

Квантовые точки (In,Mn)As: синтез методом молекулярно-пучковой эпитаксии и оптические свойства

© А.Д. Буравлёв^{†*}†, В.Н. Неведомский⁺, Е.В. Убийвовк[≠], В.Ф. Сапега⁺, А.И. Хребтов^{*},
Ю.Б. Самсоненко^{†*}†, Г.Э. Цырлин^{†*}†, В.М. Устинов⁺

[†] 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

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

[≠] Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 20 декабря 2012 г. Принята к печати 25 декабря 2012 г.)

Самоупорядоченные квантовые точки (In,Mn)As синтезированы с помощью метода молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках GaAs (001). Результаты измерений, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, показали, что легирование Mn центральной части квантовых точек не приводит к образованию структурных дефектов. Изучены оптические свойства образцов, в том числе во внешнем магнитном поле.

1. Введение

Изучение магнитных примесей в полупроводниках в последнее время вызывает постоянно растущий интерес из-за потенциальной возможности создания приборов, работающих на использовании степеней свободы, связанных не только с зарядом, но и со спином носителей тока. Создание подобного класса приборов может привести к кардинальному изменению существующей элементной базы. Так, например, открытие эффекта гигантского магнетосопротивления, за которое в 2007 г. была присуждена Нобелевская премия по физике [1,2], послужило толчком к разработке множества магнитных датчиков, повсеместно используемых в устройствах считывания данных. Несмотря на то что большинство доступных на сегодняшний день приборов спинтроники основано на использовании магнитных металлов, полупроводниковая спинтроника обладает рядом существенных преимуществ. Так, некоторые магнитные явления проявляются намного сильнее в полупроводниках, например эффекты спиновой поляризации. Кроме того, магнитные свойства таких систем могут контролироваться путем простого приложения внешнего электрического поля [3].

Магнитные полупроводники или, точнее, разбавленные магнитные полупроводники (РМП) могут быть получены путем легирования активного слоя небольшим количеством магнитных атомов. Наиболее распространено легирование атомами Mn, которые имеют 5 не спаренных электронов в *d*-оболочке и поэтому обладают большой величиной спина, равной 5/2. В зависимости от уровня легирования и расстояния между атомами легирующей примеси РМП могут проявлять пара-, ферро- и антиферромагнитное поведение. К таким соединениям

относится в частности (In,Mn)As. Впервые о формировании магнитных тонких пленок (InMn)As было сообщено в работе [4]. Одной из основных проблем при синтезе РМП на основе соединений $A^{III}-Mn-B^V$ является низкая равновесная растворимость марганца в полупроводниках $A^{III}B^V$. Поэтому использование неравновесных технологических методик, таких как молекулярно-пучковая эпитаксия, и переход к синтезу низкоразмерных систем, таких как самоупорядоченные квантовые точки (СКТ), являются одним из возможных ее решений.

Первые попытки синтезировать самоупорядоченные магнитные квантовые точки (СМКТ) (InMn)As были предприняты при использовании низкотемпературного режима роста [5–8]. Также были показаны возможности использования другого технологического подхода для синтеза СМКТ — с помощью газофазной эпитаксии из металло-органических соединений [9–11]. В свою очередь, в [12] были изучены характерные особенности формирования СМКТ (In,Mn)As при использовании метода молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). Тем не менее, несмотря на значительный прогресс в исследованиях по данной тематике, целый ряд вопросов, связанных как с формированием СМКТ, так и с изучением их свойств, до сих пор остается открытым.

Целью данной работы является исследование процессов роста при использовании МПЭ, а также структурных и оптических свойств СМКТ (In,Mn)As.

