

Ферромагнетизм и аномальный транспорт в GaAs, легированном имплантацией ионов Mn и Mg

© В.А. Кульбачинский[¶], П.В. Гурин, Ю.А. Данилов[†], Е.И. Малышева[†], Y. Horikoshi*, К. Onomitsu*

Московский государственный университет (кафедра физики низких температур),
119992 Москва, Россия

[†] Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета,
603950 Нижний Новгород, Россия

* School of Science and Engineering, Waseda University,
3-4-1, Okubo, Tokyo 169-8555, Japan

(Получена 10 октября 2006 г. Принята к печати 24 октября 2006 г.)

Синтезированы и исследованы слои GaAs, легированного имплантацией ионов Mn, а также ионов Mg для увеличения концентрации дырок. Измерения с помощью SQUID-магнетометра показали наличие ферромагнетизма при температурах до 400 К, что связывается с образованием в результате высокотемпературного отжига наряду с твердым раствором $Ga_{1-x}Mn_xAs$ кластеров MnAs и Mn_yGa_{1-y} . При температурах от 4.2 до 200 К наблюдался аномальный эффект Холла. При увеличении температуры от 4.2 К колоссальное отрицательное магнетосопротивление переходило в гигантское положительное при $T \approx 35$ К.

PACS: 73.50.Jt, 73.61.Ey, 75.47.-m, 75.50.Pp

1. Введение

Легированный Mn полупроводник GaAs является новым разбавленным магнитным полупроводником (РМПП), важным для применения в спинтронике [1,2]. Наиболее распространенным методом создания слоев $Ga_{1-x}Mn_xAs$ является низкотемпературная молекулярно-лучевая эпитаксия (НТ-МЛЭ) при пониженной до 250–275°C температуре выращивания [3]. Было показано, что температура ферромагнитного фазового перехода (температура Кюри T_c) в твердых растворах $Ga_{1-x}Mn_xAs$ составляет ~ 110 К для содержания Mn $x \approx 0.05$ [4]. Также было установлено, что величина T_c в слоях РМПП может расти при увеличении как концентрации дырок, так и концентрации магнитных ионов [5,6]. Увеличение дырочной концентрации в слоях $Ga_{1-x}Mn_xAs$ может достигаться двумя приемами. Первый метод состоит в использовании низкотемпературного (190–300°C) длительного отжига [6,7], причем достигнутое значение T_c составило 150–170 К [6,8]. Эффект отжига связывается либо с уменьшением концентрации атомов марганца в междоузлиях Mn_i (являющихся в этих решеточных положениях донорами) [7], либо с распадом при отжиге парамагнитных комплексов Mn–As [9]. Второй метод увеличения концентрации дырок в РМПП заключается в дополнительном их легировании акцепторами [10]. Увеличение T_c при совместном легировании арсенида галлия углеродом и Mn по сравнению со случаем GaMnAs было подтверждено экспериментально в [11]. Следует отметить, что при совместном легировании GaAs марганцем и другой акцепторной примесью, Be, [12] эффект был такой же, как и при дополнительном введении доноров (Sn) [13]: подавление ферромагнетизма. Подобное действие бериллия при совместном легировании с Mn было объяснено формиро-

ванием примесных комплексов Be–Mn [14]. Преодолеть этот недостаток удалось при использовании одной из модификаций метода молекулярно-лучевой эпитаксии, так называемого метода миграционно-ускоренной эпитаксии (migration-enhanced epitaxy), за счет пространственно-селективного легирования арсенида галлия Mn и Be в виде δ -слоев [14,15].

2. Образцы и методика измерений

Перспективным методом получения РМПП является ионная имплантация. Этот метод успешно использовался для получения ферромагнитных слоев с дырочной проводимостью GaMnP [16] и GaMnAs [17–19]. При имплантации в GaAs ионов Mn, однако, возникает проблема, аналогичная появляющейся в методе НТ-МЛЭ: невысокая концентрация дырок из-за образования компенсирующих дефектов донорного типа. Кроме упомянутых выше межузельных атомов Mn_i , в случае НТ-МЛЭ компенсирующими дефектами могут быть межузельные атомы мышьяка As_i и, главным образом, антиструктурные дефекты As_{Ga} [20–22]. В случае же ионной имплантации компенсирующие дефекты донорного типа — это остаточные (выжившие после отжига) глубокие доноры As_{Ga} , в принципе образующиеся непосредственно в актах торможения ионов [23]. Однако ионная имплантация предоставляет замечательную возможность совместного легирования Mn и акцепторной примесью путем последовательного их внедрения в одном процессе. В литературе такой прием до сих пор не обсуждался.

