

03,05

## Ферромагнитные слои GaMnAs, полученные имплантацией ионов марганца с последующим импульсным лазерным отжигом

© Ю.А. Данилов<sup>1</sup>, Ю.А. Агафонов<sup>2</sup>, В.И. Бачурин<sup>3</sup>, В.А. Быков<sup>1</sup>, О.В. Вихрова<sup>1</sup>, В.И. Зиненко<sup>2</sup>,  
И.Л. Калентьева<sup>1</sup>, А.В. Кудрин<sup>1</sup>, А.В. Нежданов<sup>1</sup>, А.Е. Парафин<sup>4</sup>,  
С.Г. Симакин<sup>3</sup>, П.А. Юнин<sup>4</sup>, А.А. Яковлева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем технологии микроэлектроники и высокочистых материалов РАН,  
Черноголовка, Россия

<sup>3</sup> Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,  
Ярославль, Россия

<sup>4</sup> Институт физики микроструктур РАН,  
Нижний Новгород, Россия

E-mail: danilov@nifti.unn.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2023 г.

В окончательной редакции 17 октября 2023 г.

Принята к публикации 24 октября 2023 г.

Методами вторичной ионной масс-спектрометрии, рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния света, измерений эффекта Холла и магнетосопротивления, магнитного циркулярного дихроизма выполнено экспериментальное исследование свойств слоев, полученных имплантацией в полуизолирующий арсенид галлия ионов марганца (энергия 180 keV) с последующим отжигом импульсом эксимерного KrF лазера. Показано, что при дозах ионов от  $1 \cdot 10^{16}$  до  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> и плотности энергии лазера 300 мДж/см<sup>2</sup> формируются сильнолегированные слои *p*-типа проводимости, которые по совокупности результатов исследований разными методами обладают ферромагнитными свойствами с температурой Кюри, зависящей от дозы ионов и достигающей 120 К. В работе рассмотрено и учтено влияние ионного распыления на профили примеси. Обнаружено, что при последующем лазерном отжиге наблюдается сегрегация атомов Mn к поверхности GaAs.

**Ключевые слова:** арсенид галлия, имплантация ионов Mn, лазерный отжиг, аномальный эффект Холла, ферромагнетизм, температура Кюри.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56767.230

### 1. Введение

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП), обладающие наряду с полупроводниковыми еще и ферромагнитными свойствами, являются одними из основных материалов спиновой электроники, выполняя функции, например, спинового инжектора. Их получение требует введения в полупроводник примесей переходных элементов до концентраций не менее нескольких at.% [1]. Канонический РМП, на котором отрабатываются многие варианты построения приборов спиновой электроники [2], — это GaMnAs, имеющий обычно температуру Кюри около 100–110 К. Особенностью поведения марганца в GaAs является то, что атомы Mn занимают преимущественно позиции Ga, где они, кроме внесения в кристаллическую решетку нескомпенсированных магнитных моментов, обусловленных незаполненной *3d*-оболочкой, являются акцепторами с энергией ионизации 0.113 eV (при относительно низких концентрациях примеси) выше потолка валентной зоны [3]. Последнее обстоятельство приводит к тому, что сильнолегированный марганцем GaAs обладает и

высокой концентрацией свободных носителей заряда, а это обеспечивает косвенный механизм ферромагнитного упорядочения магнитных моментов атомов Mn.

Для получения GaMnAs в лабораторных условиях обычно используют низкотемпературную молекулярно-лучевую эпитаксию (НТ-МЛЭ) [1], но высокая стоимость оборудования и низкая производительность не позволяют использовать этот метод для сколь-нибудь масштабного производства. Выходом может быть введение марганца путем применения ионной имплантации (ИИ) — единственного метода легирования полупроводников, используемого в современной технологии изготовления интегральных схем. Однако большая концентрация радиационных дефектов, создаваемых в процессе облучения GaAs ионами Mn (и, как правило, аморфизация), требует выполнения постимплантационного отжига для устранения нарушений кристаллической структуры и активации примеси.

На первых этапах апробирования технологии ионного легирования GaAs марганцем для постимплантационной обработки использовали термический отжиг с длительностью процесса порядка десятков секунд (быст-

рый термический отжиг) [4–6]. Оказалось, однако, что отожженные слои содержат кластеры ферромагнитной фазы, образующейся при термическом нагреве за счет реакции избыточных атомов Mn (выше предела равновесной твердотельной растворимости, оцениваемого как  $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  [7]) с компонентами базового полупроводника. При этом наблюдалось формирование двух систем кластеров: кластеров состава MnAs, захороненных на глубине около среднего проецированного пробега ионов Mn в GaAs, и поверхностных кластеров GaMn [5]. Следовательно, процедура быстрого термического отжига не подходит для формирования однофазного полупроводникового слоя GaMnAs.

Дальнейшие исследования показали [8], что применение методики (к этому времени казалось бы забытой) наносекундного импульсного лазерного отжига (ИЛО) для обработки GaAs, облученного большими дозами ионов Mn, позволяет минимизировать эффекты кластерообразования за счет существенного уменьшения времени нагрева пластины и увеличения скорости движения фронта рекристаллизации от монокристаллической подложки к поверхности. Работы, в основном, двух групп (Dubon с соавторами [8] и S. Zhou с соавторами [9]) показали принципиальную возможность формирования однофазного ферромагнитного полупроводника GaMnAs путем имплантации больших доз (до  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) ионов Mn<sup>+</sup> в полуизолирующий GaAs с последующим отжигом одиночным импульсом, как правило, эксимерного лазера.

В нашей работе [10] подтверждено формирование РМП GaMnAs в результате осуществления процесса ИИ + ИЛО. Тем не менее, нужно отметить, что процесс ионной имплантации включает сложный комплекс явлений, особенно при внедрении тяжелых ионов с большими дозами. Среди этих явлений, которые недостаточно освещены в работах по получению GaMnAs, можно отметить ионное распыление (зависящее в свою очередь от энергии ионов), неконтролируемый нагрев облучаемых ионами пластин в процессе набора дозы, влияние состояния поверхности на миграцию радиационных дефектов при хранении и отжиге облученных ионами образцов. Поэтому сопоставление результатов ионно-имплантационного формирования GaMnAs в различных условиях проведения эксперимента представляет значительный интерес как с методической точки зрения, так и в плане практической реализации метода.

Целью настоящей работы является исследование влияния условий облучения GaAs ионами Mn (в первую очередь, дозы) на электрические, оптические и магнитные свойства слоев, сформированных в процедуре „ионная имплантация плюс импульсный лазерный отжиг“.

