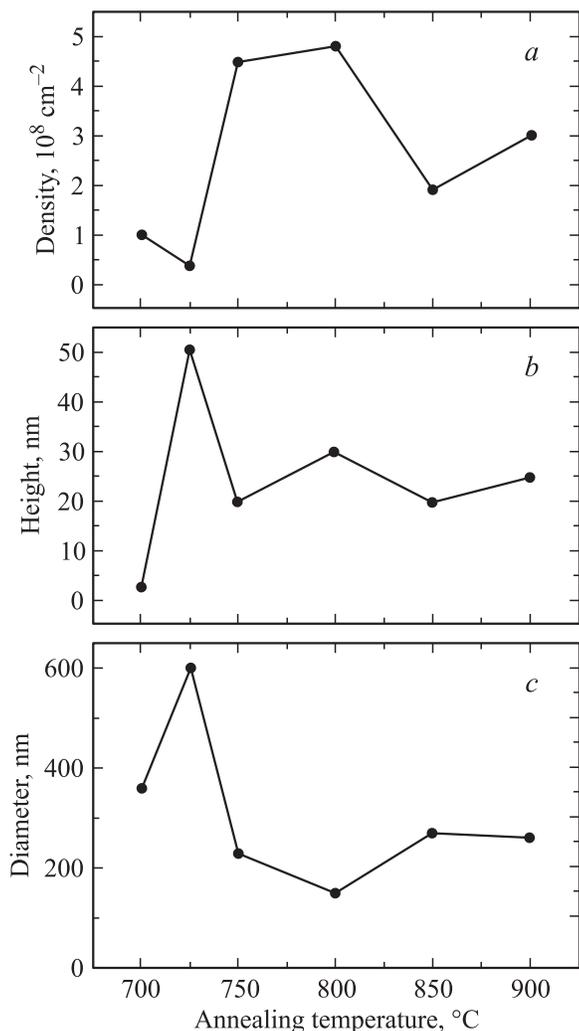
5. Имплантированный ионами  $Mn^+$  неотожженный арсенид галлия при выбранных условиях облучения является аморфным. Об этом свидетельствует как специфическое изменение оптических свойств поверхности материала (появление „молочной“ окраски), так и данные, полученные методом резерфордского обратного рассеяния/каналирования ионов  $He^+$  с энергией 1 MeV (результаты будут опубликованы в отдельной работе). Согласно расчетам, выполненным с помощью программы TRIM [11], глубина нарушенного слоя в GaAs, облученном ионами  $Mn^+$  с энергией 50 keV, составляет приблизительно 100 nm. В общих чертах процесс фор-

мирования кластеров при постимплантационном отжиге может быть представлен следующим образом. При достижении в ходе нагрева ионно-имплантированными образцами температуры  $\approx 300\text{--}400^\circ\text{C}$  начинается процесс эпитаксиальной рекристаллизации аморфизованного слоя от подложки. В ходе дальнейшего роста температуры образцов (нагрев до заданной температуры отжига осуществляется со скоростью  $\sim 35^\circ\text{C/s}$ ) скорость рекристаллизации резко увеличивается и при температуре 390–400°C составляет, согласно данным [12], величину порядка 100 nm/s. Ясно, что рекристаллизация заканчивается до достижения температуры отжига 700°C. Выдержка в течение 10 с приводит к улучшению кристаллического совершенства имплантированного слоя; формируется сильно пересыщенный твердый раствор Mn в GaAs, который отчасти подобен слою GaAs:Mn, выращенному путем низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии.

Расчитанное с помощью программы TRIM распределение атомов Mn, имплантированного в GaAs, имеет максимум, который располагается на глубине 28 nm. При выбранной дозе имплантации рассчитанная концентрация атомов марганца в максимуме распределения составляет  $1.2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , что равно приблизительно 27 at.%. Отметим, что равновесный предел растворимости Mn в GaAs составляет  $8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [13].

Известно, что распад пересыщенного твердого раствора обусловлен стремлением системы к минимуму свободной энергии, при этом может происходить „восходящая“ диффузия против градиента концентрации. Тем не менее кинетика формирования преципитатов новой фазы определяется обычным коэффициентом диффузии примеси в матричном кристалле [14]. Коэффициент диффузии Mn в GaAs при температуре 700°C еще недостаточно высок для того, чтобы произошел распад твердого раствора, и поэтому зарождение еще только начинается. Оценка характерной длины диффузии  $2(Dt)^{0.5}$  при температуре 700°C и длительности 10 с из данных [15] дает величину  $\sim 0.15 \mu\text{m}$ . При дальнейшем увеличении  $T_a$  до 725°C коэффициент диффузии Mn в GaAs увеличивается, и это вызывает формирование кластеров. Отметим, что среднее расстояние между кластерами, согласно данным АСМ, составляет приблизительно  $2.5 \mu\text{m}$  для  $T_a = 725^\circ\text{C}$ . Аналогичная приведенной выше оценка длины диффузии атомов марганца при 750°C ( $t_a = 10 \text{ s}$ ) из данных [15] дает значение  $\sim 0.7 \mu\text{m}$ . Это значение несколько ниже половины среднего расстояния между кластерами, но необходимо принять во внимание, что имплантированный слой содержит избыточную по сравнению со случаем обычной термической диффузии [15] концентрацию вакансий. Поэтому следует ожидать некоторого ускорения диффузии атомов марганца по сравнению с приведенной выше оценкой [14].

