

Исследование спектров фотолюминесценции GaMnAs, полученного методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии

© П.Б. Парчинский[¶], А.Ю. Бобылев, С.И. Власов, Фу Чен Ю⁺, Дожин Ким⁺

Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека,
700174 Ташкент, Узбекистан

⁺ Чунгнамский национальный университет,
305-764 Дэджон, Республика Корея

(Получена 10 января 2007 г. Принята к печати 13 марта 2007 г.)

В температурном интервале 4–150 К исследованы спектры люминесценции слоев GaMnAs, полученных методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии. В спектрах слоев GaMnAs, содержащих кластеры MnAs, обнаружены локальные максимумы при энергиях 1.36 и 1.33 эВ. Показано, что величина красного сдвига линии экситонной люминесценции зависит от содержания Mn в полупроводниковой матрице.

PACS: 71.55.-i, 75.50.Pp, 78.55.Nx

В настоящее время полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$, легированные примесями магнитных ионов, называемые также полумагнитными полупроводниками, рассматриваются в качестве базовых материалов для развития спинтроники — области полупроводниковой электроники, в которой для передачи информации используется ориентация спина носителей заряда [1–3]. Одним из важнейших условий, необходимых для реализации эффектов, связанных с переносом спина, является наличие ферромагнитного упорядочения в полупроводниковой матрице. Согласно принятым на сегодняшний день моделям, ферромагнитное упорядочение в полумагнитных полупроводниках (называемых также разбавленными магнитными полупроводниками) возникает в результате взаимодействия между локализованными спинами магнитных ионов и делокализованными или слабо локализованными дырками. В GaMnAs атомы марганца, занимая позиции в подрешетке галлия, являются носителями локализованных спинов и выступают одновременно как акцепторы, поставляющие дырки в валентную зону полупроводника, что исключает необходимость его легирования дополнительными примесями. Этот факт, а также хорошая совместимость технологий получения GaMnAs с отработанными технологиями получения приборов и структур на основе GaAs делают арсенид галлия, легированный марганцем, одним из наиболее перспективных материалов для создания приборов и структур спинтроники. В то же время возможности создания ферромагнитного упорядочения в GaMnAs ограничены слабой растворимостью примеси Mn в полупроводниковой матрице GaAs. Данное ограничение может быть преодолено при получении GaMnAs термодинамически неравновесными методами, такими как низкотемпературная молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ). В настоящее время использование низкотемпературной МЛЭ позволяет получить слои GaMnAs с концентрацией марганца, многократно превышающей предел растворимости [4,5]. Однако полученные при

этом слои GaMnAs характеризуются высоким содержанием дефектов и низким качеством кристаллической структуры. В связи с этим встает вопрос о природе дефектов в слоях низкотемпературного GaMnAs и их влиянии на процессы переноса носителей заряда. В данной работе приводятся результаты исследования дефектной структуры GaMnAs, полученные при помощи метода низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ).

Исследованные структуры были получены путем низкотемпературной (250–350°C) МЛЭ на полупроводящих подложках GaAs(111). Перед нанесением слоя GaMnAs выращивался буферный слой GaAs при температуре подложки $T_s = 580–600^\circ\text{C}$. Затем температура подложки опускалась до 250–350°C для выращивания слоя GaMnAs. Изменение концентрации примеси марганца в выращиваемых образцах достигалось путем изменения температуры ячейки источника Mn (T_{cell}). В целом технология получения образцов соответствовала описанной в [6,7]. Нами было исследовано несколько групп образцов, полученных при различных значениях T_s и T_{cell} . Качество получаемых слоев контролировалось в процессе выращивания при помощи метода отраженных быстрых электронов (ОБЭ). Структурные и кристаллические свойства GaMnAs определялись при помощи рентгеноструктурного анализа. Для определения концентрации примеси Mn в слоях GaMnAs использовался метод рентгеноспектрального электроннозондового микроанализа. Концентрация носителей заряда в полученных слоях определялась путем измерения эффекта Холла. Основные параметры исследованных образцов приведены в табл. 1.

