

Исследование δ -легированных марганцем гетеронаноструктур InGaAs/GaAs методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

© С.М. Планкина^{*†}, О.В. Вихрова⁺, Ю.А. Данилов⁺, Б.Н. Звонков⁺, И.Л. Калентьева⁺,
А.В. Нежданов^{*}, И.И. Чунин^{*}, П.А. Юнин[•]

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

⁺ Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

[•] Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 23 мая 2014 г. Принята к печати 15 июня 2014 г.)

Представлены результаты комплексных исследований δ -легированных марганцем гетеронаноструктур InGaAs/GaAs, выращенных сочетанием МОС-гидридной эпитаксии и лазерного осаждения. Методом комбинационной спектроскопии комбинационного рассеяния света показано, что δ -легированные низкотемпературные покровные слои GaAs демонстрируют более высокое кристаллическое качество, чем однородно легированные. Обнаружено рассеяние света на связанной фонон-плазмонной моде, появление которой обусловлено диффузией марганца из δ -слоя. Определена толщина покровного слоя $d_c \approx 9-20$ нм, оптимальная для получения максимальной интенсивности фотолюминесценции квантовой ямы и слоевой концентрации дырок вследствие легирования марганцем.

1. Введение

Развитие спинтроники связывается с созданием материалов, обладающих как полупроводниковыми, так и ферромагнитными свойствами. Наряду с получением однородно легированных ферромагнитных полупроводниковых слоев на основе соединений $A^{III}B^V$ (GaMnAs, InMnAs) [1] значительный интерес представляет δ -легирование структур магнитной примесью (например, марганцем). Этот прием обладает явным преимуществом: он позволяет создать в локальной области полупроводника высокую концентрацию магнитных моментов без внесения большого количества дефектов и осуществить пространственное разделение дырок в квантовой яме (КЯ) и ионов Mn в барьере [2]. Таким способом удастся избежать потерь на безызлучательную рекомбинацию, характерных для структур с однородно легированными ферромагнитными слоями.

В работе [3] впервые показано наличие ферромагнетизма в δ -легированных марганцем GaAs-структурах, выращенных сочетанием в едином ростовом цикле методов МОС-гидридной эпитаксии и лазерного осаждения. Была показана возможность достижения в диодах на основе гетероструктур с квантовой ямой InGaAs/GaAs и близко расположенным δ -легированным слоем Mn высоких значений магнитоуправляемой циркулярной поляризации электролюминесценции, а также исследовано влияние технологических параметров изготовления (толщины спейсерного слоя, содержания Mn в δ -слоях) на степень циркулярной поляризации [4]. Однако марганец имеет свойство сегрегировать вместе с фронтом

роста даже при таком низкотемпературном способе выращивания, как лазерное осаждение [5], и приходится констатировать, что поведение этой примеси исследовано недостаточно [6].

В настоящей работе проведено сравнение кристаллического качества низкотемпературных однородно и δ -легированных марганцем GaAs-структур. Представлены результаты изучения влияния толщины покровного слоя в гетероструктурах с квантовой ямой InGaAs/GaAs и близко расположенным δ -легированным слоем Mn на характеристики фотолюминесценции квантовой ямы и слоевую концентрацию носителей.

2. Методика эксперимента

Были исследованы две серии GaAs структур: однородно и δ -легированные марганцем. Серия структур с однородно легированными слоями GaMnAs была выращена на подложках (001) *i*-GaAs методом лазерного осаждения (ЛО) в потоке газа-носителя. В процессе выращивания варьировалась температура подложки (350 и 400°C), а содержание марганца, которое определялось соотношением времен распыления мишеней Mn и GaAs, составляло $Y_{Mn} = 0.15$ и 0.30 [7].

