

Особенности селективного легирования марганцем GaAs структур

© И.Л. Калентьева^{1,¶}, О.В. Вихрова¹, Ю.А. Данилов¹, Б.Н. Звонков¹, А.В. Кудрин¹, М.В. Дорохин¹,
Д.А. Павлов¹, И.Н. Антонов¹, М.Н. Дроздов², Ю.В. Усов¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

² Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

¶ E-mail: istery@rambler.ru

(Получена 27 апреля 2017 г. Принята к печати 12 мая 2017 г.)

Исследовано влияние технологических параметров на селективное легирование марганцем арсенид-галлиевых гетероструктур, изготавливаемых сочетанием методов МОС-гидридной эпитаксии и импульсного лазерного нанесения. В качестве этих параметров использованы: содержание примеси в δ -слое марганца и температура формирования структуры. Установлено, что при температуре выращивания $\sim 400^\circ\text{C}$ и содержании примеси не более 0.2–0.3 монослоя изготовленные структуры демонстрируют наибольшую электрическую активность и обладают ферромагнитными свойствами. Изучение выращенных структур методами спектроскопии отражения, высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии показало, что применение указанных выше условий при импульсном лазерном нанесении позволяет получать арсенид-галлиевые структуры, которые имеют хорошее кристаллическое качество, а марганец в таких структурах сосредоточен в тонком (7–8 нм) слое без существенного диффузионного размытия и сегрегации.

DOI: 10.21883/FTP.2017.11.45092.06

1. Введение

Селективное легирование магнитной примесью ($3d$ переходными металлами и Mn в частности) является перспективным способом создания ферромагнитной области в полупроводниковых гетеронаноструктурах для приборов спиновой электроники. Благодаря этому приему гетероструктуры сохраняют высокое кристаллическое и оптическое качество и демонстрируют характеристики, обусловленные присутствием спин-поляризованных носителей заряда. Известно, что при формировании δ -слоя Mn в структурах на основе GaAs реализуется ферромагнитное упорядочение [1,2]. δ -легированный слой — это область эпитаксиальной структуры, в которой профиль примеси имеет вид δ -функции, т.е. резкий пик концентрации на определенной глубине с быстрым спадом в соседних слоях. Обычно полное содержание примеси характеризуется долей монослоя этого вещества, а ширина δ -слоя не превышает нескольких нанометров.

Для δ -легирования слоя GaAs марганцем требуется значительное понижение температуры подложки при формировании δ -слоя и последующих слоев полупроводника. Это позволяет подавить диффузию марганца и сохранить дельтаобразный вид распределения примеси, однако может приводить к увеличению количества дефектов в полупроводниковых слоях, сформированных после нанесения δ -слоя. Отсюда следует необходимость определения наиболее подходящей температуры эпитаксии, при которой концентрация дефектов в структурах была бы сравнительно низкой, а распределение атомов Mn близко к двумерному.

Концентрация Mn при формировании селективно-легированного слоя GaAs также оказывает значительное влияние на профиль распределения примеси, ее сегрегацию и процесс образования включений второй фазы в структурах, как показано в работе [1] для образцов, изготовленных методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

В данной работе изучено влияние параметров импульсного лазерного нанесения — температуры выращивания и содержания примеси в δ -слое — на кристаллические, оптические, электрические и магнитные свойства арсенид-галлиевых структур с одиночным δ -слоем марганца.

2. Методики изготовления и исследования структур

Образцы были получены сочетанием методов МОС-гидридной эпитаксии (МОСГЭ) и импульсного лазерного нанесения (ИЛН) в едином ростовом цикле на подложках i -GaAs ориентации (100) [3]. Методом МОСГЭ при температуре 600–650°C выращивался буферный слой GaAs толщиной ~ 0.2 –0.3 мкм. Затем методом ИЛН при температурах (T_g) от 250 до 450°C формировались δ -слой Mn и покровный слой GaAs толщиной порядка 15–20 нм. В структурах варьировалось содержание марганца (Q_{Mn}) в δ -слое от 0.06 до 1.4 монослоя (МС) посредством увеличения времени распыления мишени металлического Mn. Один монослой соответствует слоевой концентрации примеси $6.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Исследования структурных свойств проводились с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F, работающего при ускоряющем напряжении 200 кВ. Исследования структур методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) были выполнены на установке TOFSIMS-5. Послойный анализ проводился с использованием распыляющих пучков ионов O_2 или Cs и анализирующего пучка ионов Vi . Глубина и размеры кратеров травления измерялись с помощью интерференционного микроскопа Talysurf CCI 2000 [4]. Полученные профили распределения элементов были обработаны с использованием нормировки, позволяющей получить концентрационное распределение марганца [5]. Спектры отражения исследуемых структур снимались при комнатной температуре с использованием спектрофотометра Cary 6000i. В качестве эталона использовалось алюминиевое зеркало.

