

03,05

Исследование особенностей формирования и свойств полупроводников A^3B^5 , сильно легированных железом

© Ю.А. Данилов¹, А.В. Кудрин¹, В.П. Лесников¹, О.В. Вихрова¹, Р.Н. Крюков¹, И.Н. Антонов¹, Д.С. Толкачев¹, А.В. Алафердов², З.Э. Кунькова³, М.П. Темиряева³, А.Г. Темиряев³

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

² Center for Semiconductor Components and Nanotechnologies, State University of Campinas, Campinas, Brazil

³ Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

E-mail: danilov@nifti.unn.ru

Экспериментально исследованы слои полупроводников InAs, InSb и GaSb, сильнолегированных железом в процессе выращивания методом импульсного лазерного нанесения. Установлено, что наилучшими температурами для формирования слоев на подложках GaAs(100) являются 250°C (InSb:Fe), 300°C (InAs:Fe) и 350°C (GaSb:Fe). При высоких концентрациях Fe (более 10 at.%) слои обладают ферромагнитными свойствами, выражающимися в появлении петли гистерезиса на магнитопольных зависимостях сопротивления Холла, отрицательного магнетосопротивления и в некоторых случаях — намагниченности ферромагнитного типа при комнатной температуре измерений. Атомы железа не изменяют тип проводимости слоев; при этом слои InAs:Fe, InSb:Fe обладают проводимостью *n*-типа, а GaSb:Fe — *p*-типа за счет собственных точечных дефектов.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания — проект № 8.1751.2017/ПЧ Минобрнауки России и при поддержке РФФИ (гранты № 17-37-80008_мол_эв_а, 16-07-01102_а).

DOI: 10.21883/FTT.2018.11.46653.07NN

1. Введение

Полупроводниковые соединения A^3B^5 , легированные атомами *3d*-переходных элементов, могут проявлять ферромагнитные свойства. Достаточно подробно исследованы свойства слоев разбавленного магнитного полупроводника (Ga,Mn)As, сформированных методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии (НТ-МЛЭ) [1]. В этом соединении атомы Mn играют роль не только магнитных моментов, но и являются акцепторами в решетке GaAs, обеспечивая функционирование механизма косвенного обмена посредством свободных дырок. Кроме того, Mn является также акцептором и в других полупроводниках A^3B^5 (GaSb, InAs, InSb и др.). Имеются два фактора (температура Кюри ниже комнатной и *p*-тип проводимости слоев), которые представляют собой наиболее существенные ограничения для использования полупроводников A^3B^5 :Mn в приборах спинтроники.

В начале текущего десятилетия стали появляться результаты теоретических и немногочисленных экспериментальных исследований, свидетельствующих, что для получения ферромагнитных полупроводников A^3B^5 интерес представляет сильное легирование их железом. В 2012 г. группа из Токийского университета (М. Танака и др.) провела эксперименты с легированием полупроводников железом, и ими было показано [2], что в InAs атомы железа находятся в нейтральном состоянии, и для придания материалу ферромагнитных

свойств необходимо дополнительное легирование донорами; при этом обменное взаимодействие происходит посредством свободных электронов, а не дырок как в A^3B^5 :Mn. К настоящему моменту синтезированы и исследованы свойства, кроме InAs:Fe [3–5], соединений GaSb:Fe [6–8] и AlSb:Fe [9]. При этом остался целый ряд невыясненных вопросов, в частности: каков механизм обменного взаимодействия в слоях A^3B^5 :Fe; как влияет концентрация Fe на температуру Кюри T_C (для GaSb:Fe наблюдалось монотонное увеличение T_C вплоть до 340 К с ростом содержания Fe [8], а для AlSb:Fe [9] — снижение T_C от 40 до 10 К с увеличением содержания Fe от 10 до 14 at.%); как влияет концентрация свободных носителей (дырок или электронов) на ферромагнитные свойства слоев; как влияет метод получения слоев A^3B^5 :Fe на их свойства и механизм ферромагнетизма.

