

Формирование (Ga,Mn)As нитевидных нанокристаллов и изучение их магнитных свойств

© А.Д. Буравлев^{*+≠¶}, Г.Э. Цырлин^{*+•}, В.В. Романов[^], Н.Т. Баграев^{*^}, Е.С. Брилинская[^],
Н.А. Лебедева[≠], С.В. Новиков[≠], Н. Lipsanen[≠], В.Г. Дубровский^{*+^}

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

+ Санкт-Петербургский академический университет — научно-образовательный центр
нанотехнологий Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

≠ Aalto, FI-00076, Finland

• Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
190103 Санкт-Петербург, Россия

^ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 4 июля 2011 г. Принята к печати 11 июля 2011 г.)

Метод молекулярно-пучковой эпитаксии использован для синтеза массивов (Ga,Mn)As нитевидных нанокристаллов на поверхности GaAs(111)В в диапазоне ростовых температур 480–680°C. Установлено, что формирование полученных нитевидных нанокристаллов может быть описано в рамках механизма „пар-жидкость–кристалл“. Показано, что рост (Ga,Mn)As нитевидных нанокристаллов должен происходить в условиях, стабилизированных по галлию. Выявлено, что полевые и температурные зависимости статической магнитной восприимчивости образцов, полученных при температуре 660°C, демонстрируют парамагнитное поведение.

1. Введение

Одной из самых актуальных проблем спинтроники является поиск новых материалов, обладающих свойствами как ферромагнетиков, так и полупроводников. Такие магнитные полупроводники могут быть получены путем преднамеренного легирования атомами магнитного материала, например Mn, немагнитных полупроводников. Наиболее изученным материалом среди таких разбавленных магнитных полупроводников (РМП) является (Ga,Mn)As [1]. На сегодняшний день до сих пор не существует универсальной модели, адекватно описывающей процессы ферромагнитного упорядочения в РМП. Наиболее распространенной теорией является модель Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды (РККИ), в рамках которой ферромагнитное упорядочение локализованных спинов происходит посредством обменного взаимодействия с газом свободных носителей (в случае (GaMn)As — дырок) [2]. Данная модель предсказывает увеличение температуры Кюри с увеличением концентрации примеси [3], что не всегда наблюдается в эксперименте. Следует отметить, что в (Ga,Mn)As атомы Mn, которые замещают атомы Ga в узлах решетки, обладают неспаренным спином и действуют как акцепторы. Присутствие межузельных атомов марганца (Mn_i) и антиструктурных дефектов (As_{Ga}), действующих как двойные доноры, снижает концентрацию дырок и соответственно температуру Кюри. Считается, что данный тип дефектов образуется при пониженных ростовых температурах. В то же время рост при повышенных температурах мо-

жет приводить к сегрегации вторичных фаз типа MnAs. Известно, что равновесная растворимость Mn в GaAs низкая. Поэтому для получения высоких примесных концентраций необходимо прибегать к неравновесным методикам синтеза, таким, как, например, молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ). На сегодняшний день наибольшая температура Кюри, полученная в системах (Ga,Mn)As, составляет около 190 К [4]. Одним из возможных путей повышения температуры Кюри является переход к синтезу низкоразмерных структур, в том числе таких, как нитевидные нанокристаллы (ННК). Подобные квазиодномерные структуры заслуживают особого внимания, поскольку наличие сильной анизотропии по одному из направлений роста, способность контролировать геометрические размеры и структуру индивидуальных ННК, а также их расположение, предоставляют уникальные возможности по созданию систем с заранее запрограммированными магнитными свойствами. Несмотря на всю важность исследования свойств данных одномерных полупроводниковых магнитных наноструктур, только в последнее десятилетие стало появляться все большее количество работ, связанных с изучением процессов их синтеза и свойств [5–10]. Так, например, уже были приняты первые успешные попытки по формированию (Ga,Mn)As ННК с помощью методики МПЭ [9,10]. Как и в случае роста тонких пленок на основе (Ga,Mn)As, температуры подложек при синтезировании ННК были относительно низкими. В работе [9] диапазон ростовых температур составлял 300–350°C, а сам рост производился с использованием предварительно осажденных nanoостровков MnAs в качестве катализатора. Вопрос о магнитных свойствах подобных ННК, выращенных

