

03,05

Модифицирование свойств ферромагнитных слоев на основе соединений A^3B^5 импульсным лазерным отжигом

© О.В. Вихрова¹, Ю.А. Данилов^{1,¶}, Б.Н. Звонков¹, А.В. Здравейцев¹,
А.В. Кудрин¹, В.П. Лесников¹, А.В. Нежданов¹, С.А. Павлов²,
А.Е. Парафин^{1,2}, И.Ю. Пашенькин¹, С.М. Планкина¹

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

² Институт физики микроструктур РАН,
Нижний Новгород, Россия

¶ E-mail: danilov@nifti.unn.ru

С целью повышения концентрации электрически-активного Mn в слоях полупроводников $A^3B^5:Mn$ выполнены эксперименты по лазерному отжигу. Использован эксимерный лазер LPX-200 на KrF с длиной волны 248 nm и длительностью импульса ~ 30 ns. Экспериментально показано, что при энергии импульса эксимерного лазера > 230 mJ/cm² концентрация дырок в слоях GaAs:Mn увеличивается до $3 \cdot 10^{20}$ cm⁻³. Отрицательное магнетосопротивление и аномальный эффект Холла с петлей гистерезиса для отожженных образцов GaAs:Mn сохраняются вплоть до 80–100 K. Аналогичные изменения в результате лазерного отжига наблюдаются и для слоев InAs:Mn.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания (проект № 8.1751.2017/ПЧ) Минобрнауки России и Программы фундаментальных исследований ОФН РАН П.4 „Спиновые явления в твердотельных наноструктурах и спинтроника“ (тема 31).

DOI: 10.21883/FTT.2017.11.45049.12k

1. Введение

Ферромагнитные полупроводники (ФМП), т.е. материалы, сочетающие свойства полупроводника и ферромагнетика, являются неотъемлемой частью многих современных приборов спинтроники и могут использоваться, в частности, в качестве инжекторов спинполяризованных носителей тока [1,2]. Поскольку для достижения ферромагнитных свойств исходный полупроводник должен быть легирован примесью переходных элементов в количестве нескольких at.% (обычно намного выше предела равновесной растворимости), то для создания слоев необходимо применять неравновесные методы. Наиболее распространен метод низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии (НТ-МЛЭ) [3]. Этим методом, например, получены слои GaAs:Mn, которые имеют температуру Кюри ~ 110 K и могут быть интегрированы в квантово-размерные структуры для формирования таких приборов, как спиновый светоизлучающий диод [4] и резонансно-туннельный диод [2]. Альтернативными методами получения ФМП являются газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений [5], ионная имплантация с последующим импульсным лазерным отжигом [6,7] и импульсное лазерное нанесение (ИЛН) [8]. Для улучшения свойств (в частности, для повышения температуры Кюри до ~ 170 K) слоев GaAs:Mn, полученных методом НТ-МЛЭ, применяется послеростовая длительная термическая обработка при умеренных температурах (обычно $\leq 300^\circ\text{C}$) [9]. Общепринято считать, что при этом значительная часть междоузельных атомов Mn, неизбежно образующихся

в процессе синтеза GaAs:Mn и являющихся компенсирующими донорными центрами, входит в узлы Ga и увеличивает концентрацию акцепторов и тем самым свободных дырок. Это, в свою очередь, усиливает обменное взаимодействие через носители заряда.

В данной работе для получения слоев GaAs:Mn и InAs:Mn использован метод нанесения путем поочередного распыления полупроводниковой и металлической (Mn) мишеней с помощью импульсного Nd:YAG лазера [10]. Исследована возможность направленного изменения свойств сформированных слоев с помощью послеростового отжига импульсом эксимерного коротковолнового (248 nm) лазера с длительностью импульса ~ 30 ns.

