## Исследования структуры ферромагнитного слоя GaMnSb

© А.И. Бобров, Е.Д. Павлова<sup>¶</sup>, А.В. Кудрин, Н.В. Малехонова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603600 Нижний Новгород, Россия

(Получена 22 апреля 2013 г. Принята к печати 30 апреля 2013 г.)

Исследована кристаллическая структура и состав пленки GaMnSb, полученной на подложке GaAs (100) методом осаждения из лазерной плазмы в потоке водорода при температуре  $400^{\circ}$ C. Обнаружено образование включений GaMn в матрице GaSb: Mn, в стехиометрическом соотношении Ga<sub>162.5</sub>Mn<sub>101.5</sub>.

#### 1. Введение

Ферромагнитные пленки на основе полупроводников А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup>, содержащие примесь марганца, широко исследуются в связи с их потенциальным применением в спинтронике. Однако проявление ферромагнитных свойств таких структур наблюдается в большинстве случаев лишь при температурах значительно ниже комнатной, что осложняет их использование для прикладных целей. В частности, для наиболее исследуемого твердого раствора GaMnAs температура Кюри T<sub>c</sub> не превышает 190 К [1]. В настоящее время с целью преодоления этой проблемы внимание исследователей сосредоточено на изучении других полупроводниковых соединений группы А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>, легированных Мп. Одним из них является твердый раствор GaMnSb [2]. Однако в слоях однофазных твердых растворов GaMnSb, где атомы Mn занимают преимущественно узлы галлия и являются акцепторами, достигнутые температуры Кюри не превышают 25 К [3]. В случае периодических систем с δ-слоями Mn в матрице GaSb (так называемых дискретных сплавов) величина T<sub>c</sub> составляет 40–50 К [4]. Предполагается, что добиться проявления феррромагнитных свойств в полупроводниковых пленках при более высоких температурах позволит повышение концентрации Mn. Однако при введении Mn в значительных дозах и/или повышении ростовой температуры наблюдается формирование фазовых включений, природа и свойства которых на сегодняшний день активно обсуждаются [5,6]. Наиболее часто в качестве дополнительных фаз в слоях GaMnSb выступают ферромагнитные кластеры MnSb с гексагональной структурой [5,7–9].

Целью данной работы являлось исследование особенностей кристаллической структуры пересыщенного марганцем слоя GaMnSb, полученного путем лазерного распыления твердотельных мишеней GaSb и Mn в потоке водорода.

#### 2. Методика эксперимента

Для выращивания слоя GaMnSb толщиной ~ 100 нм применялся метод периодического распыления мишеней металлического Mn и нелегированного GaSb AИГ:Nd-лазером, работающим в режиме модулированной доб-

ротности на длине волны 1.06 мкм. Количество вводимого марганца характеризовалось технологическим параметром  $Y_{\rm Mn} = t_{\rm Mn}/(t_{\rm GaSb} + t_{\rm Mn})$ , где  $t_{\rm Mn}$  и  $t_{\rm GaSb}$  — времена распыления мишеней Mn и GaSb соответственно. Содержание марганца в исследуемой структуре составляло  $Y_{\rm Mn} = 0.33$ . Нанесение GaMnSb на подложку полуизолирующего GaAs с ориентацией (100) осуществлялось при температуре 400°C в потоке газа-носителя водорода. Особенности реализации использованного метода, а также результаты исследования структурных и магнитных свойств слоев GaMnSb изложены в работах [10,11].

Полученная структура была исследована методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), реализованными на ее поперечном срезе. Подготовка последнего осуществлялась по стандартной технологии на оборудовании фирмы "Gatan", описанном в [12].

Структурные исследования проводились при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F, работающего при ускоряющем напряжении 200 кэВ. Снимки высокого разрешения обрабатывались в программе Digital Micrograph. Элементный состав определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), реализованным посредством детектора X-max компании Oxford Instruments, смонтированного на описанном выше микроскопе. Обработка рентгеновских спектров и управление детектором производились в программе INCA TEM Energy. Формирование карт распределения химических элементов, а также определение локального состава исследуемого объекта реализовывались в режиме сканирующего просвечивающего электронного микроскопа (СПЭМ), совмещенного вместе с системой позиционирования EDS-детектора. При этом использовался электронный зонд размером 0.7 нм.

#### 3. Результаты и их обсуждения

На рис. 1, a приведен обзорный снимок исследуемой структуры, полученный в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, который нетрудно сопоставить с картами распределения элементного состава, изображенными на рис. 1, b-d. На представленных изображениях видно, что в областях, отличающихся темным контрастом, имеет место преимущественная локализация марганца в сочетании с почти полным

<sup>¶</sup> E-mail: KatrinaOnli@rambler.ru



**Рис. 1.** Обзорный СПЭМ-снимок слоя GaMnSb (a) и полученные методом EDS карты распределения Mn (b), Sb (c), Ga (d).

отсутствием сурьмы. Распределение галлия носит равномерный характер по всей эпитаксиальной структуре.