2. Синтез самоупорядоченных магнитных квантовых точек (In,Mn)As методом молекулярно-пучковой эпитаксии

Ростовые процессы были проведены на установке МПЭ ЭП1203, оснащенной молекулярными источниками

† E-mail: bour@mail.ioffe.ru

ми Mn, In, Ga и As. В качестве подложек были использованы пластины монокристаллического GaAs с ориентацией (001), готовые к эпитаксии. Скорости роста по In и Ga устанавливались на уровне $V(\text{InAs}) = 0.1 \text{ МС/с}$ и $V(\text{GaAs}) = 1 \text{ МС/с}$ (МС — монослой) соответственно с помощью предварительной калибровки потоков по периоду осцилляций интенсивности зеркального рефлекса картины дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Температура молекулярного источника Mn была равна 710°C . Данная температура источника при росте объемных слоев соответствовала уровню легирования $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Первоначально был синтезирован эталонный образец (R) с СКТ InAs на подложке GaAs (001). Для этого проводилась термическая очистка поверхности подложки от слоя естественного окисла. Затем температура подложки снижалась на 50°C и с целью выравнивания поверхности выращивался буферный слой GaAs. Время роста буферного слоя составляло 10 мин. Далее для увеличения кристаллографического качества структур и подавления безызлучательной рекомбинации, связанной с поверхностью образца и подложкой, был выращен барьер $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ толщиной 20 нм, на который впоследствии осаждался слой GaAs толщиной 30 нм. После этого температура образца понижалась до 480°C и осуществлялся рост СКТ InAs в течение 25 с. При выбранной нами скорости роста по In это соответствовало осаждению 2.5 МС материала. После завершения роста СКТ проводилось осаждение 30 нм GaAs и обратное повышение температуры до 550°C . Затем выращивался второй барьерный слой $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ толщиной 20 нм, который закрывался 10 нм GaAs. Далее образец охлаждался до комнатной температуры в потоке As.

Для синтеза образцов с СМКТ (In,Mn)As были использованы два технологических подхода. Оба образца с СМКТ (In,Mn)As были получены по аналогии с эталонным образцом, содержащим СКТ InAs и описанным выше. Однако непосредственное формирование СМКТ (In,Mn)As происходило по другим сценариям. В отличие от стандартных способов формирования СМКТ (In,Mn)As [5–11] заслонка ячейки Mn открывалась только в определенные промежутки времени, а не в течение всего времени роста СКТ. Так, при росте образца O1 первоначально проводилось осаждение InAs в течение 20 с, а затем (In,Mn)As в течение 5 с. В свою очередь квантовые точки образца O2 были получены путем осаждения InAs в течение 10 с, затем (In,Mn)As в течение 5 с и повторно InAs 10 с. Таким образом, общее время роста, как и в случае с эталонным образцом, соответствовало осаждению 2.5 МС материала.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Структурные свойства образцов исследовались с помощью просвечивающих электронных микроскопов

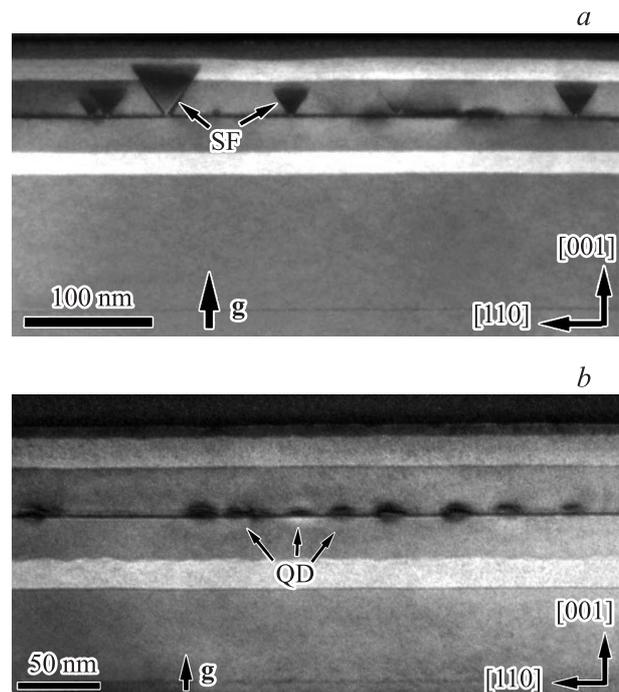


Рис. 1. Темнопольные изображения поперечных сечений $(1\bar{1}0)$ образцов O1 (a) и O2 (b), полученные в двухлучевых условиях с действующим дифракционным вектором $g = 002$.

