

06

## Мультивалентное замещение в квазибинарном $Ga_{1-x}(II-Mn-IV)_xAs$ твердом растворе

© Г.А. Медведкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: G.A. Medvedkin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 16 мая 2002 г.

Предложен процесс мультивалентного замещения катионов на атомы Mn в базовом материале  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ . Такое замещение использует двухкатионное тройное соединение со структурой халькопирита как материал, образующий твердый раствор с GaAs. На основе успешного прогнозирования и выращивания высокотемпературных ферромагнитных халькопиритов, обоснована возможность повышения концентрации Mn в  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ . Квазибинарные твердые растворы  $(GaAs)_x(ZnGeAs_2)_{1-x}:Mn$  и  $(GaAs)_x(CdSiAs_2)_{1-x}:Mn$  рассмотрены как претенденты для достижения более высоких температур Кюри по сравнению с  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ .

Спинтроника требует новых материалов с ферромагнитными и полупроводниковыми свойствами, причем для реализации потенциала этих материалов они должны быть совместимы с хорошо разработанными кристаллами полупроводниковой электроники Si, Ge, GaAs, InP. На основе арсенида галлия и твердого раствора AlGaAs уже широко выпускаются оптоэлектронные приборы (лазеры, светодиоды, фотоприемники и др.), совместимость с которыми на уровне кристаллической решетки и технологических параметров (температура, взаимная растворимость, образование твердых растворов и т.д.) становится главной задачей для реализации приборов высокотемпературной (или комнатной) спинтроники.

В настоящем письме изложена концепция создания нового поколения материалов, которые могут быть выращены на основе квазибинарных твердых растворов и легированы магнитной примесью до уровня, превышающего достигнутый к настоящему времени уровень в бинарных соединениях III-V, таких как GaAs или InGaAs.

Равновесная растворимость магнитных примесей Mn, Cr, Fe и других в полупроводниках III–V очень низка, и в процессе обычного роста кристаллов невозможно ввести большое количество магнитных атомов. Было показано, что температура ферромагнитного перехода в  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  зависит от концентрации магнитной примеси:  $T_C = 200[\text{Mn}] \text{ K}$  при  $0 \leq [\text{Mn}] \leq 0.053$ . Максимальная температура Кюри в  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$   $T_C = 110 \text{ K}$  была достигнута для концентрации  $[\text{Mn}] = 5.3\%$  и концентрации свободных дырок  $p = 3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , но для дальнейшего увеличения  $T_C$  необходимо реализовать повышенную концентрацию атомов марганца с одновременно высоким значением  $p > 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , причем  $[\text{Mn}] > p$  [1–3]. Известно, что прямое введение Mn в GaAs (например, методом низкотемпературной молекулярно-пучковой эпитаксии — LT-MBE) позволяет достичь концентраций 6–9% [4], а специальным многословым (или цифровым) способом — до 14% [5,6]. Эти способы основаны на моновалентном  $\text{Ga}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  замещении и поэтому не могут привести к повышению температуры Кюри. В таких неравновесных твердых растворах  $T_C$  не растет, а, наоборот, снижается. Превышение уровня критических концентраций  $[\text{Mn}] > 8 \sim 10\%$  приводит к распаду твердого раствора  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  с образованием второй фазы, с отличной от цинковой обманки кристаллической структурой. Снижение симметрии кристаллической решетки до гексагональной NiAs-типа или орторомбической MnP-типа и металлизация связей резко ухудшает оптоэлектронные свойства материала.

Ранее мы нашли, что тройные халькопиритные полупроводники II–IV–V<sub>2</sub> могут легко принять высокую концентрацию атомов Mn за счет природной особенности халькопиритов как двухкатионных полупроводников [7–9]. При этом сильный ферромагнитный эффект возникает за счет связанного замещения марганцем в двухкатионных подрешетках (например, Cd и Ge в тройном соединении  $\text{CdGeP}_2$ ). Точечные дефекты дополнительно включаются в обменное взаимодействие со спиновой системой Mn, поставляя носители заряда. Вскоре после экспериментального обнаружения ферромагнетизма в Mn-халькопиритах, теоретически было показано существование ферромагнитного упорядочения на основе разных моделей, в том числе моделей, включающих точечные дефекты или примесь серы [10,11]. С другой стороны, родственные соединения III–V и II–IV–V<sub>2</sub> с общим анионом V группы периодической системы образуют ограниченный или неограниченный

