

## Влияние состава газа-носителя в процессе роста дельта-слоя Mn на электрические и магнитные свойства GaAs-структур

© И.Л. Калентьева, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, А.В. Кудрин, И.Н. Антонов

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия  
E-mail: istery@rambler.ru

(Получена 25 апреля 2018 г. Принята к печати 7 мая 2018 г.)

Исследовано влияние содержания арсина (от 0 до 8 мкмоль), подаваемого в реактор вместе с водородом при импульсном лазерном распылении мишени Mn, на формирование дельта-легированных арсенид-галлиевых структур. Установлено, что молярная доля арсина  $\sim 2.5$  мкмоль в атмосфере реактора при формировании дельта-легированного марганцем слоя GaAs позволяет получать эпитаксиальные моно-кристаллические структуры с наименьшим слоевым сопротивлением и температурой фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик вблизи 40 К. Увеличение содержания арсина до 8 мкмоль или его отсутствие в потоке водорода приводит к значительному росту слоевого сопротивления в области температур ниже 150 К и снижению температуры Кюри. В первом случае это может быть обусловлено частичной компенсацией дырочной проводимости дефектами донорного типа, образующимися вследствие избытка мышьяка на растущей поверхности (атомы мышьяка в положении Ga или в междоузлии). Во втором случае, когда арсин не подается в реактор, ростовая поверхность, вероятно, оказывается обогащенной атомами галлия, и это обстоятельство затрудняет встраивание Mn в подрешетку Ga.

DOI: 10.21883/FTP.2018.11.46584.06

### 1. Введение

Дельта-легированные примесью 3d-переходного металла (Mn) гетеронаноструктуры обладают большими возможностями для создания приборов спиновой и оптической электроники [1–3]. Ранее нами было показано, что структуры на основе GaAs с одиночным  $\delta$ -слоем Mn, изготовленные сочетанием МОС-гидридной эпитаксии и импульсного лазерного нанесения, являются ферромагнитными при температурах ниже 30–40 К [4]. Затем было подробно исследовано влияние таких технологических параметров процесса лазерного нанесения, как температура подложки и содержание марганца в  $\delta$ -слое, на кристаллические, оптические и гальваномагнитные свойства арсенид-галлиевых структур [5]. В результате были определены оптимальные условия формирования импульсным лазерным нанесением  $\delta$ -легированных марганцем GaAs структур: температура подложки около 400°C и содержание марганца не более 0.2–0.3 МС (монослоя). В данной работе реализовано изучение влияния состава газа-носителя (основной газ — водород, варьируется содержание арсина) на оптические, электрические и магнитные свойства арсенид-галлиевых структур с одиночным  $\delta$ -слоем марганца.

Известно, что на процесс  $\delta$ -легирования арсенид-галлиевых структур донорными или акцепторными примесями оказывает существенное влияние тот факт, какие атомы (Ga или As) будут преобладать на растущей поверхности. В частности, при формировании  $\delta$ -слоев Si методом молекулярно-лучевой эпитаксии было обнаружено, что при испарении кремния в условиях, когда подача галлия прекращается и подает-

ся только мышьяк, формируются  $\delta$ -легированные Si слои GaAs со слоевой концентрацией ( $p_s$ ) электронов  $1.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , что эквивалентно объемной концентрации  $\sim 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  [6]. Данное значение концентрации на порядок величины превышает максимальную концентрацию электронов для однородно легированного кремнием GaAs, которая составляет  $(3 - 8) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Кремний в GaAs является амфотерной примесью, т.е. может занимать как положения атомов Ga, так и положения атомов As, и соответственно быть либо донором, либо акцептором. Таким образом, благодаря технологическому приему, который использовали авторы [6], им удалось существенным образом снизить количество примеси кремния в положении As, повлияв на процесс автокомпенсации.