Отметим, что исследования, проведенные при помощи методов ОБЭ, рентгеноструктурного анализа, показали, что в структуре образцов В1 и В2 наблюдаются фазовые неоднородности, представляющие собой кристаллические кластеры MnAs. Их наличие может быть следствием процессов фазового разделения в пересыщенном твердом растворе GaMnAs, обусловленных выращиванием этих образцов при повышенной температуре

[¶] E-mail: pavelphys@mail.ru

Таблица 1. Температурные режимы выращивания и параметры слоев GaMnAs

| Образец | Температура подложки T_s , °C | Температура ячейки Mn T_{cell} , °C | Концентрация Mn в слое GaMnAs, at% | Концентрация носителей заряда при 300 К, 10^{19} см^{-3} |
|---------|---------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|--|
| A1 | 250 | 860 | 0.78 | 0.7 |
| A2 | 250 | 880 | 1.22 | 2.7 |
| A3 | 250 | 900 | 1.63 | 7.7 |
| B1 | 300 | 910 | 3.06 | 0.15 |
| B2 | 350 | 910 | 3.06 | 0.082 |

подложки (300–350°C) [4,5,7]. С процессами фазового разделения связано также и наблюдаемое уменьшение концентрации носителей заряда с увеличением значений T_s , поскольку преципитация атомов Mn из полупроводниковой матрицы в кластеры MnAs ведет к уменьшению концентрации акцепторных уровней и как следствие к уменьшению концентрации носителей

заряда в разрешенных зонах полупроводника. Поэтому в образцах B1 и B2, несмотря на более высокое содержание Mn, концентрация дырок существенно меньше, чем в образцах, не содержащих кластеров MnAs.

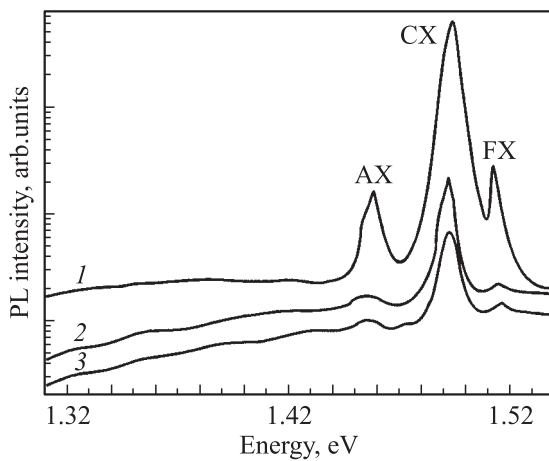


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (PL) образцов, не содержащих кластеры: 1 — A1, 2 — A2, 3 — A3. Температура измерения 4 К.

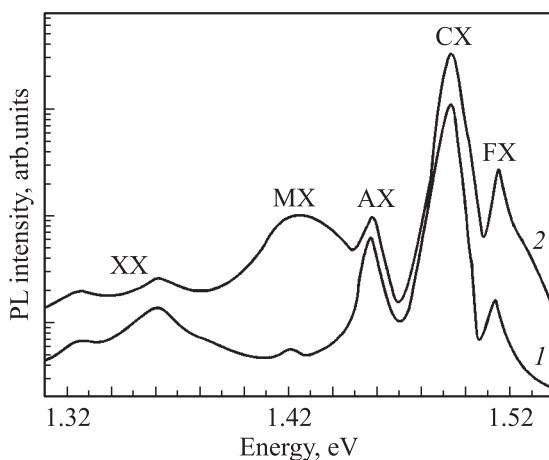


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (PL) образцов, содержащих кластеры MnAs: 1 — B1, 2 — B2. Температура измерения 4 К.

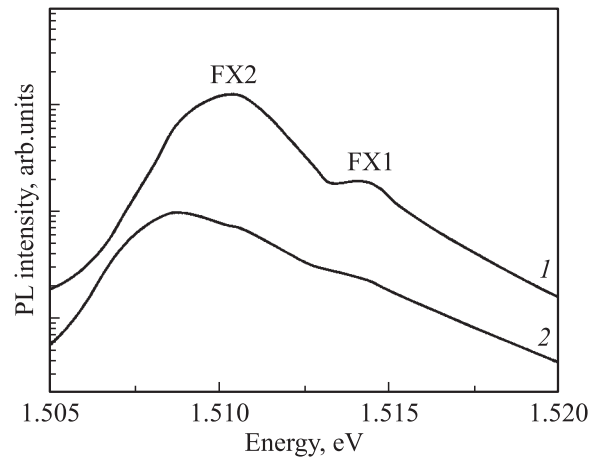


Рис. 3. Линии экситонной фотолюминесценции (PL) образца A1 при температурах 4 К (1) и 50 К (2).