ряд твердых растворов [12,13]. На основе знаний о близкой физико-химической природе двух групп соединений и недавних результатов по обнаружению ферромагнетизма при комнатной температуре в тройных халькопиритах [9], мы предлагаем концепцию, которая кладется в основу создания новых ферромагнитных материалов. Базовый материал — GaAs может быть легирован марганцем путем мультивалентного замещения до концентраций, превышающих достигнутый к настоящему времени уровень. Концепция создания нового материала включает следующие этапы.

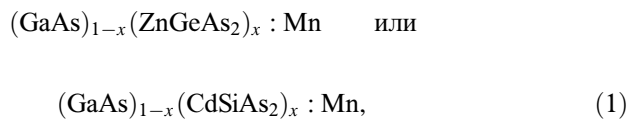
1. Выбор базового материала для реализации заданной функции, например высокотемпературного ферромагнетизма в  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ .

2. Выбор материала, образующего твердый раствор с GaAs, например  $ZnGeAs_2$  или  $SdSiAs_2$ .

3. Выращивание материала твердого раствора и его мультивалентное замещение Mn до пределов, превышающих легирование III–V.

Условие неравенства концентраций  $[Mn] > p$  в соединениях  $(III, Mn)V$  и  $(II, Mn, IV)V_2$  будет выполняться автоматически, так как только часть атомов Mn — неизовалентно замещенные — будут служить акцепторами; другая же часть изовалентно замещенных атомов будет находиться в валентности 2+ и 4+.

В таблице даны свойства родственных материалов II–IV–V<sub>2</sub> и GaAs, которые уже реализованы как ферромагнитные с Mn или могут быть реализованы в твердых растворах и/или эпитаксиальных гетеропереходах между собой. МВЕ, МО–МВЕ, MOVPE или CDV технологии в настоящее время рассматриваются как наиболее приемлемые для данной цели. Согласно концепции, новый материал на основе GaAs имеет химическую формулу следующего вида



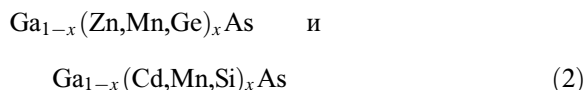
где  $x$  может изменяться в пределах  $0 \sim 0.2$ , чего обычно достаточно для 5–10% замещения Mn. Другие перекрестные комбинации катионов  $2Zn \leftrightarrow Cd \leftrightarrow Mg$ ;  $4Si \leftrightarrow Ge \leftrightarrow Sn$  могут быть рассмотрены и реализованы для арсенидов и фосфидов на основании вышеизложенного подхода.

Структурные, оптоэлектронные и магнитные свойства тройных халькопиритов II–IV–V<sub>2</sub> в сравнении с GaAs

Свойства	CdGeP <sub>2</sub>	ZnGeP <sub>2</sub>	CdSiAs <sub>2</sub>	ZnGeAs <sub>2</sub>	GaAs
Кристаллическая структура	Ch, ZB	Ch	Ch, ZB	Ch, ZB	ZB
<i>a</i> , Å	5.741	5.465	5.884	5.672	5.653
<i>c/2a</i>	0.938	0.985	0.925	0.983	1.0
<i>u</i>	0.282	0.257	0.289	0.258	0.25
Энергетический зазор	Прямой	Непрямой	Прямой	Прямой	Прямой
<i>E<sub>g</sub></i> , eV	1.72	1.99	1.55	1.15	1.43
$\Delta_{cf}$ , eV	–0.20	–0.08	–0.29	–0.06	0.0
$\Delta_{so}$ , eV	0.11	0.09	0.29	0.31	0.34
Проводимость	<i>n, p</i>	<i>n, p</i>	<i>n, p</i>	<i>p</i>	<i>n, p</i>
$\mu$ , cm <sup>2</sup> /Vs	1500, 90	6, 100	–, 500	56	8500, 400
Твердый раствор с GaAs			Да	Да	Да
Ферромагнетизм (Mn-замещение)	Да	Да		Да	Да
<i>T<sub>C</sub></i> , K	320	> 350		300	110

Ch — халькопирит, ZB — цинковая обманка.  $\Delta_{cf}$ ,  $\Delta_{so}$  — кристаллическое и спин-орбитальное расщепления валентной зоны.