Аналогичный результат по снижению автокомпенсации примеси углерода (которая также является амфотерной в GaAs) и достижению высоких концентраций дырок в  $\delta$ -легированных углеродом структурах GaAs, изготовленных методом МОС-гидридной эпитаксии (МОСГЭ) при атмосферном давлении, представлен в работе [7]. Одновременная подача в реактор  $\text{CCl}_4$  (источник углерода) и триметилгаллия при формировании  $\delta$ -слоя позволила достичь  $p_s \sim 1.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

Процесс импульсного лазерного нанесения (ИЛН) в реакторе для МОС-гидридной эпитаксии позволяет при росте арсенидов или фосфидов вводить в газовый поток арсин или фосфин [8], которые, разлагаясь в лазерной плазме, поставляют к поверхности роста атомы элементов 5 группы, компенсирующие их потери при испарении нагретой полупроводниковой подложки. Кроме того, количество вводимых в реактор гидридов

Влияние содержания арсина на электрические свойства GaAs-структур с одиночным  $\delta$ -слоем Mn

№ образца	AsH <sub>3</sub> , мкмоль	300 К			77 К		
		$\mu_{\text{эф}}$ , см <sup>2</sup> /В·с	$p_s$ , см <sup>-2</sup>	$R_s$ , Ом/кв	$\mu_{\text{эф}}$ , см <sup>2</sup> /В·с	$p_s$ , см <sup>-2</sup>	$R_s$ , Ом/кв
0	0	35	$3 \cdot 10^{13}$	6300	800	$5.6 \cdot 10^{11}$	13800
1	2.5	15	$6.5 \cdot 10^{13}$	6750	140	$3.4 \cdot 10^{12}$	13800
2	8	30	$2.2 \cdot 10^{13}$	8700	840	$6 \cdot 10^{11}$	15300

оказывает влияние на встраивание атомов примеси в растущий слой полупроводника. Далее представлены результаты исследования влияния содержания арсина в газовой среде процесса ИЛН при формировании  $\delta$ -слоя Mn на свойства арсенид-галлиевых структур.

## 2. Методики изготовления и исследования структур

Исследуемые структуры были изготовлены на подложках полуизолирующего GaAs(100) и содержали буферный слой GaAs толщиной  $\sim 0.5$  мкм, выращенный методом МОСГЭ при 600°C.  $\delta$ -слой Mn с содержанием примеси ( $Q_{\text{Mn}}$ )  $\sim 0.2$  МС и покровный слой GaAs толщиной 20–30 нм были сформированы при 400°C методом ИЛН в том же ростовом цикле [8]. При изготовлении структур варьировалось содержание арсина (0, 2.5 и 8 мкмоль), подаваемого в реактор вместе с водородом при лазерном распылении мишени Mn. Покровный слой GaAs во всех случаях формировался при молярной доле арсина (AsH<sub>3</sub>)  $\sim 2.5$  мкмоль.

Оптические свойства образцов исследовались с помощью спектроскопии отражения при комнатной температуре в диапазоне длин волн от 185 до 1800 нм с использованием спектрофотометра Cary 6000i фирмы Varian. В качестве детекторов использовались высокочувствительный фотоумножитель R928 и охлаждаемый ИК-детектор на основе соединения InGaAs. Управление прибором осуществлялось с помощью компьютера с использованием специального программного обеспечения. При измерении спектров отражения на пути излучения устанавливается призма, с помощью которой луч преломляется на угол, близкий к 90°C, и, отражаясь от образца, попадает на детектор. 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 (магнитное поле достигало  $\pm 3500$  Э). При температурах выше 40 К регистрировалась только нормальная составляющая эффекта Холла, о чем свидетельствовал линейный вид магнитопольных зависимостей сопротивления Холла. Это позволило рассчитать электрические параметры структур: эффективную подвижность и слоевую концентрацию носителей заряда.

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Влияние содержания арсина на электрические свойства структур, измеренные при температурах 77 и 300 К, приведены в таблице. Видно, что для обеих температур измерений наибольшая слоевая концентрация и наименьшая подвижность дырок в структурах достигается в образце с  $\delta$ -слоем марганца, сформированным при молярной доле арсина 2.5 мкмоль. Увеличение содержания арсина до 8 мкмоль или его отсутствие при  $\delta$ -легировании Mn ведет к значительному уменьшению слоевой концентрации ( $p_s$ ) и увеличению эффективной подвижности носителей заряда ( $\mu_{\text{эф}}$ ). Снижение подвижности дырок для образца 1 обусловлено повышенной концентрацией носителей заряда и, следовательно, повышенной концентрацией ионизированных акцепторов.

Результаты исследований спектров отражения изготовленных образцов в области энергий квантов от 2 до 4 эВ (при этом глубина проникновения излучения кванта составляет величину около 20 нм, сопоставимую с толщиной покровного слоя) позволяют сделать заключение о кристаллическом качестве  $\delta$ -легированного марганцем низкотемпературного покровного слоя GaAs.