Гетероструктуры с квантовой ямой InGaAs/GaAs и δ -слоем Mn были выращены сочетанием методов МОС-гидридной эпитаксии (МОСГЭ) и лазерного осаждения на подложках *i*-GaAs (схема структур приведена на рис. 1). Буферный слой GaAs толщиной 0.5 мкм, КЯ $In_xGa_{1-x}As$ шириной 10 нм с содержанием In в пределах $x = 0.1-0.2$ и спейсерный слой GaAs толщиной $d_s = 3$ нм, разделяющий δ -слой Mn и квантовую яму,

[†] E-mail: plankina@phys.unn.ru

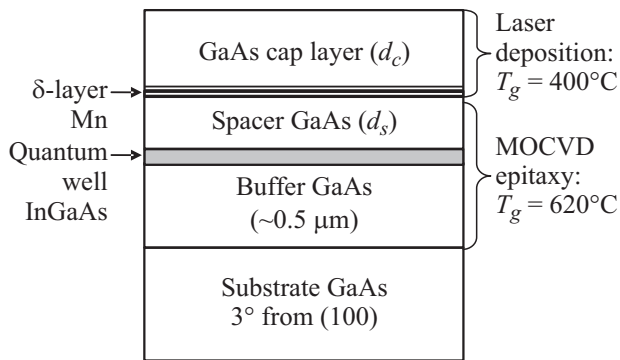


Рис. 1. Схема исследованных гетероструктур с квантовой ямой InGaAs/GaAs и δ -слоем Mn.

выращивались МОСГЭ при 620°C . Далее температура роста (T_g) понижалась до 400°C , и методом ЛО формировались δ -слой Mn и покровный слой GaAs. Толщина покровного слоя d_c варьировалась от 4 до 47 нм. Слоевая концентрация Mn в δ -слое (Q_{Mn}) определялась временем распыления и интенсивностью лазерного излучения и в этой серии образцов составляла $1.0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (0.15 монослоя).

Кристаллическое качество структур, ширина КЯ, содержание индия в КЯ и суммарная толщина покровного и спейсерного слоев GaAs ($d = d_c + d_s$) контролировались методом рентгеновской дифракции. Светоизлучающие характеристики исследовались спектроскопией фотолюминесценции (ФЛ) при 77 К с использованием He–Ne-лазера мощностью 30 мВт. Электрические характеристики (слоевая концентрация дырок p_s и их эффективная подвижность μ_{eff}) определялись из измерений эффекта Холла.

Исследования спектров комбинационного рассеяния света (микро-КРС) проводились на установке „ИНТЕГРА Спектра“ производства NT-MDT с конфокальным микроскопом (объектив 100 \times , апертура 0.95) в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре. Точность определения частоты фононной линии составляла 0.7 см^{-1} . Спектры КРС возбуждали лазером с длиной волны 473 нм. При измерениях КРС лазерный луч фокусировался на образце в пятно диаметром менее 1 мкм. Во избежание нагрева образца мощность возбуждающего лазерного излучения уменьшали до 0.5 мВт. Эффективная толщина исследуемого методом спектроскопии КРС слоя GaAs составляла ~ 40 нм.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 2 приведены спектры комбинационного рассеяния света δ -легированных (кривая 1) и однородно легированных структур (кривые 2 и 3). На кривой 1 наблюдаются хорошо разрешаемые пики на частотах 268 и 292 см^{-1} , соответствующие поперечному (ТО) и продольному (ЛО) оптическим фононам. Интенсивность

пики ЛО моды значительно выше интенсивности ТО моды, запрещенной в данной геометрии. Появление последней связано с небольшими нарушениями геометрии обратного рассеяния света и (или) отклонением ориентации пластины от плоскости (100). Положение ТО и ЛО мод в пределах погрешности измерения соответствует их положению в монокристаллическом GaAs. Ширина ЛО моды на полувысоте меняется от 3.5 до 4.6 см^{-1} , что не сильно превышает значение в монокристаллическом GaAs (3.2 см^{-1}), т.е. δ -легирование марганцем не нарушает кристаллическую структуру покровного слоя.