## 2. Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовали еpi-ready пластины полуизолирующего GaAs с кристаллографической ориентацией поверхности (100). Импланта-

ция ионов Mn<sup>+</sup> с энергией 180 keV выполнена на ускорителе марки Extrion 200-1000 (Varian). Дозы облучения составляли  $1 \cdot 10^{16}$ ,  $3 \cdot 10^{16}$  и  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

Имеет смысл объяснить выбор энергии имплантации ионов марганца в GaAs. С одной стороны, толщина слоя, в котором расположена основная часть имплантированных ионов, возрастает с увеличением энергии облучения ( $E$ ). Так, рассчитанная с использованием программы SRIM-2013.00 [11] толщина имплантированного слоя GaAs:Mn изменяется от  $\sim 70 \text{ nm}$  для  $E = 50 \text{ keV}$  до  $\sim 300 \text{ nm}$  для  $E = 240 \text{ keV}$ . С другой стороны, коэффициент ионного распыления зависит от энергии имплантации. Рассчитанный также программой SRIM-2013.00 коэффициент распыления ( $S$ ) увеличивается от 6.49 (для  $E = 240 \text{ keV}$ ) до значения 9.63 при  $E = 30 \text{ keV}$ . Следовательно, при относительно низких энергиях имплантации и больших дозах значительная часть легированного слоя стравливается в ходе процесса облучения, и достижение высокой концентрации примеси может стать проблемой. Толщина стравленного слоя может быть оценена по формуле  $d_s = (SD)/N$ , где  $N$  — число атомов мишени в единице объема,  $D$  — доза ионов. Например, при дозе имплантации  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  и энергии 50 keV величина  $d_s = 64 \text{ nm}$  (сумма рассчитанных среднего проецированного пробега  $R_p$  и страгглинга пробегов  $\Delta R_p$  равна 49.8 nm). Для 180 keV и той же дозе расчетная толщина стравленного слоя составляет 48 nm, что составляет  $\sim 31\%$  от величины  $R_p + \Delta R_p = 154.3 \text{ nm}$  (последнее значение может служить грубой оценкой полного пробега ионов Mn). Исходя из этих соображений и возможностей имеющейся ускорительной техники, выбрана энергия имплантации 180 keV.

Постимплантационный отжиг образцов проводился импульсом эксимерного лазера LPX-200 с рабочей смесью KrF. Использовался пучок излучения, сечение которого в месте расположения образца составляло около  $1 \times 1.5 \text{ cm}$ . Параметры лазерного импульса: длина волны излучения 248 nm, длительность импульса 30 ns, плотность энергии  $300 \text{ mJ/cm}^2$  (это значение плотности энергии близко к оптимальным условиям отжига, используемым в ряде работ и, в частности, в [9]).

Состав и профили распределения атомов Mn по глубине легированного слоя изучены методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке IONTOF5 с времяпролетным масс-анализатором. Зондирование осуществлялось пучком ионов висмута (25 keV), а распыление при послыонном анализе — с помощью ионов кислорода с энергией 1 keV. Шкала времени распыления преобразовывалась в шкалу глубин с помощью измерений итоговой глубины сформированного кратера на профилометре Talystep с погрешностью не выше 2%. Калибровка по концентрации атомов Mn выполнена нормировкой интеграла под экспериментальным профилем на дозу имплантации (с учетом вычисленных потерь на распыление).

Структуру имплантированных слоев изучали методом рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения (HRXRD) на дифрактометре Bruker D8 Discover.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) изучены при 300 К с помощью комплекса NTEGRA Spectra. Использован лазер с длиной волны 473 nm; его излучение фокусировалось объективом 100× с апертурой NA = 0.9. Мощность лазерного излучения, измеренная с помощью кремниевого фотодетектора 11PD100-Si (Standa Ltd), составляла 0.5 mW. Исследование спектров КРС проводилось в диапазоне 50–900  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 0.7  $\text{cm}^{-1}$ . Время экспозиции составляло 120 с. Использована геометрия обратного рассеяния.

Гальваномагнитные свойства изучены при развертке магнитного поля, приложенного перпендикулярно поверхности структур, в диапазоне  $\pm 3600$  Ое. При этом образцы помещались в гелиевый криостат замкнутого цикла Janis CCS-300S/202, а измерения выполнялись с использованием источника–измерителя Keithley 2400 при температурах 10–300 К.

Исследования магнитного циркулярного дихроизма (МЦД) были проведены в спектральном диапазоне 1.15–2.5 eV для геометрии отражения циркулярно-поляризованного света от поверхности структур. Внешнее магнитное поле прикладывалось перпендикулярно плоскости образца. Величина эффекта МЦД определялась как отношение разности интенсивностей отраженного от образца света с левой и правой циркулярной поляризации к общей интенсивности света.

### 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 показаны профили распределения атомов Mn в GaAs после имплантации с дозой  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Наблюдается неплохое соответствие экспериментального профиля (2), полученного методом ВИМС, с профилем (1), вычисленным с помощью программы SRIM-2013.00 и скорректированным с учетом распыления (расчетный коэффициент ионного распыления  $S = 7.13$  для энергии 180 keV). В результате импульсного лазерного отжига произошли значительные изменения профиля: наблюдается (3) сильная сегрегация атомов Mn к поверхности, а внутри слоя 60–170 nm — отличное от колоколообразного распределение со средним значением  $N_{\text{av}}$  порядка  $1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Исходное распределение примеси и профиль Mn после отжига неплохо совпадают лишь в ограниченных областях 35–60 и 180–220 nm, где концентрации имплантированного Mn относительно невысоки. Аналогичные профили (сегрегация Mn к поверхности и снижение концентрации в слое по сравнению с исходным распределением) наблюдаются также для доз  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ( $N_{\text{av}} \approx 3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) и  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ( $N_{\text{av}} \approx 2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ).