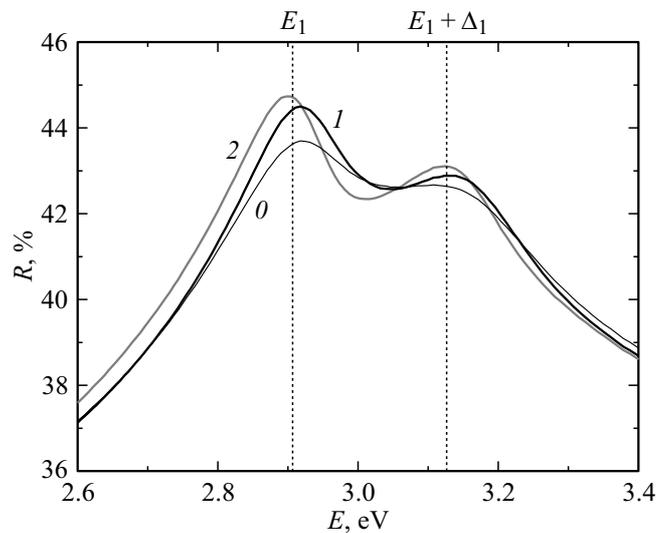
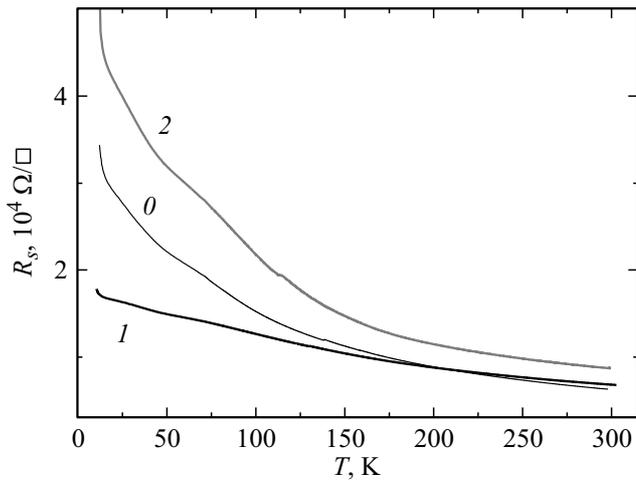


Рис. 1. Спектры отражения, исследованные при комнатной температуре, для образцов с различным содержанием AsH<sub>3</sub> в потоке водорода (метод ИЛН) при формировании одиночного  $\delta$ -слоя Mn, мкмоль: 0 — 0, 1 — 2.5, 2 — 8.



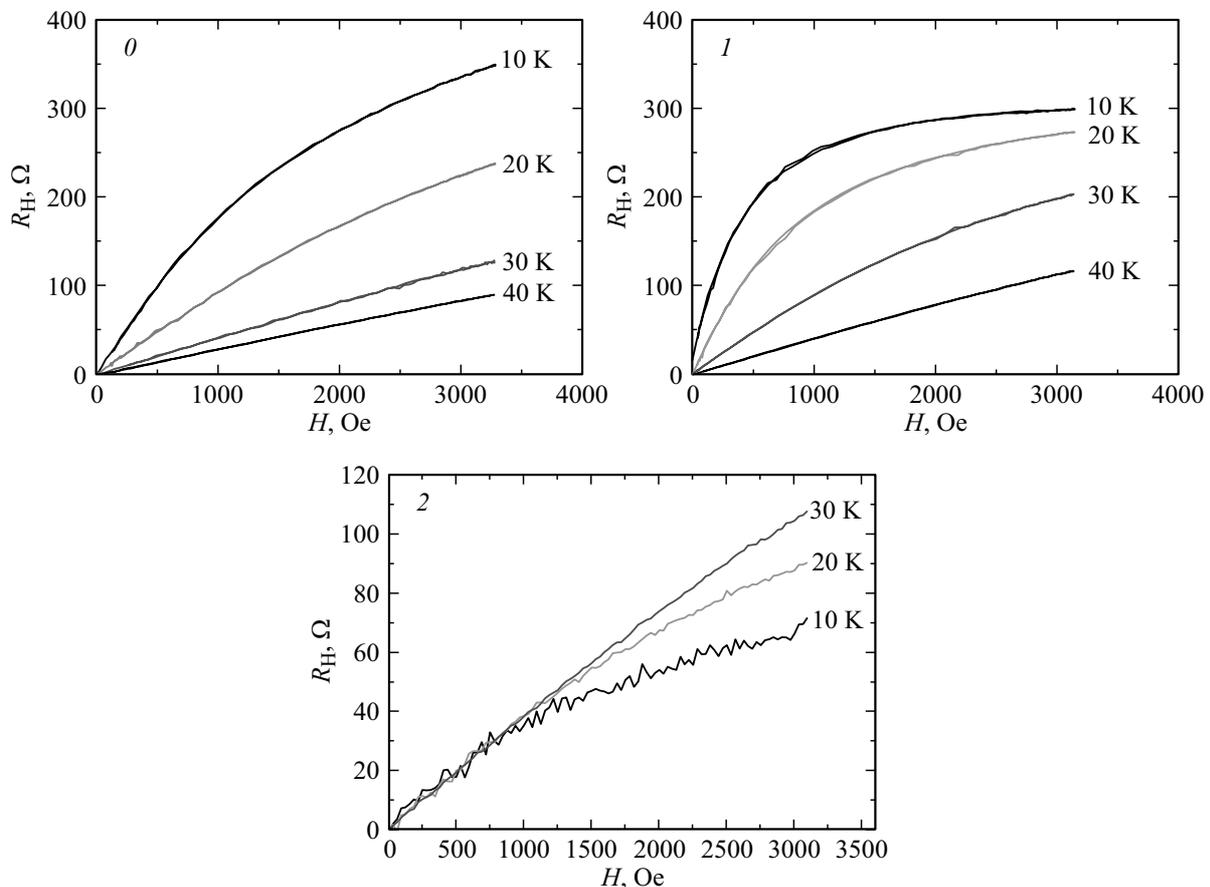
**Рис. 2.** Температурные зависимости слоевого сопротивления для образцов с различным содержанием AsH<sub>3</sub> в потоке водорода при формировании одиночного  $\delta$ -слоя марганца, мкмоль: 0 — 0, 1 — 2.5, 2 — 8.