2. Методика эксперимента

Исходные образцы слоев GaAs и InAs, сильнолегированных Mn, были выращены на подложках полуизолирующего GaAs (100) методом импульсного лазерного распыления (в вакууме или в потоке водорода) мишени, составленной из нелегированного GaAs и высококачественного Mn. Для распыления применяли Nd:YAG лазер LQ-529 с длиной волны 1064 nm и длительностью импульса 10–12 ns. Пучок сфокусирован в пятно площадью ~ 1.2 mm², плотность энергии в распыляющем импульсе ~ 20 J/cm². Толщина нанесенного слоя в основном зависела от времени нанесения и составляла 30–185 nm. Варьировали температуру выращивания (T_g) и содержание Mn (Y_{Mn}). При выращивании слоя

GaAs:Mn лучшие результаты получены для $T_g = 350^\circ\text{C}$: наблюдался низкотемпературный аномальный эффект Холла, причем при $Y_{\text{Mn}} > 0.13$ — с петлей гистерезиса, а также отрицательное магнетосопротивление. Температура Кюри (T_C) повышалась до 40 К при $Y_{\text{Mn}} = 0.23$. Недостаточно высокая концентрация дырок в слоях GaAs:Mn (до $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) свидетельствует о неполной активации введенного Mn.

В экспериментах по лазерному отжигу нанесенных слоев использован эксимерный лазер LPX-200 (ИФМ РАН) на KrF (длина волны 248 нм, длительность импульса ~ 30 ns, плотность энергии в импульсе до 500 mJ/cm^2). Для определения характеристик слоев использовали методы атомно-силовой микроскопии АСМ (прибор NT-MDT SolverPro в контактом режиме), комбинационного рассеяния света КРС (установка NTEGRA SPECTRA), а также измерения гальваномагнитных свойств в диапазоне температур 10–300 К и намагниченности методом переменного градиента магнитного поля при 300 К.

3. Результаты и обсуждение

Образцы первой исследованной структуры содержат слой GaAs:Mn ($Y_{\text{Mn}} = 0.13$, $d = 0.19 \mu\text{m}$), выращенный на подложке полужолирующего GaAs (100) при 350°C в потоке водорода и арсина. Исходный слой имеет проводимость p -типа, слоевую концентрацию дырок (p_s) $2.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ и подвижность $\mu_{\text{eff}} \approx 8 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Импульсный лазерный отжиг (всегда использовали одиночный импульс) приводит к существенному изменению электрических параметров слоя: при энергии (E) импульса эксимерного лазера $> 230 \text{ mJ/cm}^2$ концентрация дырок в слоях GaAs:Mn увеличивается более чем на порядок. Значение p_s составляет $3.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ для энергии отжигающего импульса 230 mJ/cm^2 , достигает максимума $5.6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ для $E = 270 \text{ mJ/cm}^2$ и практически не изменяется ($p_s = 3.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) при увеличении энергии вплоть до 340 mJ/cm^2 . Эффективная холловская подвижность дырок в отожженных слоях слабо варьируется от 5 до $7 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Максимальное значение слоевой концентрации дырок соответствует достижению объемной концентрации свободных носителей $\sim 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ в GaAs:Mn, отожженном с $E = 270 \text{ mJ/cm}^2$.

Исследование морфологии поверхности исходного GaAs:Mn (рис. 1, *a*) показало, что средняя высота неровностей невелика ($\text{RMS} = 5 \text{ nm}$). На рис. 1, *b* показан скан АСМ поверхности того же образца после отжига с энергией импульса 230 mJ/cm^2 . Видно, что существенных изменений или появления каких-то особенностей в результате лазерного отжига не произошло, а $\text{RMS} = 3 \text{ nm}$ (несколько ниже или порядка значения у исходной структуры).

На спектрах КРС исходной структуры (рис. 2, кривая 1) отчетливо наблюдаются два пика: при 267 и