Однородно легированные структуры демонстрируют более низкое кристаллическое качество, которое на спектрах КРС выражается в изменении отношения интенсивностей ЛО моды и ТО моды в пользу последней, увеличении ширины пика ЛО моды на полувысоте и нарастании интенсивности широкой полосы в диапазоне $\sim 170\text{--}270 \text{ см}^{-1}$, характерной для аморфного GaAs [8]. Подобное поведение обусловлено главным образом ослаблением связей и отклонениями от трансляционной симметрии, т.е. эффектами, неизбежно возникающими при формировании твердого раствора GaMnAs при больших концентрациях марганца. С увеличением доли марганца ЛО фононная линия асимметрично уширяется до 7 см^{-1} (кривая 2) и смещается в сторону ТО фонона.

Обнаружена немонотонная зависимость интенсивности пика фотолюминесценции (рис. 3), соответствующего основному переходу в квантовой яме, от толщины верхнего слоя GaAs. Как видно из представленных данных, максимальное значение фотолюминесцентного сигнала соответствует $d = 12$ нм, т.е. толщине покровного слоя $d_c = 9$ нм. Такой характер зависимости, предположительно, обусловлен степенью влияния центров безызлучательной рекомбинации на поверхности и в покровном низкотемпературном слое GaAs на процесс рекомбинации в квантовой яме. Зависимость слоевой концентрации дырок от d_c также содержит максимум вблизи 9 нм, а образцу с минимальной толщиной по-

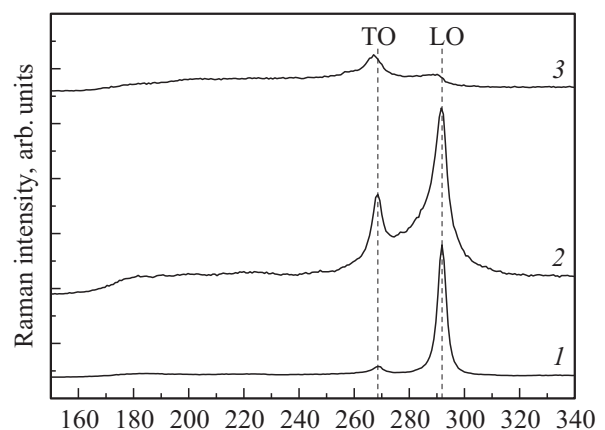


Рис. 2. Спектры КРС эпитаксиальных слоев GaAs: 1 — δ -легированных марганцем, $T_g = 400^\circ\text{C}$; 2 и 3 — однородно легированных с содержанием марганца $Y_{\text{Mn}} = 0.15$ (2) и $Y_{\text{Mn}} = 0.30$ (3).

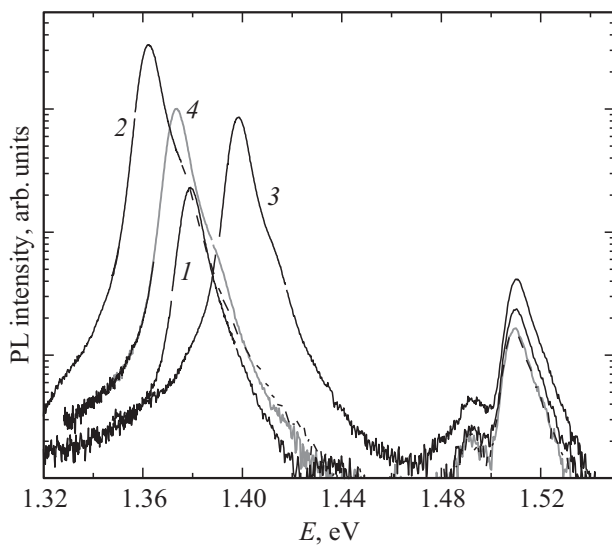


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции δ -легированных структур с различной суммарной толщиной покровного и спейсерного слоев GaAs ($d = d_c + d_s$), нм: 1 — 7, 2 — 12, 3 — 23, 4 — 50.

