

05,03

Формирование однофазного ферромагнитного полупроводника (Ga, Mn)As импульсным лазерным отжигом

© Ю.А. Данилов^{1–3}, Н. Boudinov³, О.В. Вихрова², А.В. Здравейцев², А.В. Кудрин^{1,2}, С.А. Павлов⁴, А.Е. Парафин^{1,4}, Е.А. Питиримова¹, Р.Р. Якубов¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

² Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

³ Institute of Physics, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil

⁴ Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: danilov@nifti.unn.ru

Показано, что слои (Ga, Mn)As, сформированные методом имплантации ионов Mn⁺ в GaAs и последующего отжига импульсом эксимерного лазера с плотностью энергии до 200–300 мДж/см², обладают свойствами полупроводника *p*-типа и ферромагнитными свойствами. Определена пороговая доза имплантированных ионов ($\sim 10^{15}$ см⁻²) для активации акцепторов Mn. С дальнейшим повышением дозы ионов Mn⁺ увеличивается слоевая концентрация дырок и температура Кюри. Петли гистерезиса в магнитопольевых зависимостях эффекта Холла, отрицательное магнетосопротивление, магнитные и структурные исследования свидетельствуют о том, что слои являются аналогами однофазных ферромагнитных соединений (Ga, Mn)As, сформированных методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии.

Работа поддержана проектами 8.1054.2014/К, 3.285.2014/К и № 3423 госзадания Минобрнауки РФ, грантами РФФИ № 15-02-07824_а, 16-07-01102_а и грантом (МК-8221.2016.2) президента РФ.

1. Введение

До последнего времени методика низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии (НТМЛЭ) оставалась предпочтительной для выращивания слоев ферромагнитных полупроводников (ФМП) — материалов, обладающих наряду с полупроводниковыми еще и ферромагнитными свойствами. Такое сочетание свойств достигается сильным легированием обычных полупроводников примесями переходных элементов. Классическим примером ферромагнитного полупроводника считается Ga_{1-x}Mn_xAs ($x \approx 0.05$), выращенный методом МЛЭ при $\approx 250^\circ\text{C}$ и имеющий температуру фазового перехода „ферромагнетик—парамагнетик“ (температуру Кюри) T_C , приблизительно равную 110 К [1].

Использование метода ионной имплантации, более применимого к массовому производству электронных приборов по сравнению с МЛЭ, для формирования ФМП поначалу встретило трудности, связанные с необходимостью отжига радиационных дефектов, образующихся при высокодозовой имплантации тяжелых ионов переходных элементов. Применение быстрого термического отжига для облученного ионами GaAs требует температур не менее 600–700°C для отжига дефектов и электрической активации имплантированного марганца. Побочным эффектом такой термообработки является выход части атомов Mn из твердого раствора (считается, что равновесная растворимость Mn в GaAs не превышает значения $3 \cdot 10^{19}$ см⁻³ [2]) и формирование

ферромагнитных кластеров типа MnAs и GaMn [3], т.е. нарушение однофазности слоев.

Методика наносекундного импульсного лазерного отжига (ИЛО) перспективна для восстановления кристаллической структуры и активации примеси в сильно легированных ионно-облученных полупроводниках [4]. Формирование ФМП было продемонстрировано при ИЛО полупроводников, облученных ионами переходных элементов (в первую очередь, для Mn в GaAs), группой S. Zhou с коллегами в ряде публикаций (см. обзор работ этой группы [5]). В этой группе ИЛО облученных ионами Mn⁺ полупроводников A³B⁵ выполнялся эксимерным наносекундным лазером. Автор [5] приводит пороговую энергию лазерного импульса для активации атомов марганца в GaAs, приблизительно равную 230 мДж/см². Однако, исследования зависимостей параметров сформированных слоев от дозы ионов Mn⁺ не выполнены; отсутствуют также, например, исследования морфологии поверхности отожженных полупроводников.