¶ E-mail: Bour@mail.ioffe.ru

в условиях MnAs-сегрегации, остается открытым. Другой интересный подход, продемонстрированный в [10], заключался в двухстадийном процессе. Сначала были выращены при повышенных температурах GaAs ННК с использованием золота в качестве катализатора, а затем после снижения температуры до 200–300°C осуществлялось зарастивание ННК слоем (Ga,Mn)As. Внешняя оболочка полученных таким образом коаксиальных ННК была сильно неоднородной. В свою очередь в работе [11] была продемонстрирована принципиальная возможность формирования GaAs ННК в области повышенных ростовых температур 450–620°C с использованием предварительно осажденных нанокластеров Mn для активации их роста.

Данная работа посвящена исследованию процессов формирования и свойств (Ga,Mn)As ННК, полученных с помощью метода МПЭ на подложках GaAs(111)В при повышенных температурах роста.

2. Эксперимент

Ростовые эксперименты проводились на МПЭ установке VG100Н, оборудованной Mn, Ga и As эффузионными источниками. В работе были использованы подложки GaAs с кристаллографической ориентацией типа (111), готовые к эпитаксии (epi-ready). Подложки прикреплялись к молибденовым держателям с помощью индия. После завершения операций, связанных с загрузкой образцов в ростовую камеру, производилась термическая очистка их поверхности от слоя естественного окисла. Процесс очистки контролировался с помощью метода дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Качество очистки поверхности оценивалось по появлению и повышению контрастности картины точечных рефлексов, соответствующих монокристаллическому GaAs. Далее температура подложки снижалась на 30–50°C и осуществлялся рост буферного слоя GaAs в течение 10–15 мин для выравнивания поверхности. Скорость роста по GaAs соответствовала 1 МС/с. Температура источника Mn варьировалась в диапазоне 500–650°C. После завершения роста буферного слоя ячейки Ga и As закрывались и температура подложки снижалась еще на 2–40°C. Последующее кратковременное открытие ячейки Mn (максимальное время осаждения составляло 60 с) осуществлялось для создания на поверхности образцов массивов нанокластеров, которые в дальнейшем использовались в качестве зародышей для роста (GaMn)As ННК. По достижении рабочей температуры, которая в наших экспериментах варьировалась в диапазоне 480–680°C, открывались ячейки Mn, Ga и As и начинался непосредственно рост (GaMn)As ННК. Время роста составляло от 15 до 30 мин. После завершения роста ННК проводилось равномерное снижение температуры при открытой заслонке источника As. Затем выращенный образец выгружался из ростовой камеры.

Исследование поверхностной морфологии полученных образцов проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Zeiss Supra 40. Высокочувствительный балансный спектрометр MGD 312 FG был использован для изучения магнитных свойств образцов.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены РЭМ изображения образцов, выращенных при температуре 500°C. Непосредственно перед ростом ННК, как это уже было описано выше, было произведено осаждение Mn за время, равное 20 с, для создания зародышей роста. Из анализа РЭМ изображений полученных образцов следует, что (GaMn)As ННК обладают характерной длиной порядка 200 нм и диаметром в диапазоне 50–100 нм. Поверхностная плотность ННК очень низка и составляет примерно 10^7 см^{-2} . На вершинах отдельных ННК можно заметить капли, которые могут свидетельствовать о возможном росте по механизму „пар–жидкость–кристалл“ [12]. Согласно этому механизму, рост нитевидного кристалла происходит вследствие адсорбции материалов из газовой фазы с использованием предварительно осажденного катализатора. Следует отметить, что поступление материала в каплю может осуществляться также посредством процессов диффузии адатомов, осажденных как на поверхность ННК, так и подложки. Обычно диаметр капли задает латеральный размер ННК. Но в нашем случае (рис. 1, а) размер некоторых капель был больше. При этом капли, как можно видеть, смачивали боковую поверхность (Ga,Mn)As ННК. Подобный вид ННК был обнаружен при исследовании процессов автокаталитического роста GaAs ННК, имеющих чисто кубическую кристаллическую решетку [13].