Гальваномагнитные свойства структур изучались в температурном диапазоне от 10 до 300 К с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла Janis CCS-300S/202. Измерение намагниченности производилось при 300 К с помощью магнитометра переменного градиента магнитного поля.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Вначале были проведены исследования по определению оптимальной температуры импульсного лазерного нанесения, поскольку она во многом определяет кристаллическое, оптическое качество структур и диффузионные процессы при δ -легировании Mn слоя GaAs. Для этого была использована серия структур, в которых температура формирования слоев методом ИЛН варьировалась в пределах от 250 до 450°C, а содержание марганца в δ -слое не превышало 0.2–0.3 МС.

Диагностика кристаллического качества низкотемпературных слоев изготовленных образцов была реализована с использованием спектроскопии отражения. Для полупроводника GaAs глубина проникновения излучения кванта с энергией ~ 3 эВ составляет порядка 20 нм, что сопоставимо с толщиной покровного слоя GaAs. Очевидно, что преимущественный вклад в отраженный сигнал в области энергий 3–4 эВ дает не буферный слой, сформированный МОСГЭ при 600–650°C, а низкотемпературный слой GaAs, сформированный методом ИЛН поверх δ -слоя Mn. Этот факт позволяет оценить структурное совершенство именно низкотемпературного слоя GaAs.

Полученные спектры отражения в диапазоне энергий кванта от 2 до 4 эВ представлены на рис. 1. На спектрах структур с температурой формирования покровного слоя GaAs 450 и 380°C (зависимости 1 и 2) присутствует хорошо разрешаемый дублет пиков с энергиями E_1 и $E_1 + \Delta_1$, соответствующий переходам в направлении Λ зоны Бриллюэна, где зона проводимости и валентная

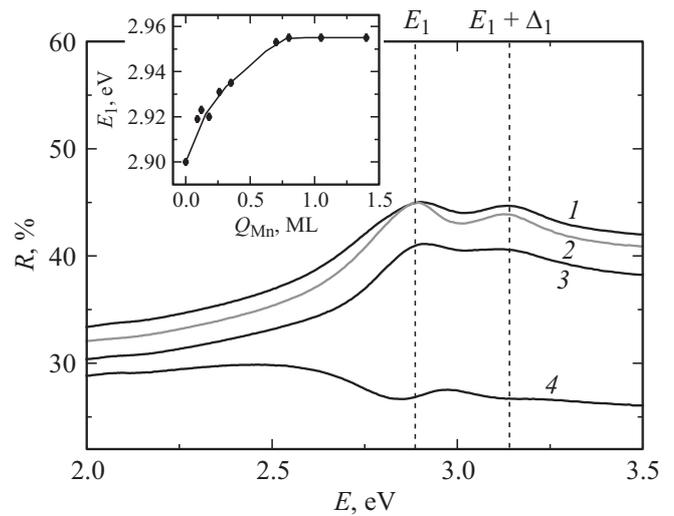


Рис. 1. Спектры отражения структур с δ -слоем марганца ($Q_{Mn} = 0.24$ МС), сформированным при различных температурах подложки T_g , °С: 1 — 450, 2 — 380, 3 — 308, 4 — 250. Пунктирные линии соответствуют положению пиков дуплета для нелегированного GaAs. На вставке приведена зависимость энергии перехода E_1 от содержания Mn в δ -слое для образцов с $T_g = 400^\circ\text{C}$.

зона расположены практически параллельно [6]. Наличие данного дуплета указывает на высокое кристаллическое качество покровного GaAs-слоя [6]. Понижение температуры лазерного нанесения GaAs до 300°C способствует значительному ухудшению структурных свойств покровного слоя. В спектре 3 (рис. 1) пики с характерными для GaAs энергиями E_1 и $E_1 + \Delta_1$ разрешаются значительно хуже по сравнению со спектрами 1 и 2, и можно полагать, что в данном случае образовалась мозаичная кристаллическая структура. Спектр отражения 4 ($T_g = 250^\circ\text{C}$) позволяет заключить, что материал покровного слоя является поликристаллическим или аморфным (значения коэффициента отражения снизились существенным образом). Характерный дублет пиков не виден, вместо него в спектре отражения присутствует небольшой провал в области энергий кванта около 2.9 эВ.

