

# Свойства слоев GaSb:Mn, полученных осаждением из лазерной плазмы

© Ю.А. Данилов<sup>¶</sup>, Е.С. Демидов, Ю.Н. Дроздов\*, В.П. Лесников<sup>+</sup>, В.В. Подольский<sup>+</sup>

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

\* Институт физики микроструктур Российской академии наук,  
603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>+</sup> Научно-исследовательский физико-технический институт  
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 1 июня 2004 г. Принята к печати 16 июня 2004 г.)

Исследованы рентгеновская дифракция, электрические и магнитные свойства слоев GaSb:Mn, нанесенных на GaAs(100) методом осаждения из лазерной плазмы в вакууме. Показано, что пленки, нанесенные при 200–440°C, являются эпитаксиальными мозаичными монокристаллами. Легированные Mn слои (до ~ 4 ат% Mn) имели концентрацию дырок выше  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Структуры с GaSb:Mn, выращенные при 200°C, имели аномальный эффект Холла. В слоях GaSb:Mn, выращенных при 440°C, наблюдался нормальный эффект Холла, а их отжиг импульсом лазера (длина волны  $\lambda = 0.68 \text{ мкм}$ , длительность 25 нс) вызвал увеличение концентрации дырок и появление аномального эффекта Холла при комнатной температуре. Магнитные СВЧ измерения подтвердили ферромагнетизм пленок до 293 К и позволили выявить анизотропию магнетизма.

## 1. Введение

Светоизлучающие структуры и фотоприемники на основе антимонида галлия (ширина запрещенной зоны GaSb составляет 0.725 эВ при 300 К) являются перспективными приборами инфракрасного диапазона. Ряд параметров этого полупроводника, в частности достаточно высокие подвижности электронов и дырок, способствуют расширению областей применения GaSb [1]. Этому способствует и современное развитие технологии выращивания гетероэпитаксиальных композиций с участием GaSb, в том числе структур с квантовыми ямами и квантовыми точками. Кроме того, еще в 1974 г. было показано, что сплавы  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  обладают наряду с полупроводниковыми еще и ферромагнитными свойствами при комнатной температуре [2]. Позднее было установлено, что магнитные свойства соединений  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  зависят от способа получения материала. Так, объемные кристаллы  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ , выращенные методом Бриджмена и имеющие  $x$  в диапазоне от 0.03 до 0.14, являются ферромагнетиками с температурой Кюри ( $T_c$ ), приблизительно равной 540 К [3]. Свойства тонких (~ 0.2 мкм) слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ , созданных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложке GaAs(100), определяются в первую очередь температурой их выращивания ( $T_g$ ) [4]. Слои, выращенные при высокой  $T_g$  (~ 560°), содержали кластеры MnSb. При этом зависимость намагниченности от магнитного поля имела вид петли гистерезиса при комнатной и более низких температурах измерений. Однако эффект Холла был нормальным, что свидетельствовало об отсутствии влияния ферромагнитных кластеров на перенос носи-

телей заряда. Слои  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  ( $x \leq 0.04$ ), выращенные при  $T_g \approx 250^\circ\text{C}$ , обладали аномальным эффектом Холла и отрицательным магнетосопротивлением при низких температурах измерений, что объяснялось присутствием, кроме MnSb, второй ферромагнитной фазы (GaMn)Sb с  $T_c \approx 25 \text{ К}$  [5]. Общепринято считать [6], что обменное взаимодействие между спинами атомов Mn в твердом растворе ( $\text{A}^{\text{III}}\text{Mn})\text{B}^{\text{V}}$  осуществляется посредством свободных дырок (механизм Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды).

В настоящей работе для выращивания слоев GaSb, легированных Mn, применен метод осаждения из лазерной плазмы (ОЛП) в вакууме. Одним из преимуществ этого метода по сравнению с МЛЭ является относительная простота оборудования. Результаты изучения свойств слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ , полученных методом ОЛП, приведены далее.