Анализ спектров рентгеновской дифракции — HRXRD (рис. 2) показывает наличие неоднородно деформированного слоя GaMnAs, что видно из асиммет-

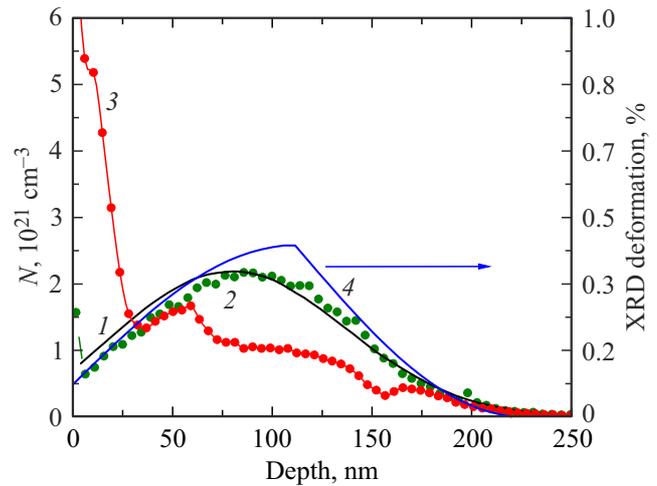


Рис. 1. Профили распределения атомов Mn по глубине (имплантация с дозой  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  при энергии 180 keV) в GaAs: 1 — моделирование программой SRIM с учетом распыления; 2 — данные ВИМС после имплантации; 3 — данные ВИМС после отжига; 4 — профиль деформации GaAs для имплантированного неотожженного образца по данным HRXRD.

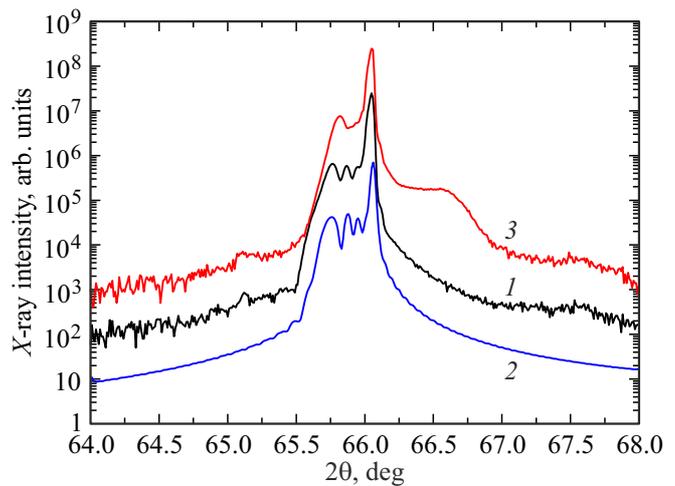
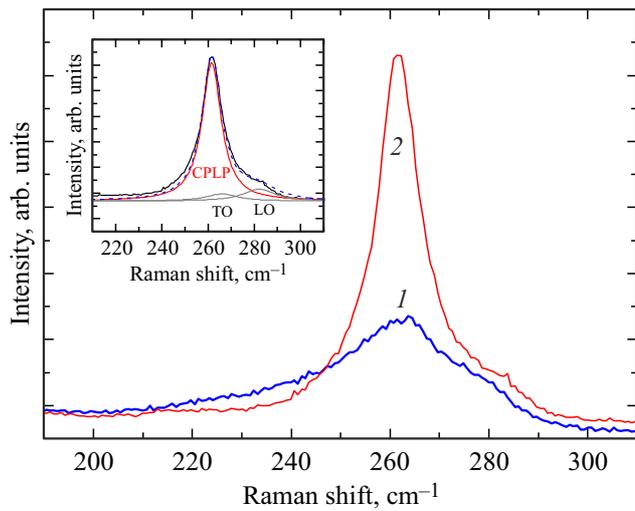


Рис. 2. Дифрактограммы пластины GaAs, облученной ионами Mn (доза  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  при энергии 180 keV) до (кривая 1) и после отжига (кривая 3). Кривая ионно-имплантированного неотожженного образца была аппроксимирована (подгонка показана кривой 2) с использованием модели градиентной деформации, см. кривую 4 на рис. 1.

ричного пика на  $65.75^\circ$  по  $2\theta$  слева от пика подложки GaAs (на  $66.05^\circ$ ) с осцилляциями толщиной контраста, находящимися только с одной стороны от пика слоя. Профиль деформации, полученный подгонкой кривой HRXRD в программном комплексе Bruker Diffrac.Leptos для имплантированного, но неотожженного образца, показан на рис. 1 (кривая 4). Профиль качественно соответствует рассчитанному и измеренному распределению Mn в имплантированном образце. Излом на профиле является следствием ограничений модели по заданию гра-



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния света образцов GaAs, облученных ионами Mn с дозой  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  до (1) и после (2) импульсного лазерного отжига. На вставке показано разложение спектра 2 на лоренцианы.

диентов деформации, используемой программой. В результате ИЛО произошли заметные изменения спектра HRXRD (рис. 2): исчезли осцилляции слева от пика GaAs (004), пик деформированного материала немного сдвинулся на угол  $2\theta = 65.8^\circ$  ближе к пику подложки. Справа от пика подложки возник слабый широкий пик. Качественно аналогичные закономерности наблюдались и для других доз имплантации ионов Mn.

Уменьшение сдвига пика после отжига говорит об уменьшении деформации в результате как отжига дефектов в слое GaMnAs, так и уменьшения концентрации Mn в слое из-за сегрегации. Появление слабого и широкого пика справа от пика подложки в некоторых публикациях [12] связывают с формированием кластеров MnAs, чему, впрочем, нет прямого подтверждения. Сопоставляя данные HRXRD с ВИМС, можно предположить, что возникновение слабого и широкого пика справа от подложки связано с тонким приповерхностным слоем (толщиной порядка 10 nm) GaAs с высокой концентрацией „неструктурного“ марганца. Не исключено формирование в этом слое островков растянутой в плоскости дефектной фазы GaAs. В то же время основной объем имплантированного слоя согласно и ВИМС, и HRXRD представляет собой РМП GaMnAs.

На рис. 3 показаны спектры комбинационного рассеяния света для облученных ионами Mn образцов до и после лазерного отжига.

В спектре облученного ионами неотожженного образца вблизи волнового числа  $263 \text{ cm}^{-1}$  наблюдается довольно широкая асимметричная полоса. После лазерного отжига спектр существенно изменяется: появляется асимметричный пик, который может быть представлен суммой трех лоренцианов: двух слабоинтенсивных полос, имеющих положения максимумов  $282$  и  $266 \text{ cm}^{-1}$ ,

и одного интенсивного пика с положением максимума около  $261.5 \text{ cm}^{-1}$  со значением полной ширины на полувысоте около  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

Первые две линии могут быть идентифицированы как соответствующие продольному оптическому (LO) и поперечному оптическому (ТО) фононам GaAs [13]. Полагаем, что интенсивная линия соответствует связанной моде продольного оптического фонона и дырочного плазмона (связанной фонон-плазмонной моде — CPLP) [14], существование которой поддерживается электрическими измерениями, показывающими большую концентрацию свободных дырок (см. ниже).