(ПЭМ) JEOL JEM 2100F и Carl Zeiss Libra 200 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследований были приготовлены в геометрии поперечного сечения $(1\bar{1}0)$ с использованием стандартных методов (с помощью механической обработки и последующим распылением на конечном этапе до перфорации пучком Ar^+ -ионов с энергией 4 кэВ под углом 11° к поверхности).

На рис. 1, a приведено изображение образца O1, полученное с помощью ПЭМ. Две широкие полосы со светлым контрастом отображают барьерные слои $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, а тонкая полоса между ними с темным контрастом — слой с СКТ. Из анализа изображения следует, что при росте СМКТ (In,Mn)As образовались дефекты упаковки (SF) в плоскостях $\{111\}$, представляющие собой перевернутые четырехгранные пирамиды с вершиной на смачивающем слое InAs. Такие дефекты являются типичными при релаксации внутренних упругих напряжений в структурах с „захороненными“ КТ [13]. Однако при этом не наблюдается типичного контраста, связанного с СКТ InAs. Поэтому можно предположить, что именно легирование Mn на заключительном этапе роста КТ привело к образованию дислокаций несоответствия вдоль плоскостей типа $\{111\}$ от смачивающего слоя InAs по направлению к поверхности структуры (см. рис. 1, a).

В свою очередь, как показали результаты исследований, проведенных с помощью ПЭМ, в образце O2, полученном путем легирования Mn только центральной части СКТ, не наблюдается структурных протяженных

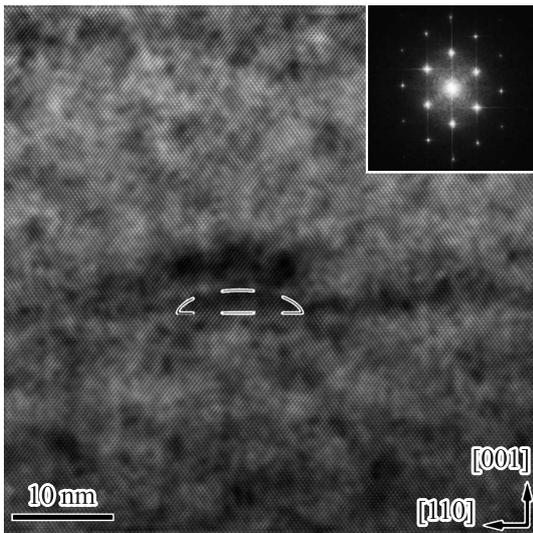


Рис. 2. Изображение одиночной КТ, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии в режиме высокого разрешения в оси зоны $[1\bar{1}0]$. На вставке — картина фурье-преобразования изображения.

дефектов (см. рис. 1, *b*). На изображении четко видны СМКТ (In,Mn)As за счет смешанного „химическо“-деформационного контраста. Наблюдаемый контраст является типичным для бездефектных СКТ InAs в матрице GaAs [14]. Средняя плотность СМКТ составляет величину $\sim 2.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Изображение одиночной КТ (In,Mn)As приведено на рис. 2. Размер основания КТ, определенный из анализа изображения, составляет величину $\sim 13 \text{ нм}$, а высота — 4 нм. Темный ореол над квантовой точкой может быть связан с деформационным контрастом.

3.2. Фотолюминесценция

Для изучения оптических свойств образцов использовался гелий-неоновый лазер с энергией фотонов 1.96 эВ. Запись спектров фотолюминесценции проводилась с помощью спектрографа DILOR XY800, оборудованного охлаждаемой ПЗС-матрицей. Поляризация фотолюминесценции в магнитном поле измерялась с помощью фотоупругого кварцевого модулятора. Магнитные поля (до 5 Тл) создавались сверхпроводящим магнитом, позволяющим проводить измерения в фарадеевской и фойхтовской геометрии.