Очевидна практическая применимость ферромагнитного полупроводника *n*-типа для приборов спинтроники: при формировании ферромагнитных диодов с *p*–*n*-переходом, в качестве спинового инжектора в спиновых светоизлучающих диодах, спиновых полевых транзисторах (InAs:Fe), в качестве туннельного барьера с функцией спиновой фильтрации (AlSb:Fe [9]) и др. Наличие же ферромагнитного полупроводника с температурой Кюри выше 300 К переводит задачу создания приборов спинтроники в разряд ближайших перспектив. Отметим, что все цитированные работы сделаны с применением только одного метода — НТ-МЛЭ.

Представляет интерес исследовать возможность создания ферромагнитных полупроводников $A^3B^5:Fe$ альтернативным методом: методом импульсного лазерного нанесения (ИЛН), который был успешно использован для формирования других соединений, например, $A^3B^5:Mn$ [10] и $ZnO:Co$ [11,12].

2. Методика эксперимента

В настоящей работе представлены результаты исследований свойств слоев соединений A^3B^5 , легированных железом в процессе формирования методом импульсного лазерного нанесения в вакууме. Для испарения мишеней был использован YAG:Nd-лазер с длиной волны излучения 532 nm (длительность импульса 10 ns, энергия в импульсе ~ 250 mJ). Вращающаяся относительно сфокусированного лазерного пучка мишень была составная: пластина нелегированного полупроводника (InAs, GaSb, InSb) частично закрывалась сектором из высокочистого железа. След распыления вещества представлял собой окружность; отношение длины дуги распыляемого Fe к полной длине окружности (Y_{Fe}), служило оценкой концентрации примеси в синтезированном материале. Варьируемыми параметрами были: температура (T_g) подложки (*i*-GaAs(100)) и содержание Fe (обычно в диапазоне 0.08–0.25). Для времени нанесения 20 min типичная толщина слоев составляла около 40 nm. Для исследования свойств слоев использовались следующие методы: атомно-силовая микроскопия для изучения морфологии поверхности слоев (с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver-PRO-M-NT-MDT); спектроскопия отражения в диапазоне энергий кванта 1.5–6 eV (использовался прибор Agilent Cary 6000i); регистрация магнитолевых зависимостей сопротивления Холла и магнетосопротивления с применением криостата замкнутого цикла Janis CCS-300S/220 (в диапазоне температур 10–300 K); изучение магнитооптических эффектов Фарадея и Керра; измерения намагниченности при 300 K (с применением магнитометра переменного градиента магнитного поля).

Исследования магнитных свойств нанесенных слоев полупроводников $A^3B^5:Fe$ проводились также методом магнитно-силовой микроскопии (MCM) при помощи атомно-силового микроскопа SmartSPM (AIST-NT) с использованием зондов с пониженным магнитным моментом PPP-LM-MFMR (Nanosensors).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В процессе исследований было установлено, что кристаллическая структура изготовленных методом импульсного лазерного нанесения в вакууме слоев определяется, в первую очередь, температурой подложки. Эпитаксиальный рост происходит при значениях T_g , превышающих 200°C в случае формирования слоев InSb:Fe