## 2. Методика эксперимента

Для нанесения пленок GaSb применялся импульсный АИГ-лазер, работающий в режиме модулированной добротности на длине волны 1.06 мкм. Использована вращающаяся комбинированная мишень, состоящая из пластины монокристаллического нелегированного GaSb, частично закрытой металлическим Mn высокой чистоты. След испарения лазером материалов представляет собой окружность, поэтому соотношение длин дуг распыляемых GaSb и Mn определяло уровень легирования выращиваемого слоя. Подложкой служили пластины полупроводящего GaAs с ориентацией (100). Температура осаждения варьировалась в интервале  $T_g = 200\text{--}440^\circ\text{C}$ .

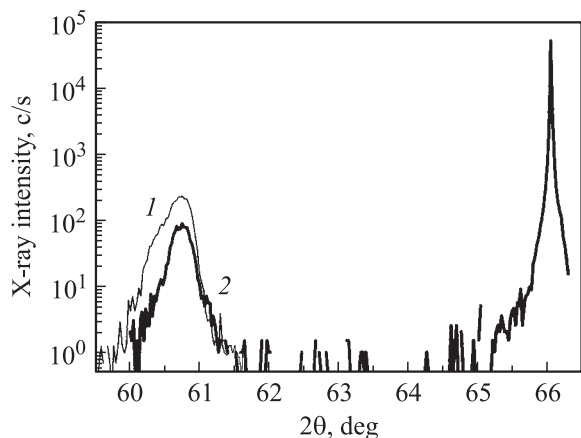
<sup>¶</sup> E-mail: danilov@phys.unn.ru

Рентгенодифракционное исследование структур выполнено с помощью прибора ДРОН-4 по двухкристальной схеме с монохроматором Ge (400) на излучении  $\text{CuK}\alpha_1$ . Электрические и магнитотранспортные характеристики измерены на структурах с индиевыми контактами в геометрии Ван-дер-Пау при температурах 293 и 77 К. Для исследования магнитных свойств слоев GaSb: Mn применялся 3-см ЭПР-спектрометр с компьютерно-управляемой разверткой поля малоинерционного магнита, позволяющей достичь повышенной чувствительности при записи широких линий магнитного резонанса. Измерения поглощения СВЧ мощности проводились при 77 и 293 К при нормальной и параллельной ориентации поля относительно плоскости образца в магнитных полях до 0.45 Тл.

### 3. Результаты и их обсуждение

Рентгенодифракционные спектры  $\theta/2\theta$ -сканирования для структур GaSb/GaAs, полученных при температуре подложки 440°C, показаны на рис. 1. В спектрах структуры с нелегированным слоем GaSb (кривая 1) имеются пики подложки при  $2\theta = 66.05^\circ$  (отражение GaAs (400)) и слоя при  $2\theta = 60.740^\circ$  (отражение GaSb (400)). Расчет параметра решетки нелегированного GaSb по этому значению  $2\theta$  дает величину  $a_0 = 0.60959$  нм, что совпадает с величиной, известной из литературы [1]. Интегральной характеристикой степени структурного совершенства слоя служила ширина кривой качания, измеренная по углу поворота кристалла на половине высоты пика слоя (FWHM) при широко открытой щели детектора [7]. Величина FWHM для слоя нелегированного GaSb составляет  $\Delta\omega = 0.40^\circ$ . Следовательно, слой GaSb представляет собой мозаичный монокристалл, эпитаксиально выращенный на подложке GaAs (100).

Рентгенодифракционный спектр для структуры со слоем GaSb, нанесенным при той же температуре 440°C



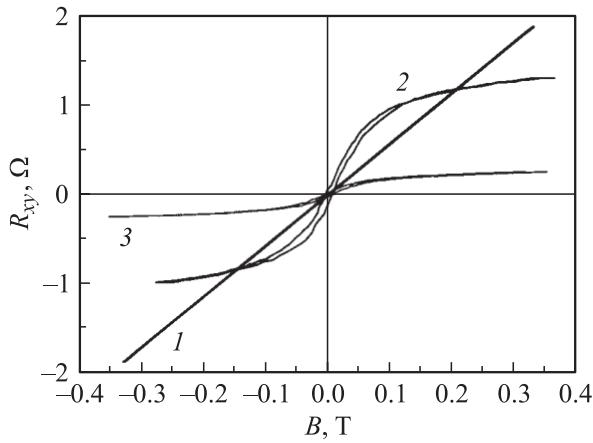
**Рис. 1.** Спектры рентгеновской дифракции структур GaSb/GaAs, выращенных при  $T_g = 440^\circ\text{C}$ : 1 — нелегированная, 2 — легирования Mn. Спектр 1 ограничен окрестностью пика GaSb (004).