Для изучения спектров ФЛ в качестве источника возбуждения использовался аргоновый лазер с длиной волны излучения $\lambda = 514 \text{ нм}$ и плотностью мощности возбуждения $50\text{--}100 \text{ Вт/см}^2$. На рис. 1 и 2 представлены спектры люминесценции исследуемых образцов, измеренные при температуре $T = 4 \text{ К}$. Во всех образцах доминирующей при данной температуре является линия с энергией максимума интенсивности 1.49 эВ, обозначенная в дальнейшем CX, которая может быть идентифицирована как линия рекомбинации через акцепторный уровень углерода [8,9]. В спектрах всех образцов присутствуют также линия с энергией максимума 1.46 эВ, которая, согласно [10], обусловлена рекомбинацией через дефект, связанный с атомом Ga в подрешетке As, (линия AX) и линия FX, которая при ближайшем рассмотрении (см. рис. 3) оказывается состоящей из двух близко расположенных линий с энергиями 1.514 и 1.511 эВ (линии FX1 и FX2), связанных с рекомбинацией свободных и связанных на мелких донорах экситонов соответственно [8,11]. Кроме того, в спектрах образцов B1 и B2, содержащих кластеры, наблюдается линия с максимумом интенсивности при 1.42 эВ (MX)

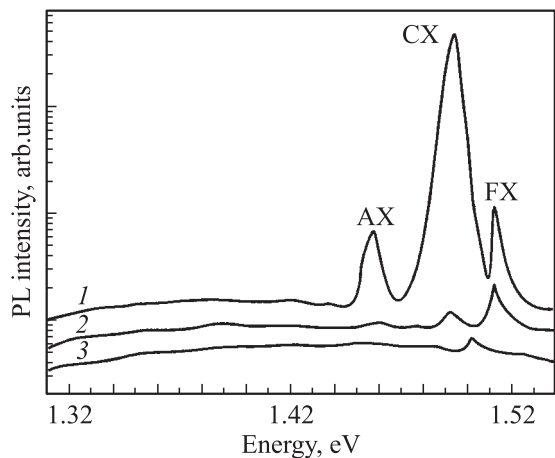


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции образца A1 при различных температурах, К: 1 — 4, 2 — 50, 3 — 100.

и широкая линия с двумя локальными максимумами при энергиях 1.36 и 1.33 эВ (XX). Линия MX может быть интерпретирована как линия рекомбинации через акцепторный уровень, создаваемый примесью марганца, занимающей позиции в подрешетке галлия [8–10]. Отметим, что данная линия имеет большую по сравнению с линиями FX, CX и AX ширину на половине интенсивности в максимуме. Этот факт может быть обусловлен тем, что при высоких концентрациях Mn в запрещенной зоне GaMnAs образуется примесная подзона [12], при этом процессы рекомбинации могут протекать через различные уровни внутри подзоны, что и ведет к уширению линии рекомбинации. Отсутствие линии MX в образцах A1–A3 может быть, по-видимому, связано с низким качеством кристаллической структуры и, как следствие, с высоким содержанием безызлучательных рекомбинационных центров в образцах, полученных при $T_s = 250^\circ\text{C}$.

Локальные максимумы в спектрах люминесценции, аналогичные линии XX, обнаруженной нами в образцах B1 и B2, наблюдались в ряде работ [8,13–16] и были интерпретированы авторами [8,13] как фоновые реплики линии MX. Однако в нашем случае такая интерпретация линии XX становится невозможной, поскольку для образца B1 интенсивность линии XX в спектре ФЛ выше, чем интенсивность линии MX. Аналогичное соотношение интенсивностей линий MX и XX в спектрах ФЛ GaMnAs, содержащего кластеры MnAs, наблюдалось нами и ранее. Проведенный в [16] анализ показал, что линия XX связана с дефектами, возникающими в кристаллической матрице GaMnAs в процессе фазового разделения. В пользу дефектной природы данной линии свидетельствуют также и данные работы [17], авторы которой показали, что электронное облучение с последующим термоотжигом ведет к возникновению в спектрах ФЛ образцов GaAs, не содержащего примеси Mn, линии люминесценции, аналогичной линии XX.