В настоящей работе исследовались магнитные и гальваномагнитные свойства образцов полуизолирующего GaAs (100), легированных имплантацией ионов Mn и Mg. Последняя примесь является традиционным акцептором в GaAs.

[¶] E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

Все исследованные структуры были сформированы имплантацией ионов Mn^+ с одинаковой энергией 100 кэВ и одной дозой 10^{16} см^{-2} . Энергия ионов Mg^+ при дополнительной имплантации, используемой для увеличения концентрации дырок в слоях, составляла 45 кэВ и была подобрана так, чтобы максимумы распределений ионов Mn^+ и Mg^+ в GaAs совпадали. На рис. 1 приведены профили распределений атомов Mn и Mg (объемные концентрации атомов C_{at} в зависимости от расстояния от поверхности x — кривые 1 и 2 соответственно), рассчитанные по программе TRIM (the Transport of Ions in Matter). Дозы имплантации составляют 10^{16} и 10^{15} см^{-2} соответственно.

Образцы различались дозой имплантированного Mg и температурой отжига. Дозы дополнительно имплантированного Mg и некоторые параметры образцов приведены в таблице. Образцы подвергались быстрому термическому отжигу в течение 10 с при температуре T_a из диапазона от 700 до 800°C. Без дополнительной имплантации Mg сопротивление образцов R_s быстро возрастает при понижении температуры (T), достигая значений $\sim 2.4 \cdot 10^7 \text{ Ом}/\square$ при $T = 77 \text{ К}$ (см. таблицу, образец 1). Увеличение температуры отжига с 700 до 800°C несколько уменьшает R_s (см. таблицу, образец 5), но при $T < 50 \text{ К}$ носители тока полностью вымерзают (см. далее). Только дополнительная имплантация Mg понижает R_s в десятки раз (см. таблицу), и сопротивление становится измеримым вплоть до низких температур.

Дозы ионно-имплантированного Mg, температуры отжига исследованных образцов T_a и сопротивление на квадрат R_s сформированных слоев при разных температурах измерений

№ образцов	Доза ионов Mg^+ , 10^{14} см^{-2}	T_a , °C	R_s , Ом/ \square		
			300 К	77 К	4.2 К
1	0	700	$3.93 \cdot 10^3$	$2.36 \cdot 10^6$	—
5	0	800	$1.30 \cdot 10^3$	$1.20 \cdot 10^4$	—
13	3	800	$1.27 \cdot 10^3$	$9.10 \cdot 10^3$	—
14	10	700	$5.07 \cdot 10^3$	$2.95 \cdot 10^4$	—
15	10	725	$2.90 \cdot 10^3$	$8.70 \cdot 10^3$	—
16	10	750	$2.38 \cdot 10^3$	$2.05 \cdot 10^4$	$2.95 \cdot 10^7$

Поверхность образцов исследовалась методами атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии при комнатной температуре с использованием установки Solver Pro производства компании NT-MDT. Обнаружено, что на поверхности имплантированного ионами Mn^+ и отожженного GaAs сформированы кластеры высотой до 50 нм и диаметром до 300 нм (рис. 2, *a*). В случае совместной имплантации Mn^+ и Mg^+ и отжига при $T_a = 750^\circ\text{C}$ часть кластеров показывает магнитный контраст (рис. 2, *b*).