и легированным Mn в процессе выращивания, показан на рис. 1 (кривая 2). Можно отметить некоторое уменьшение интенсивности пика GaSb (400) и небольшое смещение его в сторону больших углов по сравнению с нелегированным слоем. В работе [3] отмечалось, что сплавы  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  в области составов с  $0 \leq x \leq 0.14$  имеют структуру сфалерита. Используя полученную в [8] формулу для параметра решетки  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$   $a(x) = a_0 - 0.00528x$  и среднее значение угла  $2\theta = 60.765^\circ$  для легированных марганцем слоев, выращенных при  $T_g = 350\text{--}440^\circ\text{C}$ , оцениваем уровень легирования Mn величиной  $x \approx 0.043$ . Во всех последующих экспериментах в данной работе поддерживался указанный уровень легирования слоев марганцем.

При уменьшении температуры выращивания слоя GaSb: Mn наблюдалось монотонное увеличение значений FWHM от  $0.4^\circ$  при  $T_g = 440^\circ\text{C}$  до  $0.45^\circ$  при  $T_g = 350^\circ\text{C}$  и  $0.5^\circ$  при  $T_g = 300^\circ\text{C}$ . Пик GaSb (400), хотя и меньшей интенсивности, наблюдался вплоть до  $T_g = 200^\circ\text{C}$ . Это свидетельствует о достаточно совершенном эпитаксиальном росте слоя GaSb: Mn при температурах нанесения 200–440°C.

Электрические свойства структур существенным образом определяются температурой выращивания пленок GaSb. Нелегированные слои GaSb, выращенные при  $T_g = 440^\circ\text{C}$ , обладали проводимостью  $p$ -типа с концентрацией дырок  $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью  $\sim 30\text{--}40 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Снижение температуры  $T_g$  до  $200^\circ\text{C}$  вызвало увеличение концентрации дырок до  $\sim 1.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и снижение подвижности. В обоих случаях слои нелегированного GaSb имели нормальный эффект Холла, т.е. холловское сопротивление  $R_{xy}$  изменялось пропорционально величине магнитного поля  $B$ , приложенного перпендикулярно плоскости образца. Зависимость  $R_{xy}(B)$  для структуры, выращенной при  $T_g = 200^\circ\text{C}$ , показана на рис. 2 (кривая 1). Здесь следует отметить, что нелегированный GaSb, выращенный и другими методами, обычно имеет  $p$ -тип проводимости. Считается [1], что акцепторами, ответственными за такое поведение, могут быть антиструктурные дефекты GaSb. Доказательством дефектного происхождения дырочной проводимости пленок нелегированного GaSb, выращенных методом ОЛП, служит отмеченное одновременное увеличение концентрации дырок и степени структурного разупорядочения с уменьшением  $T_g$ .

Легирование слоев GaSb марганцем в процессе выращивания при  $T_g = 200^\circ\text{C}$  привело к появлению аномального эффекта Холла при комнатной температуре измерений (рис. 2, кривая 2). Расчет параметров слоев в случае аномального эффекта Холла производился по методу [9]. Концентрация дырок при 293 К для слоев GaSb: Mn ( $T_g = 200^\circ\text{C}$ ) составила  $\sim 1.4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , что почти на порядок величины выше концентрации в нелегированном слое. Намагниченность насыщения  $M_s$  оценена как  $5.0 \cdot 10^4 \text{ А/м}$ . При температуре измерения 77 К на зависимости  $R_{xy}(B)$  появляется широкая петля гистерезиса, и в доступном диапазоне значений магнитной индукции



**Рис. 2.** Холловское сопротивление при комнатной температуре в зависимости от величины приложенного магнитного поля для нелегированной пленки (1) и для образцов GaSb:Mn с  $x = 0.043$  до (2) и после (3) лазерного отжига. Температура нанесения пленок  $T_g = 200^\circ\text{C}$ .