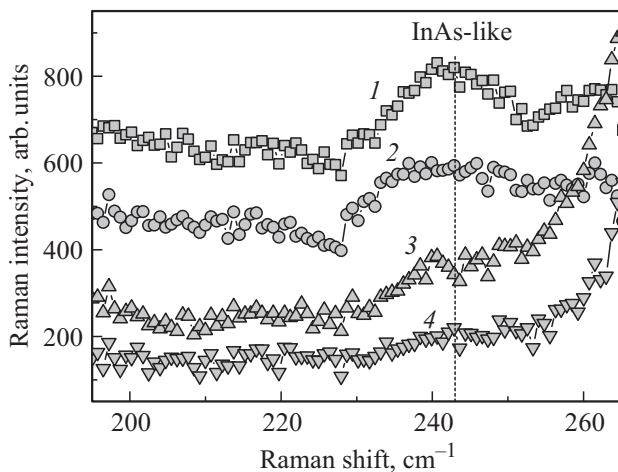


Рис. 4. Спектры КРС квантовых ям InGaAs/GaAs (δ -легированные структуры) с различным расстоянием от поверхности d , нм: 1 — 7, 2 — 12, 3 — 15, 4 — 23.

кровного слоя соответствуют наименьшие значения p_s и наибольшие значения μ_{eff} , что может быть объяснено захватом дырок из δ -легированного Mn слоя GaAs на поверхностные состояния. Уменьшение p_s при $d_c > 20$ нм, вероятно, связано с компенсацией акцепторов Mn точечными дефектами донорного типа в низкотемпературном покровном слое GaAs [9].

Сигнал КРС от квантовой ямы InGaAs/GaAs (рис. 4) имеет низкую интенсивность, что ожидаемо, поскольку InAs-подобная мода менее интенсивна по сравнению с GaAs-подобной модой и детектируется с трудом даже в случае микронных толщин твердого раствора [10]. Тем не менее, удалось выделить сигнал от КЯ, вычитая, как фоновый, спектр образца с глубиной залегания КЯ

($d_c + d_s$) ≈ 50 нм, превышающей эффективную глубину, с которой собирается рассеянное излучение. Положение максимума InAs-подобной моды на экспериментальных спектрах (243 см^{-1}) близко к значению 244 см^{-1} , рассчитанному с использованием соотношения Грюнрайзена. Приведенная в [10] композиционная зависимость частоты оптических фононов в объемном твердом растворе $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ для $x = 0.12$ дает частоту LO моды $\nu_0 = 238 \text{ см}^{-1}$. Сдвиг InAs-подобной моды на экспериментальных спектрах в высокочастотную сторону связан с напряжениями сжатия в квантовой яме InGaAs/GaAs.

4. Обсуждение результатов

На спектрах комбинационного рассеяния наблюдается асимметричное уширение LO моды в сторону TO фонона, что особенно заметно в случае однородно легированных образцов (кривая 2 на рис. 2). Для детального анализа была проведена аппроксимация спектров КРС лоренцианами. Типичный спектр для δ -легированной структуры приведен на рис. 5. Видно, что асимметричное уширение LO-компоненты обусловлено появлением в спектре дополнительной моды (на рис. 5 обозначена как L_-). Мы предполагаем, что это связанная фонон-плазменная мода (СФПМ).

В полярных полупроводниковых соединениях типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ плазмоны свободных носителей взаимодействуют с продольными оптическими фононами посредством их макроскопических полей. Возникающие в результате такого взаимодействия связанные фонон-плазменные моды впервые обсуждались в работе [11] и наблюдались в спектре комбинационного рассеяния света n -GaAs в работе [12]. С тех пор СФПМ исследовалась с теоретической и экспериментальной точек зрения. Были разработаны методики исследования электрических характеристик полярных полупроводников, основанные на анализе СФПМ, получаемой из спектроскопии КРС.