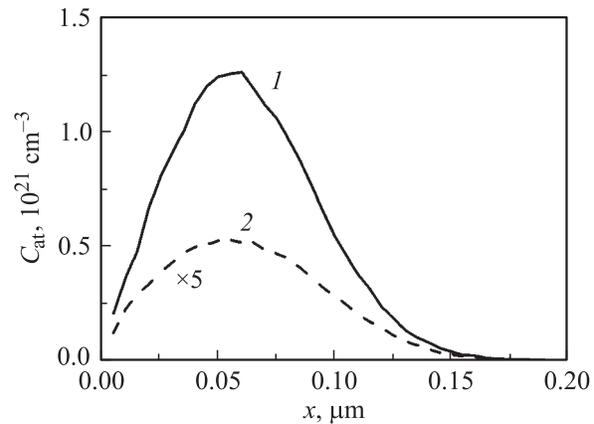


Рис. 1. Профили распределений атомов Mn (1, энергия ионов 100 кэВ) и Mg (2, энергия ионов 45 кэВ), рассчитанные по программе TRIM. Дозы имплантации: 1 — 10^{16} см^{-2} и 2 — 10^{15} см^{-2} . Значения на кривой 2 увеличены в 5 раз.

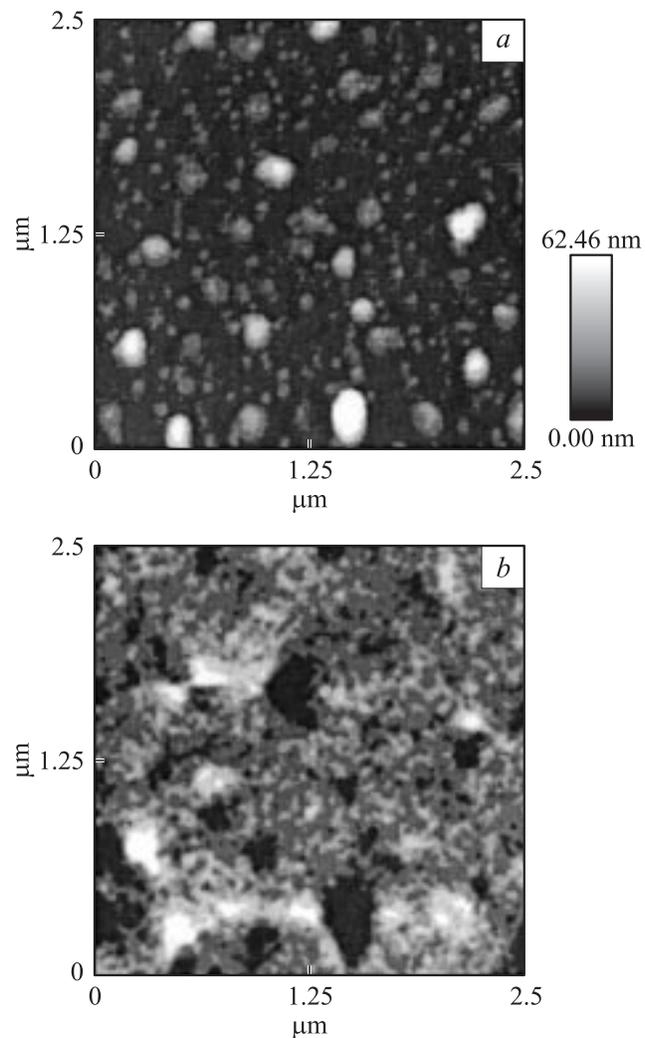


Рис. 2. Изображение участка поверхности образца 16, полученное в атомно-силовом микроскопе, (*a*) и тот же участок поверхности при сканировании в магнитном силовом микроскопе (*b*) при комнатной температуре.

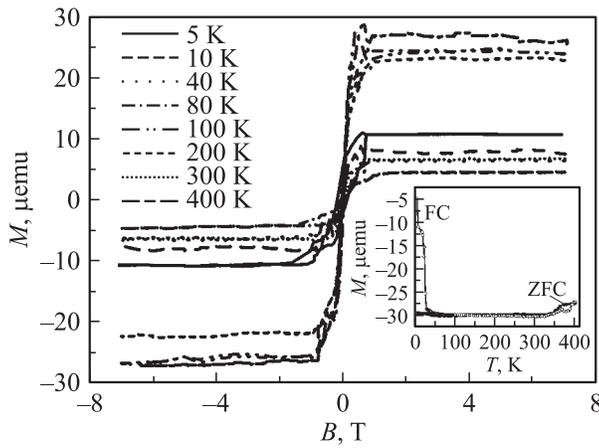


Рис. 3. Зависимость намагниченности M от магнитного поля B для разных температур. На вставке — кривые намагниченности при охлаждении образца 16 без магнитного поля (ZFC) и в магнитном поле (FC).