Принимая во внимание относительно низкую поверхностную плотность и малые длины ННК, было решено повысить ростовую температуру до 660°C, а также увеличить поток марганца. Изменение потока Mn производилось путем изменения температуры молекулярного источника на 50°C. При повышении температуры и потока марганца ожидалось значительное увеличение поверхностной плотности и латеральных размеров ННК. РЭМ изображения полученных образцов представлены на рис. 2. Максимальная длина отдельных ННК возросла до 7 мкм, а поверхностная плотность до 10^9 см^{-2} . Следует подчеркнуть, что ННК на основе GaAs, синтезированные с помощью МПЭ на подложках GaAs с той же кристаллографической ориентацией (111)В, обычно ориентированы вдоль направлений типа $\langle 111 \rangle$, т.е. перпендикулярно поверхности подложек [14]. Однако, как видно на рис. 2, (GaMn)As ННК, синтезированные при 660°C, не обладают выделенным направлением роста, что может быть обусловлено другой кинетикой ростовых процессов, связанных с присутствием Mn.

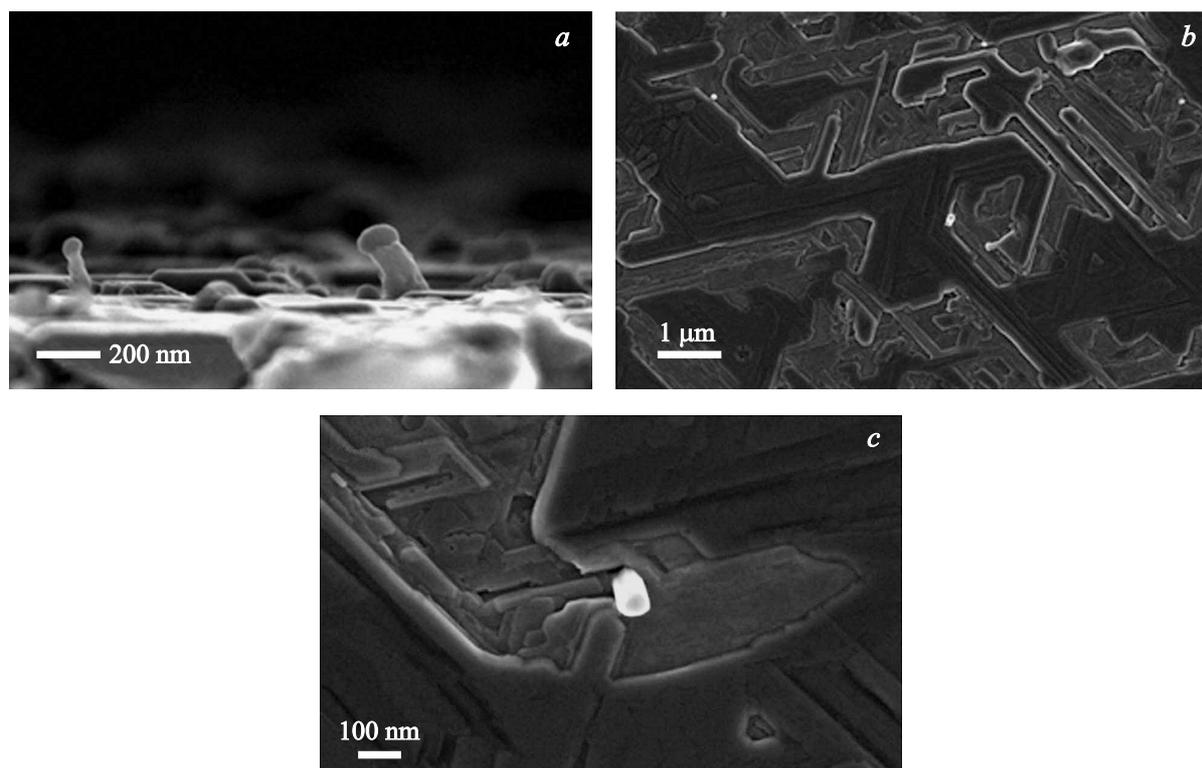


Рис. 1. РЭМ изображения $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ ННК, синтезированных при $T = 500^\circ\text{C}$: *a* — изображение со скола образца; *b, c* — изображения с поверхности образца (вид сверху).