Электрические измерения при 300 K показали, что эффект Холла является нормальным (холловское сопротивление линейно зависит от напряженности магнитного поля) для отожженных лазером слоев GaMnAs, а тип проводимости — дырочный для всех использованных доз. Вычисленные из этих измерений электрические параметры слоев (слоевое, или поверхностное, сопротивление, слоевая концентрация дырок  $p_s$  и их эффективная подвижность) представлены в таблице.

Коэффициент электрической активности Mn (отношение  $p_s$  к дозе ионов  $D$ ) уменьшается с ростом  $D$  от 21% для  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  до 7% для дозы  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Средние концентрации акцепторов (для слоя толщиной 150 nm) составляют  $1.4 \cdot 10^{20}$  и  $2.3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  для указанных доз ионов соответственно. Эффективная подвижность дырок — невысокая  $\sim 3\text{--}5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ .

При уменьшении температуры измерений сопротивление образцов увеличивается, показывая в целом полупроводниковое поведение (рис. 4). При этом на зависимости для доз имплантации  $3 \cdot 10^{16}$  и  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  обнаруживается четкий максимум слоевого сопротивления при некоторой температуре (35 и 120 K, соответственно), которая обычно интерпретируется как температура Кюри. Для дозы Mn, равной  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , наблюдается лишь небольшой излом в районе 30–40 K. При снижении температуры измерений эффект Холла отожженных образцов становится аномальным. На рис. 5 показаны магнитопольные зависимости сопротивления Холла  $R_H$  (т.е. отношения холловского напряжения к току) для образца, облученного ионами Mn с дозой  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  и отожженного импульсом лазера.

Доза ионов, $\text{cm}^{-2}$	$1 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{16}$
Слоевое сопротивление $R_s$ , $\Omega/\text{sq}$	822	457	345
Эффективная подвижность $\mu_{\text{eff}}$ , $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	3.6	4.4	5.1
Слоевая концентрация дырок $p_s$ , $\text{cm}^{-2}$	$2.13 \cdot 10^{15}$	$3.11 \cdot 10^{15}$	$3.54 \cdot 10^{15}$

Видно, что магнитополевая зависимость сопротивления Холла соответствует известному [15] выражению для ферромагнитных материалов

$$R_H = (R_0/d)H + (R_a/d)M, \quad (1)$$

где  $R_0$  — коэффициент нормального эффекта Холла,  $d$  — толщина легированного слоя,  $R_a$  — коэффициент аномального эффекта Холла,  $M$  — намагниченность, зависящая от напряженности внешнего магнитного поля.

При не слишком высоких значениях напряженности магнитного поля преобладает слагаемое, связанное с магнитополевой зависимостью намагниченности и которое имеет вид петли гистерезиса. Насыщение намагниченности имеет место для низких температур (10–60 К) при магнитных полях порядка 2000 Ое, а далее при увеличении  $H$  магнитополевая зависимость  $R_H$  определяется первым, линейным по полю, слагаемым уравнения (1). Петля гистерезиса наблюдается при температурах измерения вплоть до 100 К, а нелинейность сопротивления Холла отмечается даже и при 120 К. С уменьшением температуры от 100 до 10 К коэрцитивное поле монотонно увеличивается, увеличивается и поле выхода на насыщение  $H_S$ . По наклону магнитополевой зависимости  $R_H$  в области насыщения намагниченности можно провести оценку слоевой концентрации дырок при низких температурах. Для кривой, показанной на рис. 5 для 100 К, эта оценка дает значение  $p_s = 2.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , что на порядок величины ниже, чем при 300 К. Полагая, что слоевое сопротивление при 100 К имеет порядок  $400 \text{ } \Omega/\text{sq}$ , приближенная оценка подвижности дырок дает величину  $\sim 70 \text{ см}^2/\text{V} \cdot \text{с}$  для этой температуры.

Образцы, полученные облучением ионами Mn с дозами  $1 \cdot 10^{16}$  и  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  с последующим лазерным отжигом, показывают аномальный эффект Холла с петлей гистерезиса вплоть до 40 К.

Как видно из рис. 5, при температурах ниже температуры Кюри в целом преобладает аномальный эффект Холла, и холловское сопротивление в этом случае можно приближенно считать как  $R_H \approx R_a M/d$ . Это приближение используется для определения спонтанного сопротивления Холла  $R_H^S$ , которое пропорционально спонтанной намагниченности  $M_S$  и характеризует ферромагнитное упорядочение. Применена процедура Арротта [16], состоящая в построении зависимости  $M^2(H/M)$  и нахождении  $M_S$  путем экстраполяции ее линейной части до пересечения с осью ординат. Вычисление  $R_H^S$  осуществлялось аналогичным образом, но с использованием зависимостей  $R_H^2(H/R_H)$ . Если линейная экстраполяция  $R_H^2(H/R_H)$  к значению  $H = 0$  дает  $(R_H^S)^2 > 0$ , то это означает ферромагнитное упорядочение для данной температуры измерений. Если же величина  $(R_H^S)^2 < 0$ , то ферромагнетизм отсутствует.

На рис. 6 представлены полученные описанным выше способом зависимости  $R_H^S(T)$ , которые позволяют определить температуру фазового перехода ферромагнетик/парамагнетик для каждого исследованного образца.

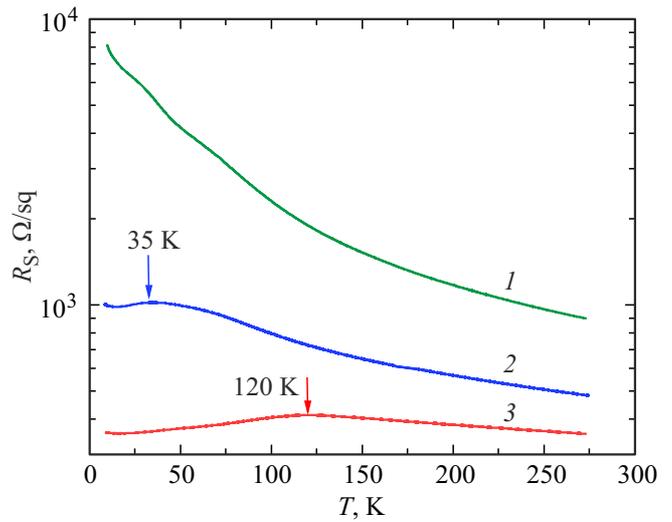


Рис. 4. Зависимость сопротивления слоев GaMnAs, полученных имплантацией ионов Mn с дозами  $1 \cdot 10^{16}$  (кривая 1),  $3 \cdot 10^{16}$  (кривая 2) и  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (кривая 3) с последующим лазерным отжигом, от температуры измерений.