Локальный количественный анализ показал, что содержание марганца непосредственно во включениях, отмеченных на рис. 1, а цифрой II, оказалось на уровне  $(32 \pm 5)$  ат%, концентрация галлия составила  $(68 \pm 5)$  ат%. Сурьмы же в этих областях обнаружено не было. При этом был зафиксирован следующий состав матрицы (область, отмеченная на рис. 1, а цифрой I): Mn —  $(2.0 \pm 1.8)$  at%, Ga —  $(57 \pm 1)$  at%, Sb —  $(40 \pm 3)$  ат%. Некоторое нарушение стехиометрического соотношения галлия и сурьмы можно объяснить напылением галлия в процессе прецизионного ионного травления за счет переноса части распыленного материала с подложки в область исследований. В рамках данной гипотезы отсутствие мышьяка в исследованной пленке может быть связано с тем, что этот химический элемент способен образовывать летучие соединения с остаточными газами в камере прецизионного ионного травления и вследствие этого не участвовать в массопереносе.

Таким образом, на основании данных элементного анализа можно сделать вывод об образовании в исследуемой структуре включений GaMn в матрице GaSb:Mn. На это также указывают результаты цифровой обработки снимков высокого разрешения. Она заключалась в проведении фурье-преобразования в программе Digital Micrograph по распределению интенсивности на снимках атомного разрешения (рис. 2, *a*) в областях, отмеченных цифрами I и II. В результате этой операции были получены картины (рис. 2, *b*, *c*), характеризующие совокупность пространственных частот, присутствующих на ПЭМ-

Соединение	Рефлекс	Табличный параметр, Å	Эксперимент, Å
GaSb [110]	$[[\bar{1}11]] \\ [[002]] \\ [[\bar{2}20]] \\ [[\bar{1}13]] \\ [[\bar{2}24]]$	3.43 2.97 2.1 1.79 1.21	$\begin{array}{c} 3.40 \pm 0.08 \\ 2.99 \pm 0.07 \\ 2.10 \pm 0.02 \\ 1.79 \pm 0.04 \\ 1.21 \pm 0.01 \end{array}$
GaMn [Ī01]	[[010]] [[101]] [[111]] [[212]] [[313]]	12.66 11.26 8.4 5.14 3.6	$\begin{array}{c} 12.40 \pm 0.18 \\ 11.32 \pm 0.32 \\ 8.50 \pm 0.23 \\ 5.26 \pm 0.13 \\ 3.6 \pm 0.08 \end{array}$

Результаты расшифровки электронограммы на рис. 3

снимке. Физический смысл этих изображений аналогичен классическим электронограммам (для подтверждения этого нами также был поставлен и дифракционный эксперимент в режиме микродифракции — см. рис. 3). Их индицирование позволило сделать вывод о том, что включения GaMn присутствуют в исследуемой струк-



**Рис. 2.** ПЭМ-снимок границы между GaSb: Mn (I) и включением Ga<sub>162.5</sub>Mn<sub>101.5</sub> (II) (a) и карты пространственных частот в областях I (b), II (c).

Физика и техника полупроводников, 2013, том 47, вып. 12



**Рис. 3.** Электронограмма, полученная в режиме микродифракции от пленки GaSb:Mn с включением GaMn. Указаны рефлексы, соответствующие антимониду галлия (квадраты) и галлиду марганца (окружности).

туре в стехиометрическом соотношении Ga<sub>162.5</sub>Mn<sub>101.5</sub> (галлид марганца [13]) и соединение обладает тетрагональной элементарной ячейкой. На это указывают следующие наблюдения: во-первых, совпадение измеренных нами межплоскостных расстояний с данными, опубликованными в работе [13] (см. таблицу); во-вторых, совпадение симметрии электронограмм от исследуемого соединения GaMn с моделированной дифракционной картиной от Ga<sub>162.5</sub>Mn<sub>101.5</sub> в ориентации [101] (моделирование осуществлялось по данным [13]); в-третьих, отсутствие описания в известной нам литературе [14-16] другого соединения с аналогичными кристаллографическими параметрами и близким стехиометрическим соотношением между Ga и Mn. В литературе также нет описания и иного структурного типа соединения Ga<sub>162.5</sub>Mn<sub>101.5</sub>, кроме как рассматриваемого в этой работе.