По данным высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), слой GaAs, полученные методом ИЛН при температурах 380–450°C, являются эпитаксиальными. Они имеют высокое кристаллическое качество, сопоставимое со структурным совершенством буферного слоя GaAs, выращенного методом МОСГЭ при 600–650°C. Исследования в режиме сканирующей ПЭМ (светлопольное изображение) показали наличие контраста в области расположения δ -слоя марганца (рис. 2). Так как атомная масса марганца меньше атомных масс галлия и мышьяка, наблюдаемый контраст нельзя связывать с атомным фактором рассеяния. Можно предположить, что темное изображение слоя марганца появляется вследствие влияния структурного

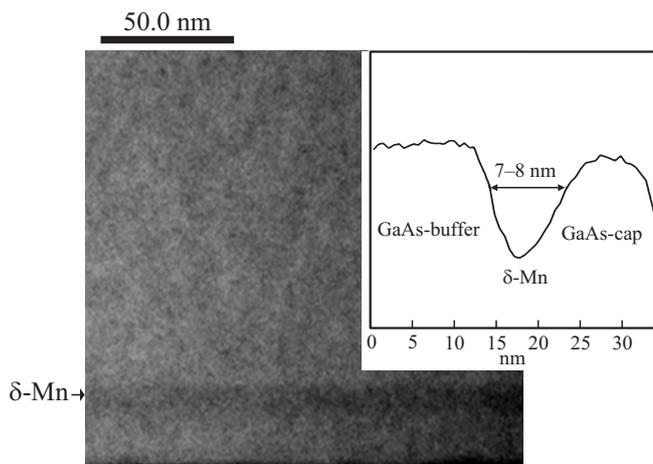


Рис. 2. ПЭМ изображение GaAs-структуры с одиночным δ -слоем Mn ($Q_{\text{Mn}} = 0.3\text{--}0.35 \text{ MC}$, $T_g = 400^\circ\text{C}$). На вставке приведено усреднение контраста ПЭМ профиля образца.

фактора рассеяния, который в данном случае может быть обусловлен изменением параметра кристаллической решетки GaAs при внедрении Mn в количестве нескольких атомных процентов по отношению к галлию (значительно выше предела растворимости). Кроме того, определенная часть марганца может занимать межузельные положения (Mn_I), при этом концентрация атомов Mn_I может достигать $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [7]. В итоге плотность атомов в δ -легированном Mn слое увеличится, и это также будет давать вклад в структурный фактор рассеяния. Интенсивность изображения δ -слоя можно считать пропорциональной содержанию примеси. Поэтому предполагается, что обработанное с использованием графического пакета (Gatan Digital Micrograph V.2.32) ПЭМ-изображение позволяет получить достаточно точную информацию о профиле распределения примеси марганца (см. вставку на рис. 2). Полученный усредненный профиль контраста образца с одиночным δ -слоем Mn ($Q_{\text{Mn}} = 0.3\text{--}0.35 \text{ MC}$) можно использовать для оценки ширины легированного марганцем слоя GaAs, которая составляет около 7–8 нм. Этот результат согласуется с данными ВИМС исследований (рис. 3). Следует отметить, что профиль контраста и ВИМС-профиль марганца находятся в хорошем соответствии в приповерхностной области структуры, где наблюдается сегрегация примеси. Представленные концентрационные профили Mn демонстрируют влияние содержания примеси в δ -слое на преимущественную диффузию атомов к поверхности структуры.

Кроме управления степенью структурного совершенства, температура импульсного лазерного нанесения оказывает также значительное влияние и на электрические свойства δ -легированных Mn структур. посредством измерения эффекта Холла установлено, что все образцы демонстрируют дырочную проводимость, кроме образца с $T_g = 250^\circ\text{C}$, для которого наблюдалась