Представленные на рис. 1 спектральные зависимости коэффициента отражения содержат характерный для монокристаллического арсенида галлия дублет пиков в

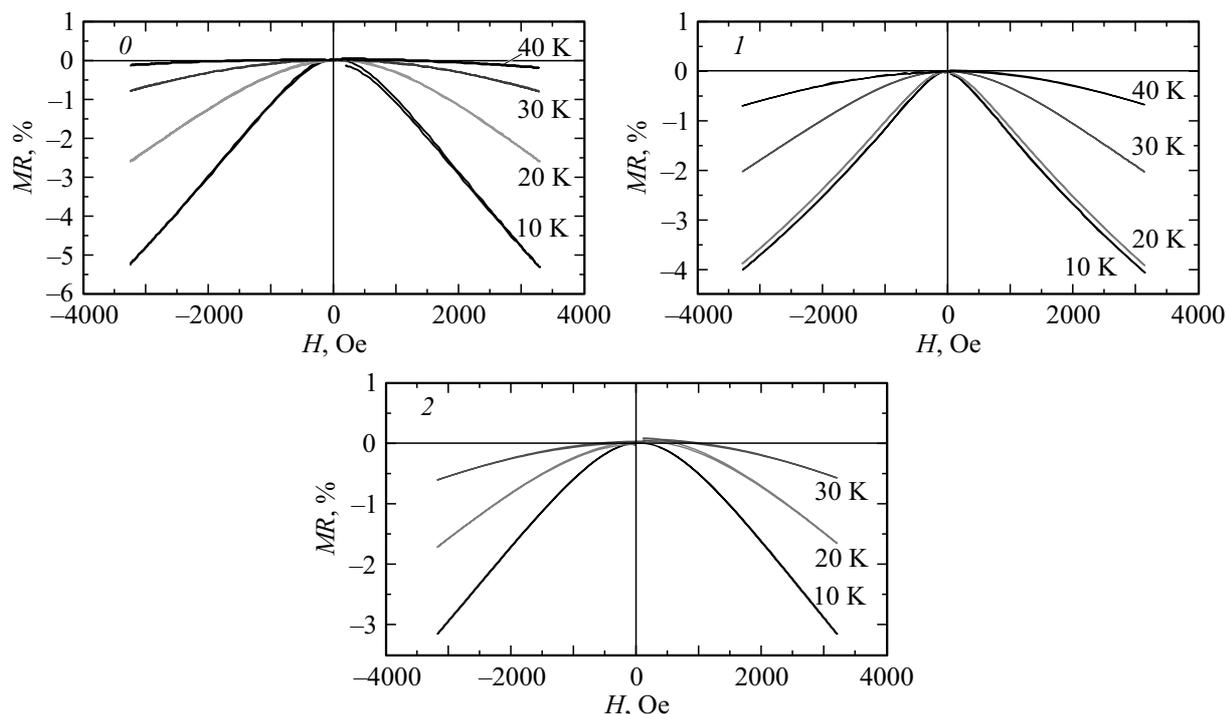
области энергий  $E_1$  (2.9 эВ) и  $E_1 + \Delta_1$  (3.12 эВ), соответствующий переходам в направлении  $\Lambda$  зоны Бриллюэна [9]. Для образца с наибольшим содержанием арсина при нанесении  $\delta$ -слоя Mn (кривая 2) пики разрешаются наилучшим образом.