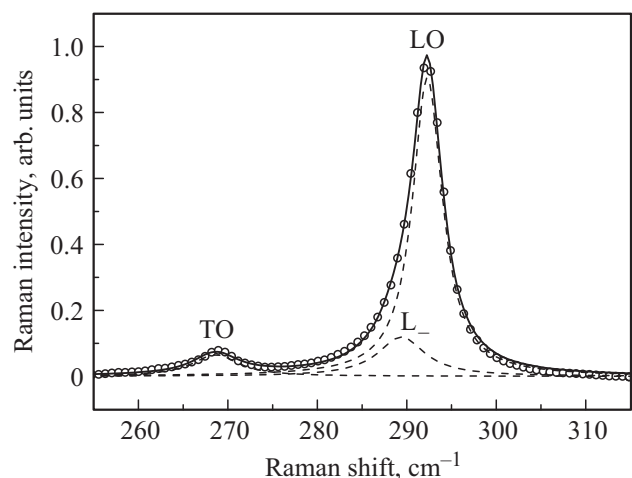


Рис. 5. Аппроксимация лоренцианами спектра КРС δ -легированной марганцем гетероструктуры с покровным слоем GaAs толщиной $d_c = 9$ нм.

Однако в большинстве работ исследовались полупроводники $A^{III}B^V$ n -типа с высокими подвижностями носителей и малой эффективной массой. В спектрах КРС таких полупроводников наблюдались две ветви СФПМ: низкочастотная L_- и высокочастотная L_+ .

В полярных полупроводниках p -типа ситуация значительно сложнее из-за наличия разных типов дырок в плазме свободных носителей. В p -GaAs только 5% свободных носителей представлены легкими дырками, однако ввиду того, что энергия плазмонов легких дырок составляет 38% от энергии плазмонов тяжелых дырок, а также ввиду их большей подвижности, влиянием легких дырок на оптические и электрические свойства плазмы свободных носителей нельзя пренебречь. Попробуем сделать оценку значений плазменных частот и возможных фонон-плазменных мод. Как известно, диэлектрическая функция при наличии свободных носителей (дырок) определяется следующим образом [13]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \chi_0 + \chi_p, \quad (1)$$

где

$$\chi_0 = \varepsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}$$

— фононный вклад в диэлектрическую восприимчивость,

$$\chi_p = -\varepsilon_\infty \left(\frac{\omega_{p,lh}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{p,lh}} + \frac{\omega_{p,hh}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_{p,hh}} \right)$$

— вклад свободных дырок. Здесь ω_L (ω_T) — частоты продольного (поперечного) оптического фонона, $\omega_{p,lh}$, $\omega_{p,hh}$ — плазменная частота легких и тяжелых дырок. Если пренебречь различием затухания γ для легких и тяжелых дырок, то можно рассматривать эффективную плазменную частоту

$$\omega_p^2 = \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty} \left(\frac{p_{lh}}{m_{lh}} + \frac{p_{hh}}{m_{hh}} \right), \quad (2)$$

где p_{lh} , p_{hh} — концентрации легких и тяжелых дырок. Поскольку в равновесии $p_{lh, hh} \propto (m_{lh, hh})^{3/2}$, то

$$\omega_p^2 = \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty} p \left(\frac{m_{lh}^{1/2} + m_{hh}^{1/2}}{m_{lh}^{3/2} + m_{hh}^{3/2}} \right). \quad (3)$$

В исследованных структурах из холловских измерений получают „усредненную“ по двум каналам проводимости (δ -слою и квантовой яме) слоевую концентрацию дырок. Рассчитать из p_s объемную концентрацию носителей p сложно, поскольку точно не известна толщина „проводящей“ области структуры. Однако ее можно оценить, воспользовавшись результатами работы [6], в которой методом вторичной ионной масс-спектрометрии показано, что при содержании марганца 0.15 монослоя эффективное уширение профиля δ -слоя Mn по сравнению с δ -функцией составляет ~ 10 нм. Слоевая концентрация в

зависимости от толщины покровного слоя изменяется от $0.6 \cdot 10^{12}$ до $7.6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, т.е. объемная концентрация может лежать в пределах от $6 \cdot 10^{17}$ до $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Значение эффективной плазменной частоты, рассчитанное по формуле (3) для концентрации $p = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, составляет порядка 240 см^{-1} . Оценка положения фонон-плазменных мод, сделанная по следующей формуле без учета затуханий [14]:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} (\omega_p^2 + \omega_{LO}^2) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_p^2 + \omega_{LO}^2)^2 - 4\omega_p^2 \omega_{LO}^2}, \quad (4)$$

дает следующие значения $\omega_+ = 318.6 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_- = 201.8 \text{ см}^{-1}$. Согласно данным оценкам, наблюдаемые в спектрах КР особенности могут быть обусловлены образованием фонон-плазменной моды. Появление фонон-плазменной моды в δ -легированных структурах мы связываем с диффузией марганца из δ -слоя в процессе формирования самого δ -слоя и покровного слоя GaAs.