3. Результаты измерений и обсуждение

3.1. Магнитные свойства

Магнитный момент образцов измерялся сквид-магнетометром Quantum Design Co. Ltd. в интервале температур $T = 4.2\text{--}400$ К в магнитном поле B до 7 Тл, приложенном параллельно поверхности образца. Во всем исследованном интервале температур вплоть до 400 К (ограничение магнетометра) наблюдались петли гистерезиса, характерные для ферромагнетика (рис. 3). Измерение температурной зависимости намагниченности M (см. вставку на рис. 3) после охлаждения образца в магнитном поле (FC) и нулевом магнитном поле (ZFC) показывает ферромагнитный переход при $T \approx 50$ К, характерный для твердых растворов $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$.

Однако и при более высоких температурах в образцах наблюдается ферромагнетизм. Структура и фазовый состав исследованных в настоящей работе образцов изучались авторами работы [19]. Ферромагнетизм при более высоких температурах, $T > 50$ К, связан с наличием ферромагнитных кластеров MnAs и $\text{Mn}_y\text{Ga}_{1-y}$, которые наблюдались в исследованных образцах [19]. Температура Кюри для объемного MnAs составляет ~ 315 К, что наблюдается в виде особенности на температурной зависимости магнитного момента. В интервале температур 50–315 К намагниченность насыщения определяется в основном ферромагнитными кластерами MnAs и $\text{Mn}_y\text{Ga}_{1-y}$. Наличие петли гистерезиса при $T > 315$ К указывает на существование также ферромагнитных кластеров $\text{Mn}_y\text{Ga}_{1-y}$. Отметим, во-первых, что поверхностные кластеры, наблюдаемые в имплантированном ионами марганца и отожженном GaAs, имеют состав, близкий к GaMn [19]. Во-вторых, температура Кюри в $\text{Mn}_y\text{Ga}_{1-y}$ увеличивается с ростом содержания Mn и, например, при $y = 0.56$ составляет уже 600 К [24].

Можно полагать, что, хотя Mn имеет неоднородное распределение по глубине (описываемое приблизительно гауссианой [25]), имплантированный слой после отжига представляет собой матрицу $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, которая содержит захороненные кластеры MnAs и поверхностные кластеры $\text{Mn}_y\text{Ga}_{1-y}$. [19]. В исследованных неоднородных слоях имеет место как индуцированный дырками дальний магнитный порядок магнитных моментов Mn в $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, так и ферромагнетизм кластеров MnAs и $\text{Mn}_y\text{Ga}_{1-y}$. Как следует из температурной зависимости магнитного момента, дальний ферромагнитный порядок подавляется при $T_c \approx 50$ К, т.е. при значении T_c , достаточно типичном для магнетизма в однородных пленках $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, полученных эпитаксиальными методами [20].

3.2. Аномальный эффект Холла

Во всех исследованных образцах наблюдается p -тип проводимости. При понижении температуры сопротивление R_s увеличивается, и при $T \approx T_c$ наблюдается характерный для ферромагнитного перехода в $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ пик или излом зависимости $R_s(T)$ [26] (рис. 4).

Одним из методов обнаружения спин-поляризованных носителей является аномальный эффект Холла (АЭХ). Зависимость холловского сопротивления R_H от магнитного поля описывается следующей формулой:

$$R_H = R_n B + R_a \mu_0 M,$$

где R_n — нормальный (линейный) коэффициент Холла, R_a — аномальный коэффициент, связанный с намагниченностью образца, μ_0 — магнитная постоянная. Экспериментально АЭХ проявляется в отклонении зависимости от линейной (штриховые прямые на рис. 5) и выходе на линейную зависимость после насыщения намагниченности образца. В исследованных образцах аномальный эффект Холла наблюдается до ~ 200 К и отражает влияние магнитной фазы в образце на транспорт