Наблюдаемое небольшое „синее“ смещение пиков в область больших энергий для образца 1 может быть связано с особенностями встраивания атомов Mn в решетку GaAs. По-видимому, при содержании арсина 2.5 мкмоль создаются условия для предпочтительного вхождения атомов Mn в подрешетку галлия. Подтверждением этого предположения является полученное для данной структуры наибольшее значение концентрации  $p_s$  дырок при комнатной температуре (см. таблицу). Кроме того, как отмечалось ранее [5], процесс замещения атомов Ga марганцем может сопровождаться  $sp - d$  гибридизацией, влияющей на зонную структуру GaAs, а именно способствующей увеличению энергии переходов в области дублета  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$ .

В случае образца 0, когда нанесение  $\delta$ -слоя марганца осуществлялось только в атмосфере водорода, коэффициент отражения уменьшается, а пики  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$  расплываются существенным образом. Это может быть связано с нарушением стехиометрии кристаллической решетки и(или) с увеличением количества дефектов



**Рис. 3.** Магнитопольевые зависимости холловского сопротивления при температурах от 10 до 40 К для образцов с различным содержанием AsH<sub>3</sub> в потоке водорода при формировании  $\delta$ -слоя марганца, мкмоль: 0 — 0, 1 — 2.5, 2 — 8.



**Рис. 4.** Зависимости магнетосопротивления от магнитного поля при температурах от 10 до 40 К для образцов с различным содержанием  $\text{AsH}_3$  в потоке водорода при формировании  $\delta$ -слоя Mn, мкмоль: 0 — 0, 1 — 2.5, 2 — 8.

из-за дефицита атомов мышьяка при импульсном лазерном испарении мишени Mn.

Зависимости слоевого сопротивления исследуемых образцов (рис. 2) также значительным образом определяются содержанием арсина в газовой атмосфере реактора при формировании  $\delta$ -слоя Mn. Обнаружено, что увеличение содержания  $\text{AsH}_3$  до 8 мкмоль или его отсутствие в потоке водорода при лазерном распылении мишени Mn приводит к значительному увеличению слоевого сопротивления  $\delta$ -легированных Mn структур при температуре ниже 150 К.

В первом случае наблюдаемый эффект может быть обусловлен частичной компенсацией дырочной проводимости возможными дефектами донорного типа, образующимися вследствие избытка As на растущей поверхности (атомы мышьяка в положении галлия или в междоузлии). Во втором случае, когда арсин не подается в реактор и формирование  $\delta$ -слоя происходит в атмосфере водорода, ростовая поверхность, вероятно, оказывается обогащенной атомами галлия, и это обстоятельство затрудняет встраивание марганца в подрешетку Ga. Избыточный марганец может занимать межузельное положение и являться двойным донором, что приводит к уменьшению дырочной проводимости [10].

Результаты магнитотранспортных исследований образцов показаны на рис. 3 и 4. Согласно представленным данным, нелинейный характер магнитополевой зависимости сопротивления Холла ( $R_H(H)$ ) для структуры, выращенной с максимальным значением молярной доли

арсина в потоке газа-носителя (2), наблюдается в области температур 10–20 К (рис. 3). В этом же диапазоне температур регистрируется отрицательное магнетосопротивление (MR) величиной не менее 2% (рис. 4). Подобный характер поведения  $R_H(H)$  и MR от температуры обнаруживается и для образца с  $\delta$ -слоем Mn, нанесенным в отсутствие арсина (0) (рис. 3 и 4). Можно полагать, что температура фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик для этих двух образцов составляет менее 30 К. Сохранение нелинейного вида магнитополевых зависимостей холловского сопротивления при 30 К для образца 1 с  $\delta$ -слоем марганца, сформированным при содержании арсина 2.5 мкмоль, указывает на достижение температуры Кюри вблизи 40 К (рис. 3).