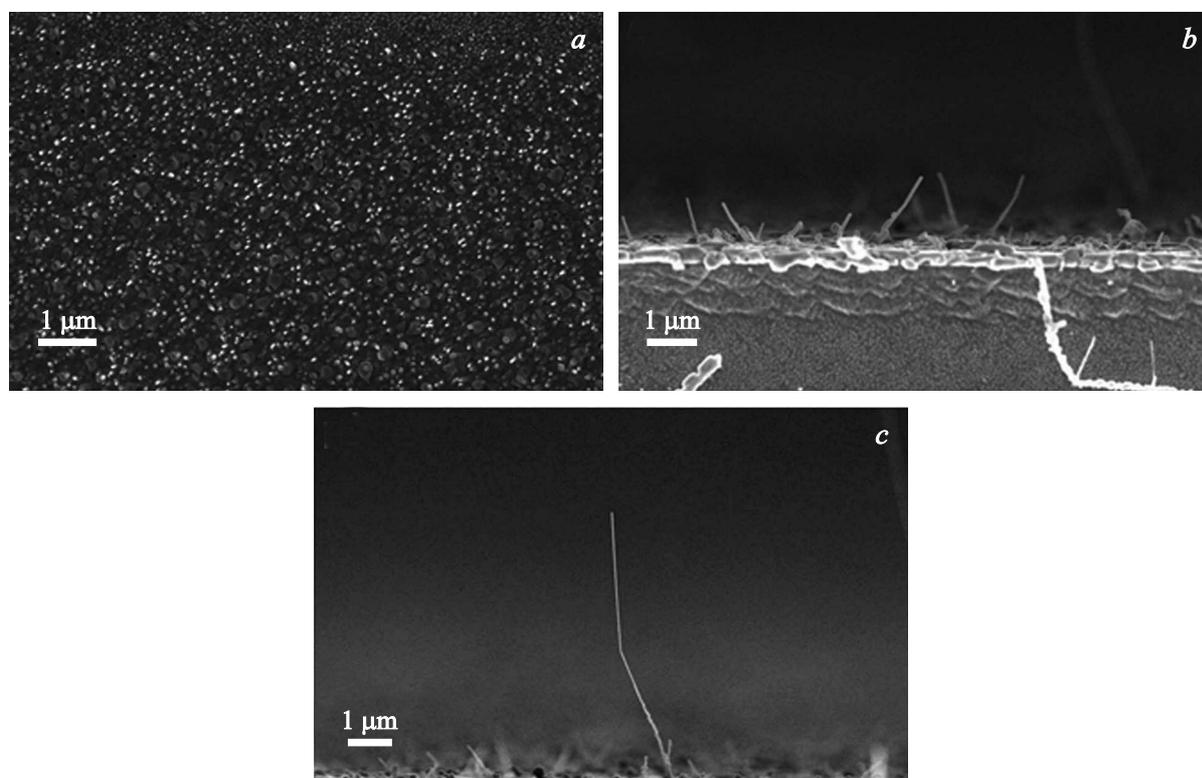


Рис. 2. РЭМ изображения $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ ННК, синтезированных при $T = 660^\circ\text{C}$: *a* — вид сверху; *b, c* — изображения со скола образца.