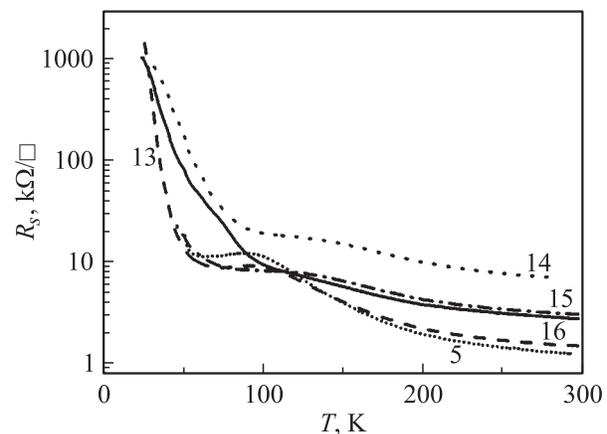


Рис. 4. Температурные зависимости сопротивления R_s исследованных образцов (номера образцов указаны).

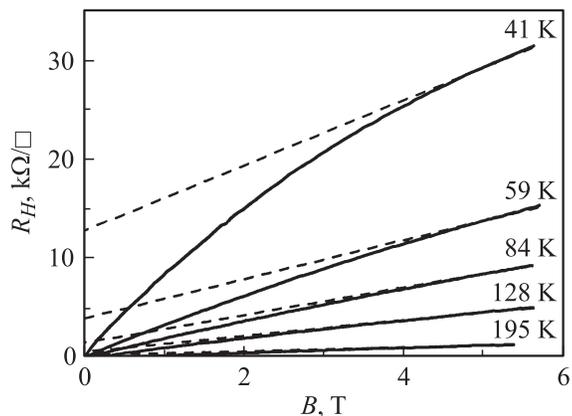


Рис. 5. Зависимость холловского сопротивления R_H от величины индукции магнитного поля B в образце 14 при разных температурах. Штриховые линии — линейная аппроксимация в больших магнитных полях.

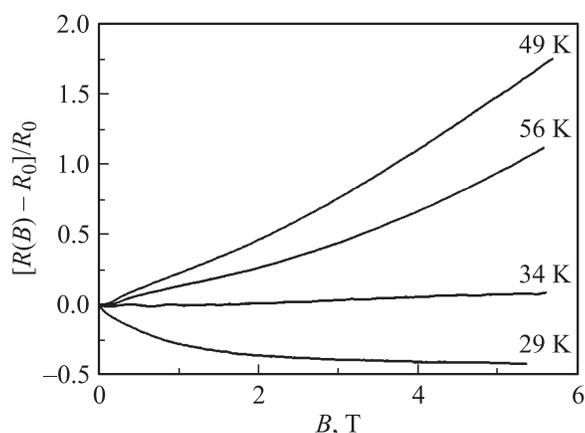


Рис. 6. Относительное магнетосопротивление образца 13 при разных температурах. R_0 — сопротивление в нулевом магнитном поле.

дырок. До температуры ~ 50 К АЭХ обусловлен ферромагнетизмом твердого раствора $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Выше этой температуры ферромагнитными остаются кластеры MnAs и $\text{Mn}_y\text{Ga}_{1-y}$, но их влияние на носители тока меньше ввиду наличия барьеров Шоттки на границах раздела „кластер–матрица“ и вследствие этого более слабого взаимодействия с дырками. Отметим, что в однородных твердых растворах $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ аномальный эффект Холла возможно наблюдать и в парамагнитной области выше температуры Кюри [4].

Естественно, что в этой области аномальный эффект Холла существенно меньше, так как намагниченность уменьшается с ростом температуры. Отметим, что во всех образцах твердого раствора $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ при температурах ниже T_c (приблизительно соответствующей перегибу на температурных зависимостях R_s — см. рис. 4) наблюдается активационная зависимость сопротивления от температуры. Аномальная часть эффекта Холла в исследованных образцах похожа на

наблюдавшуюся в [27] для GaMnAs . Однако в этой работе исследовались образцы с высокой концентрацией марганца, превышающей пороговое значение перехода металл–изолятор. В нашем случае ситуация сильно отличается, поскольку наблюдается активационное поведение сопротивления. Знаки нормального и аномального эффектов Холла совпадают, как и в случае очень высокого содержания Mn [27].