Изучение спектров фотолюминесценции образца O1 показало отсутствие излучения из КТ в исследуемом спектральном диапазоне, что, по-видимому, связано с обнаруженными дефектами упаковки (см. рис. 1, *a*), приводящими к возникновению канала безызлучательной рекомбинации. Таким образом, формирование подобных СКТ не представляет практического интереса.

Спектры фотолюминесценции эталонного образца (R) с СКТ InAs и образца O2 с КТ (In,Mn)As представлены на рис. 3, *a*. Спектральные линии, обозначенные $e-A_C^0$ и X, связаны с рекомбинацией на мелком акцепторе — углероде (C) в подложке и свободном экситоне в слоях GaAs соответственно. Широкая спектральная полоса, которая обусловлена излучением КТ InAs образца R, имеет максимум в области 1.248 эВ. Сравнение спектров образцов R и O2 показывает, что при легировании Mn спектр излучения КТ смещается в область больших энергий (см. рис. 3, *a*). Изучение поляризации фотолюминесценции в магнитном поле *H* (рис. 3, *b*) показало, что для образца с КТ InAs (R) поляризация близка к нулю, тогда как в случае с КТ (In,Mn)As (O2) наблюдается характерное поведение, которое может быть связано с антиферромагнитным взаимодействием между электронами внутренней $3d^5$ -оболочки Mn с дырками валентной зоны [15]. Таким образом, в случае легирования Mn центральной части КТ атомы Mn, по-видимому, занимают катионные места.

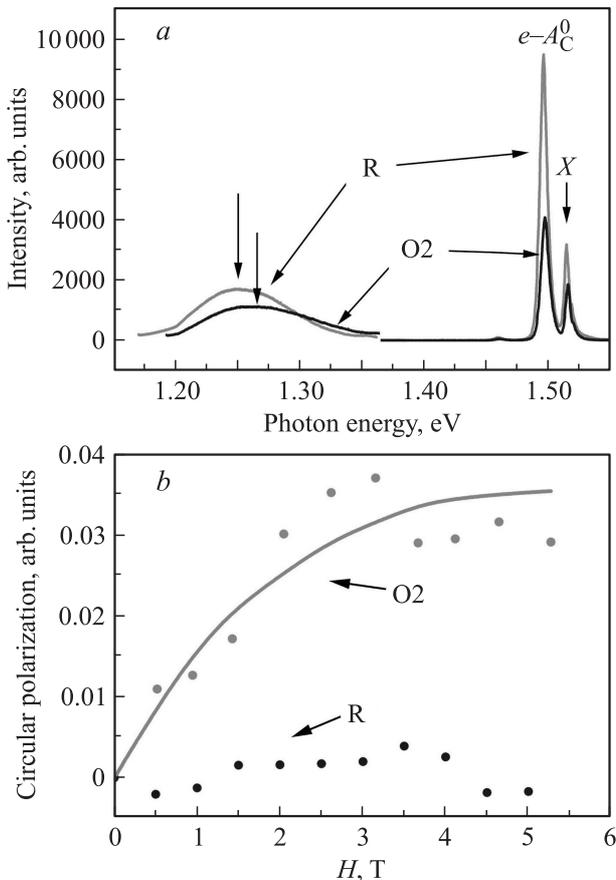


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции эталонного образца с СКТ InAs (R) и образца с СМКТ (In,Mn)As (O2) при температуре 2К (*a*), а также зависимость поляризации от магнитного поля (*b*).

4. Заключение

Таким образом, с помощью МПЭ были синтезированы самоупорядоченные квантовые точки (In,Mn)As. Проведенные структурные исследования полученных образцов показали, что легирование Mn на заключительном

этапе роста КТ приводит к образованию дислокаций несоответствия вдоль плоскостей типа $\{111\}$, тогда как при легировании Mn центральной части КТ в образце не наблюдается протяженных дефектов структуры. Во втором случае, как показало изучение спектров фотолюминесценции, атомы Mn занимают катионные места. Полученные результаты могут послужить основой для разработки нового метода получения СМКТ (In,Mn)As.