В настоящей работе проведено исследование структуры, электрических и магнитных свойств слоев GaAs, облученных ионами Mn⁺ в широком диапазоне доз и отожженных наносекундным импульсом эксимерного лазера.

2. Методика эксперимента

В качестве исходных образцов использовали пластины i-GaAs(100). Облучение ионами Mn⁺ было выполнено

на ускорителе HVE-500 (IF-UFRGS, Brazil) при комнатной температуре мишени. Энергия ионов составляла 50, 100 или 200 keV, а дозы имплантации (D_{Mn}) находились в диапазоне $1 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Импульсный лазерный отжиг выполнен в ИФМ РАН с помощью эксимерного лазера LPX-200 (используется KrF) с длиной волны излучения 248 nm, длительностью импульса $\approx 30 \text{ ns}$, плотностью энергии в импульсе до 500 mJ/cm^2 .

Исследование морфологии поверхности образцов проводилось на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NT-MDT SolverPro в контактном режиме с использованием кантилеверов NT-MDT GSG10. Для интегральной оценки рельефа поверхности образцов вычислялся параметр RMS — среднеквадратичное значение высоты неровностей. Структурные исследования приповерхностных слоев образцов проведены с использованием электронографии на отражение (электронограф ЭМР-102) при ускоряющем напряжении электронов 50 kV.

Электрические свойства образцов исследованы методом измерения эффекта Холла в геометрии Ван-дер-Пау и магнетосопротивления при температурах от 10 до 300 K в магнитном поле до 4000 Oe с использованием криостата замкнутого цикла Janis CCS-300S/202. В этой же системе исследована температурная зависимость слоевого сопротивления структур.

Магнитные свойства структур исследованы при комнатной температуре в магнитном поле до 3500 Oe методом переменного градиента магнитного поля [6] с чувствительностью $\sim 10^{-7} \text{ emu}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Установлено, что кристаллическая структура облученного ионами Mn^{+} слоя GaAs зависит от условий теплового контакта облучаемой пластины с мишенью приемной камеры ионного ускорителя: энерговыделение при больших дозах, особенно при энергии ионов 200 keV, настолько велико, что в отсутствие принудительного охлаждения мишени пластина нагревается до температуры выше 100°C . Это приводило к предотвращению аморфизации [7] даже при дозе ионов $Mn^{+} 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Охлаждение медной мишени потоком испаряемого азота (до температуры не выше 10°C) восстанавливает обычную картину ионной имплантации: например, уже при дозе $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (ионы Mn^{+} с энергией 50 keV) облученный слой является аморфным.

Исследование структуры аморфизованных слоев GaAs:Mn (энергия ионов 100 keV, доза $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), отожженных импульсом эксимерного лазера с плотностью энергии 125 mJ/cm^2 и выше, показало, что в результате ИЛО произошла рекристаллизация облученных слоев. Это подтверждается электронографией изучаемых структур. На электронограммах наблюдаются точечные рефлексы, слегка вытянутые в виде тяжей, с правильным симметричным взаимным расположением и размытые малозаметные Кикучи-линии. Точечные

Слоевые электрические параметры слоев, сформированных имплантацией ионов Mn^{+} с энергией 200 keV и отожженных импульсом лазера с плотностью энергии $250 - 300 \text{ mJ/cm}^2$

$D_{Mn}, \text{ cm}^{-2}$	Электрические параметры при 300 K		
	$R_s, \text{ Ohm}$	$p_s, \text{ cm}^{-2}$	$\mu_{\text{eff}}, \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
$1 \cdot 10^{15}$	$2.8 \cdot 10^4$	$3.7 \cdot 10^{13}$	6.0
$1 \cdot 10^{16}$	350	$4.1 \cdot 10^{15}$	4.1
$3 \cdot 10^{16}$	240	$5.1 \cdot 10^{15}$	5.1
$5 \cdot 10^{16}$	210	$7.7 \cdot 10^{15}$	3.9

рефлексы свидетельствуют о монокристалличности приповерхностных слоев, а наличие тяжей — о наличии механических напряжений в них после имплантации и отжига (электронограммы типа 3 по классификации Жуковой и Гуревича [8]).