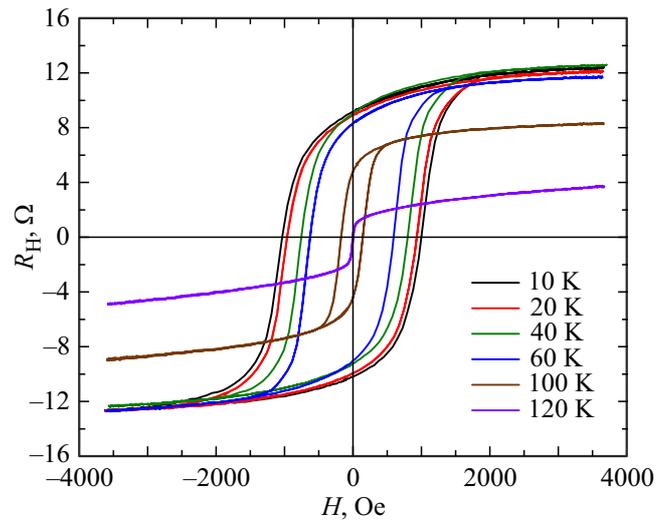
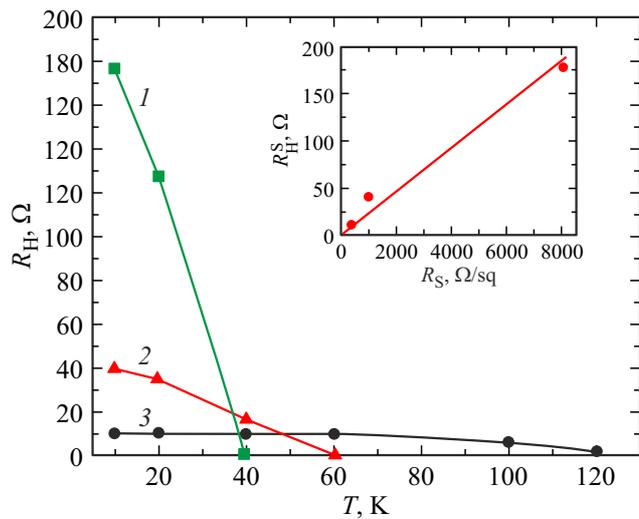
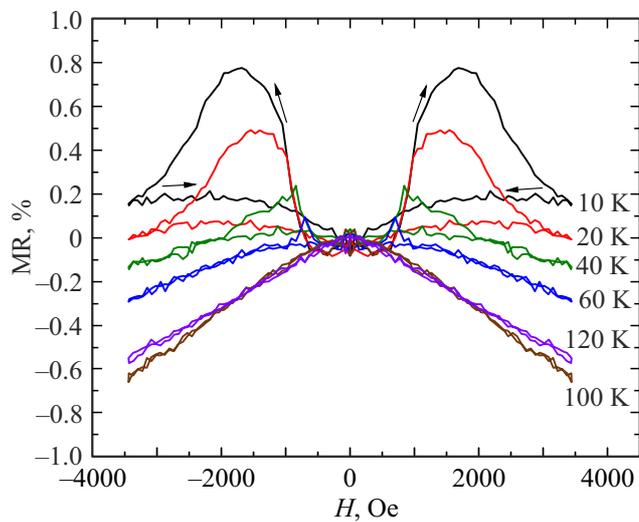


Рис. 5. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при варьировании температуры измерений для образца GaAs, облученного ионами Mn с дозой  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и отожженного импульсом лазера. Магнитное поле приложено перпендикулярно плоскости образца.

Сравнение полученных данных с результатами оценки температуры Кюри по положению максимума на соответствующих температурных зависимостях сопротивления (рис. 4) показывает, что совпадение в определении  $T_C$  обоими методами наблюдается только для образца с дозой имплантации Mn  $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , а для образца с меньшей дозой имплантации ( $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) оценка  $T_C$  по положению максимума сопротивления дает заниженную величину (35 против 60 К).



**Рис. 6.** Зависимости спонтанного сопротивления Холла от температуры измерения, рассчитанные с применением процедуры Арротта, для образцов GaAs, полученных имплантацией ионов Mn с последующим лазерным отжигом, для трех доз облучения. Кривая 1 соответствует дозе  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , кривая 2 —  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  и кривая 3 — дозе  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . На вставке приведено соотношение между величиной спонтанного коэффициента Холла и поверхностным сопротивлением слоев при температуре измерений 10 К (точки показывают экспериментальные результаты, а прямая — линейную аппроксимацию).



**Рис. 7.** Магнитопольные зависимости магнетосопротивления слоев GaAs, облученных ионами Mn с дозой  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  и отожженных импульсом лазера, при варьировании температуры измерений. Магнитное поле приложено перпендикулярно поверхности образца

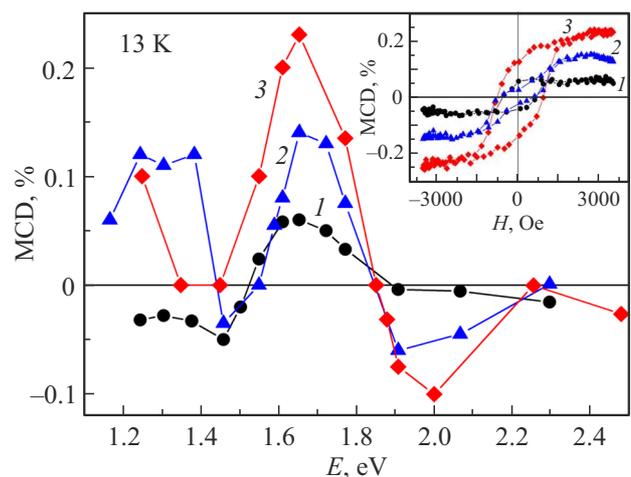
На рис. 7 приведены магнитопольные зависимости магнетосопротивления (MR) для образца, полученного при максимальной дозе имплантации ионов Mn.

Видно, что в целом магнетосопротивление является отрицательным вплоть до температуры Кюри, причем

при самых низких температурах вблизи нуля магнитного поля имеется положительный участок MR (появляются „уши“). Направление изменения магнитного поля (обхода) показано стрелками. При температурах измерения вплоть до 60 К заметно гистерезисное поведение магнетосопротивления. Положение локального максимума MR на шкале магнитного поля приблизительно совпадает с полем насыщения ( $\sim 1700 \text{ Oe}$  при 10 К). Значение положительного MR в этом локальном максимуме достигает 0.8% при 10 К. При увеличении температуры локальные максимумы сдвигаются к нулевому магнитному полю и уменьшаются по высоте (700 Oe и 0.08% при 60 К). Подобный вид магнитопольной зависимости MR (наличие положительной при малых магнитных полях и отрицательной компонент) характерен для проявления анизотропного магнетосопротивления в ферромагнитных системах [17,18].