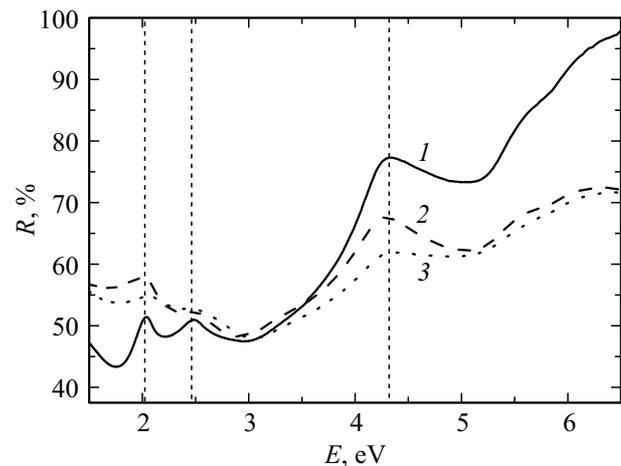


Рис. 1. Спектры оптического отражения структур со слоями GaSb (нелегированного и легированного Fe), выращенными при температуре $T_g = 400^\circ$: кривая 1 — нелегированный GaSb; 2 — GaSb:Fe с $Y = 0.13$; 3 — GaSb:Fe с $Y = 0.25$. Вертикальные линии показывают положение основных оптических переходов с энергиями, соответственно, 2.02, 2.47 и 4.33 eV.

и 250°C для полупроводников InAs:Fe и GaSb:Fe. На рис. 1 показаны спектры оптического отражения образцов со слоями GaSb и GaSb:Fe ($Y_{Fe} = 0.13$ и 0.25), выращенными при температуре подложки 400°C. Видно, что в спектрах отражения всех трех образцов присутствуют пики отражения, соответствующие межзонным переходам $\Lambda'_3 \rightarrow \Lambda_1$ (дублет с энергиями 2.02 и 2.47 eV) и $X_4 \rightarrow X_1$ (4.33 eV) [13]. Такой вид спектров отражения, характерный для монокристаллического полупроводника, сохраняется и для слоев GaSb, выращенных при 300 и 350°C.

Можно также отметить, что о достаточно высоком кристаллическом качестве нанесенных слоев свидетельствует и наблюдение фотолюминесценции (ФЛ). Например, при 77 K для слоя GaSb, нанесенного при $T_g = 350^\circ$ C, зарегистрирована полоса ФЛ при энергии кванта ≈ 0.80 eV. Очевидно, пик связан с рекомбинацией электронов при переходе электронов между мелкими донорами и мелкими акцепторами (ширина запрещенной зоны GaSb составляет именно 0.80 eV [14]).

АСМ-исследования показали, что на поверхности слоя $A^3B^5:Fe$ наблюдаются крупные образования с латеральным размером до нескольких микрометров и высотой, превышающей номинальную толщину слоя. Форма этих образований зависит от типа основного полупроводника, и в частности, при нанесении GaSb имеет форму тора диаметром до 15 и высотой до 1 μ km. Поверхностная плотность образований имеет порядок нескольких единиц на 10^4 cm^{-2} . Для случая нанесения GaSb геометрические характеристики образований не зависят от содержания железа вплоть до $Y_{Fe} = 0.25$. В области между этими образованиями морфология поверхности достаточно гладкая. Среднеквадратичное

значение шероховатости (RMS) составляет 1.4 nm для слоев нелегированного GaSb и несколько увеличивается для легированного Fe полупроводника до 2.7 nm (максимум для $Y_{Fe} = 0.25$). Появление крупных образований, вероятнее всего, связано со спецификой метода ИЛН: при падении мощного лазерного импульса на полупроводник образуется лазерная плазма (которая собственно и приводит к нанесению материала на подложку) и вследствие динамического удара — капли распыляемого материала, часть из которых достигает подложки. По-видимому, капли материала и формируют поверхностные образования.

В InSb:Fe отмечаются образования другого типа с нерегулярной формой (протуберанцы по терминологии [15]) и латеральным размером до 1–3 мкм. Их плотность составила порядка 10^4 cm^{-2} . Согласно исследованиям [14], в этих образованиях отмечается повышенное содержание элементов III группы периодической системы, что, вероятно, связано с встраиванием атомов Fe в подрешетку A^3 и вытеснением индия на поверхность растущего слоя.