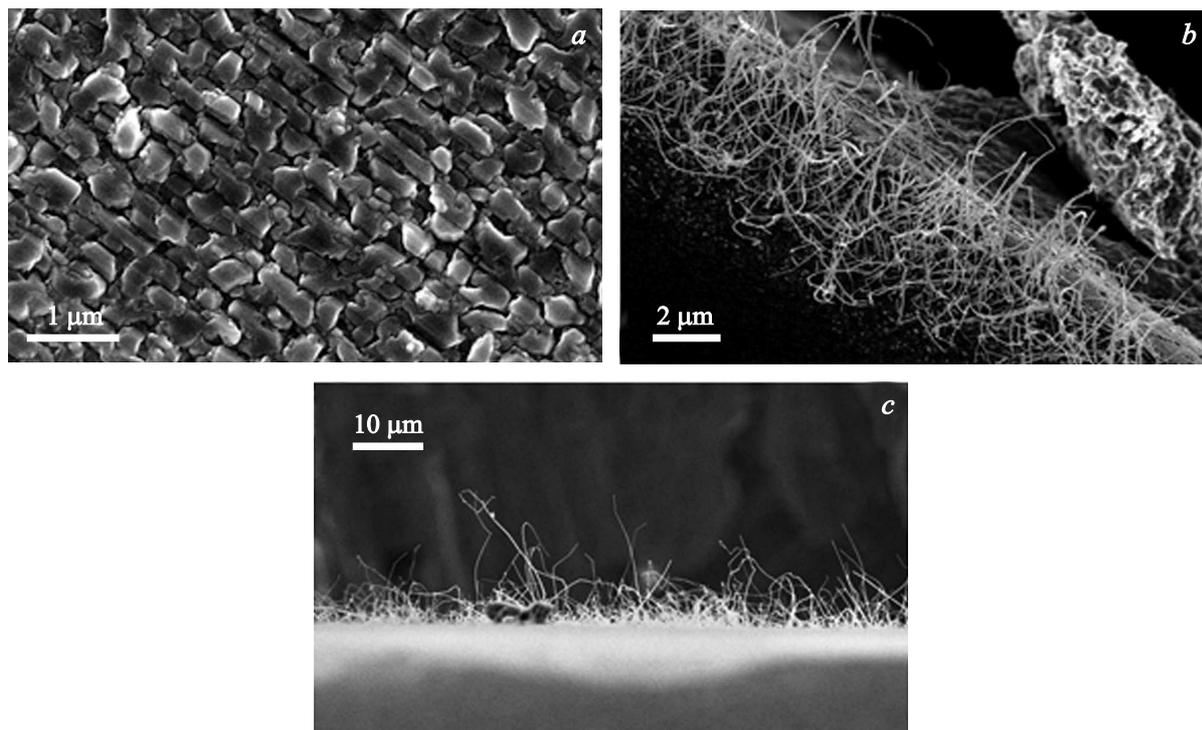


Рис. 3. РЭМ изображения (Ga,Mn)As ННК, синтезированных при $T = 550^\circ\text{C}$: *a* — изображение поверхности центральной части образца (вид сверху), *b* — изображение прикраевой области, *c* — изображения со скола образца.

Снижение потока мышьяка, а также незначительное снижение ростовой температуры привело к ряду интересных эффектов (рис. 3). Во-первых, более плотный массив (Ga,Mn)As ННК был обнаружен только в прикраевой полосе шириной порядка 4 мкм (рис. 3, *b*). На остальной поверхности образца образование ННК практически не наблюдалось (рис. 3, *a*). Во-вторых, полученный массив ННК является полностью разупорядоченным. (Ga,Mn)As ННК, полученные при данных технологических параметрах, имеют изогнутую форму и не обладают выделенным направлением роста. Следует отметить, что максимальная длина отдельных ННК достигла значений порядка 25 мкм.

Столь необычный рост в узкой прикраевой полосе может быть обусловлен, с одной стороны, изменением градиента температуры, а с другой — неравномерным распределением потоков вблизи краев подложки. Бурный рост при уменьшении потока мышьяка свидетельствует о том, что синтез (Ga,Mn)As ННК должен осуществляться в Ga–Mn стабилизированных условиях.

Нами были проведены предварительные исследования магнитных свойств образцов, выращенных при температуре 660°C , с использованием спектрометра MGD 312 FG по методу Фарадея. Данная установка позволяет производить измерения статической магнитной восприимчивости в магнитных полях до 15 кГс и в диапазоне температур от 3.2 до 300 К. Чувствительность установки составляет $\sim 10^{-9} \text{ см}^{-3}/\text{г}$.

Измерение статической магнитной восприимчивости состояло из двух этапов. Сначала проводилось калибровочное измерение пустой кварцевой чашки при различных температурах в различных магнитных полях. Затем измерялась статическая магнитная восприимчивость исследуемого образца. Результаты измерений пустой кварцевой чашки вычитались из результатов измерений образца. Основная погрешность определения величины статической магнитной восприимчивости определялась погрешностью измерения массы образца, которое предварительно производилось на аналитических весах АДВ-200.