При температурах 100 и 120 К магнетосопротивление становится отрицательным. Такое поведение зависимостей  $MR(H)$ , так же, как и появление петли гистерезиса на магнитопольных зависимостях эффекта Холла, является свидетельством ферромагнитных свойств слоев GaMnAs, полученных с помощью описываемой технологии.

Общепринятым методом доказательства того или иного характера ферромагнетизма в слоях полупроводников, легированных примесями переходных металлов, являются исследования магнитного циркулярного дихроизма (МЦД) [19]. На рис. 8 представлены спектры МЦД при 13 К в магнитном поле 3500 Oe при различных энергиях фотонов для слоев GaMnAs, полученных имплантацией с разными дозами ионов Mn и отожженных лазерным импульсом. Наблюдается ярко выраженная



**Рис. 8.** Спектральные зависимости МЦД отожженных образцов GaMnAs, полученных имплантацией ионов с разными дозами:  $1 \cdot 10^{16}$  (кривая 1),  $3 \cdot 10^{16}$  (кривая 2) и  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (кривая 3). На вставке показаны зависимости сигнала МЦД при 1.66 eV от магнитного поля для вышеназванных доз имплантации. Температура измерений = 13 К; магнитное поле приложено перпендикулярно поверхности образцов.

спектральная зависимость МЦД: положительный пик при энергии кванта приблизительно 1.66 eV и отрицательный пик при  $\sim 2$  eV, который особенно заметен для максимальной дозы имплантации. Интенсивности этих пиков увеличиваются с увеличением дозы облучения ионами Mn. На вставке к рис. 8 представлены магнитопольные зависимости величины сигнала МЦД, полученные при энергии квантов 1.66 eV. Магнитопольные зависимости являются гистерезисными; при этом сигнал МЦД в насыщении также увеличивается с дозой ионов. Температура Кюри структур, определенная из исследований МЦД при варьировании температуры измерений, неплохо согласуется с температурой Кюри, полученной из магнитотранспортных исследований. Для имплантированных и отожженных импульсом лазера образцов проведено также исследование намагниченности при 300 К методом переменного градиента магнитного поля, которое показало отсутствие ферромагнитного сигнала (наблюдалась только линейная магнитопольная зависимость намагниченности).

#### 4. Обсуждение результатов

Сначала обратим внимание на то, что экспериментальное распределение имплантированного Mn по глубине (рис. 1, профиль 2) до лазерного отжига имеет колоколообразную форму, которая не слишком сильно отличается от распределения, рассчитанного по программе SRIM и модифицированного с учетом ионного распыления (рис. 1, профиль 1). Как и ожидалось, при энергии имплантации ионов марганца 180 keV положение максимума экспериментального распределения по глубине ( $\sim 80$  nm) несколько меньше значения  $R_p = 105.2$  nm, рассчитанного по программе SRIM без учета ионного травления. Конечно, экспериментальный профиль не должен смещаться к поверхности на величину ионно-стравленного слоя ( $d_s = 48$  nm для дозы ионов  $3 \cdot 10^{16}$  cm $^{-2}$ ), поскольку мы имеем дело с динамическим процессом, когда по мере набора дозы ионов происходит и стравливание слоя GaAs, уже содержащего атомы марганца, и пробег ионов на среднюю глубину  $R_p$ , отсчитываемую уже от новой поверхности. Укажем только, что результирующие дозы ионов при учете потерь на травление составляют по нашим расчетам  $9.83 \cdot 10^{15}$  (заданная оператору доза  $D = 1 \cdot 10^{16}$  cm $^{-2}$ ),  $2.83 \cdot 10^{16}$  ( $D = 3 \cdot 10^{16}$  cm $^{-2}$ ) и  $4.38 \cdot 10^{16}$  cm $^{-2}$  ( $D = 5 \cdot 10^{16}$  cm $^{-2}$ ).

Результатом облучения ионами Mn с использованными дозами является аморфизация имплантированного слоя GaAs. Это подтверждает форма спектра КРС, показанного на рис. 3 (кривая 1). Аналогичные спектры КРС получены ранее другими авторами при ионном облучении GaAs: широкая линия с центром при  $255$  cm $^{-1}$  для имплантации ионов Si $^{+}$  с энергией 100 keV и дозой  $3 \cdot 10^{15}$  cm $^{-2}$  (выше дозы аморфизации) [20] и также широкая полоса при  $\sim 260$  cm $^{-1}$  для имплантации

ионов As $^{+}$  с энергией 270 keV и дозой  $3.2 \cdot 10^{14}$  cm $^{-2}$  (выше порога аморфизации) [21].

Лазерный отжиг, выполненный для восстановления кристаллической структуры слоя и электрической активации атомов Mn, приводит к изменению спектра КРС (рис. 3, кривая 2): происходит увеличение интенсивности сигнала КРС и значительное сужение доминирующей линии. Если бы мы использовали электрически неактивный тип ионов (в [22] это — изовалентные ионы In с дозой выше дозы аморфизации), то после лазерного отжига в спектре КРС должны были бы наблюдаться два узких пика, соответствующие LO- и TO-модам (как в [22]). Но в нашем случае из-за большой концентрации электрически активного Mn, выступающего в роли акцептора и обеспечивающего концентрацию дырок выше  $10^{20}$  cm $^{-3}$ , эти LO- и TO-моды практически не проявляются, а в спектре преобладает связанная фонон-плазменная мода аналогично работе [14]. Таким образом, можем констатировать, что выбранные условия отжига импульсом эксимерного лазера (плотность энергии 300 mJ/cm $^2$ ) обеспечивают восстановление кристаллической структуры GaAs после ионной имплантации. Этот вывод подтверждается также электрическими измерениями, поскольку экспериментальная холловская подвижность дырок при 300 К составляет  $\sim 5$  cm $^2$ /V·s (см. таблицу), а это значение заметно превышает подвижность при прыжковом механизме переноса носителей ( $< 1$  cm $^2$ /V·s). Расчет подвижности дырок в GaAs при преобладании рассеяния на ионизированных носителях по формуле (116) из [23] дает для концентрации акцепторов  $2.3 \cdot 10^{20}$  cm $^{-3}$  величину подвижности 1.1 cm $^2$ /V·s, что даже ниже результатов наших измерений.