При анализе поведения связанной фонон-плазменной моды обнаружена немонотонная зависимость ее интегральной интенсивности от толщины покровного слоя d_c , которая коррелирует с аналогичной зависимостью слоевой концентрации дырок p_s (кривые 2 и 1 на рис. 6) и хорошо согласуется с результатами исследований ФЛ. Положение максимума СФПМ также немонотонно зависит от d_c (кривая 3). Согласно исследованиям фонон-плазменной моды, проведенным в работах [15,16], ее положение сложным образом зависит от подвижности и объемной концентрации носителей. Область частот, в которой мы наблюдаем фонон-плазменную моду, совпадает с теоретической моделью авторов [16] для концентраций от $6 \cdot 10^{17}$ до $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, полученных по нашим оценкам. По их расчетам в этом интервале концентраций уменьшение подвижности, как и увеличение концентрации носителей, должно приводить к смещению СФПМ в область ТО-компоненты. Если учесть, что в нашем случае эффективная подвижность μ_{eff} немонотонно зависит от толщины покровного слоя d_c (с минимумом при $d_c = 12$ нм), становится понятным, почему не наблюдается явной корреляции зависимостей положения

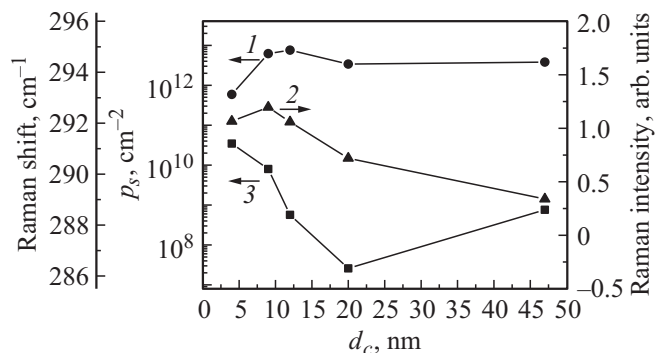


Рис. 6. Зависимости от толщины покровного слоя: 1 — слоевой концентрации дырок p_s ; 2 — интегральной интенсивности и 3 — частотного положения связанной фонон-плазменной моды для δ -легированных структур.

СФПМ и слоевой концентрации дырок p_s от толщины покровного слоя.

В дальнейшем для детального анализа экспериментальных спектров может быть использована модель комбинационного рассеяния света на связанных фонон-плазмонных модах, приведенная в [16]. Форма спектра СФПМ моделировалась авторами [16] с использованием приближения случайных фаз для диэлектрической функции, которое принимает во внимание эффекты конечного времени жизни и приближение времени релаксации. Это позволяет учесть зависимость внутрizonных переходов (внутри зон легких и тяжелых дырок) и межзонных переходов (между зонами легких и тяжелых дырок) от волнового вектора. В итоге можно будет более точно определить интенсивность и положение фонон-плазмонной моды в спектре как δ -легированных, так и однородно легированных марганцем образцов.

5. Заключение

Показаны возможности конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния при исследовании кристаллического качества низкотемпературных слоев, фонон-плазмонного взаимодействия в δ -легированных структурах и напряженных слоев квантовых ям InGaAs/GaAs. В результате комплексных исследований установлено, что толщина покровного слоя $d_c \approx 9\text{--}20$ нм является оптимальной для получения наибольшей интенсивности излучения квантовой ямы и максимальной слоевой концентрации дырок вследствие легирования марганцем.

Работа выполнялась в рамках проектной части государственного задания (задания № 3.285.2014/К и № 8.1054.2014/К) Минобрнауки России и при финансовой поддержке РФФИ гранты (13-07-00982_a и 13-02-97140p_поволжье_a).