3.3. Аномальное магнетосопротивление

На рис. 6 показано магнетосопротивление $[R(B) - R_0]/R_0$ одного из исследованных образцов при нескольких температурах. При низких температурах наблюдается сильное отрицательное магнетосопротивление. Обычно в слоях GaMnAs отрицательное магнетосопротивление не превышает 15% [26] и объясняется спин-зависимым рассеянием в рамках теории [28]. В исследованных образцах наблюдается колоссальное отрицательное магнетосопротивление, как, например, в манганитах, но с выходом на насыщение. Такое магнетосопротивление можно объяснить спин-зависимым рассеянием дырок при межгранульном туннелировании [29].

При температуре около 34 К знак магнетосопротивления изменяется с отрицательного на положительный. Отрицательное магнетосопротивление имеет магнитную природу, в то время как положительное связано с геометрическим эффектом в неоднородных полупроводниках [30].

4. Заключение

С нашей точки зрения представленные экспериментальные факты свидетельствуют о наличии флуктуационного потенциала, при этом неоднородное распределение Mn играет существенную роль в транспорте носителей тока. Так как проводимость дырочная, а Mn является акцептором, максимальная локальная концентрация Mn соответствует минимуму потенциального рельефа. Поэтому носители тока движутся по квазиодномерному перколяционному кластеру с максимальным содержанием Mn. Таким образом, увеличение концентрации Mn, как в целом, так и локальное, ведет к усилению магнитных свойств и к проявлению активации на уровень перколяции. Беспорядок и флуктуационный потенциал увеличиваются. Это приводит к аномальному эффекту Холла.

Таким образом, ионная соимплантация марганца и магния с последующим быстрым отжигом приводит к тому, что в GaAs возникает высокотемпературный ферромагнетизм, который проявляется в аномальном эффекте Холла вплоть до $T \approx 195$ К. Кроме этого при низких температурах наблюдается колоссальное отрицательное магнетосопротивление, переходящее в гигантское положительное при повышении температуры.

Работа поддержана РФФИ (гранты №№ 05-02-17029а и 05-02-16624а) и Программой ОФН РАН „Спин-зависимые эффекты в твердых телах и спинтроника“.