На рис. 4 представлены результаты измерений температурной и полевых зависимостей магнитной восприимчивости образцов, выращенных при температуре 660°C , РЭМ изображения которых приведены на рис. 2. Несмотря на то что в области низких температур наблюдался рост магнитной восприимчивости образцов (рис. 4, *a*), поведение полевых зависимостей показало, что образцы демонстрируют парамагнитное поведение, которое может быть описано в рамках закона Кюри–Вейса. Отсутствие ферромагнитного упорядочения в данных образцах может быть связано со многими причинами, обусловленными в первую очередь распределением атомов марганца в кристаллической решетке ННК.

В заключение с помощью МПЭ были синтезированы массивы (Ga,Mn)As ННК на поверхности подложек типа GaAs(111)В при повышенных ростовых температурах и проведены первоначальные исследования их

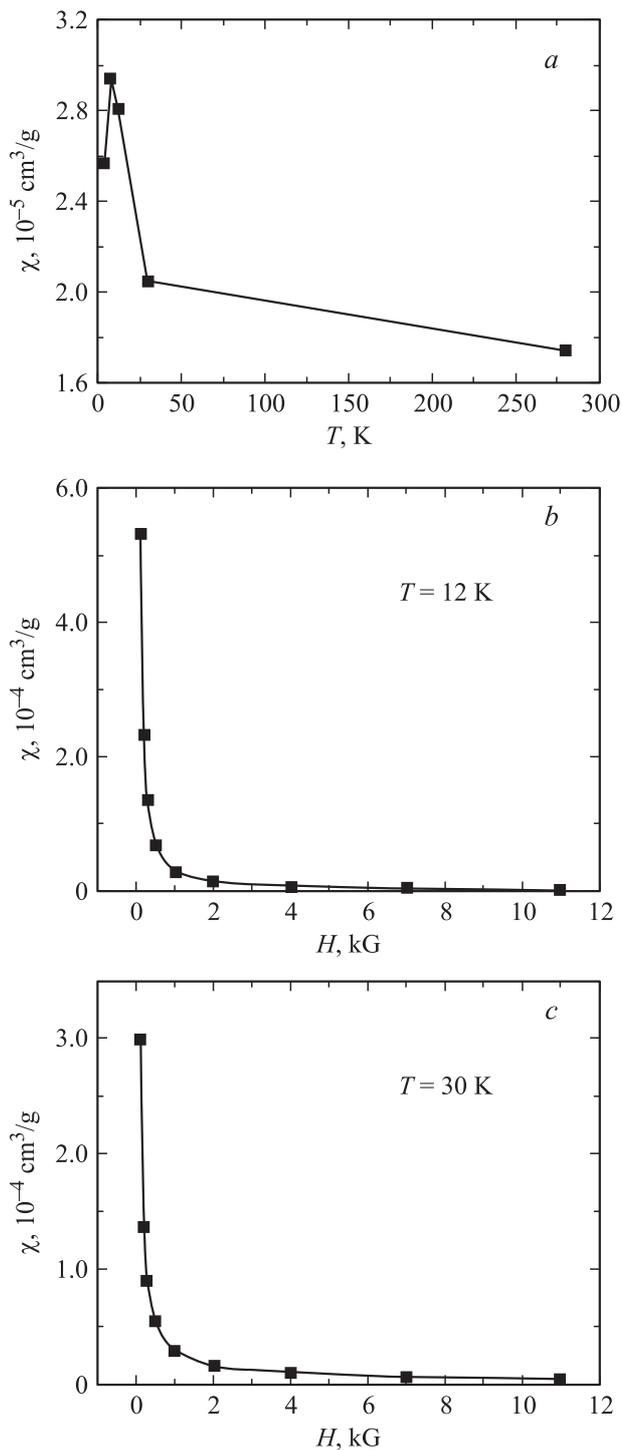


Рис. 4. *a* — температурная зависимость магнитной восприимчивости, полученная при приложении магнитного поля, равного 1 кГс; *b, c* — полевые зависимости магнитной восприимчивости, измеренные при температуре 12 и 30 К соответственно.