(до 0.4 Тл) насыщение не достигается. Поэтому расчет концентрации носителей в этом случае не мог быть выполнен достаточно корректно. Лазерный отжиг слоев GaSb:Mn ( $T_g = 200^\circ\text{C}$ ) импульсом излучения с длиной волны  $\lambda = 0.68$  мкм, длительностью импульса  $\tau = 25$  нс и плотностью мощности  $W = 5 \cdot 10^5 - 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> не изменил аномального характера эффекта Холла (рис. 2, кривая 3), но привел к увеличению концентрации дырок до  $5.1 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Намагниченность насыщения в результате отжига не изменялась ( $5.0 \cdot 10^4$  А/м). Значение коэрцитивной силы невелико и составило  $\sim 8.5$  мТл.

Структуры со слоями GaSb:Mn, выращенными при более высокой температуре,  $T_g = 440^\circ\text{C}$ , имели нормальный эффект Холла как при комнатной температуре измерений, так и при 77 К. Концентрация дырок составляла  $\sim 5 \cdot 10^{19}$  и  $\sim 1.5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> при температурах измерений 293 и 77 К соответственно. Отжиг структур GaSb:Mn ( $T_g = 440^\circ\text{C}$ ) одиночным импульсом лазера приводил к появлению аномального эффекта Холла. В результате такой обработки концентрация дырок в слоях существенно (до значений выше чем  $5 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>) возросла.

Сравнение электрических свойств нелегированных и легированных Mn слоев GaSb свидетельствует об акцепторном действии легирующих атомов марганца. Это согласуется с расчетом [10], согласно которому акцепторный уровень „2+/3+“ Mn на месте Ga в GaSb должен располагаться на 0.6 эВ ниже потолка валентной зоны. При этом  $3d^5$ -ионы  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{Ga}^{3+}$ ) в состоянии  $^6S_{5/2}$  создают мелкий водородоподобный акцепторный уровень Кона-Латтинджера вблизи потолка валентной зоны GaSb.

При выбранном уровне легирования Mn пленок GaSb их магнитные свойства, так же как и электрические, определяются температурой выращивания. Так,

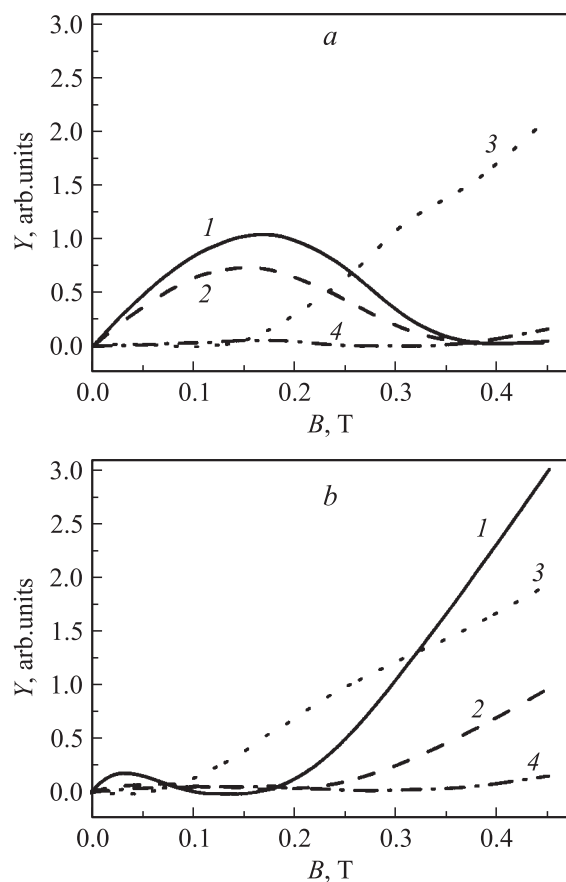
выращенные при  $T_g = 400^\circ\text{C}$  пленки имеют значения  $M_s = 1.5 \cdot 10^5$  А/м и коэрцитивную силу, равную 49 мТл (оценка произведена из кривых аномального эффекта Холла, измеренных при 293 К), т.е. пленки являются более магнито жесткими, чем выращенные при  $T_g = 200^\circ\text{C}$ . Приведенные результаты свидетельствуют о наличии ферромагнетизма в исследованных слоях GaSb:Mn, причем  $T_c > 293$  К.