#### 4. Заключение

Таким образом, проведено исследование влияния содержания арсина в атмосфере реактора (0–8 мкмоль) при формировании  $\delta$ -слоя марганца ( $Q_{\text{Mn}} = 0.2 \text{ МС}$ ) методом импульсного лазерного нанесения на оптические, электрические и магнитные свойства арсенид-галлиевых структур. Показано, что молярная доля арсина около 2.5 мкмоль при формировании  $\delta$ -легированного марганцем слоя GaAs позволяет получать эпитаксиальные монокристаллические структуры с высокой дырочной проводимостью (сохраняющейся вплоть до низких температур  $\sim 10 \text{ К}$ ) и температурой фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик вблизи 40 К. Увеличение

содержания арсина до  $8 \mu\text{mol}$  или его отсутствие в потоке водорода приводит к значительному росту слоевого сопротивления в области температур ниже 150 К и снижению температуры Кюри.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания — проект № 8.1751.2017/ПЧ Министерства образования и науки России и при поддержке РФФИ (гранты № 17-37-80008\_мол\_эв\_а, 16-07-01102\_а).

## Список литературы

- [1] M. Holub, P. Bhattacharya. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40** (11), R179 (2007).
- [2] S.V. Zaitsev, V.D. Kulakovskii, M.V. Dorokhin, Yu.A. Danilov, P.B. Demina, M.V. Sapozhnikov, O.V. Vikhrova, B.N. Zvonkov. *Physica E*, **41** (4), 652 (2009).
- [3] A.M. Nazmul, S. Sugahara, M. Tanaka. *J. Cryst. Growth*, **251**, 303 (2003).
- [4] О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, М.В. Дорохин, Б.Н. Звонков, И.Л. Калентьева, А.В. Кудрин. *Письма ЖТФ*, **35** (14), 8 (2009).
- [5] И.Л. Калентьева, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, А.В. Кудрин, М.В. Дорохин, Д.А. Павлов, И.Н. Антонов, М.Н. Дроздов, Ю.В. Усов. *ФТП*, **51** (11), 1468 (2017).
- [6] E.F. Schubert, J.E. Cunningham, W.T. Tsang. *Sol. St. Commun.*, **63** (7), 591 (1987).
- [7] В.К. Васильев, Ю.В. Васильева, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, (4), 32 (2004).
- [8] B.N. Zvonkov, O.V. Vikhrova, Yu.A. Danilov, P.B. Demina, M.V. Dorokhin, V.V. Podol'skii, E.S. Demidov, Yu.N. Drozdov, M.V. Sapozhnikov. *J. Opt. Techn.*, **75** (6), 389 (2008).
- [9] K.S. Burch, J. Stephens, R.K. Kawakami, D.D. Awschalom, D.N. Basov. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 205208 (2004).
- [10] T. Wojtowicz, J.K. Furdyna, X. Liu, K.M. Yu, W. Walukiewicz. *Physica E*, **25**, 171 (2004).

Редактор Г.А. Оганесян

## Influence of the composition of the carrier gas during the growth of the delta-Mn layer on the electrical and magnetic properties of GaAs structures

*I.L. Kalentyeva, O.V. Vikhrova, Yu.A. Danilov, B.N. Zvonkov, A.V. Kudrin, I.N. Antonov*

Scientific Research Physico-Technical Institute of Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** The effect of arsine (from 0 to  $8 \mu\text{mol}$ ) content, fed to the reactor together with hydrogen to form delta-doped arsenide-gallium structures by pulsed laser sputtering of the Mn target was investigated. It was found that the molar fraction of arsine  $\sim 2.5 \mu\text{mol}$  in the reactor atmosphere during the formation of the delta-manganese-doped GaAs layer allows one to obtain single-crystal epitaxial structures with the lowest sheet resistance and the temperature of the ferromagnetic-paramagnetic phase transition near 40 K. Increasing the arsine content to  $8 \mu\text{mol}$  or its absence in the hydrogen flow leads to a significant increase of sheet resistance in temperature range below 150 K and a decrease in the Curie temperature. In the first case, this may be due to partial compensation of hole conduction by donor-type defects formed as a result of excess arsenic on the growing surface (arsenic atoms in Ga position or in interstitial positions). In the second case, when arsine is not fed into the reactor, the growth surface is likely to be enriched with gallium atoms, and this fact makes it difficult to incorporate Mn into the Ga sublattice.