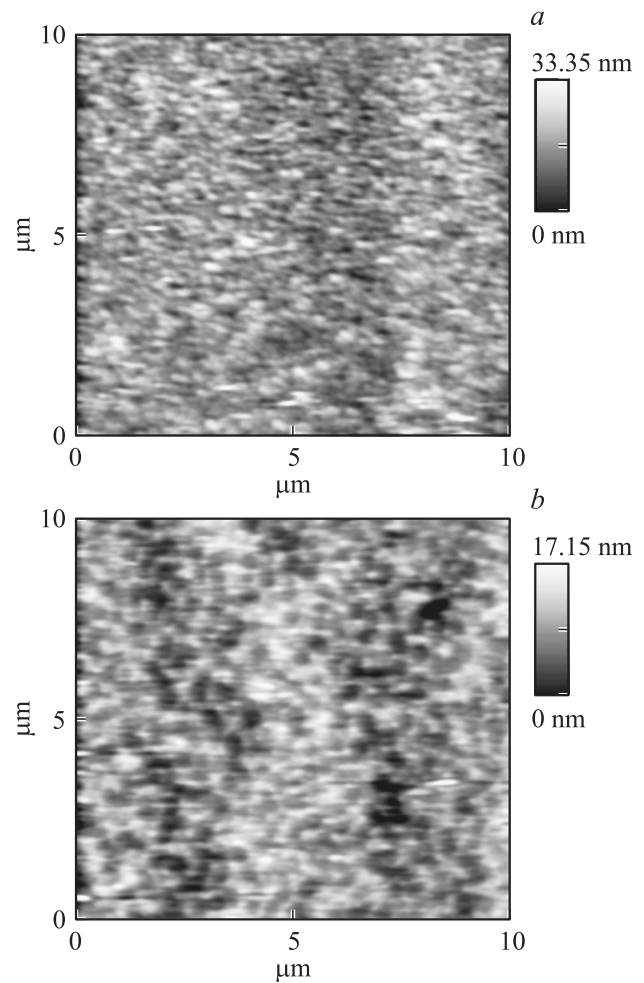


Рис. 1. Сканы АСМ поверхности структуры со слоем GaAs:Mn до (*a*) и после (*b*) импульсного лазерного отжига с $E = 230 \text{ mJ/cm}^2$.

285 cm^{-1} . Первый пик соответствует ТО-фонону, а второй — LO-фонону GaAs (для монокристаллического GaAs указанные пики находятся в положениях 268.6 и 291.9 cm^{-1} соответственно). В соответствии с правилами отбора для поверхности (100) разрешенной является LO-мода. Появление ТО-моды свидетельствует о том, что в слое GaAs:Mn на фоне общего эпитаксиального характера роста имеются нарушения кристаллической структуры, появляющиеся из-за высокой (значительно выше предела равновесной растворимости Mn в GaAs) концентрации примеси. Спектр КРС образца после отжига эксимерным лазером существенно трансформируется (рис. 2, кривая 2): вместо линий, соответствующих LO- и ТО-фононам, доминирует мода с пиком при 259 cm^{-1} . Эта мода может быть идентифицирована как связанная фонон-плазменная мода (СФПМ) [11]. Появление этой моды свидетельствует о высокой концентрации свободных носителей. Сравнение с данными работы [12] показывает, что указанной СФПМ соответствует концентрация свободных носителей $> 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Это

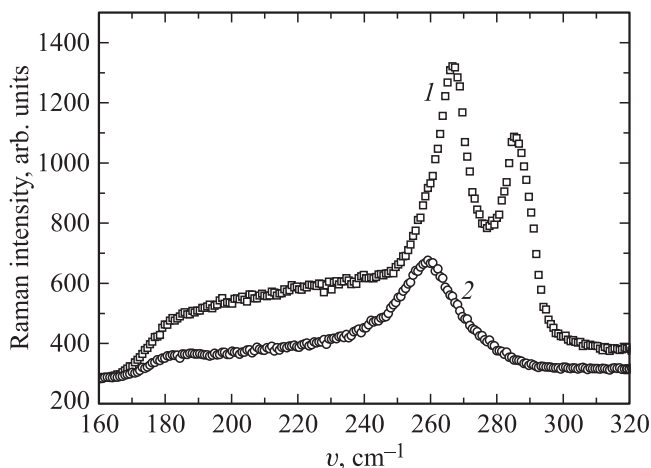


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния структуры со слоем GaMnAs до (1) и после (2) импульсного лазерного отжига с $E = 270 \text{ mJ/cm}^2$.

значение хорошо совпадает с определенной из измерений эффекта Холла величиной объемной концентрации дырок, приведенной выше ($\sim 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) для образца, отожженного эксимерным лазером.