Исследования электрических свойств показали, что тип проводимости слоя $A^3B^5:Fe$ не зависит от легирования железом и имеет p -тип в GaSb и n -тип в InAs и InSb. При этом концентрация свободных носителей определяется температурой выращивания слоя. В частности, для слоев GaSb слоевая концентрация дырок монотонно увеличивается от $2.6 \cdot 10^{13}$ до $5.9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ при изменении температуры выращивания от 200 до 400°C . При этом максимальной указанной температуре соответствует и наибольшая подвижность дырок $40 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Специально проведенные эксперименты с облучением слоев GaSb легкими ионами He^+ с энергией 40 keV (при этих условиях образуются преимущественно точечные дефекты) показали, что слоевая концентрация дырок монотонно увеличивается с дозой ионов и, например, при дозе $1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ достигает значений $(2.2\text{--}4.9) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Аналогичная ситуация имеет место и с электронами в InAs. Это свидетельствует о том, что исходная проводимость в нанесенных слоях исследуемых полупроводников A^3B^5 определяется собственными дефектами структуры матрицы (вероятнее всего, антиструктурными дефектами — Ga_{Sb} в GaSb [14] и As_{In} в InAs). В исходных слоях $A^3B^5:Fe$ повышенная концентрация собственных дефектов связана с особенностью метода ИЛН: облучение растущих слоев полупроводника частицами (ионами) лазерной плазмы, энергия которых может достигать нескольких сотен eV.

При достаточно больших концентрациях Fe эффект Холла в исследованных слоях $A^3B^5:Fe$ является аномальным, что проявляется в нелинейной магнитопольной зависимости холловского сопротивления, и в ряде случаев имеет петлю гистерезиса (например, для InAs:Fe с $T_g = 300^\circ\text{C}$ и $Y_{Fe} = 0.2$). На рис. 2 в качестве примера приведены магнитопольные зависимости сопротивления Холла для образца GaSb:Fe. Видно, что при 77 K образец явно ферромагнитный (при температуре

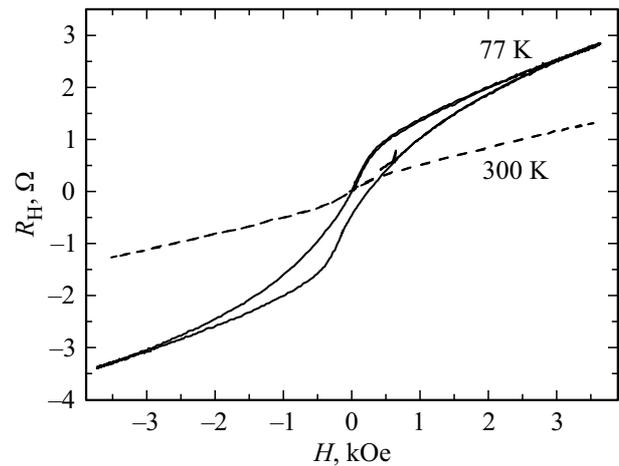


Рис. 2. Магнитопольные зависимости сопротивления Холла при 77 и 300 K для образца GaSb:Fe с содержанием железа 0.17, выращенного при 350°C .

150 K гистерезис остается, но петля гистерезиса сужается), а нелинейность сохраняется вплоть до комнатной температуры измерений. Для слоя GaSb:Fe, выращенного при 300°C , аномалия в эффекте Холла сохраняется также вплоть до комнатной температуры измерений.

Для слоев GaSb:Fe, выращенных при 200 и 250°C , по спектрам отражения отмечается потеря кристаллическости при выращивании, а эффект Холла практически не измеряется, хотя слоевое сопротивление минимальное (1100 Ohm/sq) из серии образцов с варьированием T_g .

Температурная зависимость сопротивления слоев соединений $A^3B^5:Fe$ носит полупроводниковый характер, то есть, сопротивление монотонно увеличивается при снижении температуры в исследованном диапазоне температур (300–10 K).