Установлено, что при отжиге ионно-имплантированных образцов GaAs:Mn одним импульсом с энергией $200 - 300 \text{ mJ/cm}^2$ имеется пороговая доза ионов D_{Mn} ($\approx 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) для возникновения дырочной проводимости. Измерение магнитополевой зависимости холловского сопротивления R_H при комнатной температуре во всех образцах после ИЛО показало линейную зависимость $R_H(H)$, что позволяет определить электрические свойства слоев: поверхностное (слоевое) сопротивление R_s , слоевую концентрацию p_s и эффективную подвижность дырок μ_{eff} . Указанные параметры были измерены методом эффекта Холла в геометрии Ван-дер-Пау при температуре измерений $T_m = 300 \text{ K}$. Полученные значения приведены в таблице.

Видно, что с увеличением дозы ионов Mn^{+} слоевая концентрация дырок p_s монотонно растет от $3.7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ($D_{Mn} = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) до $7.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ($D_{Mn} = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). Таким образом, коэффициент электрической активации атомов марганца (т.е., отношение слоевой концентрации дырок к дозе имплантации) при $D_{Mn} = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ составляет 41%, несколько уменьшается при увеличении дозы и равен 15.4% при максимальной дозе имплантации. Это выгодно отличает использованный метод импульсного лазерного отжига от быстрого термического отжига слоев с имплантированным Mn при температурах $700 - 750^{\circ}\text{C}$ в течение $10 - 20 \text{ s}$, когда слоевая концентрация дырок не превышает $2.8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ во всем диапазоне указанных выше доз [9].

Измеренная холловская подвижность дырок в слоях GaAs:Mn, отожженных ИЛО, составляет для всех образцов $4 - 6 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Если за толщину имплантированного слоя при энергии ионов $E_{Mn} = 200 \text{ keV}$ взять $0.2 \mu\text{m}$ (см. вставку на рис. 1, где приведены профили имплантированных атомов Mn, полученные с помощью программы TRIM [10]), то средняя объемная концентрация дырок в слое, облученном $D_{Mn} = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ с последующим ИЛО, будет равна $3.8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Оценка холловской подвижности дырок в p-GaAs по форму-

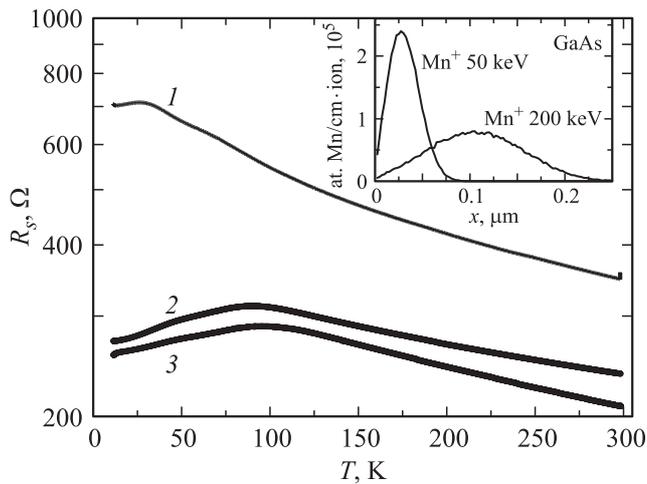


Рис. 1. Зависимости слоевого сопротивления слоев GaAs:Mn после ИЛО от температуры измерений для различных доз ионов Mn⁺, см⁻²: 1 — 1 · 10¹⁶, 2 — 3 · 10¹⁶, 3 — 5 · 10¹⁶. Энергия ионов составляла 200 keV. Вставка к рис. 1. Расчетные распределения пробегов ионов Mn в GaAs при энергиях 50 и 200 keV. Угол между ионным пучком и нормалью к поверхности образца составляет 10°.