На рис. 4 представлены спектры ФЛ образца A1, измеренные в интервале температур $T = 4\text{--}100$ К. Вид-

но, что спектры ФЛ модифицируются с изменением температуры. Основные изменения заключаются в уменьшении интенсивности линий люминесценции и их сдвиге в сторону меньших энергий (красный сдвиг) при повышении температуры. При этом, как видно из рис. 4, температурные зависимости интенсивности различных линий отличаются друг от друга. Так, интенсивность линии CX, доминирующей в спектре при температурах 4–30 К, быстро уменьшается. При температуре 100 К линия CX наблюдается только в виде низкоэнергетического плеча линии FX1 и становится ненаблюдаемой при температуре 150 К. Линия FX2 при температуре выше 50 К также становится ненаблюдаемой на фоне более мощной линии FX1 (кривая 2 на рис. 3), поэтому в дальнейшем, говоря об экситонной люминесценции, мы будем иметь в виду именно линию FX1. Эта линия доминирует в спектрах ФЛ при температуре выше 30 К. Аналогичный вид имеют и температурные зависимости интенсивности линий CX и FX в спектрах ФЛ остальных исследованных образцов. Интенсивность линии XX, наблюдаемой в образцах B1 и B2, быстро уменьшается с увеличением температуры, и при температуре выше 50 К в спектре ФЛ наблюдается только один локальный максимум при энергии 1.36 эВ, который исчезает при температурах выше 80 К. Интересные особенности наблюдаются в поведении линии MX, наблюдаемой в образцах, содержащих кластеры. В отличие от других линий ее интенсивность в интервале температур 4–30 остается практически неизменной, однако при дальнейшем повышении температуры она резко падает, и при температуре 80 К линия становится неразличимой на фоне высокоэнергетического плеча линии XX.

Рассмотрим теперь температурную зависимость энергий линий люминесценции исследуемых образцов. На рис. 5 приведены зависимости энергий E , соответствующих максимумам интенсивности линий в спектрах ФЛ образцов A1 и B1. Видно, что величина температур-

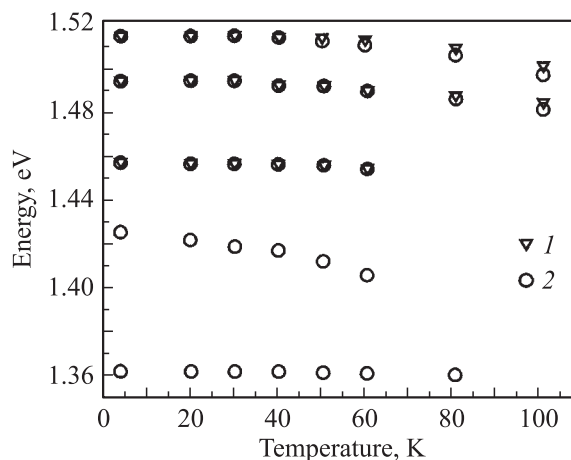


Рис. 5. Температурная зависимость энергий максимумов интенсивности линий в спектрах фотолюминесценции образцов A1 (1) и B1 (2).