Для твердых растворов по квазибинарному разрезу со стороны GaAs, вышеуказанные материалы могут быть записаны в более простом виде как

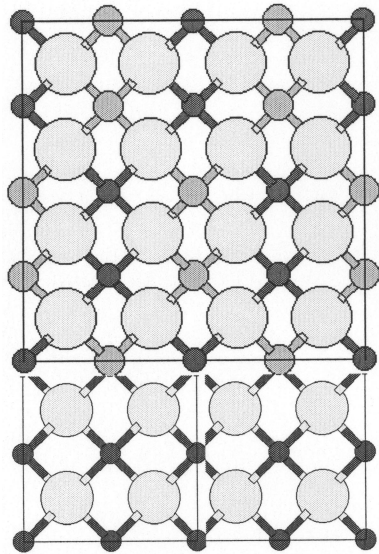


или их перекрестные комбинации, удовлетворяющие правилу октета для ковалентных электронов. В твердых растворах (1) Mn будет занимать структурные позиции не только Ga, но и связанные позиции двух катионов Zn + Ge. В позициях Ga<sup>3+</sup> и Zn<sup>2+</sup> марганец будет находиться в валентном состоянии Mn<sup>2+</sup>, действуя как акцептор на месте галлия. В позиции Ge<sup>4+</sup> марганец должен находиться в валентном состоянии

$Mn^{3+}$  или  $Mn^{4+}$ , частично работая как дополнительный акцепторный центр. Химические формулы (2) подчеркивают, что основная подстановка в катионных подрешетках идет за счет тройного соединения, что отражает реальную ситуацию с сильно различной концентрацией  $[Mn]$ , способной равновесно войти в решетку сфалерита и халькопирита. Поэтому высокотемпературный ферромагнетизм может быть достигнут не только за счет введения высокой концентрации  $Mn$  и дырок, но и за счет механизма, специфического для структуры халькопирита. Отметим, что данный подход нельзя рассматривать как ко-допинг [14], поскольку легирование и химическое замещение осуществляется одним элементом  $Mn$ , однако в системе с квазибинарным разрезом  $GaAs-ZnGeAs_2$ . Само вхождение марганца в  $GaAs$  через тройное соединение II-IV-V<sub>2</sub> происходит неординарно и представляет собой мультивалентное замещение, для которого ко-допинг является одним из частных случаев, поскольку осуществляется двумя разными химическими элементами. Если же элемент — один, то эффект достигается только через мультивалентное замещение, т.е. благодаря химическому элементу с набором разрешенных валентностей, как например в переходных  $d$ - и  $f$ -элементах. Аналогичное мультивалентное состояние реализуется для  $Cr$  в тройном  $CdCr_2Se_4$ , в манганитах и, вероятно, в бинарных  $Eu$ -халькогенидах. Однако из всех упомянутых полупроводниковых соединений только халькопириты II-IV-V<sub>2</sub> кристаллизуются в алмазоподобной структуре (пространственная группа  $D_{2d}^{12}$  или  $T_d^2$ ) и легко адаптируются к кристаллам III-V (пространственная группа  $T_d^2$  или  $D_{2d}^{12}$ ).<sup>1</sup> Большинство тройных халькопиритов может быть успешно легировано собственными точечными дефектами или инородными примесями, чтобы получить  $n$ - или  $p$ -тип проводимости. Родственная кристаллическая структура и пространственная симметрия разрешают идеальное эпитаксиальное наращивание толстых монокристаллических слоев или низкоразмерных ( $2D$ -,  $D$ -,  $0D$ -) систем на подложки III-V.

На рисунке показана гетерограница  $GaAs-Ga_{1-x}(Zn, Ge)_xAs$  с идеальным кристаллографическим сопряжением в направлении оси  $z$ . Поскольку для чистого халькопирита  $ZnGeAs_2$  величина  $c/2a$  мало отличается от 1.0 (см. таблицу), то для эпитаксиального слоя твердого раствора несогласование решеток в направлении осей  $a$  и  $b$  будет также

<sup>1</sup> Структура халькопирита  $D_{2d}^{12}$  реализуется при упорядочении III- и III'-катионов, например в  $GaInAs_2$ .