Исходя из результатов, представленных на рис. 4, можно полагать, что в зависимости от температуры отжига  $T_a$  в  $Mn^+$ -имплантированном GaAs развивается



**Рис. 4.** Изменение средних плотности (а), высоты (b) и горизонтального размера (c) кластеров при варьировании температуры отжига ( $t_a = 10$  s).

одна из двух систем кластеров. Система I характеризуется значительными горизонтальными размерами кластеров (до  $\sim 600$  nm) и их относительно низкой плотностью ( $\sim 3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ). Эта система кластеров I обуславливает появление ферромагнитных свойств слоев при комнатной температуре измерений. Температура формирования кластеров системы I находится в диапазоне  $715\text{--}750^\circ\text{C}$ , а необходимое время — более 5 s.

Система кластеров II развивается при более высоких температурах отжига ( $800\text{--}900^\circ\text{C}$ ); кластеры мельче ( $\sim 150\text{--}250$  nm) и имеют более высокую поверхностную плотность,  $(2\text{--}5) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Измерения МОЭК не обнаруживают ферромагнетизма в слоях, отожженных при температурах выше  $750^\circ\text{C}$ .

По-видимому, ферромагнитные свойства имплантированных слоев GaAs связаны с формированием в результате термического отжига кластеров, состоящих из соединения Mn с одной из компонент полупроводниковой матрицы (вероятнее всего, с мышьяком [16]).

При температурах отжига выше  $750^\circ\text{C}$  происходит перестройка как геометрических характеристик кластеров, так и, вероятно, их состава. Возможно появление избытка марганца в кластерах. Известно, что металлический марганец является антиферромагнетиком с температурой Нееля  $\sim 100$  K [17], т.е. при комнатной температуре Mn — парамагнетик.

Следует указать, что появление двух отдельных систем кластеров может быть связано со спецификой быстрого отжига. Образцы GaAs в процессе их нагрева до заданной  $T_a \geq 800^\circ\text{C}$  настолько быстро проходят полосу температур, характерную для формирования системы I, что крупные кластеры не успевают сформироваться. Укажем в связи с этим, что для отжига при  $725^\circ\text{C}$  в течение 5 s на кривой намагничивания петли гистерезиса не наблюдалось. При использовании же термических установок резистивного типа с медленным нагревом (порядка нескольких минут) сначала будет сформирована система кластеров I, а при выходе на заданную температуру эта система будет эволюционировать, вероятно, в сторону укрупнения преципитатов и снижения их плотности.

## Список литературы

- [1] J. Gregg, W. Allen, N. Viart, R. Kirschman, C. Sirisathitkul, J.-P. Schille, M. Gester, S. Thompson, P. Sparks, V. Da Costa, K. Ounadjela, M. Skvarla. *J. Magn. Magn. Mater.* **175**, 1 (1997).
- [2] D.K. Young, J.A. Gupta, E. Johnston-Halperin, R. Epstein, Y. Kato, D.D. Awschalom. *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 275 (2002).
- [3] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3, 363 (1996).
- [4] H. Ohno. *Science* **281**, 5379, 951 (1998).
- [5] А.Ф. Хохлов, П.В. Павлов. *Письма в ЖЭТФ* **24**, 4, 238 (1976).
- [6] J. Shi, J.M. Kikkawa, R. Proksch, T. Schaffer, D.D. Awschalom, G. Medeiros-Ribeiro, P.M. Petroff. *Nature* **337**, 707 (1995).
- [7] M. Tanaka. *Mat. Sci. Eng. B* **31**, 117 (1995).
- [8] K. Ando, A. Chiba, H. Tanoue, F. Kirino, M. Tanaka. *IEEE Trans. Magnetics* **35**, 5, 3463 (1999).
- [9] Г.С. Кринчик. *Физика магнитных явлений*. Изд-во МГУ, М. (1985).
- [10] M.C. dos Santos, J. Geshev, J.E. Schmidt, S.R. Teixeira, L.G. Pereira. *Phys. Rev. B* **61**, 2, 1311 (2000).
- [11] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon, Oxford (1985). Vol. 1.
- [12] C. Licoppe, Y.I. Nissim, C. Meriadec, P. Henoc. *Appl. Phys. Lett.* **50**, 23, 1648 (1987).
- [13] С.К. Кузнецова. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **11**, 5, 950 (1975).
- [14] Б.И. Болтакс. *Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках*. Наука, Л. (1972).
- [15] Y. Sasaki, T. Sato, K. Matsushita, T. Hariu, Y. Shibata. *J. Appl. Phys.* **57**, 4, 1109 (1985).
- [16] M. Moreno, A. Trampert, B. Jenichen, L. Daweritz, K.H. Ploog. *J. Appl. Phys.* **92**, 8, 4672 (2002).
- [17] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Наука, М. (1978).