Измерения намагниченности при 300 К, выполненные для исходной структуры, показали наличие слабого сигнала ферромагнитного типа. Этот сигнал может быть обусловлен появлением в слоях GaAs:Mn, выращенных при 350°C , ферромагнитных кластеров типа MnAs с температурой Кюри $\sim 314 \text{ K}$. После лазерного отжига с $E = 270 \text{ mJ/cm}^2$ ферромагнитный сигнал появляется при приложении магнитного поля как вдоль поверхности образца, так и перпендикулярно, причем величина намагниченности в насыщении увеличивается в 5 раз по сравнению с исходным образцом. Насыщение намагниченности наблюдается в полях $\sim 1000 \text{ Oe}$ (для исходного образца и после лазерного отжига). Коэрцитивное поле также практически одинаково ($\sim 120 \text{ Oe}$) в обоих случаях (для отожженного и неотожженного образцов).

Для исходной структуры со слоем GaAs:Mn температурная зависимость сопротивления демонстрирует полупроводниковый характер (монотонное увеличение сопротивления от 300 вплоть до 10 К), отрицательное магнетосопротивление наблюдается только для самых низких температур (10–30 К). Слабая аномалия в эффекте Холла наблюдается только при 10 К. Значительные изменения происходят при гальваномагнитных измерениях отожженных образцов GaAs:Mn (рис. 3, 4). На рис. 3 показаны результаты измерения эффекта Холла. Видно, что аномалия ферромагнитного типа (с петлей гистерезиса) наблюдается вплоть до достаточно высоких температур: до 250 К (не показано). При низких температурах петля гистерезиса имеет почти прямоугольную форму с коэрцитивным полем $\sim 800 \text{ Oe}$. По мере увеличения температуры коэрцитивное поле уменьшается при 250 К до $\sim 100 \text{ Oe}$ (удовлетворительно

совпадает с измерениями намагниченности при 300 К). На рис. 4 показаны магнитопольные зависимости сопротивления при варьировании температуры измерений от 10 до 250 К. Видно, что отрицательное магнетосопротивление сохраняется вплоть до 100 К, а слабое отрицательное магнетосопротивление имеет место вплоть до 250 К. Отметим появление участка анизотропного магнетосопротивления с гистерезисом при температурах вплоть до 80 К.

Обсудим полученные результаты воздействия лазерного отжига на свойства GaAs:Mn. Поскольку, в отличие от метода НТ-МЛЭ, растущий при ИЛН слой полупроводника подвергается обработке лазерной плазмой, то для сохранения эпитаксиального характера роста мы вынуждены повысить температуру процесса до 350°C (по сравнению с $250\text{--}280^\circ\text{C}$ при НТ-МЛЭ). Эта повышенная температура может провоцировать фор-

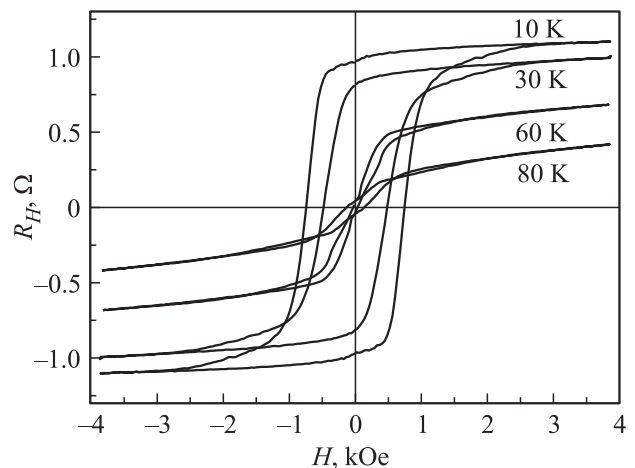


Рис. 3. Эффект Холла при разных температурах измерения для слоя GaAs:Mn, отожженного импульсом эксимерного лазера с энергией 290 mJ/cm^2 .