При комнатной температуре выполнены также измерения эффекта Фарадея (на длине волны 0.98 мкм) и намагниченности (в поле до 1700 Oe). Они демонстрировали для высоких концентраций Fe гистерезисные магнитопольные зависимости, соответственно, угла Фарадея и намагниченности.

Результаты выполненных нами ранее гальваномагнитных измерений слоев InAs:Fe и InSb:Fe приведены в работах [16] и [15,17], соответственно. Резюмируя эти и приведенные в настоящей работе данные (в основном по GaSb:Fe), можем утверждать, что аномальный эффект Холла с петлей гистерезиса, регистрируемое отрицательное магнетосопротивление, нелинейные магнитопольные зависимости эффекта Фарадея и намагниченности свидетельствуют о ферромагнитном упорядочении в соединениях $A^3B^5:Fe$, причем эффект не зависит от типа проводимости матрицы. Температура Кюри слоев $A^3B^5:Fe$ определяется температурой выращивания слоя и содержанием Fe и при $Y_{Fe} \geq 0.2$ достигает 300 K.

Обратим особое внимание на результаты исследования методами атомно-силовой и магнито-силовой мик-

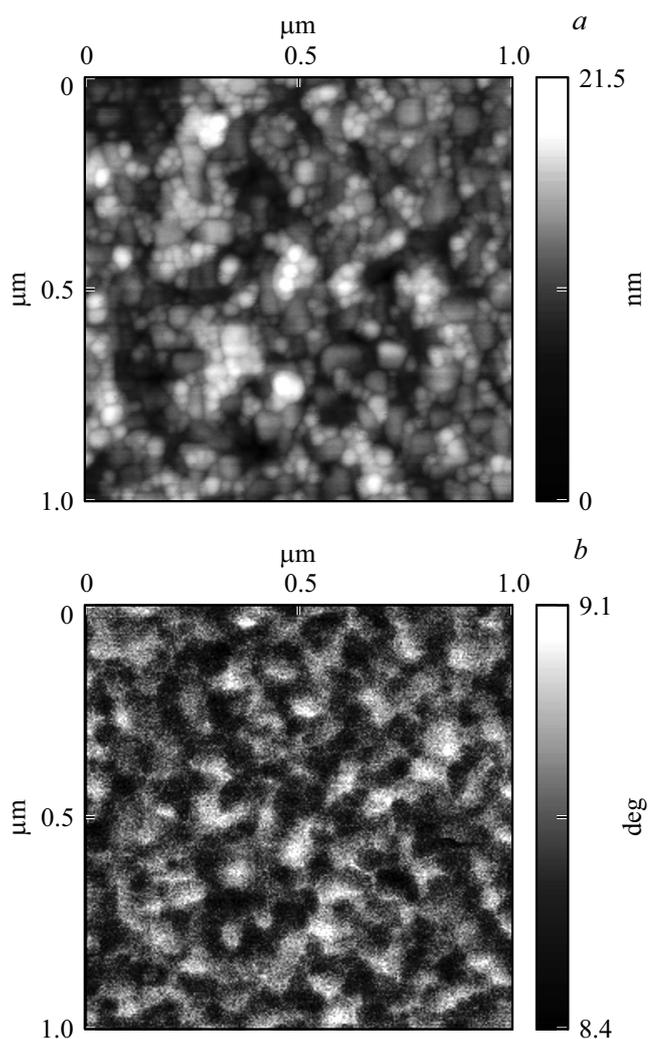


Рис. 3. Атомно-силовое (*a*) и магнитосиловое (*b*) изображения одного и того же участка поверхности слоя GaSb:Fe, выращенного при 400°С и $Y_{\text{Fe}} = 0.25$.