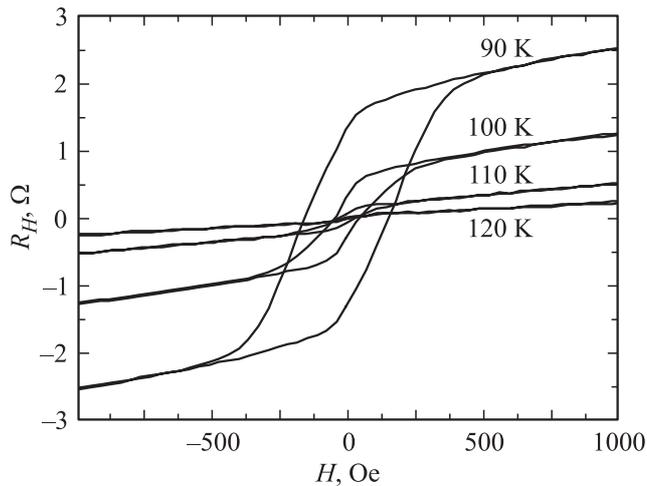


Рис. 2. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при различных температурах измерения для образца, полученного имплантацией ионов Mn⁺ с энергией 200 keV и дозой 5 · 10¹⁶ см⁻² и ИЛО. Магнитное поле направлено по нормали к поверхности.

ле (116) из [11] для концентрации ионизированных акцепторов 10²⁰ см⁻³ дает величину ≈ 2.5 см²/V · s. Поэтому, принимая во внимание вполне вероятную неоднородность распределения ионизированных центров по толщине сформированного слоя GaAs:Mn, измеренные нами значения представляются вполне допустимыми.

Следует также отметить, что явной зависимости электрических параметров сформированных слоев от плотности энергии лазерного импульса в диапазоне 125–300 мДж/см² не наблюдалось.

Зависимости слоевого сопротивления R_S от температуры измерений для разных доз имплантации марганца представлены на рис. 1. Видно, что кривые содержат в низкотемпературной области характерный максимум, который обычно [12] связывают с увеличением рассеяния носителей вблизи T_C. Также отметим явное смещение пика в сторону более высоких температур при увеличении дозы имплантации (при этом также уменьшаются сами значения R_S во всем диапазоне температур измерений).

На рис. 2 приведены результаты низкотемпературных измерений магнитополевых зависимостей эффекта Холла для слоев GaAs, облученных ионами Mn с энергией 200 keV и дозой 5 · 10¹⁶ см⁻², отожженных методом ИЛО. Измерения обнаруживают аномальный эффект Холла с петлей гистерезиса (рис. 2), при этом петля гистерезиса на зависимостях сохраняется вплоть до 110 К. Коэрцитивное поле монотонно уменьшается с ростом температуры измерений: от 160 Oe при 90 К до 50 Oe при 100 К и 30 Oe при 110 К.

Обычно [1] магнитополевая зависимость холловского сопротивления R_H для ферромагнитных слоев представляется в виде: R_H = (R₀/d)B + (R_a/d)M, где R₀ — ординарный коэффициент Холла, d — толщина слоя, B — магнитная индукция, R_a — аномальный коэффициент Холла, M — намагниченность. Первый член уравнения представляет собой нормальную (линейную по магнитному полю) составляющую эффекта Холла, а второй член — аномальную (пропорциональную намагниченности) составляющую. Обратим внимание, что отрезок, отсекаемый гистерезисной кривой на вертикальной оси (рис. 2), т.е., при B = 0, пропорционален остаточной намагниченности ферромагнетика. Коэффициент R_a является функцией первой или второй степени от удельного сопротивления материала слоя (в зависимости от механизма спинового рассеяния). Поскольку в области температур 90–110 К сопротивление изменяется незначительно (см. рис. 1), можно считать, что остаточная намагниченность слоя GaAs:Mn монотонно падает с приближением температуры измерений к T_C.

Петля гистерезиса на магнитополевой зависимости холловского сопротивления (поле приложено перпендикулярно поверхности) свидетельствует об ориентации оси легкого намагничивания под углом к плоскости слоя (имеется компонента по нормали к плоскости структур), а не вдоль плоскости, как это обычно происходит для тонкопленочных ферромагнетиков.