Измерения на ЭПР-спектрометре, выполненные для образцов с выращенными при  $440^\circ\text{C}$  слоями GaSb:Mn, подтвердили ферромагнетизм выращенных структур. При обеих температурах измерения 77 и 293 К было обнаружено сильное, зависящее от поля, температуры, ориентации образца и толщины слоя поглощение СВЧ излучения, характерное для ферромагнитного резонанса (ФМР) (рис. 3). К сожалению, имевшийся в нашем распоряжении диапазон магнитных полей ЭПР-спектрометра до 0.45 Тл не позволял снять полный спектр ФМР. Полагаем, что сильное монотонное возрастание с полем поглощения СВЧ мощности на рис. 3 обусловлено левым крылом спектра ФМР. Анизотропия спектров на рис. 3 согласуется с классической формулой влияния размагничивающих факторов  $N$  на частоту ФМР [11]:

$$\omega_0^2 = \gamma^2 [B_0 + (N_y - N_z)\mu_0 M] \cdot [B_0 + (N_x - N_z)\mu_0 M],$$

где  $\gamma$  — магнитомеханическое отношение,  $\mu_0$  — магнитная проницаемость вакуума,  $M$  — намагниченность, размагничивающие факторы для нормальной к полю ориентации плоскости образца равны  $N_x = N_y = 0$ ,  $N_z = 1$ , для параллельной ориентации  $N_x = N_z = 0$ ,  $N_y = 1$ . С увеличением толщины слоя роль размагничивающего фактора возрастает. Температурный сдвиг согласуется с естественным уширением линий ФМР с ростом температуры. Эти факты подтверждают ферромагнетизм в слоях GaSb:Mn вплоть до температуры измерения 293 К. Сильное собственное магнитное поле может свидетельствовать о том, что при среднем содержании марганца  $\sim 4$  ат% образуются включения фазы MnSb, которая является ферромагнитной с  $T_c = 587$  К [11]. Однако высокое кристаллическое качество слоев свидетельствует об образовании также твердого раствора  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  (который, по данным [3], при  $x > 0.03$  может быть ферромагнетиком с  $T_c$  выше комнатной) с таким же типом кристаллической решетки, как и нелегированный антимонид галлия.

На рис. 3 можно наблюдать характерные для обычного ЭПР колоколообразные широкие резонансные пики (ширина  $\Delta B \approx 0.22$  Тл) с эффективными значениями  $g$ -фактора около 2 и 4, свидетельствующие о пространственно неоднородном распределении марганца в слоях. В связи с этим можно предположить наличие в выращенных слоях, наряду с парамагнитным твердым раствором  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  с невысокими значениями  $x$ , двух ферромагнитных фаз с разными  $T_c$ : твердого раствора  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$  ( $x > 0.03$ ) и включений MnSb. Спектры



**Рис. 3.** Поглощение  $Y$  СВЧ мощности при варьировании магнитного поля для структур с толщиной слоя GaSb:Mn 70 нм (1, 2) и 140 нм (3, 4) при ориентации магнитного поля перпендикулярно (1, 3) и параллельно (2, 4) плоскости образца. Температура измерения:  $a$  — 293 К,  $b$  — 77 К.

ЭПР относится к твердому раствору Mn на месте галлия с конфигурацией  $3d^5$  в  ${}^6S_{5/2}$ -состоянии в промежутках между включениями. Наличие линии с  $g$ -фактором  $\sim 2$  (рис. 3,  $a$ , плечо на кривой 3 около 0.3 Тл) свидетельствует о существовании областей, где ферромагнитная фаза почти не вносит вклада в суммарное с внешним магнитное поле. Широкие линии ЭПР с  $g$ -фактором около 4 (рис. 3,  $a$ , кривые 1, 2 и 4 с максимумом около 0.17 Тл), вероятно, относятся к доле одиночных атомов марганца около ферромагнитных включений, магнитное поле которых, складываясь с внешним полем, создает низкополевой сдвиг ЭПР. Из рис. 3,  $a$  видно, что при комнатной температуре до 0.45 Тл признаки ФМР проявляются только в более толстом слое, хотя анизотропия ЭПР видна и в структуре с тонким слоем.