В результате лазерного отжига произошли кардинальные изменения профиля: значительная часть имплантированных атомов Mn вытеснена к поверхности.

При воздействии лазерного импульса с длиной волны 248 nm даже в монокристаллическом GaAs глубина поглощения света приблизительно равна 5 nm [24]. В аморфизованном ионной имплантацией GaAs свет должен поглощаться на еще меньшем расстоянии от поверхности [25]. Выделяемая при поглощении света энергия превращается в тепло, распространяющееся от поверхности вглубь образца. Показано [9], что при энергии импульса эксимерного лазера 260 mJ/cm $^2$  происходит плавление GaAs на глубину 150 nm. Между тем установлено [25], что температура плавления аморфизованного GaAs (*a*-GaAs) примерно на 160 К ниже, чем у кристаллического, поэтому можем полагать, что в нашем случае глубина плавления облученного ионами GaAs приблизительно равна или превышает глубину имплантации.

После окончания лазерного импульса образец начинает охлаждаться, и фронт кристаллизации движется от ненарушенной монокристаллической подложки к поверхности. Движение фронта кристаллизации по оценкам [12,25] происходит со скоростью до 10 m/s.

При такой высокой скорости движения фронта кристаллизации коэффициент распределения, определяемый как отношение концентрации примеси в твердой фазе к концентрации в расплаве ( $K = C_S/C_L$ ) на границе раздела жидкость/твердое тело и который в равновесном случае (Mn в GaAs) равен 0.05 [3], может значительно увеличиваться. Однако сегрегация Mn при ИЛО к поверхности (рис. 1, кривая 3) явно указывает, что  $K_{Mn} < 1$  даже в неравновесных условиях лазерного отжига.

Расчет распределения температуры при ИЛО в случае ионной имплантации затруднен, поскольку не известны многие данные для аморфного GaAs, в первую очередь, зависимости термических констант от температуры.

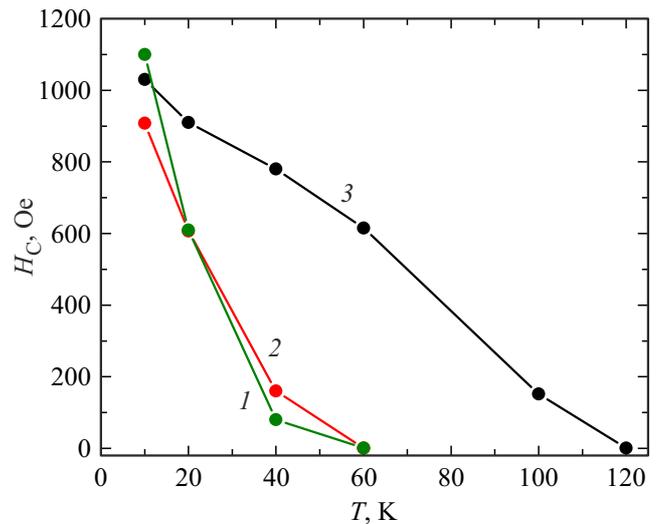
Профили сегрегационного типа для Mn в GaAs после ИЛО уже отмечались в литературе [12,17]. Следует, однако, указать, что согласно [17] атомы Mn в этом приповерхностном слое находятся в электрически и магнитно неактивном состоянии (возможно, в виде окисла) и не влияют на электрические и гальваномагнитные измерения.

Можно утверждать, что сформированный в выбранных условиях имплантации и импульсного лазерного отжига слой GaMnAs является ферромагнитным полупроводником с температурой Кюри, зависящей от дозы ионов. Доказательствами ферромагнитного состояния являются: петли гистерезиса на магнитопольных зависимостях эффекта Холла и величины сигнала магнитного циркулярного дихроизма, отрицательное магнетосопротивление, наличие рассчитанного по общепринятой процедуре Арротта спонтанного холловского коэффициента.

На вставке к рис. 6 показано соотношение между поверхностным сопротивлением слоев GaMnAs, полученных при трех дозах имплантации ионов Mn, и соответствующими им значениями спонтанного коэффициента Холла. Видна прямая пропорциональность между указанными величинами, что свидетельствует о преобладании механизма углового рассеяния (skew scattering) в возникновении аномальной составляющей эффекта Холла [1].

Ярко выраженная спектральная зависимость магнитного циркулярного дихроизма для образцов с полученными нами слоями GaMnAs (рис. 8) характерна для однофазных слоев GaMnAs [26]. Отсутствие при комнатной температуре измерений сигнала намагниченности ферромагнитного типа также свидетельствует об отсутствии в сформированных слоях ферромагнитных кластеров типа MnAs или MnGa, температура Кюри для которых выше комнатной [5].

Отдельного обсуждения требует разница в определении температуры Кюри разными методами: по пику температурной зависимости сопротивления, по температурной зависимости спонтанного коэффициента Холла и по наличию петли гистерезиса в магнитопольной зависимости эффекта Холла. На рис. 9 приведены данные по зависимости коэрцитивного поля от температуры для трех использованных в работе доз имплантации ионов Mn.



**Рис. 9.** Коэрцитивное поле в магнитопольных зависимостях аномального эффекта Холла для трех доз имплантации ионов Mn:  $1 \cdot 10^{16}$  (1),  $3 \cdot 10^{16}$  (2) и  $5 \cdot 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$  (3) при разных температурах измерения.

Можно видеть, что с учетом использованного в эксперименте шага по температуре при измерениях эффекта Холла данные, приведенные на рис. 9, неплохо совпадают с результатами расчетов спонтанного коэффициента Холла (рис. 6):  $\sim 40$  К для дозы  $1 \cdot 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$ , 60 К для дозы  $3 \cdot 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$  и 120 К для дозы  $5 \cdot 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$ .

Следует, однако, указать для результатов измерений температурной зависимости поверхностного сопротивления, что хотя с повышением дозы имплантации пик сдвигается к более высоким температурам, строгая корреляция с температурой Кюри, определенной из измерений эффекта Холла при низких температурах, отсутствует. Такое поведение противоречит данным измерений зависимостей  $R(T)$  для образцов GaMnAs, выращенных методом НТ-МЛЭ при варьировании концентрации Mn от 2 до 6% [27]. В этой работе наблюдалась хорошая корреляция положения пика  $R(T)$  с измерениями температурной зависимости намагниченности и температуропроводности, что указывало на соответствие определенной методом  $R(T)$  критической точки температуре фазового перехода второго рода, т.е. температуре Кюри. Причина различия в положении пика  $R(T)$  для дозы  $3 \cdot 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$  от температуры Кюри ( $\sim 60$  К), определенной нами другими методами, и отсутствия пика для дозы  $1 \cdot 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$ , пока не понятна и требует дополнительных исследований.