Таблица 2. Температурные сдвиги линии FX в образцах GaMnAs и изменение ширины запрещенной зоны GaAs

| T, К | $E(4\text{K}) - E(T)$, эВ | | | | $E_g(4\text{K}) - E_g(T)$, эВ |
|------|----------------------------|--------|--------|--------|--------------------------------|
| | A1 | A2 | A3 | B1 | |
| 40 | 0.0011 | 0.0007 | 0.0003 | 0.0011 | 0.0035 |
| 60 | 0.0036 | 0.0021 | 0.0012 | 0.0044 | 0.0073 |
| 80 | 0.0086 | 0.0068 | 0.006 | 0.0081 | 0.0121 |
| 100 | 0.0128 | 0.0119 | 0.011 | 0.0134 | 0.0177 |

ного красного сдвига неодинакова для различных линий. Отметим, что для всех исследуемых образцов наблюдается тенденция ослабления температурной зависимости красного сдвига при уменьшении энергии линии. Исключение составляет только линия MX, наблюдаемая в образцах B1 и B2, величина красного сдвига для которой максимальна. На наш взгляд, такое поведение температурной зависимости красного сдвига линии MX обусловлено тем, что энергия максимума интенсивности линии излучательной рекомбинации, связанной с Mn, определяется степенью заполнения уровней внутри подзоны, создаваемой примесью марганца. При повышении температуры уровень Ферми сдвигается в направлении середины запрещенной зоны GaMnAs, что приводит к увеличению степени заполнения примесной подзоны электронами. Это, в свою очередь, приводит к тому, что процессы рекомбинации с наибольшей вероятностью будут протекать через уровни, характеризующиеся внутри подзоны наибольшей энергией, что и обуславливает усиление температурной зависимости красного сдвига линии MX по сравнению с остальными линиями в спектрах ФЛ исследованных образцов.

Кроме описанной выше зависимости величины красного сдвига от энергии линий люминесценции, нами было обнаружено, что величина красного сдвига одних и тех же линий неодинакова в различных образцах. Эти различия особенно заметны для линии экситонной люминесценции. Поскольку температурная зависимость энергии линии экситонной люминесценции отражает в общих чертах температурную зависимость ширины запрещенной зоны полупроводника, данный факт свидетельствует о влиянии концентрации Mn на температурную зависимость запрещенной зоны E_g в GaMnAs. В табл. 2 приведены величины $\Delta E = E(4\text{K}) - E(T)$ для линии FX в образцах A1, A2, A3 и B1, а также величины $\Delta E_g = E_g(4\text{K}) - E_g(T)$ для чистого GaAs, где значение $E_g(T)$ определялось по формуле [18]

$$E_g(T) = 1.519 - 5.405 \cdot 10^{-4} T^2 / (T + 204). \quad (1)$$

Из представленных в табл. 2 результатов видно, что в образцах, содержащих кластеры, наблюдается более сильная температурная зависимость E , чем в однородных образцах. Для образцов, не содержащих кластеры,

с уменьшением концентрации Mn температурная зависимость E усиливается и приближается к температурной зависимости изменения ширины запрещенной зоны чистого GaAs. Данный результат кажется вполне логичным, поскольку с уменьшением концентрации марганца кристаллическая и зонная структуры GaMnAs становятся более похожими на кристаллическую и зонную структуры чистого арсенида галлия. Таким образом, наши результаты свидетельствуют о том, что модификация зонной структуры, наблюдаемая в GaMnAs при увеличении концентрации Mn, приводит к ослаблению температурной зависимости ширины запрещенной зоны. С этих позиций усиление температурной зависимости величины красного сдвига для образцов, содержащих кластеры, может быть следствием удаления Mn из объема полупроводниковой матрицы и концентрации его в кластерах MnAs. Однако возможно, что усиление температурной зависимости ширины запрещенной зоны в образцах, содержащих кластеры, обусловлено другими механизмами, в частности влиянием механических напряжений, возникающих в окрестностях кластеров. Поэтому вопрос о природе данного эффекта в образцах, содержащих кластеры, остается открытым и требует дополнительного изучения.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что величина красного сдвига, наблюдаемого в исследуемых образцах с повышением температуры, зависит от концентрации Mn и наличия кластеров MnAs в полупроводниковой матрице. Обнаружено, что величина температурного красного сдвига линий люминесценции уменьшается с уменьшением энергии линии. Данная закономерность нарушается только для линии MX, наблюдаемой в образцах, содержащих кластеры. Это может быть обусловлено тем фактом, что величина красного сдвига для данной линии определяется не только температурным сдвигом энергии примесного уровня, но и изменением степени заполнения создаваемой примесью Mn подзоны. Показано, что наблюдаемая в образцах, содержащих кластеры, линия XX не является фоновой репликой линии люминесценции, связанной с марганцем. Анализ полученных результатов и имеющихся литературных данных позволяет нам предположить, что данная линия связана с дефектами структуры GaMnAs, возникающими в процессе кластерообразования.