Список литературы

- [1] H. Onho. J. Magn. Magn. Mater., **200**, 110 (1999).
- [2] С.В. Зайцев, М.В. Дорохин, А.С. Бричкин, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, В.Д. Кулаковский. Письма в ЖЭТФ, **90** (10), 730 (2009).
- [3] О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, М.В. Дорохин, Б.Н. Звонков, И.Л. Калентьева, А.В. Кудрин. Письма в ЖТФ, **35** (14), 8 (2009).
- [4] М.В. Дорохин, С.В. Зайцев, А.С. Бричкин, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, В.Д. Кулаковский, М.М. Прокофьева, А.Е. Шолина. ФТТ, **52** (11), 2147 (2010).
- [5] Yu.A. Danilov, M.N. Drozdov, Yu.N. Drozdov, A.V. Kudrin, O.V. Vikhrova, B.N. Zvonkov, I.L. Kalentjeva, V.S. Dunaev. J. Spintronics and Magnetic Nanomater., **1**, 82 (2012).
- [6] О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, Б.Н. Звонков, И.Л. Калентьева, А.В. Кудрин, В.И. Шашкин. *Материалы XIII Междунар. симп. Нанофизика и нанoeлектроника* (Н. Новгород, Россия, 2009) т. 2, с. 484.
- [7] Б.Н. Звонков, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, П.Б. Демина, А.В. Кудрин, В.П. Лесников, В.В. Подольский. *Нанотехника*, (1), 32 (2008).
- [8] Л.П. Авакянц, В.С. Горелик, И.А. Китов, А.В. Червяков. ФТТ, **35** (5), 1353 (1993).
- [9] А.П. Горшков, И.А. Карпович, Е.Д. Павлова, И.Л. Калентьева. ФТП, **46** (2), 194 (2012).
- [10] J. Groenen, R. Carles, G. Landa, C. Guerret-Piécourt, C. Fontaine, M. Gendry. Phys. Rev. B., **58** (16), 10452 (1998).
- [11] В.В. Варга. Phys. Rev., **137**, A1896 (1965).
- [12] A. Mooradian, G.B. Wright. Phys. Rev. Lett., **16**, 999 (1966).
- [13] П.Ю.М. Кардона. *Основы физики полупроводников* [Пер. с англ.: И.И. Решиной, под ред. Б.П. Захарчени (М., Физматлит, 2002) гл. 6, с. 301].
- [14] Л.А. Фальковский. ЖЭТФ, **123** (2), 378 (2003).
- [15] W. Limmer, M. Glunk, S. Mascheck, A. Koeder, D. Klarer, W. Schoch, K. Thonke, R. Sauer, A. Waag. Phys. Rev. B., **66**, 205209 (2002).
- [16] G. Irmer, M. Wenzel, J. Monecke. Phys. Rev. B., **56** (15), 9524 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

Investigation of δ (Mn)-doped heteronanostructures InGaAs/GaAs by Raman scattering spectroscopy

S.M. Plankina*, O.V. Vikhrova⁺, Yu.A. Danilov⁺, B.N. Zvonkov⁺, I.L. Kalentyeva⁺, A.V. Nezhdanov*, I.I. Chudin*, P.A. Yunin*

* Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, 603950 Nizhni Novgorod, Russia

+ Physicotechnical Research Institute of the Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, 603950 Nizhni Novgorod, Russia

• Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The complex investigation results of two-dimensional structures including δ (Mn)-doped layer and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ quantum well fabricated by combined technique of MOCVD and pulsed laser deposition were presented. Using confocal Raman scattering spectroscopy it is shown that low-temperature δ -doped epitaxial cap layers demonstrate higher crystalline quality than the uniformly doped. It was observed the light scattering by coupled plasmon-phonon mode through the diffusion of Mn atoms from single δ -doped layer. The maximum intensity of quantum well photoluminescence and maximum layer hole concentration in consequence of manganese doping were observed for GaAs cap layer thickness $d_c \approx 9\text{--}20$ nm.