## 5. Заключение

Таким образом, слои GaMnAs, сформированные имплантацией в полуизолирующий GaAs ионов  $\text{Mn}^+$  с энергией 180 keV, дозами от  $1 \cdot 10^{16}$  до  $5 \cdot 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$  и подвергнутые отжигу одиночным импульсом эксимерно-

го KтF лазера, обнаруживают как полупроводниковые, так и ферромагнитные свойства. Проводимость  $p$ -типа, высокая концентрация дырок (до  $\sim 2.3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  в зависимости от дозы), температурная зависимость слоевого сопротивления полупроводникового вида, холловская подвижность носителей заряда  $\sim 5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , приближенно соответствующая измеренной концентрации акцепторов, спектр комбинационного рассеяния света со связанной фонон-плазмонной модой характеризуют GaMnAs как полупроводник. Ферромагнитное поведение GaMnAs доказано измерениями аномального эффекта Холла с магнитопольевыми зависимостями гистерезисного типа, наблюдениями отрицательного магнетосопротивления с анизотропией при невысоких магнитных полях, характерной спектральной зависимости магнитного циркулярного дихроизма, спонтанного сопротивления Холла. При этом температура Кюри GaMnAs как ферромагнетика монотонно увеличивается с дозой ионов и достигает 120 К при  $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Рентгенодифракционные исследования подтверждают улучшение кристаллической структуры слоев в результате лазерного отжига, а профилирование примеси по глубине легированного слоя методом вторичной ионной масс-спектрометрии показывает значительную сегрегацию атомов Mn к поверхности в этом процессе.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-29-00312). ВИМС-исследования проведены на оборудовании Центра коллективного пользования „Диагностика микро- и наноструктур“. Рентгенодифракционные исследования проведены на оборудовании Центра коллективного пользования „Физика и технология микро- и наноструктур“ в лаборатории диагностики радиационных дефектов в твердотельных наноструктурах Института физики микроструктур Российской академии наук.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] T. Dietl, H. Ohno. *Rev. Mod. Phys.* **86**, 187 (2014).
- [2] T. Jungwirth, T. Wunderlich, V. Novac, K. Olejnik, B.L. Gallagher, R.P. Campion, K.W. Edmonds, A.W. Rushforth, A.J. Ferguson, P. Nemes. *Rev. Mod. Phys.* **86**, 855 (2014).
- [3] В.И. Фистуль. Атомы легирующих примесей в полупроводниках. Физматлит, М. (2004). 432 с.
- [4] J. Shi, J.M. Kikkawa, D.D. Awschalom, G. Medeiros-Ribeiro, P.M. Petroff, K. Babcock. *J. Appl. Phys.* **79**, 5296 (1996).
- [5] 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**, 071906 (2005).
- [6] Ю.А. Данилов, А.В. Круглов, М. Behar, M.C. dos Santos, L.G. Pereira, J.E. Schmidt. *ФТТ* **47**, 9, 1567 (2005).
- [7] С.С. Хлудков, О.Б. Корещкая. *Изв. вузов. Физика* **28**, 107 (1985).
- [8] M.A. Scarpulla, O.D. Dubon, K.M. Yu, O. Monteiro, M.R. Pillai, M.J. Aziz, M.C. Ridgway. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1251 (2003).
- [9] 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).
- [10] Ю.А. Данилов, Н. Boudinov, О.В. Вихрова, А.В. Здоровейщев, А.В. Кудрин, С.А. Павлов, А.Е. Парафин, Е.А. Питиримова, Р.Р. Якубов. *ФТТ* **58**, 2140 (2016).
- [11] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press, N.Y. (1985).
- [12] S. Zhou. *J. Phys. D* **48**, 263001 (2015).
- [13] I.T. Yoon, T.W. Kang. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 2257 (2009).
- [14] W. Limmer, M. Glunk, S. Mascheck, A. Koeder, D. Klarer, W. Schoch, K. Thonke, R. Sauer, A. Waag. *Phys. Rev. B* **66**, 205209 (2002).
- [15] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A.H. MacDonald, N.P. Ong. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1539 (2010).
- [16] A. Arrott. *Phys. Rev.* **108**, 1394 (1957).
- [17] M.A. Scarpulla, R. Farshchi, P.R. Stone, R.V. Chopdekar, K.M. Yu, Y. Suzuki, O.D. Dubon. *J. Appl. Phys.* **103**, 073913 (2008).
- [18] А.В. Кудрин, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов. *ПЖТФ* **36**, 11, 46 (2010).
- [19] K.J. Yee, R. Chakarvorty, W.L. Lim, X. Liu, M. Kutrowski, L.V. Titova, T. Wojtowicz, J.K. Furdyna, M. Dobrowolska. *J. Supercond. Nov. Magn.* **18**, 131 (2005).
- [20] U.V. Desnica, I.D. Desnica-Franković, M. Ivanda, K.Furić, T.E. Haynes. *Phys. Rev. B* **55**, 16205 (1997).
- [21] K.K. Tiong, P.M. Amirtharaj, P.H. Pollak, D.E. Aspnes. *Appl. Phys. Lett.* **44**, 122 (1984).
- [22] J. Sapriel, Y. Nissim, B. Joukoff, J. Oudar, S. Abraham, R. Beserman. *J. Phys. Coll.* **45**, C5-75 (1984).
- [23] J.S. Blakemore. *J. Appl. Phys.* **53**, R123 (1982).
- [24] I.L. Kalentyeva, O.V. Vikhrova, Yu.A. Danilov, M.V. Dorokhin, B.N. Zvonkov, Yu.M. Kuznetsov, A.V. Kudrin, D.V. Khomitsky, A.E. Parafin, P.A. Yunin, D.V. Danilov. *J. Magn. Magn. Mater.* **556**, 169360 (2022).
- [25] T. Kim, M.R. Pillai, M.J. Aziz, M.A. Scarpulla, O.D. Dubon, K.M. Yu, J.W. Beeman, M.C. Ridgway. *J. Appl. Phys.* **108**, 013508 (2010).
- [26] K. Ando, H. Saito, K.C. Agarwal, M.C. Debnath, V. Zayets. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 067204 (2008).
- [27] Sh.U. Yuldashev, Kh.T. Igamberdiev, Y.H. Kwon, S. Lee, X. Liu, J.K. Furdyna, A.G. Shashkov, T.W. Kang. *Phys. Rev. B* **85**, 125202 (2012).

Редактор Т.Н. Василевская