Поскольку исследование СВЧ поглощения относится только к структурам, выращенным при  $T_g = 440^\circ\text{C}$ , вывод о возможном существовании фазы MnSb нельзя отнести к пленкам, выращенным при низких температурах ( $T_g = 200^\circ\text{C}$ ). Аномальный эффект Холла не может быть связан с существованием преципитатов [12], поэтому логичным было бы предположить существование

в пленках GaSb:Mn как включений MnSb (при более высоких температурах выращивания), так и твердого раствора  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$ , обладающего ферромагнитными свойствами при комнатной температуре. Механизм ферромагнетизма с  $T_c > 293$  К в пленках GaSb:Mn, нанесенных ОЛП, пока полностью не ясен, хотя перспективы их практического применения в приборах спинтроники несомненны.

#### 4. Заключение

Таким образом, показана возможность выращивания эпитаксиальных слоев GaSb:Mn на полуизолирующем арсениде галлия методом осаждения из лазерной плазмы. Электрические и магнитные свойства пленок существенно зависят от температуры их нанесения. Слои GaSb:Mn имеют электрические свойства вырожденного полупроводника и обладают ферромагнетизмом с температурой Кюри выше комнатной температуры.

Работа выполнена при поддержке Программы РАН „Спин-зависимые эффекты в твердых телах и спинтроника“ и РФФИ (грант № 03-02-16777).

#### Список литературы

- [1] P.S. Dutta, H.L. Bhat, V. Kumar. *J. Appl. Phys.*, **81**, 5821 (1997).
- [2] М.И. Алиев, Г.И. Сафаралиев, А.Н. Гулиев, И.Ш. Дадашев, Б.Н. Мардахаев. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **10**, 1778 (1974).
- [3] T. Adhikari, S. Basu. *J. Magn. Magn. Mater.*, **161**, 282 (1996).
- [4] F. Matsukura, E. Abe, Y. Ohno, H. Ohno. *Appl. Surf. Sci.*, **159–160**, 265 (2000).
- [5] F. Matsukura, E. Abe, H. Ohno. *J. Appl. Phys.*, **87**, 6442 (2000).
- [6] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara. *Phys. Rev. B*, **57**, R2037 (1998).
- [7] Д.К. Боуэн, Б.К. Таннер. *Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография* (СПб., Наука, 2002).
- [8] S. Basu, T. Adhikari. *J. Alloys Comp.*, **205**, 81 (1994).
- [9] Е.В. Кучис. *Гальвано-магнитные эффекты и методы их исследования* (М., Радио и связь, 1990).
- [10] Е.С. Демидов. *ФТТ*, **34**, 37 (1992).
- [11] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела* (М., Наука, 1978).
- [12] K.W. Edmonds, R.P. Campion, K.-Y. Wang, A.C. Newmann, B.L. Gallagher, C.T. Foxon, P.C. Main. *J. Appl. Phys.*, **93**, 6787 (2003).

Редактор Л.В. Шаронова

## Properties of GaSb:Mn layers fabricated by the laser plasma deposition

Yu.A. Danilov, E.S. Demidov, Yu.N. Drozdov\*,  
V.P. Lesnikov<sup>+</sup>, V.V. Podolskii<sup>+</sup>

Nizhni Novgorod State University,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia

\* The Institute for Physics of Microstructures,  
Russian Academy of Sciences,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia

<sup>+</sup> Physico-Technical Research Institute NNSU,  
603950 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** X-Ray diffraction, electrical and magnetic characteristics of GaSb:Mn layers, deposited on GaAs (100) by laser plasma technique in vacuum, are investigated. It has been shown that the films grown at 200–440°C are epitaxial mosaic singlecrystals. The Mn-doped (as high as  $\sim 4$  at.%) layers have the *p*-type conductivity with the hole concentration above  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . The structures with GaSb:Mn that have been grown at 200°C have an anomalous Hall effect. The layers GaSb:Mn grown at 440°C exhibit a normal Hall effect, but their annealing by the 25 ns laser pulse ( $\lambda = 0.68 \mu\text{m}$ ) causes an enhancement of the hole concentration and appearance of the room temperature anomalous Hall effect. The magnetic measurements performed in the 3-cm EPR spectrometer confirm that the films are ferromagnetic at 293 K and have the magnetic anisotropy.