Следует также заметить, что гистерезисный характер магнитополевой зависимости холловского сопротивления обнаруживают все слои GaAs, облученные с D_{Mn} ≥ 1 · 10¹⁶ см⁻² и отожженные одним импульсом лазера.

На рис. 3 показано магнетосопротивление при варьировании магнитного поля для образца GaAs:Mn (E = 200 keV, D_{Mn} = 5 · 10¹⁶ см⁻², ИЛО) при трех температурах измерений. Видно, что магнетосопротивление — отрицательное (вплоть до 120 К), причем при

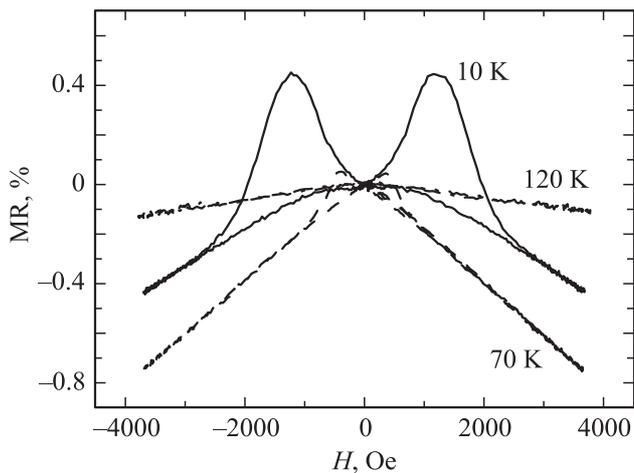


Рис. 3. Магнетосопротивление при различных температурах измерения для образца, полученного имплантацией ионов Mn^{+} с энергией 200 keV и дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ и ИЛО. Магнитное поле направлено перпендикулярно поверхности.

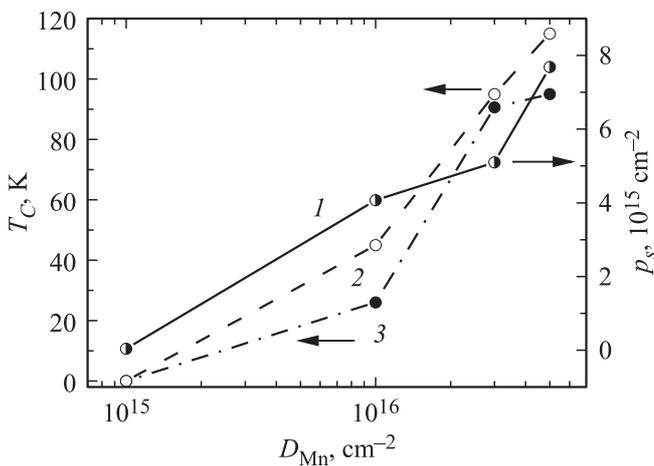


Рис. 4. Зависимости слоевой концентрации дырок (1) и температуры Кюри (2 и 3) от дозы ионов Mn^{+} . Кривая 3 соответствует положению максимума на зависимости $R_S(T_m)$, а кривая 2 — исчезновению петли гистерезиса на магнитопольных зависимостях эффекта Холла.

полям ниже коэрцитивного наблюдается положительный участок, связанный с анизотропным магнетосопротивлением. Такое поведение характерно для ферромагнитных слоев GaAs:Mn, выращенных методом НТМЛЭ [13].

Отрицательное магнетосопротивление наблюдалось для образцов GaAs после имплантации ионов Mn^{+} с дозой выше $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ и ИЛО.

На рис. 4 показаны дозовые зависимости слоевой концентрации дырок (измеренные при 300 K) и температуры Кюри слоев GaAs:Mn, определенной двумя способами: по исчезновению петли гистерезиса на магнитопольной зависимости сопротивления Холла и по положению пика сопротивления на зависимости от температуры измерений. Видна отчетливая корре-

кция T_C и концентрации дырок в слоях. Этот результат находится в качественном согласии с моделью косвенного обмена (посредством свободных дырок) типа Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды для ферромагнитного упорядочения в полупроводниках $(III,Mn)V$ [1].