Список литературы

- [1] H. Ohno. Science, **128**, 951 (1998).
- [2] Th. Hartmann, M. Lampalzer, P.J. Klar, W. Stolz, W. Heimbrodt, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, L. Svistov. Physica E, **13**, 572 (2002).
- [3] M. Tanaka. J. Cryst. Growth, **278**, 27 (2005).
- [4] A. Shen, F. Matsukura, S.P. Guo, Y. Sugawara, H. Ohno, M. Tani, H. Abe, H.C. Liu. J. Cryst. Growth, **201/202**, 679 (1999).

- [5] T. Hayashi, M. Tanaka, T. Nishinaga, H. Shimada, H. Tsuchiya, Y. Otuka. *J. Cryst. Growth*, **175/176**, 1063 (1997).
- [6] I.T. Yoon, T.W. Kang, K.H. Kim, D.J. Kim. *J. Appl. Phys.*, **95**, 3607 (2004).
- [7] K.H. Kim, J.H. Park, B.D. Kim, C.S. Kim, D.J. Kim, H.J. Kim, Y.E. Ihm. *Metals and Materials*, **8**, 177 (2002).
- [8] Th. Hartmann, M. Lampalerzer, W. Stolz, K. Megges, J. Lorberth, P.J. Klar, W. Heimbrod. *Thin Sol. Films*, **364**, 209 (2000).
- [9] K. Wagenhuber, H.-P. Traintz, M. Reiwald, W. Wegscheider. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1190 (2004).
- [10] К.С. Журавлев, Т.С. Шамирзаев, Н.А. Якушева. *ФТП*, **32**, 791 (1998).
- [11] К.С. Журавлев, Т.С. Шамирзаев, Н.А. Якушева. *ФТП*, **32**, 50 (1998).
- [12] R. Moria, H. Munkata. *J. Appl. Phys.*, **93**, 4603 (2003).
- [13] Yongmin Kim. *Current Appl. Phys.*, **4**, 415 (2004).
- [14] Ю.В. Васильева, Ю.А. Данилов, А.А. Ершов, Б.Н. Звонков, Е.А. Ускова, А.Б. Давыдов, Б.А. Аронзон, С.В. Гуденко, В.В. Рыльков, А.Б. Грановский, Е.А. Ганьшина, Н.С. Перов, А.Н. Виноградов. *ФТП*, **39**, 87 (2005).
- [15] P. Parchinskiy, F.C. Yu, C.X. Gao, S.W. Lee, D.J. Kim, H.J. Kim, Y.E. Ihm. *J. Magn. Magn. Matter.*, **290/291**, 1408 (2005).
- [16] P.B. Parchinskiy, F.C. Yu, S.Y. Jeong, C. Gao, D. Kim, H. Kim, Y.E. Ihm. *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2), 515 (2006).
- [17] K. Kuriyama, H. Takahashi, Y. Irie, T. Kawakubo. *J. Appl. Phys.*, **70**, 1051 (1991).
- [18] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 1 [S.M. Sze. *Physics of Semiconductors Devices* (John Wiley & Sons, N.Y., 1981).

Редактор Л.В. Шаронова

Photoluminescence spectra of GaMnAs layers grown by low temperature molecular beam epitaxy

P.B. Parchinskiy, A.Yu. Bobylev, S.I. Vlasov,
Fu Cheng Yu⁺, Dojin Kim⁺

National University of Uzbekistan,
700174 Tashkent, Uzbekistan
⁺ Chungnam National University
(Department of Materials Science and Engineering)
220 Gung-dong, Yuseong-ku, Daejeon, 305-764 Korea

Abstract Photoluminescence spectra of GaMnAs layers have been studied in the temperature interval 4–150 K. A broad local peak with two local maxima at 1.36 and 1.33 eV in the photoluminescence spectra of the GaMnAs layers embedded with MnAs clusters has been observed. It was shown, that the red shift of the exciton luminescence depends on the Mn concentration in the semiconductor matrix.