слабая электронная проводимость при комнатной температуре. На рис. 4 приведены зависимости слоевого сопротивления образцов от температуры выращивания, измеренные при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Видно, что минимум слоевого сопротивления на обеих зависимостях достигается в области $T_g = 400^\circ\text{C}$. Для данной температуры роста наблюдается максимальная слоевая концентрация носителей заряда $p_s \sim 1.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; для сравнения при $T_g = 450$ и 350°C значение p_s на порядок величины ниже ($2.7 \cdot 10^{13}$ и $1.1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ соответственно). Именно при температурах вблизи 400°C процесс ИЛН обеспечивает наиболее высокую электрическую активность атомов Mn (отношение слоевой концентрации дырок к Q_{Mn}). Ее значение составляет 0.1–0.3, что на порядок величины больше, чем для аналогичных образцов, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [1]. Кроме того, наблюдение аномального эффекта Холла и отрицательного

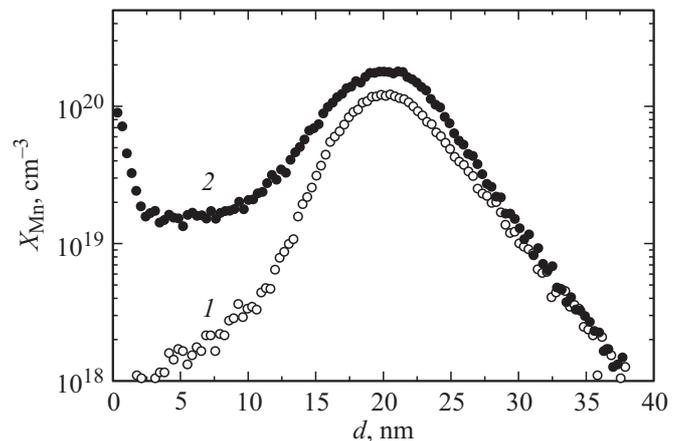


Рис. 3. ВИМС профили концентрационного распределения примеси Mn по глубине в структурах с одиночным δ -слоем ($T_g = 400^\circ\text{C}$) для значений Q_{Mn} , MC: 1 — 0.3, 2 — 0.18.

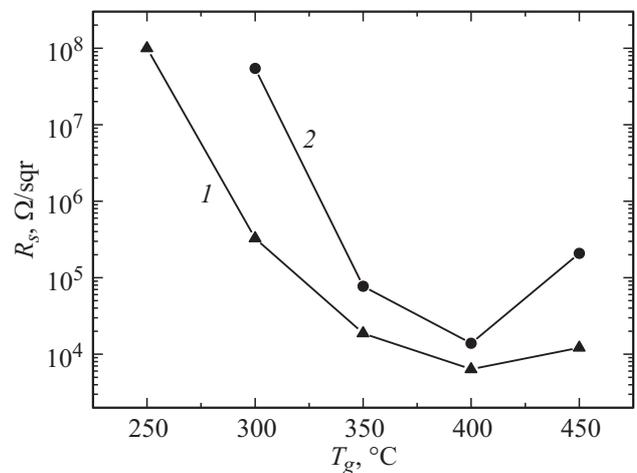


Рис. 4. Зависимости слоевого сопротивления (при 300 (1) и 77 К (2)) GaAs-структур с одиночным δ -слоем Mn ($Q_{\text{Mn}} = 0.2 \text{ MC}$) от температуры ИЛН.

магнетосопротивления при низких температурах (от 10 до 35–40 К) свидетельствует о ферромагнетизме структур с $T_g = 400^\circ\text{C}$ [2].

Для проведения исследований по влиянию концентрации примеси в δ -слое на свойства арсенид-галлиевых структур была использована серия образцов с одиночным δ -слоем марганца, сформированным при $T_g = 400^\circ\text{C}$. Содержание Mn варьировалось от 0.06 до 1.4 МС.

На спектрах отражения изготовленных образцов, за исключением структур с содержанием Mn в δ -слое ≥ 1 МС, также присутствует хорошо разрешаемый дублет пиков E_1 и $E_1 + \Delta_1$. При увеличении Q_{Mn} от 0.09 до 0.3 МС наблюдается уменьшение интенсивности пиков дублета и небольшое их уширение. При содержании марганца в δ -слое ≥ 1 МС на спектре разрешается лишь один пик. Наиболее вероятная причина — это появление разупорядочения вследствие введения большого количества примеси в тонкий слой полупроводника. Кроме того, с увеличением Q_{Mn} в δ -слое происходит смещение пиков дуплета в область больших энергий по отношению к их положению для нелегированного GaAs. Наблюдаемый „синий“ сдвиг наиболее отчетливо проявляется для первого пика дублета, отвечающего переходу E_1 . Зависимость энергии перехода E_1 от содержания Mn в δ -слое приведена на вставке к рис. 1. Для структуры с $Q_{\text{Mn}} = 0.09$ МС этот сдвиг составляет 20 мэВ и увеличивается до 55 мэВ при $Q_{\text{Mn}} = 0.7$ МС, а далее не изменяется вплоть до 1.4 МС. Аналогичный „синий“ сдвиг присутствовал на спектральных зависимостях коэффициента отражения для однородно легированных слоев GaMnAs. Величина сдвига увеличивалась с ростом содержания марганца и достигала 150 мэВ при концентрации Mn 6.6% [8]. Подобное поведение дуплета объясняется $sp-d$ -гибридизацией примесной зоны Mn и валентной зоны GaAs. В нашем случае δ -легированные марганцем слои GaAs можно представить как тонкие (< 10 нм) легированные слои GaMnAs, что по аналогии позволяет говорить о наличии $sp-d$ -гибридизации.