Измерение намагниченности при комнатной температуре с помощью магнитометра с переменным градиентом поля, имеющего чувствительность порядка 10^{-7} emu , показало только линейный слабый сигнал от диамагнитной подложки и отсутствие сигнала ферромагнитного типа при приложении внешнего магнитного поля как вдоль поверхности образца, так и в направлении нормали к поверхности. Аналогичный результат (отсутствие ферромагнетизма) получен и при измерении магнитооптического поперечного (магнитное поле приложено вдоль плоскости образца) эффекта Керра на длине волны 800 nm. В то же самое время образцы GaAs, облученные с такой же дозой ионов Mn^{+} и отожженные термически (при температуре 800°C, в течение 10 s), показали сильный ферромагнитный сигнал [14], обусловленный образованием кластеров типа MnAs (для MnAs значение $T_C = 314 \text{ K}$ [3]).

Таким образом, представленная в работе методика импульсного лазерного отжига позволяет восстанавливать кристаллическую структуру GaAs, облученного даже большими дозами ионов Mn^{+} . При этом имплантированные атомы Mn в процессе рекристаллизации

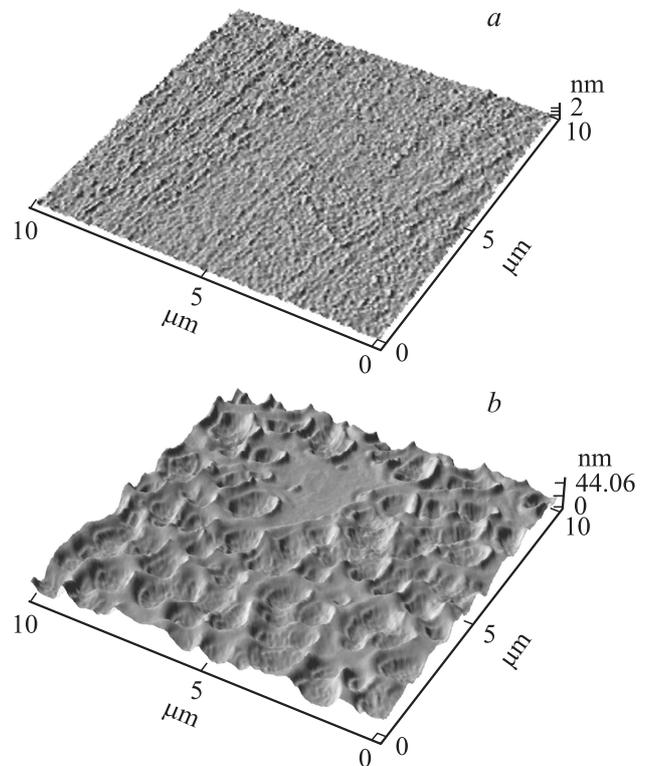


Рис. 5. АСМ-изображения поверхности образцов GaAs, облученных ионами Mn^{+} с энергией 100 keV и дозой $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$: (a) — до отжига; (b) — после ИЛО одним импульсом с плотностью энергии 125 mJ/cm^2 .

после лазерного импульса встраиваются с достаточно высокой степенью эффективности (от 15 до 40%) в узлы подрешетки Ga, что приводит к средней концентрации свободных дырок в слоях значительно выше 10^{20} cm^{-3} . Наличие в слоях GaAs:Mn высокой концентрации дырок и атомов Mn, обладающих нескомпенсированным магнитным моментом электронов $3d$ -оболочки, приводит к установлению ферромагнитного упорядочения, о чем свидетельствуют как наличие петли гистерезиса на магнитопольевых зависимостях эффекта Холла, так и отрицательное магнетосопротивление. Температура Кюри достигает 110–120 К.