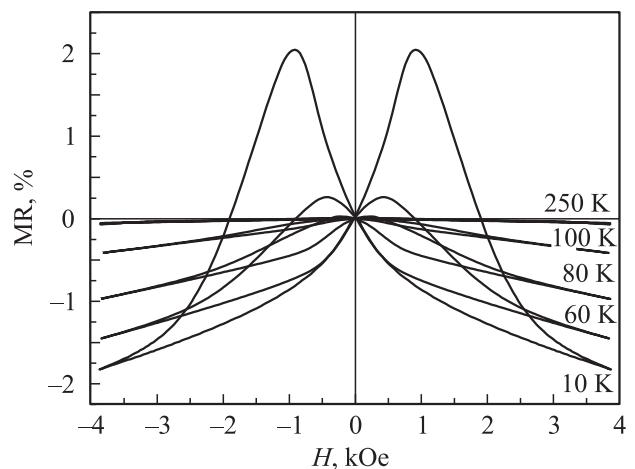


Рис. 4. Магнетосопротивление при различных температурах измерения для слоя GaAs:Mn, отожженного импульсом эксимерного лазера с энергией 290 mJ/cm^2 .

мирование второй фазы в растущих слоях, что чаще всего выражается в появлении кластеров соединения MnAs [13]. В слоях GaAs:Mn, полученных методом ИЛН, видимо, имеется некоторое количество кластеров типа MnAs (этот материал имеет температуру Кюри ~ 314 К), поскольку выше отмечено появление ферромагнитного сигнала по измерениям намагниченности при 300 К. Однако значительная часть введенного марганца растворена в матрице GaAs. Об этом свидетельствует появление аномального эффекта Холла (АЭХ) ферромагнитного типа при низких температурах (максимальная температура наблюдения АЭХ увеличивается от 10 до 40 К при варьировании суммарного содержания марганца Y_{Mn} от 0.13 до 0.23). Таким образом, можно предположить, что атомы Mn в выращенном ИЛН слое GaAs:Mn находятся, по крайней мере, в трех положениях: в узлах Ga (об этом свидетельствует проводимость p -типа и АЭХ); в междоузлиях (слоевая концентрация дырок довольно низкая $\sim 2.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ для $Y_{Mn} = 0.13$, а подвижность не превышает $8 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, что свидетельствует о высокой степени компенсации акцепторов Mn_{Ga} двойными донорами Mn_i); в химическом соединении MnAs. Первые два состояния являются электрически активными. Таким образом, выращенный методом ИЛН слой GaAs:Mn представляет собой гибридную систему, в которой имеются две магнитные подсистемы: MnAs с прямым обменным взаимодействием между атомами марганца и матрица GaAs с растворенными атомами Mn, в которой действует косвенное обменное взаимодействие типа Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды (РККИ) через дырки проводимости, обменный интеграл которого увеличивается с концентрацией свободных носителей как корень кубический [14].

Что происходит при лазерном отжиге? Представляется, что при поглощении лазерного импульса происходит нагрев приповерхностного слоя за счет передачи энергии фононной подсистеме полупроводника. Оценка толщины поглощающего слоя GaAs при длине волны 248 nm (коэффициент поглощения $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ [15]) дает величину ~ 5 nm. Далее за счет теплопроводности поток тепла за время импульса (~ 30 ns) достигает глубины $\sim 1 \mu\text{m}$ [16] (на этой глубине температура уменьшается от поверхности в ~ 2 раза). Маловероятно, что температура слоя достигает температуры плавления GaAs ($T_F = 1240^\circ\text{C}$), поскольку довольно велик коэффициент отражения при 248 nm (по нашим данным, $R \approx 0.6-0.7$). Косвенно о недостижении T_F может свидетельствовать отсутствие значительных изменений морфологии поверхности в результате ИЛО (рис. 1, *b*). В связи с этим можем констатировать, что магнитная подсистема MnAs сохраняется после ИЛО (выше отмечено увеличение намагниченности насыщения при 300 К в 5 раз) и увеличивается, вероятно, за счет стока части атомов Mn в кластеры под действием повышенной температуры. Значительные изменения касаются матричной магнитной подсистемы: за счет захвата вакансиями Ga атомов Mn, которые первоначально располагались в междоузлиях,

увеличивается более чем на порядок концентрация свободных дырок, в связи с чем температура Кюри подсистемы GaAs:Mn увеличивается до 80 К. Поэтому можно утверждать, что в магнитной подсистеме GaAs:Mn имеет место косвенное обменное взаимодействие типа РККИ через свободные носители.