По данным измерений эффекта Холла, для данной серии образцов были рассчитаны значения эффективной подвижности (μ_{eff}) и слоевой концентрации носителей заряда. Полученные при комнатной температуре зависимости p_s и μ_{eff} от содержания марганца показаны на рис. 5. Наблюдается рост слоевой концентрации носителей (от $3.7 \cdot 10^{12}$ до $5 \cdot 10^{13}$ cm^{-2}) при увеличении содержания Mn от 0.06 до ~ 0.3 – 0.4 МС, а затем — выход на насыщение. При этом эффективная подвижность дырок для структур уменьшается от 80 до 20 $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{c})$. При дальнейшем увеличении содержания марганца до 1.4 МС величина μ_{eff} практически не изменяется.

Причиной такого поведения p_s , по-видимому, является тот факт, что при высокой концентрации Q_{Mn} атомы Mn могут занимать межузельные положения, а не только замещать атомы Ga, играя роль акцептора, при этом становясь двойными донорами и приводя тем самым к автокомпенсации [7]. Также возможен переход части

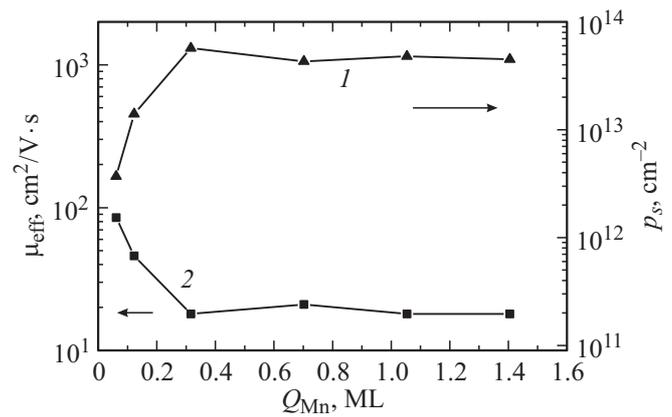


Рис. 5. Зависимости слоевой концентрации (1) и эффективной подвижности (2) носителей заряда от содержания Mn для GaAs-структур с одиночным δ -слоем ($T_g = 400^\circ\text{C}$) при 300 К.

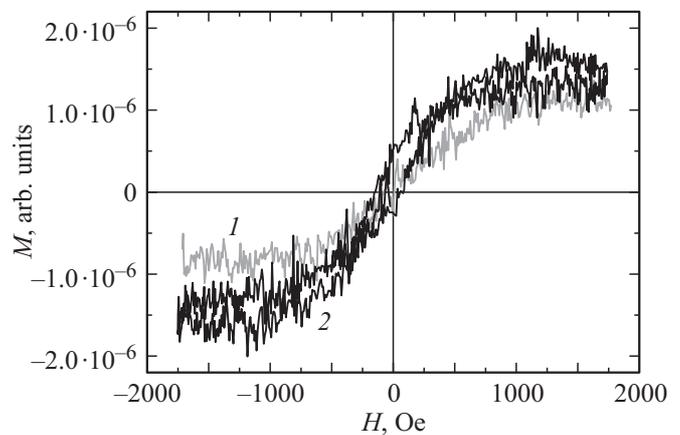


Рис. 6. Магнитопольные зависимости намагниченности структур с одиночным δ -слоем Mn ($T_g = 400^\circ\text{C}$) при 300 К для значений Q_{Mn} , МС: 1 — 1.1, 2 — 1.4. Магнитное поле приложено в плоскости структуры.