Необходимо особо отметить, что кристаллическая решетка соединения  $Ga_{162.5}Mn_{101.5}$  когерентно сопрягается с решеткой GaSb в плоскости эпитаксиального роста (001) последней. Этот эффект наглядно иллюстрирует электронограмма на рис. 3. Можно заметить, что вектор обратной решетки, соответствующий семейству плоскостей типа (220) GaSb, ровно в 6 раз длиннее вектора до узла обратного пространства [[010]]  $Ga_{162.5}Mn_{101.5}$ . Это означает, что период кристаллической решетки  $Ga_{162.5}Mn_{101.5}$  между плоскостями типа (010) равен ровно шести периодам, характерным для плоскостей типа (220) антимонида галлия (см. таблицу). Вместе с тем для плоскостей типа (060) галлида марганца имеет место полное соответствие параметров кри-

сталлических решеток этих двух материалов. Благодаря этой особенности открывается перспектива осуществления гетероэпитаксиального роста галлида марганца на антимониде галлия.

#### 4. Заключение

Таким образом, при помощи методов просвечивающей электронной микроскопии исследован слой GaMnSb, полученный методом лазерного осаждения в потоке водорода. В результате установлено, что в матрице GaSb образуются включения GaMn в стехиометрическом соотношении Ga<sub>162.5</sub>Mn<sub>101.5</sub>. При этом формирование галлида марганца в матрице антимонида галлия имеет ориентированный характер, определяемый идентичными параметрами кристаллических решеток этих двух материалов в направлениях [010] и [220] соответственно. Этот факт указывает на принципиальную возможность осуществления гетероэпитаксии галлида марганца на GaSb (001).

### Список литературы

- L. Chen, S. Yan, P.F. Xu, J. Lu, W.Z. Wang, J.J. Deng, X. Qian, Y. Ji, J.H. Zhao. Appl. Phys. Lett., 95, 182 505 (2009).
- [2] E. Abe, F. Matsukura, H. Yasuda, Y. Ohno, H. Ohno. Physica E, 7 (3–4), 981 (2000).
- [3] F. Matsukura, E. Abe, H. Ohno. J. Appl. Phys., **87**, 6442 (2000).
- [4] X. Chen, M. Na, M. Cheon, S. Wang, H. Luo, B.D. McCombe, X. Liu, Y. Sasaki, T. Wojtowicz, J.K. Furdyna, S.J. Potashnik, P. Schiffer. Appl. Phys. Lett., 81, 511 (2002).
- [5] H. Luo, G.B. Kim, M. Cheon, X. Chen, M. Na, S. Wang, B.D. McCombe, X. Liu, Y. Sasaki, T. Wojtowicz, J.K. Furdyna, G. Boishin, L.J. Whitman. Physica E, 20, 338 (2004).
- [6] P. Maliadevan, A. Zunger. Phys. Rev. B, 68, 075 202 (2003).
- [7] E. Abe, F. Matsukura, H. Yasuda, Y. Ohno, H. Ohno. Physica E, 7, 981 (2000).
- [8] H. Akinaga, M. Mizuguchi, T. Manago, T. Sato, H. Kuramochi, K. Ono, H. Ofuchi, M. Oshima. Physica E, 10, 447 (2001).
- [9] M. Mizuguchi, H. Akinaga, K. Ono, M. Oshima. Appl. Phys. Lett., 76, 1743 (2000).
- [10] 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).
- [11] Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, А.В. Кудрин, О.В. Вихрова, С.М. Планкина, В.С. Дунаев, А.В. Нежданов, Ю.Н. Дроздов, М.В. Сапожников. Изв. РАН. Сер. физ., 76, 199 (2012).
- [12] User's Guide: Precision Ion Polishing System (Gatan inc., rev. 3.11.1998).
- [13] M. Boström, S. Hovmöller. J. Solid State Chem., 153, 398 (2000).
- [14] O. Gourdon, G.J. Miller. J. Solid State Chem., 173, 137 (2003).
- [15] Sang-Hwan Kim, M. Bostroem, Dong-Kyun Seo. J. Amer. Chem. Soc., 130 (4), 1384 (2008).
- [16] M. Bostroem, S. Hovmoeller. J. Alloys Comp., 314, 154 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

# Structural investigations of the ferromagnetic GaMnSb layer

A.I. Bobrov, E.D. Pavlova, A.V. Kudrin, N.V. Malehonova

N.I. Lobachevsky State University of Nizhniy Novgorod, 603600 Nizhniy Novgorod, Russia

**Abstract** The crystal structure and composition of GaMnSb layer on a GaAs (100) substrate obtained by laser synthesis at 400°C have been investigated. The formation of inclusions GaMn in the matrix GaSb:Mn in stoichiometric composition Ga<sub>162.5</sub>Mn<sub>101.5</sub> was found.