Образцы второй исследованной структуры представляли собой слой InAs:Mn, нанесенный методом ИЛН на подложку полуизолирующего GaAs (100) при 320°C ($Y_{Mn} = 0.05$, толщина слоя 260 nm). Нанесенный слой имел p -тип проводимости, обусловленный легированием Mn. Для исходного образца по измерениям эффекта Холла слоевая концентрация носителей составила $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, а эффективная подвижность — $22 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. После отжига импульсом эксимерного лазера с $E = 230 \text{ mJ/cm}^2$ слоевая концентрация возросла до $7.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, а подвижность уменьшилась до $8 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Полученная концентрация дырок соответствует объемной концентрации $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. В температурных измерениях гальваномагнитных свойств на отожженных образцах отмечается появление отрицательного магнетосопротивления (с участком анизотропного магнетосопротивления в магнитных полях до 1000 Oe) и петли гистерезиса на магнитолевой зависимости эффекта Холла вплоть до 80–100 К. Для структур с InAs:Mn справедливы, на наш взгляд, вышеизложенные соображения о двух магнитных подсистемах, поскольку измерения намагниченности при 300 К показали наличие петли гистерезиса до и после лазерного отжига (коэрцитивное поле составило ~ 200 Oe), хотя намагниченность насыщения в результате отжига снизилась в ~ 2 раза. Видимо, поведение кластерной подсистемы при лазерном отжиге зависит от свойств матрицы (GaAs или InAs).

4. Заключение

Таким образом, отжиг импульсом эксимерного лазера может использоваться для модифицирования магнитных полупроводниковых слоев GaAs:Mn и InAs:Mn и активирования в них ферромагнитного обмена, вероятно, с участием свободных дырок.

Список литературы

- [1] I. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma. *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
- [2] M. Tanaka, S. Ohya, P.N. Hai. *Appl. Phys. Rev.* **1**, 011102 (2014).
- [3] T. Dietl, H. Ohno. *Rev. Mod. Phys.* **86**, 187 (2014).
- [4] Y. Ohno, I. Arata, F. Matsukura, H. Ohno, D.K. Young, D.D. Awschalom. *Phys. E* **10**, 489 (2001).
- [5] S.J. May, A.J. Blattner, B.W. Wessels. *Phys. B* **340–342**, 870 (2003).
- [6] S. Zhou. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 263001 (2015).

- [7] Ю.А. Данилов, Н. Boudinov, О.В. Вихрова, А.В. Здоровейцев, А.В. Кудрин, С.А. Павлов, А.Е. Парафин, Е.А. Питиримова, Р.Р. Якубов. *ФТТ* **58**, 2140 (2016).
- [8] Б.Н. Звонков, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Е.С. Демидов, П.Б. Демина, М.В. Дорохин, Ю.Н. Дроздов, В.В. Подольский, М.В. Сапожников. *Оптический журнал* **75**, 6, 56 (2008).
- [9] A. Spiessner, Y. Sato, H. Saito, S. Yuasa, K. Ando. *Thin Solid Films* **536**, 323 (2013).
- [10] Yu.A. Danilov, V.P. Lesnikov, Yu.N. Nozdryn, V.V. Podolskii, M.V. Sapozhnikov, O.V. Vikhrova, B.N. Zvonkov. *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e28 (2006).
- [11] С.М. Планкина, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, Н.Ю. Коннова, А.В. Нежданов, И.Ю. Пашенькин. *ФТП* **50**, 1561 (2016).
- [12] W. Limmer, M. Glunk, S. Mascheck, A. Koeder, D. Klarer, W. Schoch, K. Thonke, R. Sauer, A. Waag. *Phys. Rev. B* **66**, 205209 (2002).
- [13] A.V. Kudrin, A.V. Shvetsov, Yu.A. Danilov, A.A. Timopheev, D.A. Pavlov, A.I. Bobrov, N.V. Malekhonova, N.A. Sobolev. *Phys. Rev. B* **90**, 024415 (2014).
- [14] Г.С. Кринчик. *Физика магнитных явлений*. Изд-во МГУ, М. (1985). 336 с.
- [15] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников*. Наук. думка, Киев (1987). С. 207.
- [16] D. Bürger, S. Zhou, M. Pandey, C.S. Viswanadham, J. Grenzer, O. Roshchupkina, W. Anwand, H. Reuther, V. Gottschalch, M. Helm, H. Schmidt. *Phys. Rev. B* **81**, 115202 (2010).