Список литературы

- [1] I. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma. *Rev. Mod. Phys.*, **76**, 323 (2004).
- [2] В.А. Иванов, Т.Г. Аминов, В.М. Новотворцев, В.Т. Калинин. *Изв. АН. Сер. хим.*, № 11, 2255 (2004).
- [3] H. Ohno. *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 110 (1999).
- [4] H. Ohno, F. Matsukura. *Sol. St. Commun.*, **117**, 179 (2001).
- [5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. *Science*, **287**, 1019 (2000).
- [6] T. Jungwirth, K.Y. Wang, J. Mašek, K.W. Edmonds, J. König, J. Sinova, M. Polini, N.A. Goncharuk, A.H. MacDonald, M. Sawicki, A.W. Rushforth, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T. Foxon, B.L. Gallagher. *Phys. Rev. B*, **72**, 165 204 (2005).
- [7] T. Hayashi, Y. Hashimoto, S. Katsumoto, Y. Iye. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1691 (2001).
- [8] K.C. Ku, S.J. Potashnik, R.F. Wang, S.H. Chun, P. Schiffer, N. Samarth, M.J. Seong, A. Mascarenhas, E. Johnston-Halperin, R.C. Myers, A.C. Gossard, D.D. Awschalom. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2302 (2003).
- [9] Y. Ishiwata, M. Watanabe, R. Eguchi, T. Takeuchi, Y. Harada, A. Chainani, S. Shin, T. Hayashi, Y. Hashimoto, S. Katsumoto, Y. Iye. *Phys. Rev. B*, **65**, 233 201 (2002).
- [10] T. Jungwirth, J. Mašek, J. Sinova, A.H. MacDonald. *Phys. Rev. B*, **68**, 161 202 (2003).
- [11] Y.D. Park, J.D. Lim, K.S. Suh, S.B. Shim, J.S. Lee, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, Y.S. Kim, Z.G. Khim, R.G. Wilson. *Phys. Rev. B*, **68**, 085 210 (2003).
- [12] K.M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, W.L. Lim, X. Liu, U. Bindley, M. Dobrowolska, J.K. Furdyna. *Phys. Rev. B*, **68**, 041 308 (2003).
- [13] T. Komori, T. Ishikawa, T. Kuroda, J. Yoshino, F. Minami, S. Koshihara. *Phys. Rev. B*, **67**, 115 203 (2003).
- [14] K. Onomitsu, H. Fukui, T. Maeda, Y. Hirayama, Y. Horikoshi. *J. Cryst. Growth*, **278**, 699 (2005).
- [15] K. Onomitsu, H. Fukui, T. Maeda, Y. Hirayama, Y. Horikoshi. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22**, 1746 (2004).
- [16] N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, M.E. Overberg, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, S.N.G. Chu, R.G. Wilson. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 107 203 (2002).
- [17] C. Chen, M. Cai, X. Wang, S. Xu, M. Zhang, X. Ding, Y. Sun. *J. Appl. Phys.*, **87**, 5636 (2000).
- [18] Y. Shon, Y.S. Park, K.J. Chung, D.J. Fu, D.Y. Kim, H.S. Kim, H.J. Kim, T.W. Kang, Y. Kim, X.J. Fan, Y.J. Park. *J. Appl. Phys.*, **96**, 7022 (2004).
- [19] O.D.D. Couto, Jr., M.J.S.P. Brasil, F. Iikawa, C. Giles, C. Adriano, J.R.R. Bortoleto, M.A.A. Pudenzi, H.R. Gutierrez, I. Danilov. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 071 906 (2005).
- [20] H. Shimizu, T. Hayashi, T. Nishinaga, M. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 398 (1999).
- [21] P.A. Korzhavii, I.A. Abrikosov, E.A. Smirnova, L. Bergqvist, P. Mohn, R. Mathieu, P. Svedlindh, K. Sadowski, E.I. Isaev, Yu.Kh. Vekilov, O. Eriksson. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 187 202 (2002).
- [22] A. Wolos, M. Kaminska, M. Palczewska, A. Twardowski, X. Liu, T. Wojtowicz, J.K. Furdyna. *J. Appl. Phys.*, **96**, 530 (2004).
- [23] J.P. de Souza, I. Danilov, H. Boudinov. *Rad. Eff. Def. Solids*, **147**, 109 (1998).
- [24] M. Tanaka, J.P. Harbison, J. DeBoeck, T. Sands, B. Philips, T.L. Cheeks, V.G. Keramidias. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1565 (1993).
- [25] Ю.А. Данилов, А.В. Круглов, Е.А. Питиримова, Ю.Н. Дроздов, А.В. Мурель, М. Бехар, М.А.А. Пудензи. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **68** (1), 65 (2004).
- [26] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara. *Phys. Rev. B*, **57**, R2037 (1998).
- [27] K.W. Edmonds, R.P. Campion, K.-Y. Wang, A.C. Neumann, B.L. Gallagher, C.T. Foxon, P.C. Main. *J. Appl. Phys.*, **93**, 6787 (2003).
- [28] T. Kasuya. *Progr. Theor. Phys.*, **16**, 45 (1956).
- [29] D. Serrate, J.M. DeTeresa, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, J. Galibert. *Phys. Rev. B*, **71**, 104 409 (2005).
- [30] S.U. Yuldashev, Y. Shon, Y.H. Kwon, D.J. Fu, D.Y. Kim, H.J. Kim, T.W. Kang, X. Fan. *J. Appl. Phys.*, **90**, 3004 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Ferromagnetism and anomal transport in GaAs doped with Mn and Mg by ion implantation

V.A. Kulbachinskii, P.V. Gurin, Yu.A. Danilov[†], E.I. Malysheva[†], Y. Horikoshi, K. Onomitsu**

Moscow State University
(Low Temperature Physics Department),
119992 Moscow, Russia

[†]Physical-Technical Research Institute
of Nizhnii Novgorod State University,
603950 Nizhnii Novgorod, Russia

* School of Science and Engineering,
Waseda University,
3-4-1, Okubo, Tokyo 169-8555, Japan