атомов марганца в электрически неактивное состояние с образованием фазы MnAs при $Q_{\text{Mn}} > 1$ МС [1]. Возможное присутствие кластеров ферромагнитного соединения MnAs (температура Кюри которого составляет 315 К [9]) в полученных нами структурах с большим содержанием Mn подтверждается исследованием магнитопольных зависимостей намагниченности $M(H)$ при комнатной температуре (рис. 6). Нелинейные зависимости $M(H)$ с петлями гистерезиса были зарегистрированы только для структур с $Q_{\text{Mn}} > 1$ МС.

4. Заключение

Проведенные исследования позволили определить оптимальные условия формирования импульсным лазерным нанесением селективно-легированных марганцем GaAs-структур: температура подложки около 400°C и содержание марганца не более 0.2–0.3 МС. По данным

спектроскопии отражения, высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии, использование указанных параметров выращивания позволяет получать арсенид-галлиевые структуры хорошего кристаллического качества, в которых марганец сосредоточен в тонком (7–8 нм) слое без существенного диффузионного размытия профиля и сегрегации. Такие структуры обладают наибольшей слоевой концентрацией носителей заряда ($1.4 \cdot 10^{13} - 4 \text{ см}^{-2}$) и демонстрируют высокую электрическую активность. Кроме того, в этих структурах реализуется ферромагнитное упорядочение при температурах до 30–40 К. Увеличение содержания примеси марганца до одного монослоя и выше приводит к нарушению кристаллического качества таких структур и формированию в них включений полуметаллической фазы (предположительно, кластеров MnAs), которая является ферромагнитной вплоть до комнатной температуры.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания (проект № 8.1751.2017/ПЧ) Министерства образования науки России, при поддержке РФФИ (гранты № 15-02-07824_а, 16-07-01102_а и 17-37-80008_мол_эв_а), стипендии (конкурс СП-2015) и гранта (МК-8221.2016.2) президента Российской Федерации.

Список литературы

- [1] A.M. Nazmul, S. Sugahara, M. Tanaka. *J. Cryst. Growth*, **251**, 303 (2003).
- [2] О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, М.В. Дорохин, Б.Н. Звонков, И.Л. Калентьева, А.В. Кудрин. *Письма ЖТФ*, **35** (14), 8 (2009).
- [3] B.N. Zvonkov, O.V. Vikhrova, Yu.A. Danilov, P.B. Demina, M.V. Dorokhin, V.V. Podol'skiĭ, E.S. Demidov, Yu.N. Drozdov, M.V. Sapozhnikov. *J. Optic. Techn.*, **75**, 389 (2008).
- [4] R.T. Blunt. CS MANTECH Conference, Vancouver, British Columbia, Canada, 59 (2006).
- [5] О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, М.Н. Дроздов, Б.Н. Звонков, И.Л. Калентьева. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **6**, 51 (2012).
- [6] F. Lukes, S. Gopalan, M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **47** (12), 7071 (1993).
- [7] T. Wojtowicz, J.K. Furdyna, X. Liu, K.M. Yu, W. Walukiewicz. *Physica E*, **25**, 171 (2004).
- [8] K.S. Burch, J. Stephens, R.K. Kawakami, D.D. Awschalom, D.N. Basov. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 205208 (2004).
- [9] F. Matsukura, H. Ohno, T. Dietl. *Handbook of Magnetic Materials*, **14**, 1 (2002).

Редактор А.Н. Смирнов

Features of the selective doping of manganese GaAs structures

I.L. Kalentyeva¹, O.V. Vikhrova¹, Yu.A. Danilov¹, B.N. Zvonkov¹, A.V. Kudrin¹, M.V. Dorokhin¹, D.A. Pavlov¹, I.N. Antonov¹, M.N. Drozdov², Yu.V. Usov¹

¹ Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

² Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Science, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The influence a number of process parameters (of impurity content in the δ -Mn layer and its formation temperature) on manganese selective doping of gallium arsenide heterostructures produced by a combination of methods MOCVD and pulsed laser deposition was studied. It is found that when growth temperature is of about 400°C, and the content of Mn not more than 0.2–0.3 monolayer, structures exhibit the highest electrical activity and possess ferromagnetic properties. The study of reflectance spectroscopy, high-resolution transmission electron microscopy and secondary ion mass spectrometry showed that use of these conditions of pulsed laser deposition allows to obtain the GaAs structures, having a good crystalline quality, and in which manganese is concentrated in a thin (7–8 nm) layer without substantial spreading and segregation.