Работа была выполнена с использованием оборудования МРЦ „Нанотехнологии“ Санкт-Петербургского государственного университета и регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ при финансовой поддержке РФФИ, президиума РАН, а также Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] А. Ферт. УФН, **178**, 1336 (2008).
- [2] П.А. Грюнберг. УФН, **178**, 1349 (2008).
- [3] Н. Ohno. Nature Mater., **9**, 952 (2010).
- [4] Н. Munekata, Н. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L.L. Chang, L. Esaki. Phys. Rev. Lett., **63**, 1849 (1989).
- [5] M. Holub, S. Chakrabarti, S. Fathpour, P. Bhattacharya, Y. Lei, S. Ghosh. Appl. Phys. Lett., **85**, 973 (2004).
- [6] Y.F. Chen, J.H. Huang, W.N. Lee, T.S. Chin, R.T. Huang, F.R. Chen, J.J. Kai, H.C. Ku. Appl. Phys. Lett., **90**, 022 505 (2007).
- [7] I.T. Yoon, S. Lee, Y. Shon, S.W. Lee, T.W. Kang. J. Super. Nov. Magn., **24**, 1393 (2011).
- [8] E. Placidi, E. Zallo, F. Arciprete, M. Fanfoni, F. Patella, A. Balzarotti. Nanotechnology, **22**, 195 602 (2011).
- [9] J. Novák, I. Vávra, Z. Križanová, S. Hasenöhrl, J. Šoltýs, M. Reiffers, P. Štrichovanec. Appl. Surf. Sci., **256**, 5672 (2010).
- [10] J. Novak, J. Solty, P. Elias, S. Hasenohrl, I. Vavra. Mater. Sci. Semicond. Proc., **13**, 167 (2010).
- [11] Z. Križanová, I. Vávra, S. Hasenöhrl, J. Novák. Vacuum, **86**, 657 (2012).
- [12] А.Д. Буравлев, А.А. Зайцев, П.Н. Брунков, В.Ф. Сапега, А.И. Хребтов, Ю.Б. Самсоненко, Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, В.М. Устинов. Письма ЖТФ, **38**, 21 (2012).
- [13] K. Sears, J. Wong-Leung, H.H. Tan, C. Jagadish. J. Appl. Phys., **99**, 113 503 (2006).
- [14] С.А. Блохин, А.М. Надточий, А.А. Красивичев, Л.Я. Карачинский, А.П. Васильев, В.Н. Неведомский, М.В. Максимов, Г.Э. Цырлин, А.Д. Буравлев, Н.А. Малеев, А.Е. Жуков, Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов. ФТП, **47**, 87 (2013).
- [15] V.F. Sapega, M. Ramsteiner, O. Brandt, L. Däweritz, K.H. Ploog. Phys. Rev. B, **73**, 235208 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова

(In,Mn)As quantum dots: MBE synthesis and optical properties

A.D. Bouravlev^{+*}, V.N. Nevedomskii⁺,
E.V. Ubyivovk[≠], V.F. Sapega⁺, A.I. Khrebtov^{*},
Yu.B. Samsonenko^{+*•}, G. Cirilin^{+*•≠}, V.M. Ustinov⁺

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

^{*} St. Petersburg Academic University —
Nanotechnology Research and Education Centre,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

[•] Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
190103 St. Petersburg, Russia
[≠] St. Petersburg State University,
198504 St. Petersburg, Russia

Abstract The self-assembled (In,Mn)As quantum dots are synthesized by molecular beam epitaxy on GaAs(100) substrates. The results of investigation by transmission electron microscopy demonstrate that Mn doping of the central part of quantum dots do not result in formation of structural defects. The optical properties of the samples were studied, including in an applied magnetic field.