Отсутствие ферромагнитных свойств при комнатной температуре, на наш взгляд, однозначно свидетельствует об отсутствии преципитатов второй ферромагнитной фазы, что совпадает с результатами работы [5].

Может быть поставлен вопрос о механизме лазерного отжига. Распространены две модели ИЛО: 1) обусловленное поглощением света образование электронно-дырочной плазмы с высокой (до $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) концентрацией носителей, что ведет к ослаблению связей между атомами и ускорению диффузии атомов (полупроводника и примеси) с их вхождением в энергетически выгодные (регулярные) положения [4]; 2) плавление ионно-имплантированного слоя за счет нагрева при поглощении энергии лазерного импульса с последующей рекристаллизацией от ненарушенного монокристаллического полупроводника к поверхности и электрической активацией встраиваемой в узлы примеси. Автор [5] придерживается второй модели. Полученных нами данных недостаточно для того, чтобы сделать выбор между этими двумя механизмами. Некоторые наши данные, например, результаты исследования морфологии поверхности образцов GaAs:Mn после воздействия лазерного излучения (рис. 5) косвенно свидетельствуют в пользу модели плавления, поскольку наблюдаемые неоднородности могут быть объяснены неустойчивостью поверхности расплавленного GaAs. Отметим, что среднеквадратичное значение высоты неровностей для имплантированного, но неотожженного образца (рис. 5, *a*) составляет 0.7 nm, а после ИЛО этот параметр увеличивается до 4.2 nm (рис. 5, *b*).

4. Заключение

Суммируя результаты исследований кристаллической структуры (электронография на отражение), гальваномагнитных свойств (эффект Холла и магнетосопротивление) и магнитных свойств (измерение намагниченности и магнитооптического эффекта Керра), можно утверждать, что (Ga, Mn)As, полученный имплантацией высокой дозы ионов Mn^+ в GaAs и импульсным лазерным отжигом с энергией 200–300 mJ/cm^2 , является аналогом однофазного ферромагнитного полупроводника (Ga, Mn)As, полученного методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии.

Список литературы

- [1] F. Matsukura, H. Ohno, T. Dietl. Handbook of Magnetic Materials. Ed. K.H.J. Buschow: Elsevier (2002). V. 14. P. 1.
- [2] С.С. Хлудков, О.Б. Корейская. Изв. вузов. Физика **28**, 107 (1985).
- [3] O.D.D. Couto, M.J.S.P. Brasil, F. Iikawa, C. Giles, C. Adriano, J.R.R. Bortoleto, M.A.A. Pudenzi, H.R. Gutierrez, I. Danilov. Appl. Phys. Lett. **86**, 071906 (2005).
- [4] А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, Е.В. Нидаев, Л.С. Смирнов. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. Наука, М. (1982). 208 с.
- [5] S. Zhou. J. Phys. D **48**, 263001 (2015).
- [6] P.J. Flanders. J. Phys. D: Appl. Phys. **63**, 3940 (1988).
- [7] E. Wendler. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **267**, 2680 (2009).
- [8] Л.А. Жукова, М.А. Гуревич. Электронография поверхностных слоев и пленок полупроводниковых материалов. Металлургия, М. (1971). 176 с.
- [9] Ю.А. Данилов, А.В. Круглов, Е.А. Питиримова, Ю.Н. Дроздов, А.В. Мурель, М. Бехар, М.А.А. Пудензи. Изв. РАН. Сер. физ. **68**, 65 (2004).
- [10] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **268**, 1818 (2010).
- [11] J.S. Blakemore. J. Appl. Phys. **53**, R123 (1982).
- [12] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979). 432 с.
- [13] K.Y. Wang, K.W. Edmonds, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T. Foxon, B.L. Gallagher. Phys. Rev. B **72**, 085201 (2005).
- [14] Ю.А. Данилов, А.В. Круглов, М. Behar, M.C. dos Santos, L.G. Pereira, J.E. Schmidt. ФТТ **47**, 1567 (2005).