роскопии поверхности слоев GaSb:Fe, приведенные на рис. 3. Видно, что на поверхности присутствуют не отдельные магнитные частицы, а доменная структура (рис. 3, *b*), которая никак не коррелирует с шероховатостью поверхности (рис. 3, *a*). Это дополнительно свидетельствует о собственном (не кластерном) механизме ферромагнетизма в слоях GaSb:Fe. В этом магнито-силовом исследовании также показано, что крупные частицы (формы тора) не обладают магнитным контрастом.

4. Заключение

Экспериментально показано, что при высоких концентрациях Fe (более 10 at.%) слои полупроводников InSb, InAs, GaSb, сформированные методом импульсного лазерного нанесения, обладают ферромагнитными свойствами, выражающимися в появлении петли гистерезиса

на магнитолевых зависимостях сопротивления Холла, отрицательного магнетосопротивления и в некоторых случаях — намагниченности ферромагнитного типа при комнатной температуре измерений. В слоях GaSb:Fe механизм ферромагнетизма — собственный (т.е. не кластерный). Более точное описание механизма обменного взаимодействия во всем семействе полупроводников A^3B^5 :Fe требует дальнейших исследований.

Перспективы приборного применения железосодержащих разбавленных магнитных полупроводников могут быть связаны с возможностью отдельного управления концентрацией магнитных моментов атомов примеси и типом проводимости (использование дополнительного введения донорной или акцепторной примеси).

Список литературы

- [1] T. Dietl, H. Ohno. *Rev. Mod. Phys.* **86**, 187 (2014).
- [2] P.N. Hai, L.D. Anh, S. Mohan, T. Tamegai, M. Kodzuka, T. Ohkubo, K. Hono, M. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 182403 (2012).
- [3] P.N. Hai, L.D. Anh, M. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 252410 (2012).
- [4] L.D. Anh, P.N. Hai, M. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 042404 (2014).
- [5] D. Sasaki, L.D. Anh, P.N. Hai, M. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 142406 (2014).
- [6] N.T. Tu, P.N. Hai, L.D. Anh, M. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 132402 (2014).
- [7] N.T. Tu, P.N. Hai, L.D. Anh, M. Tanaka. *Phys. Rev. B* **92**, 144403 (2015).
- [8] N.T. Tu, P.N. Hai, L.D. Anh, M. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.* **108**, 192401 (2016).
- [9] L.D. Anh, D. Kaneko, P.N. Hai, M. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 232405 (2015).
- [10] Б.Н. Звонков, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Ю.Н. Дроздов, А.В. Кудрин, М.В. Сапожников. *ФТТ* **52**, 2124 (2010).
- [11] Q. Liu, C.L. Yuan, C.L. Gan, G.C. Han. *J. Appl. Phys.* **110**, 033907 (2011).
- [12] A.S. Kuz'mina, A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, N.S. Perov, E.A. Gan'shina, L.A. Makarova, A.S. Semisalova, A.G. Schneider, M.P. Kuz'min, S.S. Kolesnikov. *Mater. Chem. Phys.* **198**, 291 (2017).
- [13] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников*. Наука, М. (1977). 368 с.
- [14] P.S. Dutta, H.L. Bhat, V. Kumar. *J. Appl. Phys.* **81**, 5821 (1997).
- [15] A.V. Kudrin, Yu.A. Danilov, V.P. Lesnikov, M.V. Dorokhin, O.V. Vikhrova, D.A. Pavlov, Yu.V. Usov, I.N. Antonov, R.N. Kriukov, A.V. Alafedov, N.A. Sobolev. *J. Appl. Phys.* **122**, 183901 (2017).
- [16] А.В. Кудрин, Ю.А. Данилов, В.П. Лесников, Е.А. Питиримова. *ПЖТФ* **42**, 2, 63 (2016).
- [17] А.В. Кудрин, Ю.А. Данилов, В.П. Лесников, О.В. Вихрова, Д.А. Павлов, Ю.В. Усов, Е.А. Питиримова, И.Н. Антонов. *ФТТ* **59**, 2200 (2017).

Редактор К.В. Емцев