Ga-(Zn,Ge)  
 As  
 Ga-(Zn,Ge)  
 As  
 (Ge,Zn)-Ga  
 As  
 (Ge,Zn)-Ga  
 As  
 Ga-(Zn,Ge)  
 As  
 Ga  
 As  
 Ga

Кристаллографическая гетерограница  $\text{GaAs-Ga}_{1-x}(\text{Zn, Ge})_x\text{As}$  в направлении оси  $z$ . Показано чередование катионов в разных слоях твердого раствора, в качестве примера рассматривается 5%-ное замещение в катионной подрешетке галлия.

очень малым,  $2\Delta a/a < 0.3\%$  (или близким к нулю для малых  $x$  и структуры  $T_d^2$ ). Чередование атомов Zn и Ge на рисунке противоположно через слой, так же как для пары (Zn,Ge)-Ga. При введении Mn методом мультивалентного замещения, позиции катионов Ga, Zn и Ge будут заполняться в соответствии с разрешенными валентными состояниями Mn. Кристаллическая решетка типа  $T_d^2$  или  $D_{2d}^{12}$  будет сохраняться, по крайней мере при условии суммарной концентрации катионов  $[\text{Ga}] + [\text{Zn}] + [\text{Ge}] > [\text{Mn}]$ . Последнее условие подтверждено экспериментально для кристаллов III-V ( $[\text{Mn}]$ ) не менее 5–6%) [1–3] и II-IV-V<sub>2</sub> ( $[\text{Mn}]$ ) не менее 20%) [7–10].

Изложенная концепция мультивалентного замещения основывается на результатах технологических разработок в системе бинарных/тройных III-V/II-IV-V<sub>2</sub> соединений и недавнего обнаружения ферромагнитных халькопиритов (II, Mn, IV)-V<sub>2</sub>, таких как твердые

растворы  $(\text{Cd}, \text{Mn}, \text{Ge})\text{P}_2$ ,  $(\text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ge})\text{P}_2$ ,  $(\text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ge})\text{As}_2$ , а также некоторых других. Для выращивания твердых растворов типа  $\text{Ga}_{1-x}(\text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ge})_x\text{As}$  не существует видимых препятствий, поэтому ожидается, что такие материалы покажут ферромагнетизм с температурой Кюри выше  $T_C = 110 \text{ K}$ .

Работа поддержана грантом от Deutsche Forschungsgemeinschaft, project „II–VI Tunnel Structures for Spin-injection“, 2002 г.

## Список литературы

- [1] Ohno H. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 200. P. 110–129.
- [2] Dietl T., Ohno H. // Physica E. 2001. V. 9. P. 185–193.
- [3] Dietl T., Ohno H., Matsukura F. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 195–205.
- [4] Van Esch A., Van Bockstal L., De Boeck J. et al. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. N 20. P. 13 103–13 112.
- [5] Sadowski J., Mathieu R., Svedlindh P. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. N 21. P. 3271–3273.
- [6] Sato K. // Crystal growth and characterization of magnetic semiconductors. Inv. Lecture. 11th Int. Summer Sch. on Cryst. Growth, 24–29 July 2001; Misawa R. // M.S. Thesis, Tokyo Univ. A&T (unpublished).
- [7] Medvedkin G.A., Ishibashi T., Nishi T. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. N 10A. P. L949–L951.
- [8] Медведкин Г.А., Ишибашу Т., Ниши Т., Сато К. // ФТП. 2001. Т. 35. В. 3. С. 305–309.
- [9] Sato K., Medvedkin G.A., Nishi T. et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. N 11. P. 7027–7029.
- [10] Mahadevan P., Zunger A. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. N 4. P. 047205.
- [11] Zhao Y.-J., Picozzi S., Continenza A. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 094415.
- [12] Горюнова Н.А., Валов Ю.А. (ред.). Полупроводники  $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$ , М.: Сов. радио, 1974.
- [13] Shay J.L., Wernick J.H. Ternary chalcopyrite semiconductors. Oxford: Pergamon Press, 1975.
- [14] Yamamoto T., Katayama-Yoshida H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. Part 2. V. 38. P. L166–L169.