морфологических и магнитных свойств. Было показано, что полученные ННК обладают характерной длиной от 100 нм до 25 мкм и диаметром от 50 до 300 нм. Было установлено, что рост (Ga,Mn)As ННК должен происхо-

дить в условиях, стабилизированных по Ga. Полевые и температурные зависимости статической магнитной восприимчивости образцов, полученных при температуре 660°C, продемонстрировали парамагнитное поведение, которое может быть описано в рамках закона Кюри–Вейса.

Полученные результаты могут послужить основой для разработки нового метода получения (Ga,Mn)As нитевидных нанокристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Министерства образования и науки РФ, Академии Финляндии (Academy of Finland) и программ FP7 SOBONA и FUNPROB.

Список литературы

- [1] H. Ohno. *Science*, **281**, 951 (1998).
- [2] M.A. Ruderman, C. Kittel. *Phys. Rev.*, **96**, 99 (1954).
- [3] Y.J. Zhao, T. Shishido, A.J. Freeman. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 047 204 (2003).
- [4] M. Wang, R.P. Campion, A.W. Rushforth, K.W. Edmonds, C.T. Foxon, B.L. Gallagher. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 132 103 (2008).
- [5] W.B. Jian, Z.Y. Wu, R.T. Huang, F.R. Chen, J.J. Kai, C.Y. Wu, S.J. Chiang, M.D. Lan, J.J. Lin. *Phys. Rev. B*, **73**, 233 308 (2006).
- [6] M.I. van der Meulen, N. Petkov, A. Morris, O. Kazakova, X. Han, K.L. Wang, A.P. Jacob, J.D. Holmes. *Nano Lett.*, **9**, 50 (2009).
- [7] A.D. Bouravlev, S. Mitani, R.M. Rubinger, M.C. do Carmo, N.A. Sobolev, T. Ishibashi, A. Koukitu, K. Takanashi, K. Sato. *Phys. E*, **40**, 2037 (2008).
- [8] A.L. Schmitt, J.M. Higgins, S. Jin. *Nano Lett.*, **8**, 810 (2008).
- [9] J. Sadowski, P. Dluzewski, S. Kret, E. Janik, E. Lusakowska, J. Kanski, A. Presz, F. Terki, S. Charar, D. Tang. *Nano Lett.*, **7**, 2724 (2007).
- [10] A. Rudolph, M. Soda, M. Kiessling, T. Wojtowicz, D. Schuh, W. Wegscheider, J. Zweck, C. Back, E. Reiger. *Nano Lett.*, **9**, 3860 (2009).
- [11] F. Martelli, S. Rubini, M. Piccin, G. Bais, F. Jabeen, S. de Franceschi, V. Grillo, E. Carlino, F. D'Acapito, F. Boscherini, S. Cabrini, M. Lazzarino, L. Businaro, F. Romanato, A. Franciosi. *Nano Lett.*, **6**, 2130 (2006).
- [12] R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).
- [13] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirilin, N.V. Sibirev, F. Jabeen, J.C. Harmand, P. Werner. *Nano Lett.*, **11**, 1247 (2011).
- [14] Ю.Б. Самсоненко, Г.Э. Цырлин, А.И. Хребтов, А.Д. Буравлев, Н.К. Поляков, В.П. Улин, В.Г. Дубровский, P. Werner. *ФТП*, **45**, 441 (2011).

Редактор Л.В. Беляков

Formation of (Ga,Mn)As nanowires and investigation of their magnetic properties

A. Bouravleuv*+≠, G. Cirilin*+•, V. Romanov^,
N. Bagraev*^, E. Brilinskaya^, N. Lebedeva≠,
S. Novikov≠, H. Lipsanen≠, V. Dubrovskii*+^

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

+ St. Petersburg Academic University —
Nanotechnology Research and Education Center,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

≠ Aalto University,
Aalto, FI-00076, Finland

• Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
190103 St. Petersburg, Russia

^ St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract The molecular beam epitaxy is used for the synthesis of (Ga,Mn)As nanowires on the GaAs(111)B surface at the temperature range 480–680°C. It is found that the formation of nanowires could be described in the frameworks of „vapor–liquid–solid“ mechanism. It is shown, that the growth of (Ga,Mn)As nanowires Ga-stabilized conditions. It is revealed, that the field and temperature dependences of the magnetic susceptibility of the samples grown at 660°C demonstrate the paramagnetic behavior.